



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

**IVO FERNANDES TAVARES**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICO-TÉRMICAS EM HETEROESTRUTURA DE  
VAN DER WAALS (GIPSITA@MOS<sub>2</sub>) POR ESPECTROSCOPIA RAMAN E  
FOTOLUMINESCÊNCIA**

**FORTALEZA**

**2025**

IVO FERNANDES TAVARES

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICO-TÉRMICAS EM HETEROESTRUTURA DE VAN  
DER WAALS (GIPSITA@MOS<sub>2</sub>) POR ESPECTROSCOPIA RAMAN E  
FOTOLUMINESCÊNCIA

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Física do Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Dr. Antonio Gomes de Souza Filho.  
Coorientador: Dr. Andreij de Carvalho Gadelha.

FORTALEZA

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

T23e Tavares, Ivo Fernandes.

Estudo das Propriedades Óptico-Térmicas em Heteroestrutura de van der Waals (Gipsita@MoS2) por Espectroscopia Raman e Fotoluminescência / Ivo Fernandes Tavares. – 2025.  
122 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, 1, Fortaleza, 2025.  
Orientação: Prof. Dr. Antonio Gomes de Souza Filho.  
Coorientação: Prof. Dr. Andreij de Carvalho Gadelha.

1. Heteroestruturas de van der Waals. 2. MoS2. 3. Gipsita. 4. Strain. 5. Dopagem. I. Título.  
CDD

---

IVO FERNANDES TAVARES

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICO-TÉRMICAS EM HETEROESTRUTURA DE VAN  
DER WAALS (GIPSITA@MOS<sub>2</sub>) POR ESPECTROSCOPIA RAMAN E  
FOTOLUMINESCÊNCIA

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado  
Acadêmico em Física do Programa de Pós-  
Graduação em Física do Centro de Ciências da  
Universidade Federal do Ceará, como requisito  
parcial à obtenção do título de mestre em  
Física. Área de Concentração: Física da Matéria  
Condensada.

Aprovada em: 02/08/2024.

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

Dr. Andreij de Carvalho Gadelha (Coorientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

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

---

Prof. Dr. Eliel Gomes da Silva Neto  
Universidade Federal da Bahia (UFBA)

À minha família, com a esperança de que esta jornada possa inspirar aqueles que, como muitos, não tiveram as mesmas oportunidades, a acreditarem em seus próprios caminhos.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela orientação e bêncos ao longo desta jornada acadêmica e aos meus ancestrais, cujas histórias e sabedorias continuam a me inspirar e sustentar. Sem esses pilares espirituais, esta conquista não seria possível.

À minha mãe, Maria Dajuda, meu porto seguro e maior incentivadora. Seu amor incondicional e sua sabedoria moldaram quem sou. Sou eternamente grato por tudo o que fez por mim. Amo você além das palavras e espero que saiba o quanto foi essencial para que eu alcançasse este momento.

À minha querida família, agradeço pelo apoio e incentivo durante o Mestrado. Vocês sempre acreditaram nos meus sonhos, muitas vezes mais do que eu. Suas boas energias, mesmo à distância, da Bahia, foram essenciais para que eu seguisse firme no Ceará.

Ao meu orientador, Dr. Antonio Gomes Souza Filho, por todo o incentivo, apoio, paciência e confiança. Muito obrigado por acreditar no meu potencial científico e por me inspirar a ser uma pessoa e pesquisadora cada dia melhor, além de ser uma grande inspiração como futuro professor.

Ao meu estimado amigo e coorientador, Dr. Andreij de Carvalho Gadelha, minha sincera gratidão pelo carinho, confiança e dedicação que tornaram este trabalho possível. Sua orientação foi essencial, especialmente na preparação das amostras e nas análises das medidas. Foi um privilégio aprender contigo, e espero que nossa parceria continue a nos impulsionar.

Ao Luciano Ferreira, integrante do mesmo grupo de laboratório e, acima de tudo, amigo para a vida. Obrigado pela dedicação, pelas trocas de experiências e pela parceria nos laboratórios e nas tarefas ao longo dessa minha jornada acadêmica.

Aos membros da banca de defesa, Dr. Rafael Alencar e Dr. Eliel Silva, expresso minha sincera gratidão pelo tempo e dedicação. Agradeço pelos valiosos feedbacks, correções e sugestões durante nossas conversas. Suas contribuições foram fundamentais para o aprimoramento desta dissertação.

Ao Dr. Bartolomeu Viana e Dr. Rubens da Silva, ambos da UFPI, agradeço imensamente pela colaboração na realização das medidas de algumas amostras em função da temperatura. Suas contribuições foram fundamentais para o avanço deste trabalho.

Ao Leonardo Pereira, companheiro de jornada desta etapa acadêmica, agradeço pelo apoio, incentivo e carinho desde a graduação. Sua presença constante e encorajadora me deu força nos momentos difíceis e tornou as conquistas ainda mais gratificantes.

Aos colegas da minha turma de Mestrado e aos outros da Pós-Graduação em Física, em especial Brício Freitas, Laura Elaidy, Isis do Vale e Cléber Farias, agradeço pelos momentos compartilhados, pelas trocas de experiências e pelo apoio durante as disciplinas. Obrigado por tornar essa experiência mais enriquecedora e leve ao longo do curso.

Ao Dr. Thiago Almeida, agradeço por me ter apresentado o Laboratório WITEC e o Laboratório de Microscopia Avançada (LAMA) no início do Mestrado. Seus ensinamentos foram fundamentais para minha adaptação aos laboratórios e ao uso dessas ferramentas.

À Oficina de Mecânica, especialmente ao Sr. Piau, que abraçou o projeto do criostato a vácuo e materializou nossas ideias.

Aos professores do curso de Pós-Graduação em Física da UFC, agradeço pelos valiosos ensinamentos ao longo do Mestrado.

Aos funcionários da secretaria e da biblioteca do Departamento de Física, meus sinceros agradecimentos pela dedicação e prontidão sempre demonstradas quando precisei de seus serviços.

Ao CNPq, no âmbito da chamada nº 07/2022, agradeço pela concessão da bolsa durante o Mestrado. Sem esse apoio financeiro, a realização deste trabalho seria muito mais desafiadora.

Agradeço a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho. Cada contribuição foi valiosa e aqui deve ser lembrada com gratidão.

“Não é porque certas coisas são difíceis que nós não ousamos. É justamente porque não ousamos que tais coisas são difíceis.”

– Sêneca, 65 d.C.

“A ciência só pode florescer quando há um impulso interno. Não pode prosperar sob pressão externa.”

– C. V. Raman, 1970

## RESUMO

Heteroestruturas de van der Waals (vdW) têm sido uma plataforma crucial para explorar materiais bidimensionais, oferecendo oportunidades para inovações em eletrônica, optoeletrônica e fotônica. Entre as heteroestruturas bidimensionais (2D) mais investigadas, o sistema grafeno-MoS<sub>2</sub> destaca-se pela modulação aprimorada de tríons devido à transferência de carga, enquanto a heteroestrutura hBN-MoS<sub>2</sub> aumenta a fotoluminescência (PL) do MoS<sub>2</sub> pela redução de rugosidade e blindagem eletrostática. Por outro lado, a gipsita (CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O) é um material 2D ainda não extensivamente estudado e que pode se tornar um substrato intrigante para o MoS<sub>2</sub>, pois apresenta transições de fases em temperaturas próximas à do ambiente. À vista disso, nesta dissertação buscamos fabricar amostras de heteroestrutura gipsita@MoS<sub>2</sub>-bicamada (2L), através da esfoliação mecânica e do método *pick-up*, e investigar suas propriedades óptico-térmicas via espectroscopia Raman e PL. As medidas ópticas foram conduzidas em temperatura ambiente (300 K), sob *annealing* térmico (343 K) e *in-situ* (123 a 423 K). Dos resultados de PL, observamos que a gipsita em forma de *bulk* reduz a intensidade dos excitons A e B do MoS<sub>2</sub>-2L em comparação ao SiO<sub>2</sub>, devido à indução de estados não-radiativos advindos da estrutura hidratada da gipsita. Além disso, a interação gipsita@MoS<sub>2</sub>-2L induz um *strain* compressivo que aumenta as energias dos excitons A e B. Em contraste, a gipsita *few-layers*, com menor conteúdo de água e maior flexibilidade estrutural, aplica menos *strain*, resultando em uma energia do exciton A próxima à do SiO<sub>2</sub>. As análises Raman mostraram que a gipsita possui coeficientes de temperatura dos modos E<sub>2g</sub> e A<sub>1g</sub> ligeiramente superiores aos do SiO<sub>2</sub>, indicando maior sensibilidade térmica em seus modos vibracionais. O *blueshift* nas bandas A<sub>1g</sub> e E<sub>2g</sub> do MoS<sub>2</sub> sobre a gipsita sugere dopagem tipo p devido provavelmente à presença de íons sulfato, reforçado pela razão de intensidade A<sub>1g</sub>/E<sub>2g</sub> significativamente maior na gipsita, típica de materiais com excesso de portadores positivos. Nossos resultados evidenciam as notáveis propriedades térmicas da gipsita como substrato, abrindo perspectivas promissoras para a aplicação da heteroestrutura gipsita@MoS<sub>2</sub> em dispositivos nanofotônicos controlados via *strain* e dopagem.

**Palavras-chave:** heteroestrutura de van der Waals; MoS<sub>2</sub>; gipsita; strain; dopagem.

## ABSTRACT

Van der Waals (vdW) heterostructures have been a crucial platform for exploring two-dimensional materials, offering opportunities for innovations in electronics, optoelectronics, and photonics. Among the most investigated two-dimensional (2D) heterostructures, the graphene-MoS<sub>2</sub> system stands out for its enhanced modulation of trions due to charge transfer, while the hBN-MoS<sub>2</sub> heterostructure enhances the photoluminescence (PL) of MoS<sub>2</sub> by reducing roughness and providing electrostatic shielding. On the other hand, gypsum (CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O) is a 2D material that remains relatively unexplored and could serve as an intriguing substrate for MoS<sub>2</sub>, given its phase transitions near ambient temperatures. Therefore, this dissertation aims to fabricate samples of gypsum@MoS<sub>2</sub> bilayer (2L) heterostructure through mechanical exfoliation and the pick-up method, and to investigate their optical-thermal properties using Raman and PL spectroscopy. Optical measurements were conducted at room temperature (300 K), under thermal annealing (343 K), and in-situ (123 to 423 K). From the PL results, we observed that bulk gypsum reduces the intensity of excitons A and B in MoS<sub>2</sub>-2L compared to SiO<sub>2</sub>, attributed to the induction of non-radiative states from gypsum's hydrated structure. Furthermore, the interaction of gypsum@MoS<sub>2</sub>-2L induces compressive strain that increases the energies of excitons A and B. In contrast, few-layer gypsum, with lower water content and greater structural flexibility, applies less strain, resulting in a lower exciton A energy closer to that on SiO<sub>2</sub>. Raman analysis showed that gypsum exhibits slightly higher temperature coefficients of the E<sub>2g</sub> and A<sub>1g</sub> modes compared to SiO<sub>2</sub>, indicating greater thermal sensitivity in its vibrational modes. The blueshift in the A<sub>1g</sub> and E<sub>2g</sub> bands of MoS<sub>2</sub> on gypsum suggests p-type doping likely due to the presence of sulfate ions, reinforced by the significantly higher A<sub>1g</sub>/E<sub>2g</sub> intensity ratio on gypsum, characteristic of materials with excess positive carriers. Our results highlight the notable thermal properties of gypsum as a substrate, opening promising prospects for the application of gypsum@MoS<sub>2</sub> heterostructure in nanophotonic devices controlled via strain and doping.

**Keywords:** van der Waals heterostructures; MoS<sub>2</sub>; gypsum; strain; doping.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura e classificação de diferentes materiais 2D, agrupados em elementos, compostos metálicos, compostos não metálicos, orgânicos e sais. . . . .	27
Figura 2 – (a) Materiais de dicalcogenetos de metais de transição na tabela periódica, consistindo de M dos 16 metais de transição indicados pela caixa pontilhada vermelha e X dos três elementos halogênios indicados pela caixa pontilhada verde; (b) representação da estrutura de camadas de $MX_2$ . . . . .	29
Figura 3 – Coordenações metálicas e sequências de empilhamento das células unitárias da estrutura dos TMDs. A coordenação metálica permite sequências de empilhamento de camadas que resultam em fases de simetria trigonal (1T), hexagonal (2H) ou romboédrica (3R). Em roxo, estão os átomos dos metais de transição (M) e, em azul, os calcogênios (X). . . . .	30
Figura 4 – Construção de heteroestruturas de van der Waals. Os cristais 2D, conceitualmente análogos a blocos de Lego (painele à direita), possibilitam a criação de uma ampla variedade de estruturas em camadas. . . . .	31
Figura 5 – Catálogo de materiais 2D: Monocamadas estáveis sob condições ambiente são destacadas em azul, enquanto aquelas que se espera que sejam estáveis quando expostas ao ar são destacadas em verde. Monocamadas que são instáveis em atmosfera comum, mas que podem se tornar estáveis em uma atmosfera inerte, são realçadas em rosa. A sombra cinza indica compostos 3D para os quais monocamadas foram esfoliadas com êxito, mas para os quais há informações adicionais limitadas. A categoria "outros" sugere a possível existência de muitos outros cristais 2D, como boretos, carbetas, nitretos, que podem ter sido isolados ou ainda podem ser isolados. . . . .	33
Figura 6 – Excitons intercamadas em heterobilayers de $MoS_2/WSe_2$ : (a) micrografia óptica de uma amostra com um ângulo de torção de $58,7^\circ$ , fabricada por transferência e empilhamento determinísticos, em que as regiões ML e HB representam, respectivamente, monocamada e heterobilayer; (b) espectros da PL das regiões de heterobilayer e monocamada. O novo pico próximo a 1,6 eV, ausente nas regiões de monocamada, é atribuído ao exciton intercamadas (ILE). . . . .	35

Figura 7 – (a) Representação do acoplamento exciton-fônon intercamadas na interface de uma heteroestrutura TMD/gipsita. A transição excitônica  $1s-2p$  (curvas magenta), ilustrada pela função de onda do exciton (superfície vermelha e azul), interage com os modos vibracionais ativos no infravermelho da gipsita (setas vermelhas); (b) Micrografia óptica de uma monocamada de WSe<sub>2</sub> recoberta por 100 nm de gipsita, com emissão de fotoluminescência (região verde clara) sob excitação com fôtons de 2,34 eV; (c) Espectro de fotoluminescência da amostra em (b), com destaque para a ressonância excitônica  $1s$  A em 1,67 eV a 250 K; (d) Espectro de transmissão da gipsita, com bandas em 78 e 138 meV atribuídas a modos vibracionais. A linha vertical tracejada indica a posição da transição excitônica  $1s-2p$  em WSe<sub>2</sub>.

36

38

39

40

Figura 11 – Curvas de dispersão de fônonos (ópticos e acústicos) e densidade de estados do MoS <sub>2</sub> na forma de <i>bulk</i> e monocamada. Ressalta-se que os pontos correspondentes aos dados experimentais foram obtidos por meio da espectroscopia de espalhamento inelástico de nêutrons. . . . .	42
Figura 12 – Esquema mostrando os modos normais do 2H-MoS <sub>2</sub> . Os modos A <sub>1g</sub> , E <sub>1g</sub> , E <sub>2g</sub> <sup>1</sup> e E <sub>2g</sub> <sup>2</sup> são modos Raman ativos, enquanto A <sub>2u</sub> <sup>2</sup> e E <sub>1u</sub> <sup>2</sup> são modos ativos no infravermelho. Em círculos azuis, temos os átomos de molibdênio (Mo) e, em laranja, os átomos de enxofre (S). Os modos A <sub>1g</sub> e E <sub>2g</sub> <sup>1</sup> , destacados por uma linha tracejada azul, são os principais modos geralmente observados nos espectros Raman. . . . .	43
Figura 13 – Espectro de espalhamento Raman da superfície de molibdenita pura (2H-MoS <sub>2</sub> <i>bulk</i> ), registrado à temperatura ambiente, juntamente com as atribuições dos modos associados. . . . .	43
Figura 14 – (a) Espectros Raman para MoS <sub>2</sub> com poucas camadas e multicamadas, evidenciando as frequências características E <sub>2g</sub> <sup>1</sup> e A <sub>1g</sub> , em que a linha sólida para o espectro 2L é um ajuste de duas Voigt (círculos para 2L, linhas sólidas para o restante); (b) dependência com a espessura da camada para a diferença de frequência dos principais modos Raman de MoS <sub>2</sub> . . . . .	45
Figura 15 – Efeito do substrato na fotoluminescência de monocamadas de MoS <sub>2</sub> . (a) Espectros de fotoluminescência em diferentes substratos, com as linhas tracejadas indicando a posição dos picos de emissão relacionados às transições excitônicas A (neutra) e A <sup>-</sup> (carregada) e à transição excitônica B; (b) intensidade máxima de fotoluminescência em relação à frequência do modo A <sub>1g</sub> para diferentes substratos; (c) comprimento de onda do pico de emissão de fotoluminescência em relação à frequência do modo A <sub>1g</sub> para diferentes substratos; (d) peso espectral dos tríons em relação à frequência do modo A <sub>1g</sub> do MoS <sub>2</sub> para diferentes substratos. . . . .	46



Figura 22 – Processo de esfoliação mecânica evidenciando as diferenças de contrastes na fita adesiva para o MoS <sub>2</sub> e gipsita. Amostras foram produzidas no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC). . . . .	55
Figura 23 – Flocos de MoS <sub>2</sub> (a e b) e gipsita (c e d) transferidos para o PDMS. A variação de espessura ao longo dos flocos é distinta pelo contraste óptico, com (a) e (c) apresentando magnificação de 20x, e (b) e (d) com lente de 100x. . . . .	57
Figura 24 – Estrutura do sistema de transferência da UFC, destacando as partes do aparato experimental: microscópio, lentes objetivas, micromanipuladores, <i>hot-plate</i> , tubo de vácuo, aquecedor da base e a lâmina contendo a amostra. . . . .	59
Figura 25 – Esquematização da montagem da heteroestrutura de van der Waals: (a)-(c) processo de pesca; (d) processo de transferência; (e) vara de pesca; (f) substrato de PDMS na lâmina de vidro; (g) ordem das camadas na montagem da heteroestrutura. . . . .	60
Figura 26 – (a) Representação de um raio de luz azul incidindo em uma molécula, evidenciando o espalhamento Rayleigh, Espalhamento Raman Stokes e Anti-Stokes, com suas respectivas frequências (b) diagrama de energia exemplificando a excitação a um nível virtual (não pertencente à molécula) e subsequente emissão de um fóton no processo Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes. . . . .	62
Figura 27 – Diagrama esquemático ilustrando o processo de espalhamento Raman de primeira ordem. . . . .	66
Figura 28 – Espectro Raman do tetracloreto de carbono (CCl <sub>4</sub> ) com excitação a 488,0 nm. No espectro, o pico central corresponde ao espalhamento Rayleigh, que é o mais provável. Os picos à esquerda são devidos ao espalhamento Stokes, enquanto os picos à direita são devidos ao espalhamento anti-Stokes. . . . .	68
Figura 29 – Representação da formação de éxciton (par elétron-buraco) (a) éxcitons de Wannier-Mott, de grande raio e pequena energia de ligação; (b) éxcitons de Frenkel, de pequeno raio e grande energia de ligação; (c) estrutura de banda qualitativa do éxciton, com um elétron livre na banda de condução (superior) e um buraco na banda de valência (inferior), onde $E_{gap}$ é a energia do buraco da banda indireta. . . . .	71

Figura 30 – Diagrama do processo de fotoluminescência em semicondutores de gap direto e indireto após excitação na frequência $\omega_{\text{laser}}$ : (a) em gap direto, elétrons e buracos relaxam rapidamente para o fundo de suas bandas por emissão de fônon, seguida de recombinação e emissão de fóton, respeitando as leis de conservação de energia e momento. (b) em gap indireto, a transição requer a absorção ou emissão de um fônon para conservar o momento. . . . .	72
Figura 31 – Esquema do arranjo experimental utilizado para as medições de Raman e fotoluminescência em temperatura ambiente (300 K). As partes numeradas de A a H correspondem aos componentes destacados e descritos no texto desta seção. . . . .	76
Figura 32 – Imagem óptica da amostra 1 com gipsita em forma <i>bulk</i> (100x). (b) Mapa de PL da amostra 1, exibindo a distribuição espacial das propriedades do MoS <sub>2</sub> . A barra de cores ao lado indica a escala de intensidade PL, variando do mínimo ao máximo. . . . .	78
Figura 33 – Heteroestruturas de gipsita@MoS <sub>2</sub> . (a) imagem óptica da amostra 2 com gipsita na forma <i>bulk</i> (100x); (b) mapa Raman do modo A <sub>1g</sub> e (c) mapa PL da amostra 2, mostrando distribuições espaciais das propriedades de MoS <sub>2</sub> . (d) imagem óptica da amostra 3 com gipsita few-layers (100x); (e) mapa Raman do modo A <sub>1g</sub> e (f) mapa PL (éxciton A) da amostra 3, caracterizando as propriedades de MoS <sub>2</sub> . A barra de cores ao lado indica a escala de intensidade PL e Raman, variando do mínimo ao máximo. . . . .	79
Figura 34 – Espectro Raman das bicamadas de MoS <sub>2</sub> das amostras 1, 2 e 3: (a) esquema das vibrações dentro e fora do plano dos modos do MoS <sub>2</sub> ; (b)-(d) picos E <sub>2g</sub> e A <sub>1g</sub> ajustados com duas lorentzianas e suas diferenças ( $\Delta\omega$ ) para cada amostra. O comprimento de onda do laser foi de 532 nm, a potência utilizada foi menor que 1 mW e o tamanho do <i>spot</i> foi de aproximadamente 1 $\mu\text{m}$ . . .	81
Figura 35 – Modos vibracionais da gipsita: (a) espectro Raman completo e (b) ampliação destacando os modos vibracionais das moléculas de água intercaladas na estrutura cristalina da amostra. Os espectros foram obtidos com laser verde de 532 nm e potência de 3 mW, com tempo de aquisição de 60 s. . . . .	82

84

85

86

Figura 39 – Espectros e mapas Raman do MoS<sub>2</sub>-2L depositado sobre gipsita e SiO<sub>2</sub> na amostra 1, antes e após o tratamento térmico: (a, b) mapas dos modos A<sub>1g</sub> e E<sub>2g</sub> do MoS<sub>2</sub>-2L antes do tratamento térmico; (d, e) mapas correspondentes após o tratamento térmico; (c, f) espectros Raman antes e após o tratamento térmico, respectivamente. Todas as imagens foram obtidas no Witec alpha 300 da UFC, equipado com lente objetiva de 100x. O Raman foi obtido com excitação de 532 nm na amostra. A escala de cor do mapa Raman varia do azul ao amarelo, representando mínima e máxima intensidade, respectivamente.

Figura 40 – Mapa e espectro Raman do $\text{MoS}_2$ na gipsita antes e após o <i>annealing</i> : (a) diferenças de frequências das bandas ( $\text{A}_{1g}$ - $\text{E}_{2g}$ ) antes do <i>annealing</i> ; (b) diferenças de frequências das bandas ( $\text{A}_{1g}$ - $\text{E}_{2g}$ ) após o <i>annealing</i> ; (c) comparação do espectro Raman do $\text{MoS}_2$ , indicando o aparecimento da banda 2LA e um <i>blue-shift</i> (deslocamento para a esquerda). As medidas foram feitas no WITEC da UFC, com o laser de 532 nm. As barras de escala (tamanho) nas figuras (a)-(b) indicam $2\mu\text{m}$ . . . . .	88
Figura 41 – Espectro Raman em função da energia do laser do $\text{MoS}_2$ na gipsita e no $\text{SiO}_2$ após o tratamento térmico ( <i>annealing</i> ): (a) medidas com laser de 532 nm (2,33 eV); (b) laser de 488 nm (2,54 eV). As medidas foram feitas no WITEC da UFC. . . . .	89
Figura 42 – Espectro da PL do $\text{MoS}_2$ -2L na amostra 3 a temperatura ambiente (273 K), destacando o exciton indireto (I), exciton direto A e exciton direto B. O <i>inset</i> ilustra a estrutura de bandas próxima aos pontos $K$ e $-K$ da zona de Brillouin, evidenciando a lacuna de banda ( <i>band gap</i> ) e a divisão spin-órbita na banda de valência. A separação spin-órbita provoca uma diferenciação energética nos estados de valência, resultando nos excitons A e B com distintas energias de emissão. . . . .	90
Figura 43 – Espectros de PL dependentes da temperatura da bicamada de $\text{MoS}_2$ . Os espectros foram obtidos para (a) substrato de $\text{SiO}_2$ e (b) substrato de gipsita <i>bulk</i> , com a variação de temperatura de 133 K a 413 K. . . . .	91
Figura 44 – Análise da dependência da PL do $\text{MoS}_2$ -2L em substratos de gipsita na forma de <i>few-layers</i> e $\text{SiO}_2$ com a variação da temperatura. As subfiguras mostram: (a) intensidade do exciton indireto I; (b) intensidade do exciton direto A; (c) intensidade do exciton direto B; (d) Energia do exciton indireto I; (e) energia do exciton direto A; (f) energia do exciton direto B. . . . .	92
Figura 45 – Análise da dependência da PL do $\text{MoS}_2$ -2L em substratos de gipsita na forma de <i>bulk</i> e $\text{SiO}_2$ com a variação da temperatura. As subfiguras mostram: (a) intensidade do exciton indireto I; (b) intensidade do exciton direto A; (c) intensidade do exciton direto B; (d) Energia do exciton indireto I; (e) energia do exciton direto A; (f) energia do exciton direto B. . . . .	93



Figura 54 – Análise Raman de MoS <sub>2</sub> sobre gipsita e SiO <sub>2</sub> . (a) razão da intensidade A <sub>1g</sub> /E <sub>2g</sub> em função da temperatura. . . . .	105
Figura 55 – Idealização do criostato portátil, com seus respectivos componentes estruturais. . . . .	108
Figura 56 – Criostato portátil à vácuo sob diferentes ângulos de visualização. . . . .	109

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Bandas espectrais Raman (cm <sup>-1</sup> ) da gipsita (CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O) atribuídas pela literatura e neste trabalho . . . . .	82
--	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de Força Atômica
CB	banda de condução ( <i>Conduction band</i> )
CVD	Deposição Química de Vapor
h-BN	nitreto de Boro hexagonal ( <i>Hexagonal Boron Nitride</i> )
LAMFA	Laboratório de Materiais Funcionais Avançados
MBE	Epitaxia por feixe molecular
PC	policarbonato
PDMS	Polidimetilsiloxano
PL	Fotoluminescência
PVC	policloreto de vinila
STS	Espectroscopia de Varredura por Tunelamento
TBGs	<i>Twisted Bilayer Graphene</i>
TMDs	dicalcogenetos de metais de transição
UFC	Universidade Federal do Ceará
VB	banda de valência ( <i>Valence band</i> )

## LISTA DE SÍMBOLOS

$k_B$	Constante de Boltzmann's
$\lambda$	Comprimento de onda
$\Gamma, K$	Pontos de alta simetria da zona de Brillouin ( <i>High symmetry Brillouin zone points</i> )
$E_{\text{gap}}$	Energia do gap
$\vec{p}$	Momento de dipolo induzido
$\alpha_{\rho\sigma}$	Tensor de polarizabilidade
$\vec{E}$	Campo elétrico
$\tau$	Tempo de relaxação
$E_F$	Energia de Fermi
$\text{\AA}$	Angstrom

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO . . . . .</b>	<b>24</b>
<b>2</b>	<b>MATERIAIS 2D E HETEROESTRUTURAS DE VAN DER WAALS . .</b>	<b>27</b>
<b>2.1</b>	<b>Materiais Bidimensionais e Dicalcogenetos de Metais de Transição (TMDs)</b>	<b>27</b>
<b>2.2</b>	<b>Heteroestruturas de van der Waals . . . . .</b>	<b>30</b>
<b>2.3</b>	<b>Dissulfeto de Molibdênio (<math>\text{MoS}_2</math>) . . . . .</b>	<b>36</b>
<b>2.3.1</b>	<b><i>Estrutura de camadas . . . . .</i></b>	<b>36</b>
<b>2.3.2</b>	<b><i>Propriedades eletrônicas e ópticas . . . . .</i></b>	<b>38</b>
<b>2.3.3</b>	<b><i>Propriedades vibracionais . . . . .</i></b>	<b>41</b>
<b>2.4</b>	<b>Efeito dos substratos e da temperatura nas propriedades do <math>\text{MoS}_2</math> . . .</b>	<b>44</b>
<b>2.5</b>	<b>Introdução à Gipsita (<math>\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math>) . . . . .</b>	<b>49</b>
<b>3</b>	<b>TÉCNICAS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS . . . . .</b>	<b>53</b>
<b>3.1</b>	<b>Preparação das amostras . . . . .</b>	<b>53</b>
<b>3.1.1</b>	<b><i>Esfoliação micromecânica e obtenção de materiais 2D . . . . .</i></b>	<b>53</b>
<b>3.1.2</b>	<b><i>Confecção das heteroestruturas de van der Waals . . . . .</i></b>	<b>57</b>
<b>3.2</b>	<b>Caracterização das amostras . . . . .</b>	<b>60</b>
<b>3.2.1</b>	<b><i>Espectroscopia Raman . . . . .</i></b>	<b>61</b>
<b>3.2.2</b>	<b><i>Aspectos Gerais . . . . .</i></b>	<b>61</b>
<b>3.2.3</b>	<b><i>Tratamento Clássico . . . . .</i></b>	<b>63</b>
<b>3.2.4</b>	<b><i>Interpretação quântica do espalhamento Raman . . . . .</i></b>	<b>65</b>
<b>3.2.5</b>	<b><i>Espectroscopia de Fotoluminescência . . . . .</i></b>	<b>69</b>
<b>3.2.6</b>	<b><i>Setup Experimental . . . . .</i></b>	<b>75</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .</b>	<b>78</b>
<b>4.1</b>	<b>Heteroestruturas gipsita@<math>\text{MoS}_2</math> produzidas . . . . .</b>	<b>78</b>
<b>4.2</b>	<b>Caracterização prévia do <math>\text{MoS}_2</math>-2L e Gipsita por Espectroscopia Raman</b>	<b>80</b>
<b>4.3</b>	<b>Medidas espectroscópicas sob <i>annealing</i> . . . . .</b>	<b>83</b>
<b>4.3.1</b>	<b><i>Fotoluminescência . . . . .</i></b>	<b>83</b>
<b>4.3.2</b>	<b><i>Raman . . . . .</i></b>	<b>85</b>
<b>4.4</b>	<b>Medidas espectroscópicas <i>in-situ</i> . . . . .</b>	<b>89</b>
<b>4.4.1</b>	<b><i>Fotoluminescência . . . . .</i></b>	<b>89</b>
<b>4.5</b>	<b>Medidas de Espectroscopia Raman . . . . .</b>	<b>96</b>

<b>4.6</b>	<b>Medidas <i>in-situ</i> complementares</b>	107
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS</b>	110
	<b>REFERÊNCIAS</b>	112

## 1 INTRODUÇÃO

Os materiais bidimensionais (2D) consistem em uma única camada de átomos, proporcionando espessura mínima e propriedades físicas únicas que os diferenciam dos semicondutores tradicionais. Inicialmente, a síntese desses materiais era considerada experimentalmente impossível devido à instabilidade termodinâmica em condições ambientais, conforme previam as teorias físicas de Peierls, Landau, Lifshitz e Mermin (Avouris *et al.*, 2017). A descrença baseava-se no teorema de Mermin-Wagner (Mermin, 1968), que afirmava que flutuações térmicas em qualquer temperatura finita causariam deslocamentos atômicos comparáveis às distâncias interatômicas, levando ao colapso da rede cristalina. No entanto, essa crença foi desafiada em 2004, quando Andre Geim e Konstantin Novoselov isolaram o grafeno, uma camada única de átomos de carbono dispostos em uma estrutura de favo de mel (Geim; Grigorieva, 2013). Essa descoberta não apenas validou a existência de materiais 2D, mas também impulsionou a pesquisa e a síntese de outros materiais 2D. Com o avanço da nanotecnologia, os materiais 2D têm se tornado fundamentais no desenvolvimento de novas gerações de dispositivos nanoeletrônicos e optoeletrônicos. A manipulação atômica desses materiais possibilita o desenvolvimento de dispositivos avançados, como sensores ultrafinos e circuitos integrados de alto desempenho, ampliando as aplicações práticas e impulsionando inovações tecnológicas em setores diversos (Geim; Grigorieva, 2013; Liu *et al.*, 2016).

Em particular, a presença de forças de van der Waals, interações fracas entre camadas atômicas, confere aos materiais 2D a capacidade única de formar heteroestruturas precisas e controladas. Por meio dessas heteroestruturas, é possível explorar e otimizar propriedades-chave. Por exemplo, ao estudar *Twisted Bilayer Graphene* (TBGs) em um ângulo mágico (1,1°), foi possível observar fases eletricamente correlacionadas, como a supercondutividade não convencional (CAO *et al.*, 2018b) e isolantes de Mott (Cao *et al.*, 2018a). Além disso, destaca-se a heterobicamada MoSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> com pequeno ângulo de rotação, analisada por (Xia *et al.*, 2021), na qual foram identificadas ressonâncias de excitons intercamadas, associadas a estados excitônicos confinados no potencial moiré. Recentemente, (Gadelha *et al.*, 2021) e colaboradores forneceram uma importante visualização dos padrões de Moiré em TBGs utilizando espectroscopia óptica. Também foram observados os efeitos termoelétricos de heteroestruturas 2D (Jia *et al.*, 2019), que podem ser estendidos a uma variedade de materiais para diferentes aplicações. Essas pesquisas destacam as heteroestruturas de van der Waals como pilares essenciais na pesquisa de materiais 2D, moldando a vanguarda da tecnologia.

Diante desses avanços, compreender o papel do substrato e da temperatura na modulação das propriedades optoeletrônicas das heteroestruturas de van der Waals é fundamental. O grafeno epitaxial, por exemplo, tem se mostrado superior ao  $\text{SiO}_2$ , promovendo um crescimento de alta qualidade e maior estabilidade térmica (Feijó *et al.*, 2021). Além disso, a temperatura desempenha um papel crucial, influenciando a dinâmica dos fônons e a recombinação excitônica, que afeta diretamente a eficiência dos processos radiativos em materiais 2D (Molina-Sánchez *et al.*, 2016). A dopagem e a tensão induzidas pelo substrato também emergem como efeitos predominantes em camadas 2D, destacando o  $\text{MoS}_2$ , impactando a mobilidade e a estrutura de banda eletrônica (Buscema *et al.*, 2014). Nesse contexto, tanto o grafeno quanto o hBN têm se mostrado promissores como substratos para o  $\text{MoS}_2$ , seja pela modulação aprimorada de tríons devido à transferência de carga, seja pelo aumento da fotoluminescência do  $\text{MoS}_2$ , que resulta da redução da rugosidade e da blindagem eletrostática (Okada *et al.*, 2018; Yang *et al.*, 2021). Assim, a escolha de diferentes substratos e condições térmicas pode otimizar as propriedades das heteroestruturas de van der Waals, possibilitando o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos com uma vasta gama de possibilidades.

Nesse contexto, este trabalho se propõe a fabricar e investigar heteroestruturas de van der Waals (vdW) formadas por gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e  $\text{MoS}_2$  bicamada (2L), com foco nas suas propriedades opto-térmicas em diferentes condições de temperatura. Para isso, utilizaremos a esfoliação micromecânica para obter camadas atômicas de ambos os materiais 2D, seguidas de caracterização por microscopia óptica. As heteroestruturas serão formadas por empilhamento controlado, utilizando um método de transferência a seco, posicionando a bicamada de  $\text{MoS}_2$  sobre a gipsita previamente esfoliada, com  $\text{SiO}_2$  como referência. Dessa forma, o objetivo desta dissertação é compreender como a gipsita, tanto em sua forma *bulk* quanto poucas camadas, modula propriedades como *strain* e dopagem no  $\text{MoS}_2$ -2L em função da temperatura sob *annealing* térmico e medições *in-situ*.

Aqui, nossas investigações serão conduzidas por meio de duas técnicas espectroscópicas não invasivas: a Espectroscopia Raman e a Espectroscopia de Fotoluminescência (*PL*). A Espectroscopia Raman permitirá uma análise detalhada da estrutura cristalina, tensões e interações vibracionais, além de fornecer informações sobre como esses fatores afetam a estrutura eletrônica do material (Ferraro, 2003). Já a espectroscopia de *PL* possibilitará a exploração das propriedades eletrônicas e ópticas, incluindo a emissão de luz em resposta à excitação por laser (Fox, 2002). Combinadas com experimentos a altas e baixas temperaturas, essas técnicas

possibilitarão uma investigação aprofundada das propriedades físicas *in-situ*, em condições extremas. A variação de temperatura será um fator chave no estudo das propriedades térmicas da heteroestrutura de gipsita/MoS<sub>2</sub>, uma vez que ela pode influenciar as constantes de rede dos materiais (Calman *et al.*, 2018), modificar as interações entre camadas (Novoselov *et al.*, 2016), induzir transições de fase e reconstruções estruturais (Li *et al.*, 2021), provocando mudanças nas propriedades eletrônicas, ópticas e mecânicas.

Além disso, neste estudo, buscamos enfatizar a importância tanto da pesquisa fundamental quanto da pesquisa aplicada. Nosso objetivo é preencher lacunas no entendimento das propriedades térmicas das heteroestruturas, ao mesmo tempo em que contribuímos para avanços no desenvolvimento de dispositivos nanoeletrônicos e optoeletrônicos de alto desempenho. Destacamos que estamos entre os poucos grupos a explorar heteroestruturas rotacionadas a nível internacional. Também enfrentamos a limitação comum nas espectroscopias de propriedades físicas em condições termodinâmicas extremas, devido à escassez de criostatos acessíveis, estáveis, leves e com janelas ópticas adequadas para medições precisas a curtas distâncias. Como solução, propomos a criação de um criostato a vácuo ultraleve e compacto, com controle eletrônico preciso de temperatura, oferecendo uma alternativa econômica para a comunidade científica. Essa iniciativa visa aprimorar nossas investigações sobre as propriedades térmicas das heteroestruturas, permitindo o mapeamento espacial da estrutura eletrônica-fonônica em função da temperatura, ampliando nosso entendimento das propriedades optoeletrônicas desses materiais.

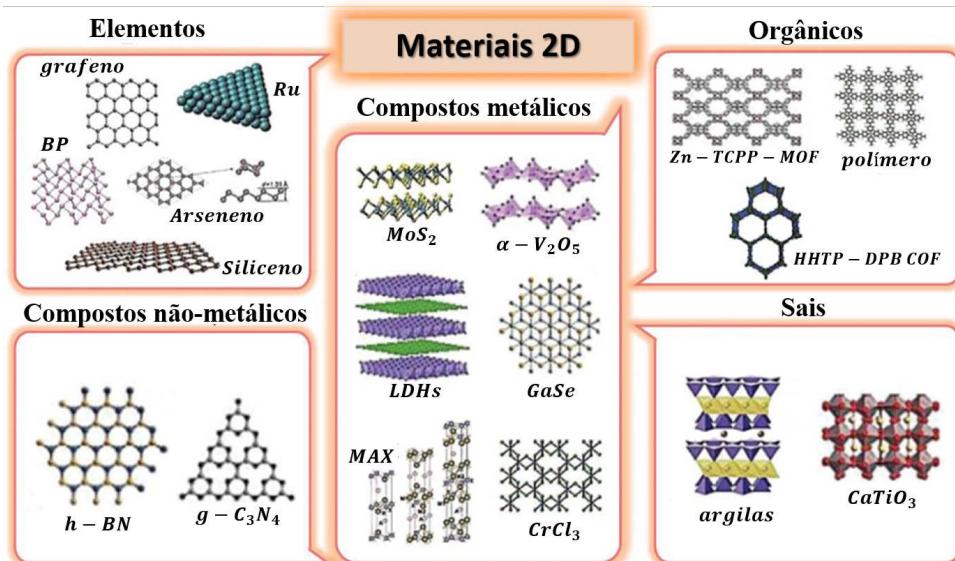
Para tanto, esta dissertação está organizada em cinco capítulos. No segundo capítulo, descreveremos os materiais bidimensionais empregados neste estudo (gipsita e MoS<sub>2</sub>) e suas principais propriedades, além de oferecer uma visão geral e detalhada sobre as heteroestruturas de van der Waals. Adicionalmente, apresentaremos uma breve revisão da literatura sobre o efeito do substrato e da temperatura na modulação das propriedades do MoS<sub>2</sub>. No capítulo 3, serão descritos os métodos experimentais utilizados na fabricação das heteroestruturas 2D, bem como as técnicas empregadas na caracterização óptico-térmica das amostras produzidas. No capítulo 4, discutiremos os resultados experimentais das medidas realizadas após *annealing* térmico e *in-situ*, utilizando Espectroscopia Raman e Fotoluminescência (PL). Por fim, o capítulo 5 sintetiza nossas considerações finais e destaca algumas perspectivas para trabalhos futuros.

## 2 MATERIAIS 2D E HETEROESTRUTURAS DE VAN DER WAALS

### 2.1 Materiais Bidimensionais e Dicalcogenetos de Metais de Transição (TMDs)

A evolução tecnológica tem categorizado nanomateriais em diversas dimensões, abrangendo desde materiais de dimensão zero (0D) até tridimensionais (3D). Nesse cenário, destacam-se os materiais 2D, incluindo o grafeno, bem como isolantes topológicos (TIs), dicalcogenetos de metais de transição (TMDs), fósforo negro (BP), MXenes, antimoneno, bismutina e seleneto de estanho, conforme ilustrado na Figura 1. Esses materiais 2D representam uma ampla variedade de composições, abarcando muitos elementos da tabela periódica e exibindo propriedades eletrônicas que variam de condutores a isolantes, com intervalos de banda que abrangem do ultravioleta ao infravermelho. Devido à sua diversidade, esses materiais têm o potencial de desempenhar um papel crucial no avanço da nanoeletrônica, optoeletrônica e no desenvolvimento de dispositivos ultrafinos, com espessuras entre 1 e 50 nm, e flexíveis (Jariwala *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2017). A relevância dos materiais 2D se tornou evidente com

Figura 1 – Estrutura e classificação de diferentes materiais 2D, agrupados em elementos, compostos metálicos, compostos não metálicos, orgânicos e sais.



Fonte: Adaptado de (Shanmugam *et al.*, 2022), p. 2

o bem-sucedido isolamento do grafeno por meio da esfoliação mecânica do grafite em 2004, realizado pelos laureados com o Nobel da área (Novoselov *et al.*, 2005). O grafeno, uma estrutura composta por uma única camada de átomos de carbono, covalentemente ligados em uma configuração hexagonal com espessura de apenas um átomo, é um exemplo proeminente. Suas

propriedades mecânicas, ópticas e elétricas excepcionais, resultantes do confinamento quântico, diferenciam-no significativamente de outros materiais. Esse avanço despertou o interesse da comunidade científica, pois o grafeno possui um notável potencial em diversas aplicações, como na eletrônica flexível, sensores biológicos, supercapacitores e dispositivos optoeletrônicos (Bonaccorso *et al.*, 2010). Além disso, seu uso em baterias de íon-lítio e compósitos estruturais já demonstrou resultados promissores, mostrando sua versatilidade em campos tecnológicos emergentes (Liu *et al.*, 2008).

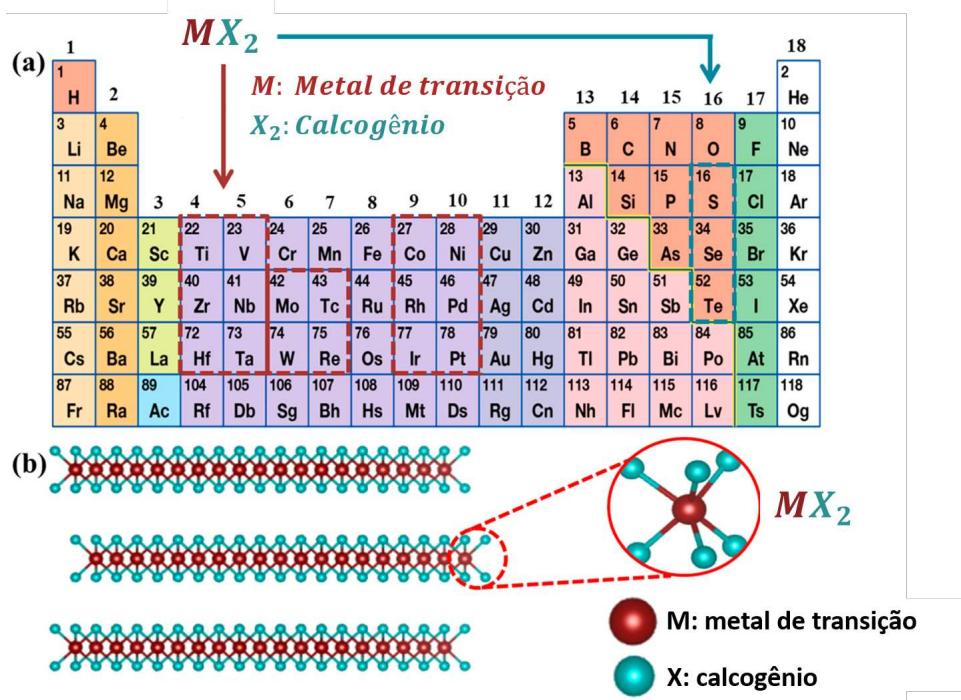
No entanto, é importante destacar que o grafeno é caracterizado por um *band gap* nulo (Novoselov *et al.*, 2004), o que impõe limitações significativas em sua aplicabilidade direta em contextos que demandam materiais semicondutores, como dispositivos optoeletrônicos, por exemplo, células solares e diodos emissores de luz. A capacidade de controlar o fluxo de elétrons por meio da modulação do *band gap* é fundamental nesses dispositivos. Portanto, a limitação inerente do grafeno tem impulsionado a exploração de novos materiais 2D com propriedades semicondutoras, motivada pela perspectiva de impulsionar inovações tecnológicas e revolucionar as aplicações em dispositivos de escala nanométrica (Jariwala *et al.*, 2014).

Nesse contexto, os TMDs têm se destacado como uma resposta promissora, uma vez que oferecem *band gaps* ajustáveis que depende do número de camadas, no qual pode ocorrer a transição de *band gap* indireta para direta ao ser reduzido de *bulk* para monocamada (Mak *et al.*, 2010). Além disso, dependendo da estrutura do TMDs, seja metálico ou semicondutor, podem ter propriedades elétricas variáveis (Ataca *et al.*, 2012). Os TMDs de monocamada semicondutores, por exemplo, exibem fotoluminescência na região visível do espectro (Splendiani *et al.*, 2010), embora seja importante ressaltar que muitos também emitem na região do infravermelho próximo (NIR). Nesse sentido, os TMDs passaram a complementar o grafeno no campo de nanodispositivos semicondutores, em que vários metais de transição tornaram-se candidatos potenciais para o estudo via espectroscopia óptica e o uso em optoeletrônica.

Os materiais do tipo TMDs são representados pela fórmula química  $MX_2$ , em que M denota um metal de transição pertencente aos grupos IV, V ou VI da série de metais da tabela periódica, enquanto X representa um elemento da família 16 dos calcogênios, como enxofre (S), selênio (Se) e telúrio (Te). A Figura 2(a) ilustra as diversas combinações viáveis de metais de transição e calcogênios que constituem a família dos TMDs. Na forma de *bulk*, a família desses materiais é composta por camadas, seguindo o padrão X-M-X, no qual as ligações entre o metal e o calcogênio (M-X) são predominantemente covalentes, conforme ilustrado na Figura 2(b). Isso

significa que os elétrons são compartilhados entre os átomos de metal e calcogênio, resultando em ligações fortes dentro de cada camada. No entanto, as interações entre camadas adjacentes ocorrem por meio de ligações do tipo van der Waals, oriundas das flutuações temporárias na distribuição eletrônica devido aos momentos dipolares instantâneos, mas que representam forças intermoleculares mais fracas. As monocamadas de TMDs referem-se a estruturas compostas

Figura 2 – (a) Materiais de dicalcogenetos de metais de transição na tabela periódica, consistindo de M dos 16 metais de transição indicados pela caixa pontilhada vermelha e X dos três elementos halogênios indicados pela caixa pontilhada verde; (b) representação da estrutura de camadas de  $MX_2$ .

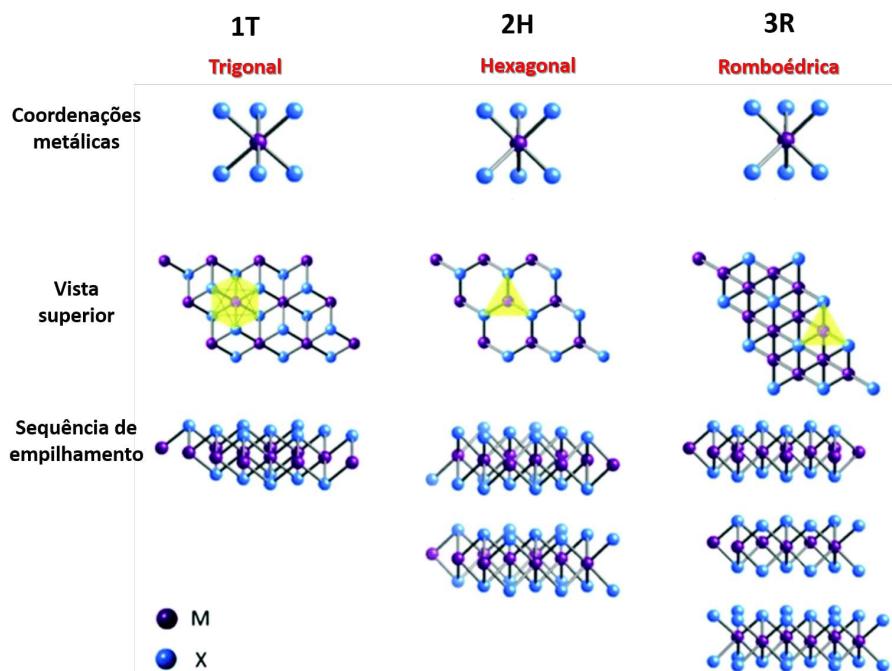


Fonte: Adaptado de (Huy *et al.*, 2021), p. 112

por uma única camada atômica de metais de transição, representados por M (por exemplo, Mo, W), localizada entre duas camadas atômicas de calcogênios, representados por X (por exemplo, S, Se, Te). Nesse processo, tanto a coordenação do átomo de metal de transição como a sequência de empilhamentos das monocamadas podem mudar, o que leva à formação de diferentes fases ou polimorfos: fases 1T (trigonal), 2H (hexagonal) e/ou 3R (romboédrico). No geral, essas fases são nomeadas usando números, que denotam o número de camadas X – M – X repetidas na célula unitária, e letras, que descrevem seu sistema cristalino (ver Figura 3) e que, portanto, podem ter propriedades diferentes (elétricas e condutoras) devido à combinação da configuração eletrônica d e a coordenação/geometria do metal de transição. Por exemplo, temos as diferentes fases do dissulfeto de molibdênio ( $MoS_2$ ), como a fase 1T- $MoS_2$ , que exibe

um caráter metálico, e a fase 2H-MoS<sub>2</sub>, que se comporta como um semicondutor (Fivaz; Mooser, 1964). Essas características distintas podem surgir durante a síntese da amostra ou posteriormente, por meio de processos físicos ou químicos (Ambrosi *et al.*, 2015). Dentre os

Figura 3 – Coordenações metálicas e sequências de empilhamento das células unitárias da estrutura dos TMDs. A coordenação metálica permite sequências de empilhamento de camadas que resultam em fases de simetria trigonal (1T), hexagonal (2H) ou romboédrica (3R). Em roxo, estão os átomos dos metais de transição (M) e, em azul, os calcogênios (X).



Fonte: Adaptado de (Toh *et al.*, 2017), p. 3054

integrantes desta família de TMDs, o MoS<sub>2</sub> foi um dos materiais 2D estudados neste trabalho. Além do MoS<sub>2</sub>, outros materiais 2D também foram abordados em nossa pesquisa, com ênfase na gipsita (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O). Na próxima seção deste capítulo, aprofundaremos nossa análise nas propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e térmicas destes materiais lamelares, com o intuito de uma compreensão abrangente de suas características e aplicações nas heteroestruturas de van der Waals (Seção 2.2).

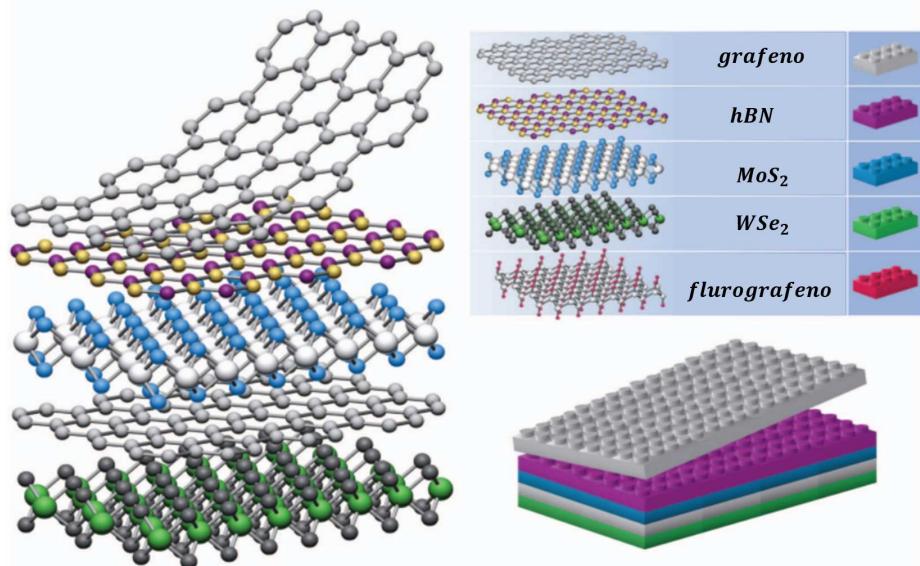
## 2.2 Heteroestruturas de van der Waals

Conforme discutido nas seções anteriores, a descoberta e pesquisa sobre o grafeno e outros materiais bidimensionais, como os TMDS, trouxeram uma nova dimensão à ciência e à tecnologia, abrindo novas perspectivas no campo da pesquisa e aplicação de materiais. Uma característica fundamental desses materiais 2D é a possibilidade de combinar várias camadas

com propriedades distintas para criar heteroestruturas de van der Waals, devido à força que mantém os cristais empilhados verticalmente ser do tipo fraca (Van der Waals). Nesse sentido, (Liu *et al.*, 2016) argumentam que o uso de materiais 2D em heteroestruturas não só oferece propriedades únicas, mas inovadoras na tentativa de serem usados em variados dispositivos que podem ser construídos ou aperfeiçoados, tais como capacitores, diodos emissores de luz (LED), junções de tunelamento, transistores de efeito de campo, células solares e dispositivos optoeletrônicos.

O processo de criação das heteroestruturas começa com uma camada de material 2D como base e, em seguida, outras camadas de diferentes materiais 2D, como dielétricos ou outros semicondutores, são empilhadas de forma controlada sobre a base. Esse processo segue o mesmo princípio básico da construção de blocos com Lego, no qual a pilha resultante de heteroestrutura representa um material artificial montado em sequência com blocos definidos com precisão de um plano atômico (ver Figura 4). As ligações covalentes fortes dentro de cada camada garantem a estabilidade no plano dos cristais 2D, enquanto as forças de van der Waals relativamente fracas entre as camadas adjacentes mantêm a pilha unida.

Figura 4 – Construção de heteroestruturas de van der Waals. Os cristais 2D, conceitualmente análogos a blocos de Lego (paineis à direita), possibilitam a criação de uma ampla variedade de estruturas em camadas.



Fonte: Adaptado de (Geim; Grigorieva, 2013)

Na literatura científica, há duas abordagens tradicionais para a fabricação de heteroestruturas de van der Waals: *top-down* e *bottom-up* que, em síntese, referem-se a construção de

estruturas a partir de uma estrutura maior e menor, respectivamente. O *top-down* baseia-se na esfoliação, seja ela mecânica ou líquida, um método que envolve a delicada separação de camadas individuais de materiais bidimensionais a partir de suas formas tridimensionais precursoras. Embora a esfoliação mecânica produza materiais de alta qualidade, ideais para investigações científicas em pequena escala, sua escalabilidade é limitada devido à natureza irregular dos cristais resultantes e ao tamanho das áreas obtidas, que normalmente são da ordem micrométrica (Gupta *et al.*, 2015). Para empilhar camadas de materiais esfoliados e formar heteroestruturas, é essencial o uso de microscópios equipados com micromanipuladores, o que torna o processo manual e impraticável para aplicações em escala industrial (Frisenda *et al.*, 2018). Entretanto, a nível de laboratório, a combinação dessas técnicas mecânicas relativamente controláveis é notadamente satisfatória, onde neste trabalho serão ideais para estudar as heteroestruturas que requererem interfaces de alta qualidade.

Por outro lado, uma alternativa à abordagem *top-down* para a obtenção de heteroestruturas de van der Waals é a abordagem *bottom-up*. Nesse contexto, a técnica de crescimento por Deposição Química de Vapor (CVD) tem se destacado, permitindo a síntese de materiais 2D em larga escala. O processo envolve a vaporização de precursores contendo o material alvo a altas temperaturas, que se depositam sobre um substrato. O resultado é a produção de monocamadas de qualidade moderada, porém com áreas extensas. No entanto, o CVD requer etapas adicionais de transferência para empilhar camadas individuais, e o uso de reagentes químicos pode potencialmente introduzir contaminantes indesejados, além de que a produção de monocristais por CVD ainda é um grande desafio (Liu *et al.*, 2016).

No rol das técnicas de caráter *bottom-up*, também destaca-se a Epitaxia por feixe molecular (MBE), amplamente empregada na indústria de semicondutores. O MBE proporciona um controle excepcional da composição e espessura das camadas, tornando-o particularmente adequado para o crescimento de heteroestruturas van der Waals (Li *et al.*, 2022). Além disso, a capacidade de realizar o crescimento *in-situ* de cada camada individual elimina a contaminação entre camadas e oferece um controle mais rigoroso sobre as propriedades das heteroestruturas. Essas técnicas "*bottom-up*" têm demonstrado eficácia em superar as limitações de escalabilidade e qualidade associadas à esfoliação mecânica, tornando-as promissoras para aplicações em larga escala. Por exemplo, esta técnica já foi utilizada com sucesso para o crescimento de grafeno (Oliveira Jr *et al.*, 2013), hBN (Nakhaie *et al.*, 2015), MoS<sub>2</sub> (Fu *et al.*, 2017), bem como a formação de heteroestruturas de MoTe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> (Diaz *et al.*, 2015) e hBN/grafeno (Wofford *et al.*, 2017).

A possibilidade de fazer heteroestruturas multicamadas de van der Waals foi demonstrada experimentalmente apenas recentemente. Ponomarenko *et al.* (2011) e colaboradores demonstraram as primeiras heteroestruturas multicamadas de van der Waals, além de usar hBN e mica como substratos. Tal estudo serviu para provar que, na prática, as heteroestruturas de van der Waals em escala atômica funcionam excepcionalmente bem e se tornam um sistema tão interessante e versátil, justamente pela combinação de estabilidade interna e flexibilidade nas interações intercamadas. Essa combinação não se dá pelo uso qualquer de cristais 2D, pois devemos levar em conta as características intrínsecas de cada componente individual a ser usado na montagem. Em princípio, existem centenas de materiais em camadas que se clivam facilmente, e pode-se naturalmente pensar em usar, por exemplo, a mesma técnica de esfoliação mecânica para isolar os planos atômicos. Entretanto, conforme estudado por (Geim, 2011) e seus colaboradores, a temperatura de fusão diminui com a diminuição da espessura dos filmes finos e a maioria dos materiais sobrevive às nossas condições ambientais apenas pela passivação natural de suas superfícies. A Figura 5 mostra uma biblioteca de materiais 2D conhecidos na literatura, no qual as monocamadas foram classificadas com base em sua estabilidade em diferentes condições ambientais.

Figura 5 – Catálogo de materiais 2D: Monocamadas estáveis sob condições ambiente são destacadas em azul, enquanto aquelas que se espera que sejam estáveis quando expostas ao ar são destacadas em verde. Monocamadas que são instáveis em atmosfera comum, mas que podem se tornar estáveis em uma atmosfera inerte, são realçadas em rosa. A sombra cinza indica compostos 3D para os quais monocamadas foram esfoliadas com êxito, mas para os quais há informações adicionais limitadas. A categoria "outros" sugere a possível existência de muitos outros cristais 2D, como boretos, carbetas, nitretos, que podem ter sido isolados ou ainda podem ser isolados.

Família do grafeno	Graphene	hBN 'white graphene'		BCN	Fluorographene	Graphene oxide
Calcogenetos 2D	MoS <sub>2</sub> , WS <sub>2</sub> , MoSe <sub>2</sub> , WSe <sub>2</sub>		Semiconducting dichalcogenides: MoTe <sub>2</sub> , WTe <sub>2</sub> , ZrS <sub>2</sub> , ZrSe <sub>2</sub> and so on		Metallic dichalcogenides: NbSe <sub>2</sub> , NbS <sub>2</sub> , TaS <sub>2</sub> , TiS <sub>2</sub> , NiSe <sub>2</sub> and so on	
					Layered semiconductors: GaSe, GaTe, InSe, Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> and so on	
Óxidos 2D	Micas, BSCCO	MoO <sub>3</sub> , WO <sub>3</sub>		Perovskite-type: LaNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , (Ca, Sr) <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> O <sub>10</sub> , Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , Ca <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> TiO <sub>10</sub> and so on		Hydroxides: Ni(OH) <sub>2</sub> , Eu(OH) <sub>2</sub> and so on
	Layered Cu oxides	TiO <sub>2</sub> , MnO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , RuO <sub>2</sub> and so on				Outros

Fonte: Adaptado de (Geim; Grigorieva, 2013)

Quando analisamos as monocamadas do material, que têm duas superfícies e nenhum volume entre elas, percebemos que elas representam um caso extremo da ciência da superfície.

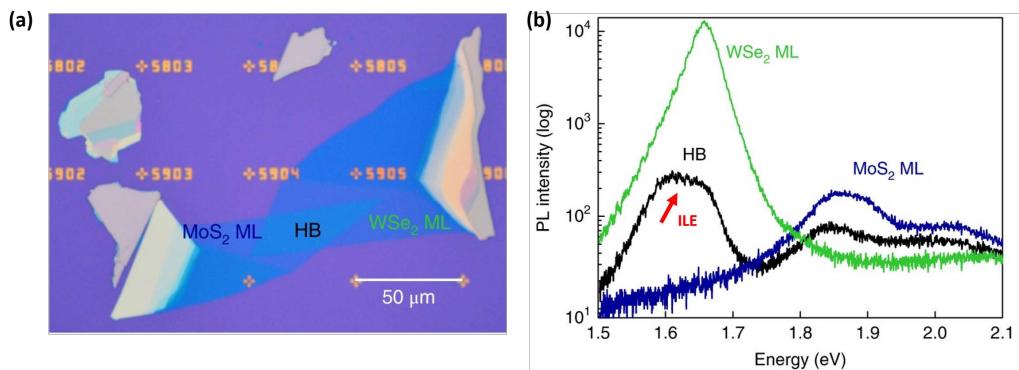
Isso reflete na extrema dificuldade em desenvolver procedimentos para isolar cristais 2D em alto vácuo ou em baixa temperatura, que são requisitos típicos da ciência de superfície. Por exemplo, (Liu *et al.*, 2008), ao estudarem a cinética de corrosão por O<sub>2</sub> com relação ao número de camadas do grafeno, demonstraram que as monocamadas de grafeno são notavelmente mais reativas do que as bicamadas de grafeno, no qual amostras com três camadas apresentam corrosão semelhante à do grafite natural na forma *bulk*. De fato, esses dados nos revelam que é improvável que muitos cristais 2D imagináveis em teoria sobrevivam nas condições ambientais porque seriam corroídos, decompostos, segregados e assim por diante (Geim, 2011).

No bojo dessa discussão, convém ressaltar, também, que a formação de heteroestruturas de van der Waals em filmes atomicamente finos enfrenta desafios significativos devido à notável diferença na estabilidade térmica e química em comparação com seus análogos tridimensionais (3D). A estabilidade de um cristal tridimensional é um pré-requisito essencial para a existência de sua contraparte bidimensional. O grafite, um mineral natural composto de átomos de carbono, exibe alta estabilidade térmica e química, permitindo que o grafeno, seu derivado, exista em condições ambientes comuns. No entanto, essa estabilidade não é uma característica universal entre os cristais 2D, haja vista que cristais 2D como GaSe, TaS<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, que são estáveis em sua forma de *bulk*, mas corroem quando reduzidos a poucas camadas (Geim; Grigorieva, 2013), conforme ilustrado na Figura 5. Devido a essa complexidade, torna-se essencial saber combinar diferentes camadas atômicas e, uma vez que cada camada seja criada para realizar uma dada função, o produto final (heteroestrutura) de materiais atomicamente finos pode fornecer um laboratório único para explorar novos estados quânticos da matéria e demais propriedades.

Nesse contexto, Kunstmann *et al.* (2018), contribuíram significativamente ao ressaltar a notável capacidade das monocamadas de dissulfetos de molibdênio e selenetos de tungstênio em exibir propriedades ópticas excepcionais, onde excitons fortemente ligados, unindo elétrons e buracos, desempenham um papel fundamental. Este estudo enfatizou o potencial das heteroestruturas de van der Waals, formadas pelo empilhamento determinístico de camadas individuais desses materiais, para ajustar diversas propriedades com base na escolha dos materiais e na orientação relativa das camadas. Através da combinação de espectroscopia de fotoluminescência e cálculos de primeiros princípios, tais autores identificaram um par elétron-buraco parcialmente separado por carga na heteroestrutura de MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>, onde o buraco reside no ponto  $\Gamma$  e o elétron está localizado em um vale K (ver Figura 6). De fato, esses resultados

representam um avanço fundamental no entendimento e na capacidade de controle dos efeitos excitônicos em heteroestruturas de van der Waals, permitindo explorar fenômenos quânticos de muitos corpos.

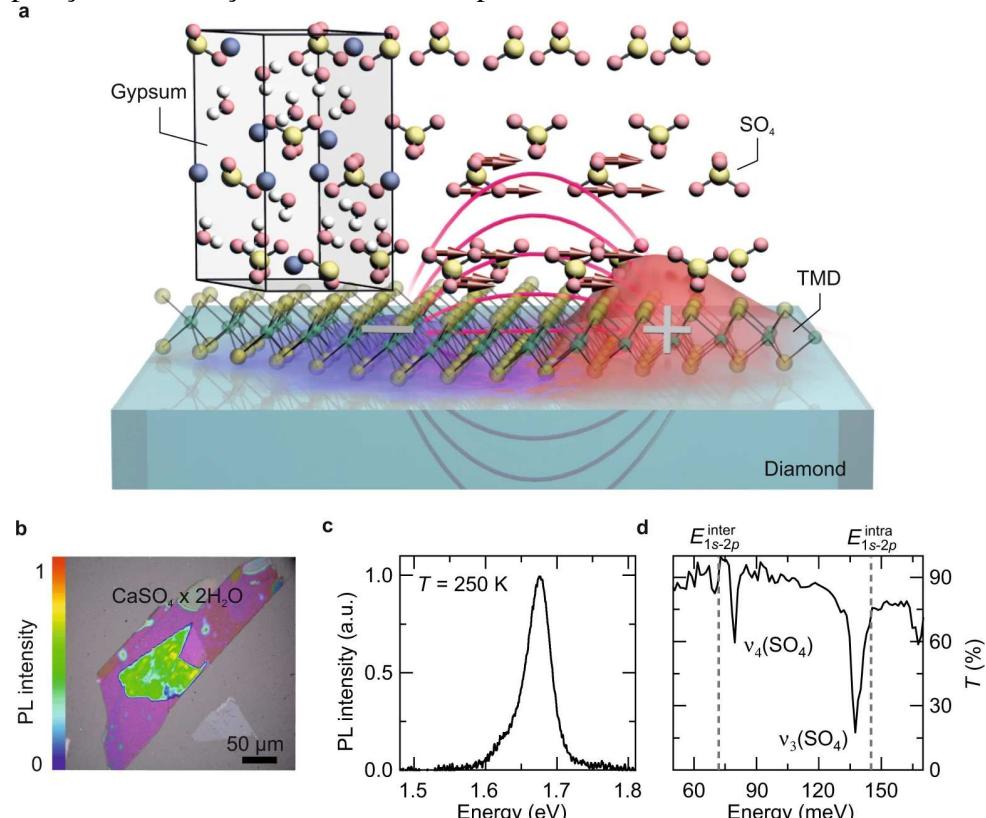
Figura 6 – Excitons intercamadas em heterobilayers de MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> : (a) micrografia óptica de uma amostra com um ângulo de torção de 58,7°, fabricada por transferência e empilhamento determinísticos, em que as regiões ML e HB representam, respectivamente, monocamada e heterobilayer; (b) espectros da PL das regiões de heterobilayer e monocamada. O novo pico próximo a 1,6 eV, ausente nas regiões de monocamada, é atribuído ao exciton intercamadas (ILE).



Fonte: Adaptado de (Kunstmann *et al.*, 2018), p. 802.

Em outro trabalho conduzido por (Merkl *et al.*, 2021), heteroestruturas 2D compostas por WSe<sub>2</sub>/gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) foram empregadas como sistemas modelo, demonstrando a hibridização induzida por proximidade entre fônon e exciton eletricamente neutros até o regime de acoplamento forte. Nesse caso, foi relatado um ajuste na energia de quantização mediada por Coulomb, mais especificamente na transição interna 1s-2p Lyman dos excitons em WSe<sub>2</sub>, de modo a entrar em ressonância com os modos de fônon polares presentes em uma camada de revestimento de gipsita (conforme ilustrado na Figura 7). Esse ajuste possibilitou a criação de novas excitações híbridas denominadas polarons de Lyman, que foram diretamente investigadas por meio de pulsos de sonda de infravermelho médio (MIR) de poucos ciclos, bloqueados por fase. A capacidade de projetar a forma espacial da função de onda do exciton em escala atômica permitiu a manipulação do acoplamento exciton-fônon, evidenciando um acoplamento notavelmente forte e a indução de uma diafonia entre os modos eletrônicos e fonônicos energeticamente distantes. Nesse sentido, as descobertas apontadas por tais autores apontam, portanto, para a promissora capacidade de adaptar correlações eletrônicas em materiais bidimensionais, abrindo caminho para a engenharia de transições de fase sob medida em heteroestruturas empilhadas artificialmente, criando novas propriedades físicas quânticas.

Figura 7 – (a) Representação do acoplamento exciton-fônon intercamadas na interface de uma heteroestrutura TMD/gipsita. A transição excitônica  $1s-2p$  (curvas magenta), ilustrada pela função de onda do exciton (superfície vermelha e azul), interage com os modos vibracionais ativos no infravermelho da gipsita (setas vermelhas); (b) Micrografia óptica de uma monocamada de  $\text{WSe}_2$  recoberta por 100 nm de gipsita, com emissão de fotoluminescência (região verde clara) sob excitação com fôtons de 2,34 eV; (c) Espectro de fotoluminescência da amostra em (b), com destaque para a ressonância excitônica  $1s$  A em 1,67 eV a 250 K; (d) Espectro de transmissão da gipsita, com bandas em 78 e 138 meV atribuídas a modos vibracionais. A linha vertical tracejada indica a posição da transição excitônica  $1s-2p$  em  $\text{WSe}_2$ .



Fonte: Adaptado de (Merkel *et al.*, 2021).

## 2.3 Dissulfeto de Molibdênio ( $\text{MoS}_2$ )

### 2.3.1 Estrutura de camadas

Conforme discutido na Seção 2.1, o  $\text{MoS}_2$  pertence à família dos TMDs e, portanto, composição estrutural de sua monocamada é uma camada covalente em forma de sanduíche, em que uma folha de metal de transição (molibdênio) é cercada por duas camadas de calcogênio (enxofre). Sua célula unitária consiste em uma base de três átomos (um átomo de Mo e dois átomos de S) que se repete em cada sítio de uma rede rômbica bidimensional, conforme mostra a Figura 8a. Dessa forma, a monocamada pode ser vista como uma estrutura trilaminar, que está acoplada a outra estrutura idêntica por meio de uma fraca interação de van der Waals. Os

átomos estão dispostos em uma rede hexagonal e, dependendo da ordem de empilhamento, essas estruturas podem dar origem a muitos polimorfos, sendo os principais em coordenação prismática trigonal (2H) ou octaédrica (1T).

A vista superior da estrutura do MoS<sub>2</sub>, assim como uma estrutura de TMD qualquer, é de uma rede hexagonal, semelhante ao grafeno. Através da Figura 8(a) e seguindo as notações padrão da literatura (Bromley *et al.*, 1972; Shahriari *et al.*, 2018), denotamos  $a$  como a distância entre os átomos de molibdênio no plano e os átomos de enxofre no plano,  $b \approx \sqrt{7.12}a$  como a distância entre os átomos de molibdênio e enxofre mais próximos, e  $2u \approx a$  como a distância entre os átomos de enxofre mais próximos fora do plano. Nessa notação, temos

$$u \approx b \cdot \sin(\phi), \quad (2.1)$$

onde  $\phi$  é o ângulo entre a ligação Mo-S e o plano Mo-Mo (8(c)).

Conforme mostrado na Figura 8(b),  $R_1$  e  $R_2$  são:

$$R_1 = (a, 0, 0) \quad \text{e} \quad R_2 = \left( \frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}a, 0 \right) \quad (2.2)$$

E  $K_1$  e  $K_2$  como os vetores de base da rede recíproca são dados da seguinte forma:

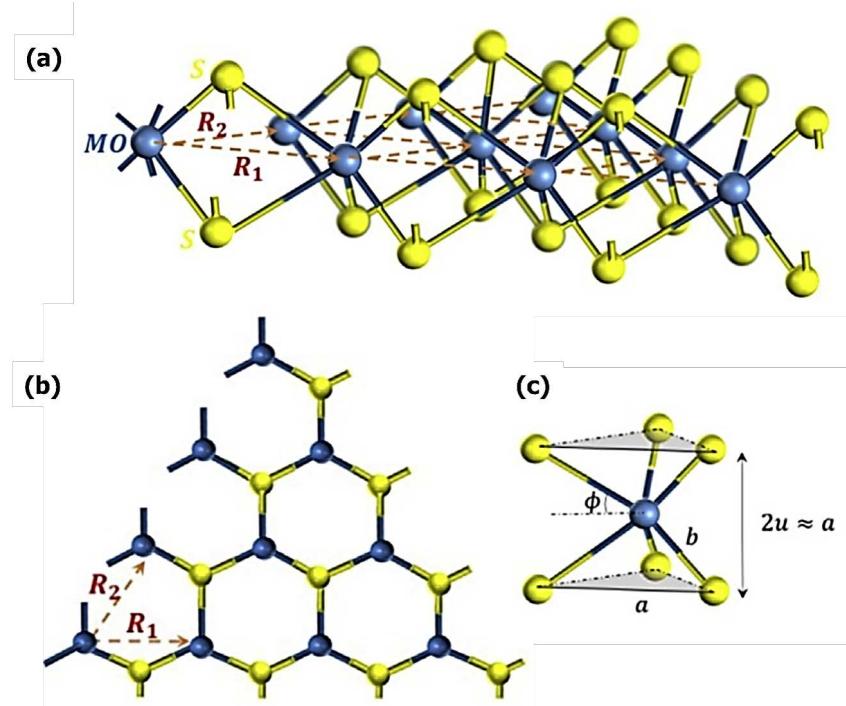
$$K_1 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}, 0 \right) \quad (2.3)$$

$$K_2 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} (0, 1, 0) \quad (2.4)$$

Portanto, a zona de Brillouin do MoS<sub>2</sub> é hexagonal e contém pontos de alta simetria:  $\Gamma = (0, 0)$ ,  $K = \left( \frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \right)$ , e  $M = \left( \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{\sqrt{3}a} \right)$ .

O MoS<sub>2</sub> formado naturalmente é encontrado geralmente na fase 2H, enquanto a disposição 1T pode ser obtida por meio da intercalação de lítio (WU *et al.*, 2022). Neste trabalho, todas as monocamadas estão organizadas na fase 2H, uma vez que foram obtidas a partir da esfoliação mecânica (veja a Seção 3.1.1) de cristais de MoS<sub>2</sub>. A fase 2H dos TMDs em *bulk* é simétrica em relação à operação de inversão. No entanto, ao se reduzir esses materiais para a monocamada, essa simetria é perdida. Especificamente, ao considerar o átomo de molibdênio como um centro de inversão, os átomos de enxofre não encontram correspondência, mapeando-se em espaços vazios, o que resulta na ausência de simetria de inversão na estrutura de monocamada.

Figura 8 – (a) representação esquemática tridimensional da monocamada de MoS<sub>2</sub>; (b) vista superior da estrutura de MoS<sub>2</sub>, com os átomos de calcogênio (S) em amarelo e os átomos de metal (Mo) em azul. Na sua vista superior, há dois átomos de S que se sobrepõem. R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> são vetores de rede primitiva de Bravais mostrados neste esquema; (c) representação detalhada da estrutura de prisma trigonal, mostrando as constantes de rede e a definição dos ângulos estruturais.



Fonte: Adaptado de (Shahriari *et al.*, 2018), p. 170.

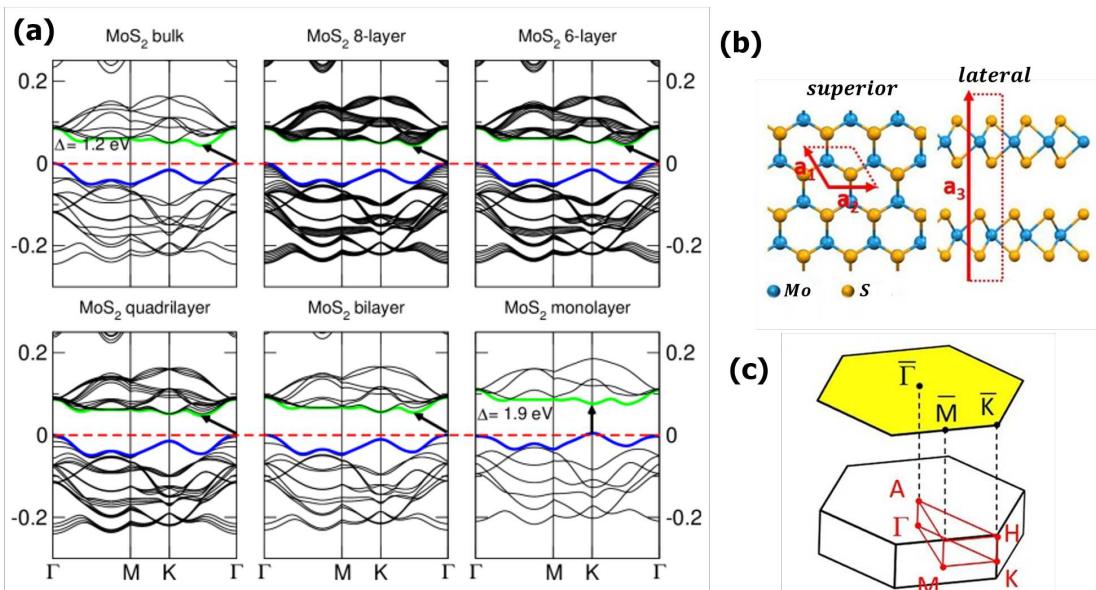
Isso dá origem a diferentes comportamentos na estrutura de bandas e nas propriedades eletrônicas dos semicondutores em *bulk* e das monocamadas, como o efeito de acoplamento vale-spin (Mak *et al.*, 2010; Kunstmann *et al.*, 2018).

### 2.3.2 Propriedades eletrônicas e ópticas

Devido à forma 2D do MoS<sub>2</sub>, a estrutura eletrônica e o *gap* de energia são fortemente afetados pelo confinamento quântico. Dessa forma, a estrutura de bandas do MoS<sub>2</sub> é um aspecto fundamental de seu comportamento eletrônico, e sua evolução de multicamadas para a monocamada revela mudanças significativas em suas propriedades. Inicialmente, no *bulk* de MoS<sub>2</sub>, a estrutura de bandas apresenta um *gap* indireto de 1,2 eV, onde a transição óptica ocorre entre o topo da banda de valência (*Valence band*) (VB) no ponto de simetria  $\Gamma$  e a base da banda de condução (*Conduction band*) (CB), posicionada entre os pontos  $\Gamma$  e  $K$ . Por outro lado, a monocamada de MoS<sub>2</sub> exibe um *gap* direto de 1,9 eV, com a transição óptica ocorrendo no ponto  $K$  (ver Figura 9(a)). Esta mudança é resultado do efeito de confinamento quântico, que ocorre

devido à redução do número de camadas, bem como do efeito de hibridização entre os orbitais dos átomos de enxofre e molibdênio. O *bulk* de MoS<sub>2</sub> tem sua banda de condução no ponto K fortemente influenciada pela interação entre camadas, enquanto a monocamada mantém os estados próximos ao ponto K quase inalterados. A transição de um semicondutor de gap indireto tridimensional para um semicondutor de gap direto bidimensional leva a uma luminescência muito mais intensa na forma bidimensional do MoS<sub>2</sub>.

Figura 9 – (a) Representação da estrutura de bandas do MoS<sub>2</sub> em diferentes formas: *bulk*, oito camadas, seis camadas, quatro camadas, duas camadas e monocamada do cristal. A linha verde indica a borda inferior da banda de condução, a linha azul representa o ponto mais alto da banda de valência, e a linha tracejada vermelha representa a energia de Fermi; (b) visualizações da estrutura atômica do 2H-MoS<sub>2</sub> em vista superior e lateral; (c) representação da primeira zona de Brillouin e sua projeção planar.

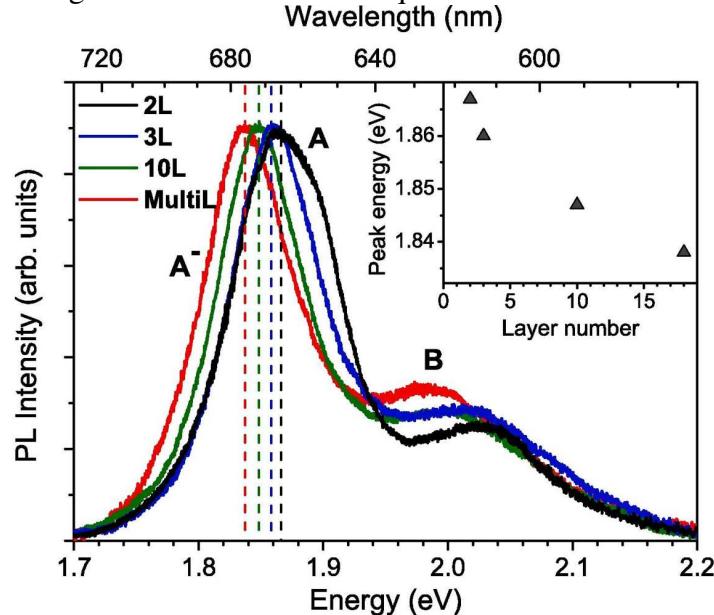


Fonte: (a) Adaptado de (Kuc *et al.*, 2011) (b) e (c) adaptado de (Liu *et al.*, 2017).

Nesse contexto, para entender tal luminescência devido às transições ópticas, estudos tanto teóricos (Cheiwchanchamnangij; Lambrecht, 2012; Ramasubramaniam, 2012) quanto experimentais (Mak *et al.*, 2010; Ross *et al.*, 2013) apontam que, em camadas finas de MoS<sub>2</sub>, as transições ópticas são predominantemente mediadas por excitons, em vez de ocorrerem diretamente entre bandas de energia. Diferentemente de transições diretas entre bandas, o importante nos excitons é que o par elétron-buraco não se comporta como partículas livres, mas sim como uma entidade ligada, com interações fortes. Esses excitons são formados pela promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, deixando um "buraco" na banda de valência, que é tratado como uma quase-partícula eletricamente positiva. Além disso, MoS<sub>2</sub> na forma esfoliada ou com uma densidade específica de cargas livres apresenta

um espectro de fotoluminescência influenciado pela presença de tríons. Os tríons são éxcitons carregados, compostos por dois elétrons e um buraco, ou um elétron e dois buracos. Essa configuração resulta em uma energia de ligação menor do que a dos éxcitons convencionais (A e B), devido à repulsão adicional entre os elétrons, que reduz a estabilidade do tríon em comparação com os éxcitons simples (Splendiani *et al.*, 2010).

Figura 10 – Espectro normalizado de fotoluminescência para diferentes camadas de MoS<sub>2</sub>. As bandas largas dos excitons A e B estão associadas ao acoplamento spin-órbita na banda de valência, enquanto a largura do trion A<sup>-</sup> indica a qualidade da amostra.



Fonte: Adaptado de (Golovynskyi *et al.*, 2020).

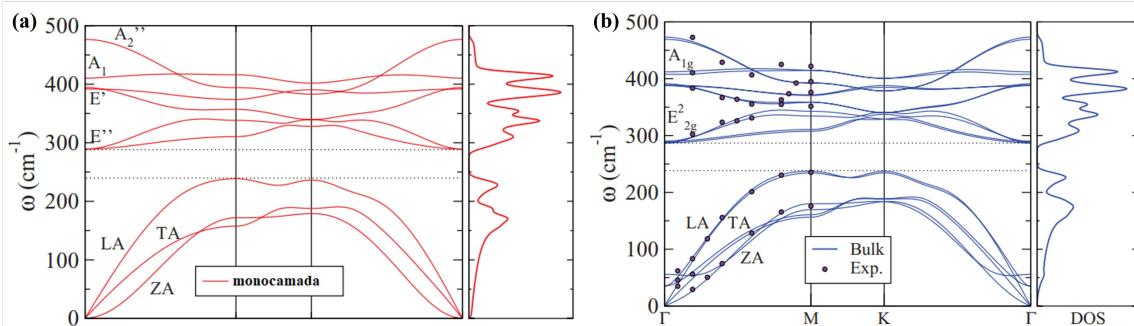
### 2.3.3 Propriedades vibracionais

Os materiais 2D apresentam modos vibracionais quantizados chamados fônons, divididos em dois tipos principais: ópticos e acústicos. Fônons ópticos ocorrem em altas frequências (faixa de THz), com os átomos vibrando em sentidos opostos sem deslocar o centro de massa da célula unitária, interagindo com a luz por meio de dipolos oscilantes. Já os fônons acústicos se propagam em frequências mais baixas, como ondas sonoras, e sua dispersão é caracterizada pela primeira derivada no ponto  $\Gamma$  (onde  $k \approx 0$ ) na primeira zona de Brillouin (Fox, 2002).

Essa compreensão dos modos vibracionais é fundamental para analisar as propriedades vibracionais específicas de materiais 2D, como o MoS<sub>2</sub>. A dispersão de fônons em uma monocamada de MoS<sub>2</sub> é uma informação fundamental para entender a relação entre a energia e o momento desses fônons. A Figura 11 ilustra a dispersão de fônons tanto para a forma em *bulk* quanto para a monocamada do MoS<sub>2</sub>. A forma em *bulk* (Figura 11(b)) possui três modos acústicos: o modo longitudinal acústico (LA) e o modo transversal acústico (TA), que vibram no plano e apresentam uma dispersão linear, além de um modo acústico fora do plano (ZA), que tem uma dependência quadrática com o vetor de onda  $q$ . Essa dependência é análoga à observada no modo ZA do grafeno, sendo uma consequência da simetria do grupo pontual (Molina-Sánchez; Wirtz, 2011). Nota-se, entretanto, na Figura 11 que à medida que o número de onda  $q$  aumenta, as ramificações acústicas e ópticas de baixa frequência tendem a se igualar. No caso da monocamada de MoS<sub>2</sub> (Figura 11(a)), a simetria é reduzida de D<sub>6h</sub> para D<sub>3h</sub>, resultando na ausência de um centro de inversão, que está presente na estrutura em *bulk*. Essa redução de simetria implica uma modificação nas denominações dos modos vibracionais, levando à diminuição do número total de ramos de fônons para nove. Embora as dispersões de fônons da monocamada e do *bulk* apresentem semelhanças gerais, os modos acústicos são ligeiramente divididos em duas ramificações. No entanto, devido à fraca interação entre camadas, essa divisão é mínima, refletindo situações semelhantes encontradas em grafite e grafeno (Ong; Bae, 2019). Uma exceção notável é a divisão dos modos acústicos em torno do ponto de simetria  $\Gamma$  (Molina-Sánchez; Wirtz, 2011).

Para uma compreensão aprofundada das vibrações da rede na estrutura do MoS<sub>2</sub>, concentraremos nossa análise no polimorfo 2H-MoS<sub>2</sub>. Nesse polimorfo em forma de *bulk*, que consiste em uma célula unitária contendo 6 átomos, encontramos um total de 18 modos de fônons, distribuídos em 3 modos acústicos e 15 modos ópticos. A aplicação das operações de

Figura 11 – Curvas de dispersão de fôons (ópticos e acústicos) e densidade de estados do MoS<sub>2</sub> na forma de *bulk* e monocamada. Ressalta-se que os pontos correspondentes aos dados experimentais foram obtidos por meio da espectroscopia de espalhamento inelástico de nêutrons.



Fonte: Adaptado de (Molina-Sánchez; Wirtz, 2011)

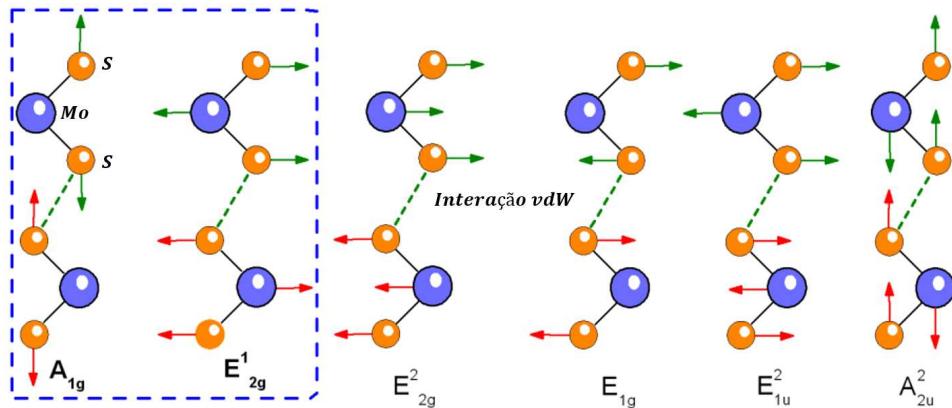
Simetria permite classificar o MoS<sub>2</sub> no grupo de ponto  $D_{6h}$ . Portanto, usando a teoria de grupos, é possível descrever os modos vibracionais deste material no centro da zona de Brillouin (ponto  $\Gamma$ ) por meio da seguinte representação irredutível (Verble; Wieting, 1970):

$$\Gamma = 2A_{2u} + 2E_{1u} + 2B_{2g} + 2E_{2g} + A_{1g} + E_{1g} + B_{1u} + E_{2u}, \quad (2.5)$$

onde os modos A e B envolvem um movimento vibracional fora do plano dos átomos e não são degenerados, enquanto as representações E, duplamente degeneradas, representam os modos vibracionais no plano.

Para identificar os modos ativos em espectroscopia Raman e Infravermelho em materiais do tipo 2H-MX<sub>2</sub>, utilizamos a tabela de caracteres do grupo pontual de simetria  $D_{6h}$ . As representações irredutíveis que se transformam como termos quadráticos ( $x^2 \pm y^2$ ,  $z^2$ ,  $xz$ ,  $yz$  e  $xy$ ) são modos Raman ativos, enquanto aquelas que se transformam linearmente ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) são modos ativos apenas no infravermelho. As demais representações irredutíveis são opticamente inativas e não são detectadas por espectroscopia Raman ou Infravermelho. Em experimentos Raman, tipicamente estamos interessados em analisar fôtons retroespalhados, ou seja, medir a luz que é dispersa de volta no sentido oposto à luz incidente. Nesta configuração experimental, o modo de vibração  $E_{2g}$ , relacionado ao movimento dos átomos calcogênios no plano atômico, é inobservável devido às regras de seleção. O modo  $E_{2g}^2$  é degenerado e só se manifesta em frequências baixas ( $< 50 \text{ cm}^{-1}$ ). Como resultado, o espectro Raman de primeira ordem do 2H-MoS<sub>2</sub> é principalmente composto por dois modos vibracionais restantes: o modo  $E_{2g}^1$ , que envolve o movimento dos átomos calcogênios e metais de transição no plano atômico em direções opostas, e o modo  $A_{1g}$ , associado ao movimento dos átomos calcogênios na direção perpendicular ao plano atômico (ver Figura 12).

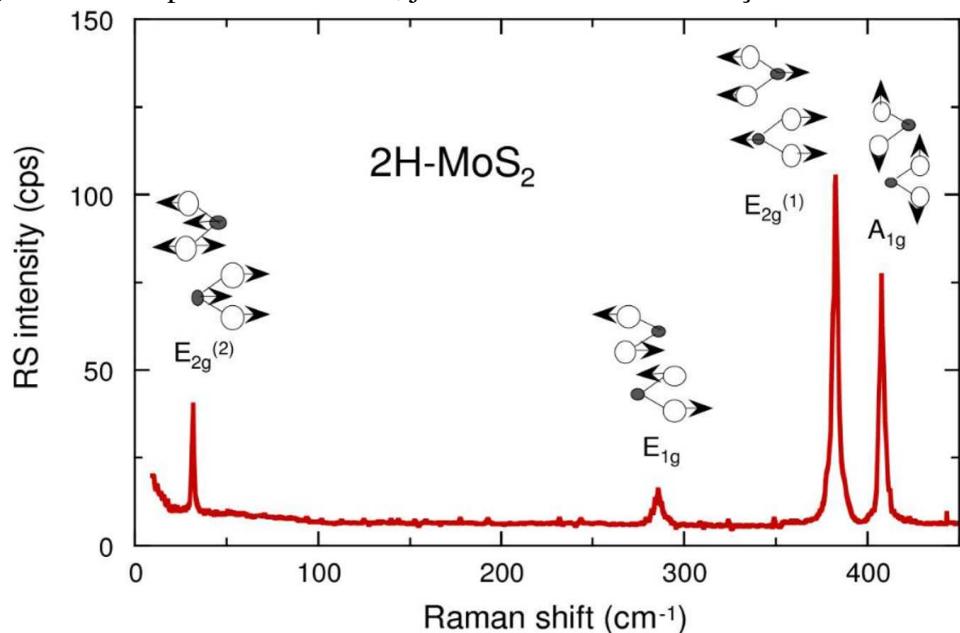
Figura 12 – Esquema mostrando os modos normais do 2H-MoS<sub>2</sub>. Os modos A<sub>1g</sub>, E<sub>1g</sub>, E<sub>2g</sub><sup>1</sup> e E<sub>2g</sub><sup>2</sup> são modos Raman ativos, enquanto A<sub>2u</sub><sup>2</sup> e E<sub>1u</sub><sup>2</sup> são modos ativos no infravermelho. Em círculos azuis, temos os átomos de molibdênio (Mo) e, em laranja, os átomos de enxofre (S). Os modos A<sub>1g</sub> e E<sub>2g</sub><sup>1</sup>, destacados por uma linha tracejada azul, são os principais modos geralmente observados nos espectros Raman.



Fonte: Adaptado de (Mitioglu, 2015)

Os modos E<sub>2g</sub><sup>1</sup> e A<sub>1g</sub> situam-se aproximadamente em 382 cm<sup>-1</sup> e 408 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. A Figura 13 exibe o espectro Raman completo do 2H-MoS<sub>2</sub> *bulk*, excitado por um comprimento de onda de 514.5 nm, no qual podemos visualizar a predominância dos dois picos principais referentes aos modos Raman ativos. Além disso, é possível observar os picos associados aos modos Raman menos significativos.

Figura 13 – Espectro de espalhamento Raman da superfície de molibdenita pura (2H-MoS<sub>2</sub> *bulk*), registrado à temperatura ambiente, juntamente com as atribuições dos modos associados.



Fonte: Adaptado de (Ramana *et al.*, 2008).

Ao reduzirmos a espessura do cristal *bulk* para uma única camada, a simetria também

é reduzida para o grupo pontual  $D_{3h}$ . Isso resulta na redução do número total de fônons na monocamada para 9. Assim, as representações irredutíveis dos modos no ponto  $\Gamma$  da zona de Brillouin são:

$$\Gamma = 2A_{2u} + 2E_{2g} + A_{1g} + E_{1g}, \quad (2.6)$$

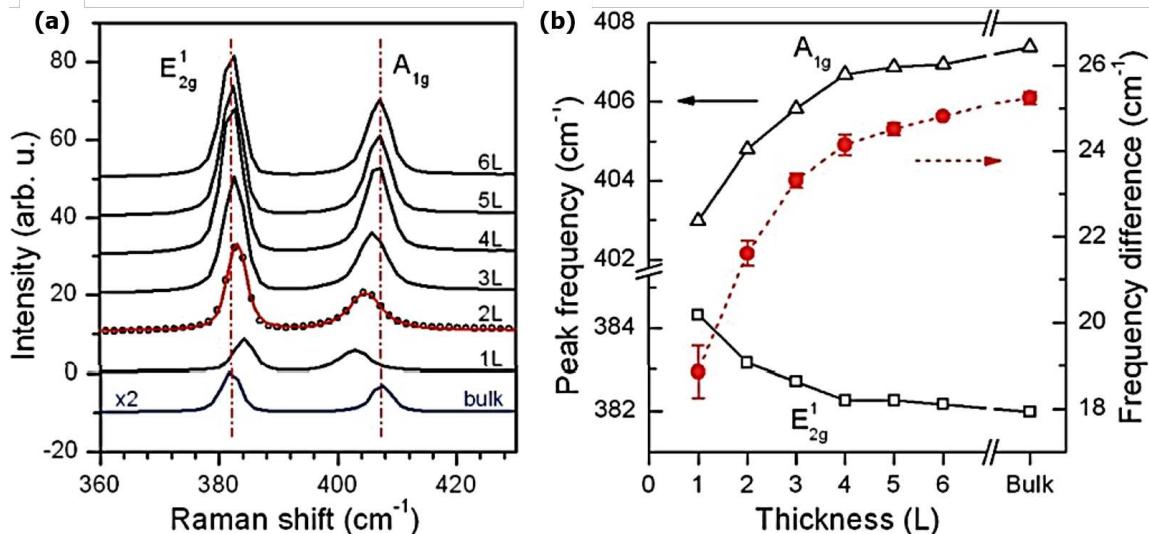
onde  $A_{2u}$  é um modo ativo no infravermelho e  $A_{1g}$ ,  $E_{1g}$  e  $2E_{2g}$  são os modos ativos no Raman.

Na configuração de retroespelhamento, o modo  $E_{1g}$  está proibido, tornando os espectros Raman em uma monocamada predominantemente governados pelos mesmos modos Raman ativos  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$ . Estudos conduzidos por autores como (Plechinger *et al.*, 2012; Lee *et al.*, 2010) indicam que a frequência desses dois modos é fortemente influenciada pelo número de camadas. Conforme o número de camadas aumenta, o modo  $A_{1g}$  tem sua frequência aumentada, enquanto o modo  $E_{2g}^1$  diminui, acompanhado por uma suavização na intensidade do pico devido ao aumento da blindagem dielétrica gerada pelas camadas adicionais (ver Figura 14(a)). Nesse sentido, a distância entre esses dois modos no espectro Raman fornece uma estimativa confiável do número de camadas do material (de forma inequívoca até 4 a 5 camadas), sendo uma separação típica de 18 a 19  $\text{cm}^{-1}$  indicativa de monocamadas de  $\text{MoS}_2$  (ver Figura 14(b)). De modo geral, para determinar o número de camadas de forma mais precisa em uma determinada amostra é necessário combinar diferentes técnicas, tais como Raman, PL e/ou Microscopia de Força Atômica (AFM).

## 2.4 Efeito dos substratos e da temperatura nas propriedades do $\text{MoS}_2$

Além dos efeitos devido à redução da dimensionalidade, é fundamental reconhecer que as propriedades ópticas e eletrônicas desses materiais são sensivelmente moduladas pelo substrato de suporte. Uma monocamada de  $\text{MoS}_2$ , com sua espessura extremamente reduzida, se ajusta facilmente à superfície do substrato, resultando em tensões superficiais que provocam deslocamentos sutis dos átomos na rede. Esses deslocamentos, por sua vez, geram modificações no campo elétrico local, impactando os níveis de energia nas bandas. Devido ao contato direto da maioria dos átomos do cristal com o substrato, as monocamadas são significativamente sensíveis às irregularidades da superfície e a acúmulos de cargas na interface (Bao *et al.*, 2013; Drüppel *et al.*, 2017). Nessa lógica, estudos recentes destacam que a rugosidade, a constante dielétrica, impurezas e defeitos no substrato podem ser eficazmente empregados para

Figura 14 – (a) Espectros Raman para MoS<sub>2</sub> com poucas camadas e multicamadas, evidenciando as frequências características E<sub>2g</sub><sup>1</sup> e A<sub>1g</sub>, em que a linha sólida para o espectro 2L é um ajuste de duas Voigt (círculos para 2L, linhas sólidas para o restante); (b) dependência com a espessura da camada para a diferença de frequência dos principais modos Raman de MoS<sub>2</sub>.



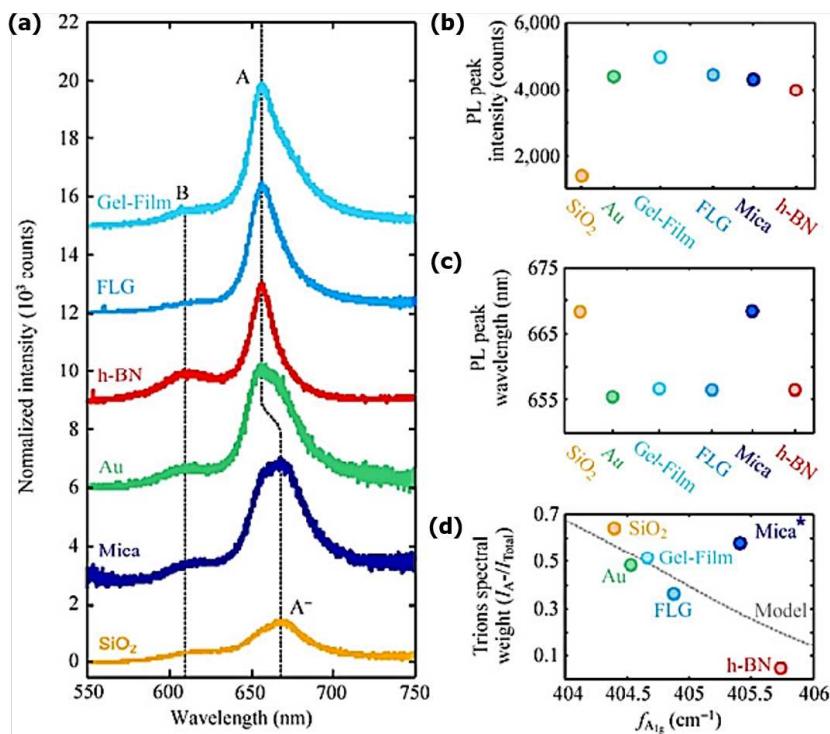
Fonte: Adaptado de (Lee *et al.*, 2010).

modular as propriedades de semicondutores 2D (Li *et al.*, 2016; Chamlagain, 2016). A constante dielétrica, em particular, é um dos aspectos mais relevantes para as propriedades ópticas dos semicondutores, influenciando diretamente a interação entre o material e a radiação eletromagnética.

À vista disso, (Buscema *et al.*, 2014) e colaboradores estudaram quantitativamente a emissão Raman e fotoluminescência do MoS<sub>2</sub> de camada única em substratos dielétricos (SiO<sub>2</sub>, nitreto de boro hexagonal, mica e o dielétrico polimérico Gel-Film ®) e condutores (Au e poucas camadas grafeno). Os autores relataram que a transferência de cargas induzida pelo substrato exerce uma forte influência sobre a emissão Raman e fotoluminescência de monocamadas de MoS<sub>2</sub>, pois modifica os estados excitônicos, resultando em uma maior ocorrência de tríons. No espectro da PL (Figura 15(a)), o comprimento de onda e a intensidade dos picos de emissão dependem do substrato. Os picos A (655 nm) e B (630 nm) correspondem aos excitons neutros, enquanto o pico A- (670 nm) está relacionado à emissão do tríon X-. A relação entre excitons e tríons determina o perfil geral de emissão e está ligada ao nível de dopagem do MoS<sub>2</sub>. No caso do substrato SiO<sub>2</sub>, a PL é dominada pelos tríons X-, indicando uma dopagem tipo n devido ao substrato (Figura 15(a)). Já os resultados da espectroscopia Raman, relatados na Figura 16, observa-se que o modo de vibração A<sub>1g</sub> é afetado pelo nível de dopagem, enquanto o pico E<sub>2g</sub><sup>1</sup> permanece relativamente inalterado. As alterações nos picos podem ser atribuídas tanto à dopagem induzida pelo substrato, que afeta a densidade eletrônica no MoS<sub>2</sub>, quanto às variações

nas forças de interação dipolar entre o MoS<sub>2</sub> e diferentes substratos.

Figura 15 – Efeito do substrato na fotoluminescência de monocamadas de MoS<sub>2</sub>. (a) Espectros de fotoluminescência em diferentes substratos, com as linhas tracejadas indicando a posição dos picos de emissão relacionados às transições excitônicas A (neutra) e A<sup>-</sup> (carregada) e à transição excitônica B; (b) intensidade máxima de fotoluminescência em relação à frequência do modo A<sub>1g</sub> para diferentes substratos; (c) comprimento de onda do pico de emissão de fotoluminescência em relação à frequência do modo A<sub>1g</sub> para diferentes substratos; (d) peso espectral dos tríons em relação à frequência do modo A<sub>1g</sub> do MoS<sub>2</sub> para diferentes substratos.

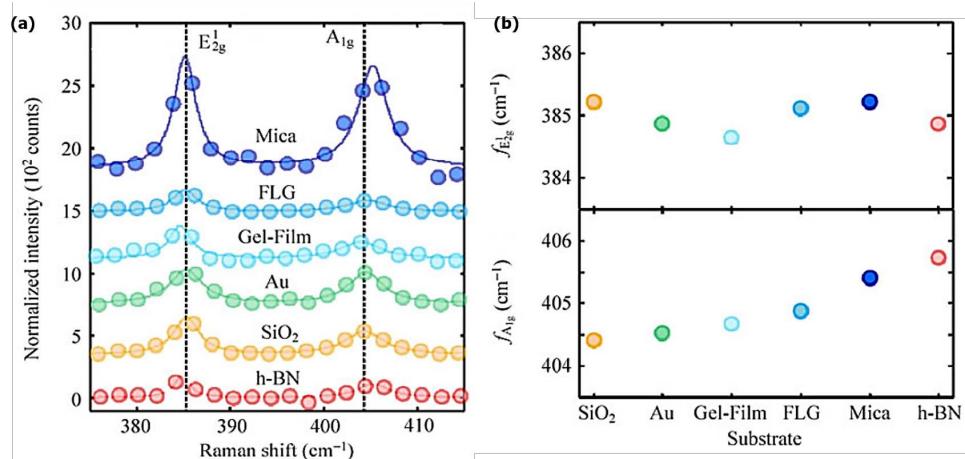


Fonte: Adaptado de (BUSCEMA *et al.*, 2014).

Em concordância, (Klein *et al.*, 2019) e colaboradores, por meio de um estudo comparativo entre o MoS<sub>2</sub> em SiO<sub>2</sub> e o nitreto de Boro hexagonal (*Hexagonal Boron Nitride*) (h-BN) usando Espectroscopia de Varredura por Tunelamento (STS), revelaram que o *band gap* aparente do MoS<sub>2</sub> em SiO<sub>2</sub> é consideravelmente menor em comparação com o MoS<sub>2</sub> em hBN. Os autores atribuíram essa discrepância a uma quantidade significativa de estados da cauda da banda próxima à borda da banda de condução do MoS<sub>2</sub> quando suportado por SiO<sub>2</sub>. A presença desses estados afeta a densidade local de estados nas medições de STS e pode estar associada a um pico de fotoluminescência deslocado para o vermelho e a uma densidade mais alta de portadores de carga, que são fortemente reduzidos ou até ausentes quando se utilizam substratos hBN de alta qualidade.

Além dos efeitos dos substratos, é crucial destacar a influência da temperatura nas propriedades ópticas-térmicas dos materiais. A pesquisa sobre as propriedades ópticas do MoS<sub>2</sub>

Figura 16 – Efeito do substrato nos modos Raman da monocamada de MoS<sub>2</sub>. (a) espectros Raman normalizados pelo sinal da monocamada de MoS<sub>2</sub> em mica, FLG, Gel-Film, Au, SiO<sub>2</sub> e h-BN (deslocados verticalmente para clareza). Os pontos representam os dados experimentais; as linhas sólidas são ajustes lorentzianos. As linhas tracejadas correspondem às frequências dos modos Raman E<sub>2g</sub><sup>1</sup> e A<sub>1g</sub> em SiO<sub>2</sub>. (b) frequências do modo Raman E<sub>2g</sub><sup>1</sup> e (c) A<sub>1g</sub> em função do material do substrato.



Fonte: Adaptado de (BUSCEMA *et al.*, 2014).

de camada única (ML) abrange tanto abordagens teóricas quanto experimentais. (Molina-Sánchez *et al.*, 2016) conduziram os primeiros cálculos teóricos, identificando variações distintas nas larguras de linha não radiativas dos excitons ligados (picos A e B) e ressonantes (pico C) à medida que a temperatura aumenta, atribuindo o alargamento heterogêneo dos espectros de absorção a mecanismos de espalhamento elétron-fônon. Já a pesquisa experimental de (Golovynskyi *et al.*, 2020) em amostras de poucas camadas destacou um deslocamento para o vermelho na PL à temperatura ambiente, controlado pela espectroscopia μ-Raman e associado ao estreitamento da lacuna da banda proibida, resultando em intensidade reduzida devido à recombinação não radiativa termicamente ativada, resultado do aumento da interação elétron-fônon.

Além disso, estudos anteriores conduzidos por (Li *et al.*, 2018; Hu *et al.*, 2018; Christopher *et al.*, 2017) reforçam essas conclusões, destacando que o impacto da temperatura não se limita à redução da intensidade total da PL em poucas camadas de MoS<sub>2</sub>. Esses estudos também indicam a influência significativa da temperatura na expansão térmica da constante de rede e no amortecimento térmico. A análise de (Christopher *et al.*, 2017) acrescenta complexidade ao fenômeno, ao revelar a dependência crítica do comprimento da cauda de baixa energia do tríon em relação às massas efetivas do elétron e do buraco, bem como ao tamanho efetivo do tríon. Adicionalmente, (Tongay *et al.*, 2012) estenderam essas pesquisas para poucas camadas de MoSe<sub>2</sub>, observando um notável aumento na fotoluminescência com o aumento da

temperatura. Essas descobertas enfatizam a importância de considerar cuidadosamente os efeitos térmicos para compreender as propriedades ópticas.

Conforme discutido nas Subseções 2.3.2 e 2.3.3, as propriedades eletrônicas dos materiais 2D, como o MoS<sub>2</sub>, são altamente sensíveis ao número de camadas, enquanto as propriedades vibracionais apresentam variação mais sutil com a espessura. Isso ocorre porque, enquanto as transições eletrônicas e a estrutura de bandas são fortemente influenciadas pela interação entre as camadas, as frequências dos modos vibracionais permanecem quase inalteradas com a mudança no número de camadas (Mak *et al.*, 2010). Estudos indicam que o MoS<sub>2</sub>-2L (bicamada), embora apresente uma estrutura eletrônica diferente da monocamada devido ao acoplamento intercamadas e ao aumento da massa efetiva dos portadores de carga, preserva quase toda a estrutura vibracional característica da monocamada, com pequenas modificações associadas à alteração de simetria e ao aumento do acoplamento entre as camadas (Mak *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2013; Castellanos-Gomez *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2016). A bicamada de MoS<sub>2</sub> oferece uma oportunidade única para estudar a transição entre monocamada e materiais mais espessos, especialmente no contexto vibracional, pois suas propriedades estruturais, como os modos de vibração, são menos sensíveis à variação de espessura do que as eletrônicas (Kuc *et al.*, 2011; Lee *et al.*, 2010). Assim, optar pelo MoS<sub>2</sub>-2L permite, dentre outras possibilidades, entender melhor os efeitos da interação entre camadas no comportamento vibracional, sem as complicações associadas às mudanças nas propriedades eletrônicas observadas em materiais mais espessos.

Dessa forma, esta dissertação concentra-se na análise opto-térmica da heteroestrutura gipsita@MoS<sub>2</sub>-2L, com o objetivo de entender o impacto da gipsita como substrato nas propriedades ópticas e eletrônicas do MoS<sub>2</sub>, comparado ao substrato de SiO<sub>2</sub>. A investigação detalhada dos efeitos do substrato e das variações de temperatura busca ampliar nossa compreensão sobre o comportamento do MoS<sub>2</sub> sob diferentes condições, avaliando o potencial da gipsita como uma alternativa viável para futuras aplicações em dispositivos optoeletrônicos e nanotecnológicos. Na próxima subseção, exploraremos as características da gipsita, suas propriedades estruturais e as vantagens de utilizá-la como substrato para materiais bidimensionais, especialmente para a bicamada de MoS<sub>2</sub>.

## 2.5 Introdução à Gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

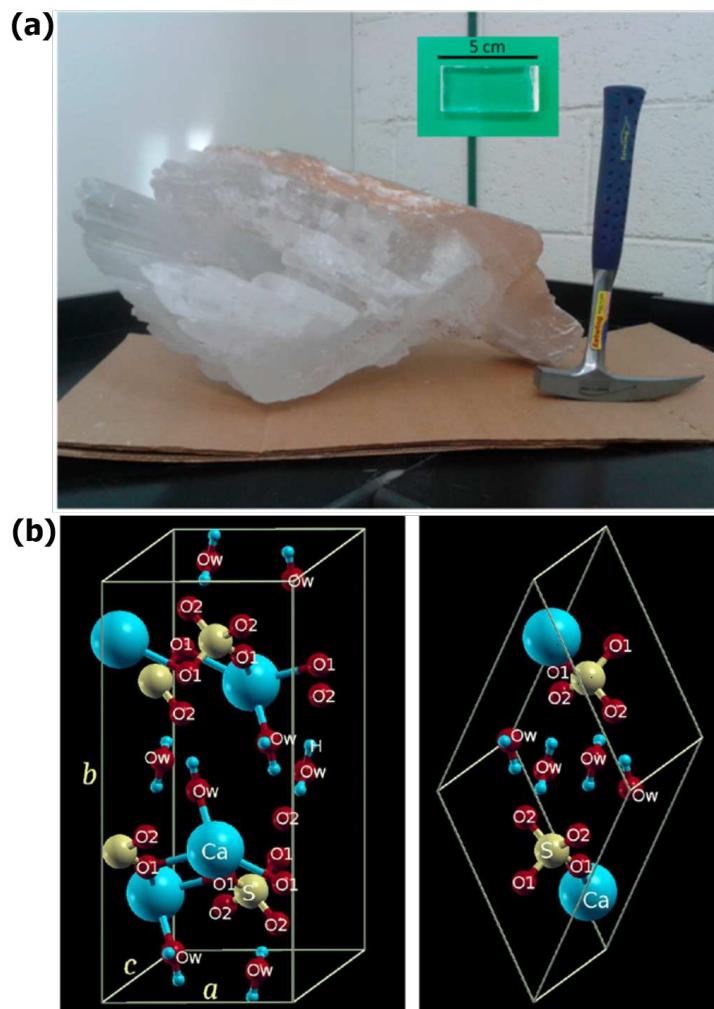
A gipsita (*gypsum*) é um mineral encontrado na natureza como um material não condutor (Louie *et al.*, 2012), composto por sulfato de cálcio e água, com a fórmula química  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Sua estrutura é altamente cristalina e estável, com uma organização interna bem ordenada dos átomos e pertencente ao sistema monoclinico, frequentemente associada ao grupo espacial  $\text{C}12/c1$  (Škundrić *et al.*, 2023; Jong; Bouman, 1939). A água de cristalização é uma parte essencial dessa estrutura, com hidrogênio (H) presente em duas posições distintas em relação ao tetraedro  $\text{SO}_4$ . A estrutura da gipsita pode ser descrita como consistindo de duas camadas. A primeira camada inclui tetraedros  $\text{SO}_4$ , que são poliedros que compartilham seis átomos de oxigênio (O) com íons de cálcio (Ca). Esses íons de cálcio são também ligados a moléculas de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), com dois átomos de oxigênio sendo compartilhados entre essas moléculas de água e os íons de cálcio. Na Figura 17(a), é exibida uma imagem do cristal de gipsita, enquanto na Figura 17(b), é apresentada a representação de sua estrutura cristalina, destacando suas características através de uma rede de Bravais<sup>1</sup>

A organização estrutural confere à gipsita suas propriedades distintivas e sua estabilidade, tornando-a um mineral amplamente utilizado em diversas áreas da ciência e da indústria, como geologia (Azam, 2007), materiais de engenharia para construção (Tesárek *et al.*, 2007) e engenharia geotécnica (James; Lupton, 1978). Além disso, outro fator importante é que a gipsita é um material em camadas, portanto, exfoliável (Teng *et al.*, 2011). Outros autores (Simon; Bienfait, 1965) complementam que a estrutura em camadas da gipsita se deve à estabilidade das ligações químicas entre a água de cristalização ( $\text{H} - \text{O}_w - \text{H}$ , onde  $\text{O}_w$  indica o oxigênio da molécula de água) e os íons cálcio ( $\text{O}_w - \text{Ca}$ ), além das interações entre  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{CaSO}_4$ , que ocorrem a uma curta distância de 2,38 Å. Essa organização evita efeitos dipolares significativos, permitindo a extração experimental de monocamadas desse mineral.

Nesta dissertação, investigamos amostras de gipsita obtidas do professor Bernardo Neves da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). O estudo realizado por (Alhazmi, 2020), que utilizou amostras semelhantes às deste estudo, abordou uma análise Raman extensiva do sistema de gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), incluindo desde amostras volumosas até camadas atomicamente finas. Os resultados demonstram que os cristais de gipsita em nanoscala mantêm

<sup>1</sup> Uma rede de Bravais é uma disposição infinita de pontos no espaço, organizada de forma que cada ponto tem um ambiente idêntico ao de qualquer outro, independentemente da perspectiva. Em três dimensões, essa rede é formada por pontos descritos pela equação  $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ , onde  $\vec{a}_i$  (com  $i = 1, 2, 3$ ) são vetores primitivos que definem a estrutura da rede (Ashcroft; Mermin, 1976; Kittel, 1967).

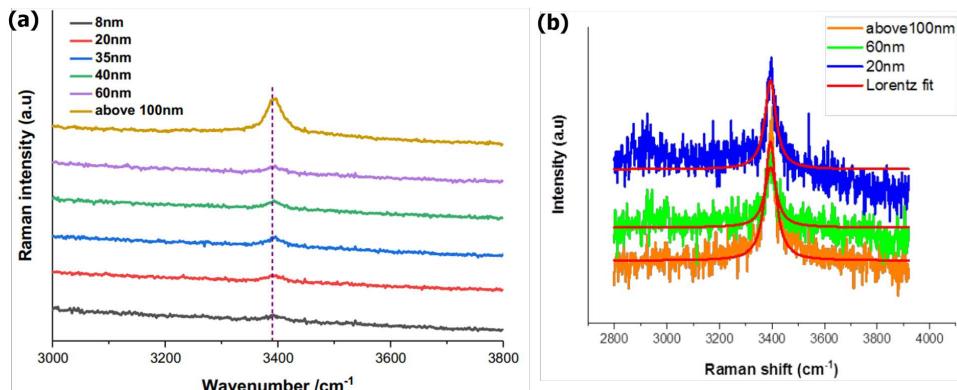
Figura 17 – (a) Cristal de gipsita, com uma amostra obtida por corte ao longo do plano de clivagem do cristal destacada na caixa verde; (b) estrutura cristalina da gipsita representada por uma rede de Bravais monocíclica centrada, com destaque para as células unitárias convencionais  $a$  e primitivas  $b$ . A célula unitária convencional é duas vezes maior que a célula primitiva. As constantes de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  para a gipsita são 5.63, 15.15 e 6.23, respectivamente. Na estrutura, três átomos de oxigênio inequivalentes são identificados como O1, O2 e Ow. O oxigênio Ow está associado à água, enquanto os oxigênios O1 e O2 estão ligados ao cálcio e à água do sulfato, respectivamente.



Fonte: (a) Adaptado de (Carreno-Marquez *et al.*, 2018) e (b) adaptado de (Li; Lee, 2018).

sua estabilidade à temperatura ambiente (300 K), mesmo quando a quantidade de moléculas de água diminui devido à esfoliação mecânica. Essa observação foi atribuída à possível presença de camadas estruturais de água incorporadas na matriz da gipsita. A integridade da estrutura cristalina é evidenciada na Figura 18, em que a técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para detectar a presença de água na estrutura. A Figura 18(a) mostra as medidas de espalhamento Raman associadas ao modo vibracional da água em função da espessura da gipsita. A Figura 18(b) exibe as curvas Lorentzianas ajustadas, confirmando a localização dos picos nas monocamadas selecionadas.

Figura 18 – (a) Representação da invariabilidade na posição do pico do modo de estiramento das moléculas de água em uma faixa de espessuras de camadas, variando de 8 nm a  $> 100$  nm, o que sugere a estabilidade da estrutura cristalina;(b) bandas Raman associadas ao modo de estiramento O-H em camadas de gipsita com espessuras de 20 nm, 60 nm e  $> 100$  nm.

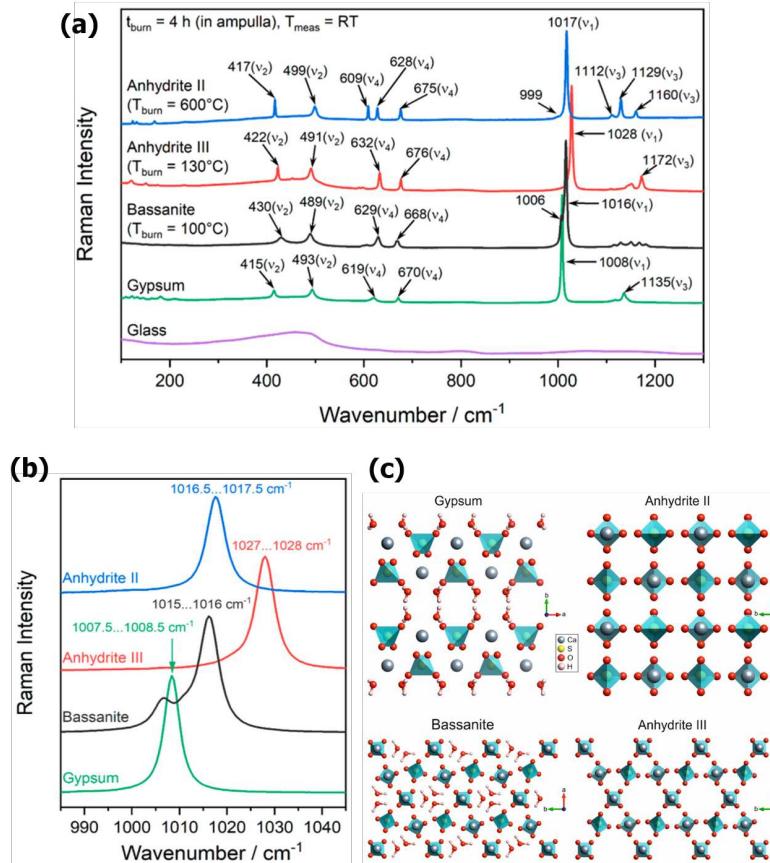


Fonte: Adaptado de (ALHAZMI, 2020).

A gipsita possui outro caráter importante: suas transições de fase. Quando aquecida, esse mineral passa por diferentes transições de fase devido à perda de moléculas de água confinadas em sua estrutura (ver Figura 19(c)). Conforme relatado por (Schmid *et al.*, 2020) e colaboradores, ao atingir temperaturas superiores a 95 °C, ocorre a parcial sublimação da água, resultando na transformação da gipsita em vários sub-hemi-hidratos, culminando em um mineral mais estável, a bassanita. Este último, por sua vez, pode se transformar na anidrita, que possui três estruturas distintas. A sequência térmica desses minerais demonstra um aumento progressivo da estabilidade, seguindo a ordem: gipsita  $\rightarrow$  bassanita  $\rightarrow$   $\gamma$ -anidrita  $\rightarrow$   $\beta$ -anidrita  $\rightarrow$   $\alpha$ -anidrita. As bandas Raman dessas fases, incluindo a gipsita, são apresentadas na Figura 19(a), já na Figura 19(b) temos o recorte da banda principal de cada fase do sistema  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Essas bandas estão distribuídas nas seguintes faixas: 110-211  $\text{cm}^{-1}$  para os fônonos da rede cristalina (modos externos), 415-1135  $\text{cm}^{-1}$  para os modos dos íons sulfato (modos internos) e 3404-3493  $\text{cm}^{-1}$  para os modos de estiramento da água cristalina (Schmid *et al.*, 2020; Prieto-Taboada *et al.*, 2014)

A gipsita tem recebido crescente atenção na literatura nos últimos anos a fim de estudar sua estrutura de superfície com a água, especialmente para entender melhor suas transições de fase (Santos *et al.*, 2018; Anbalagan *et al.*, 2009; López-Buendía *et al.*, 2020). No estudo de (Prieto-Taboada *et al.*, 2014), investigou-se a estabilidade da gipsita sob radiação a laser intensa (785 nm, com 33 mW e 255 mW de potência por 15 minutos na superfície da amostra), no qual este mineral permaneceu estável, sem alterações significativas na posição ou largura da principal banda Raman. Além disso, (Alhazmi, 2020) utilizaram amostras de

Figura 19 – (a) Espectro Raman das quatro fases do sistema  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; (b) recorte mostrando os modos vibracionais mais proeminentes e suas faixas típicas de números de onda; (c) estruturas cristalinas das quatro fases principais do sistema  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , que são estáveis em temperatura ambiente.



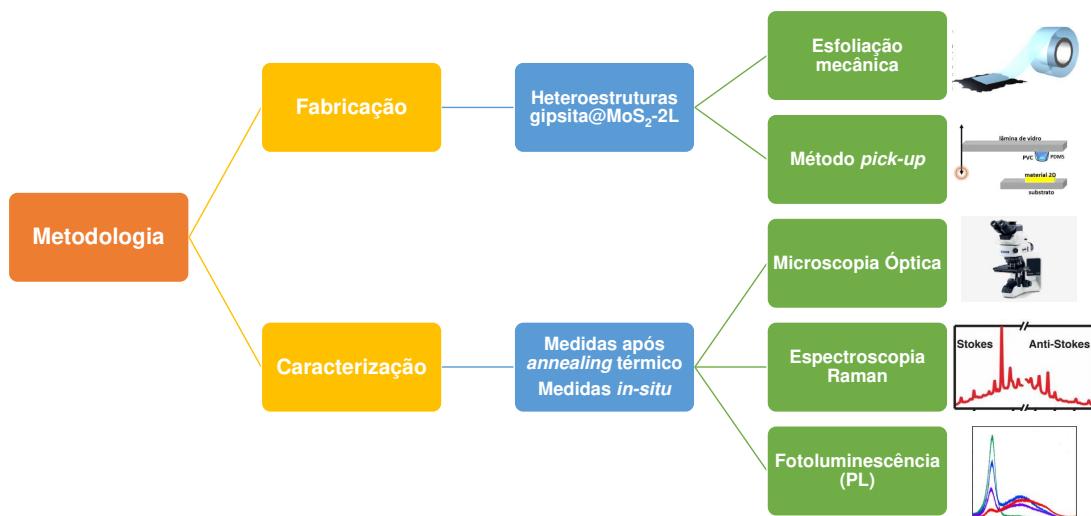
Fonte: Adaptado de (Schmid *et al.*, 2020).

gipsita com diferentes espessuras para criar dispositivos e realizaram medições da constante dielétrica da água ( $\epsilon \approx 12 \pm 1$ ) confinada da gipsita, revelando sua moderada polarização e significativa interação com campos elétricos externos. Apesar desses avanços, investigações em escala nanométrica permanecem escassas, especialmente com técnicas sensíveis voltadas à caracterização de heteroestruturas. À vista disso, neste trabalho investigamos o uso da gipsita como substrato hidratado para a bicamada de  $\text{MoS}_2$  em heteroestruturas de van der Waals (conforme discutido na Seção 2.2). A seguir, apresentamos os procedimentos metodológicos adotados para a fabricação e caracterização das amostras, visando compreender como o substrato influencia as propriedades ópticas e eletrônicas do  $\text{MoS}_2$ .

### 3 TÉCNICAS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Nesta seção do trabalho, dividimos nosso foco em duas subseções distintas. A primeira delas tem como objetivo a apresentação das amostras de heteroestruturas de van der Waals utilizadas neste estudo, abrangendo os procedimentos experimentais empregados em sua preparação para subsequente caracterização via espectroscopia óptica. A segunda subseção concentra-se no aprofundamento teórico das técnicas de caracterização utilizadas para investigar as propriedades óptica-térmicas das amostras produzidas. Essas etapas estão summarizadas na Figura 20.

Figura 20 – Fluxograma das principais etapas da metodologia deste trabalho, abrangendo desde a fabricação até a caracterização das amostras.



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 3.1 Preparação das amostras

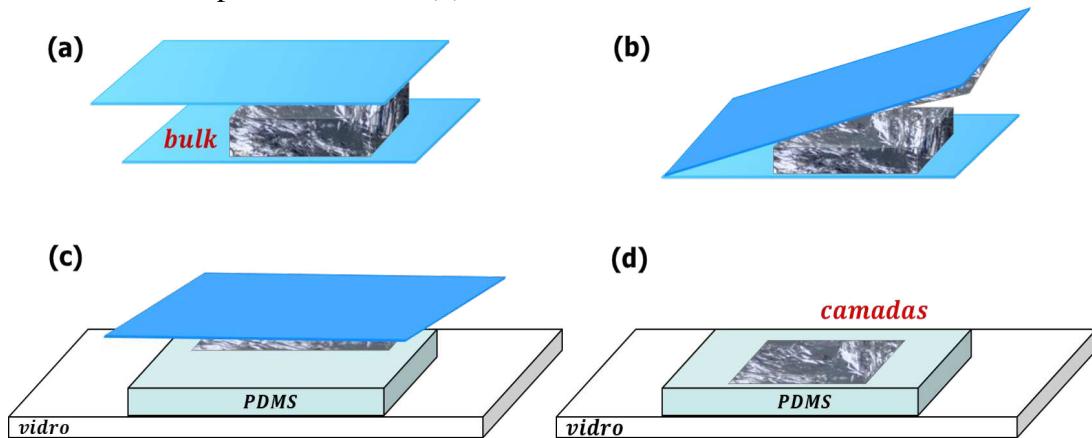
##### 3.1.1 Esfoliação micromecânica e obtenção de materiais 2D

Na literatura, diversas técnicas são comumente empregadas para a obtenção de monocamadas de materiais bidimensionais. Entre elas, destacam-se a esfoliação química e mecânica, o método de crescimento por deposição química de vapor (CVD), a evaporação a laser, a decomposição térmica, o método de coprecipitação, o método sol-gel, entre outras abordagens (Kolahalam *et al.*, 2019). Embora haja uma ampla variedade de técnicas disponíveis, aqui

neste trabalho empregamos a esfoliação mecânica para obter as poucas camadas dos cristais na forma de *bulk*, a mesma técnica que foi utilizada por (Novoselov *et al.*, 2005) para obter monocamadas de grafeno pela primeira vez.

A esfoliação mecânica é a técnica mais comum e econômica para a obtenção de materiais 2D, podendo ser realizada à temperatura ambiente. Conforme ilustrado na Figura 21, o processo envolve a esfoliação do material *bulk* de alta pureza utilizando uma fita adesiva, sendo a fita adesiva azul (*Blue Medium Tack, Semiconductor Equipment Corp.*) empregada para esse fim. A fita adesiva é então colada em um substrato, e o processo é repetido várias vezes para obter materiais cada vez mais finos, até mesmo alcançando uma única camada a tômica. Isso é possível devido à natureza das ligações de Van der Waals, que são essencialmente ligações fracas entre as camadas (Zhang *et al.*, 2022). Para o grafeno, o processo de esfoliação requer múltiplas aplicações da fita adesiva para obter monocamadas, enquanto para o MoS<sub>2</sub>, poucas esfoliações são necessárias. Na transferência, a fita adesiva é pressionada contra o substrato com uma pinça de plástico para assegurar que a amostra de interesse adira corretamente. A Figura 22 esquematiza o processo de esfoliação, destacando as diferenças de contraste da fita adesiva para o MoS<sub>2</sub> e gipsita. Ressalta-se, também, que nenhum calor foi aplicado durante o processo de esfoliação, principalmente para evitar a dessorção da água da gipsita.

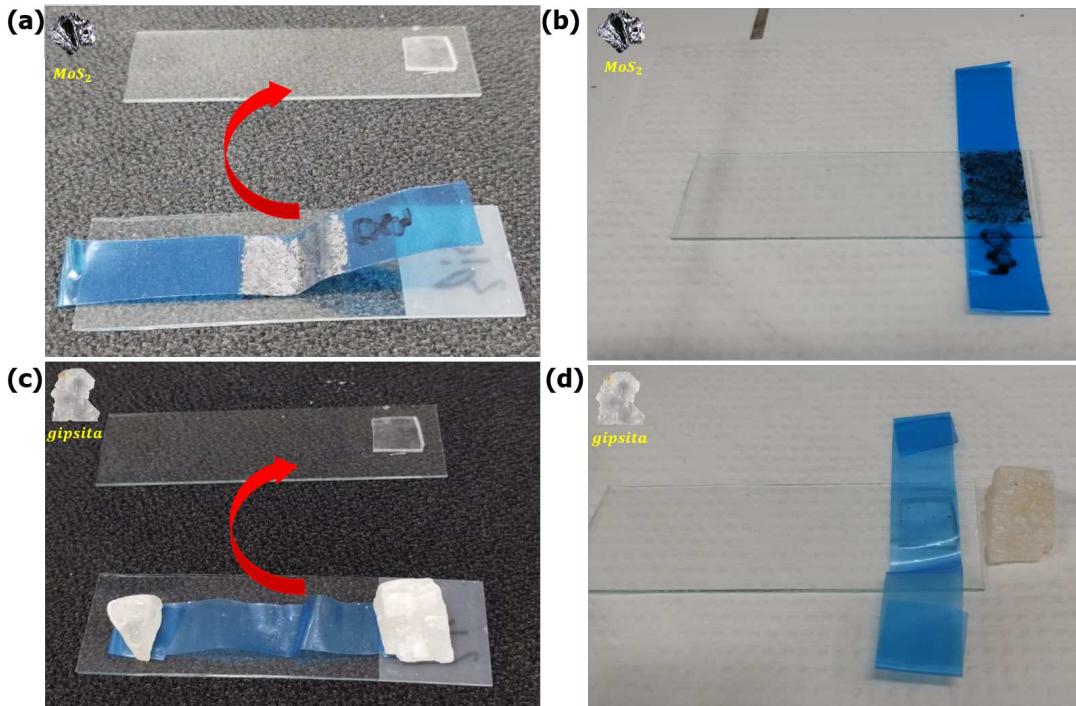
Figura 21 – Esquema de esfoliação micromecânica, adaptado de (Novoselov *et al.*, 2005): Abre-se e fecha-se a fita adesiva, contendo cristais do material 2D, várias vezes (a, b). A fita é pressionada contra o substrato (c) e, em seguida, removida, resultando na transferência direta dos flocos do cristal para o substrato (d).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A escolha da fita adesiva e do substrato vai depender da natureza dos materiais 2D. Devido às limitações do silício como substrato para os TMDs utilizados neste trabalho, como o baixo rendimento em obter amostras de monocamadas de grandes áreas, usamos o

Figura 22 – Processo de esfoliação mecânica evidenciando as diferenças de contrastes na fita adesiva para o  $\text{MoS}_2$  e gipsita. Amostras foram produzidas no Departamento de Física da UFC.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Polidimetilsiloxano (PDMS) como substrato. O PDMS é um polímero orgânico à base de silício, de fabricação simples e barata, com boa estabilidade térmica e oxidativa, transparência óptica e biocompatibilidade. Além disso, o PDMS exibe viscoelasticidade, com comportamento semelhante a um líquido viscoso, como mel, em altas temperaturas, e a um sólido elástico, como borracha, em baixas temperaturas (Bianchi, 2002; Xia; Whitesides, 1998). Essa viscoelasticidade foi importante para permitir a aderência do material esfoliado.

Neste trabalho, utilizamos cristais naturais de  $\text{MoS}_2$ , de origem italiana e fornecidos pelo colaborador Dr. Andreij Gadelha, que foram adquiridos através de Klaus Krambrock. O elastômero PDMS utilizado foi o Sylgard™ 184, produzido pela *Dow Corning*. A esfoliação das amostras e a preparação do substrato de PDMS foram conduzidas no Laboratório de Materiais Funcionais Avançados (LAMFA) da UFC. Para o substrato de PDMS, a mistura de prepolímero e agente de cura foi preparada na proporção de 10:1, conforme recomendação do fabricante.

Após a completa homogeneização dos componentes, o PDMS foi submetido a um processo de cura. Durante os testes, constatou-se que o tempo de cura do PDMS diminui consideravelmente a temperaturas elevadas (usamos uma *hot-plate*). Conforme apontado por (HUM, 2006), quimicamente o PDMS cura formando ligações  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$  entre si. Com o aumento da temperatura, as ligações formam-se mais rapidamente, o que, por sua vez, diminui

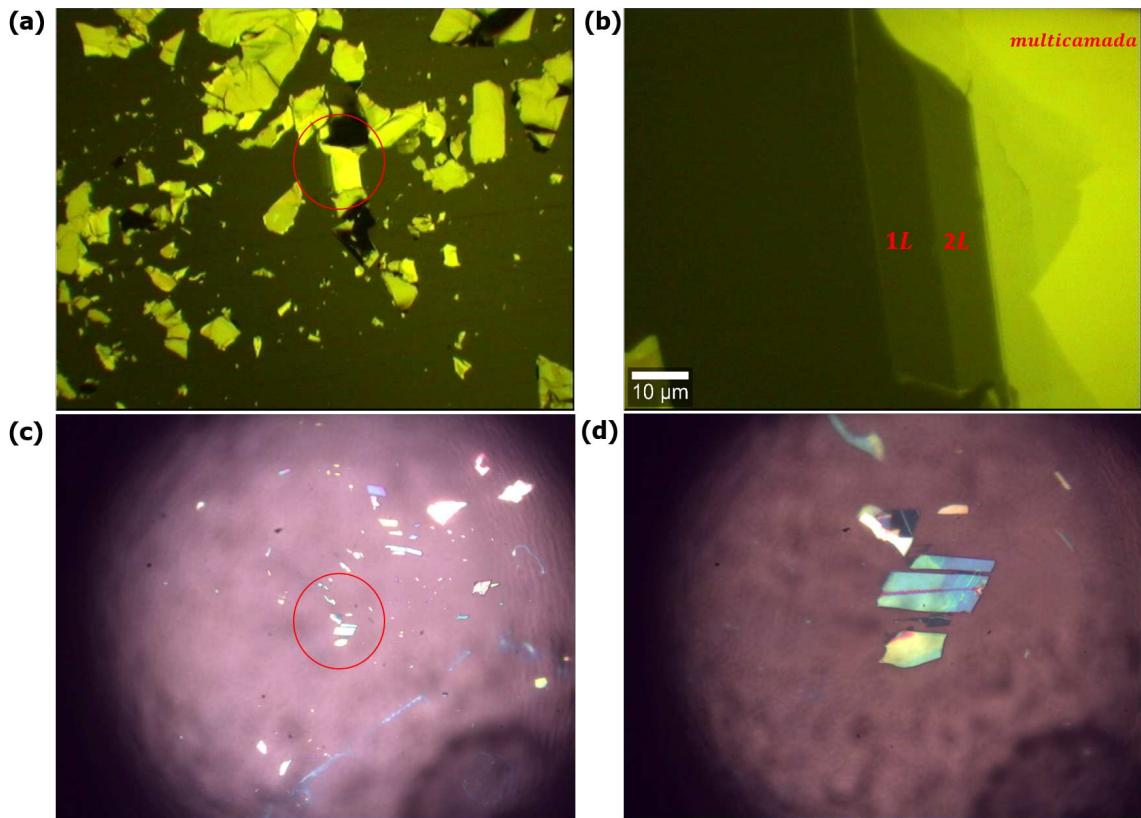
o tempo de cura. No entanto, observou-se que temperaturas mais elevadas produziam uma diminuição na resistência mecânica do polímero, afetando a viscoelasticidade do material. Por outro lado, o PDMS também cura à temperatura ambiente, cerca de 25 °C, em aproximadamente 48 horas, e isso apresentou uma vantagem significativa para o propósito deste estudo. O PDMS curado à temperatura ambiente conservou suas propriedades mecânicas, incluindo o módulo de elasticidade e a tensão de ruptura, que foram essenciais para o sucesso do processo de esfoliação mecânica. Essas propriedades mecânicas adequadas permitiram que a fita adesiva, usada durante o processo de esfoliação mecânica, aderisse facilmente ao PDMS, facilitando a deposição controlada das monocamadas de materiais 2D.

Por fim, uma vez terminada a esfoliação e transferência a seco no PDMS, as amostras foram colocadas em uma lâmina de vidro para serem submetidas ao processo de mapeamento utilizando um microscópio óptico do Laboratório de Materiais 2D. A variação na intensidade da luz, devida à diferença no caminho óptico entre áreas com e sem o material 2D, possibilitou a identificação de materiais 2D, independentemente de sua composição ou do número de camadas presentes na amostra. Essa variação na intensidade de luz ocorre devido a fenômenos ópticos, como interferência e reflexão. Quando a luz incide na amostra, parte dela é refletida na interface entre as camadas de material 2D e o substrato, e parte dela é transmitida para as camadas mais profundas. Quando há mudanças na espessura das camadas (por exemplo, de monocamada para bicamada), isso altera o caminho óptico e interfere na fase das ondas de luz (Blake *et al.*, 2007).

Essas interferências ópticas resultam em regiões de maior ou menor intensidade luminosa, criando padrões de contraste visíveis no microscópio. Monocamadas podem apresentar um padrão de interferência específico, enquanto bicamadas e tricamadas exibirão variações distintas na intensidade da luz. Embora tenhamos empregado esse método para uma caracterização preliminar do número de camadas nas amostras, a confirmação mais precisa e detalhada necessitou do uso da Microscopia de Força Atômica (AFM) e medidas Raman, pois estas fornecem dados complementares sobre a espessura das camadas e outras propriedades. A Figura 23 traz duas amostras esfoliadas de MoS<sub>2</sub> e gipsita, caracterizadas pelo microscópio óptico.

Por fim, embora a esfoliação mecânica tenha se demonstrado eficaz na produção de monocamadas de alta qualidade com poucos defeitos estruturais, é importante destacar que esse método não oferece previsibilidade precisa quanto ao formato ou espessura das camadas resultantes. Portanto, devido à sua limitada reproduzibilidade, esse método pode ser considerado

Figura 23 – Flocos de  $\text{MoS}_2$  (a e b) e gipsita (c e d) transferidos para o PDMS. A variação de espessura ao longo dos flocos é distinta pelo contraste óptico, com (a) e (c) apresentando magnificação de 20x, e (b) e (d) com lente de 100x.



Fonte: Elaborado pelo autor.

inadequado para aplicações industriais em larga escala. No entanto, para os propósitos desta dissertação, essa técnica se mostrou adequada e foi empregada com êxito.

### 3.1.2 Confecção das heteroestruturas de *van der Waals*

Dentre os diversos métodos relatados na literatura para a fabricação de heteroestruturas de vdW, como por exemplo, o método de transferência mecânica (Dean *et al.*, 2010), método de transferência totalmente à seco (Castellanos-Gomez *et al.*, 2014), método de transferência à base de água (Schneider *et al.*, 2010), aqui utilizamos o método *pick-up* (Zomer *et al.*, 2014; Pizzocchero *et al.*, 2016) devido à sua facilidade e aplicabilidade no laboratório da UFC. Para este método, que se baseia no sistema de transferência de camadas atômicas, necessita-se da montagem de uma estrutura de polímeros sobre uma lâmina de vidro antes de iniciar o processo de empilhamento dos cristais para a preparação das heteroestruturas. Em geral, utiliza-se uma solução de policarbonato (PC) 6% em peso diluído no clorofórmio com a finalidade de se preparar um filme fino e transparente. Isso permite com que este filme

seja usado para coletar os cristais de um substrato (PDMS) e transferi-los para outro, conforme a necessidade do empilhamento. Entretanto, aqui usamos o plástico filme de policloreto de vinila (PVC) (polímero isofilme *Riken Plastic Food Wrap*)<sup>1</sup> em vez do policarbonato devido à sua eficácia e baixo custo. Este filme, disponível comercialmente para alimentos e contendo aditivos como plastificantes, possui um grau de polimerização de aproximadamente 1000 e uma espessura de cerca de 7  $\mu\text{m}$ . Suas propriedades de transparência e uniformidade o tornam ideal para a montagem das heteroestruturas, como já foi utilizado recentemente por outros autores (Wakafuji *et al.*, 2022).

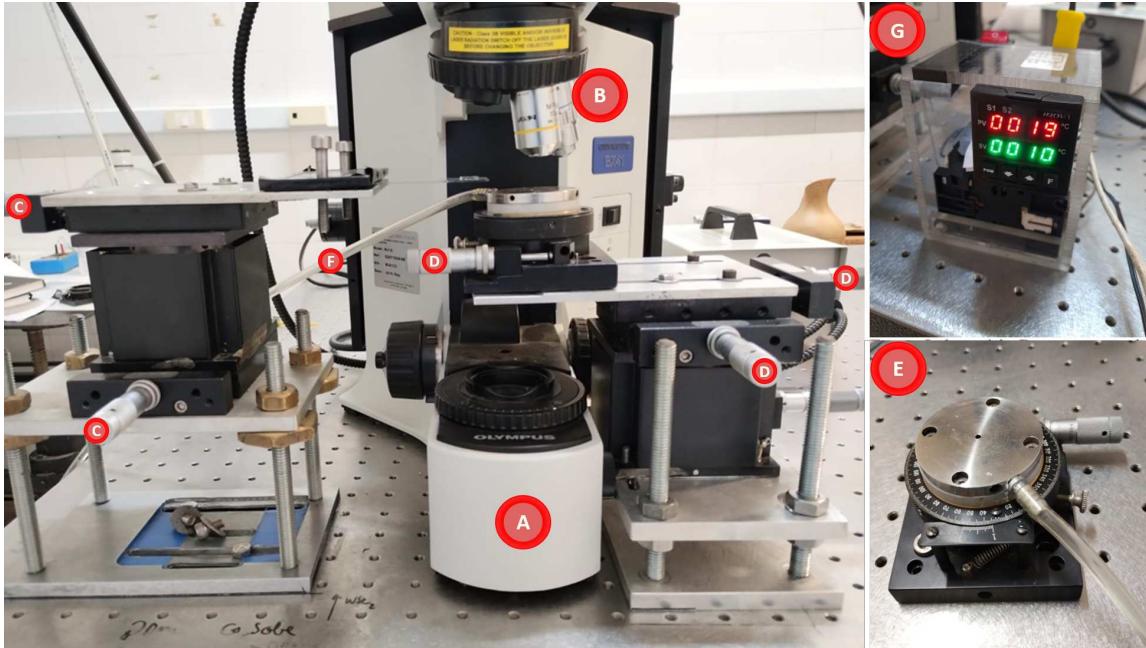
No processo descrito, o filme plástico PVC, com 8  $\mu\text{m}$  de espessura, é empregado para preparar as "varas de pesca" em lâminas de microscópio (Figura 25(e)). Essas varas são projetadas especificamente para a coleta ("pesca") e transferência de material 2D. Cada vara de pesca consiste em uma lâmina de vidro sobre a qual é depositado um pequeno segmento de PDMS. Este segmento de PDMS é coberto por uma fina camada de PVC, que é esticada ao máximo possível sobre o PDMS. A camada de PVC é então fixada na lâmina de vidro com tiras de fita dupla face ao seu redor, formando uma moldura quadrada de aproximadamente 5 mm x 5 mm para o contato com o material a ser transferido. Após a preparação da lâmina com a vara de pesca, ela é transportada para o sistema de transferência de camadas atômicas. O PDMS cria um desnível entre a lâmina de vidro e o filme de PVC, formando uma estrutura semelhante a uma pirâmide. Este desnível facilita a transferência (ou "pesca") do material 2D. A utilização do PDMS oferece vantagens adicionais, como a aquisição de flocos de grande área e a ausência de resíduos de polímeros, já que o processo é realizado a seco, sem necessidade de aquecimento das amostras (Castellanos-Gomez *et al.*, 2014). No entanto, conforme já observado por (Gadelha, 2019), ao estudar TMDs e talco, esse método permite a transferência de um número limitado de materiais.

No sistema de transferência descrito e ilustrado na Figura 24, com os componentes numerados de A a G, utilizamos um microscópio óptico modelo BX41 da *Olympus* (24A), equipado com lentes objetivas (24B) para observação detalhada das estruturas e identificação precisa da área de interesse. O posicionamento e controle preciso das amostras são realizados através de dois microposicionadores (24C e 24D) com eixos X-Y-Z. Para a fixação das lâminas e substratos que contêm as amostras em análise (24G), emprega-se uma *hot-plate* (24E) com um

<sup>1</sup> Global Kitchen Japan. *Riken Plastic Food Wrap*. Disponível em: [https://www.globalkitchenjapan.com/products/riken-plastic-food-wrap-130105?\\_pos=3&\\_sid=9cb90e75c&\\_ss=r&variant=40252303605843](https://www.globalkitchenjapan.com/products/riken-plastic-food-wrap-130105?_pos=3&_sid=9cb90e75c&_ss=r&variant=40252303605843). Acesso em 23 ago. 2023

orifício central conectado a uma bomba de vácuo (24F). Adicionalmente, a temperatura da mesa aquecedora é ajustável e controlada por um controlador de temperatura (24H).

Figura 24 – Estrutura do sistema de transferência da UFC, destacando as partes do aparato experimental: microscópio, lentes objetivas, micromanipuladores, *hot-plate*, tubo de vácuo, aquecedor da base e a lâmina contendo a amostra.

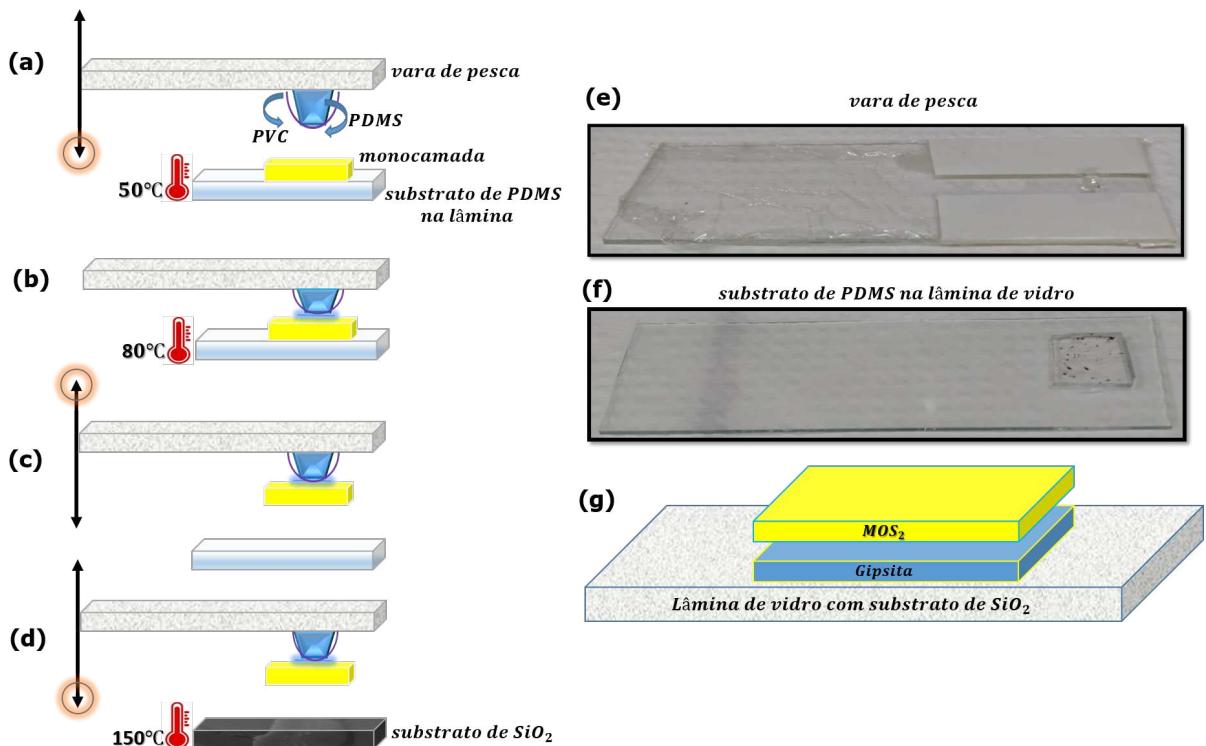


Fonte: Elaborado pelo autor.

A validação do processo de "pesca" pode ser realizada por meio da manipulação dos microposicionadores com o auxílio do microscópio óptico. Após definir as posições desejadas utilizando os microposicionadores, a bomba de vácuo é acionada para fixar a lâmina revestida com PDMS na *hot plate* através do orifício correspondente. Esse procedimento garante que o PDMS permaneça estável e não deslize ou adira à "vara de pesca". É importante notar que esse procedimento é executado em temperatura ambiente. Durante as operações, monitoramos a temperatura da placa aquecedora por meio do controlador de resistência, haja vista que esse controle de temperatura favorece a adesão entre as superfícies em contato com o PVC (Pizzocchero *et al.*, 2016). Para realizar a deposição do material no PDMS, aquecemos o sistema até 50 °C. Quando o PVC faz contato com a superfície do substrato, elevamos a temperatura para 80 °C por 60 segundos. Em seguida, conforme a metodologia convencional, o próximo passo seria aquecer o sistema a 150 °C para realizar a transferência da heteroestrutura para o novo substrato, como ilustrado na Figura 25(d). No entanto, devido à sensibilidade térmica da gipsita, que contém água intercalada em sua estrutura, optamos por não aplicar aquecimento nesse estágio. O aquecimento a essa temperatura poderia resultar na possível

desidratação da gipsita, alterando sua fase e comprometendo as propriedades desejadas do substrato para interação com a bicamada de  $\text{MoS}_2$ . Dessa forma, utilizamos um método de transferência a seco, posicionando o  $\text{MoS}_2$  sobre a gipsita esfoliada no substrato de  $\text{SiO}_2$  sem a aplicação de calor excessivo, garantindo a integridade da estrutura hidratada da gipsita. Após a montagem da heteroestrutura, esta foi analisada por microscopia óptica. A Figura 25 apresenta resumidamente os passos realizados para a formação da heteroestrutura, ilustrando o processo de pesca, transferência e a ordem de montagem das camadas.

Figura 25 – Esquematização da montagem da heteroestrutura de van der Waals: (a)-(c) processo de pesca; (d) processo de transferência; (e) vara de pesca; (f) substrato de PDMS na lâmina de vidro; (g) ordem das camadas na montagem da heteroestrutura.



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.2 Caracterização das amostras

Nesta seção, será fornecida uma breve exposição dos conceitos fundamentais relacionados às técnicas experimentais empregadas nesta dissertação para a caracterização das heteroestruturas de van der Waals. As técnicas incluem a espectroscopia Raman e a espectroscopia de Fotoluminescência.

### 3.2.1 Espectroscopia Raman

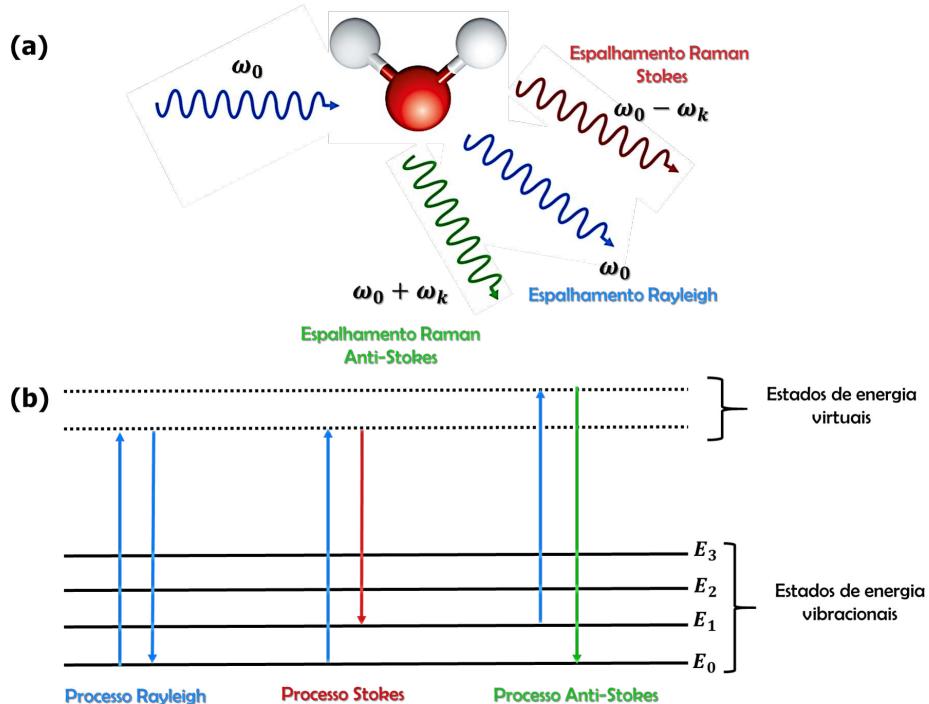
### 3.2.2 Aspectos Gerais

Em 1923, o físico austríaco Adolf Smekal, ao estudar a dispersão da luz, propôs que os fótons poderiam ser espalhados inelasticamente por transições vibracionais de moléculas (Smekal, 1923). No entanto, a comprovação experimental para este tipo de dispersão só foi dada em 1928 por dois grupos que estudaram de forma independente: Raman e Krish-nan (Raman; Krishnan, 1928), na Índia, e Landsberg e Mandelstam (Landsberg; Mandelstam, 1928), na Rússia. Apesar disso, a descoberta deste fenômeno foi atribuída principalmente ao físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman, no qual o efeito não só foi nomeado como uma homenagem, mas também lhe foi atribuído o Prêmio Nobel da Física em 1930, em reconhecimento por tal conquista.

Quando um feixe de luz incide em um determinado material, os fótons que o compõem podem se comportar de diversas maneiras: serem absorvidos, transmitidos ou espalhados (de forma elástica ou inelástica). Essa ocorrência decorre da interação do sistema com a radiação, que induz uma transição de nível energético. Nesse processo, o sistema pode transitar de um nível de energia inferior para um nível mais elevado, ou vice-versa, à medida que responde à influência da radiação. Em suma, pode-se observar apenas a frequência associada à radiação incidente ( $\omega_0$ ), na qual temos o espalhamento Rayleigh, ou a frequência resultante pode ser acrescida ( $\omega_0 + \Delta\omega_0$ ) ou diminuída ( $\omega_0 - \Delta\omega_0$ ) em relação à frequência original. Quando acrescida, isto é, quando a luz incidente ganha energia oriunda do material, temos o espalhamento Raman anti-Stokes. Quando diminuída, isto é, quando o material absorve parte da energia da luz incidente, temos o espalhamento Raman do tipo Stokes. A Figura 26 exemplifica esses três cenários distintos do espalhamento elástico e inelástico da luz.

Nesse contexto, o espalhamento Raman assume uma diferença importante em relação ao processo de absorção da luz, pois neste a energia da luz incidente deve estar em conformidade com os níveis de energia vibracionais ou eletrônicos da amostra para elevar os elétrons a um estado energético excitado. Por outro lado, no efeito Raman, a energia da luz incidente não está restrita a corresponder a esses níveis de energia específicos. Nesse processo, a luz interage com o material, elevando os elétrons para um estado de energia virtual, que difere dos níveis de energia intrínsecos do material, conforme exemplificado na Figura 26(b). Os fôons, sendo representações das vibrações quânticas na rede cristalina do material, dispersam esses

Figura 26 – (a) Representação de um raio de luz azul incidindo em uma molécula, evidenciando o espalhamento Rayleigh, Espalhamento Raman Stokes e Anti-Stokes, com suas respectivas frequências (b) diagrama de energia exemplificando a excitação a um nível virtual (não pertencente à molécula) e subsequente emissão de um fóton no processo Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

elétrons, conduzindo-os eventualmente a retornarem ao seu estado energético original, emitindo um fóton disperso com uma frequência Raman deslocada em relação à luz incidente. Essa frequência Raman deslocada carrega informações valiosas sobre a estrutura molecular, níveis de energia e ligações químicas da matéria, tornando a Espectroscopia Raman como uma técnica espectroscópica valiosa na pesquisa científica em diversas áreas acadêmicas.

É importante destacar, contudo, que nem todo modo vibracional de uma molécula pode resultar em espalhamento Raman, como discutido na Seção 2.3 sobre os modos ativos Raman do MoS<sub>2</sub>. A simetria molecular interfere na determinação de quais modos de vibração são ativos no efeito Raman, onde cada grupo de simetria que a molécula pertence possui regras de seleção específicas. Em específico, esses modos ativos são ditados pela variação da polarizabilidade da molécula durante a vibração. Para entender melhor esses aspectos, as subseções subsequentes desta seção aprofundam melhor essa análise do espalhamento Raman, tanto para o tratamento clássico quanto para o tratamento quântico.

### 3.2.3 Tratamento Clássico

Do ponto de vista clássico, o espalhamento Raman é explicado pela existência de um momento de dipolo induzido  $\vec{p}$ , que surge devido à interação da molécula (polar ou apolar) com um campo elétrico  $\vec{E}$  proveniente de um feixe de luz incidente. A relação entre essas duas grandezas pode ser escrita em termos de uma série de potência, dada por

$$p(\vec{E}) = \alpha \vec{E} + \frac{1}{2} \beta \vec{E}^2 + \frac{1}{3!} \gamma \vec{E}^3 + \dots, \quad (3.1)$$

em que os tensores  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$  são a polarizabilidade e hiperpolarizabilidade de primeira e segunda ordem, respectivamente. Para campos elétricos fracos, isto é, campos menores que os campos típicos sobre elétrons de valência em moléculas isoladas, temos  $\gamma \ll \alpha$  e  $\beta \ll \alpha$  e, portanto, podemos considerar apenas o primeiro termo da expressão 3.1, que é A Equação 3.2 descreve a relação entre  $p$  e  $E$ .

$$p(\vec{E}) = \alpha \vec{E}. \quad (3.2)$$

O campo elétrico  $\vec{E}$  é assumido ser oscilante no tempo, isto é,

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\omega_0 t), \quad (3.3)$$

em que  $\omega_0$  é a frequência de oscilação da radiação eletromagnética incidente.

Em geral, se as propriedades elétricas da molécula forem isotrópicas, então  $\vec{p}$  e  $\vec{E}$  estão na mesma direção. No entanto, a maioria das moléculas - e, especialmente, moléculas orgânicas longas - possui polarizabilidade anisotrópica, ou seja, pode ser facilmente polarizada com um campo na direção  $x$ , e muito menos fácil nas direções  $y$  ou  $z$ . Assim, a polarizabilidade é um tensor simétrico dado por:

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}, \quad (3.4)$$

no qual as componentes do momento de dipolo induzido e as componentes do vetor campo elétrico se relacionam a partir da Equação 3.5

$$\begin{bmatrix} Px \\ Py \\ Pz \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Ex \\ Ey \\ Ez \end{bmatrix}. \quad (3.5)$$

Da equação 3.5, tem-se uma conclusão importante a respeito do efeito Raman clássico, pois as componentes  $\alpha_{ij}$  que relacionam os dois vetores  $\vec{P}$  e  $\vec{E}$  formam um tensor simétrico, portanto  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ . Temos, então, para o momento de dipolo induzido

$$p_i = \sum_{j=1}^3 \alpha_{ij} E_j. \quad (3.6)$$

No formalismo mais geral, consideramos que a molécula tem um conjunto de modos normais de vibração,  $\{Q_k\}$ , e, nesse caso, a polarizabilidade  $\alpha$  dependerá da forma e da dimensão das ligações químicas. Sendo assim, à medida em que a geometria das ligações químicas muda com as vibrações da molécula, a polarizabilidade irá, portanto, depender também dessas vibrações. Assim, o tensor de polarizabilidade ( $\alpha_{\rho\sigma}$ ) poderá ser expandido em série de Taylor em termos das coordenadas  $Q_k$  e em torno da posição de equilíbrio:

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k X_k \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) \Big|_0 Q_k + \frac{1}{2!} \sum_{k,l} X_{k,l} \left( \frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_k \partial Q_l} \right) \Big|_0 Q_k Q_l, \quad (3.7)$$

onde as coordenadas  $Q_k$  são as coordenadas normais do sistema, cada uma das associada a uma frequência característica  $\omega_k$  do sistema.

Considerando apenas a aproximação em primeira ordem para a polarizabilidade, temos

$$\alpha = \alpha_0 + X_k \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right) \Big|_0 Q_k = \alpha_0 + \alpha'_k Q_k, \quad (3.8)$$

em que  $\alpha'_k$  é a derivada do tensor polarizabilidade com respeito à coordenada normal  $Q_k$  na posição de equilíbrio  $\alpha_0$ .

Em torno de um ponto de equilíbrio, a dinâmica do sistema pode ser aproximada pela de osciladores harmônicos, de maneira que as coordenadas normais podem ser expressas

$$Q_k = Q_{0k} \cos(2\pi\omega_k t + \phi_k), \quad (3.9)$$

em que  $\phi_k$  é o ângulo de fase e  $Q_{0k}$  é a amplitude da  $k$ -ésima vibração normal.

Com isso, a polarizabilidade na equação 3.8 pode ser reescrita como

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_{0k} \cos(2\pi\omega_k t + \phi_k). \quad (3.10)$$

Assim, quando substituímos as expressões 3.3 e 3.10 na Equação 3.2, encontramos

$$p = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\omega_0 t) + Q_{0k} E_0 \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \cos(2\pi\omega_k t + \phi_k) \cos(2\pi\omega_0 t). \quad (3.11)$$

A relação obtida em 3.11 mostra que o momento de dipolo induzido nada mais é do que uma função das frequências vibracionais  $\omega_k$  da molécula e da radiação incidente  $\omega_0$ . Como temos uma multiplicação de duas funções cosseno na equação 3.11, podemos usar a relação trigonométrica  $2\cos(A)\cos(B) = \cos(A - B) + \cos(A + B)$ . Com isso, obtém-se a seguinte equação:

$$\begin{aligned} p = & \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\omega_0 t) \\ & + \frac{Q_{0k} E_0}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \cos(2\pi(\omega_0 - \omega_k)t + \phi_k) \\ & + \frac{Q_{0k} E_0}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \cos(2\pi(\omega_0 + \omega_k)t + \phi_k). \end{aligned} \quad (3.12)$$

De fato, a equação 3.12 assume a seguinte característica

$$\vec{p} = \tilde{p}(\omega_0) + \tilde{p}(\omega_0 + \omega_k) + \tilde{p}(\omega_0 - \omega_k), \quad (3.13)$$

em que o primeiro termo está associado ao espalhamento Rayleigh, quando há espalhamento elástico da radiação eletromagnética (fótons produzidos com mesma frequência da radiação incidente). Os termos restantes correspondem ao espalhamento inelástico da luz, denominado de espalhamento Raman, em que o segundo e o terceiro termo correspondem ao espalhamento Anti-Stokes e Stokes, respectivamente.

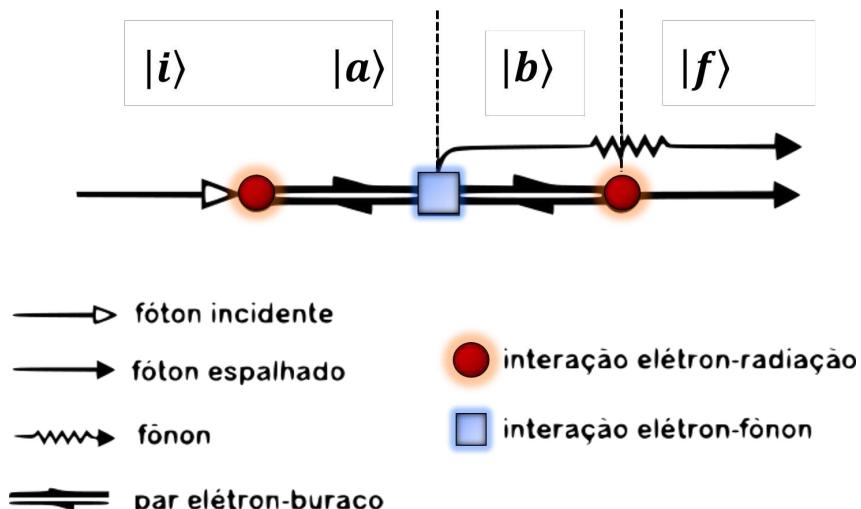
Na expressão obtida para o vetor momento de dipolo  $\vec{p}$ , o primeiro termo contém apenas a frequência da radiação incidente, correspondendo ao espalhamento elástico. O segundo e o terceiro termos contêm radiações espalhadas com frequências deslocadas de  $+\omega_k$  (Anti-Stokes) e  $-\omega_k$  (Stokes) em relação à frequência  $\nu_0$  da radiação incidente. Note que para que o segundo e terceiro termos tenham contribuição, é necessário que ocorra variação na polarizabilidade com o pequeno deslocamento da coordenada  $Q_k$  em torno da posição de equilíbrio, ou seja,  $\left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0$  deve necessariamente ser diferente de zero.

### 3.2.4 Interpretação quântica do espalhamento Raman

Do ponto de vista quântico, o processo de interação da radiação eletromagnética com uma molécula, descrito na seção anterior, deve-se à aniquilação e criação de fótons ocasionadas pelas mudanças nos níveis vibracionais da molécula. Em tese, esse efeito ocorre em três etapas, conforme ilustrado na Figura 27: (1) a radiação incidente carrega uma energia e o fóton que incide no material cria um par elétron-buraco; (2) o par elétron-buraco é espalhado por um fônon próximo do ponto  $\Gamma$  ( $k = 0$ ) da zona de Brillouin, sendo esta a região no espaço de ondas de

momento ( $k = 0$ ) associada à estrutura de rede cristalina do material; (3) o elétron recombina-se com o buraco, emitindo o fóton espalhado (Peter; Cardona, 2010). Se durante o processo Raman ocorrer a emissão de um fônon, denominamos esse processo de Stokes, no qual a energia do fóton espalhado é menor do que a do fóton incidente. Por outro lado, se houver a aniquilação de um fônon durante o processo, ele é chamado de processo anti-Stokes, no qual a energia do fóton espalhado é maior do que a do fóton incidente.

Figura 27 – Diagrama esquemático ilustrando o processo de espalhamento Raman de primeira ordem.



Fonte: Adaptado de (Peter; Cardona, 2010).

Os estados  $|i\rangle$ ,  $|a\rangle$ ,  $|b\rangle$ , e  $|f\rangle$  são definidos como:

$$\left\{ \begin{array}{l} |i\rangle = |n_i, 0, n, \psi_0\rangle \\ |a\rangle = |n_i - 1, 0, n, \psi_a\rangle \\ |b\rangle = |n_i - 1, 0, n \pm 1, \psi_b\rangle \\ |f\rangle = |n_i - 1, 1, n \pm 1, \psi_0\rangle \end{array} \right. , \quad (3.14)$$

onde cada ket apresenta informações sobre o número de fôtons incidentes, o número de fôtons espalhados, o número de fônon e o estado eletrônico, respectivamente, separados por vírgulas. O símbolo  $\pm$  corresponde ao processo Stokes ou anti-Stokes, indicando que durante o processo ocorre a criação ou aniquilação de um fônon, dependendo do contexto.

Os quatro termos do ket são:  $|i\rangle$  = estado inicial (antes da incidência da radiação),  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$  = estados intermediários, onde há formação de um par elétron-buraco e formação ou aniquilação de um fônon,  $|f\rangle$  = estado final.

Podemos, ainda, descrever a energia associada à cada estado da Equação 3.14, dada por

$$\begin{cases} E_i = n_i \hbar \omega_i + n \hbar \omega_f + \varepsilon^{(v)}(k_0) \\ E_a = (n_i - 1) \hbar \omega_i + n \hbar \omega_f + \varepsilon_a^{(c)}(k_0) \\ E_b = (n_i - 1) \hbar \omega_i + (n \pm 1) \hbar \omega_f + \varepsilon_b^{(c)}(k_0) \\ E_f = (n_i - 1) \hbar \omega_i + \hbar \omega_s + (n \pm 1) \hbar \omega_f + \varepsilon^{(v)}(k_0) \end{cases} . \quad (3.15)$$

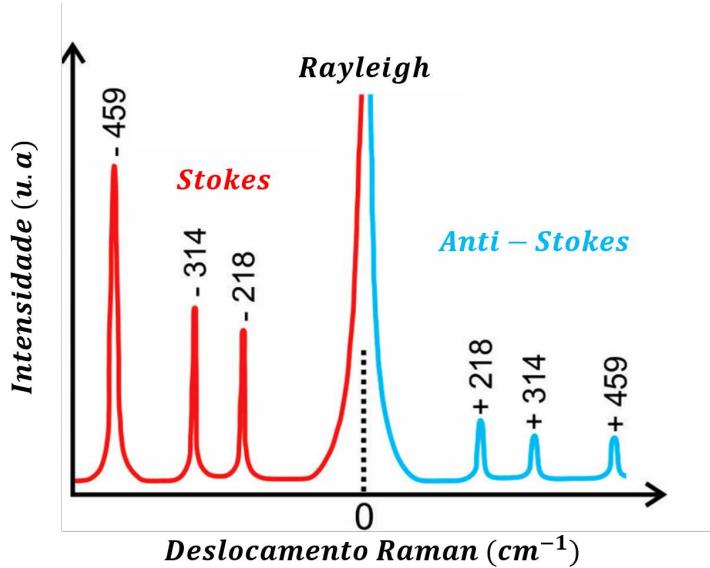
Em cada uma das energias na Equação 3.15, o termo  $\hbar \omega_f$  representa a energia do fônon,  $\hbar \omega_i$  é a energia do fóton incidente,  $\hbar \omega_s$  é a energia do fóton espalhado,  $\varepsilon^{(v)}(k_0)$  é a energia do elétron na banda de valência, e  $\varepsilon_{a,b}^{(c)}(k_0)$  é a energia do elétron na banda de condução. O termo  $\pm 1$  presente na energia do fônon indica duas possibilidades interessantes: sinal positivo, logo criação de um fônon (processo Stokes); sinal negativo, indicando a aniquilação de um fônon (processo Anti-Stokes).

A intensidade Raman em função da intensidade da luz incidente  $I$  pode ser calculada através da Teoria de Perturbação de terceira ordem, que leva em conta o somatório tomado sobre todos os estados excitados  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$  e também os Hamiltonianos para para a absorção (interação elétron-radiação), a emissão (interação elétron-radiação) e a interação elétron-fônon. No entanto, como nesta seção estamos interessados apenas na interpretação quântica do espalhamento Raman, convém pontuar dois aspectos sobre a intensidade Raman. O primeiro aspecto é que a intensidade Raman  $I_{Raman}$  é aumentada, isto é, há ressonância quando a energia do fóton incidente ou espalhado coincide com a separação de energia entre as bandas de condução e valência. Nesse caso, a probabilidade de interação entre a luz e as vibrações se torna significativamente maior quando a ressonância é atingida e, por isso, podemos estudar as energias dos estados eletrônicos dos materiais de uma determinada amostra variando a energia de excitação, como feito para as heteroestruturas de van der Waals estudadas neste trabalho.

Quanto ao segundo aspecto, a interpretação quântica do Raman explica a diferença de intensidade entre os picos Raman Stokes ( $I_{Stokes}$ ) e anti-Stokes ( $I_{Anti-Stokes}$ ) nos espectros Raman. O deslocamento Raman, medido em  $\text{cm}^{-1}$ , representa a diferença de frequência entre a radiação espalhada e a radiação incidente. Nos gráficos dos espectros Raman, os picos Stokes e anti-Stokes são simétricos em relação à linha Rayleigh, localizada no zero, mas suas intensidades não são iguais (ver Figura 28). Essa diferença é explicada pelo tratamento quântico do Raman e pela distribuição de Boltzmann, que descreve a população dos estados excitados. Segundo

a distribuição de Boltzmann, em temperaturas típicas de laboratório, a probabilidade de um sistema estar em um estado de energia mais alta, necessário para o espalhamento anti-Stokes, é muito menor do que a probabilidade de estar em um estado de energia mais baixa, como ocorre no espalhamento Stokes. Além disso, ressonâncias entre estados intermediários podem alterar essa relação de intensidades, tornando o comportamento dos picos Raman mais complexo. Em geral, as estatísticas de população dos estados vibracionais seguem a distribuição de Boltzmann, resultando em uma maior frequência de transições vibracionais que levam à perda de energia (espalhamento Stokes) em comparação com o ganho de energia (espalhamento anti-Stokes).

Figura 28 – Espectro Raman do tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) com excitação a 488,0 nm. No espectro, o pico central corresponde ao espalhamento Rayleigh, que é o mais provável. Os picos à esquerda são devidos ao espalhamento Stokes, enquanto os picos à direita são devidos ao espalhamento anti-Stokes.



Fonte: Adaptado de (Ferraro, 2003).

$$\frac{I_{\text{anti-Stokes}}}{I_{\text{Stokes}}} = \left( \frac{\omega_0 + \omega_m}{\omega_0 - \omega_m} \right)^4 \exp \left( -\frac{h\omega_0}{k_B T} \right), \quad (3.16)$$

onde  $I_{\text{anti-Stokes}}$  e  $I_{\text{Stokes}}$  são, respectivamente, as intensidades dos picos (simétricos) referentes ao espalhamento anti-Stokes e Stokes,  $\omega_0$  é a frequência da radiação eletromagnética incidente,  $\omega_m$  é a frequência de pico,  $h$  é a constante de Planck,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura na qual a amostra se encontra. A Equação 3.16 mostra claramente que  $I_{\text{anti-Stokes}}$  decai exponencialmente em relação a  $I_{\text{Stokes}}$ . À temperatura ambiente de 300 K, o número de moléculas no estado fundamental excede em muito aquelas que estão excitadas devido à temperatura ambiente. Portanto, o efeito Raman Stokes é muito mais evidente do que o anti-Stokes nessas condições. Assim, à temperatura ambiente, a probabilidade de criar um fônon

pela incidência de um laser é maior do que a probabilidade de destruí-los. Isso justifica a análise predominante dos espectros Stokes em muitos estudos de espectroscopia Raman, uma prática que pode ser, inclusive, influenciada pelas limitações técnicas dos equipamentos utilizados, como ocorre neste trabalho.

### 3.2.5 *Espectroscopia de Fotoluminescência*

A história da luminescência remonta aos primórdios da observação de fenômenos luminosos. Desde os tempos antigos, os seres humanos observaram materiais que emitiam luz após serem expostos a fontes de excitação. No entanto, foi apenas no século XX, com a introdução do laser e a estruturação da Mecânica Quântica, que a luminescência começou a ser compreendida de forma mais aprofundada e investigada cada vez mais na caracterização de materiais, que incluem os materiais bidimensionais. Nesse sentido, a aplicação dos princípios quânticos à estrutura interna do átomo e à natureza discreta da energia, juntamente com os conceitos fundamentais dos lasers, impulsionou progressos notáveis na ciência. Isso levou a um interesse crescente na caracterização de materiais, incluindo os bidimensionais, por meio de técnicas espectroscópicas avançadas. Esses avanços foram essenciais para o estudo de materiais que anteriormente eram difíceis de investigar com as fontes de luz convencionais.

A luminescência, como definida (Chen; Pagonis, 2019), é a emissão de luz visível resultante da transição de elétrons de um estado energético fundamental para um estado excitado, quando estimulados por uma fonte de energia. Este fenômeno pode ser classificado em diversas categorias, dependendo do tipo de energia utilizada para a excitação. Dentre estas categorias estão a catodoluminescência, bioluminescência, eletroluminescência, luminescência química e fotoluminescência. A fotoluminescência, especificamente, refere-se à reemissão de luz após a absorção de um fóton de maior energia por um material, sendo sua geração diretamente associada aos mecanismos de relaxamento de energia no sólido. Em rigor, para entender a fotoluminescência em materiais cristalinos, é essencial considerar as interações entre átomos na estrutura cristalina. O Teorema de Bloch é fundamental para descrever como os elétrons se comportam nessa estrutura periódica, especialmente na caracterização das propriedades eletrônicas do material, como a estrutura de banda. Os estados de Bloch e sua função de onda pode ser descrito como

$$\psi(r) = u_k(r)e^{ik \cdot r}, \quad (3.17)$$

onde  $k$  é o vetor de onda e  $u_k(r)$  é uma função que descreve a periodicidade da estrutura.

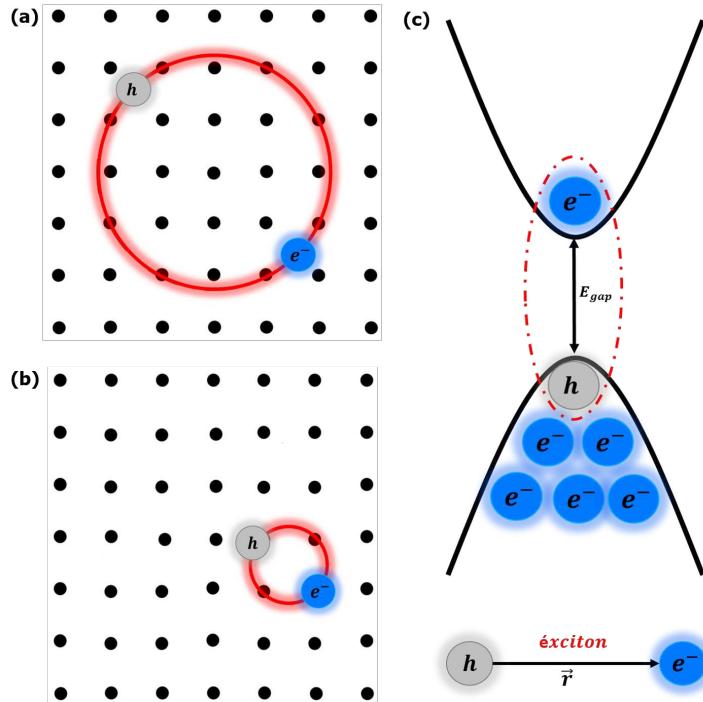
Na Equação 3.17, a imposição da periodicidade de um sistema reflete na consequência de tratar os níveis de energias como bandas de energias. Isso porque quando um sistema é organizado de forma periódica, como em um cristal, os elétrons não estão mais restritos a ocupar níveis de energia discretos, como ocorre em átomos isolados. Em vez disso, eles formam bandas de energia contínuas. Nesse caso, a banda de valência é a região de energia mais baixa, onde os elétrons normalmente residem próximos aos núcleos dos átomos. Acima dela, há a banda de condução, onde os elétrons têm mais energia e maior mobilidade. Entretanto, quando se fala em bandas de energia, é importante frisar o conceito de densidade de estados. A quantidade de estados situados dentro de um determinado intervalo de energia em uma banda é comumente expressa em termos da função densidade de estados  $g(E)$ . Considerando um intervalo de energia entre as energias  $E$  e  $E + dE$ , a densidade de estados  $g(E)dE$  é definida como o número de estados que existem dentro desse intervalo, conforme mostra a Equação 3.18.

$$g(E) = g(k) \frac{dk}{dE} \quad (3.18)$$

A função  $g(E)$ , como expressa na Equação 3.18, é fundamental para entender as propriedades dos cristais. Esta função estabelece os limites para a ocupação de diferentes níveis de energia em um material. Quando um elétron é promovido da banda de valência para a de condução, pode surgir o fenômeno do exciton (par elétron-buraco), devido à interação atrativa coulombiana entre o elétron promovido e o buraco deixado na banda de valência. A Figura 29 ilustra essa dinâmica, distinguindo dois tipos de excitons: o exciton de Wannier-Mott, mais comum em semicondutores, caracterizado por uma interação mais fraca devido a um raio de interação maior; e o exciton de Frenkel, presente em materiais isolantes e cristais moleculares, onde a força de interação é intensa devido a um raio de órbita menor, resultando em uma mobilidade restrita. Essa interação promove transições ópticas que resultam na emissão de fôtons quando o elétron retorna ao seu estado original.

Esse fenômeno está em conformidade com a física estatística, onde átomos em estados excitados tendem a retornar ao seu estado fundamental, emitindo fôtons espontaneamente. Na Figura 30(a), ilustra-se os processos fundamentais desse fenômeno: fôtons são absorvidos de uma fonte de excitação, como um laser ou lâmpada, injetando elétrons na banda de condução e buracos na valência, possível se a frequência  $\omega_{\text{laser}}$  for escolhida de modo que  $\hbar\omega_{\text{laser}} > E_{\text{gap}}$ . Posteriormente, elétrons excitados relaxam para o estado fundamental, promovendo a emissão de fôtons. A injeção inicial de elétrons é crucial, seguida por sua relaxação até o estado de

Figura 29 – Representação da formação de exciton (par elétron-buraco) (a) excitons de Wannier-Mott, de grande raio e pequena energia de ligação; (b) excitons de Frenkel, de pequeno raio e grande energia de ligação; (c) estrutura de banda qualitativa do exciton, com um elétron livre na banda de condução (superior) e um buraco na banda de valência (inferior), onde  $E_{gap}$  é a energia do buraco da banda indireta.



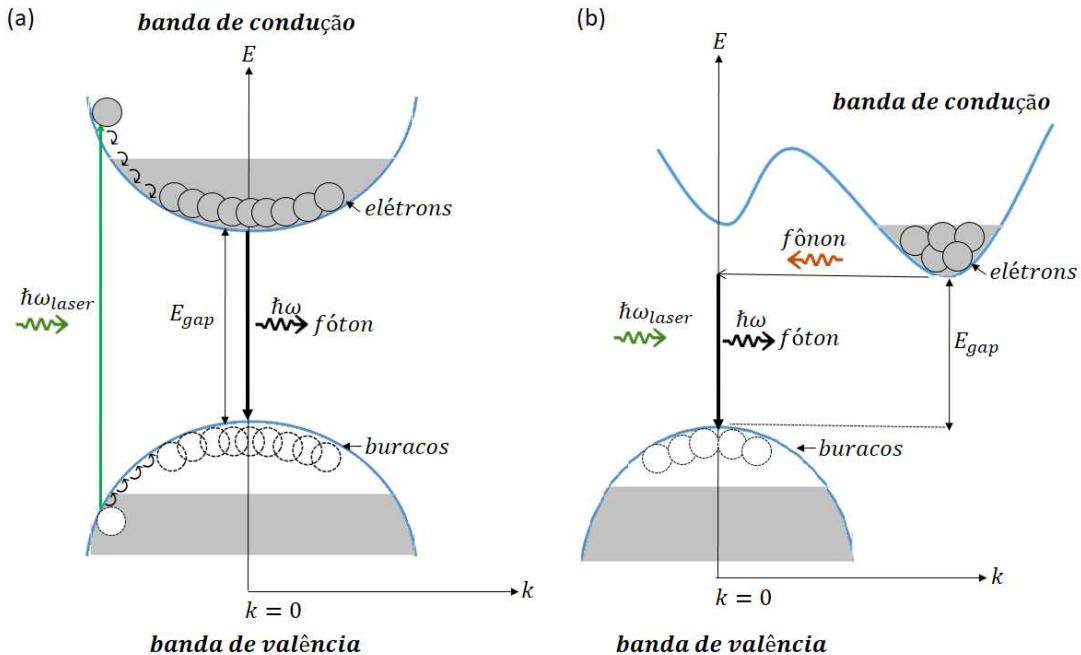
Fonte: Elaborado pelo autor

emissão, que pode ser o fundo da banda de condução ou um nível discreto. A emissão ocorre apenas se o estado inferior estiver vazio, devido ao princípio de exclusão de Pauli, que impede a ocupação simultânea de dois elétrons no mesmo estado quântico. A criação deste estado inferior é alcançada pela injeção de buracos na banda do estado fundamental, similar à injeção de elétrons nos estados excitados.

A análise das taxas de emissão e absorção espontânea é facilitada pela Mecânica Quântica, que permite calcular esses valores através da teoria de perturbação dependente do tempo. No entanto, para simplificar nossa abordagem nesta seção, nos concentraremos no parâmetro do coeficiente de Einstein  $A$  para descrever a probabilidade de transição de um estado excitado para um estado de menor energia com a emissão de um fóton (Fox, 2002). Em particular, se o nível superior possuir uma população  $N$  no tempo  $t$ , a taxa de emissão radiativa será dada por 3.19

$$\left( \frac{dN}{dt} \right)_{\text{radiativo}} = -AN, \quad (3.19)$$

Figura 30 – Diagrama do processo de fotoluminescência em semicondutores de gap direto e indireto após excitação na frequência  $\omega_{\text{laser}}$ : (a) em gap direto, elétrons e buracos relaxam rapidamente para o fundo de suas bandas por emissão de fônon, seguida de recombinação e emissão de fôton, respeitando as leis de conservação de energia e momento. (b) em gap indireto, a transição requer a absorção ou emissão de um fônon para conservar o momento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

que reorganizando os termos e aplicando os limites de integração, nos dá

$$\int_{N_0}^N \frac{dN(t)}{N} = - \int_{t_0}^t A dt \quad (3.20)$$

$$N(t) = N(0)e^{-At} = N(0)e^{-\frac{t}{\tau_R}} \quad (3.21)$$

onde  $\tau_R = A^{-1}$  é a vida radiativa da transição.

A solução para um decaimento exponencial, conforme expresso na equação 3.19, aplica-se a processos de emissão espontânea através de canais radiativos (RC), onde as transições eletrônicas liberam fôtons durante o decaimento. No entanto, em um cristal, podem coexistir transições radiativas e não radiativas (NC). As transições não radiativas ocorrem através de processos mediados por fônon ou defeitos na estrutura cristalina, dissipando a energia excitada na forma de calor e não emitindo luz. Assim, em um sistema com RC e NC, há uma competição entre esses processos: enquanto as transições radiativas emitem luz, as não radiativas dissipam energia térmica, reduzindo a eficiência global de emissão luminosa do cristal. Para este caso, a eficiência de luminescência  $\eta_R$  pode ser expressa como:

$$\eta_R = \frac{1}{1 + \frac{\tau_R}{\tau_{NR}}} \quad (3.22)$$

onde  $\tau_{NR}$  é o tempo de vida não radiativo. Fazendo uma análise assintótica da Equação 3.22, obtemos  $\eta_R = 1$  para  $\tau_{NR} \rightarrow +\infty$ , e  $\eta_R = 0$  para  $\tau_{NR} \rightarrow 0$ . Portanto, quanto maior for o tempo de vida não radiativo, maior será a eficiência da luminescência. Em concordância com (Street, 1976) e (Riseberg; Weber, 1977), a probabilidade desse decaimento radiativo depende de várias condições, incluindo a natureza específica da transição eletrônica, a temperatura do sistema e as características da energia dos fôtons presentes na rede cristalina, entre outros fatores.

As Equações 3.21 e 3.22 são essenciais para entender os fenômenos de emissão de luz em materiais 2D. Independentemente do tipo de band gap, o processo de luminescência começa com a excitação do sistema por fôtons com energia superior ao band gap do material. Em sistemas atômicos, os elétrons são excitados para estados virtuais e depois decaem para estados excitados. Em sistemas cristalinos, os fôtons excitam elétrons da banda de valência para a banda de condução, enquanto os buracos relaxam para a parte superior do band gap em femtossegundos, através de espalhamento de portadores e portador-fóton. Os pares elétron-buraco podem então recombinar-se radiativamente ou não radiativamente, emitindo fôtons com energia igual à diferença entre os estados atômicos ou ao band gap do material. Esse processo radiativo ocorre em nanossegundos, mais longo que o tempo de relaxamento dos portadores. Durante esse período, formam-se distribuições térmicas que ilustram a ocupação dos estados disponíveis. Esses fatores de ocupação são calculados utilizando a física estatística aplicada às distribuições de elétrons e buracos. A densidade numérica total  $N_e$  de elétrons é determinada pela potência da fonte de iluminação e deve satisfazer a Equação 3.23

$$N_e = \int_{E_g}^{\infty} g_c(E) f_e(E) dE \quad (3.23)$$

onde  $g_c(E)$  é a densidade de estados na banda de condução e  $f_e(E)$  é a distribuição de Fermi-Dirac para os elétrons.  $g_c(E)$  é dada pela equação 3.16 com  $m^*$  substituído por  $m_e^*$ :

$$g_c(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{m_e^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (3.24)$$

e  $f_e(E)$  é dada pela fórmula de Fermi-Dirac na temperatura  $T$ :

$$f_e(E) = \frac{1}{e^{\frac{E - E_F^C}{k_B T}} + 1}, \quad (3.25)$$

onde  $E_F^C$  refere-se apenas à energia dos elétrons na banda de condução. Essa distinção é necessária devido à situação de quase-equilíbrio, onde não há uma única energia de Fermi para todos os portadores. A função de Fermi-Dirac para os buracos,  $f_h(E)$ , tem a mesma forma da

Equação 3.25, indicando a probabilidade de um estado ser ocupado por um buraco, equivalente à probabilidade de um estado estar desocupado por um elétron. Para simplificar as integrais de Fermi, podemos começar as variáveis com a energia dos elétrons no fundo da banda de condução. Ao combinar as Equações 3.23 e 3.25, obtemos:

$$N_e = \int_0^{\infty} \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{m_e^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \left[ \exp \left( \frac{(E - (E_F^C))}{k_B T} \right) + 1 \right]^{-1} dE \quad (3.26)$$

onde  $E_F^C$  é agora medido em relação ao fundo da banda de condução. Da mesma forma, podemos escrever

$$N_h = \int_0^{\infty} \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{m_h^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \left[ \exp \left( \frac{(E - (E_F^V))}{k_B T} \right) + 1 \right]^{-1} dE \quad (3.27)$$

Para os buracos, a energia é medida a partir do topo da banda de valência, onde  $E = 0$ . A energia de Fermi para os buracos,  $E_F^V$ , também é medida a partir desse ponto. É importante notar que  $N_e$  deve ser igual a  $N_h$ , pois o processo de fotoexcitação gera números iguais de elétrons e buracos.

A solução geral das Equações 3.26 e 3.27 requer métodos numéricos, mas pode ser simplificada ao analisar os limites para uma densidade de portadores específica. Em densidades de portadores baixas, as distribuições de elétrons e buracos seguem estatísticas clássicas. Nesse caso, podemos aproximar as ocupações de elétrons e buracos usando a estatística de Boltzmann, onde o termo  $+1$  no denominador da Equação 3.25 pode ser negligenciado. Isso simplifica o cálculo da intensidade de fotoluminescência, que pode ser determinada avaliando os seguintes termos:

$$I(h\omega) \propto |M|^2 g(h\omega) \times \text{fatores de ocupação dos níveis} \quad (3.28)$$

onde  $|M|$  é o elemento da matriz, que descreve o efeito da perturbação externa causada pela luz no elétron,  $g(\omega)$  é a densidade conjunta de estados, que vem da regra de ouro de Fermi, e os fatores de ocupação de nível referem-se à probabilidade de que os estados excitado e fundamental estejam ocupados por elétrons e vazios, respectivamente. É relevante observar que transições ópticas entre as bandas de valência e de condução de semicondutores de gap direto têm grandes elementos de matriz. Isso implica que transições com altos coeficientes de absorção também têm elevadas probabilidades de emissão e tempos de vida radiativos curtos, em concordância com a Equação 3.21. De todo modo, a intensidade PL em cristais 3D, relevantes para os materiais deste estudo, pode ser calculada no limite clássico, assumindo que o elemento da matriz da Equação

3.28 é independente da frequência da fonte de excitação, sendo dada por

$$I(h\omega) \propto \sqrt{h\omega - E_g} \exp\left(-\frac{h\omega - E_g}{k_B T}\right), \quad (3.29)$$

onde  $E_g$  é a energia do *gap*. O fator  $(h\omega - E_g)^{1/2}$  surge da densidade de estados conjunta para a transição interbanda; enquanto que o último termo deriva da estatísticas de Boltzmann dos elétrons e buracos

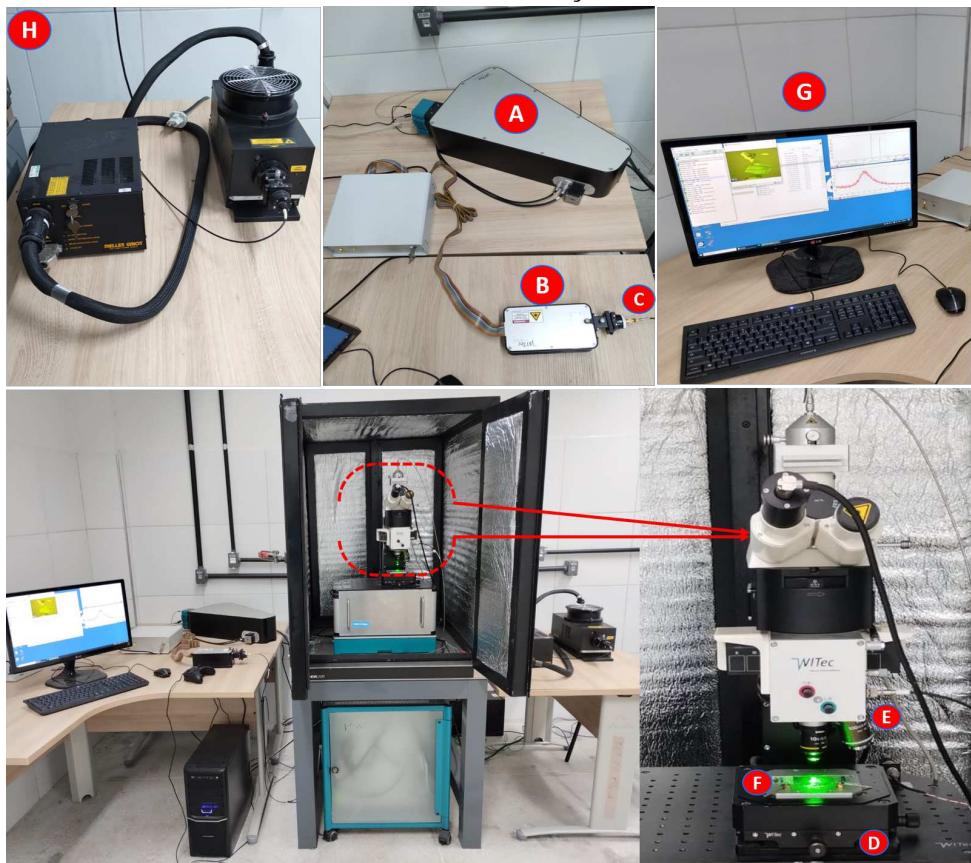
Para compreender melhor o comportamento dos espectros de PL apresentados na seção 4, é essencial examinar a Equação 3.29. Nessa equação, a intensidade da PL aumenta abruptamente devido ao termo  $(\omega - E_g)^{1/2}$ , indicando uma transição eletrônica entre a banda de condução e a banda de valência. Este aumento é seguido por um decaimento exponencial, expresso por  $\exp\left(-\frac{\omega - E_g}{k_B T}\right)$ , representando a recombinação radiativa de elétrons e buracos. Além disso, a largura total à meia altura da linha de emissão é esperada ser próxima de  $k_B T$ . Em materiais semicondutores de banda direta, como as monocamadas de MoS<sub>2</sub>, a transição eletrônica ocorre entre estados eletrônicos com o mesmo momento, resultando em uma densidade de estados conjunta significativa para essa transição (ver Figura 30(a)). Esse fenômeno, permitido por dipolo elétrico e com grandes elementos de matriz, resulta em um curto tempo de vida radiativo, usualmente na faixa de  $10^{-8}$  a  $10^{-9}$  segundos, o que implica em alta eficiência luminescente. No entanto, em materiais de banda indireta, como o silício e o germânio, a eficiência de emissão é reduzida devido à falta de conservação do momento durante as transições, resultando em um tempo de vida radiativo muito mais longo em comparação com transições diretas (ver Figura 30(b)). Assim, a emissão de luz é mais eficiente em materiais de banda direta devido à conservação do momento durante a recombinação, enquanto em materiais de banda indireta, a eficiência é reduzida devido à necessidade de emissão ou absorção de fônonos durante a transição, o que a torna um processo de segunda ordem com uma probabilidade de transição relativamente baixa. Isso resulta em uma competição reduzida com a recombinação não radiativa e, consequentemente, em uma eficiência luminescente mais alta.

### 3.2.6 Setup Experimental

Os espectros Raman e os mapas espectrais de fotoluminescência foram obtidos com o especlômetro Witec Alpha 300 no Laboratório de Espectroscopia Raman da Universidade Federal do Ceará (UFC). Um laser de Ni:YAG a 532 nm (31(B)) foi acoplado ao microscópio via fibra óptica (31(C)), com ajuste de potência realizado por um atenuador na saída da fibra óptica.

As potências de amostra foram tipicamente mantidas abaixo de 1 mW, ocasionalmente utilizando valores inferiores a 50 mW. A amostra foi posicionada em um sistema de translação piezoelétrico (31(D)) para análise de áreas pequenas. O espectrômetro utilizado (31(A)) apresenta duas grades de difração: a primeira, com 600 ranhuras/mm, abrange a faixa de 130 a 3700  $\text{cm}^{-1}$  e possui uma resolução de 3  $\text{cm}^{-1}$ . Já a segunda grade, com 1800 ranhuras/mm, cobre a faixa de 34 a 1150  $\text{cm}^{-1}$ , apresentando uma resolução de 1  $\text{cm}^{-1}$ . Na Figura 31 é possível visualizar o arranjo experimental utilizado. Nas medidas Raman, empregamos as grades de 600 e 1800 ranhuras/mm,

Figura 31 – Esquema do arranjo experimental utilizado para as medições de Raman e fotoluminescência em temperatura ambiente (300 K). As partes numeradas de A a H correspondem aos componentes destacados e descritos no texto desta seção.



Fonte: Elaborado pelo autor.

enquanto para a fotoluminescência utilizamos um difratograma com 600 linhas/mm. Em ambos, utilizamos uma lente de focalização 100x/0,90 *Plan* da Nikon (31(E)), resultando em um tamanho de ponto de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  na amostra (31(F)). A amostra foi visualizada em tempo real através de um monitor conectado à uma câmera digital (31(G)). Para as medidas de PL, contamos com duas diferentes linhas de laser (31(H)) como fontes de excitação. A primeira, com comprimento de onda de 480 nm (equivalente a 2,59 eV), e a segunda, com 532 nm (equivalente a

2,33 eV). Para atingir uma boa relação sinal-ruído nos espectros, variamos o tempo de integração e o número de acumulação. Após a aquisição dos dados, os espectros foram tratados no programa Origin® (*OriginLab Corporation*), MATLAB (*MATrix LABoratory*) e Fityk (*Marcin Wojdyl*). Os resultados das medidas Raman e PL são apresentados e discutidos na Seção 4.

Para os experimentos de espectroscopia em baixas temperaturas, utilizamos um sistema de controle de temperatura e ambiente resfriado a nitrogênio THMS600, abrangendo temperaturas de 133 a 293 K, com um intervalo de 5 minutos para estabilização térmica. As medições em altas temperaturas foram realizadas usando um estágio térmico Linkam CCR1000, abrangendo temperaturas de 293 a 393 K. Em todas as medições, uma atmosfera de nitrogênio foi empregada para preservar a amostra contra a oxidação térmica em temperaturas elevadas.

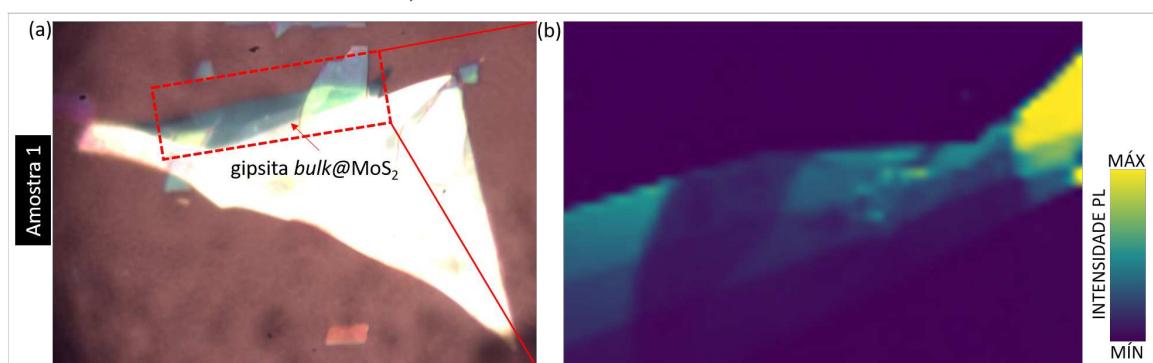
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, apresentamos os resultados das heteroestruturas fabricadas e das medições Raman e PL realizadas. Dos vários processos de esfoliação conduzidos, focamos em três amostras de gipsita@MoS<sub>2</sub>-2L, designadas como amostra 1, amostra 2 e amostra 3. Para os experimentos de variação de temperatura, a amostra 1 foi submetida a um processo de *annealing* utilizando uma *hot plate* na UFC. Em contraste, as amostras 2 e 3 foram analisadas em condições *in-situ*, com controle de temperatura realizado por meio de um estágio térmico Linkam THMS600, em colaboração com o Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto, da UFPI.

### 4.1 Heteroestruturas gipsita@MoS<sub>2</sub> produzidas

Neste trabalho, foram preparadas diversas amostras candidatas a poucas camadas de MoS<sub>2</sub> e de gipsita. Nessa primeira etapa de medidas, foram escolhidas as melhores amostras com contraste óptico consistentes para a bicamada de MoS<sub>2</sub>, bem como camadas mais espessas (*bulk*) de gipsita. Montamos as heteroestruturas de van der Waals seguindo o padrão de empilhamento mostrado na 25(g), seguindo a metodologia discutida na Seção 3.1.2. As três amostras preparadas (ver Figuras 32(a) e 33(a)(d)) foram submetidas à caracterização via espectroscopia óptica.

Figura 32 – Imagem óptica da amostra 1 com gipsita em forma *bulk* (100x). (b) Mapa de PL da amostra 1, exibindo a distribuição espacial das propriedades do MoS<sub>2</sub>. A barra de cores ao lado indica a escala de intensidade PL, variando do mínimo ao máximo.

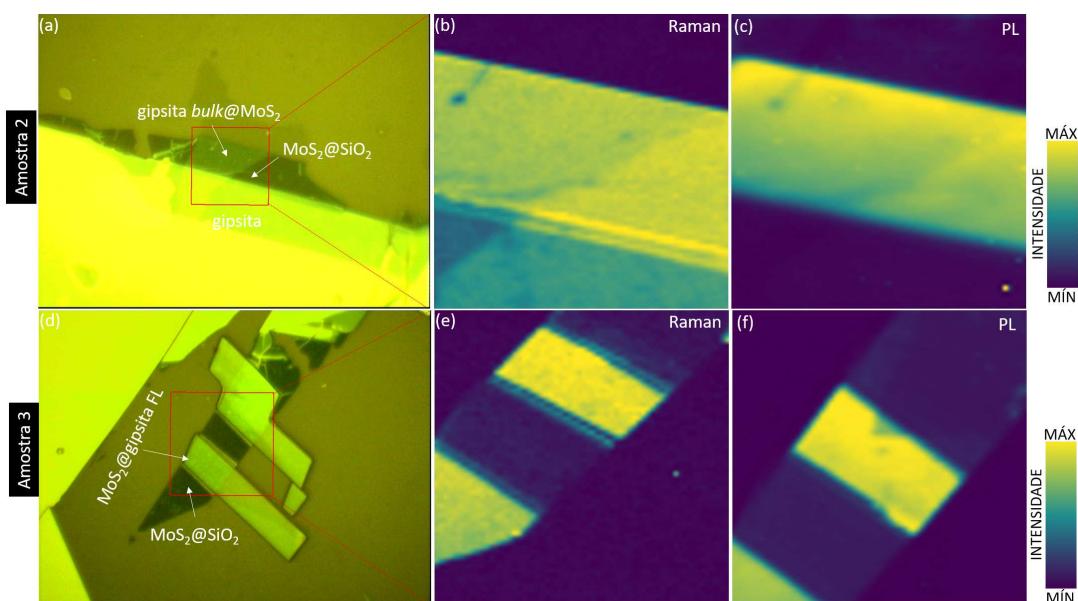


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 33 apresenta uma análise detalhada das demais heteroestruturas de gipsita@MoS<sub>2</sub>. Na imagem óptica da amostra 2, onde a gipsita está na forma *bulk*, observa-se a estrutura macroscópica da amostra com uma ampliação de 100x. O mapa Raman correspondente (b) mostra a distribuição espacial das intensidades do modo A<sub>1g</sub> do MoS<sub>2</sub>, fornecendo informações sobre a uniformidade da camada de MoS<sub>2</sub> sobre a gipsita *bulk*. O mapa de PL 33(c) revela a distribuição

espacial da intensidade da luminescência do exciton A do  $\text{MoS}_2$ , indicando as áreas de maior atividade luminescente na heteroestrutura. Na amostra 3, onde a gipsita está na forma de *few-layers*, a imagem óptica 33(d) permite visualizar a morfologia detalhada da amostra sob uma lente objetiva de 100x, evidenciando a estrutura em camadas finas de gipsita. O mapa Raman (modo  $\text{A}_{1g}$ ) 33(e) mostra como as características espectrais de  $\text{MoS}_2$  variam espacialmente, indicando possíveis diferenças na qualidade ou uniformidade da camada de  $\text{MoS}_2$  sobre a gipsita *few-layers*. Por fim, o mapa de PL (exciton A) 33(f) revela a distribuição da intensidade de emissão fotoluminescente de  $\text{MoS}_2$ -2L, destacando áreas com diferentes eficiências de emissão na heteroestrutura vdW.

Figura 33 – Heteroestruturas de gipsita@ $\text{MoS}_2$ . (a) imagem óptica da amostra 2 com gipsita na forma *bulk* (100x); (b) mapa Raman do modo  $\text{A}_{1g}$  e (c) mapa PL da amostra 2, mostrando distribuições espaciais das propriedades de  $\text{MoS}_2$ . (d) imagem óptica da amostra 3 com gipsita *few-layers* (100x); (e) mapa Raman do modo  $\text{A}_{1g}$  e (f) mapa PL (exciton A) da amostra 3, caracterizando as propriedades de  $\text{MoS}_2$ . A barra de cores ao lado indica a escala de intensidade PL e Raman, variando do mínimo ao máximo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para compor os primeiros resultados das medidas espectroscópicas deste trabalho, realizamos medições de Raman e PL em diferentes temperaturas na amostra 1. Inicialmente, as medições foram feitas em temperatura ambiente (300 K), seguidas de um processo de annealing térmico em uma *hot-plate* a 343 K por 40 minutos. Após o resfriamento das amostra 1 em temperatura ambiente, foram realizados mapas Raman e PL utilizando lasers de 532 nm e 488 nm para analisar a resposta do sinal do  $\text{MoS}_2$ -2L em substratos de  $\text{SiO}_2$  e gipsita. Este procedimento permitiu avaliar as mudanças nas propriedades espectroscópicas do  $\text{MoS}_2$ .

induzidas pelo tratamento térmico e pelas diferenças entre os substratos.

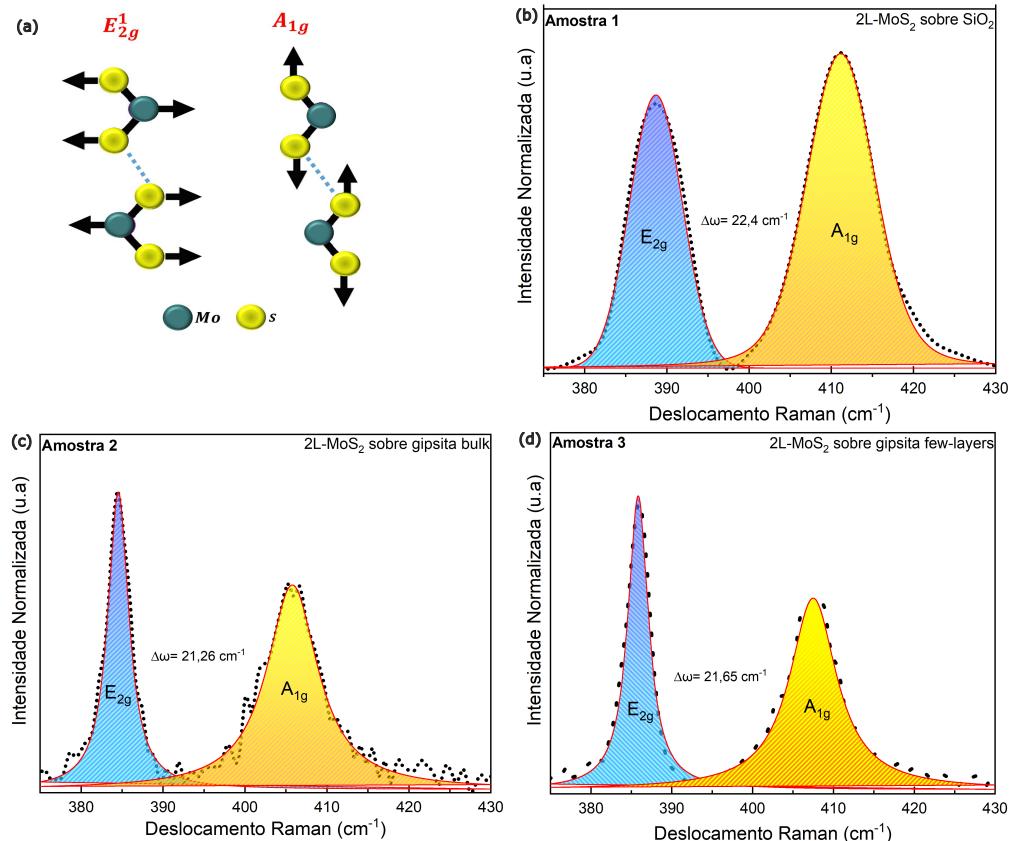
Com o objetivo de obter reprodutibilidade das medidas realizadas na amostra 1 e ampliar o intervalo de temperaturas investigadas (incluindo faixas mais baixas e mais altas), produzimos as amostras 2 e 3 na UFC e posteriormente enviamos ao colaborador Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto, da Universidade Federal do Piauí (UFPI). Essas amostras foram preparadas a partir de substratos de gipsita com diferentes espessuras: a amostra 2 corresponde a uma região mais espessa (*bulk*), enquanto a amostra 3 foi obtida a partir de camadas mais finas (*few-layers*). A distinção entre essas regiões foi realizada com base no contraste óptico obtido por microscopia de luz refletida, corroborado por análises topográficas via Microscopia de Força Atômica. Áreas com coloração mais intensa e clara (variando de amarelo a vermelho) foram atribuídas ao regime *bulk*, enquanto regiões mais escuras (azul a roxo) foram associadas ao regime *few-layers*. Essa classificação é compatível com variações topográficas observadas em imagens de AFM descritas na literatura (Barboza *et al.*, 2019), que indicam diferenças nas espessuras das camadas esfoliadas. O objetivo principal foi investigar como a espessura do substrato influencia as propriedades ópticas do MoS<sub>2</sub>-2L (bicamada) em função da temperatura. A caracterização espectroscópica das três amostras em temperatura ambiente é apresentada na subseção a seguir.

## 4.2 Caracterização prévia do MoS<sub>2</sub>-2L e Gipsita por Espectroscopia Raman

Para garantir a consistência das heteroestruturas, realizamos uma caracterização Raman focada nos modos vibracionais E<sub>2g</sub> e A<sub>1g</sub> da bicamada de MoS<sub>2</sub>. Essa análise permitiu determinar a separação entre esses modos vibracionais e identificar as regiões mais homogêneas e adequadas para as medidas de temperatura. Na Figura 34, apresentamos os espectros Raman das três amostras (amostra 1, amostra 2 e amostra 3), onde são evidenciados picos distintos para os modos vibracionais A<sub>1g</sub> e E<sub>2g</sub>, situados na faixa de 385,6-386,5 cm<sup>-1</sup> e 404,2-404,8 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. É importante destacar que a amostra 1 consiste em bicamada de MoS<sub>2</sub> depositada sobre gipsita, enquanto as amostras 2 e 3 foram depositadas sobre o substrato de SiO<sub>2</sub>. Essa diferença de substrato reflete-se nas larguras de linha dos modos vibracionais E<sub>2g</sub> e A<sub>1g</sub>, sendo que a amostra sobre gipsita apresenta uma maior largura dos picos em comparação com as amostras sobre SiO<sub>2</sub>. Ambas as bandas foram ajustadas utilizando funções Lorentzianas duplas para um melhor refinamento dos picos. A diferença de deslocamento ( $\Delta\omega$ ) entre os modos E<sub>2g</sub> e A<sub>1g</sub> variou de 21,26 a 22,4 cm<sup>-1</sup>, valor consistente com a presença de bicamadas

de  $\text{MoS}_2$ , em conformidade com os dados previamente relatados na literatura (LEE *et al.*, 2010; Molina-Sanchez; Wirtz, 2011).

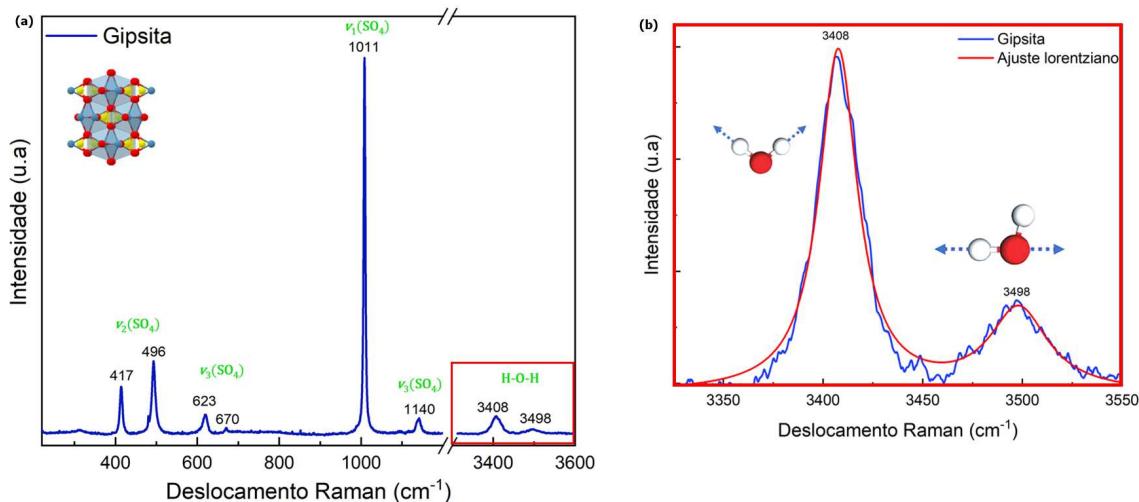
Figura 34 – Espectro Raman das bicamadas de  $\text{MoS}_2$  das amostras 1, 2 e 3: (a) esquema das vibrações dentro e fora do plano dos modos do  $\text{MoS}_2$ ; (b)-(d) picos  $E_{2g}$  e  $A_{1g}$  ajustados com duas lorentzianas e suas diferenças ( $\Delta\omega$ ) para cada amostra. O comprimento de onda do laser foi de 532 nm, a potência utilizada foi menor que 1 mW e o tamanho do *spot* foi de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nossa análise focou-se na influência da gipsita nas propriedades do  $\text{MoS}_2$ , com as medições de Raman e PL voltadas exclusivamente para o  $\text{MoS}_2$ . Para garantir a identificação da fase da gipsita nas amostras esfoliadas, realizamos uma caracterização por Raman. Inicialmente, as heteroestruturas foram montadas em um substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , o que impediu a detecção do sinal da gipsita devido à presença dos sinais de primeira e segunda ordem do silício, em torno de  $521,09\text{ cm}^{-1}$ ,  $300\text{ cm}^{-1}$  e  $950\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Esses sinais do silício dificultaram a visualização dos sinais da gipsita, que se encontram na faixa entre  $400\text{ cm}^{-1}$  e  $600\text{ cm}^{-1}$ . Devido a isso, esfoliamos a gipsita diretamente no substrato de vidro. O espectro Raman da gipsita é apresentado na Figura 35(a). A maioria dos picos apresenta valores semelhantes aos encontrados na literatura (ver Tabela 1). O pico mais forte do espectro Raman da gipsita foi encontrado em

Figura 35 – Modos vibracionais da gipsita: (a) espectro Raman completo e (b) ampliação destacando os modos vibracionais das moléculas de água intercaladas na estrutura cristalina da amostra. Os espectros foram obtidos com laser verde de 532 nm e potência de 3 mW, com tempo de aquisição de 60 s.



Fonte: Elaborado pelo autor.

$1011\text{ cm}^{-1}$  e corresponde ao modo de vibração de estiramento simétrico  $\nu_1$  dos tetraedros  $\text{SO}_4$ . A gipsita exibe um dubbleto para o dobramento simétrico  $\nu_2$ , em  $417\text{ cm}^{-1}$  e  $496\text{ cm}^{-1}$ . O pico em  $1143\text{ cm}^{-1}$  foi atribuído ao modo de vibração de estiramento assimétrico  $\nu_3$ , e os picos em  $623\text{ cm}^{-1}$  e  $696\text{ cm}^{-1}$  aos modos de vibração de dobramento assimétrico  $\nu_4$ . Além disso, na Figura 35(b) é possível ver com mais detalhes a presença de água estruturalmente incorporada na gipsita na região de alta frequência do espectro Raman. As duas bandas em  $3408\text{ cm}^{-1}$  e  $3498\text{ cm}^{-1}$ , ajustadas por duas Lorentzianas, são atribuídas aos modos de estiramento simétrico e assimétrico das moléculas de água. Dessa forma, as amostras foram identificadas como gipsita.

Tabela 1 – Bandas espectrais Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) da gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) atribuídas pela literatura e neste trabalho

$\nu_2(\text{SO}_4)$	$\nu_4(\text{SO}_4)$	$\nu_1(\text{SO}_4)$	$\nu_3(\text{SO}_4)$	Água			Referência
414	493	619	670	1008	1135	-	(DONG <i>et al.</i> , 2009)
414	493	619	670	1008	1135	-	(GÓMEZ-LASERNA <i>et al.</i> , 2013)
413	492	619	673	1011	1132	-	(PÉREZ-ALONSO <i>et al.</i> , 2006)
415	494	620	671	1008	1136	3406	(WHITE, 2009)
-	-	-	-	1011	1139	3410	(MARSHALL; MARSHALL, 2015)
417	496	623	670	1011	1139	3408	Este trabalho

Fonte: Elaborado pelo autor

### 4.3 Medidas espectroscópicas sob *annealing*

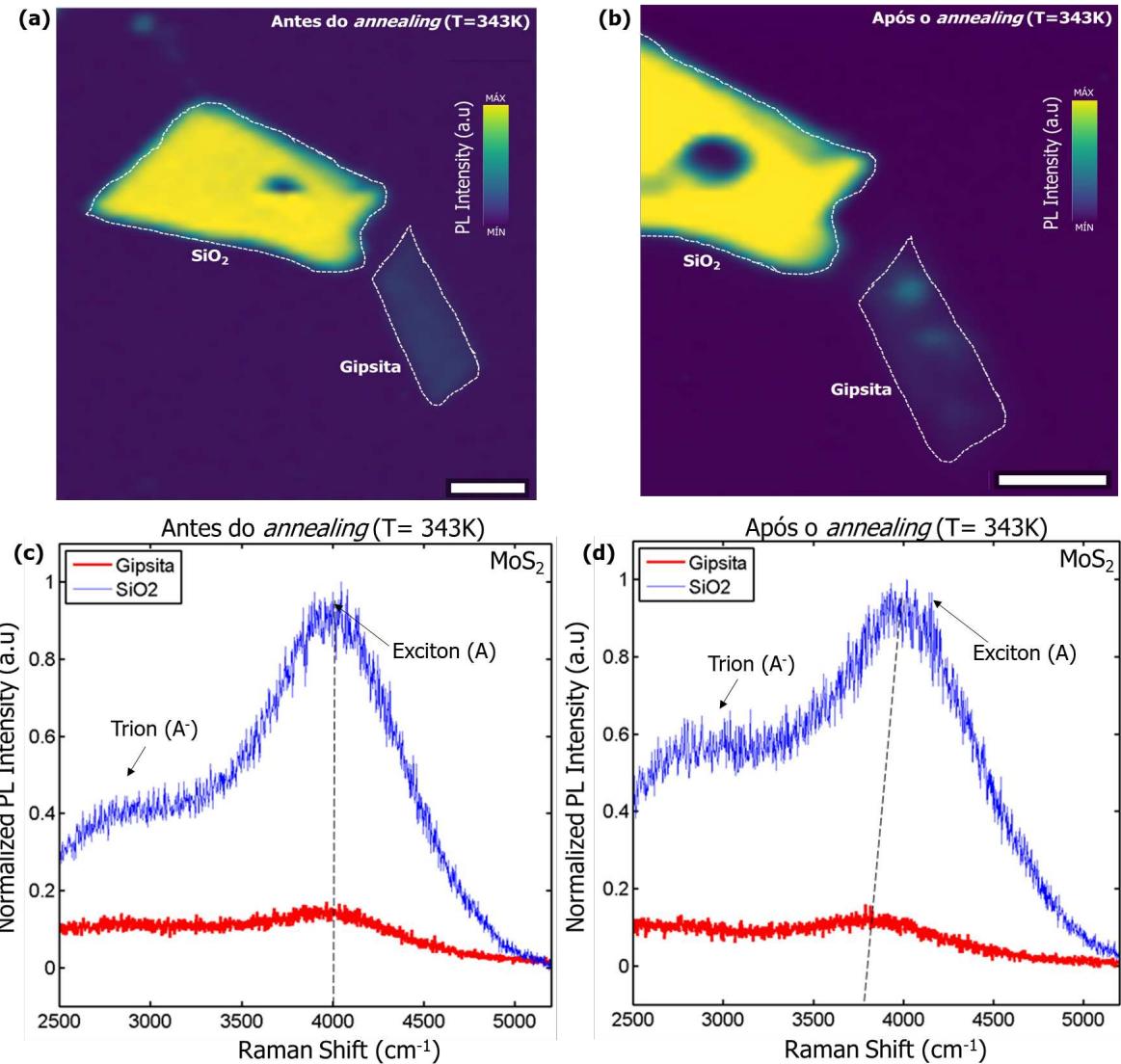
As medições em 343 K (*annealing*) da amostra 1 foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Raman da UFC, utilizando o sistema Witec alpha 300. A posição relativa da medição na amostra está indicada na Figura 32(a). Os parâmetros experimentais utilizados foram: lente objetiva *Nikon CF Plan ELWD* de 100x, laser de 532 nm e 488 nm com baixa potência, e detecção com grades de 1800 linhas/mm (PL) e 600 linhas/mm (PL). O tempo de integração foi de 120 segundos com 2 acumulações. Os resultados das análises de PL e Raman são apresentados nas subseções seguintes.

#### 4.3.1 Fotoluminescência

Nas subfiguras 36(a) e 36(b), apresentamos o mapa da PL do MoS<sub>2</sub> no substrato de SiO<sub>2</sub> e na gipsita antes e após o *annealing* a 343 K, respectivamente. A intensidade da PL é representada por cores, com as áreas de maior intensidade (máxima) em tons mais brilhantes (amarelo) e as áreas de menor intensidade (mínima) em tons mais escuros. Em concordância com a curva da PL normalizada em função do deslocamento Raman (Figura 36(c) (antes do *annealing*) e 36(d) ((após o *annealing*), é possível constatar que a gipsita induz uma redução na PL da bicamada de MoS<sub>2</sub> após tratamento a alta temperatura (343 K). Esse efeito é evidenciado pelo deslocamento do exciton A para energias mais altas. Adicionalmente, é observado um leve aumento na intensidade da banda do tríon quando o MoS<sub>2</sub> está depositado sobre o substrato de SiO<sub>2</sub>.

A diminuição da PL pode estar relacionada aos estados de defeitos estruturais de superfície que podem estar gerando mecanismos não radiativos através de níveis de defeitos no *gap* do MoS<sub>2</sub> em temperatura ambiente. Assim, portadores de carga (elétrons e buracos) podem ser capturados por esses níveis de defeitos e recombinar não radiativamente, dissipando a energia na forma de calor. Isso pode levar à redução da eficiência de emissão da PL, uma vez que os portadores de carga não contribuem para a emissão de luz. Simultaneamente, a gipsita induz nano-deformações (*nanostain*) na heteroestrutura de van der Waals devido à interação com a estrutura cristalina do MoS<sub>2</sub> e as imperfeições na superfície da gipsita. Essas nano-deformações distorcem a estrutura de banda eletrônica do MoS<sub>2</sub>, resultando em um aumento do *band gap* efetivo, que ocorre à medida que os níveis de energia na banda de valência e de condução se alteram, resultando em uma mudança na energia de emissão observada na fotoluminescência

Figura 36 – Medidas da PL em alta temperatura da amostra 1: (a) e (b) mapa da PL do MoS<sub>2</sub> em substrato de SiO<sub>2</sub> e de gipsita; onde cores mais brilhantes representam intensidades maiores e cores mais escuras indicam intensidades menores; (c) e (d) curva da intensidade da PL normalizada em função do deslocamento Raman, em que a diminuição da PL é acompanhada pelo deslocamento do exciton A para alta energia e leve aumento da intensidade do trión. Todas as imagens foram obtidas no Witec alpha 300, equipado com lente objetiva de 100x. PL foi excitada com laser de 532 nm. As barras de escala nas figuras a-b indicam 2  $\mu$ m.

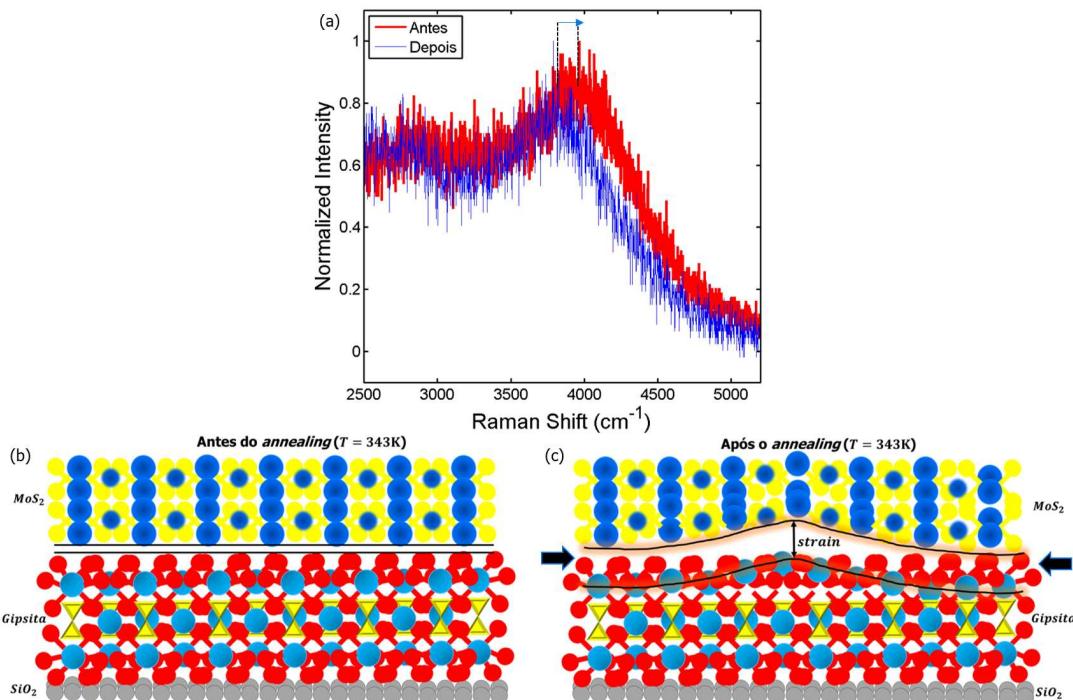


Fonte: Elaborado pelo autor.

(Liu *et al.*, 2019). Por outro lado, na Figura 37(a), comparamos a PL da bicamada de MoS<sub>2</sub> sobre gipsita antes e após o tratamento térmico. Observa-se um deslocamento para o azul (*blueshift*) na energia do pico e uma redução na largura do pico de emissão da PL após o aquecimento. Esses resultados indicam *strain* compressivo, conforme já reportado na literatura em estudos com camadas de MoS<sub>2</sub> (Castellanos-Gomez *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2021; Zhao *et al.*, 2016), enquanto o *strain* tensivo tende a causar deslocamentos para o vermelho na PL (Datsenko *et al.*, 2023). A redução na largura do pico sugere uma acomodação estrutural

mais eficiente do sistema, reforçando o papel do *strain* compressivo induzido pelo substrato e amplificado pelos efeitos térmicos, como esquematizado nas Figuras 37(b-c). Realizamos,

Figura 37 – PL e o efeito de *strain*: (a) resultados da amostra 3 da comparação da PL do MoS<sub>2</sub> no substrato da gipsita antes e após o tratamento térmico a 343 K para o laser de 532 nm; esquematização da organização estrutural da gipsita e MoS<sub>2</sub> antes do tratamento (b) e após o tratamento (c). As cores e escala são meramente ilustrativas.



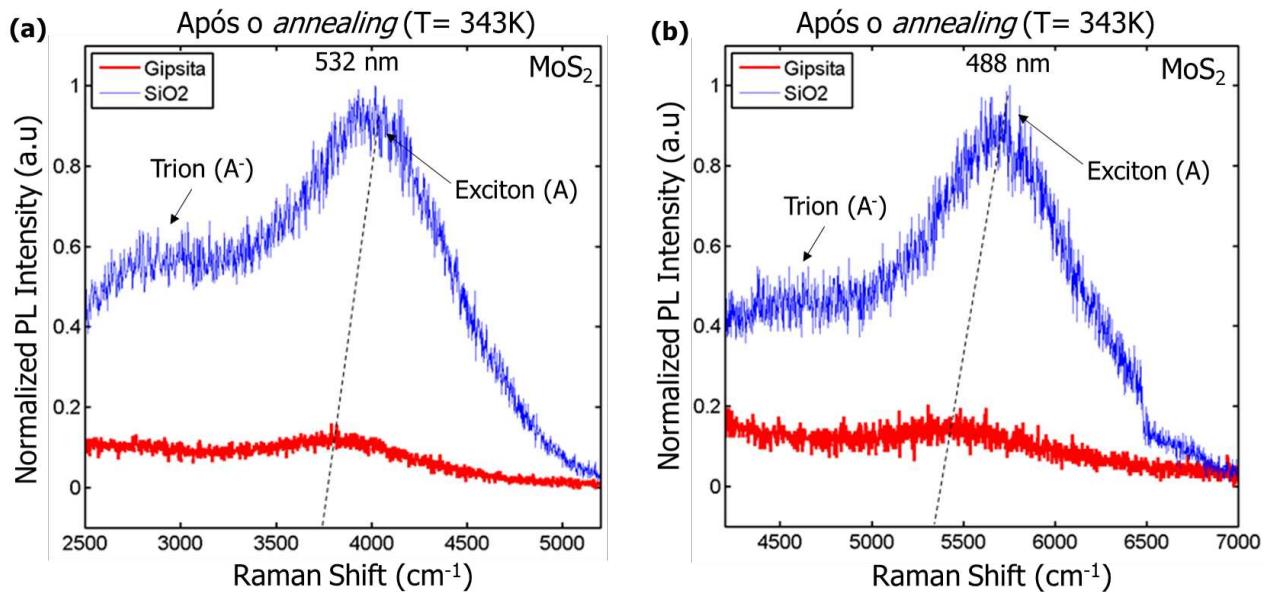
Fonte: Elaborado pelo autor.

ainda, medidas de PL utilizando laser de 488 nm para investigar alterações na estrutura eletrônica induzidas pela gipsita. Os resultados, apresentados na Figura 38, são consistentes com os obtidos com o laser de 532 nm, indicando a robustez do comportamento observado. A queda de intensidade entre 6500-7000 cm<sup>-1</sup>, mostrada na Figura 38(b), deve-se a limitações instrumentais, como a eficiência da grade de difração, sem impacto relevante na interpretação dos dados. Para contribuir com nossa análise da PL, realizamos também medidas de Espectroscopia Raman para entender o tipo de *strain* devido à interação da gipsita com o MoS<sub>2</sub>-2L. Os resultados das análises Raman serão apresentados na subseção seguinte.

#### 4.3.2 Raman

Neste estudo, investigamos o comportamento do espectro Raman do MoS<sub>2</sub> sobre substratos de gipsita e SiO<sub>2</sub>, antes e após um tratamento térmico (*annealing*) a 343 K. A Figura 39 mostra os mapas e espectros Raman dos modos vibracionais A1g e E2g. Quando comparamos

Figura 38 – PL do MoS<sub>2</sub> no substrato da gipsita em função da energia do laser após o *annealing*: (a) 532 nm (2,33 eV) e (b) 488 nm (2,54 eV). Em (b), na região entre 6000-7000 cm<sup>-1</sup>, observa-se uma quebra no espectro da PL, atribuída ao efeito do filtro do equipamento utilizado.

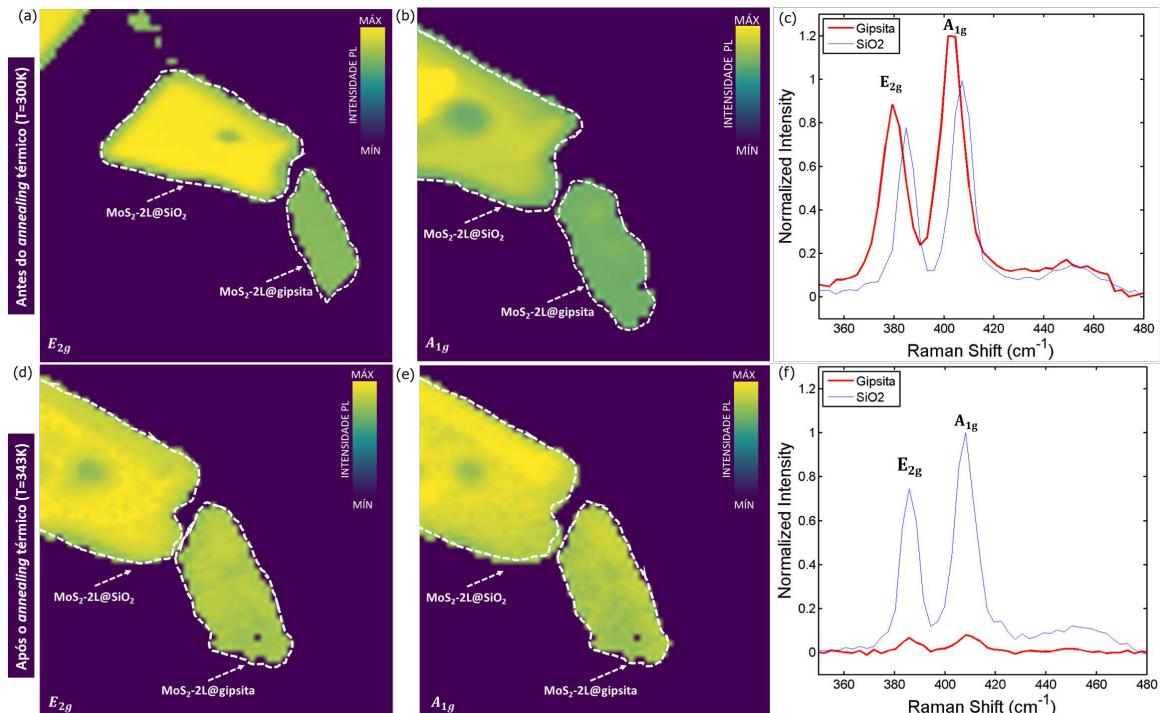


Fonte: Elaborado pelo autor.

os resultados obtidos a 300 K (Figuras 39(a)-(c)) com os espectros após o tratamento térmico, observamos uma redução significativa na intensidade dos modos vibracionais do MoS<sub>2</sub> quando este está sobre gipsita, em comparação ao SiO<sub>2</sub>, que serviu como substrato de referência. Essa diminuição na intensidade foi confirmada pelos mapas Raman, nos quais as variações de intensidade são visíveis na escala de cores (amarelo para intensidades máximas e azul escuro para intensidades baixas). A hipótese inicial sugere que a gipsita pode estar influenciando a intensidade Raman da bicamada de MoS<sub>2</sub> ao introduzir defeitos estruturais ou modificar suas propriedades por meio de efeitos como *strain* e dopagem. Esses fatores são conhecidos por afetar a resposta Raman do material (Molina-Sánchez; Wirtz, 2011).

Para avaliar de forma mais precisa a presença de defeitos, a Figura 40 apresenta uma comparação das respostas Raman do MoS<sub>2</sub> na gipsita, antes e após o processo de *annealing* a 343 K. As Figuras 40(a) e 40(b) mostram as variações nas posições das frequências dos modos vibracionais A<sub>1g</sub> e E<sub>2g</sub> do MoS<sub>2</sub>-2L em substratos de SiO<sub>2</sub> e gipsita. A escala de cores utilizada nos mapas varia de roxo a amarelo, correspondendo, respectivamente, às intensidades Raman mínima e máxima. Nos dois substratos, observam-se regiões com variações nas posições dos modos vibracionais, o que sugere modificações na estrutura do MoS<sub>2</sub> após o *annealing*. Essa análise fornece informações importantes sobre como o *annealing* térmico pode afetar as características estruturais e eletrônicas da amostra. Na Figura 40(c), onde são comparadas as

Figura 39 – Espectros e mapas Raman do  $\text{MoS}_2$ -2L depositado sobre gipsita e  $\text{SiO}_2$  na amostra 1, antes e após o tratamento térmico: (a, b) mapas dos modos  $\text{A}_{1g}$  e  $\text{E}_{2g}$  do  $\text{MoS}_2$ -2L antes do tratamento térmico; (d, e) mapas correspondentes após o tratamento térmico; (c, f) espectros Raman antes e após o tratamento térmico, respectivamente. Todas as imagens foram obtidas no Witec alpha 300 da UFC, equipado com lente objetiva de 100x. O Raman foi obtido com excitação de 532 nm na amostra. A escala de cor do mapa Raman varia do azul ao amarelo, representando mínima e máxima intensidade, respectivamente.

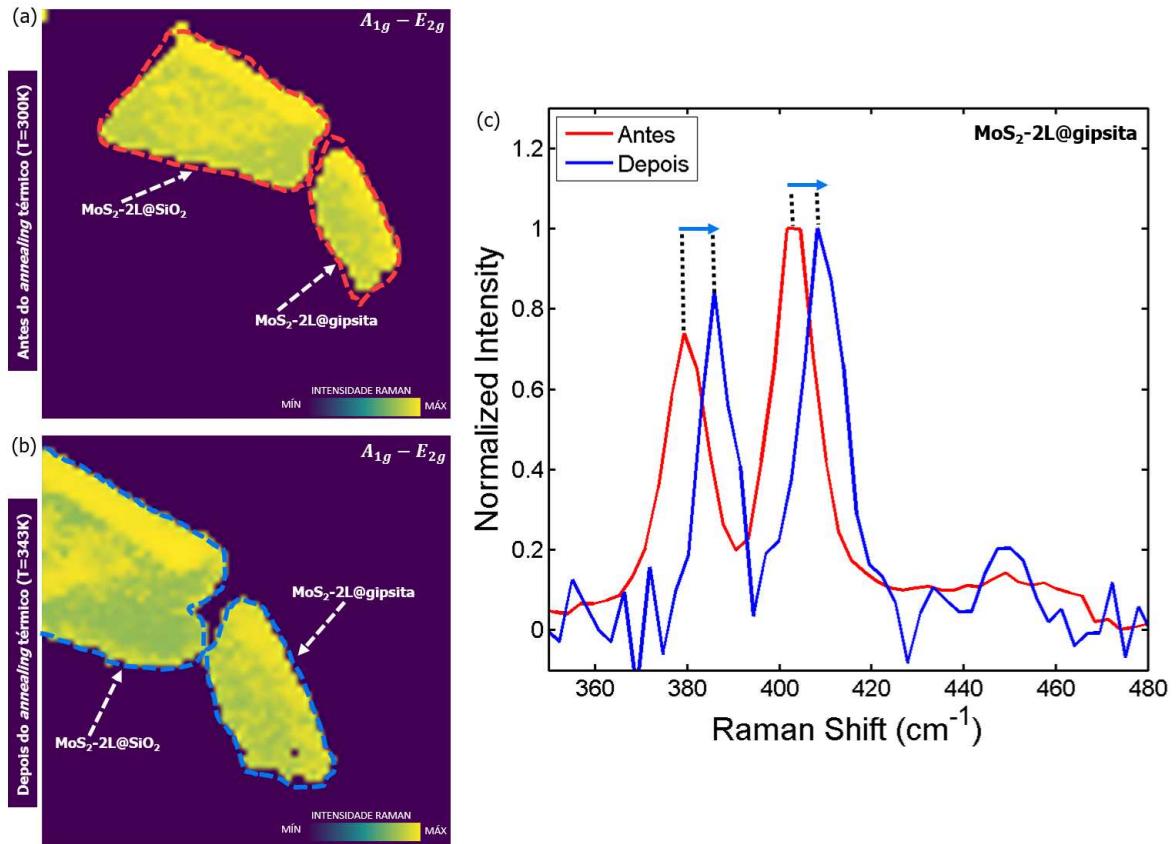


Fonte: Elaborado pelo autor.

frequências dos modos vibracionais da bicamada de  $\text{MoS}_2$  na gipsita antes e após o *annealing*, observa-se um blueshift nos picos Raman, que corrobora os resultados observados nos mapas. Esse deslocamento para frequências mais altas no espectro Raman pode ser interpretado como um indicativo de endurecimento do material, causado por um strain compressivo resultante da adaptação estrutural do  $\text{MoS}_2$  em resposta à interação com o substrato de gipsita após o aquecimento. A compressão estrutural no  $\text{MoS}_2$  resulta em uma diminuição das distâncias entre os átomos, o que, por sua vez, eleva a frequência dos modos vibracionais, como evidenciado no blueshift dos picos Raman (Hu *et al.*, 2018; Castellanos-Gomez *et al.*, 2013).

Durante o processo de *annealing*, observamos variações na banda de baixa intensidade 2LA do  $\text{MoS}_2$ , a qual pode ser comparada às bandas D e 2D no grafeno (Pimenta *et al.*, 2015). A ativação desses fônlons dentro da zona de Brillouin pode ser interpretada como uma alteração na estrutura eletrônica do  $\text{MoS}_2$ ; no entanto, essa ativação não necessariamente indica a formação de defeitos, pois a conservação de momento pode ocorrer mesmo na ausência deles. As medições realizadas com um laser de 488 nm (Figura 41) confirmaram a presença da banda 2LA

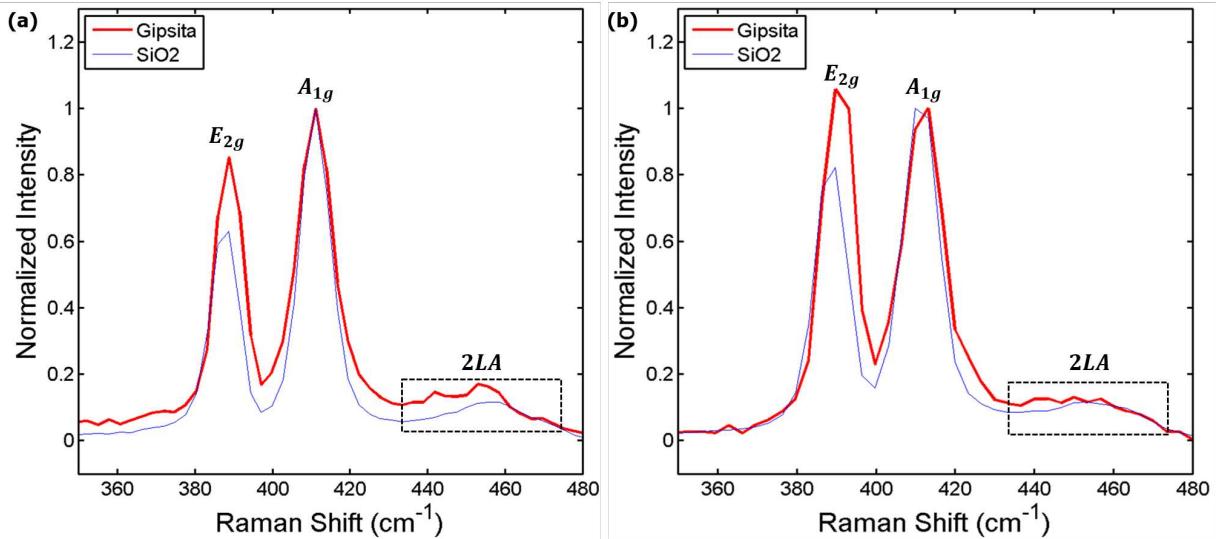
Figura 40 – Mapa e espectro Raman do  $\text{MoS}_2$  na gipsita antes e depois do *annealing*: (a) diferenças de frequências das bandas ( $A_{1g}$  -  $E_{2g}$ ) antes do *annealing*; (b) diferenças de frequências das bandas ( $A_{1g}$  -  $E_{2g}$ ) depois do *annealing*; (c) comparação do espectro Raman do  $\text{MoS}_2$ , indicando o aparecimento da banda 2LA e um *blue-shift* (deslocamento para a esquerda). As medidas foram feitas no WITEC da UFC, com o laser de 532 nm. As barras de escala (tamanho) nas figuras (a)-(b) indicam  $2\mu\text{m}$



Fonte: Elaborado pelo autor.

na gipsita após o *annealing*, sugerindo uma possível modificação na simetria da bicamada de  $\text{MoS}_2$  sobre este substrato. Embora as variações observadas estejam dentro da margem de erro, uma análise mais precisa exigirá espectros com maior resolução. Para isso, planejamos realizar medições futuras na região da banda 2LA e investigar a ressonância dos modos de vibração utilizando um laser de 633 nm, que não estava disponível durante as medições da amostra 1. Essas medições visam melhorar a resolução espectral e proporcionar uma compreensão mais detalhada das mudanças estruturais induzidas no  $\text{MoS}_2$  pela interação com a gipsita após o tratamento térmico. Além disso, é plausível esperar que o *bandgap* aumente com o processo de *annealing*, uma hipótese que se alinha melhor com os dados disponíveis.

Figura 41 – Espectro Raman em função da energia do laser do MoS<sub>2</sub> na gipsita e no SiO<sub>2</sub> após o tratamento térmico (*annealing*): (a) medidas com laser de 532 nm (2,33 eV); (b) laser de 488 nm (2,54 eV). As medidas foram feitas no WITEC da UFC.



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.4 Medidas espectroscópicas *in-situ*

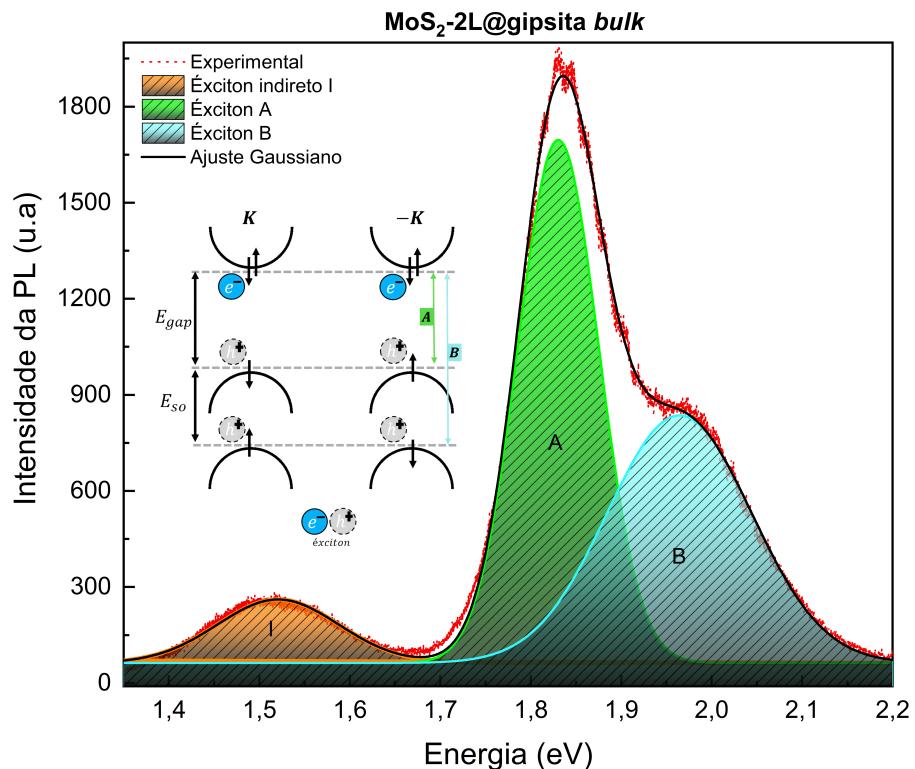
##### 4.4.1 Fotoluminescência

Realizamos medições *in-situ* da PL do MoS<sub>2</sub>-2L em um intervalo de temperatura de -140 °C a 140 °C. As variações de temperatura foram controladas a uma taxa de 40 °C/min, com um tempo de estabilização de 15 minutos após cada alteração. Para a análise, selecionamos múltiplas temperaturas dentro dessa faixa, permitindo uma avaliação detalhada da evolução das propriedades espectroscópicas. Cada espectro de PL foi obtido a partir de três acumulações de 10 segundos cada, garantindo a coleta consistente dos dados. O mesmo protocolo foi seguido nas medições Raman, que serão detalhadas na seção subsequente. Após a aquisição, selecionamos os espectros com a melhor relação sinal-ruído, assegurando a confiabilidade dos resultados.

Nas amostras 2 e 3 (ver Figuras 33(a) e 33(d)), realizamos um ajuste Gaussiano nos espectros de PL para deconvoluir os picos dos excitons. No entanto, não foi possível separar o pico correspondente ao trion do exciton neutro nas nossas análises. Notavelmente, observamos múltiplos picos de PL, que podem ser atribuídos a três excitons distintos: A, B e I. Os excitons A e B originam-se de transições diretas entre as bandas de valência e condução no ponto *K* da estrutura do MoS<sub>2</sub>, sendo separados pelo acoplamento spin-órbita na banda de valência (Klein *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2018). O exciton indireto I, por outro lado, está associado a uma transição indireta da banda de valência no ponto *K* para a banda de condução no ponto *Γ* na bicamada de

$\text{MoS}_2$ . A presença do exciton indireto I nas amostras suportadas por gipsita ou  $\text{SiO}_2$  é atribuída a interações específicas com o substrato, que modificam as propriedades eletrônicas do  $\text{MoS}_2$  e promovem transições indiretas (Conley *et al.*, 2013). À temperatura de 293 K, nas amostras 2 e 3, observamos as transições correspondentes aos excitons A e B a 1,82 eV (exciton A) e 1,98 eV (exciton B) para a amostra 2, e a 1,85 eV (exciton A) e 1,99 eV (exciton B) para a amostra 3. Esses valores estão em boa concordância com os dados reportados na literatura para bicamadas de  $\text{MoS}_2$  (Klein *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2018). Na amostra 3, o espectro de PL do  $\text{MoS}_2$ -2L, apresentado na Figura 42, revela claramente três excitons, os quais foram identificados através de um ajuste utilizando funções Gaussianas.

Figura 42 – Espectro da PL do  $\text{MoS}_2$ -2L na amostra 3 a temperatura ambiente (273 K), destacando o exciton indireto (I), exciton direto A e exciton direto B. O *inset* ilustra a estrutura de bandas próxima aos pontos  $K$  e  $-K$  da zona de Brillouin, evidenciando a lacuna de banda (*band gap*) e a divisão spin-órbita na banda de valência. A separação spin-órbita provoca uma diferenciação energética nos estados de valência, resultando nos excitons A e B com distintas energias de emissão.



Fonte: Elaborado pelo autor.

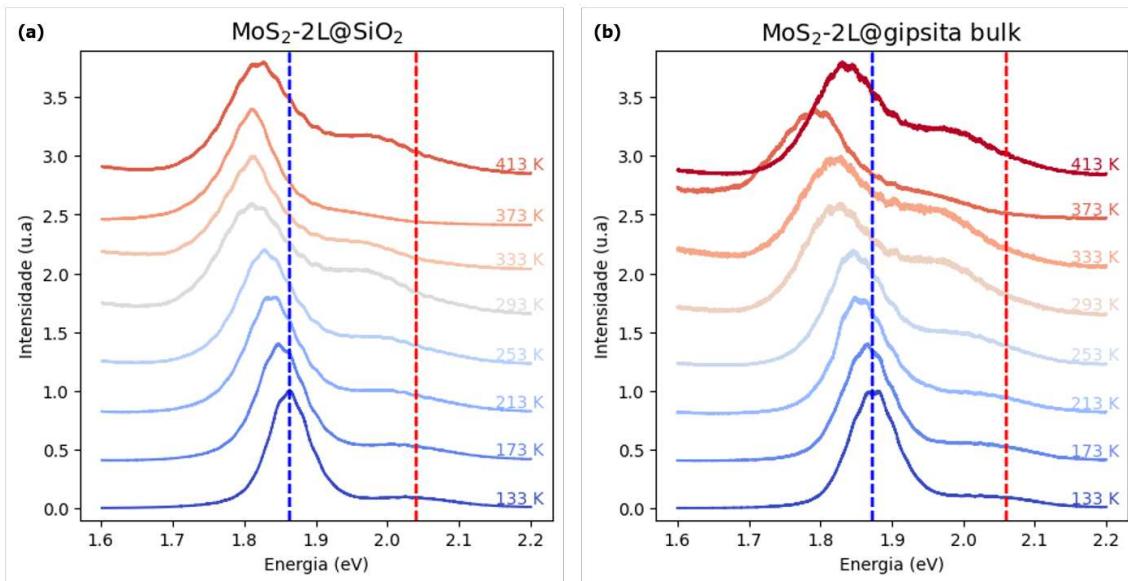
Conforme apresentado na Figura 43, nas amostras 2 e 3, observamos uma diminuição consistente nas energias dos excitons A e B à medida que a temperatura aumenta, tanto em substratos de  $\text{SiO}_2$  quanto de gipsita, ao longo do intervalo de temperaturas estudado. Conforme discutido na Seção 2, a variação das energias excitônicas com a temperatura pode ser associada à

interação entre excitons e fônon, bem como aos processos de recombinação não radiativa. A dependência da intensidade da PL com a temperatura T é descrita pela equação 4.1:

$$I_{PL}(T) = I_0 \frac{k_r(T)}{k_r(T) + k_{nr}(T)} \quad (4.1)$$

Nesta equação,  $I_0$  representa a intensidade máxima da PL à medida que T se aproxima de 0 K. As taxas de recombinação radiativa e não radiativa,  $k_r(T)$  e  $k_{nr}(T)$ , respectivamente, dependem da temperatura. A taxa não radiativa  $k_{nr}(T)$  é determinada pela soma das taxas de captura de defeitos  $k_{defeitos}$  e de relaxamento de elétrons  $k_{relaxamento}$  nas bandas de condução e valência. O decréscimo da intensidade da PL com o aumento da temperatura pode, portanto, ser atribuído ao aumento dos processos não radiativos, que reduzem o tempo de vida dos portadores. Essa diminuição na intensidade da PL confirma a predominância dos mecanismos não radiativos em temperaturas mais elevadas. Apesar de a equação 4.1 permitir uma análise quantitativa, neste estudo focamos em uma abordagem qualitativa devido à natureza preliminar das medições realizadas.

Figura 43 – Espectros de PL dependentes da temperatura da bicamada de MoS<sub>2</sub>. Os espectros foram obtidos para (a) substrato de SiO<sub>2</sub> e (b) substrato de gipsita *bulk*, com a variação de temperatura de 133 K a 413 K.

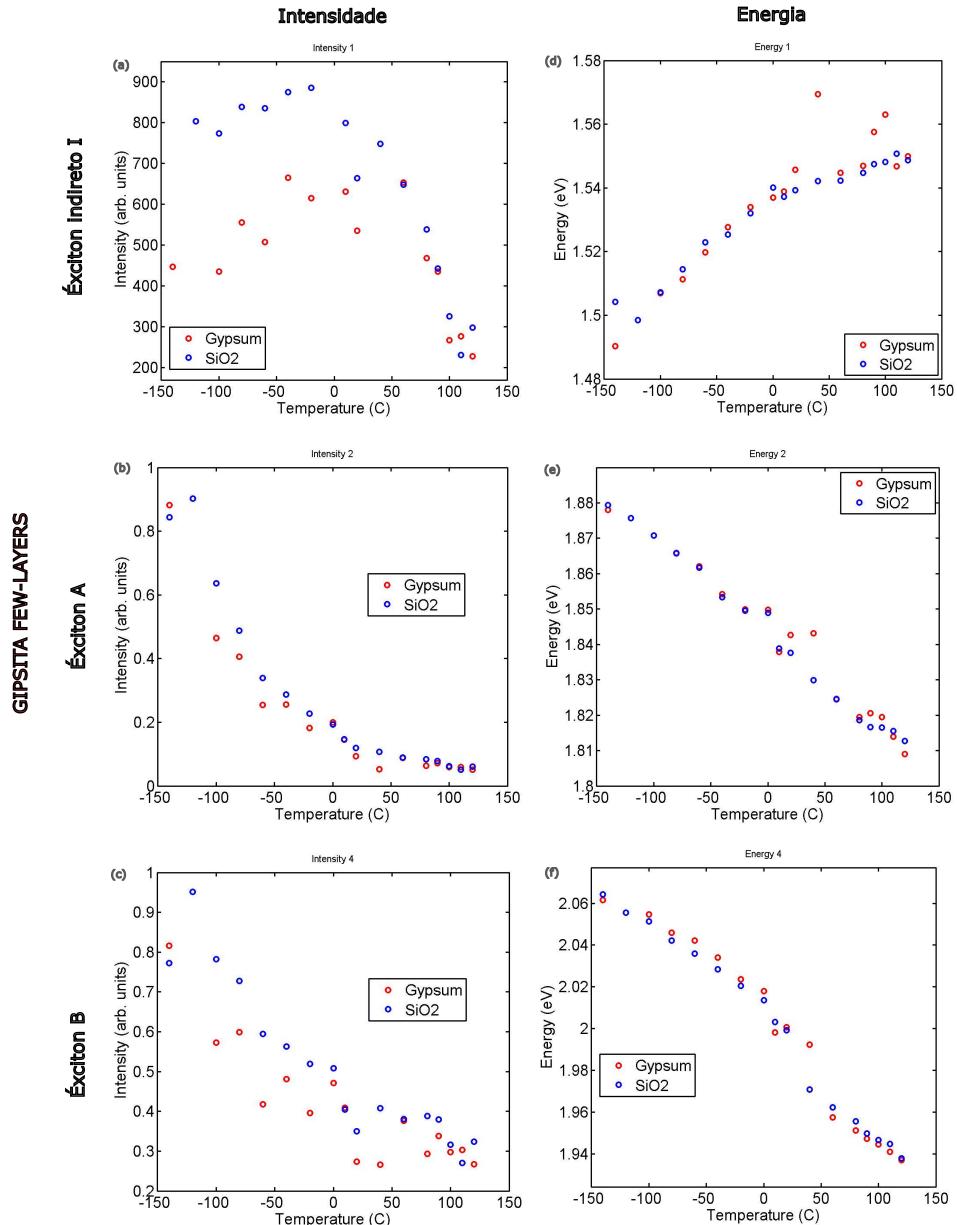


Fonte: Elaborado pelo autor.

Considerando a dependência da PL com a temperatura, realizamos uma análise detalhada dos espectros de PL das amostras 2 e 3. Correlacionamos a intensidade e a energia dos excitons em função da temperatura para MoS<sub>2</sub> bicamada depositado sobre substratos de SiO<sub>2</sub> e gipsita. As Figuras 44 e 45 apresentam os resultados para a gipsita nas formas de *few-layers* e *bulk*, respectivamente, utilizando SiO<sub>2</sub> como referência. O objetivo foi compreender como

a gipsita modula as propriedades ópticas da bicamada de MoS<sub>2</sub>. Ambas as figuras exibem a intensidade e a energia dos éxcitons indireto I e diretos A e B para as temperaturas avaliadas, variando de -140°C a 140°C.

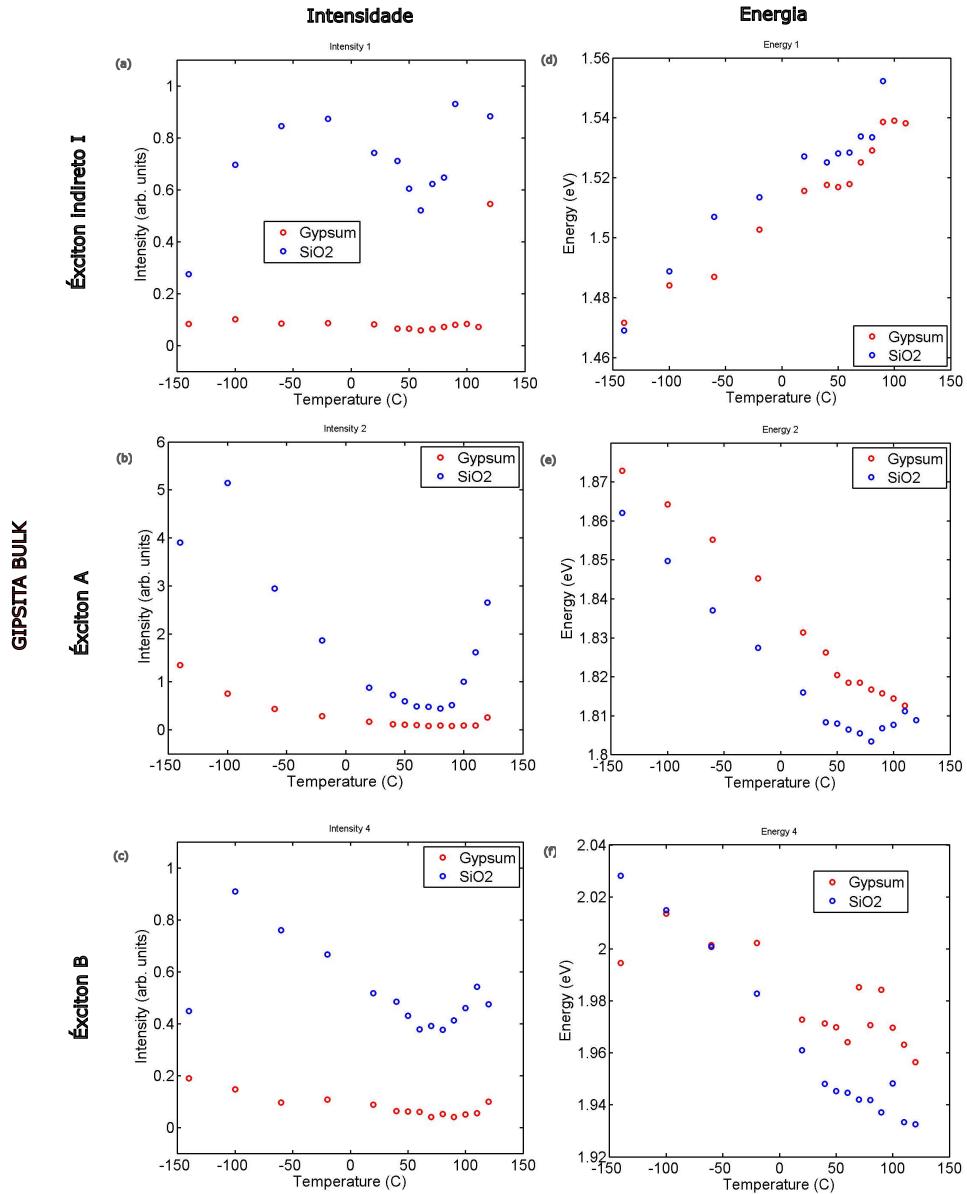
Figura 44 – Análise da dependência da PL do MoS<sub>2</sub>-2L em substratos de gipsita na forma de *few-layers* e SiO<sub>2</sub> com a variação da temperatura. As subfiguras mostram: (a) intensidade do éxciton indireto I; (b) intensidade do éxciton direto A; (c) intensidade do éxciton direto B; (d) Energia do éxciton indireto I; (e) energia do éxciton direto A; (f) energia do éxciton direto B.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A intensidade dos éxcitons na bicamada de MoS<sub>2</sub> varia significativamente com o substrato utilizado. Em comparação ao SiO<sub>2</sub>, tanto a gipsita em forma *bulk* quanto em poucas camadas apresentam menor intensidade de éxcitons, como mostrado nas Figuras 44(a)-

Figura 45 – Análise da dependência da PL do MoS<sub>2</sub>-2L em substratos de gipsita na forma de *bulk* e SiO<sub>2</sub> com a variação da temperatura. As subfiguras mostram: (a) intensidade do exciton indireto I; (b) intensidade do exciton direto A; (c) intensidade do exciton direto B; (d) Energia do exciton indireto I; (e) energia do exciton direto A; (f) energia do exciton direto B.



Fonte: Elaborado pelo autor.

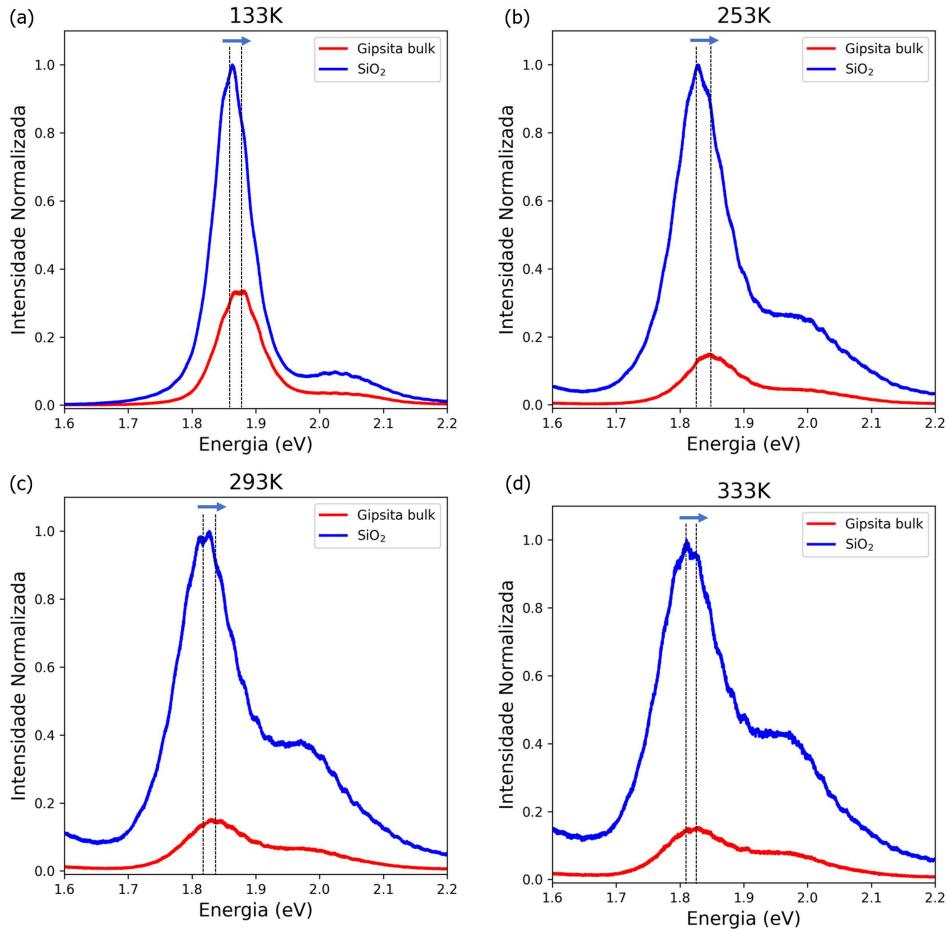
(c) e 45(a)-(c). Isso sugere que a estrutura hidratada da gipsita reduz a densidade de estados eletrônicos disponíveis para a formação de excitons, além de aumentar a ocorrência de defeitos não-radiativos. Na gipsita *bulk*, a maior quantidade de água proporciona um ambiente mais estável, o que manifesta em um comportamento linear na intensidade do exciton indireto, com variação quase constante com a temperatura. Isso indica que os fônlons não estão fortemente acoplados ao exciton, como esperado em materiais com maior densidade de estados fonônicos, onde os fônlons de alta energia predominam (Grechko *et al.*, 2018). Em contraste, na gipsita

de poucas camadas, a maior suscetibilidade a variações estruturais resulta em maior dispersão nos dados espectroscópicos. Nesse caso, a intensidade do exciton indireto apresenta uma curvatura com a temperatura, sugerindo um acoplamento mais forte com fônlons de baixa energia, possivelmente relacionados à água. Como reportado na literatura, fônlons de baixa energia, como os modos acústicos e aqueles associados à água, têm maior impacto em materiais 2D com poucas camadas, devido à maior influência das interações de superfície e das moléculas adsorvidas (Bender *et al.*, 2024). Dessa forma, a diferença do comportamento da intensidade do exciton indireto para ambos os tipos de gipsita (Figuras 44(a) e 45(a)) corrobora positivamente com a ideia de que a água intercalada nesse material está participando na formação de exciton e na característica da PL.

A energia dos excitons no MoS<sub>2</sub>-2L é significativamente afetada pelo substrato, que pode induzir tanto efeitos de *strain* quanto dopagem (Buscema *et al.*, 2014). Nas Figuras 44-45(d), observamos um *blueshift* na energia do exciton A quando o MoS<sub>2</sub> é depositado sobre a gipsita *bulk*, com valores mais elevados em comparação ao SiO<sub>2</sub> e à gipsita *few-layers*. Esse deslocamento é ainda mais evidente na Figura 46, que apresenta os espectros PL nas temperaturas de 133 K, 253 K, 293 K e 333 K. Nessa figura, a intensidade da gipsita foi ajustada ao máximo da intensidade do SiO<sub>2</sub>, enquanto a intensidade do SiO<sub>2</sub> foi normalizada em relação ao seu próprio máximo, colocando os espectros na mesma escala relativa, o que facilita a visualização do deslocamento do pico do exciton A. Esse deslocamento para energias mais altas é um indicativo de *strain* compressivo induzido pela estrutura volumosa da gipsita *bulk*, que, juntamente com a presença de água, pode modificar a geometria da bicamada de MoS<sub>2</sub>, resultando em um aumento da energia dos excitons (Louie *et al.*, 2012). A água presente no substrato *bulk* pode amplificar esse efeito de *strain*, ao contrário da gipsita *few-layers*, que, por ser mais flexível e conter menos água, exerce um *strain* reduzido, levando a uma energia do exciton A mais baixa, próxima à observada no SiO<sub>2</sub>. Os resultados das medições *in-situ* nas amostras 2 e 3, com MoS<sub>2</sub> sobre gipsita *bulk* e *few-layers*, concordam com os obtidos nas medições de PL da amostra 1 após *annealing* térmico (ver Figura 37), sugerindo que o *strain* compressivo está participando na modulação da energia dos excitons do MoS<sub>2</sub>-2L.

Além disso, os dados experimentais mostram que a energia do exciton B para MoS<sub>2</sub>-2L depositado sobre gipsita (tanto em sua forma *bulk* quanto em poucas camadas) está deslocada para valores mais altos (maiores energias) em comparação ao SiO<sub>2</sub>. Esse comportamento indica, entre outros fatores, a presença de um *strain* compressivo induzido pelo substrato, efeito também

Figura 46 – Espectros PL em função da temperatura para o MoS<sub>2</sub>-2L sobre gipsita *bulk* e SiO<sub>2</sub> nas temperaturas de 133 K, 253 K, 293 K e 333 K. A intensidade da gipsita foi normalizada em relação ao máximo do SiO<sub>2</sub>, enquanto o SiO<sub>2</sub> foi normalizado ao seu próprio máximo, destacando o *blueshift* do exciton A.



Fonte: Elaborado pelo autor.

observado para o exciton A. No caso da gipsita em poucas camadas, a energia do exciton B exibe uma tendência linear clara, semelhante ao comportamento do MoS<sub>2</sub> sobre SiO<sub>2</sub> (ver Figura 44(f)), sugerindo um ambiente mais estável e homogêneo. Já na gipsita *bulk*, nota-se uma maior dispersão e perda de linearidade dos pontos experimentais com o aumento da temperatura, especialmente na faixa de 20°C-140°C (ver Figura 45(f)). Aqui, convém frisar o comportamento mais dinâmico e sensível da gipsita na forma *bulk* não pode ser explicado apenas pelo *strain* decorrente da expansão térmica dos materiais na heteroestrutura. Outros fatores, como alterações no ambiente elétrico local devido à redistribuição ou perda de moléculas de água, bem como a dopagem induzida pela estrutura hidratada da gipsita, podem desempenhar papéis complementares nesse processo. Estudos indicam que o ambiente dielétrico exerce forte influência sobre as propriedades ópticas de materiais 2D, deslocando os picos da PL de excitões e tríons em até 40 meV (Lin *et al.*, 2014). Além disso, moléculas de água fisissorvidas no

MoS<sub>2</sub> podem amplificar a PL por meio de mecanismos como dopagem do tipo p e redução da recombinação não radiativa (Bender *et al.*, 2024; HOU *et al.*, 2021), sugerindo que a interação com a gipsita hidratada pode afetar significativamente a dinâmica eletrônica e óptica na heteroestrutura.

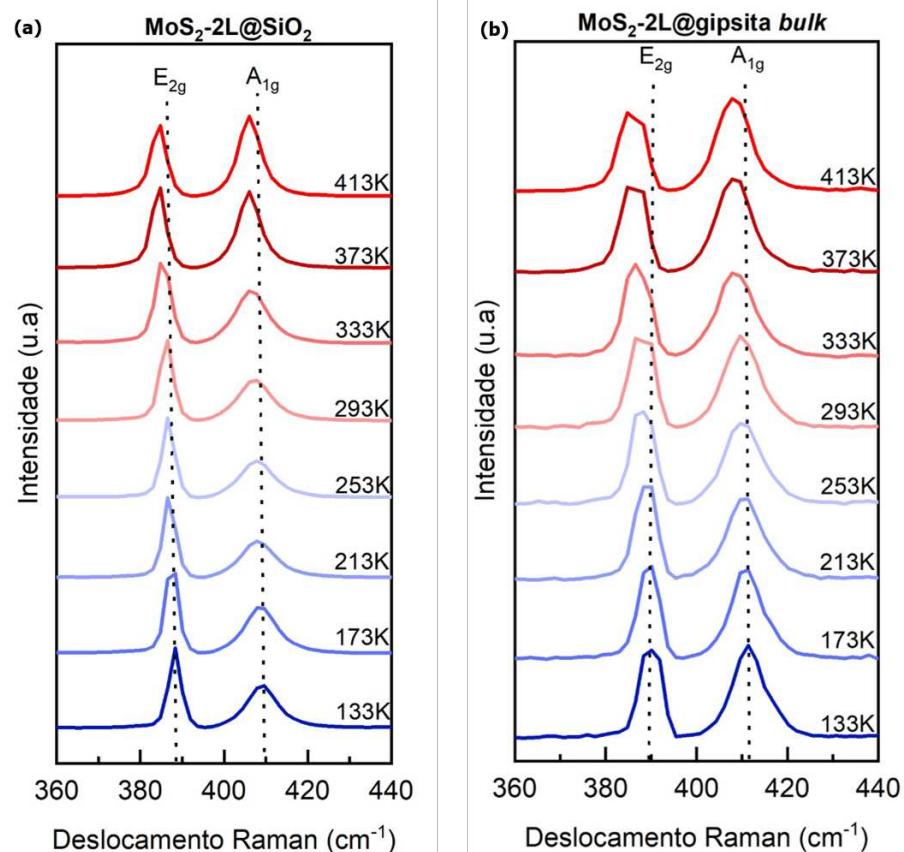
De todo modo, os resultados da PL dependente da temperatura discutido nesta seção sugeriram que a hidratação da gipsita exerce papel na modulação das propriedades MoS<sub>2</sub>-2L. Como o *bulk* de gipsita apresentou maior variabilidade estrutural, as próximas análises Raman, detalhadas na seção seguinte, focarão na amostra 2 da heteroestrutura vdW para entender e correlacionar melhor as análises de *strain* e dopagem induzidas pelos substratos.

#### 4.5 Medidas de Espectroscopia Raman

Neste trabalho, as dependências de temperatura das posições dos picos E<sub>2g</sub> e A<sub>1g</sub> foram realizadas na faixa de temperatura de -140 °C a 140 °C (133K a 413K). Os espectros Raman dependentes da temperatura da bicamada de MoS<sub>2</sub>, tanto no substrato de SiO<sub>2</sub> quanto gipsita *bulk*, estão plotados na Figura 47. Apenas os picos Raman dos modos de fônlons nos quais estamos interessados (E<sub>2g</sub> e A<sub>1g</sub>) são exibidos na faixa de 360–440 cm<sup>-1</sup>. Em ambos os substratos, pode-se facilmente discernir o deslocamento para o vermelho de todos os picos Raman com o aumento da temperatura, semelhante ao que foi observado para monocamadas de MoS<sub>2</sub> em outros trabalhos ((Lee *et al.*, 2010; Zou *et al.*, 2023). À medida que a temperatura aumenta, a população de fônlons no MoS<sub>2</sub> também cresce, conforme previsto pela estatística de Bose-Einstein. Com mais fônlons disponíveis, a probabilidade de interação entre esses fônlons e a luz incidente do laser aumenta, intensificando o processo de espalhamento Raman e resultando em uma maior intensidade do modo A<sub>1g</sub>. Na Figura 47(a), observa-se que, à medida que a temperatura aumenta, a intensidade do modo A<sub>1g</sub> no substrato de SiO<sub>2</sub> cresce devido à maior população de fônlons térmicos. No entanto, no substrato de gipsita *bulk* (Figura 47(b)), os modos do MoS<sub>2</sub>-2L apresentam alargamento, indicativo de maior interação com o substrato. Além disso, um *blueshift* é observado nos modos E<sub>2g</sub> e A<sub>1g</sub> do MoS<sub>2</sub>-2L na gipsita em comparação com o SiO<sub>2</sub>. Esse *blueshift* é mais evidente na Figura 48, onde, com os mesmos dados da Figura 47, comparamos os espectros Raman dependentes da temperatura para ambos os substratos nas temperaturas de 113 K (baixa temperatura), 333 K (temperatura ambiente) e 413 K (alta temperatura). Esse *blueshift* observado nas medições *in-situ* é consistente com os resultados obtidos nas medições Raman realizadas por meio de *annealing* térmico para a amostra 1 (ver

Seção 4.3.2). De fato, a divisão e o deslocamento dos dois modos Raman são indicadores claros da aplicação de deformação no MoS<sub>2</sub>-2L, quando em contato com a gipsita, mais especificamente deformação de natureza compressiva ou redução da constante de rede, como relatado em outros trabalhos da literatura (Michaili *et al.*, 2016; Panasci *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2021).

Figura 47 – Espectros Raman dependentes da temperatura da bicamada de MoS<sub>2</sub>. Os espectros foram obtidos para (a) substrato de SiO<sub>2</sub> e (b) substrato de gipsita *bulk*, com a variação de temperatura de 133 K a 413 K.



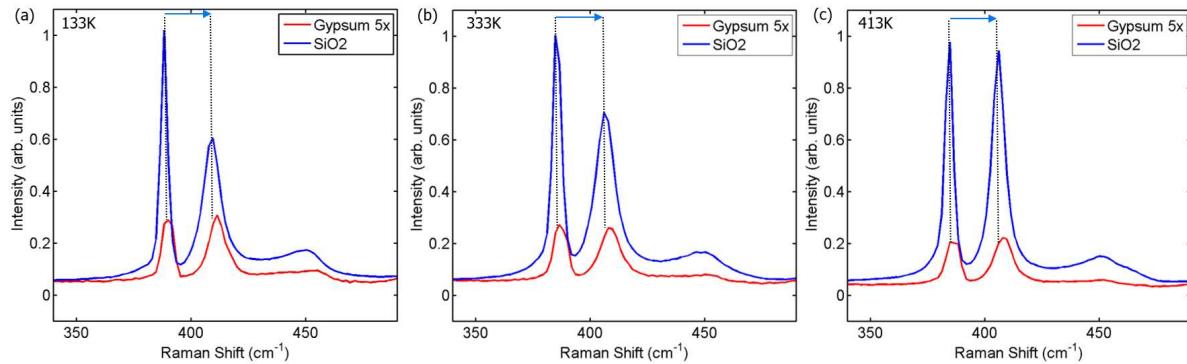
Fonte: Elaborado pelo autor.

Empiricamente, as posições dos picos de primeira ordem do MoS<sub>2</sub> dependentes da temperatura podem ser ajustadas usando o modelo de Grüneisen (Molina-Sánchez *et al.*, 2016), conforme mostrado na relação 4.2. Isso se deve à boa concordância entre os resultados experimentais e a curva de ajuste. Em casos onde essa concordância não é observada, outros modelos de aproximação quase lineares poderiam ser aplicados.

$$\omega(T) = \omega_0 + \chi T, \quad (4.2)$$

onde  $\omega_0$  é a frequência de vibração dos modos E<sub>2g</sub> ou A<sub>1g</sub> na temperatura zero absoluto, e  $\chi$  é o coeficiente de temperatura de primeira ordem dos modos E<sub>2g</sub> ou A<sub>1g</sub>. A inclinação da linha reta ajustada representa o valor de  $\chi$ . Devido à natureza preliminar dos dados apresentados, a

Figura 48 – Modos Raman do MoS<sub>2</sub>-2L sobre SiO<sub>2</sub> e gipsita *bulk* nas temperaturas de 113 K, 333 K e 413 K, evidenciando o *blueshift* nos modos E<sub>2g</sub> e A<sub>1g</sub> na gipsita.



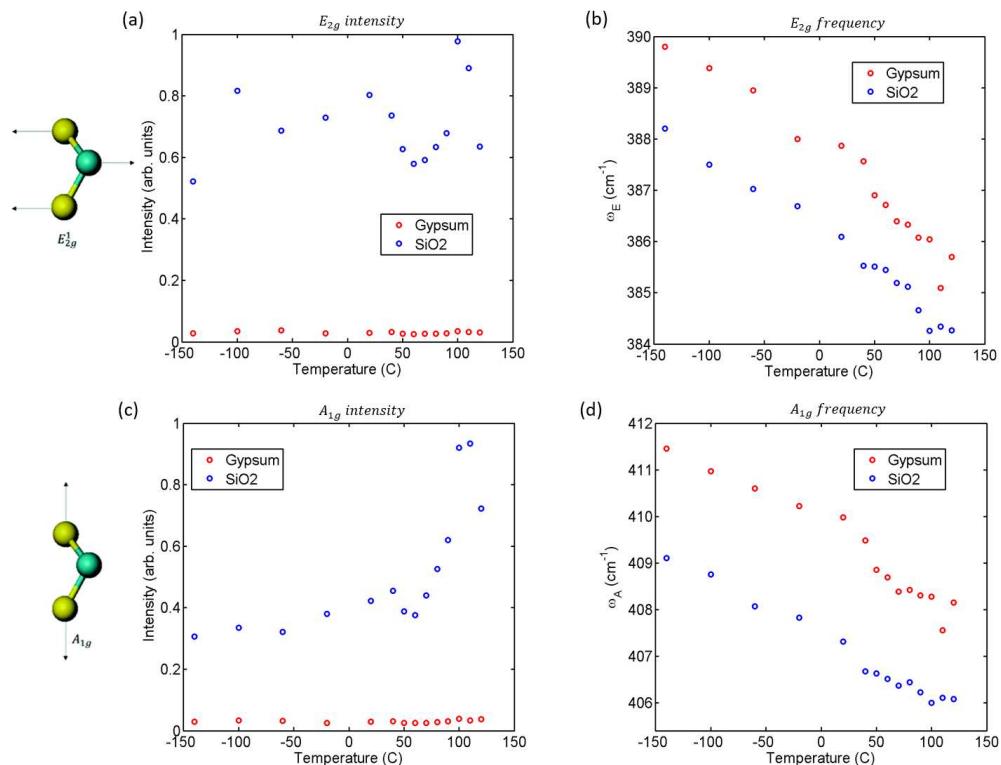
Fonte: Elaborado pelo autor.

quantificação exata dos coeficientes  $\chi$  não foi realizada neste estudo. No entanto, a análise qualitativa das variações nas posições dos picos Raman fornece uma visão inicial sobre as interações entre o MoS<sub>2</sub> e os substratos. Estudos futuros, com dados mais abrangentes, possibilitarão uma quantificação precisa desses coeficientes e uma análise detalhada dos efeitos de *strain* e dopagem induzidos pelos substratos.

Sob essa ótica, para elucidar a diferença de comportamento dos espectros Raman apresentados anteriormente na Figura 47, a Figura 49 ilustra uma análise detalhada dos modos Raman E<sub>2g</sub> e A<sub>1g</sub> em função da temperatura para amostras de MoS<sub>2</sub> depositadas sobre SiO<sub>2</sub> e gipsita *bulk*. Nas subfiguras (a) e (c), são mostradas as intensidades dos modos E<sub>2g</sub> e A<sub>1g</sub> em relação à temperatura, respectivamente; enquanto nas subfiguras (b) e (d), são exibidas as frequências dos modos E<sub>2g</sub> ( $\omega_E$  (cm<sup>-1</sup>)) e A<sub>1g</sub> ( $\omega_A$  (cm<sup>-1</sup>)) versus temperatura. Os resultados revelam que a intensidade do modo E<sub>2g</sub> no SiO<sub>2</sub> exibe maior dispersão em comparação à gipsita, onde segue uma tendência próxima a um valor constante, embora com intensidades menores. A frequência do modo E<sub>2g</sub> decresce linearmente com a temperatura em ambos os substratos. Observamos uma inclinação mais acentuada na gipsita, o que sugere que as propriedades térmicas do MoS<sub>2</sub> são influenciadas pela interação com o substrato, possivelmente devido à presença de *strain* compressivo, que altera as propriedades vibracionais e de dilatação térmica da bicamada. Similarmente, para o modo A<sub>1g</sub>, a intensidade no SiO<sub>2</sub> apresenta variações não lineares, enquanto na gipsita a tendência é mais linear e estável. A frequência do modo A<sub>1g</sub> também diminui linearmente com a temperatura em ambos os substratos, apresentando uma inclinação maior na gipsita, o que indica uma modulação das propriedades térmicas causada pela interação entre o MoS<sub>2</sub>-2L e o substrato.

Observou-se um blueshift nos modos Raman E2g e A1g na gipsita em comparação ao SiO<sub>2</sub>. Esse fenômeno sugere não apenas a presença de tensão, mas também de dopagem influenciando as propriedades do MoS<sub>2</sub> depositado. Molina-Sanchez; Wirtz (2011) indicam que o pico A1g é sensível à tensão, mostrando um deslocamento para o azul sob tensão compressiva, o que é consistente com o aumento na frequência observado na gipsita. Este deslocamento sugere um aumento na rigidez da estrutura cristalina do MoS<sub>2</sub>, sugerindo que suas amostras estão sob tensão compressiva devido ao substrato de gipsita. Além disso, (LEE et al., 2010) mencionam que o pico A1g também é sensível à dopagem, mostrando um deslocamento para o azul para dopagem tipo p. O blueshift observado na gipsita comparado ao SiO<sub>2</sub> sugere uma dopagem que favorece um aumento na frequência dos modos Raman, característico de dopagem tipo p. Este efeito é consistente com a observação de uma maior rigidez na estrutura cristalina do MoS<sub>2</sub>, indicando uma possível dopagem tipo p induzida pelo substrato de gipsita.

Figura 49 – (a) intensidade do modo E<sub>2g</sub> (razão de intensidade versus temperatura); (b) frequência do modo E<sub>2g</sub> ( $\omega_E$  (cm<sup>-1</sup>) versus temperatura; (c) intensidade do modo A<sub>1g</sub> (razão de intensidade versus temperatura); (d) frequência do modo A<sub>1g</sub> ( $\omega_A$  (cm<sup>-1</sup>) versus temperatura. Pontos experimentais para cada temperatura são representados em vermelho para gipsita e azul para SiO<sub>2</sub>.



Fonte: Elaborado pelo autor.

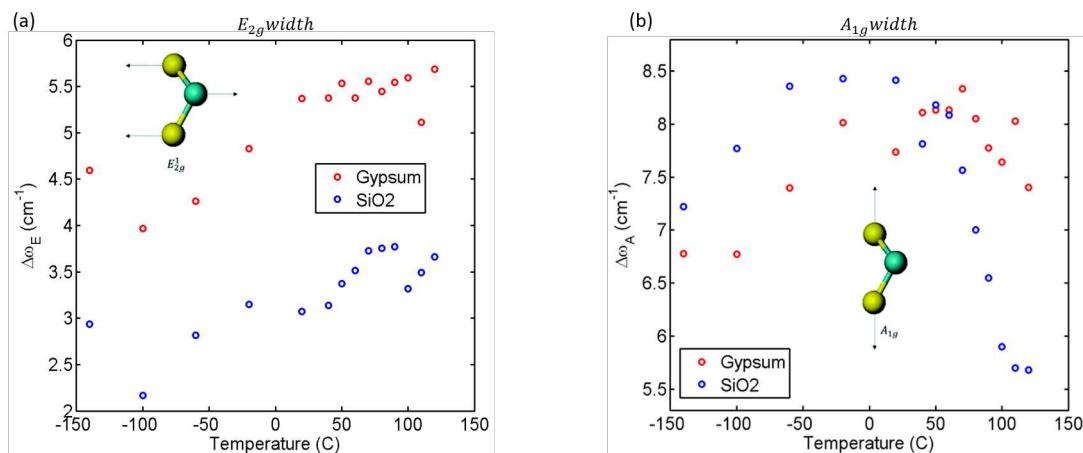
A Figura 50 ilustra como diferentes substratos utilizados neste trabalho influenciam

a largura dos modos fonônicos  $E_{2g}$  e  $A_{1g}$  do MoS<sub>2</sub>-2L em diferentes temperaturas. A largura dos picos espectrais pode ser associada ao tempo de vida dos portadores de carga e ao acoplamento elétron-fônon (Bandyopadhyay *et al.*, 2020), bem como efeitos de inhomogeneidade da amostra (Michail *et al.*, 2016). Comparando as Figuras 50(a)-(b), se nosso resultado for interpretado à luz do acoplamento elétron-fônon intercamada, é possível dizer que, para as vibrações no plano  $E_{2g}$ , os modos fonônicos apresentam um acoplamento mais forte, o que implica que o tempo de vida dos fônons na direção do plano é superior ao da direção perpendicular. Em contraste, o modo  $A_{1g}$  uma maior dispersão de largura em baixas temperaturas quando no SiO<sub>2</sub>, enquanto que para altas temperaturas essa dispersão é maior na gipsita. Assim, à medida que a temperatura aumenta, ocorre um cruzamento próximo a 50-60°C, onde as medidas preliminares indicam frequências similares entre gipsita e SiO<sub>2</sub>. Nossa hipótese é que este cruzamento sugere uma transição de dominância entre os efeitos substrato-dependentes e as interações intrínsecas do MoS<sub>2</sub>-2L. Em temperaturas baixas, o substrato influencia significativamente a largura do modo  $A_{1g}$ , com a gipsita induzindo maior espalhamento fonônico devido à sua menor rigidez em comparação ao SiO<sub>2</sub>. À medida que a temperatura aumenta, as interações térmicas intrínsecas, como o espalhamento fônon-fônon na bicamada, passam a predominar, reduzindo a influência do substrato e resultando na convergência dos valores de largura entre os dois substratos. Este comportamento sugere uma transição na qual os efeitos substrato-dependentes, dominantes em baixas temperaturas, cedem espaço para as interações térmicas intrínsecas do MoS<sub>2</sub>-2L. Em temperaturas mais baixas, o substrato tem influência significativa: a gipsita, devido à sua menor rigidez, induz maior espalhamento fonônico em comparação ao SiO<sub>2</sub>, resultando em larguras maiores. Por outro lado, em temperaturas elevadas, o espalhamento devido a interações fônon-fônon na bicamada torna-se predominante, reduzindo a influência do substrato e levando à convergência das larguras entre os dois sistemas. Esse cruzamento pode ser atribuído a uma combinação de fatores, como a anarmonicidade das vibrações, a dinâmica térmica de defeitos e o acoplamento elétron-fônon, conforme relatado em estudos anteriores (Gabourie *et al.*, 2022; Tongay *et al.*, 2012).

Adicionalmente, a largura dos picos também pode ser afetada por inhomogeneidades estruturais, que não estão necessariamente relacionadas ao acoplamento elétron-fônon. Por exemplo, o modo  $E_{2g}$  é particularmente sensível a strain, e a amostra de gipsita pode apresentar uma rugosidade efetiva maior, potencialmente impactando as medições. No estudo anterior de (Silva, 2020), por exemplo, observou-se "trilhas" cristalográficas nas imagens de AFM da

microestrutura de gipsita, conforme ilustrado na Figura 51(d). Essas trilhas observadas em flocos de gipsita com espessura superior a 10 nm (*bulk*), e não em flocos mais finos (*few-layers*), semelhantes ao substrato de gipsita utilizado neste trabalho para o MoS<sub>2</sub>-2L, foram atribuídas a caminhos seguidos pelas moléculas de água durante o aquecimento. Esse comportamento pode explicar a inhomogeneidade do substrato de gipsita, cuja distribuição de defeitos — causadas pelas trilhas e canais de água — pode estar gerando uma maior dispersão nas larguras dos picos fonônicos do MoS<sub>2</sub>-2L na heteroestrutura, especialmente no modo E<sub>2g</sub>. Aqui, salientamos mais uma vez a necessidade de análises teóricas adicionais para elucidar com precisão o papel do acoplamento elétron-fônon e os efeitos das inhomogeneidades estruturais do substrato de gipsita na modulação das propriedades do MoS<sub>2</sub>-2L.

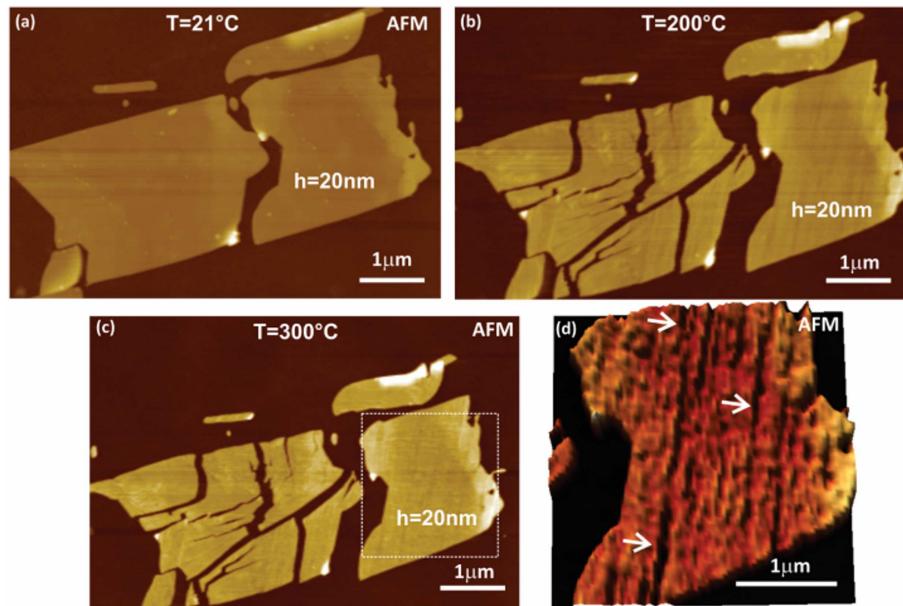
Figura 50 – Variação da largura dos fônons E<sub>2g</sub> (a) e A<sub>1g</sub> (b) da bicamada de MoS<sub>2</sub> em função da temperatura para substrato de SiO<sub>2</sub> (pontos azuis) e gipsita (pontos em vermelho).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ainda com o objetivo de entender os efeitos de *strain* e dopagem no MoS<sub>2</sub>-2L sobre substratos de SiO<sub>2</sub> e gipsita *bulk*, realizamos análises experimentais correlacionando a razão de intensidade e a posição dos modos fonônicos A<sub>1g</sub> e E<sub>2g</sub>, que são sensíveis a essas interações. Em particular, a dopagem afeta a densidade de portadores de carga e a eficiência do espalhamento Raman, enquanto o *strain* modifica as frequências vibracionais e a simetria local dos átomos de enxofre e molibdênio, influenciando diretamente os modos vibracionais (Panasci *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2021). Nesse sentido, é frequentemente relatado na literatura a separação sistemática dos efeitos de tensão e dopagem não intencional em MoS<sub>2</sub> esfoliado, especialmente quando a amostra é sujeita a tensões biaxiais durante a preparação. A mudança de frequência do fônon induzida por tensão pode ser quantificada, por exemplo, pela relação de Grüneisen, dada por 4.3, o que nos permite associar os deslocamentos das posições dos

Figura 51 – Imagens de topografia de AFM de um floco de gipsita: (a) antes e (b-c) após o processo de aquecimento. Em (d), ampliação da região delimitada pelo retângulo pontilhado em (c), com setas indicando trilhas cristalográficas.



Fonte: (Silva, 2020)

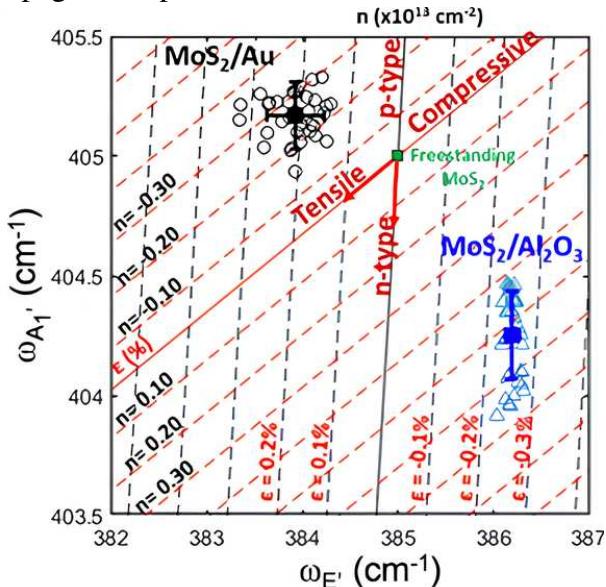
modos fonônicos aos efeitos de tensão na amostra. Embora uma amostra completamente livre de tensão e dopagem seja irreal, já que o  $\text{MoS}_2$  esfoliado sempre apresenta tensões residuais do processo de transferência ou da rugosidade do substrato, o mapeamento Raman detalhado pode fornecer uma média das frequências que pode ser usada como referência para avaliar a tensão e a dopagem na amostra. Essa abordagem, comumente utilizada na literatura para materiais 2D, permite realizar uma análise estatística, onde a concentração de portadores de carga e a tensão mecânica são expressas linearmente em termos das posições dos picos  $\text{A}_{1g}$  e  $\text{E}_{2g}$ . Em outras palavras, uma transformação linear entre os deslocamentos das posições dos picos  $\Delta_{\text{Pos}}(\text{A}_{1g})$  e  $\Delta_{\text{Pos}}(\text{E}_{2g})$  com relação à tensão ( $\epsilon$ ) e dopagem ( $n$ ) permite quantificar os níveis de tensão e dopagem em um gráfico de  $\text{Pos}(\text{A}_{1g})$  versus  $\text{Pos}(\text{E}_{2g})$ . Esse modelo parte da suposição de que, em baixos níveis de tensão e dopagem, esses efeitos podem ser considerados desacoplados. A Figura 52 ilustra essa correlação, fornecendo um exemplo de como as posições dos picos Raman podem ser usadas para quantificar esses parâmetros.

$$\Delta\omega = 2\gamma\omega_0\epsilon, \quad (4.3)$$

onde  $\omega_0$  é a frequência do modo sem tensão,  $\gamma$  é o parâmetro de Grüneisen, e  $\epsilon$  é a tensão biaxial aplicada (Vočadlo; Price, 1994).

De maneira semelhante, correlacionamos as posições dos modos  $\text{A}_{1g}$  e  $\text{E}_{2g}$  em função da temperatura, conforme ilustrado na Figura 53(a). A análise usualmente realizada

Figura 52 – Exemplo de gráfico correlacionado das frequências dos picos  $A_{1g}$  e  $E_{2g}$  para analisar as distribuições de tensão biaxial e dopagem de carga na monocamada de  $\text{MoS}_2$  sobre ouro Au (círculos pretos) e óxido de alumínio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (triângulos azuis). As linhas vermelha (tensão) e preta (dopagem) representam os valores ideais para  $\text{MoS}_2$  sem dopagem e sem tensão. O quadrado verde marca as frequências  $\omega_{E_{2g}}^0 = 385 \text{ cm}^{-1}$  e  $\omega_{A_{1g}}^0 = 405 \text{ cm}^{-1}$  para  $\text{MoS}_2$  livre, usadas como referência. As linhas tracejadas vermelha e preta servem como guias para quantificar os valores de tensão e dopagem, respectivamente.



Fonte: (Panasci *et al.*, 2021), p. 3125.

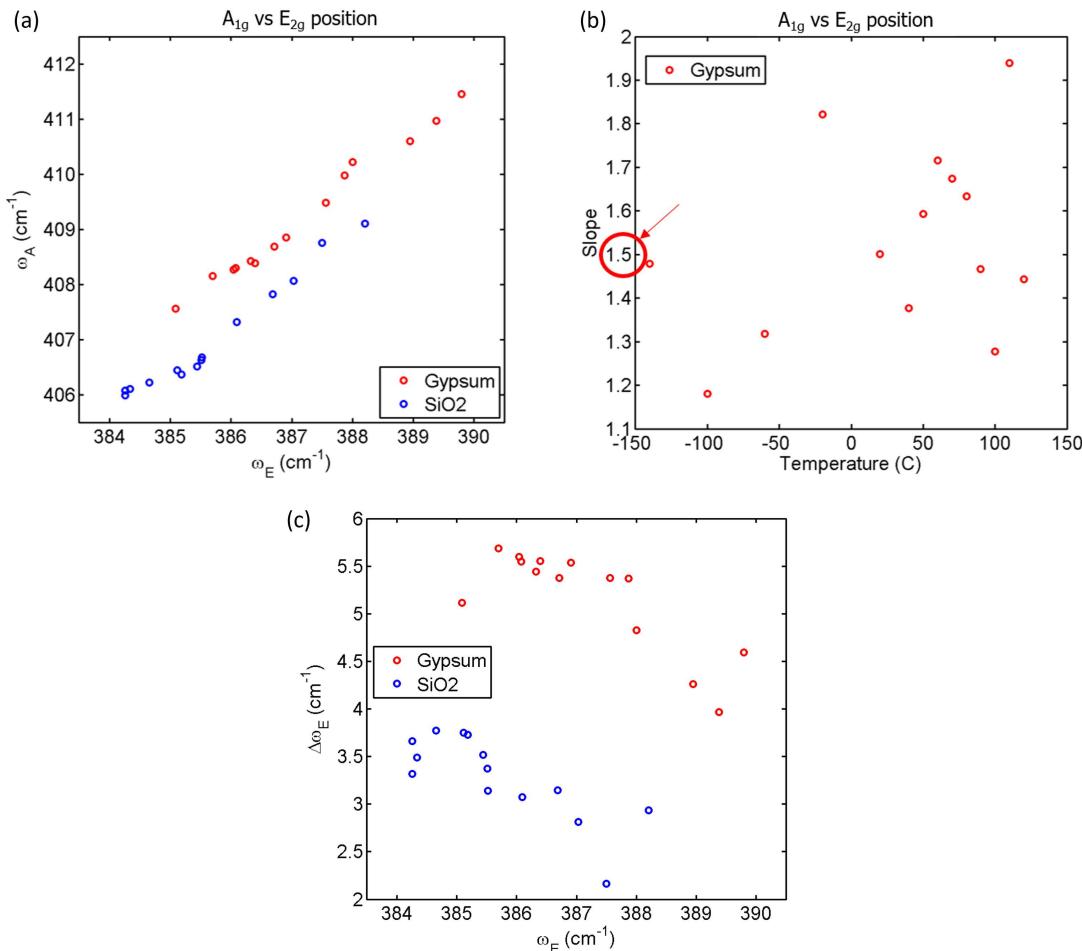
na literatura, como mostrado na Figura 52, envolve o uso de mapas Raman para coletar dados de múltiplos pontos em uma amostra, permitindo uma avaliação estatística abrangente. Em nosso estudo, no entanto, as medidas foram realizadas em um único ponto da amostra para diferentes temperaturas, limitando a análise espacial. Isso resulta em distribuições de dados que não são diretamente paralelas para os substratos de gipsita e  $\text{SiO}_2$ , devido às diferenças nas condições térmicas avaliadas, como evidenciado na Figura 53(b). No entanto, podemos realizar uma aproximação razoável com base no *slope* (53(b)). O *slope* da curva da posição de  $A_{1g}$  versus  $E_{2g}$  fornece valores que variam pouco com a temperatura. Esse *slope* proporciona uma medida combinada de dopagem e tensão para cada ponto de temperatura que medimos, sendo calculado pela relação 4.4

$$slope = \frac{\omega_{A_{1g}}^{\text{gipsita}} - \omega_{A_{1g}}^{\text{SiO}_2}}{\omega_{E_{2g}}^{\text{gipsita}} - \omega_{E_{2g}}^{\text{SiO}_2}}, \quad (4.4)$$

onde  $\omega_{A_{1g}}$  e  $\omega_{E_{2g}}$  são as posições das bandas  $A_{1g}$  e  $E_{2g}$ , respectivamente, para a gipsita e  $\text{SiO}_2$ .

Conforme mostrado na Figura 53(b), observamos um valor de *slope* próximo de 1.5, que está acima dos valores esperados para *strain*, usualmente em torno de 0.7 (Kukucska; Koltai, 2017), indicando a presença de uma influência adicional. Considerando os resultados

Figura 53 – (a) Correlação das posições dos modos  $A_{1g}$  e  $E_{2g}$  em função da temperatura para os substratos de gipsita e  $\text{SiO}_2$ ; (b) Variação da posição  $\omega_{A_{1g}}$  em relação a  $\omega_{E_{2g}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) com o *slope* avaliado em diferentes temperaturas para o substrato de gipsita; (c) variação  $\Delta\omega_{E_{2g}}$  versus  $\omega_{E_{2g}}$ ;



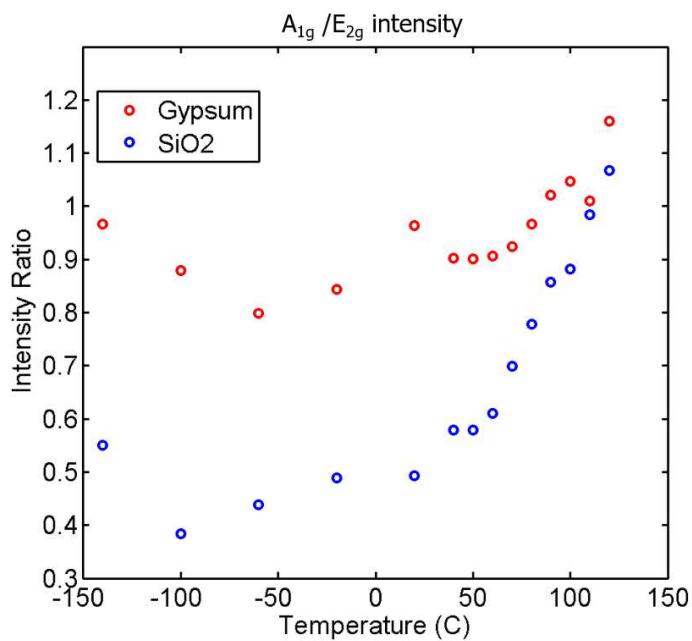
Fonte: Elaborado pelo autor.

discutidos na literatura, este valor também se situa dentro dos limites esperados para dopagem, que podem apresentar valores próximos de 7.0 (Kukucska; Kolai, 2017). Assim, é plausível supor que a gipsita está induzindo uma combinação de *strain* e dopagem na bicamada de  $\text{MoS}_2$ , com predominância de *strain* de natureza compressiva. Outro resultado que corrobora com essa interpretação é a separação significativa dos pontos experimentais no gráfico da variação de  $\Delta\omega_{E_{2g}}$  versus  $\omega_{E_{2g}}$  para diferentes temperaturas (Figura 53(c)), onde os modos vibracionais  $E_{2g}$  do  $\text{MoS}_2$ -2L são afetados de maneira distinta pelos substratos gipsita e  $\text{SiO}_2$ . Nele, observa-se um deslocamento para cima dos pontos experimentais relativos à gipsita no eixo  $\Delta\omega_{E_{2g}}$ , sugerindo um *strain* compressivo maior em comparação ao  $\text{SiO}_2$ . O *strain* compressivo introduzido pela gipsita resulta em um *blueshift* dos picos Raman  $E_{2g}$ , aumentando  $\Delta\omega_{E_{2g}}$ .

Por outro lado, (Zou *et al.*, 2023) investigaram o impacto da dopagem de vanádio no  $\text{WS}_2$  através da análise dos picos  $E_{2g}$  e  $A_{1g}$ , observando um aumento nas razões de intensidade

$A_{1g}/E_{2g}$  com a concentração de dopagem. Este achado foi atribuído como um reflexo acoplamento elétron-fônons reforçado devido à presença de átomos de vanádio substituídos na rede do  $WS_2$ . Além disso, observou-se um deslocamento para menores números de onda nos picos  $E_{2g}$  e  $A_{1g}$  com o aumento da dopagem, atribuído a uma significativa transferência de carga entre os átomos de vanádio e a estrutura cristalina do material, além da tensão de rede induzida pelo dopamento. Em nosso resultado experimental, mostrado na Figura 54, além de observarmos um *blueshift* nos modos Raman, constatamos que a razão de intensidade  $A_{1g}/E_{2g}$  é maior na gipsita em comparação com o  $SiO_2$ , sugerindo uma influência de dopagem no  $MoS_2$ . Essas variações na posição dos picos Raman entre os substratos são particularmente evidentes no modo  $A_{1g}$ , que é conhecido por ser sensível à dopagem, tanto tipo n quanto tipo p (Molina-Sanchez; Wirtz, 2011; Dhakal *et al.*, 2014; Tarasov *et al.*, 2015).

Figura 54 – Análise Raman de  $MoS_2$  sobre gipsita e  $SiO_2$ . (a) razão da intensidade  $A_{1g}/E_{2g}$  em função da temperatura.



Fonte: Elaborado pelo autor.

No bojo dessa discussão, também é relatado que dopagem tipo n e tipo p em materiais TMDs, como o  $MoS_2$ , demonstra efeitos distintos nos espectros Raman. Na dopagem tipo n, que envolve a introdução de elétrons adicionais no material, observa-se um *redshift* do pico Raman  $A_{1g}$  e um aumento na largura de linha desse pico, enquanto o pico  $E_{2g}$  permanece relativamente insensível à dopagem (Chakraborty *et al.*, 2012; Dhakal *et al.*, 2014; Tarasov *et al.*, 2015). Por outro lado, na dopagem tipo p, que envolve a remoção de elétrons

do material, o pico  $A_{1g}$  sofre um *blueshift* e a relação de intensidade entre os picos  $A_{1g}$  e  $E_{2g}$  aumenta, sem alterações significativas no pico  $E_{2g}$  (Chakraborty *et al.*, 2012; Shi *et al.*, 2013). Dessa forma, é intuitivo supor que a dopagem induzida pela gipsita é do tipo p devido ao comportamento do *blueshift* dos modos Raman (ver Figuras 49(b)(d)) e do aumento da razão de intensidade  $A_{1g}/E_{2g}$  (Figura 53(a)). Uma das razões para a indução de dopagem tipo p no  $\text{MoS}_2$  é a presença de íons sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) na gipsita, que pode influenciar significativamente a química de superfície do  $\text{MoS}_2$ . Devido à sua alta eletronegatividade, os íons sulfato podem atuar como centros aceitadores de elétrons, retirando elétrons do  $\text{MoS}_2$  e criando um ambiente p-dopado. Exemplos dessa propriedade incluem a modificação do  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  com sulfato, que gera sítios de aceitação de elétrons capazes de ionizar moléculas aromáticas (Bedilo *et al.*, 2014), e o uso de ligantes triazólicos, que complexam íons sulfato por meio de interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio (Schulze *et al.*, 2010). Esses estudos demonstram que os íons sulfato podem induzir dopagem tipo p no  $\text{MoS}_2$ , corroborando a hipótese de que a gipsita, ao atuar como substrato para  $\text{MoS}_2$ , desempenha um papel semelhante na modulação da química de superfície e das propriedades eletrônicas do material.

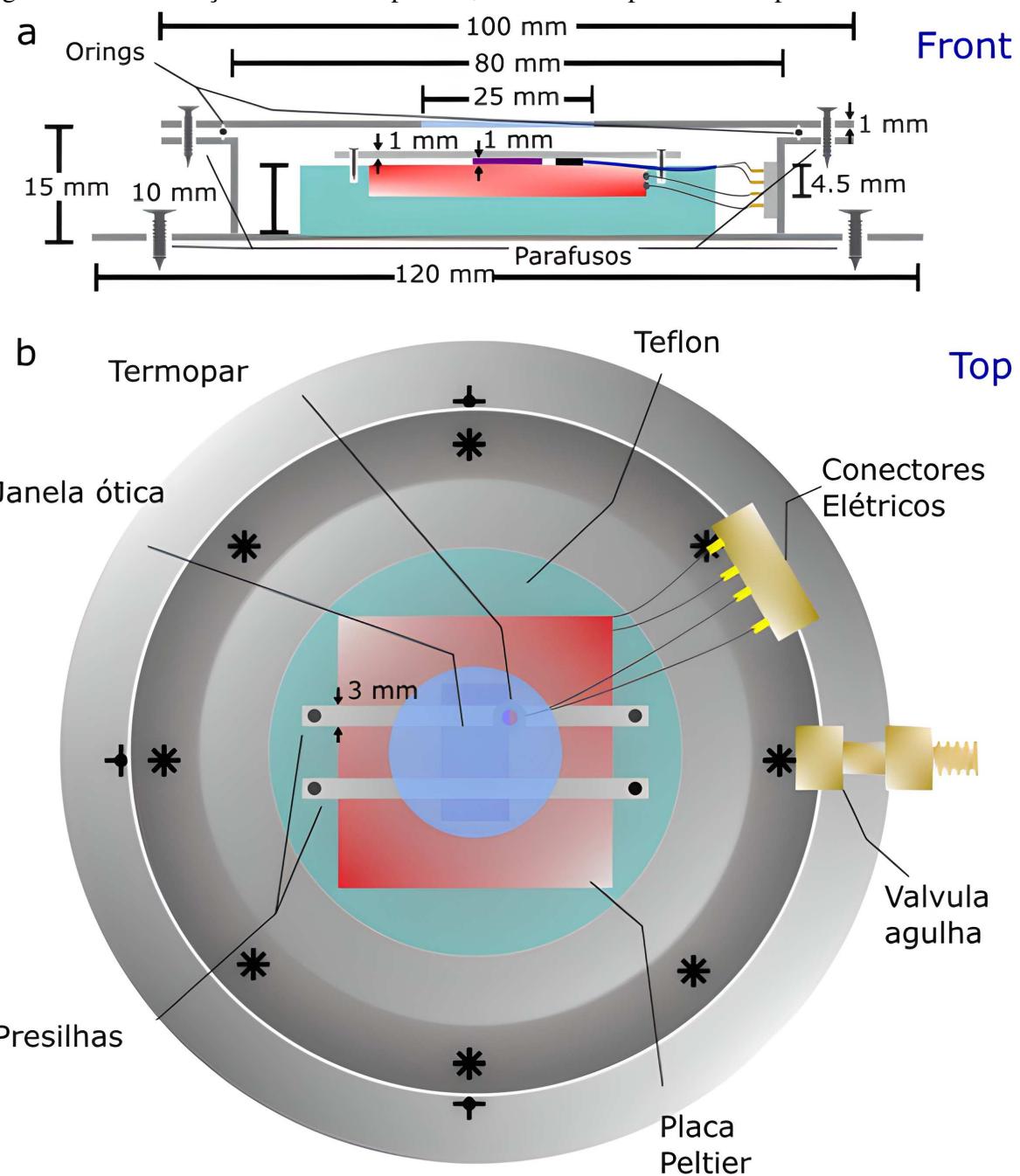
Além disso, a literatura científica já relatou que a gipsita, em sua forma 2D, apresenta uma constante dielétrica relativamente alta em comparação com outros materiais lamelares, especialmente ao longo de direções cristalográficas específicas de sua estrutura (López-Buendía *et al.*, 2020). Esse fator pode intensificar as interações Coulombianas na interface da heteroestrutura com o  $\text{MoS}_2\text{-2L}$ . A alta constante dielétrica da gipsita pode estabilizar os estados aceitadores na superfície do  $\text{MoS}_2$ , facilitando a criação de buracos e, consequentemente, a dopagem do tipo p. Dado esse cenário, é fundamental realizar investigações adicionais para validar e aprofundar a compreensão desse fenômeno. Experimentos complementares, como a fabricação de dispositivos baseados em gipsita@ $\text{MoS}_2$ , poderiam permitir a medição direta das mudanças no comportamento eletrônico, confirmando o tipo de dopagem induzida. Além disso, a análise por ARPES (Espectroscopia de Fotoemissão com Resolução Angular) fornecerá informações detalhadas sobre a estrutura de bandas, incluindo alterações no nível de Fermi e nas dispersões de banda, o que ajudará a esclarecer a natureza da dopagem. Finalmente, cálculos teóricos baseados em primeiros princípios poderiam complementar as observações experimentais, oferecendo uma compreensão mais profunda dos mecanismos de transferência de carga entre o  $\text{MoS}_2$  e a gipsita.

#### 4.6 Medidas *in-situ* complementares

Futuras amostras serão submetidas a mapeamento Raman e PL utilizando um criostato portátil a vácuo com controle eletrônico de temperatura, permitindo uma análise detalhada da evolução das propriedades Raman e fotoluminescentes sob condições controladas. Este criostato de baixo custo foi desenvolvido em colaboração com a UFMG e construído na oficina de mecânica da UFC. O modelo conceitual está ilustrado na Figura 55, e o protótipo inicial é mostrado na Figura 56. Projetado para operar em um amplo intervalo de temperaturas (200 a 600 K) o criostato pode garantir estabilidade e precisão nas medições, o que é crucial para investigar as variações de propriedades ópticas e eletrônicas dos materiais sob diferentes condições térmicas.

Nosso primeiro protótipo adota uma configuração circular metálica. Internamente, é composto por uma placa peltier, estrategicamente posicionada sob um revestimento de teflon, e uma porta-amostra destinada à fixação da amostra por meio de presilhas duplas. Na borda da base metálica, são dispostos conectores elétricos à vácuo, pelos quais transpassam os fios do termopar e os conectores da placa peltier. A estrutura metálica do criostato, composta por superfícies circulares superior e inferior, é hermeticamente fechada por meio de parafusos e anéis de vedação, garantindo a manutenção do vácuo. Na superfície circular superior (tampa), uma janela óptica de quartzo possibilita a visualização direta da amostra sob a placa peltier. Em uma das extremidades, uma válvula agulha é posicionada para a passagem do tubo de vácuo. Confeccionada em material cerâmico, a placa peltier abriga duas chapas de cobre internamente entre as quais estão dispostos pares de semicondutores do tipo n e p. Esses semicondutores são responsáveis por converter energia elétrica em térmica, resultando em um lado que absorve calor e outro que dissipá, proporcionando um eficiente controle térmico no interior do criostato. A temperatura é controlada utilizando um controlador específico, o *Novus N1030-pr Pt100* (Figura 56(d)). As placas Peltier, dispositivos termoelétricos, são utilizadas para transferir calor mediante a aplicação de corrente elétrica, controlada por uma fonte de tensão.

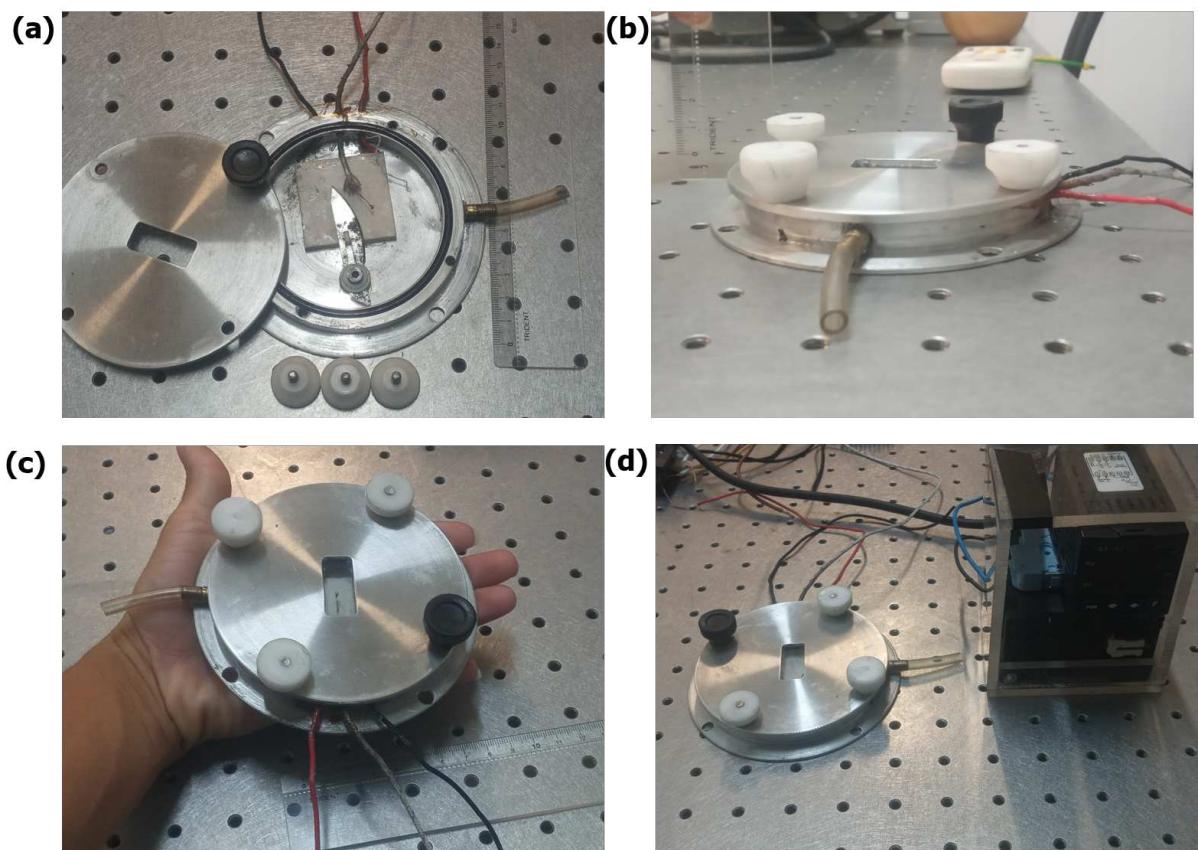
Figura 55 – Idealização do criostato portátil, com seus respectivos componentes estruturais.



Fonte: Elaborado pelo autor. Créditos: Dr. Andreij Gadelha.

Esse protótipo foi testado no Laboratório da UFC para verificar as condições de vácuo e o aquecimento da placa *peltier* com o controlador de temperatura *Novus N1030-pr Pt100* (Figura 56(d)). A precisão do controle de temperatura é de 0,25% para o termopar tipo T e 0,2% para o sensor Pt100, garantindo uma precisão de até  $\pm 0,2^\circ\text{C}$ . Contudo, é importante destacar que um novo modelo, atualmente em processo de patenteamento, está sendo aprimorado. Este modelo inclui um reservatório revestido com teflon, onde um segundo módulo Peltier será

Figura 56 – Criostato portátil à vácuo sob diferentes ângulos de visualização.



Fonte: Elaborado pelo autor.

posicionado sob um bloco de cobre dentro do reservatório, atuando como dissipador de calor. Essa configuração visa melhorar o controle de temperatura, tanto em condições de baixa quanto de alta temperatura, dentro do criostato a vácuo. De todo modo, o criostato será integrado ao sistema WITEC alpha 300, similarmente ao procedimento convencional com o criostato de nitrogênio líquido *Linkan THMSE600®*. Além de proporcionar uma alternativa econômica e mais leve em comparação ao criostato convencional *Linkan THMSE600®* de nitrogênio líquido, nosso criostato visa melhorar a limitação comum em experimentos de espectroscopia em condições extremas, de forma a permitir o controle eletrônico da temperatura para medidas *in-situ*.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, produzimos heteroestruturas vdW de gipsita@MoS<sub>2</sub>-2L por meio da esfoliação mecânica e transferência a seco (*pick-up*). Utilizamos medidas sob *annealing* térmico e *in-situ* para explorar as propriedades ópticas, estruturais e vibracionais da bicamada de MoS<sub>2</sub> em diferentes temperaturas, em substratos de SiO<sub>2</sub> e gipsita nas formas *bulk* e *few-layers*.

Dos resultados de PL, observamos diferenças significativas na intensidade e energia dos excitons A e B quando comparamos os substratos de SiO<sub>2</sub> e gipsita. Em particular, a gipsita em forma de *bulk* apresentou uma redução na intensidade dos excitons em comparação ao SiO<sub>2</sub>, indicando uma maior densidade de estados não radiativos devido à sua estrutura hidratada. Essa característica sugere que a gipsita pode induzir estados não radiativos que afetam a emissão da PL do MoS<sub>2</sub>-2L. Além disso, na gipsita *bulk*, notamos um aumento nas energias dos excitons A e B, sugerindo a presença de *strain* compressivo induzido pela interação MoS<sub>2</sub>/gipsita. Esse *strain* pode ser atribuído às características da estrutura cristalina da gipsita e à sua alta constante dielétrica, ambos influenciando significativamente as propriedades eletrônicas do MoS<sub>2</sub> depositado. Em contraste, a gipsita *few-layers*, com menor conteúdo de água e maior flexibilidade estrutural, induz menos *strain* no MoS<sub>2</sub>, resultando em uma energia do exciton A próxima à do SiO<sub>2</sub>.

Além disso, observamos que a gipsita afeta os modos Raman E<sub>2g</sub> e A<sub>1g</sub> do MoS<sub>2</sub>, exibindo um deslocamento para energias maiores (*blueshift*) quando comparada ao SiO<sub>2</sub>. Esse *blueshift* é consistente com a adaptação estrutural do MoS<sub>2</sub> em resposta ao *strain* compressivo induzido pela gipsita. A razão de intensidade A<sub>1g</sub>/E<sub>2g</sub> é consideravelmente maior na gipsita, o que pode indicar uma alteração no ambiente eletrônico do MoS<sub>2</sub>. Essa mudança é sugestiva de uma possível dopagem do tipo p, associada ao aumento na intensidade e ao *blueshift* observado. Atribuímos esses efeitos à interação entre o MoS<sub>2</sub> e a gipsita, possivelmente influenciada por íons sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) presentes na gipsita, que podem atuar como centros aceitadores e modificar as propriedades eletrônicas do MoS<sub>2</sub>-2L.

Nossos resultados obtidos evidenciam o potencial da gipsita para modular as propriedades óptico-térmicas do MoS<sub>2</sub>-2L. Com o objetivo de aprofundar a compreensão desses efeitos e validar as observações experimentais, estamos atualmente otimizando e integrando um criostato a vácuo de baixo custo, com controle preciso da temperatura. Esse avanço tecnológico permitirá a realização de medições *in situ* com maior reproduzibilidade e precisão. Planejamos utilizar esse sistema para realizar mapeamentos de espectros Raman e PL em novas amostras,

abrangendo uma ampla faixa de temperaturas, tanto baixas quanto elevadas, o que possibilitará uma análise detalhada da evolução das propriedades sob condições térmicas controladas. Complementarmente, análises por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) serão empregadas para investigar modificações nos estados eletrônicos do MoS<sub>2</sub> induzidas pela interação com a gipsita, contribuindo para a identificação de possíveis mecanismos de dopagem química. Paralelamente, estudos teóricos baseados em cálculos de primeiros princípios serão conduzidos para elucidar, em nível atomístico, os efeitos estruturais e eletrônicos decorrentes da interface gipsita-MoS<sub>2</sub>, complementando os resultados experimentais com uma análise quantitativa dos mecanismos de *strain* e modulação do *gap* óptico induzidos pelo substrato.

Nossos resultados obtidos evidenciam o potencial da gipsita para modular as propriedades óptico-térmicas do MoS<sub>2</sub>-2L. Com o objetivo de aprofundar a compreensão desses efeitos e validar as observações experimentais, estamos atualmente otimizando e integrando um criostato a vácuo de baixo custo, com controle preciso da temperatura. Esse avanço tecnológico permitirá a realização de medições *in-situ* com maior reproduzibilidade e precisão. Planejamos utilizar esse sistema para realizar mapeamentos de espectros Raman e PL em novas amostras, abrangendo uma ampla faixa de temperaturas, tanto baixas quanto elevadas, o que possibilitará uma análise detalhada da evolução das propriedades sob condições térmicas controladas. Complementarmente, também fabricaremos transistores de efeito de campo (FETs) baseados em MoS<sub>2</sub>-2L sobre gipsita, com medições elétricas em temperatura ambiente e variável. A análise das curvas de transferência desses dispositivos permitirá determinar, de forma conclusiva, o tipo de portador majoritário (n ou p) e avaliar a influência da gipsita na modulação do nível de Fermi. Paralelamente, estudos teóricos baseados em cálculos de primeiros princípios serão conduzidos para elucidar, em nível atomístico, os efeitos estruturais e eletrônicos decorrentes da interface gipsita-MoS<sub>2</sub>, complementando os resultados experimentais com uma análise quantitativa dos mecanismos de *strain* e da modulação do *gap* óptico induzidos pelo substrato.

Dessa forma, espera-se que este trabalho contribua de maneira significativa para a literatura científica, ao evidenciar as propriedades térmicas singulares da gipsita e sua atuação como substrato hidratado na modulação estrutural e eletrônica de materiais bidimensionais. As descobertas aqui apresentadas abrem novas perspectivas para a aplicação da heteroestrutura gipsita@MoS<sub>2</sub> em dispositivos nanofotônicos sintonizáveis, controlados por meio de *strain* e dopagem.

## REFERÊNCIAS

- ALHAZMI, M. M. Electromagnetic and thermal actuation in van der waals heterostructures. The University of Manchester, Manchester, UK, 2020.
- AMBROSI, A.; SOFER, Z.; PUMERA, M. 2h→ 1t phase transition and hydrogen evolution activity of mos 2, mose 2, ws 2 and wse 2 strongly depends on the mx 2 composition. **Chemical Communications**, Royal Society of Chemistry, v. 51, n. 40, p. 8450–8453, 2015.
- ANBALAGAN, G.; MUKUNDAKUMARI, S.; MURUGESAN, K. S.; GUNASEKARAN, S. Infrared, optical absorption, and epr spectroscopic studies on natural gypsum. **Vibrational Spectroscopy**, Elsevier, v. 50, n. 2, p. 226–230, 2009.
- ASHCROFT, N.; MERMIN, N. **Solid State Physics**. [S. l.]: Harcourt Brace Jovanovich, 1976.
- ATACA, C.; SAHIN, H.; CIRACI, S. Stable, single-layer mx2 transition-metal oxides and dichalcogenides in a honeycomb-like structure. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 116, n. 16, p. 8983–8999, 2012.
- AVOURIS, P.; HEINZ, T. F.; LOW, T. **2D Materials**. [S. l.]: Cambridge University Press, 2017.
- AZAM, S. Study on the geological and engineering aspects of anhydrite/gypsum transition in the arabian gulf coastal deposits. **Bulletin of Engineering Geology and the Environment**, Springer, v. 66, p. 177–185, 2007.
- BANDYOPADHYAY, A. S.; BISWAS, C.; KAUL, A. B. Light–matter interactions in two-dimensional layered wse2 for gauging evolution of phonon dynamics. **Beilstein journal of nanotechnology**, Beilstein-Institut, v. 11, n. 1, p. 782–797, 2020.
- BAO, W.; CAI, X.; KIM, D.; SRIDHARA, K.; FUHRER, M. S. High mobility ambipolar mos2 field-effect transistors: Substrate and dielectric effects. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 102, n. 4, 2013.
- BARBOZA, A. P.; SANTOS, J. C.; SILVA-PINTO, E.; NEVES, B. R. Gypsum: an environment-friendly, inexpensive and robust height calibration standard at nanometer-scale for atomic force microscopy. **Nanotechnology**, IOP Publishing, v. 31, n. 11, p. 115704, 2019.
- BEDILO, A. F.; SHUVARAKOVA, E. I.; RYBINSKAYA, A. A.; MEDVEDEV, D. A. Characterization of electron-donor and electron-acceptor sites on the surface of sulfated alumina using spin probes. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 118, n. 29, p. 15779–15794, 2014.
- BENDER, V.; BUCHER, T.; MISHUK, M. N.; XIE, Y.; STAUDE, I.; EILENBERGER, F.; BUSCH, K.; PERTSCH, T.; TUGCHIN, B. N. Spectroscopic study of the excitonic structure in monolayer mos2 under multivariate physical and chemical stimuli. **physica status solidi (a)**, Wiley Online Library, v. 221, n. 1, p. 2300113, 2024.
- BIANCHI, R. F. **Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos**. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, 2002.
- BLAKE, P.; HILL, E.; NETO, A. C.; NOVOSELOV, K.; JIANG, D.; YANG, R.; BOOTH, T.; GEIM, A. Making graphene visible. **Applied physics letters**, AIP Publishing, v. 91, n. 6, 2007.

- BONACCORSO, F.; SUN, Z.; HASAN, T.; FERRARI, A. C. Graphene photonics and optoelectronics. **Nature photonics**, Nature Publishing Group UK London, v. 4, n. 9, p. 611–622, 2010.
- BROMLEY, R.; MURRAY, R. B.; YOFFE, A. D. The band structures of some transition metal dichalcogenides. iii. group via: trigonal prism materials. **Journal of Physics C: solid state physics**, IOP Publishing, v. 5, n. 7, p. 759, 1972.
- BUSCEMA, M.; STEELE, G. A.; ZANT, H. S. V. D.; CASTELLANOS-GOMEZ, A. The effect of the substrate on the raman and photoluminescence emission of single-layer mos 2. **Nano research**, Springer, v. 7, p. 561–571, 2014.
- CALMAN, E.; FOGLER, M.; BUTOV, L.; HU, S.; MISHCHENKO, A.; GEIM, A. Indirect excitons in van der waals heterostructures at room temperature. **Nature communications**, Nature Publishing Group UK London, v. 9, n. 1, p. 1895, 2018.
- CAO, Y.; FATEMI, V.; DEMIR, A.; FANG, S.; TOMARKEN, S. L.; LUO, J. Y.; SANCHEZ-YAMAGISHI, J. D.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; KAXIRAS, E. *et al.* Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices. **Nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 556, n. 7699, p. 80–84, 2018.
- CAO, Y.; FATEMI, V.; FANG, S.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; KAXIRAS, E.; JARILLO-HERRERO, P. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 556, n. 7699, p. 43–50, 2018.
- CARRENO-MARQUEZ, I. J.; MENENDEZ-MENDEZ, E.; ESPARZA-PONCE, H. E.; FUENTES-COBAS, L.; GARCIA-ROVES, R.; CASTILLO-SANDOVAL, I.; LUNA-PORRES, M.; FRUTOS-VAQUERIZO, J. de; MONTERO-CABRERA, M. E. Naica's giant crystals: deterioration scenarios. **Crystal Growth & Design**, ACS Publications, v. 18, n. 8, p. 4611–4620, 2018.
- CASTELLANOS-GOMEZ, A.; AGRAÏT, N.; RUBIO-BOLLINGER, G. Optical identification of atomically thin dichalcogenide crystals. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 96, n. 21, 2010.
- CASTELLANOS-GOMEZ, A.; BUSCEMA, M.; MOLENAAR, R.; SINGH, V.; JANSSEN, L.; ZANT, H. S. V. D.; STEELE, G. A. Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping. **2D Materials**, IOP Publishing, v. 1, n. 1, p. 011002, 2014.
- CASTELLANOS-GOMEZ, A.; ROLDÁN, R.; CAPPELLUTI, E.; BUSCEMA, M.; GUINEA, F.; ZANT, H. S. V. D.; STEELE, G. A. Local strain engineering in atomically thin mos2. **Nano letters**, ACS Publications, v. 13, n. 11, p. 5361–5366, 2013.
- CHAKRABORTY, B.; BERA, A.; MUTHU, D.; BHOWMICK, S.; WAGHMARE, U. V.; SOOD, A. Symmetry-dependent phonon renormalization in monolayer mos 2 transistor. **Physical Review B: condensed matter and materials physics**, APS, v. 85, n. 16, p. 161403, 2012.
- CHAMLAGAIN, B. P. **Substrate effects and dielectric integration in 2D electronics.** [S. l.]: Wayne State University, 2016.

- CHEIWCHAN CHAMNANGIJ, T.; LAMBRECHT, W. R. Quasiparticle band structure calculation of monolayer, bilayer, and bulk mos 2. **Physical Review B**, APS, v. 85, n. 20, p. 205302, 2012.
- CHEN, R.; PAGONIS, V. **Advances in physics and applications of optically and thermally stimulated luminescence**. [S. l.]: World Scientific, 2019.
- CHRISTOPHER, J. W.; GOLDBERG, B. B.; SWAN, A. K. Long tailed trions in monolayer mos2: Temperature dependent asymmetry and resulting red-shift of trion photoluminescence spectra. **Scientific reports**, Nature Publishing Group UK London, v. 7, n. 1, p. 14062, 2017.
- CONLEY, H. J.; WANG, B.; ZIEGLER, J. I.; JR, R. F. H.; PANTELIDES, S. T.; BOLOTIN, K. I. Bandgap engineering of strained monolayer and bilayer mos2. **Nano letters**, ACS Publications, v. 13, n. 8, p. 3626–3630, 2013.
- DATSENKO, O. I.; GOLOVYNSKYI, S.; PÉREZ-JIMÉNEZ, A. I.; CHAIGNEAU, M.; GOLOVYNSKYI, A.; GOLOVYNSKA, I.; SHEVCHENKO, V.; BOSI, M.; SERAVALLI, L. Tensile strain creates trion: Excitonic photoluminescence distribution over bilayer mos2 grown by cvd. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, Elsevier, v. 154, p. 115812, 2023.
- DEAN, C. R.; YOUNG, A. F.; MERIC, I.; LEE, C.; WANG, L.; SORGENDREI, S.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; KIM, P.; SHEPARD, K. L. *et al.* Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. **Nature nanotechnology**, Nature Publishing Group UK London, v. 5, n. 10, p. 722–726, 2010.
- DHAKAL, K. P.; DUONG, D. L.; LEE, J.; NAM, H.; KIM, M.; KAN, M.; LEE, Y. H.; KIM, J. Confocal absorption spectral imaging of mos 2: optical transitions depending on the atomic thickness of intrinsic and chemically doped mos 2. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 21, p. 13028–13035, 2014.
- DIAZ, H. C.; CHAGHI, R.; MA, Y.; BATZILL, M. Molecular beam epitaxy of the van der waals heterostructure mte2 on mos2: phase, thermal, and chemical stability. **2D Materials**, IOP Publishing, v. 2, n. 4, p. 044010, 2015.
- DONG, J.-L.; XIAO, H.-S.; ZHAO, L.-J.; ZHANG, Y.-H. Spatially resolved raman investigation on phase separations of mixed na2so4/mgso4 droplets. **Journal of Raman Spectroscopy: an international journal for original work in all aspects os Raman spectroscopy, including higher order process, and also Brilloin and Rayleigh scattering**, Wiley Online Library, v. 40, n. 3, p. 338–343, 2009.
- DRÜPPEL, M.; DEILMANN, T.; KRÜGER, P.; ROHLFING, M. Diversity of trion states and substrate effects in the optical properties of an mos2 monolayer. **Nature communications**, Nature Publishing Group UK London, v. 8, n. 1, p. 2117, 2017.
- FEIJÓ, T. O.; COPETTI, G.; GERLING, E. R. F.; HANKE, M.; LOPES, J. M. J.; RADTKE, C.; SOARES, G. V. The role of substrate on the growth of 2d heterostructures by cvd. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 539, p. 148226, 2021.
- FERRARO, J. R. **Introductory raman spectroscopy**. [S. l.]: Elsevier, 2003.
- FIVAZ, R.; MOOSER, E. Electron-phonon interaction in semiconducting layer structures. **Physical Review**, APS, v. 136, n. 3A, p. A833, 1964.

- FOX, M. **Optical properties of solids.** [S. l.]: American Association of Physics Teachers, 2002.
- FRISENDA, R.; NAVARRO-MORATALLA, E.; GANT, P.; LARA, D. P. D.; JARILLO-HERRERO, P.; GORBACHEV, R. V.; CASTELLANOS-GOMEZ, A. Recent progress in the assembly of nanodevices and van der waals heterostructures by deterministic placement of 2d materials. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 47, n. 1, p. 53–68, 2018.
- FU, D.; ZHAO, X.; ZHANG, Y.-Y.; LI, L.; XU, H.; JANG, A.-R.; YOON, S. I.; SONG, P.; POH, S. M.; REN, T. *et al.* Molecular beam epitaxy of highly crystalline monolayer molybdenum disulfide on hexagonal boron nitride. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 139, n. 27, p. 9392–9400, 2017.
- GABOURIE, A. J.; KÖROĞLU, Ç.; POP, E. Substrate-dependence of monolayer mos2 thermal conductivity and thermal boundary conductance. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 131, n. 19, 2022.
- GADELHA, A. C.; OHLBERG, D. A.; RABELO, C.; NETO, E. G.; VASCONCELOS, T. L.; CAMPOS, J. L.; LEMOS, J. S.; ORNELAS, V.; MIRANDA, D.; NADAS, R. *et al.* Localization of lattice dynamics in low-angle twisted bilayer graphene. **Nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 590, n. 7846, p. 405–409, 2021.
- GADELHA, A. de C. **Unraveling optoelectronic properties of 2d materials.** Universidade Federal de Minas Gerais, 2019.
- GEIM, A. K. Nobel lecture: Random walk to graphene. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 83, n. 3, p. 851, 2011.
- GEIM, A. K.; GRIGORIEVA, I. V. Van der waals heterostructures. **Nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 499, n. 7459, p. 419–425, 2013.
- GOLOVYNSKYI, S.; IRFAN, I.; BOSI, M.; SERAVALLI, L.; DATSENKO, O. I.; GOLOVYNSKA, I.; LI, B.; LIN, D.; QU, J. Exciton and trion in few-layer mos2: Thickness-and temperature-dependent photoluminescence. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 515, p. 146033, 2020.
- GÓMEZ-LASERNA, O.; OLAZABAL, M. Á.; MORILLAS, H.; PRIETO-TABOADA, N.; MARTINEZ-ARKARAZO, I.; ARANA, G.; MADARIAGA, J. M. In-situ spectroscopic assessment of the conservation state of building materials from a palace house affected by infiltration water. **Journal of Raman Spectroscopy**, Wiley Online Library, v. 44, n. 9, p. 1277–1284, 2013.
- GRECHKO, M.; HASEGAWA, T.; D'ANGELO, F.; ITO, H.; TURCHINOVICH, D.; NAGATA, Y.; BONN, M. Coupling between intra-and intermolecular motions in liquid water revealed by two-dimensional terahertz-infrared-visible spectroscopy. **Nature communications**, Nature Publishing Group UK London, v. 9, n. 1, p. 885, 2018.
- GUPTA, A.; SAKTHIVEL, T.; SEAL, S. Recent development in 2d materials beyond graphene. **Progress in Materials Science**, Elsevier, v. 73, p. 44–126, 2015.
- HOU, C.; DENG, J.; GUAN, J.; YANG, Q.; YU, Z.; LU, Y.; XU, Z.; YAO, Z.; ZHENG, J. Photoluminescence of monolayer mos 2 modulated by water/o 2/laser irradiation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 23, n. 43, p. 24579–24588, 2021.

- HU, Y.; ZHANG, F.; TITZE, M.; DENG, B.; LI, H.; CHENG, G. J. Straining effects in mos 2 monolayer on nanostructured substrates: Temperature-dependent photoluminescence and exciton dynamics. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 12, p. 5717–5724, 2018.
- HUM, P. W. **Exploration of large scale manufacturing of polydimethylsiloxane (PDMS) microfluidic devices**. Tese (Doutorado) – Massachusetts Institute of Technology, 2006.
- HYU, V. P. H.; AHN, Y. N.; HUR, J. Recent advances in transition metal dichalcogenide cathode materials for aqueous rechargeable multivalent metal-ion batteries. **Nanomaterials**, MDPI, v. 11, n. 6, p. 1517, 2021.
- JAMES, A.; LUPTON, A. Gypsum and anhydrite in foundations of hydraulic structures. **Geotechnique**, Thomas Telford Ltd, v. 28, n. 3, p. 249–272, 1978.
- JARIWALA, D.; SANGWAN, V. K.; LAUHON, L. J.; MARKS, T. J.; HERSAM, M. C. Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides. **ACS nano**, ACS Publications, v. 8, n. 2, p. 1102–1120, 2014.
- JIA, P.-Z.; ZENG, Y.-J.; WU, D.; PAN, H.; CAO, X.-H.; ZHOU, W.-X.; XIE, Z.-X.; ZHANG, J.-X.; CHEN, K.-Q. Excellent thermoelectric performance induced by interface effect in mos2/mose2 van der waals heterostructure. **Journal of Physics: condensed matter**, IOP Publishing, v. 32, n. 5, p. 055302, 2019.
- JONG, W. d.; BOUMAN, J. Das reziproke und das bravaissche gitter von gips. **Zeitschrift für Kristallographie-crystalline materials**, De Gruyter Oldenbourg, v. 100, n. 1-6, p. 275–276, 1939.
- KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. [S. l.]: Wiley, 1967.
- KLEIN, J.; KERELSKY, A.; LORKE, M.; FLORIAN, M.; SIGGER, F.; KIEMLE, J.; REUTER, M. C.; TANIGUCHI, T.; WATANABE, K.; FINLEY, J. *et al.* Impact of substrate induced band tail states on the electronic and optical properties of mos2. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 115, n. 26, 2019.
- KOLAHALAM, L. A.; VISWANATH, I. K.; DIWAKAR, B. S.; GOVINDH, B.; REDDY, V.; MURTHY, Y. Review on nanomaterials: Synthesis and applications. **Materials Today: proceedings**, Elsevier, v. 18, p. 2182–2190, 2019.
- KUC, A.; ZIBOUCH, N.; HEINE, T. Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide t s 2. **Physical review B**, APS, v. 83, n. 24, p. 245213, 2011.
- KUKUCSKA, G.; KOLTAI, J. Theoretical investigation of strain and doping on the raman spectra of monolayer mos2. **physica status solidi (b)**, Wiley Online Library, v. 254, n. 11, p. 1700184, 2017.
- KUNSTMANN, J.; MOOSHAMMER, F.; NAGLER, P.; CHAVES, A.; STEIN, F.; PARADISO, N.; PLECHINGER, G.; STRUNK, C.; SCHÜLLER, C.; SEIFERT, G. *et al.* **Momentum-space indirect interlayer excitons in transition-metal dichalcogenide van der waals heterostructures**, Nature Physics, Nature Publishing Group UK London, v. 14, n. 8, p. 801–805, 2018.

- LANDSBERG, G.; MANDELSTAM, L. A novel effect of light scattering in crystals. **Naturwissenschaften**, v. 16, n. 5, p. 5, 1928.
- LEE, C.; YAN, H.; BRUS, L. E.; HEINZ, T. F.; HONE, J.; RYU, S. Anomalous lattice vibrations of single-and few-layer mos2. **ACS nano**, ACS Publications, v. 4, n. 5, p. 2695–2700, 2010.
- LI, H.; ZHU, X.; TANG, Z.; ZHANG, X. Low-temperature photoluminescence emission of monolayer mos2 on diverse substrates grown by cvd. **Journal of Luminescence**, Elsevier, v. 199, p. 210–215, 2018.
- LI, J.; LIANG, J.; YANG, X.; LI, X.; ZHAO, B.; LI, B.; DUAN, X. Controllable preparation of 2d vertical van der waals heterostructures and superlattices for functional applications. **Small**, Wiley Online Library, v. 18, n. 22, p. 2107059, 2022.
- LI, S.-L.; TSUKAGOSHI, K.; ORGIU, E.; SAMORÌ, P. Charge transport and mobility engineering in two-dimensional transition metal chalcogenide semiconductors. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 45, n. 1, p. 118–151, 2016.
- LI, T.-L.; LEE, P.-L. Structural evolution of gypsum under high pressure: single-crystal x-ray experiments revisited. **Physics and Chemistry of Minerals**, Springer, v. 45, p. 895–906, 2018.
- LI, W.; QIAN, X.; LI, J. Phase transitions in 2d materials. **Nature Reviews Materials**, Nature Publishing Group UK London, v. 6, n. 9, p. 829–846, 2021.
- LIN, Y.; LING, X.; YU, L.; HUANG, S.; HSU, A. L.; LEE, Y.-H.; KONG, J.; DRESSELHAUS, M. S.; PALACIOS, T. Dielectric screening of excitons and trions in single-layer mos2. **Nano letters**, ACS Publications, v. 14, n. 10, p. 5569–5576, 2014.
- LIU, B.; LIAO, Q.; ZHANG, X.; DU, J.; OU, Y.; XIAO, J.; KANG, Z.; ZHANG, Z.; ZHANG, Y. Strain-engineered van der waals interfaces of mixed-dimensional heterostructure arrays. **ACS nano**, ACS Publications, v. 13, n. 8, p. 9057–9066, 2019.
- LIU, L.; RYU, S.; TOMASIK, M. R.; STOLYAROVA, E.; JUNG, N.; HYBERTSEN, M. S.; STEIGERWALD, M. L.; BRUS, L. E.; FLYNN, G. W. Graphene oxidation: thickness-dependent etching and strong chemical doping. **Nano letters**, ACS Publications, v. 8, n. 7, p. 1965–1970, 2008.
- LIU, R.-Y.; OGAWA, Y.; CHEN, P.; OZAWA, K.; SUZUKI, T.; OKADA, M.; SOMEYA, T.; ISHIDA, Y.; OKAZAKI, K.; SHIN, S. *et al.* Femtosecond to picosecond transient effects in wse 2 observed by pump-probe angle-resolved photoemission spectroscopy. **Scientific reports**, Nature Publishing Group UK London, v. 7, n. 1, p. 15981, 2017.
- LIU, Y.; WEISS, N. O.; DUAN, X.; CHENG, H.-C.; HUANG, Y.; DUAN, X. Van der waals heterostructures and devices. **Nature Reviews Materials**, Nature Publishing Group, v. 1, n. 9, p. 1–17, 2016.
- LÓPEZ-BUENDÍA, A. M.; GARCÍA-BAÑOS, B.; URQUIOLA, M. M.; CATALÁ-CIVERA, J. M.; PENARANDA-FOIX, F. L. **Evidence of a new phase in gypsum–anhydrite transformations under microwave heating by in situ dielectric analysis and Raman spectroscopy**, Physical Chemistry Chemical Physics, Royal Society of Chemistry, v. 22, n. 47, p. 27713–27723, 2020.

- LOUIE, O.; MASSOUDI, A.; EJTEHADI, M.; SAJJADIFAR, S.; MIRGHANI, M.; ALAVI, S. Characterization of the gypsum composite for electrical conductivity. **American Journal of Chemistry**, v. 2, n. 5, p. 245–247, 2012.
- MAK, K. F.; LEE, C.; HONE, J.; SHAN, J.; HEINZ, T. F. Atomically thin mos 2: a new direct-gap semiconductor. **Physical review letters**, APS, v. 105, n. 13, p. 136805, 2010.
- MARSHALL, C. P.; MARSHALL, A. O. Challenges analyzing gypsum on mars by raman spectroscopy. **Astrobiology**, Mary Ann Liebert, Inc. 140 Huguenot Street, 3rd Floor New Rochelle, NY 10801 USA, v. 15, n. 9, p. 761–769, 2015.
- MERKL, P.; YONG, C.-K.; LIEBICH, M.; HOFMEISTER, I.; BERGHÄUSER, G.; MALIC, E.; HUBER, R. Proximity control of interlayer exciton-phonon hybridization in van der waals heterostructures. **Nature Communications**, Nature Publishing Group UK London, v. 12, n. 1, p. 1719, 2021.
- MERMIN, N. D. Crystalline order in two dimensions. **Physical Review**, APS, v. 176, n. 1, p. 250, 1968.
- MICHAIL, A.; DELIKOUKOS, N.; PARTHENIOS, J.; GALIOTIS, C.; PAPAGELIS, K. Optical detection of strain and doping inhomogeneities in single layer mos2. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 108, n. 17, 2016.
- MITIOGLU, A. **Probing the electronic properties of bulk and monolayer crystals of tungsten dichalcogenides using magneto-spectroscopy**. Tese (Doutorado) – Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier), 2015.
- MOLINA-SÁNCHEZ, A.; PALUMMO, M.; MARINI, A.; WIRTZ, L. Temperature-dependent excitonic effects in the optical properties of single-layer mos 2. **Physical Review B**, APS, v. 93, n. 15, p. 155435, 2016.
- MOLINA-SANCHEZ, A.; WIRTZ, L. Phonons in single-layer and few-layer mos 2 and ws 2. **Physical Review B**, APS, v. 84, n. 15, p. 155413, 2011.
- NAKHAIE, S.; WOFFORD, J.; SCHUMANN, T.; JAHN, U.; RAMSTEINER, M.; HANKE, M.; LOPES, J.; RIECHERT, H. Synthesis of atomically thin hexagonal boron nitride films on nickel foils by molecular beam epitaxy. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 106, n. 21, 2015.
- NOVOSELOV, K.; MISHCHENKO, A.; CARVALHO, A.; NETO, A. C. 2d materials and van der waals heterostructures. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 353, n. 6298, p. aac9439, 2016.
- NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.-e.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- NOVOSELOV, K. S.; JIANG, D.; SCHEDIN, F.; BOOTH, T.; KHOTKEVICH, V.; MOROZOV, S.; GEIM, A. K. Two-dimensional atomic crystals. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, National Acad Sciences, v. 102, n. 30, p. 10451–10453, 2005.

- OKADA, M.; KUTANA, A.; KUREISHI, Y.; KOBAYASHI, Y.; SAITO, Y.; SAITO, T.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; GUPTA, S.; MIYATA, Y. *et al.* Direct and indirect interlayer excitons in a van der waals heterostructure of hbn/ws2/mos2/hbn. **ACS nano**, ACS Publications, v. 12, n. 3, p. 2498–2505, 2018.
- OLIVEIRA JR, M. H. O.; SCHUMANN, T.; GARGALLO-CABALLERO, R.; FROMM, F.; SEYLLER, T.; RAMSTEINER, M.; TRAMPERT, A.; GEELHAAR, L.; LOPES, J. M. J.; RIECHERT, H. Mono-and few-layer nanocrystalline graphene grown on al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> (0 0 0 1) by molecular beam epitaxy. **Carbon**, Elsevier, v. 56, p. 339–350, 2013.
- ONG, Z.-Y.; BAE, M.-H. Energy dissipation in van der waals 2d devices. **2D Materials**, IOP Publishing, v. 6, n. 3, p. 032005, 2019.
- PANASCI, S. E.; SCHILIRO, E.; GRECO, G.; CANNAS, M.; GELARDI, F. M.; AGNELLO, S.; ROCCAFORTE, F.; GIANNAZZO, F. Strain, doping, and electronic transport of large area monolayer mos2 exfoliated on gold and transferred to an insulating substrate. **ACS Applied Materials & Interfaces**, ACS Publications, v. 13, n. 26, p. 31248–31259, 2021.
- PÉREZ-ALONSO, M.; CASTRO, K.; MADARIAGA, J. M. Vibrational spectroscopic techniques for the analysis of artefacts with historical, artistic and archaeological value. **Current Analytical Chemistry**, Bentham Science Publishers, v. 2, n. 1, p. 89–100, 2006.
- PETER, Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties**. [S. l.]: Springer Science & Business Media, 2010.
- PIMENTA, M. A.; CORRO, E. D.; CARVALHO, B. R.; FANTINI, C.; MALARD, L. M. Comparative study of raman spectroscopy in graphene and mos2-type transition metal dichalcogenides. **Accounts of chemical research**, ACS Publications, v. 48, n. 1, p. 41–47, 2015.
- PIZZOCCHERO, F.; GAMMELGAARD, L.; JESSEN, B. S.; CARIDAD, J. M.; WANG, L.; HONE, J.; BØGGILD, P.; BOOTH, T. J. The hot pick-up technique for batch assembly of van der waals heterostructures. **Nature communications**, Nature Publishing Group UK London, v. 7, n. 1, p. 11894, 2016.
- PLECHINGER, G.; HEYDRICH, S.; EROMS, J.; WEISS, D.; SCHÜLLER, C.; KORN, T. Raman spectroscopy of the interlayer shear mode in few-layer mos2 flakes. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 101, n. 10, 2012.
- PONOMARENKO, L.; GEIM, A.; ZHUKOV, A.; JALIL, R.; MOROZOV, S.; NOVOSELOV, K.; GRIGORIEVA, I.; HILL, E.; CHEIANOV, V.; FAL'KO, V. *et al.* Tunable metal–insulator transition in double-layer graphene heterostructures. **Nature Physics**, Nature Publishing Group UK London, v. 7, n. 12, p. 958–961, 2011.
- PRIETO-TABOADA, N.; GOMEZ-LASERNA, O.; MARTÍNEZ-ARKARAZO, I.; OLAZABAL, M. Á.; MADARIAGA, J. M. Raman spectra of the different phases in the caso<sub>4</sub>–h<sub>2</sub>o system. **Analytical chemistry**, ACS Publications, v. 86, n. 20, p. 10131–10137, 2014.
- RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. The optical analogue of the compton effect. **Nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 121, n. 3053, p. 711–711, 1928.
- RAMANA, C. V.; BECKER, U.; SHUTTHANANDAN, V.; JULIEN, C. Oxidation and metal-insertion in molybdenite surfaces: evaluation of charge-transfer mechanisms and dynamics. **Geochemical transactions**, Springer, v. 9, p. 1–8, 2008.

- RAMASUBRAMANIAM, A. Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides. **Physical Review B**, APS, v. 86, n. 11, p. 115409, 2012.
- RISEBERG, L.; WEBER, M. Iii relaxation phenomena in rare-earth luminescence. **Progress in optics**, Elsevier, v. 14, p. 89–159, 1977.
- ROSS, J. S.; WU, S.; YU, H.; GHIMIRE, N. J.; JONES, A. M.; AIVAZIAN, G.; YAN, J.; MANDRUS, D. G.; XIAO, D.; YAO, W. *et al.* Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor. **Nature communications**, Nature Publishing Group UK London, v. 4, n. 1, p. 1474, 2013.
- SANTOS, J. C.; NEGREIROS, F. R.; PEDROZA, L. S.; DALPIAN, G. M.; MIRANDA, P. B. Interaction of water with the gypsum (010) surface: structure and dynamics from nonlinear vibrational spectroscopy and ab initio molecular dynamics. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 140, n. 49, p. 17141–17152, 2018.
- SCHMID, T.; JUNGNICKEL, R.; DARIZ, P. Insights into the caso4–h2o system: A raman-spectroscopic study. **Minerals**, MDPI, v. 10, n. 2, p. 115, 2020.
- SCHNEIDER, G. F.; CALADO, V. E.; ZANDBERGEN, H.; VANDERSYPEN, L. M.; DEKKER, C. Wedging transfer of nanostructures. **Nano letters**, ACS Publications, v. 10, n. 5, p. 1912–1916, 2010.
- SCHULZE, B.; FRIEBE, C.; HAGER, M. D.; GUNTHER, W.; KOHN, U.; JAHN, B. O.; GORLS, H.; SCHUBERT, U. S. Anion complexation by triazolium “ligands”: mono-and bis-tridentate complexes of sulfate. **Organic Letters**, ACS Publications, v. 12, n. 12, p. 2710–2713, 2010.
- SHAHRIARI, M.; DEZFULI, A. G.; SABAEIAN, M. Band structure and orbital character of monolayer mos2 with eleven-band tight-binding model. **Superlattices and Microstructures**, Elsevier, v. 114, p. 169–182, 2018.
- SHANMUGAM, V.; MENSAH, R. A.; BABU, K.; GAWUSU, S.; CHANDA, A.; TU, Y.; NEISIANY, R. E.; FÖRSTH, M.; SAS, G.; DAS, O. A review of the synthesis, properties, and applications of 2d materials. **Particle & Particle Systems Characterization**, Wiley Online Library, v. 39, n. 6, p. 2200031, 2022.
- SHI, Y.; HUANG, J.-K.; JIN, L.; HSU, Y.-T.; YU, S. F.; LI, L.-J.; YANG, H. Y. Selective decoration of au nanoparticles on monolayer mos2 single crystals. **Scientific reports**, Nature Publishing Group UK London, v. 3, n. 1, p. 1839, 2013.
- SILVA, T. R. G. **Efeito do tratamento térmico no processo de calcinação da selenita em escala nanométrica**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto, 2020.
- SIMON, B.; BIENFAIT, M. Structure et mécanisme de croissance du gypse. **Acta Crystallographica**, International Union of Crystallography, v. 19, n. 5, p. 750–756, 1965.
- ŠKUNDRIĆ, T.; MATOVIĆ, B.; ZARUBICA, A.; CHUDOBA, D.; ZAGORAC, D. Data-mining ab initio study of gypsum and caco3 modifications at standard and extreme conditions. **Journal of Innovative Materials in Extreme Conditions**, v. 4, n. 1, p. 38–51, 2023.
- SMEKAL, A. Zur quantentheorie der dispersion. **Naturwissenschaften**, Springer, v. 11, n. 43, p. 873–875, 1923.

- SPLENDIANI, A.; SUN, L.; ZHANG, Y.; LI, T.; KIM, J.; CHIM, C.-Y.; GALLI, G.; WANG, F. Emerging photoluminescence in monolayer mos2. **Nano letters**, ACS Publications, v. 10, n. 4, p. 1271–1275, 2010.
- STREET, R. Luminescence in amorphous semiconductors. **Advances in Physics**, Taylor & Francis, v. 25, n. 4, p. 397–453, 1976.
- TARASOV, A.; ZHANG, S.; TSAI, M.-Y.; CAMPBELL, P. M.; GRAHAM, S.; BARLOW, S.; MARDER, S. R.; VOGEL, E. M. Controlled doping of large-area trilayer mos2 with molecular reductants and oxidants. **Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)**, v. 27, n. 7, p. 1175–1181, 2015.
- TENG, F.; ZENG, H.; LIU, Q. Understanding the deposition and surface interactions of gypsum. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 115, n. 35, p. 17485–17494, 2011.
- TESÁREK, P.; DRCHALOVÁ, J.; KOLÍSKO, J.; ROVNANÍKOVÁ, P.; ČERNÝ, R. Flue gas desulfurization gypsum: Study of basic mechanical, hydric and thermal properties. **Construction and Building Materials**, Elsevier, v. 21, n. 7, p. 1500–1509, 2007.
- TOH, R. J.; SOFER, Z.; LUXA, J.; SEDMIDUBSKÝ, D.; PUMERA, M. 3r phase of mos 2 and ws 2 outperforms the corresponding 2h phase for hydrogen evolution. **Chemical Communications**, Royal Society of Chemistry, v. 53, n. 21, p. 3054–3057, 2017.
- TONGAY, S.; ZHOU, J.; ATACA, C.; LO, K.; MATTHEWS, T. S.; LI, J.; GROSSMAN, J. C.; WU, J. Thermally driven crossover from indirect toward direct bandgap in 2d semiconductors: Mose2 versus mos2. **Nano letters**, ACS Publications, v. 12, n. 11, p. 5576–5580, 2012.
- VERBLE, J.; WIETING, T. Lattice mode degeneracy in mo s 2 and other layer compounds. **Physical review letters**, APS, v. 25, n. 6, p. 362, 1970.
- VOČADLO, N.; PRICE, G. D. The grüneisen parameter—computer calculations via lattice dynamics. **Physics of the earth and planetary interiors**, Elsevier, v. 82, n. 3-4, p. 261–270, 1994.
- WAKAFUJI, Y.; ONODERA, M.; MASUBUCHI, S.; MORIYA, R.; ZHANG, Y.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; MACHIDA, T. Evaluation of polyvinyl chloride adhesion to 2d crystal flakes. **npj 2D Materials and Applications**, Nature Publishing Group UK London, v. 6, n. 1, p. 44, 2022.
- WHITE, S. N. Laser raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals. **Chemical Geology**, Elsevier, v. 259, n. 3-4, p. 240–252, 2009.
- WOFFORD, J. M.; NAKHAIE, S.; KRAUSE, T.; LIU, X.; RAMSTEINER, M.; HANKE, M.; RIECHERT, H.; LOPES, J. M. J. A hybrid mbe-based growth method for large-area synthesis of stacked hexagonal boron nitride/graphene heterostructures. **Scientific reports**, Nature Publishing Group UK London, v. 7, n. 1, p. 43644, 2017.
- WU, Y.; WANG, J.; LI, Y.; ZHOU, J.; WANG, B. Y.; YANG, A.; WANG, L.-W.; HWANG, H. Y.; CUI, Y. Observation of an intermediate state during lithium intercalation of twisted bilayer mos2. **Nature Communications**, Nature Publishing Group UK London, v. 13, n. 1, p. 3008, 2022.

- XIA, J.; YAN, J.; WANG, Z.; HE, Y.; GONG, Y.; CHEN, W.; SUM, T. C.; LIU, Z.; AJAYAN, P. M.; SHEN, Z. Strong coupling and pressure engineering in wse2–mose2 heterobilayers. **Nature Physics**, Nature Publishing Group UK London, v. 17, n. 1, p. 92–98, 2021.
- XIA, Y.; WHITESIDES, G. M. Soft lithography. **Annual review of materials science**, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 28, n. 1, p. 153–184, 1998.
- YANG, M.; WANG, L.; HU, G.; CHEN, X.; GONG, P. L.; CONG, X.; LIU, Y.; YANG, Y.; LI, X.; ZHAO, X. *et al.* Optical identification of interlayer coupling of graphene/mos 2 van der waals heterostructures. **Nano Research**, Springer, v. 14, p. 2241–2246, 2021.
- ZHANG, W.; CHENG, F.; HUANG, J.; YUAN, H.; WANG, Q. Investigation of uniaxial strain in twisted few-layer mos2. **Physics Letters A**, Elsevier, v. 418, p. 127709, 2021.
- ZHANG, W.; YE, H.-Y.; GRAF, R.; SPIESS, H. W.; YAO, Y.-F.; ZHU, R.-Q.; XIONG, R.-G. Tunable and switchable dielectric constant in an amorphous dynamic crystal. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 135, n. 14, p. 5230–5233, 2013.
- ZHANG, Z.; KANG, Z.; LIAO, Q.; ZHANG, Y. **Van Der Waals Heterostructures:** fabrications, properties, and applications. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2022.
- ZHAO, H.-Q.; MAO, X.; ZHOU, D.; FENG, S.; SHI, X.; MA, Y.; WEI, X.; MAO, Y. Bandgap modulation of mos 2 monolayer by thermal annealing and quick cooling. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 45, p. 18995–19003, 2016.
- ZOMER, P.; GUIMARÃES, M.; BRANT, J.; TOMBROS, N.; WEES, B. V. Fast pick up technique for high quality heterostructures of bilayer graphene and hexagonal boron nitride. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 105, n. 1, 2014.
- ZOU, J.; XU, Y.; MIAO, X.; CHEN, H.; ZHANG, R.; TAN, J.; TANG, L.; CAI, Z.; ZHANG, C.; KANG, L. *et al.* Raman spectroscopy and carrier scattering in 2d tungsten disulfides with vanadium doping. **Materials Chemistry Frontiers**, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 10, p. 2059–2067, 2023.