



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**LUCIANO FERREIRA DE ALMEIDA**

**MAPEAMENTO DINÂMICO DE SUPER-REDES DE MOIRÉ EM BICAMADA DE  
GRAFENO ROTACIONADA SOB CONDICIONAMENTO TÉRMICO**

**FORTALEZA**

**2025**

LUCIANO FERREIRA DE ALMEIDA

MAPEAMENTO DINÂMICO DE SUPER-REDES DE MOIRÉ EM BICAMADA DE  
GRAFENO ROTACIONADA SOB CONDICIONAMENTO TÉRMICO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Curso de Graduação em Física do Centro  
de ciências da Universidade Federal do Ceará,  
como requisito parcial à obtenção do grau de  
bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Silva  
Alencar.

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)

---

A448m Almeida, Luciano Ferreira de.

Mapeamento Dinâmico de Super-Redes de Moiré em Bicamada de Grafeno Rotacionada sob Condicionamento Térmico / Luciano Ferreira de Almeida. – 2025.  
102 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Física, Fortaleza, 2025.

Orientação: Prof. Dr. Rafael Silva Alencar.

Coorientação: Prof. Dr. Andreij de Carvalho Gadelha.

1. Bicamada de grafeno rotacionada. 2. Dinâmica de fônons. 3. Espectroscopia Raman. 4. Tratamento térmico. 5. Materiais de moiré. I. Título.

CDD 530

---

LUCIANO FERREIRA DE ALMEIDA

MAPEAMENTO DINÂMICO DE SUPER-REDES DE MOIRÉ EM BICAMADA DE  
GRAFENO ROTACIONADA SOB CONDICIONAMENTO TÉRMICO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Curso de Graduação em Física do Centro  
de ciências da Universidade Federal do Ceará,  
como requisito parcial à obtenção do grau de  
bacharel em Física.

Aprovada em: 28/07/2025

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

Dr. Andreij de Carvalho Gadelha (Coorientador)  
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF)

---

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

---

Prof. Dr. Diego Rabelo da Costa  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dedico este trabalho aos meus pais, tios e  
tias, avó, irmãos e amigos.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço ao meu Senhor Deus, nosso Senhor Jesus Cristo, que por mim morreu crucificado, aos olhos de Nossa Mãe, ajoelhada em prantos — Nossa Santa Maria — e de nosso Pai Celestial. Tu, ó bondoso e clemente, que derramaste Teu próprio sangue até a morte para que tivéssemos vida, a Ti, ó meu Senhor, eu agradeço e me prostro em reverência.

Agradeço àqueles que me conceberam ao mundo, meus pais biológicos: Irisneide Lopes de Almeida e Olegário Ferreira Lima Filho. Mas meu Senhor, em Sua infinita bondade, colocou mais uma mãezinha em minha vida: minha amada tia Patrícia Amaro. Agradeço por tudo que fizeram por mim na vida — por todo amor, apoio, paciência, resiliência, conselhos, palavras, suporte emocional e financeiro ao longo desses anos. Essa conquista é de vocês.

Agradeço ao meu tio João Batista Amaro, que abraçou meus sonhos como se fossem seus, que me apoiou incessantemente para que eu pudesse chegar até aqui. Agradeço pelos conselhos, pelas conversas, risadas, pelo companheirismo, pelo amor, pelo zelo e apoio. Aqui, externo meu mais profundo agradecimento, meu tio.

Agradeço à minha vizinha Nelí, que me guiou no caminho de Cristo, sempre me apoiou, me incentivou e, sem cujo amparo, eu não teria chegado até aqui.

Agradeço aos meus amados irmãos: João Lucas, Leonardo, Heloísa, João Emanuel e Lucas Felipe. Obrigado por tudo, meus queridos e amados irmãos.

Agradeço também à minha tia Rafaella Amaro, que incontáveis vezes me motivou, me escutou e me ensinou sobre a vida, e que sempre me apoiou nos bons e maus momentos. Agradeço também às minhas tias Fernanda Amaro, Yara Cristina e ao tio Eugênio.

Agradeço a toda minha família: tia Feranda, Gleidinha, tia Flávia, meu padrinho Lindomar, aos meus demais tios e tias, primos e primas.

Agradeço ao Aginélcio Oliveira Nunes pelo apoio e incentivo durante minha trajetória na pós-graduação.

Agradeço ao Prof. Dr. Antonio Gomes de Souza Filho, meu primeiro orientador, que me deu a oportunidade de ingressar no caminho da pesquisa, acreditou em mim, me ofereceu diversas oportunidades e me guiou na trilha da ciência. Além disso, agradeço por aceitar participar desta banca, pelo tempo e dedicação empregados.

Agradeço ao Prof. Dr. Rafael Silva Alencar, meu orientador, que me aconselhou, ensinou e acompanhou. Apoiou minhas decisões e sempre esteve disponível quando precisei. Meu muito obrigado. Foi uma honra podermos trabalhar juntos e construir uma amizade. Agradeço por me orientar, pelas conversas e discussões essenciais a este trabalho, bem como pela interpretação de dados.

Agradeço ao meu querido amigo e irmão Dr. Andreij de Carvalho Gadelha, meu coorientador, que se tornou um grande irmão que Deus e a academia me deram. Me introduziu ao mundo dos materiais bidimensionais. Me ensinou do ABC — esfoliar grafeno — até a fabricação de dispositivos complexos baseados em estruturas de moiré. Obrigado pelos conselhos, muito obrigado pela amizade, pela irmandade, paciência, conversas, oportunidades e por sempre acreditar em mim. Agradeço também pela ajuda em todo o desenvolvimento deste trabalho: desde a concepção do projeto, passando pela fabricação e realização das medidas, até a atualização e manutenção do algoritmo fundamental para esta pesquisa, além da interpretação de dados.

Agradeço ao Prof. Dr. Diego Rabelo da Costa por aceitar integrar esta banca e dedicar seu tempo à leitura e avaliação deste trabalho. Muito obrigado também pelas boas conversas nos corredores do Departamento de Física.

Agradeço ao Me. Ivo Fernandes Tavares, um grande amigo que a academia me deu. Obrigado pela parceria desses últimos anos, pelo apoio, pela revisão deste trabalho, pelas dicas e pelo auxílio na realização das medidas experimentais.

Agradeço ao Prof. Dr. Eliel Gomes da Silva Neto, pelas conversas, dicas e orientações que foram fundamentais para este trabalho.

Agradeço ao Tiago Campolina Barbosa, pela elaboração do algoritmo e pela colaboração, peça fundamental para este trabalho.

Agradeço ao meu grande amigo Francisco Cleiton Estevão, que tive a oportunidade de conhecer nesses anos de graduação. Obrigado pelas conversas, conselhos, orientações e por todo o companheirismo, meu querido amigo. Meu muito obrigado.

Agradeço também ao meu querido amigo Caio César, que tive o prazer de conhecer logo no início da graduação e com quem nos tornamos grandes amigos. Meu muito obrigado por tudo, meu querido amigo. Pode contar sempre comigo.

Agradeço aos meus amigos Victor Belo e Willian Silveira, que tive o prazer de conhecer durante minha graduação. Grandes seres humanos, de coração bom, e espero

levar essa amizade para o resto da vida. Também agradeço ao meu querido amigo e irmão de Ordem Célio Neto; foi um prazer inenarrável poder conhecê-lo, trocar ideias, falar de física e criarmos uma amizade verdadeira.

Agradeço aos amigos Iure, Sofia, Roberta, Fernanda e a todos os outros, bem como aos amigos que fiz em minhas viagens acadêmicas pelo Brasil.

Deixo meu agradecimento aos professores ímpares que tive durante a graduação: Wladimir Araújo Tavares, do Departamento de Computação, Edson Sampaio, do Departamento de Matemática, e, no Departamento de Física, Saulo Davi Soares e Reis, José Ramos Gonçalves e Cláudio Lucas, a quem tenho especial gratidão pela convivência e aprendizado em sala de aula.

Agradeço à Rebeca Matos Freire, que empregou esforços para que eu pudesse me formar e colar grau a tempo de cursar meu mestrado. Meu muitíssimo obrigado.

Agradeço à UFC pela infraestrutura e suporte. Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Agradeço ao meu querido orientador, amigo, conselheiro, tio maçom e professor que tive o prazer de conhecer no Colégio Pólos, Professor Juciê Lacerda. Querido Tio Juci, muito obrigado pelos conselhos, pelo seu esforço para me fazer chegar até aqui, por ter me guiado como orientador e por suas aulas incríveis. Graças também ao senhor, cheguei até aqui.

Agradeço aos queridos professores que tive no ensino médio e pré-vestibular: Vicente “Magnáta da Física” de Paula, Iranildo “Moral” Uchôa, Zildembergue “Zil” de Sá e Luís Felix Filho. Professores queridos, meu muito obrigado, e, em nome de vocês, agradeço a todos os meus professores do ensino médio.

Agradeço, em nome da minha querida tia Val, que foi minha primeira professora quando eu tinha 2 anos e 6 meses. A senhora, foi um pilar fundamental para eu chegar até aqui. À minha querida tia Islândia, minha professora da turma de alfabetização, cujos traços carrego em minhas letras cursivas, por todo seu zelo e cuidado comigo. Agradeço à minha querida tia Sulene, com quem aprendi a ler de maneira curiosa; ainda lembro do primeiro texto que li completo em voz alta para toda a sala, aos 6 anos de idade, no ano de 2007. O tema do texto não era dos melhores, mas tratava de algo relacionado ao cocô gigante de um elefante. À minha querida professora Mirela, não lembro o ano, mas lembro que foi uma das primeiras professoras de matemática, junto com a tia Islândia; deixo aqui meu muito obrigado. Agradeço também à minha querida professora tia Raquel, minha

professora do quarto ano do ensino fundamental; lembro-me que foi um ano fundamental para o entendimento da minha paixão por exatas, especialmente pela matemática. Tenho na memória muitas professoras queridas que tive no Colégio Adahil Barreto; deixo aqui minha gratidão a todas vocês, inclusive à diretora da escola por todos os anos em que estive lá (2003 a 2014), tia Luisiana.

Agradeço aos meus irmãos e tios da Ordem DeMolay e Maçonaria. Aqui, agradeço ao meu querido irmão/tio Hudson, irmão Charles Ibraim, irmão/tio Gleuberton, irmão/tio Bituzin, irmão/tio Wiron, irmão/tio Pedro Filho, irmão/tio Netão, irmão/tio Mateus Pereira, irmão Ronney Medes, irmão Elton Brasil, Savin, Pedrão, Biel e a todos os outros. Muito obrigado por tudo, meus irmãos e tios. Agradeço à Ordem DeMolay e à Maçonaria em nome de todos vocês.

Agradeço aos meus queridos amigos de infância e meninice: meu querido grande amigo e irmão Ilan Paulino, Cícero, Hélio, Iure, Douglas, meu querido primo José Victor, minha querida prima Saminha, Felipe, Luiz Felipe, Willian Ludwig, Melqui, Wesley, Bruno, Leane, meu querido amigo e irmão Ronald Ramon, Lileu e a todos os outros que passaram por minha vida.

Agradeço à Gilmário “Bacana” Costa, que em certos momentos de dúvidas e incertezas, abriu meus olhos e me motivou em momentos de declínio em minha vida. Meu muito obrigado.

Agradeço também à Plusmel Distribuidora e à Plusmel Cosméticos, empresas de Iguatu-CE, que me apoiaram durante todos os anos de minha graduação e me deram a oportunidade de conhecer diversos lugares do Brasil.

Agradeço mais uma vez a Deus, que me deu o prazer de conhecer todas essas pessoas e de tê-las em minha vida. Por acaso, todas contribuíram para minha vida, formação acadêmica, intelecto, moral, índole, saúde emocional, crescimento espiritual, apoio financeiro e valores. Sou grato por cada ensinamento, cada gesto de carinho, cada desafio superado e por todo suporte recebido ao longo dessa jornada. Agradeço também àqueles que, porventura, não mencionei aqui, mas que de alguma forma estiveram presentes e fizeram parte dessa trajetória. Obrigado!

“Assim como o cervo brama pelas correntes  
das águas, assim suspira a minha alma por  
ti, ó Deus.” (Salmos 42:1)



## RESUMO

Fenômenos quânticos emergentes, como supercondutividade não convencional, isolantes de Mott e fônons localizados, emergem quando duas camadas de grafeno são empilhadas com um ângulo de torção próximo de  $\theta \approx 1^\circ$ , conhecido como ângulo mágico. Pequenas variações em relação a esse ângulo produzem modificações pronunciadas nas propriedades eletrônicas e estruturais do sistema, conhecido como bicamada de grafeno rotacionada em ângulo mágico (MATBG). Dessa forma, compreender a distribuição angular e sua estabilidade frente a estímulos externos torna-se essencial para o avanço de aplicações em nanoeletrônica e computação quântica. Neste trabalho, investigamos a dinâmica térmica e a robustez estrutural do MATBG por meio de espectroscopia Raman confocal e análise espectral espacialmente resolvida. A partir de um método de análise angular adaptado e aplicado a mapeamentos espectrais em larga escala, foi possível identificar regiões de moiré com diferentes torções locais. Três regimes estruturais distintos foram identificados: regiões super-mágicas, mágicas e não-mágicas. As regiões super-mágicas, associadas a contribuições espectrais inéditas, desaparecem após tratamento térmico a  $200^\circ\text{C}$ , enquanto as regiões mágicas e não-mágicas mantiveram de maneira considerável sua estabilidade mesmo após aquecimentos sucessivos de até  $500^\circ\text{C}$ . Observamos ainda que, após os ciclos térmicos, os ângulos locais convergiram para valores entre  $0,6^\circ$  e  $0,8^\circ$ , uma faixa em que a contribuição de estruturas do tipo sóliton é mais expressiva. Esse comportamento indica a formação de uma rede de domínios estável, cujos contornos são governados por mecanismos de relaxamento angular mediados por sólitons. Esses resultados apontam para uma notável resiliência das propriedades vibracionais e, por extensão, da correlação eletrônica nas regiões próximas ao ângulo mágico convencional. Além disso, o trabalho incluiu o desenvolvimento de um criostato portátil, com controle térmico eletrônico e compatibilidade com microscopia Raman, visando possibilitar experimentos térmicos *in situ* em sistemas bidimensionais. Com isso, este trabalho não apenas apresenta a dinâmica angular e fonônica do MATBG, como também oferece uma ferramenta instrumental de alta funcionalidade para estudos térmicos em materiais bidimensionais, estabelecendo e elucidando paradigmas na engenharia de estados correlacionados em estruturas moiré.

**Palavras-chave:** bicamada de grafeno rotacionada; dinâmica de fônons; espectroscopia raman; condicionamento térmico.

## ABSTRACT

Emergent quantum phenomena, such as unconventional superconductivity, Mott insulators, and localized phonons, emerge when two graphene layers are stacked with a twist angle close to  $\theta \approx 1^\circ$ , known as the magic angle. Small deviations from this angle lead to deep changes in the electronic and structural properties of the system, known as magic-angle twisted bilayer graphene (MATBG). Thus, understanding the angular distribution and its stability under external perturbations becomes essential for advancing applications in nanoelectronics and quantum computing. In this work, we investigate the thermal dynamics and structural robustness of MATBG through confocal Raman spectroscopy and spatially resolved spectral analysis. By adapting and applying an angular analysis method to large-area spectral mappings, it was possible to identify moiré regions with different local twist angles. Three distinct structural regimes were identified: super-magic, magic, and non-magic regions. The super-magic regions, associated with previously unreported spectral contributions, disappear after annealing at 200 °C, while the magic and non-magic regions largely preserve their structural integrity even after successive annealing cycles up to 500 °C. We also observed that, following the thermal cycles, the local twist angles converged to values between  $0.6^\circ$  and  $0.8^\circ$  — an intermediate range in which the contribution of soliton-like structures becomes more pronounced. This behavior indicates the formation of a stable domain network, whose boundaries are governed by angular relaxation mechanisms mediated by solitons. These results reveal remarkable resilience of the vibrational properties, and by extension, of the electronic correlations in regions close to the conventional magic angle. Additionally, this work includes the development of a portable cryostat, featuring electronic thermal control and compatibility with Raman microscopy, enabling in situ thermal experiments on two-dimensional systems. Altogether, this study not only unveils the angular and phononic dynamics of MATBG but also offers a high-functionality instrumental tool for thermal studies in two-dimensional materials, establishing and elucidating paradigms in the engineering of correlated states in moiré structures.

**Keywords:** *twisted bilayer graphene;phonon dynamics;raman spectroscopy;thermal annealing.*

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – (a) Rede cristalina do grafeno, destacando os vetores primitivos da rede ( $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ ) e os átomos das sub-redes A e B. (b) Primeira zona de Brillouin na rede recíproca, com os vetores primitivos ( $\vec{b}_1, \vec{b}_2$ ) e os pontos de alta simetria  $\Gamma$ , K e M, sendo o centro, o centro da aresta e o vértice do hexágono, respectivamente. . . . . 26
- Figura 2 – Relação de dispersão eletrônica do grafeno na primeira zona de Brillouin. À esquerda, apresenta-se o espectro de energia ao longo dos pontos de simetria  $K-\Gamma-M-K$ , obtido a partir da Equação (2.4). À direita, é exibido um *zoom* nas proximidades de um dos pontos de Dirac. . . . . 27
- Figura 3 – Curvas de dispersão de fônons do grafite 2D para os pontos e linhas de alta simetria na primeira zona de Brillouin. . . . . 29
- Figura 4 – (a) Bandas de moiré implícitas por um modelo *tight binding* de 10 bandas para as bandas projetadas do vale de MATBG. (b) Energia versus momento para as bandas de condução plana e valência. Observe que o mínimo da banda de valência plana está em  $\Gamma$  que há dois pontos de Dirac lineares que tocam a banda nos pontos K e K' da zona de Brillouin. Esses modelos de banda são construídos a partir de cálculos de estrutura eletrônica realizados na neutralidade de carga. . . . . 30
- Figura 5 – (a-c) Configurações atômicas dos três modos de empilhamento: AA, AB e SP. (d) Mapa de campo de deslocamento obtido experimentalmente por 4D-STEM com interferometria de Bragg para uma amostra de TBG com ângulo de torção  $\theta_m = 1,03^\circ$ . (e) Representação esquemática da rede moiré em TBG, com os empilhamentos AA, AB/BA e SP. . . . . 32
- Figura 6 – Energia de ligação intercamadas ( $E_b$ ) do grafeno bicamada calculada via DFT + vdW para  $\theta = 4,4^\circ$ . As configurações AB e BA apresentam energia mínima e degenerada; SP e AA são energeticamente desfavorecidas (Gargiulo; Yazyev, 2017). . . . . 33

|  |    |
|--|----|
| Figura 7 – Esquema dos sólitons do tipo <i>shear</i> (a) e <i>tensile</i> (b). As linhas tracejadas na figura delimitam as regiões da parede de domínio, pelas quais o domínio com empilhamento AB transita suavemente para BA. As setas indicam as direções de deslocamento. Em (a), o vetor de deslocamento é paralelo à parede de domínio; em (b), o vetor de deslocamento é perpendicular (Jiang <i>et al.</i> , 2016). . . . .  | 35 |
| Figura 8 – Diagrama de fases do MATBG ( $\theta = 1.16^\circ$ ) em função da temperatura e da densidade de portadores. A figura ilustra os domos supercondutores (regiões em azul) que emergem ao redor do estado de isolante correlacionado de Mott (região em vermelho). . . . .   | 36 |
| Figura 9 – Representação esquemática dos mecanismos de espalhamento Raman. .   | 39 |
| Figura 10 – Representação esquemática dos mecanismos anti-Stokes, Rayleigh e Stokes em um espectro Raman para o tetracloreto de carbono (Harvey, 2025). . . . .  | 40 |
| Figura 11 – Representação do diagrama esquemático do mecanismo de espalhamento de primeira ordem (Stokes). . . . .   | 41 |
| Figura 12 – Espectro Raman de grafeno monocamada. . . . .  | 42 |
| Figura 13 – Da esquerda para a direita: Processo de primeira ordem da banda G e processos de dupla e tripla ressonância para a banda 2D (G'). . . . .  | 43 |
| Figura 14 – (a) Dispersão teórica de fônons para a bicamada de grafeno com empilhamento AB (vermelho) e para o TBG (azul), obtida a partir do desdobramento das bandas fonônicas da super-rede na zona de Brillouin do grafeno. A degenerescência no ponto $\Gamma$ entre os modos de baixa frequência é levantada por interações elétron-fônon, não incluídas nos cálculos. (b-c) Distribuições espaciais teóricas da densidade de estados fonônica (à esquerda) e da intensidade Raman (à direita), para os modos ópticos de menor (b) e maior frequência (c) no ponto $\Gamma$ . (d-e) Mapeamentos hiperespectrais experimentais dos espectros Raman nas regiões AA (d) e SP (e), com pesos espectrais definidos conforme Figuras (f-g). (f-g) Espectros representativos da banda G nas regiões AA, SP e AB/BA, extraídos dos mapas de (d) e (e), com indicação dos picos satélites $G_r^+$ e $G_r^-$ observados experimentalmente. . . . . | 45 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 15 – $\Gamma_G$ da banda G para diferentes ângulos ( $\theta$ ). . . . .  | 46 |
| Figura 16 – (a) $\Gamma_G$ da banda G para diferentes ângulos ( $\theta$ ). (b) Esquemas das interações elétron-fônon no processo de anomalia de Kohn no grafeno. Estrutura de bandas e densidade de estados (DOS) de amostras de TBG calculadas por meio de uma abordagem <i>tight-binding</i> para (c) $\theta = 0.74^\circ$ , (d) $\theta = 1.08^\circ$ , e (e) $\theta = 3.15^\circ$ (Barbosa <i>et al.</i> , 2022). . . . . | 48 |
| Figura 17 – (a–d) Espectros das bandas 2D de amostras com diferentes ângulos de torção, medidos com um comprimento de onda de laser azul (457 nm). (e) Razão $\frac{\alpha}{\beta}$ em função do ângulo de torção da amostra, apresentada em escala log-log; as linhas tracejadas indicam os pontos de ajuste dos dados com o modelo geométrico. . . . .   | 49 |
| Figura 18 – Imagem do sistema de transferência de materiais 2D. O aparato é composto pelas Plataformas A e B, montadas em um microscópio óptico. O detalhe inferior exhibe o estágio da amostra na Plataforma B, destacando o goniômetro para rotação angular precisa (micromanipulador $\theta$ ), o suporte da amostra com conexão para a mangueira de vácuo e o termopar para monitoramento da temperatura. . . . .           | 52 |
| Figura 19 – Etapas da esfoliação micromecânica. (a–b) Esfoliação repetida do cristal de grafite na fita adesiva. (c) Prensagem da fita sobre o substrato de Si/SiO <sub>2</sub> aquecido. (d) Remoção lenta da fita. (e) amostra de grafeno esfoliado em substrato de SiO <sub>2</sub> . . . . .   | 54 |
| Figura 20 – Microdomo polimérico. Gotas de PDMS revestidas por PVC para uso em “pesca” de transferência de materiais bidimensionais, como no caso aqui do grafeno e do h-BN. . . . .   | 55 |
| Figura 21 – Esquema do processo de fabricação <i>tear-and-stack</i> : (a–d) corte do floco via aquecimento e manipulação; (e) rotação da camada no substrato; (f–g) alinhamento e empilhamento das metades; (h–i) transferência final para lamínula de vidro (Gadelha <i>et al.</i> , 2021b). . . . .  | 56 |
| Figura 22 – Etapas de preparação da amostra de TBG R2-D2. (a) Imagem do microdomo contendo o floco de h-BN superior ( <i>top h-BN</i> ) já coletado. Em seguida, o procedimento de <i>tear-and-stack</i> com o grafeno (b–h). . .  | 57 |

- Figura 23 – Esquema simplificado do princípio de funcionamento do sistema de espectroscopia Raman confocal WITec Alpha300. Um feixe de *laser* externo é acoplado ao microscópio e focado sobre a amostra por uma objetiva de alta magnificação. A luz espalhada pela amostra (sinal Raman) é coletada pela mesma objetiva e direcionada para o espectrômetro. No espectrômetro, a luz é dispersada por uma rede de difração e seu espectro é registrado por um detector CCD de alta sensibilidade. O design confocal do sistema garante alta resolução espacial ao rejeitar a luz vinda de planos fora do foco. . . . . 58
- Figura 24 – Imagem do Witec Alpha300 utilizado neste trabalho, localizado no Departamento de Física da UFC. (a) Visão geral do espectrômetro Raman Confocal WITec Alpha300, mostrando o microscópio em sua câmara de isolamento acústico e luminoso e a estação de controle. (b) Detalhe do coração do sistema, com destaque para o revólver de objetivas (e.g., 100x, 20x e 10x) e o estágio de amostra com movimentação XY de alta precisão. . . . . 59
- Figura 25 – Máscara booleana básica para a amostra de grafeno. Em azul, estão indicadas as regiões excluídas (valor 0), que não apresentaram sinal Raman significativo da banda G. Em vermelho, encontram-se as regiões consideradas como pertencentes à amostra (valor 1), incluindo áreas de monocamada, bicamada rotacionada ou multicamada. . . . . 61
- Figura 26 – Máscaras booleanas aplicadas à região geral de MATBG. As áreas em vermelho (valor 1) representam a região mascarada, e as áreas em azul (valor 0) o fundo. As imagens (a)-(f) correspondem aos estados após tratamento térmico a 25, 100, 200, 300, 400 e 500 °C, respectivamente. Todas as imagens estão na mesma escala (3  $\mu\text{m}$ ). O número de pixels (px) de cada máscara pode ser visto na Figura. . . . . 64
- Figura 27 – Máscaras booleanas aplicadas à região de monocamada de grafeno. Os painéis (a-f) mostram a evolução morfológica da mesma região nas temperaturas de 25, 100, 200, 300, 400 e 500 °C, respectivamente. A estabilidade da máscara valida seu uso como controle experimental. . . 65

- Figura 28 – Evolução das máscaras booleanas para as regiões segmentadas S, M e N em função da temperatura AAT. As colunas correspondem, da esquerda para a direita, às regiões S, M e N. As linhas correspondem às temperaturas de 25, 100, 200, 300, 400 e 500 °C. . . . . 66
- Figura 29 – a) Imagem óptica da amostra de grafeno rotacionado em ângulo mágico, encapsulada com h-BN. b) Mapa de intensidade, com a região da monocamada destacada em amarelo e a região rotacionada em verde. . . 67
- Figura 30 – Análise espectral detalhada de sub-regiões da amostra de MATBG, medida a 25 °C. **(a)** Máscaras booleanas geradas com base em parâmetros espectroscópicos, isolando as regiões S (Supermágica), M (Mágica) e N (Não mágica). **(b)** Espectros Raman médios correspondentes a cada região, com deconvolução por funções Lorentzianas. A banda 2D foi ajustada com quatro componentes em todas as regiões. A banda G, em contraste, exigiu três componentes para a região S e dois para M e N, refletindo a evolução angular da estrutura de domínios e sólitons no sistema. . . . . 70
- Figura 31 – Mapeamento espectral da evolução estrutural de TBG sob condicionamento térmico. Mapas obtidos por espectroscopia Raman confocal em diferentes etapas de *annealing* ( $AT = 25, 100, 200, 300, 400$  e  $500$  °C). A primeira coluna (a–f) apresenta a razão de intensidades  $I_{2D}/I_G$ , sensível à estrutura eletrônica; a segunda (g–l), a largura da banda G ( $\Gamma_G$ ), indicativa de interação elétron-fônon; e a terceira (m–r), o ângulo de torção  $\theta$  estimado via deconvolução da banda 2D. Regiões com alto  $\Gamma_G$  e  $I_{2D}/I_G$ , denominadas supermágicas (S), surgem inicialmente e desaparecem após  $AT = 200$  °C. A reaparição parcial de assinaturas espectrais em  $AT = 300$  °C sugere reconstrução estrutural induzida termicamente. O regime mágico convencional (M) mostra maior robustez frente às variações térmicas, enquanto regiões não mágicas (N) permanecem invariantes. O tratamento térmico a  $500$  °C causa degradação global da amostra. . . . 74

|  |    |
|--|----|
| Figura 32 – Medições da (a) razão de intensidades Raman ( $I_G/I_{2D}$ ), (b) largura da banda G ( $\Gamma_G$ ), e (c) ângulo de torção ( $\theta$ ), obtidas separadamente para as regiões supermágica (S), mágica (M) e não mágica (N), conforme segmentação espectral. Cada ponto representa a média dos valores extraídos de pixels classificados por máscaras booleanas independentes aplicadas a mapas Raman obtidos a 25 °C. A sequência de tratamentos térmicos ( <i>annealing</i> ) promove variações distintas em cada região: enquanto a região S sofre transição espectral compatível com a passagem do regime supermágico para o mágico, a região M apresenta estabilidade notável dos parâmetros mesmo após múltiplos ciclos térmicos. A região N permanece inalterada, indicando a robustez dos domínios AB/BA em baixos ângulos de torção. . . . . | 76 |
| Figura 33 – Criostato portátil P-Cryo I. . . . .   | 79 |
| Figura 34 – Processo de montagem das peças do P-Cryo II. . . . .   | 79 |
| Figura 35 – a) Versão final do P-Cryo II montado. b) e c) Etapas da montagem do P-Cryo II na oficina do Departamento de Física. . . . .  | 80 |
| Figura 36 – <b>Espectros Raman das regiões M, S e N após o recozimento a 500 °C.</b> Observa-se a presença da banda D nas regiões S, M e N, especificamente no ponto p2. Já no ponto p1, localizado em outra parte da região N, a banda D não está presente. . . . .   | 92 |
| Figura 37 – <b>Mapa da posição 2D (<math>\omega_{2D}</math>).</b> Neste mapa, é possível observar uma região circulada em lilás ( $\omega_{2D} \approx 2964 \text{ cm}^{-1}$ ), com uma variação brusca de $\omega_{2D}$ entre a região S, que apresenta $\omega_{2D} \approx 2701 \text{ cm}^{-1}$ , e o restante da amostra (regiões M e N), onde, logo após a região lilás, $\omega_{2D} \approx 2704 \text{ cm}^{-1}$ . Isso torna a região S aparentemente isolada. . . . .   | 92 |
| Figura 38 – <b>Espectro da banda 2D deconvoluído para estimativa de ângulo.</b> Assim como descrito na subseção 2.2.3.2, os parâmetros do espectros das regiões AB/BA são fixados (SpecAB) e uma Voigtlivre é usada para compor a contribuição de AB/SP. . . . .   | 93 |



- Figura 39 – Dinâmica das posições das bandas G ( $\omega_G$ ) e 2D ( $\omega_{2D}$ ) na Região S ( $\theta \approx 1.1^\circ$ ) em função da temperatura de recozimento (AAT). Os seis painéis centrais exibem o diagrama de correlação  $\omega_{2D}$  vs.  $\omega_G$  para cada temperatura, onde cada ponto representa um pixel da máscara da Região S. Os histogramas nas margens ilustram a distribuição estatística das frequências.. . . . . 94
- Figura 40 – Dinâmica das posições das bandas G ( $\omega_G$ ) e 2D ( $\omega_{2D}$ ) na Região M ( $\theta \approx 0.75^\circ$ ) em função da temperatura de recozimento (AAT). Cada painel exibe o diagrama de correlação para uma temperatura específica, onde cada ponto representa um pixel da máscara da Região M. As cruzes indicam a posição média e o desvio padrão da distribuição de pontos para algumas temperaturas. Observa-se um deslocamento sistemático da nuvem de pontos para frequências  $\omega_{2D}$  mais altas e  $\omega_G$  mais baixas à medida que a AAT aumenta de 25 °C para 400 °C. . . . . 95
- Figura 41 – Dinâmica das posições das bandas G ( $\omega_G$ ) e 2D ( $\omega_{2D}$ ) na Região N ( $\theta \approx 0.54^\circ$ ) em função da temperatura de recozimento (AAT). Cada painel exibe o diagrama de correlação para uma temperatura específica, onde cada ponto representa um pixel da máscara da Região N. . . . . 96
- Figura 42 – **Estrutura externa do criostato em aço:** vista superior, frontal, lateral direita e esquerda da estrutura principal do criostato. Estão indicadas as perfurações para o vácuo, fios de cobre, conexões elétricas e fixação da tampa. A vedação será realizada com borracha apropriada. . . . . 97
- Figura 43 – **Tampa do criostato com janela de quartzo:** Desenho técnico da tampa superior do criostato. A janela de quartzo está centralizada, permitindo passagem óptica. Vistas superior e frontal com medidas detalhadas e local da rosca para fixação. . . . . 98
- Figura 44 – **Caixa de Teflon:** Caixa interna de Teflon que isola termicamente a amostra. Vistas superior, frontal e laterais com furações para montagem. A geometria foi projetada para encaixe preciso com os demais componentes internos. . . . . 99

|  |     |
|--|-----|
| Figura 45 – <b>Placa de cobre polida e tampa da caixa de Teflon:</b> Desenhos técnicos da base de cobre que funciona como dissipador e da tampa da caixa de Teflon. As vistas detalham as dimensões e o encaixe com a amostra, que toca levemente o Teflon para fixação. . . . .                     | 100 |
| Figura 46 – <b>Reservatório térmico e bloco de cobre:</b> Vista do reservatório que envolve a caixa de Teflon, incluindo furo para o fio de cobre condutor e espaço para o módulo Peltier. As perfurações adicionais para fios elétricos foram deixadas em aberto para ajustes durante a montagem. . | 101 |
| Figura 47 – <b>Montagem final do criostato:</b> Esquema de montagem do conjunto completo, incluindo o bloco de cobre, caixa de Teflon, módulo Peltier e dissipador. Esta figura resume o arranjo final das peças internas do criostato. . . . .  | 102 |

## SUMÁRIO

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| <b>1</b>   | <b>INTRODUÇÃO . . . . .</b>  | <b>21</b> |
| <b>2</b>   | <b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA . . . . .</b>                                     | <b>25</b> |
| <b>2.1</b> | <b>GRAFENO . . . . .</b>   | <b>25</b> |
| 2.1.1      | <i>Estrutura da Rede Cristalina . . . . .</i>                              | 25        |
| 2.1.2      | <i>Estrutura Eletrônica . . . . .</i>                                      | 26        |
| 2.1.3      | <i>Estrutura de Fônons . . . . .</i>                                       | 28        |
| 2.1.4      | <i>Bicamada de grafeno rotacionada em ângulo mágico . . . . .</i>          | 29        |
| 2.1.4.1    | <i>Bandas Planas . . . . .</i>   | 29        |
| 2.1.4.2    | <i>Regiões de Empilhamento . . . . .</i>                                   | 31        |
| 2.1.4.3    | <i>Fenômenos Emergentes em MATBG . . . . .</i>                             | 35        |
| <b>2.2</b> | <b>ESPECTROSCOPIA RAMAN EM GRAFENO . . . . .</b>                           | <b>37</b> |
| 2.2.1      | <i>Noções de Espectroscopia Raman . . . . .</i>                            | 37        |
| 2.2.1.1    | <i>Teoria Clássica de Espalhamento Raman . . . . .</i>                     | 37        |
| 2.2.1.2    | <i>Teoria Quântica de Espalhamento Raman . . . . .</i>                     | 40        |
| 2.2.2      | <i>Espectroscopia Raman em monocamada de grafeno . . . . .</i>             | 42        |
| 2.2.3      | <i>Espectroscopia Raman em MATBG . . . . .</i>                             | 44        |
| 2.2.3.1    | <i>Fônons Localizados . . . . .</i>  | 44        |
| 2.2.3.2    | <i>Caracterização de MATBG via <math>\Gamma_G</math> . . . . .</i>         | 47        |
| 2.2.3.3    | <i>Banda 2D de MATBG e Deconvolução Espectral . . . . .</i>                | 48        |
| <b>3</b>   | <b>METODOLOGIA . . . . .</b>   | <b>51</b> |
| <b>3.1</b> | <b>SISTEMA DE TRANSFERÊNCIA DE MATERIAIS 2D . . . . .</b>                  | <b>51</b> |
| 3.1.1      | <i>Descrição do Aparato de Micromanipulação . . . . .</i>                  | 51        |
| 3.1.2      | <i>Protocolo de Operação e Transferência . . . . .</i>                     | 52        |
| <b>3.2</b> | <b>FABRICAÇÃO DE AMOSTRAS 2D ROTACIONADAS . . . . .</b>                    | <b>53</b> |
| 3.2.1      | <i>Preparação de Grafeno por Esfoliação Mecânica . . . . .</i>             | 53        |
| 3.2.2      | <i>Fabricação Materiais de Moiré via Tear-and-Stack Adaptado . . . . .</i> | 54        |
| 3.2.3      | <i>Preparação da amostra de TBG (R2-D2) . . . . .</i>                      | 55        |
| <b>3.3</b> | <b>APARATO EXPERIMENTAL . . . . .</b>                                      | <b>57</b> |
| 3.3.1      | <i>Sistema WITec Alpha300 . . . . .</i>                                    | 57        |

|         |   |    |
|---------|---|----|
| 3.3.2   | <i>Parâmetros de Medição e Protocolo de Condicionamento Térmico</i> . . . . .   | 59 |
| 3.4     | <b>MÉTODO DE MASCARAMENTO BOOLEANO PARA ANÁLISES RAMAN</b> . . . . .  | 60 |
| 3.4.1   | <i>Elaboração de Máscaras Booleanas</i> . . . . .   | 60 |
| 3.4.1.1 | <i>Construção da Máscara Básica por Limiar de Intensidade</i> . . . . .   | 60 |
| 3.4.1.2 | <i>Construção de Máscaras Complexas para MATBG</i> . . . . .  | 61 |
| 3.4.2   | <i>Aplicação e Evolução das Máscaras em TBG</i> . . . . .   | 63 |
| 3.4.2.1 | <i>Máscaras da Região de Grafeno Rotacionado</i> . . . . .  | 63 |
| 3.4.2.2 | <i>Máscaras da Região de Monocamada</i> . . . . .   | 65 |
| 3.4.2.3 | <i>Máscaras dos Domínios Estruturais S, M e N</i> . . . . .   | 65 |
| 4       | <b>RESULTADOS</b> . . . . .   | 67 |
| 4.1     | <b>CARACTERIZAÇÃO RAMAN DA BICAMADA DE GRAFENO ROTACIONADA</b> . . . . .  | 67 |
| 4.1.1   | <i>Caracterização Óptica e Mapeamento por Intensidade Raman</i> . . . . .   | 67 |
| 4.1.2   | <i>Caracterização Raman de TBG</i> . . . . .  | 68 |
| 4.2     | <b>MAPEAMENTO DA ESTABILIDADE TÉRMICA EM MATBG</b> . . . . .  | 72 |
| 4.2.1   | <i>Mapeamento Dinâmico em Super-rede de TBG</i> . . . . .   | 72 |
| 4.2.2   | <i>Dinâmica de Regiões em Função do Tratamento Térmico</i> . . . . .  | 75 |
| 5       | <b>DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO</b> . . . . .  | 78 |
| 5.1     | <b>DESENVOLVIMENTO DE CRIOSTATO PORTÁTIL</b> . . . . .  | 78 |
| 5.1.1   | <i>P-Cryo I</i> . . . . .   | 78 |
| 5.1.2   | <i>P-Cryo II</i> . . . . .  | 79 |
| 6       | <b>CONCLUSÕES</b> . . . . .   | 81 |
|         | <b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .  | 83 |
|         | <b>APÊNDICE A – ESPECTROS E MAPA RAMAN</b> . . . . .  | 92 |
|         | <b>APÊNDICE B – DISTRIBUIÇÃO DA POSIÇÃO DA BANDA 2D (<math>\omega_{2D}</math>) EM FUNÇÃO DA BANDA G (<math>\omega_G</math>)</b> . . . . . | 94 |
|         | <b>APÊNDICE C – DESENHOS TÉCNICOS - P-CRYO II</b> . . . . .   | 97 |

## 1 INTRODUÇÃO

Desde a primeira obtenção bem-sucedida de uma única camada de grafeno em 2004, realizada por Andre Geim e Konstantin Novoselov (Novoselov *et al.*, 2004), os materiais bidimensionais (2D) têm despertado um interesse sem precedentes na comunidade científica. Essa conquista revolucionou a física da matéria condensada ao mostrar que cristais atômicos estritamente 2D poderiam existir de forma estável em temperatura ambiente, contrariando antigas previsões teóricas (Geim; Novoselov, 2007). Curiosamente, R. Wallace já havia previsto, em 1947, propriedades eletrônicas de uma única camada de carbono com estrutura hexagonal (Wallace, 1947). Embora sua análise tivesse um caráter teórico e estivesse voltada ao estudo do grafite, ela antecipou com notável precisão o comportamento eletrônico do que mais tarde seria observado no grafeno, como um semicondutor de *gap* nulo. A realização experimental permitiu, então, acessar um novo regime da física eletrônica, onde os portadores de carga se comportam como férmions de Dirac sem massa (Novoselov *et al.*, 2005). Apesar de não possuir um *gap* de energia, o grafeno apresenta condutividade mínima, mesmo sua densidade de estados (DOS, do inglês *Density of States*) nula na energia de Fermi (Martin *et al.*, 2008; Jiang *et al.*, 2018), o que o distingue tanto de metais quanto de semicondutores tradicionais.

A evolução natural desse campo levou ao estudo de heteroestruturas de grafeno e, posteriormente, à exploração de sistemas rotacionados (*Twisted Bilayers*). A sobreposição de duas camadas de grafeno com uma torção controlada introduz uma rede cristalina artificial chamada padrão de moiré, cuja periodicidade depende diretamente do ângulo de empilhamento. Essa estrutura interfere drasticamente nas propriedades eletrônicas do sistema. Particularmente notável é o caso do chamado *Magic-Angle Twisted Bilayer Graphene* (MATBG), em que duas folhas de grafeno são empilhadas com um ângulo próximo de  $1,1^\circ$ . Nessa configuração específica, observam-se fenômenos emergentes como a supercondutividade não convencional, isolante de Mott e bandas eletrônicas planas, associados a fortes correlações entre elétrons (Cao *et al.*, 2018a; Cao *et al.*, 2018b; Andrei; Macdonald, 2020). A presença dessas bandas planas reduz significativamente a energia cinética dos elétrons, favorecendo a emergência de fases fortemente correlacionadas. Os padrões de moiré, portanto, não apenas modificam a estrutura cristalina do sistema, como também geram um novo paradigma de controle quântico por geometria e empilhamento, fenômeno batizado de *twistrônica* (Carr *et al.*, 2017).

Além dos aspectos fundamentais, o MATBG e outros materiais 2D rotacionados têm emergido como plataformas muito promissoras para aplicações em computação quântica, incluindo propostas de qubits baseados em spin ou em carga (Rodan-legrain *et al.*, 2021; Liu; Hersam, 2019; Turunen *et al.*, 2022). A possibilidade de ajustar suas propriedades eletrônicas por meio do controle preciso do ângulo de torção, aliada à modulação do acoplamento intercamada, confere a esses sistemas uma flexibilidade única para o desenvolvimento de dispositivos quânticos avançados. O avanço de sua aplicabilidade tecnológica é acompanhado pela necessidade crescente de compreender suas respostas estruturais em diferentes condições ambientais. Em particular, a estabilidade térmica desses sistemas ainda permanece como uma questão em aberto. Existem lacunas significativas no entendimento da dinâmica estrutural do MATBG sob variações de temperatura, especialmente no que se refere à robustez da rede de moiré, às possíveis redistribuições angulares induzidas por ciclos térmicos e à formação de domínios estruturais associados a mecanismos de relaxamento. Esses pontos críticos formam o pano de fundo da presente investigação, que se propõe a explorar exatamente essas transformações térmicas em amostras de MATBG com resolução espacial e espectral.

Neste cenário, este trabalho se propõe a investigar a estabilidade térmica e a evolução estrutural do MATBG, a partir da fabricação, caracterização e análise sistemática desse material. Inicialmente, serão preparadas amostras de bicamada de grafeno rotacionada (TBG, do inglês *Twisted Bilayer Graphene*), encapsuladas com nitreto de boro hexagonal (h-BN), por meio de uma técnica de empilhamento a seco adaptada e de alinhamento controlado, visando à formação de redes de moiré estáveis. Em seguida, aplica-se uma sequência de condicionamentos térmicos (*annealings*) em etapas sucessivas de aumento de temperatura. Ao longo dessas etapas, busca-se compreender como o tratamento térmico afeta os domínios rotacionados, as variações angulares e a dinâmica fonônica, que impactam diretamente a rede de moiré. A partir dessas análises, objetiva-se não apenas mapear a resposta térmica da estrutura, mas também estabelecer critérios espectrais que auxiliem na identificação de diferentes regimes estruturais. Cabe mencionar que estudos sobre as posições da banda G ( $\omega_G$ ) e banda 2D ( $\omega_{2D}$ ) ainda estão em andamento, não sendo, portanto, discutidos neste trabalho. No entanto, os gráficos relativos à variação espacial desses parâmetros podem ser consultados no Apêndice B.

Neste trabalho, as investigações são conduzidas principalmente por meio da

espectroscopia Raman, uma técnica óptica não invasiva amplamente utilizada para a caracterização vibracional de materiais. Sua aplicação permite acessar informações cruciais sobre a estrutura cristalina, a presença de tensões internas e as interações intercamada em sistemas 2D (Malard *et al.*, 2009; Carozo *et al.*, 2013). No caso do MATBG, o espectro Raman reflete diretamente a organização estrutural da rede de moiré, sensível a variações angulares (Barbosa *et al.*, 2022; Gadelha *et al.*, 2021a). A análise espacial desses espectros, por meio de mapeamentos em larga escala, permite a observação da formação de domínios, regiões com características espectrais diferentes. Nesse contexto, adaptamos e automatizamos um método de caracterização angular previamente proposto por (Barbosa *et al.*, 2022). A extensão desse método para mapas espectrais completos, permitiu a análise espacialmente resolvida da orientação local do empilhamento entre camadas e sua evolução térmica.

Além do entendimento científico fundamental, este trabalho também se propõe a contribuir com o avanço da pesquisa aplicada. Com foco na superação de desafios experimentais relacionados ao estudo de propriedades térmicas em materiais 2D, estamos desenvolvendo um criostato portátil, que visa atender à demanda por soluções tecnológicas acessíveis e funcionais. No contexto de laboratório, é frequente a necessidade de um sistema leve e compacto que possa ser acoplado a equipamentos como o microscópio Raman WITec Alpha300, sem comprometer o funcionamento de seus piezoelétricos. Para isso, propomos a construção de um criostato baseado no efeito Peltier, operando sob vácuo, com sistema de dissipação térmica e controle eletrônico de temperatura integrado. A proposta busca oferecer à comunidade acadêmica uma alternativa de baixo custo e alto desempenho para análises térmicas *in situ*, em uma faixa de temperatura de aproximadamente  $-50^{\circ}\text{C}$  a  $300^{\circ}\text{C}$ . Dessa forma, será possível realizar mapeamentos espectrais com controle térmico direto, ampliando a capacidade tecnocientífica de investigações térmicas em materiais 2D.

Dessa forma, este trabalho de conclusão de curso está organizado em seis capítulos. O Capítulo 2, intitulado Fundamentação Teórica, é dividido em duas seções: a Seção 2.1 trata do grafeno, suas principais propriedades e sobre o MATBG; já a Seção 2.2 aborda a espectroscopia Raman em grafeno, apresentando os conceitos fundamentais da técnica, os principais modos Raman ativos — D, G e 2D —, além de uma discussão sobre fônons localizados e o modelo de caracterização angular aplicado ao MATBG. No Capítulo 3, Metodologia, apresentamos quatro seções que descrevem o sistema de transferência de

materiais 2D, a fabricação das amostras, o aparato experimental empregado, bem como o desenvolvimento de máscaras booleanas utilizadas na análise. O Capítulo 4, dedicado aos Resultados, inicia-se com a divisão das regiões da amostra e sua caracterização espectral, seguida pelo estudo dos mapas Raman obtidos sob diferentes parâmetros e após diferentes ciclos térmicos (*annealings*); em seguida, realizamos uma análise estatística dos parâmetros espectrais, considerando as médias em cada região da amostra. O Capítulo 5 trata do Desenvolvimento Tecnológico, onde é discutido o processo de construção das diferentes versões do criostato em desenvolvimento. Por fim, o Capítulo 6 apresenta as Considerações Finais, sintetizando os principais resultados obtidos e propondo perspectivas futuras para a continuidade deste trabalho.



## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 GRAFENO

#### 2.1.1 Estrutura da Rede Cristalina

O grafeno é um alótropo 2D do carbono, cujos átomos se arranjam em uma rede cristalina hexagonal. Essa estrutura, semelhante a um favo de mel, é resultado da hibridação  $sp^2$  dos orbitais de carbono. Cada átomo forma três ligações covalentes no plano com seus vizinhos, restando um orbital  $p_z$  não hibridizado, perpendicular ao plano, que é fundamental para as propriedades eletrônicas do grafeno (Barcelos, 2015; Jorio *et al.*, 2011).

A rede do grafeno é formado por duas redes triangulares interpenetradas, com uma base de dois átomos de carbono por célula unitária. Estes átomos, pertencentes a duas sub-redes distintas e inequivalentes, A e B (ver Figura 1(a)), formam a estrutura hexagonal. A célula unitária é definida pelos vetores primitivos  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , que, em coordenadas cartesianas, podem ser expressos por

$$\vec{a}_1 = a \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) \text{ e } \vec{a}_2 = a \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right), \quad (2.1)$$

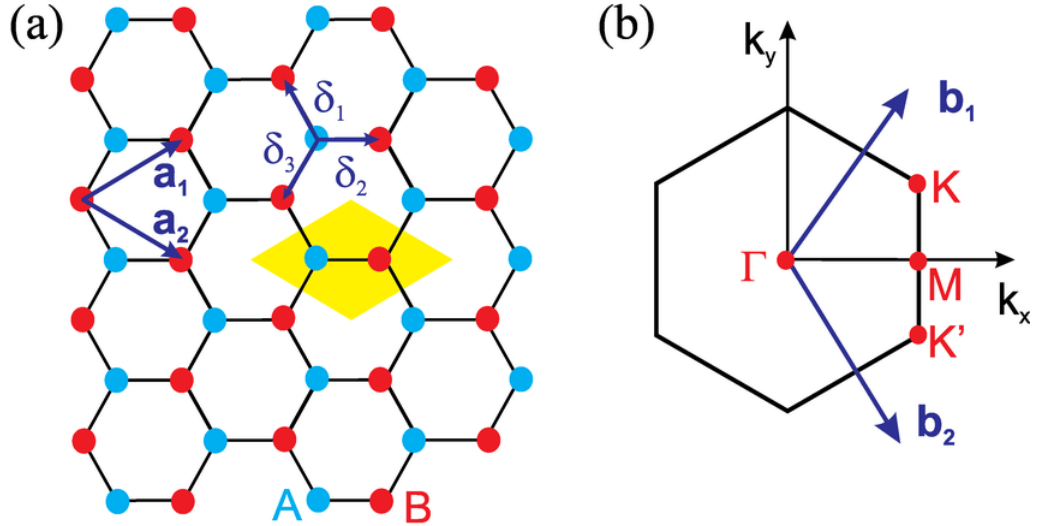
onde  $a = \sqrt{3}a_{c-c}$  é o parâmetro de rede, e  $a_{c-c} \approx 0.142$  nm é a distância entre átomos de carbono vizinhos. O valor do parâmetro de rede é, portanto,  $a \approx 0.246$  nm.

A Figura 1(b) ilustra a primeira zona de Brillouin, que é a célula unitária de Wigner-Seitz da rede recíproca. Os vetores primitivos da rede recíproca,  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$ , são construídos a partir dos vetores da rede real usando os vetores primitivos translacionais:  $\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \hat{z}}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \hat{z})}$  e  $\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\hat{z} \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \hat{z})}$ . Isso resulta nos vetores da rede recíproca em coordenadas cartesianas:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right) \text{ e } \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, -1 \right). \quad (2.2)$$

Esses vetores satisfazem a condição de ortogonalidade  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ , onde  $\delta_{ij}$  é o delta de Kronecker, definido por:

Figura 1 – (a) Rede cristalina do grafeno, destacando os vetores primitivos da rede ( $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ ) e os átomos das sub-redes A e B. (b) Primeira zona de Brillouin na rede recíproca, com os vetores primitivos ( $\vec{b}_1, \vec{b}_2$ ) e os pontos de alta simetria  $\Gamma$ , K e M, sendo o centro, o centro da aresta e o vértice do hexágono, respectivamente.



Fonte: (Milovanović; Peeters, 2018).

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{para } i = j \\ 0, & \text{c.c.} \end{cases} \quad (2.3)$$

### 2.1.2 Estrutura Eletrônica

Conforme mencionado anteriormente, a hibridação  $sp^2$  do grafeno resulta em três ligações planares fortes do tipo sigma ( $\sigma$ ) e um orbital  $p_z$  não hibridizado, perpendicular ao plano. A combinação desses orbitais  $p_z$  ao longo da rede dá origem a duas bandas de energia: a banda de valência ( $\pi$ ) e a banda de condução ( $\pi^*$ ). Os elétrons nesse orbital podem se mover pela rede, sendo os responsáveis pela condução elétrica no grafeno. Assim, torna-se compreensível que esse orbital seja utilizado em cálculos eletrônicos e de estrutura de bandas, especialmente nas proximidades do nível de Fermi (Barcelos, 2015; Mafra, 2008).

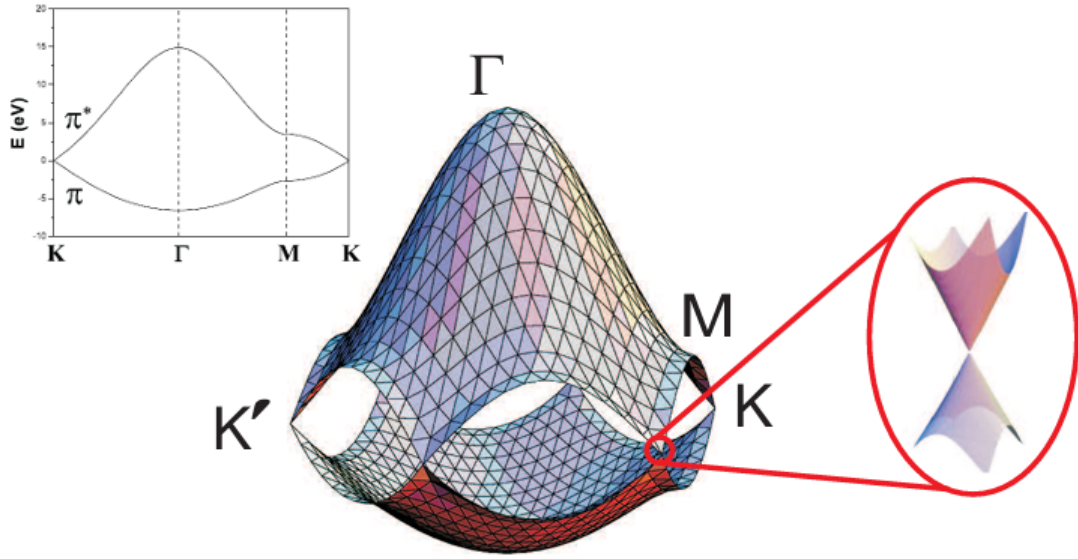
Para calcular a dispersão dos elétrons  $\pi$  por meio de uma expressão analítica, pode-se usar o método *tight-binding* (Jorio *et al.*, 2011), com uma combinação linear de orbitais atômicos na aproximação de primeiros vizinhos. A energia é dada por:

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm t\omega(\mathbf{k})}{1 \pm s\omega(\mathbf{k})}. \quad (2.4)$$

Nessa expressão,  $\varepsilon_{2p}$  é a energia dos elétrons no nível 2p não hibridizado, e os parâmetros  $t$  e  $s$  são as integrais de transferência (energia de *hopping*) e de superposição (*overlap*), respectivamente. Quando o sinal é positivo (+) no numerador e no denominador, a equação fornece a banda de condução ( $\pi^*$ ); quando o sinal é negativo (-), fornece a banda de valência ( $\pi$ ). O fator  $\omega(\mathbf{k})$  é dado por:

$$\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right)\cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}. \quad (2.5)$$

Figura 2 – Relação de dispersão eletrônica do grafeno na primeira zona de Brillouin. À esquerda, apresenta-se o espectro de energia ao longo dos pontos de simetria  $K-\Gamma-M-K$ , obtido a partir da Equação (2.4). À direita, é exibido um *zoom* nas proximidades de um dos pontos de Dirac.



Fonte: (Mafra, 2008)

A Figura 2 ilustra a relação de dispersão calculada via *tight-binding* na primeira zona de Brillouin. As bandas de energia — de valência ( $\pi$ ) e de condução ( $\pi^*$ ) — formam superfícies cônicas que se tocam nos chamados pontos de Dirac (K e K'), que são cruzados pelo nível de Fermi em um grafeno intrínseco (puro) a 0 K. Como a célula unitária do grafeno possui dois elétrons  $\pi$ , a banda de valência permanece preenchida e a banda de condução, vazia. Consequentemente, a DOS no nível de Fermi é nula, fazendo com que o grafeno se comporte como um semiconductor de *gap* zero. Em torno dos pontos K e K', é

possível observar uma dependência linear da energia em função dos vetores de onda, dado por:

$$E_{\pm} \approx \pm \hbar v_F |k|, \quad (2.6)$$

onde  $v_F$  é a velocidade de Fermi, principal responsável pelas propriedades eletrônicas e ópticas do grafeno. Este último aspecto é possível de ser observado, pois a energia da luz visível está na ordem de poucos eV, o que permite que ocorram transições ópticas próximas ao ponto de Dirac do grafeno, como vem sendo amplamente estudado pela comunidade científica (Barcelos, 2015).

### 2.1.3 Estrutura de Fônons

O grafeno, por possuir dois átomos por célula unitária, exibe seis ramos fonônicos: três ramos acústicos (abreviados como A) e três ramos ópticos (abreviados como O). Os modos acústicos apresentam frequência nula no centro da primeira zona de Brillouin (ponto  $\Gamma$ ), sendo denominados iTA, iLA e oTA. Já os modos ópticos são identificados como iTO, iLO e oTO, e apresentam valores de frequência não nulos. (Jorio *et al.*, 2011).

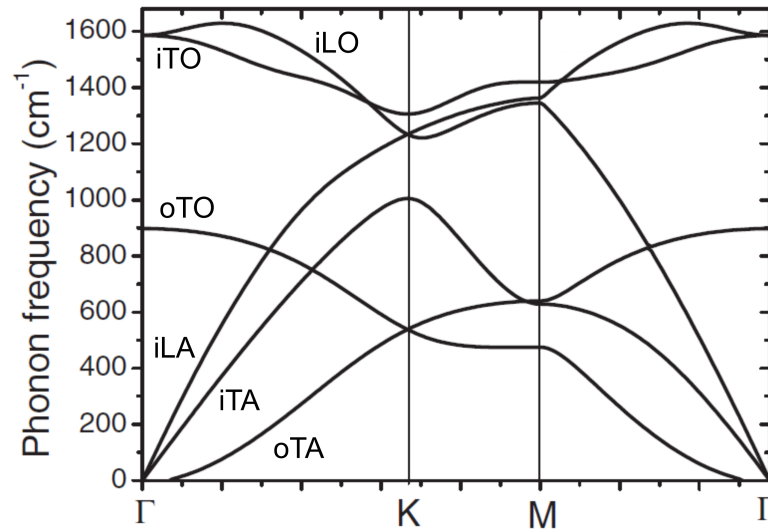
As letras “i” e “o” indicam, respectivamente, modos de vibração *in-plane* (no plano) e *out-of-plane* (fora do plano), enquanto as letras “T” e “L” distinguem entre modos transversais e longitudinais.

A Figura 3 apresenta a dispersão dos fônons ao longo das direções de alta simetria da zona de Brillouin, nas trajetórias  $\Gamma$ –K–M– $\Gamma$ .

Observa-se, na Figura 3, que os modos iLO e iTO são degenerados no ponto  $\Gamma$ , formando o modo  $E_{2g}$ . Esses fônons possuem frequência de aproximadamente  $1585 \text{ cm}^{-1}$ , valor elevado devido à baixa massa dos átomos de carbono e à alta constante de força que governa as interações vibracionais entre os átomos das sub-redes A e B.

No grafeno, elétrons e fônons estão fortemente acoplados, o que permite que os fônons influenciem diversas propriedades do material, como dopagem, deformações (*strain*), presença de defeitos e condutividade térmica (Jorio *et al.*, 2011).

Figura 3 – Curvas de dispersão de fônons do grafite 2D para os pontos e linhas de alta simetria na primeira zona de Brillouin.



Fonte: adaptado de (Grande, 2017).

#### 2.1.4 Bicamada de grafeno rotacionada em ângulo mágico

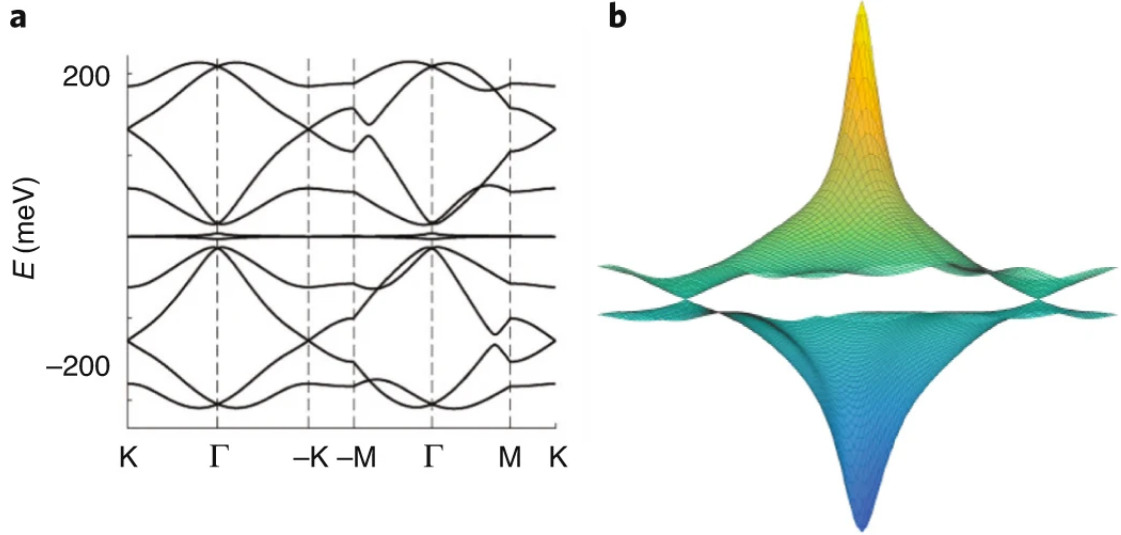
##### 2.1.4.1 Bandas Planas

Em bicamadas de grafeno, as bandas planas emergem de um complexo fenômeno de interferência entre os processos de tunelamento eletrônico intra e intercamada (Andrei; Macdonald, 2020). De forma qualitativa, o comportamento das bandas planas pode ser compreendido em termos de campos magnéticos efetivos que atuam sobre os elétrons localizados nas regiões de empilhamento AA, gerados pelo próprio tunelamento intercamada (Andrei; Macdonald, 2020). Ou seja, pode ser descrito de maneira análoga ao comportamento de elétrons em um campo magnético, mesmo sem a aplicação de campos externos reais. De maneira notável, as funções de onda associadas a essas bandas são análogas às funções de Landau em um toro (Liu; Dai, 2019), sugerindo uma profunda similaridade entre a física de interações no MATBG e a física responsável pelo efeito Hall quântico fracionário<sup>1</sup>, que já foi reportado em sistemas de moiré (Dean *et al.*, 2013; Kang *et al.*, 2024).

Essa analogia com os níveis de Landau fornece um arcabouço conceitual poderoso para compreender a fenomenologia do MATBG, no qual a supressão da energia

<sup>1</sup> O efeito Hall quântico fracionário é um fenômeno que ocorre em sistemas de elétrons 2D a baixas temperaturas e sob a influência de um forte campo magnético. Os elétrons agem de forma coletiva, criando novas quasipartículas que possuem uma carga elétrica fracionária, como por exemplo 1/3 ou 1/5 da carga de um elétron individual, sem que nenhum elétron tenha se “partido” (Stormer, 1999).

Figura 4 – (a) Bandas de moiré implícitas por um modelo *tight binding* de 10 bandas para as bandas projetadas do vale de MATBG. (b) Energia versus momento para as bandas de condução plana e valência. Observe que o mínimo da banda de valência plana está em  $\Gamma$  que há dois pontos de Dirac lineares que tocam a banda nos pontos K e K' da zona de Brillouin. Esses modelos de banda são construídos a partir de cálculos de estrutura eletrônica realizados na neutralidade de carga.



Fonte: (Po *et al.*, 2019).

cinética nas bandas planas exalta o papel das interações de Coulomb (Andrei; Macdonald, 2020). Como consequência, estados isolantes emergem em fatores de preenchimento inteiros da banda de moiré por meio da quebra espontânea de simetrias de sabor, minimizando a energia de interação (Sharpe, 2019; Serlin, 2020). O termo “sabor” refere-se aos diferentes graus de liberdade internos dos elétrons, como *spin* e vale (Park *et al.*, 2021; Pierce *et al.*, 2021; Xie; Macdonald, 2021). Quando as combinações desses sabores são energeticamente equivalentes, o sistema é dito possuir uma simetria de sabor. No entanto, interações eletrônicas podem induzir uma quebra espontânea dessa simetria, levando o sistema a selecionar um sabor preferencial - seja um estado de *spin* ou de vale (Park *et al.*, 2021; Pierce *et al.*, 2021; Xie; Macdonald, 2021; Yu *et al.*, 2022; Han *et al.*, 2024). Nessas condições, o travamento do potencial químico em certos preenchimentos inteiros (por exemplo,  $\nu = \pm 1, \pm 2, \dots$ ) resulta no preenchimento seletivo de apenas alguns sabores, restringindo a ocupação a um único estado de *spin* ou vale (Park *et al.*, 2021; Pierce *et al.*, 2021; Yu *et al.*, 2022). Esse mecanismo está diretamente relacionado ao surgimento de fases correlacionadas, como estados isolantes de Chern e fases magnéticas (Yu *et al.*, 2022; Han *et al.*, 2024; Park *et al.*, 2021; Lu *et al.*, 2019).

Simultaneamente, as bandas planas impõem um desafio adicional à modelagem

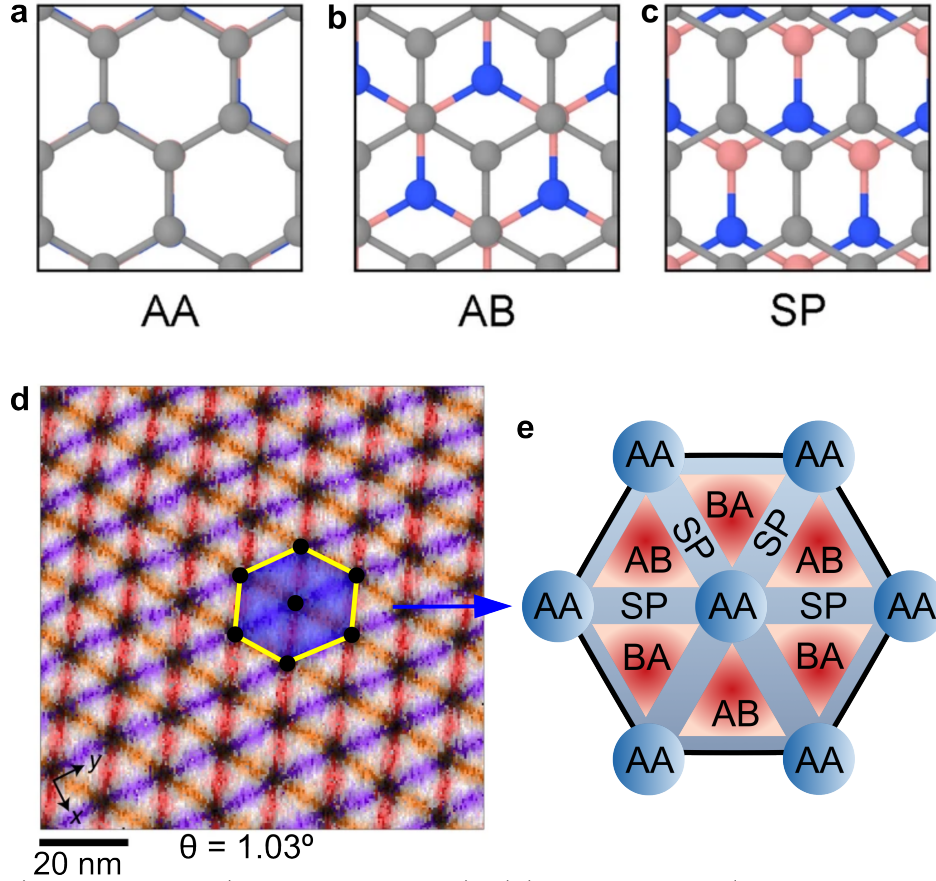
teórica. Sua topologia não trivial dificulta a aplicação de modelos simples, como *tight-binding* de primeiros vizinhos, exigindo representações mais realistas (ver Figura 4(a)) que implicam em um compromisso delicado entre precisão e a necessidade de um número crescente de orbitais (Andrei; Macdonald, 2020). Além disso, bandas de valência remotas, mesmo estando energeticamente distantes, exercem influência significativa por meio de interações eletrostáticas e de troca, alterando de forma notável a estrutura das bandas planas à medida que estas são preenchidas ou esvaziadas (Andrei; Macdonald, 2020). Detalhes como o deslocamento do mínimo da banda de valência e dos pontos de Dirac (ver Figura 4(b)), induzidos por interações e quebras de simetria, tornam-se cruciais para definir o padrão de quebra de simetria de sabor e a forma da superfície de Fermi da qual a supercondutividade emerge. Essa complexidade ressalta a necessidade de sondas experimentais que possam mapear com precisão a estrutura eletrônica e a superfície de Fermi, de modo a validar e direcionar o desenvolvimento de modelos teóricos mais robustos (Andrei; Macdonald, 2020).

#### 2.1.4.2 Regiões de Empilhamento

A TBG constitui um sistema que apresenta uma física rica e complexa, fortemente influenciada pela super-rede de moiré originada a partir da torção entre as duas camadas de grafeno (Kazmierczak *et al.*, 2021; Alden *et al.*, 2013). Essa super-rede dá origem a três domínios de empilhamento estruturalmente e eletronicamente distintos: as regiões de empilhamento do tipo Bernal (AB/BA), as regiões de mais alta energia, empilhamento AA, e as paredes de domínio, também conhecidas como regiões de sólitons de deformação (SP) (ver Figuras 5(a)-5(c)) (Alden *et al.*, 2013; Kazmierczak *et al.*, 2021; Jiang *et al.*, 2016).

As regiões AB/BA, conhecidas como empilhamento de Bernal, representam a configuração de menor energia, sendo, portanto, a forma mais estável e predominante em estruturas de bicamada de grafeno, bem como em TBG em menor proporção (Alden *et al.*, 2013; Jiang *et al.*, 2016; Kazmierczak *et al.*, 2021). No limite em que o ângulo de torção ( $\theta$ ) se aproxima de zero, ou seja, quando se tem um ângulo  $\theta \rightarrow 0^\circ$  entre as camadas de grafeno, a estrutura cristalina converge para um empilhamento de Bernal praticamente perfeito, de modo que a contribuição dessas regiões domina a configuração estrutural do material. A transição entre os domínios AB e BA requer um deslocamento

Figura 5 – (a-c) Configurações atômicas dos três modos de empilhamento: AA, AB e SP. (d) Mapa de campo de deslocamento obtido experimentalmente por 4D-STEM com interferometria de Bragg para uma amostra de TBG com ângulo de torção  $\theta_m = 1,03^\circ$ . (e) Representação esquemática da rede moiré em TBG, com os empilhamentos AA, AB/BA e SP.



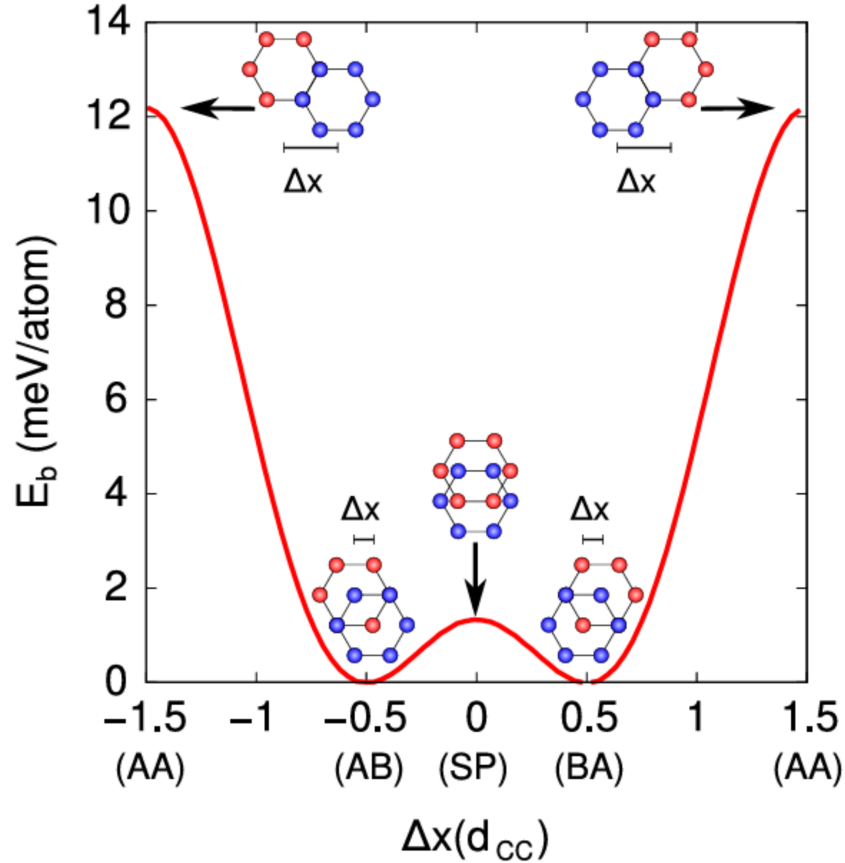
Fonte: (a-c) adaptado de (Jiang *et al.*, 2016). (d) adaptado de (Kazmierczak *et al.*, 2021). (e) elaborado pelo autor

relativo entre as camadas, sendo essa transição responsável pelo surgimento das chamadas paredes de domínio, sólitons de deformação (ver Figuras 5(d)-5(e), onde essas regiões estão representadas em amarelo, vermelho e lilás em (d), e indicadas como SP em (e)), que serão frequentemente abordadas neste trabalho (Kazmierczak *et al.*, 2021; Alden *et al.*, 2013). Nessas regiões (AB/BA), metade dos átomos de uma camada encontra-se diretamente sobre o centro dos anéis hexagonais da camada adjacente, enquanto a outra metade está posicionada diretamente sobre átomos da camada inferior, como ilustrado na Figura 5(b). Um aspecto importante sobre os empilhamentos do tipo Bernal é que essas configurações são energeticamente degeneradas, ou seja, possuem exatamente o mesmo nível de energia (Jiang *et al.*, 2016; Alden *et al.*, 2013). Isso pode ser observado na Figura 6, que mostra a energia de ligação intercamadas ( $E_b$ ) da bicamada de grafeno rotacionada em função do deslocamento lateral entre as camadas, calculada via DFT (*Density Functional Theory*) +



vdW (van der Waals) para  $\theta = 4,4^\circ$  (Gargiulo; Yazyev, 2017), o mesmo que (Alden *et al.*, 2013) faz para uma bicamada de grafeno. Os empilhamentos AB e BA correspondem aos mínimos globais da curva, evidenciando sua estabilidade e degenerescência, enquanto as configurações SP e AA são energeticamente desfavorecidas.

Figura 6 – Energia de ligação intercamadas ( $E_b$ ) do grafeno bicamada calculada via DFT + vdW para  $\theta = 4,4^\circ$ . As configurações AB e BA apresentam energia mínima e degenerada; SP e AA são energeticamente desfavorecidas (Gargiulo; Yazyev, 2017).



Fonte: (Gargiulo; Yazyev, 2017)

Já as regiões de empilhamento AA, correspondem a configurações nas quais os átomos de carbono de uma camada estão perfeitamente alinhados com os átomos da camada oposta, ou seja, um átomo se posiciona diretamente sobre o outro (ver Figura 5(a)). Essas regiões apresentam a menor contribuição relativa para a estrutura (Kazmierczak *et al.*, 2021), uma vez que estão associadas a uma energia elevada e, portanto, são estruturalmente instáveis (Alden *et al.*, 2013). Além disso, são extremamente sensíveis ao ângulo de torção ( $\theta$ ), com sua contribuição volumétrica se tornando mais significativa apenas em torno do chamado ângulo mágico ( $\theta \approx 1,1$ ) (Kazmierczak *et al.*, 2021). As regiões AA estão invariavelmente cercadas por três ou mais domínios do tipo SP, funcionando,

simultaneamente, como centros de defeitos topológicos. Essas regiões são uma consequência direta da topologia da super-rede de Moiré e desempenham um papel fundamental na estabilidade e manutenção dos sólitons de deformação (Alden *et al.*, 2013).

As regiões conhecidas como sólitons de *strain* (SP) são zonas de fronteira que separam os domínios de empilhamento AB e BA (ver Figura 5(e)). Essas regiões formam paredes (Alden *et al.*, 2013; Jiang *et al.*, 2016) com largura finita, tipicamente entre 6 e 11 nm, nas quais a transição entre os dois tipos de empilhamento ocorre de maneira contínua e suave. A denominação “SP” corresponde à sigla de *Saddle Point*, cuja tradução literal é “ponto de sela” (Alden *et al.*, 2013). Esse nome deriva diretamente da paisagem de energia do sistema. Em uma analogia topográfica, pode-se imaginar uma paisagem montanhosa, na qual os vales representam as regiões de baixa energia (AB/BA), enquanto os picos das montanhas correspondem às regiões de *stacking* AA. Entre essas elevações, encontram-se os pontos de sela, que funcionam como os caminhos naturais entre dois vales, permitindo a travessia sem que seja necessário escalar os picos.

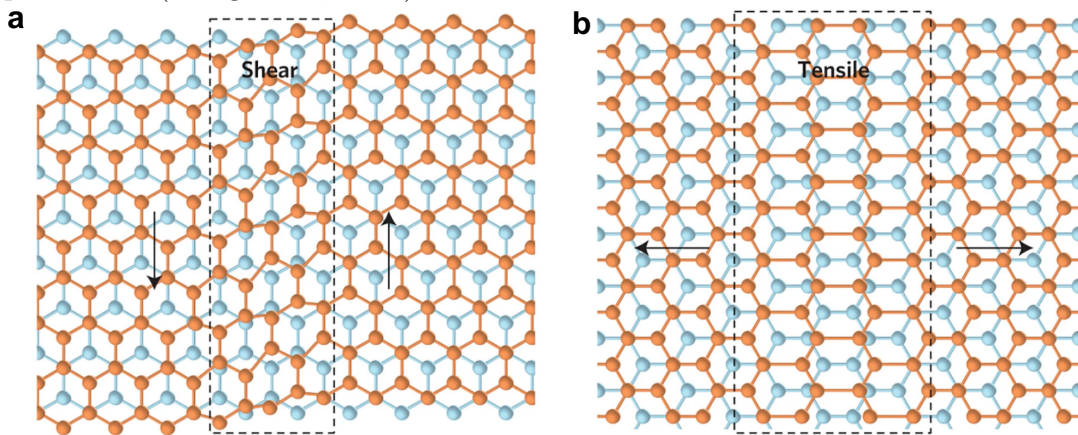
Outra analogia útil para a compreensão das regiões SP consiste em compará-las às zonas de contato entre placas tectônicas na crosta terrestre. Entre essas placas, existe uma região de separação, uma zona de transição, como aquela observada na fissura de Silfra, na Islândia, localizada entre as placas tectônicas Norte-Americana e Eurasiática. Muitos exploradores e mergulhadores se aventuram nesse espaço físico entre as placas. De forma modesta, este trabalho investiga também o equivalente estrutural a esses pontos de sela, que denominaremos com maior frequência como sólitons de deformação.

Desse modo, os empilhamentos AB/BA seguem caminhos de menor energia ao longo dos pontos SP. Como descrito em (Alden *et al.*, 2013), a energia necessária para atravessar a barreira de um ponto de sela é cerca de dez vezes menor do que aquela requerida para atravessar uma região de empilhamento AA, sendo aproximadamente 2.1 meV/átomo nas regiões SP, em comparação com cerca de 20 meV/átomo nas regiões AA (Alden *et al.*, 2013). Assim, pode-se compreender que as regiões SP representam o caminho energeticamente mais favorável para as transições estruturais entre domínios AB e BA.

Essas paredes de domínio apresentam soluções do tipo sóliton (Alden *et al.*, 2013; Jiang *et al.*, 2016). Vale lembrar que, em sentido geral, um sóliton é uma onda solitária que mantém sua forma e velocidade ao longo do tempo, sem dissipar energia. No contexto deste trabalho, as paredes de domínio são tratadas como sólitons estruturais,

ou seja, deformações locais da rede cristalina que definem as fronteiras entre os domínios AB/BA e que se comportam como entidades localizadas, estáveis e móveis — capazes de se propagar através do material sem se dissipar. A existência dessa estabilidade é justificada pelo equilíbrio entre a energia de deformação elástica dentro das camadas e a energia associada ao empilhamento entre elas (Alden *et al.*, 2013).

Figura 7 – Esquema dos sólitons do tipo *shear* (a) e *tensile* (b). As linhas tracejadas na figura delimitam as regiões da parede de domínio, pelas quais o domínio com empilhamento AB transita suavemente para BA. As setas indicam as direções de deslocamento. Em (a), o vetor de deslocamento é paralelo à parede de domínio; em (b), o vetor de deslocamento é perpendicular (Jiang *et al.*, 2016).



Fonte: Adaptado de (Jiang *et al.*, 2016).

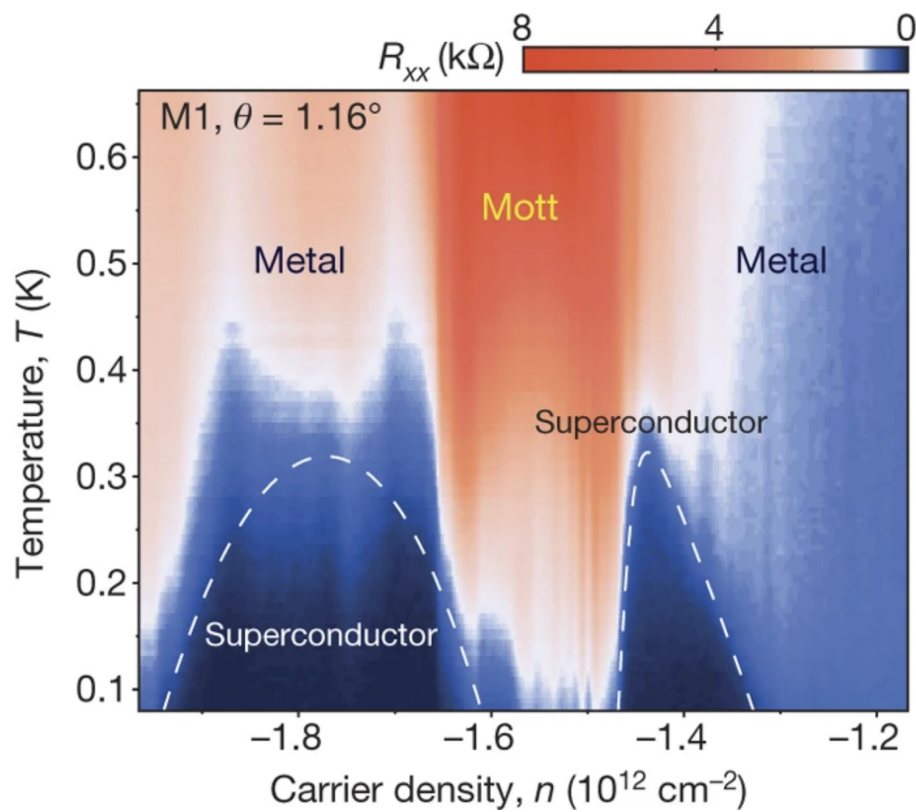
Essas regiões, que constituem fundamentalmente domínios de *strain*, apresentam características que dependem da orientação da parede de domínio em relação à direção do deslocamento atômico entre os domínios AB e BA (Alden *et al.*, 2013; Jiang *et al.*, 2016). O primeiro tipo, *strain* de cisalhamento (*shear strain*) (ver Figura 7(a)), manifesta-se quando o deslocamento relativo entre as camadas é paralelo à parede de domínio (Alden *et al.*, 2013; Jiang *et al.*, 2016). O segundo tipo de *strain* é o *strain* de tração (*tensile strain*) (ver Figura 7(b)), que ocorre quando o deslocamento relativo entre as camadas é perpendicular à parede de domínio — como se as camadas estivessem sendo “puxadas” em direções opostas.

#### 2.1.4.3 Fenômenos Emergentes em MATBG

O MATBG tornou-se uma plataforma paradigmática para o estudo de fases quânticas da matéria, principalmente por apresentar um estado de supercondutividade não convencional, que não pode ser explicado por interações fracas do tipo elétron-fônon

(teoria BCS tradicional<sup>2</sup>) (Cao *et al.*, 2018b). Como visto na subseção anterior, a física do MATBG é regida pela formação de bandas eletrônicas planas. Nessas bandas, a energia cinética dos elétrons é drasticamente suprimida, fazendo com que os potenciais de interações Coulumbianas se tornem a escala de energia dominante. Este regime dá origem a um conjunto de fenômenos conhecidos como estados fortemente correlacionados (Cao *et al.*, 2018b; Nuckolls *et al.*, 2020).

Figura 8 – Diagrama de fases do MATBG ( $\theta = 1.16^\circ$ ) em função da temperatura e da densidade de portadores. A figura ilustra os domos supercondutores (regiões em azul) que emergem ao redor do estado de isolante correlacionado de Mott (região em vermelho).



Fonte: Adaptado de (Cao *et al.*, 2018b).

Ao adicionar ou remover portadores de carga através da aplicação de um campo elétrico, processo conhecido como dopagem, o MATBG transita do estado de isolante correlacionado para um estado de supercondutividade não convencional, que exibe

<sup>2</sup> A Teoria BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) propõe que a supercondutividade surge de uma interação atrativa entre elétrons, que é mediada pela troca de fônons (vibrações da rede cristalina). Essa atração supera a repulsão elétrica comum e faz com que elétrons próximos da superfície de Fermi se unam em pares com momento e spin opostos, conhecidos como pares de Cooper. O estado supercondutor é então um estado condensado e coerente formado por esses pares, o que resulta em um estado de energia total mais baixa que a do estado metálico normal. A formação desses pares abre um *gap* de energia, que é a energia mínima necessária para quebrar um par e criar excitações individuais no material (Bardeen *et al.*, 1957).

uma temperatura crítica ( $T_c$ ) de até 1.7 K (Cao *et al.*, 2018b). A supercondutividade é classificada como “não convencional” por não poder ser explicada pela teoria BCS convencional, que se baseia em interações fracas elétron-fônon. Em vez disso, acredita-se que o pareamento dos elétrons surja das próprias correlações eletrônicas que dão origem ao estado de Mott (Cao *et al.*, 2018b; Lee *et al.*, 2006). A Figura 8 ilustra o diagrama de fases para um MATBG com ângulo  $\theta = 1.16^\circ$ , no qual se observam domos supercondutores flanqueando o estado isolante correlacionado. De maneira notável, este diagrama é semelhante ao dos supercondutores de alta temperatura à base de óxidos de cobre (cupratos), que também são entendidos como isolantes de Mott dopados (Cao *et al.*, 2018b; Lee *et al.*, 2006).

Um isolante de Mott, por definição, é um material que, segundo a teoria de bandas convencional, deveria ser um metal, mas que se torna um isolante devido à forte repulsão de Coulomb, que impede que dois elétrons ocupem o mesmo sítio na rede cristalina (Lee *et al.*, 2006; Mott, 1990).

## 2.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN EM GRAFENO

### 2.2.1 Noções de Espectroscopia Raman

#### 2.2.1.1 Teoria Clássica de Espalhamento Raman

Quando uma molécula é submetida a um campo elétrico oscilante — como o de uma onda eletromagnética incidente — ocorre a indução de um momento de dipolo elétrico. Esse momento é proporcional ao campo:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}, \quad (2.7)$$

onde  $\alpha$  é o *tensor de polarizabilidade* da molécula, que depende da estrutura e do estado vibracional da ligação química. No contexto do espalhamento Raman,  $\vec{E}$  representa o campo elétrico da luz incidente, tipicamente modelado como:

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos(2\pi \nu_0 t). \quad (2.8)$$

onde  $\nu_0$  é a frequência vibracional da radiação eletro-magnética. Durante a vibração

molecular, a polarizabilidade  $\alpha$  varia com a coordenada normal  $q$ , podendo ser expandida em série de Taylor em torno da posição de equilíbrio  $q = 0$ :

$$\alpha(t) = \alpha_0 + \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 Q_0 \cos(2\pi\nu_v t), \quad (2.9)$$

onde  $\nu_v$  é a frequência vibracional da molécula,  $Q_0$  a amplitude vibracional e  $q$  a coordenada normal. Substituindo na expressão de  $\vec{P}$ :

$$\begin{aligned} \vec{P}(t) &= \left[ \alpha_0 + \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 Q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \right] \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \\ &= \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 Q_0 \vec{E}_0 [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_v)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_v)t]. \end{aligned} \quad (2.10)$$

O resultado da Equação (2.10) mostra que o dipolo induzido apresenta oscilações com três componentes de frequência distintas: uma componente elástica na frequência da radiação incidente ( $\nu_0$ ), correspondente ao espalhamento Rayleigh, e duas componentes inelásticas associadas à interação fóton-fônon, deslocadas para as frequências  $\nu_0 - \nu_v$  (Stokes) e  $\nu_0 + \nu_v$  (anti-Stokes). No espectro Raman, essas componentes manifestam-se como um pico central (Rayleigh) e dois picos laterais: um com deslocamento para o vermelho (Stokes) e outro para o azul (anti-Stokes). A intensidade relativa entre eles depende da população vibracional, sendo a linha Stokes geralmente mais intensa à temperatura ambiente, pois a maioria das moléculas encontra-se no estado vibracional fundamental.

Sob a ótica quântica, esse fenômeno pode ser interpretado como transições entre estados vibracionais discretos: o pico Stokes surge quando fótons incidentes promovem transições do estado fundamental ( $n = 0$ ) para o primeiro estado excitado ( $n = 1$ ), enquanto o pico anti-Stokes resulta do processo inverso, envolvendo moléculas previamente excitadas termicamente. À temperatura ambiente, a maior intensidade relativa do pico Stokes reflete diretamente a distribuição de Boltzmann das populações vibracionais, com a maioria das moléculas ocupando o estado fundamental.

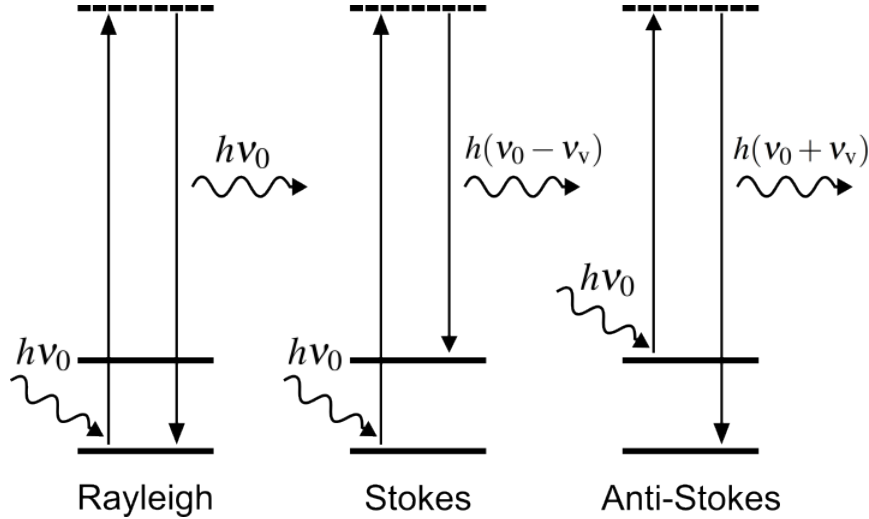
Para que uma vibração seja Raman-ativa, é necessário que pelo menos um componente do tensor de polarizabilidade varie com a coordenada vibracional — ou seja, que  $\left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \neq 0$  — e que o integral de sobreposição entre os estados vibracionais inicial e final seja diferente de zero.

A intensidade Raman é dada por:

$$I_{mn} = \left( \frac{16\pi^4}{9c^4} \right) I_0 \nu^4 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 |(\alpha_{ij})_{mn}|^2, \quad (2.11)$$

onde  $(\alpha_{ij})_{mn}$  são os elementos de matriz do tensor de polarizabilidade entre os estados vibracionais  $m$  e  $n$ ,  $I_0$  é a intensidade da radiação incidente e  $\nu$  é a frequência da radiação espalhada. A intensidade é, portanto, proporcional ao quadrado do momento de transição e à quarta potência da frequência da radiação espalhada.

Figura 9 – Representação esquemática dos mecanismos de espalhamento Raman.

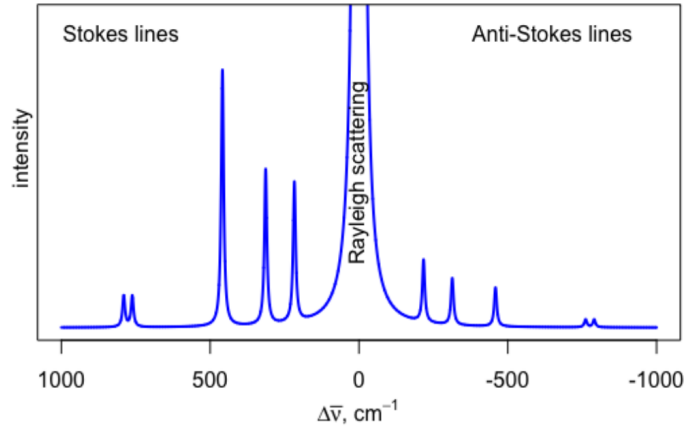


Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 9, é possível ver a representação dos três mecanismos de espalhamento discutidos aqui. Da esquerda para a direita, temos o espalhamento elástico (Rayleigh), Stokes ( $\nu_0 - \nu_v$ ) e Anti-Stokes ( $\nu_0 + \nu_v$ ), sendo os dois últimos exemplos de espalhamento inelástico. Na Figura 10, é possível ver o espectro Raman do tetracloreto de carbono (Harvey, 2025), da qual é possível ver os mecanismos Rayleigh (elástico) e os mecanismos Anti-Stokes e Stokes (inelásticos).

O espalhamento Raman é, portanto, um efeito óptico inelástico que fornece informações diretas sobre os modos vibracionais de uma molécula, servindo como uma ferramenta poderosa para caracterização estrutural de materiais, como o grafeno.

Figura 10 – Representação esquemática dos mecanismos anti-Stokes, Rayleigh e Stokes em um espectro Raman para o tetracloreto de carbono (Harvey, 2025).



Fonte: (Harvey, 2025).

### 2.2.1.2 Teoria Quântica de Espalhamento Raman

Além da descrição clássica, há também a descrição quântica do espalhamento Raman. A descrição quântica, além de explicar espalhamentos de primeira ordem (ver Figura 11), também descreve processos Raman de segunda ordem, como é o caso necessário para entender as bandas 2D e D do grafeno, por exemplo, que foi comentado na seção de grafeno. Dessa maneira, faz-se necessário a descrição quântica através de uma teoria de perturbação para descrição do espalhamento Raman.

Nesse caso, consideremos o hamiltoniano de interação luz-matéria (Yu; Cardona, 2010):

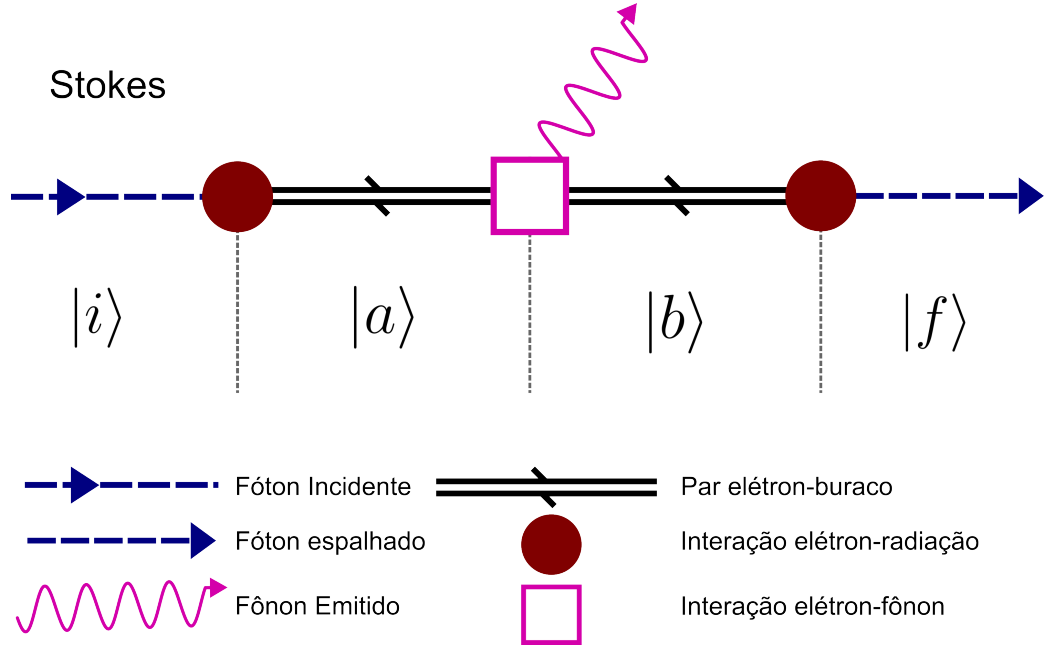
$$H = H_0 + H_1, \quad (2.12)$$

onde  $H_0 = H_e + H_l + H_R$  e  $H_1 = H_{eR} + H_{eL}$ , sendo  $H_0$  o hamiltoniano não perturbado, com  $H_e$  sendo a hamiltoniana do elétron,  $H_l$  das vibrações e  $H_R$  da radiação incidente. No hamiltoniano perturbado ( $H_1$ ),  $H_{eR}$  corresponde ao hamiltoniano do elétron interagente com a radiação incidente e  $H_{eL}$  à hamiltoniana da interação elétron-fônon.

Esse processo inicia-se com um fóton incidente que interage com a amostra, sendo absorvido e criando um par elétron-buraco. Em seguida, o par elétron-buraco sofre um espalhamento inelástico de um fônon para outro estado através dos mecanismos Stokes (emissão) ou Anti-Stokes (aniquilação). Então, como etapa final do processo Stokes, o par elétron-buraco se recombina e volta ao estado fundamental, emitindo um fóton (Carvalho,



Figura 11 – Representação do diagrama esquemático do mecanismo de espalhamento de primeira ordem (Stokes).



Fonte: Elaborado pelo autor.

2017).

Nesse processo (ver Figura 11), todas as transições eletrônicas são virtuais e o elétron é um agente intermediário. Uma representação para os estados e energias de um sistema como o descrito pode ser dada por:

$$\begin{aligned}
 i &= n_i, 0, m, \varphi_0, & E_i &= n_i \hbar \omega_i + m \hbar \omega_{ph} + E_e^v, \\
 a &= n_i - 1, 0, m, \varphi_e^a, & E_a &= (n_i - 1) \hbar \omega_i + m \hbar \omega_{ph} + E_e^c, \\
 b &= n_i - 1, 0, m \pm 1, \varphi_e^b, & E_b &= (n_i - 1) \hbar \omega_i + (m \pm 1) \hbar \omega_{ph} + E_e^c, \\
 f &= n_i - 1, 1, m \pm 1, \varphi_0, & E_f &= (n_i - 1) \hbar \omega_i + \hbar \omega_s + (m \pm 1) \hbar \omega_{ph} + E_e^v,
 \end{aligned} \tag{2.13}$$

onde os termos do ket  $(n_i, n_s, m, \varphi)$  são os números de fótons incidentes ( $n_i$ ), o número de fótons espalhados ( $n_s$ ), o número de fônons ( $m$ ) e o estado eletrônico ( $\varphi$ ), respectivamente.  $E_e^v$  e  $E_e^c$  são as energias do elétron nas bandas de valência e condução, respectivamente. O sinal (+) corresponde ao processo Stokes e o sinal (-) ao processo anti-Stokes.

A intensidade Raman, pode ser obtida adicionando a constante de amortecimento ( $\Gamma$ ) relacionada ao tempo de vida finito dos estados (Neto, 2017). A probabilidade de espalhamento Raman de primeira ordem, envolvendo um estado excitônico 1s e um fônon na vizinhança, é dada por (Yu, 2005):

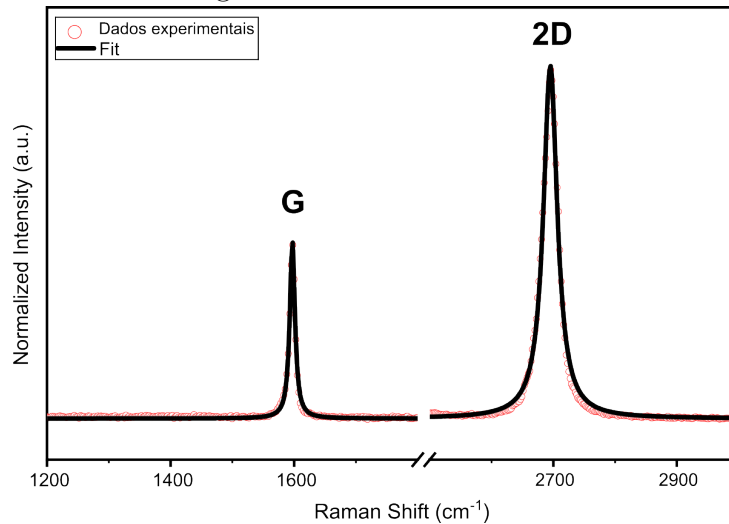
$$P_{\text{ph}} \approx \left( \frac{2\pi}{\hbar} \right) \left| \frac{\langle 0 | H_{\text{eR}}(\omega_L) | 1 \rangle \langle 1 | H_{\text{eL}} | 1 \rangle \langle 1 | H_{\text{eR}}(\omega_s) | 0 \rangle}{(E_i - \hbar\omega_L - i\Gamma_1)(E_i - \hbar\omega_s - i\Gamma_1)} \right|^2. \quad (2.14)$$

onde  $H_{\text{eR}}$  e  $H_{\text{eL}}$  são os hamiltonianos de interação elétron-radiação incidente e elétron-fônon, respectivamente, e os estados 0 e 1 representam os níveis excitônicos fundamental e 1s. As frequências  $\omega_L$  e  $\omega_s$  correspondem ao laser incidente e ao fóton espalhado. A condição de ressonância é atingida quando  $E_i \approx \hbar\omega_L$  ou  $E_i \approx \hbar\omega_s$ , resultando na intensificação do processo de espalhamento Raman (Livneh; Sterer, 2010). Um exemplo notável desse efeito é a intensificação da banda 2D no grafeno, que é um processo de dupla ressonância. Isso torna a espectroscopia Raman ressonante uma ferramenta poderosa para investigar a estrutura eletrônica e vibracional de materiais como o grafeno (Carvalho, 2017).

### 2.2.2 Espectroscopia Raman em monocamada de grafeno

As duas principais assinaturas espectrais observadas na espectroscopia Raman da monocamada de grafeno são as bandas G e 2D (também referida na literatura como G', mas neste trabalho será denominada unicamente como 2D). A banda G localiza-se em torno de  $1582 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto a banda 2D aparece próxima de  $2700 \text{ cm}^{-1}$  (ver Figura 12) para um laser de comprimento de onda de 514 nm (Malard *et al.*, 2009). Adicionalmente, observa-se a presença da banda D, centrada em aproximadamente  $1350 \text{ cm}^{-1}$  (também para 514 nm), a qual está relacionada à presença de desordem ou defeitos estruturais no cristal de grafeno (Malard *et al.*, 2009).

Figura 12 – Espectro Raman de grafeno monocamada.

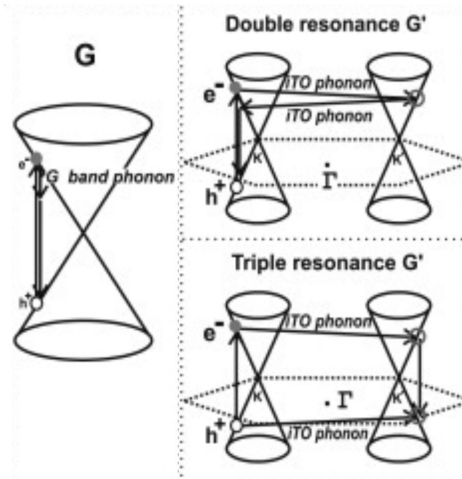


Fonte: Elaborado pelo Autor.

A banda G origina-se de um modo de vibração duplamente degenerado (iTO e iLO), localizado no ponto  $\Gamma$  da primeira zona de Brillouin. Trata-se de um processo Raman de primeira ordem (ver Figura 13), envolvendo um fônon com simetria  $E_{2g}$ , ativo no espalhamento Raman devido à conservação de momento na zona central do espaço recíproco (Malard *et al.*, 2009).

A banda 2D, surge de um processo de espalhamento Raman de segunda ordem, sem necessidade de defeitos estruturais. Este processo envolve dois fônons iTO com vetores de onda opostos, localizados próximos aos pontos de alta simetria  $K$  e  $K'$ . A origem da banda 2D está atrelada ao mecanismo conhecido como dupla ressonância (*double resonance*), no qual um elétron é excitado por um fóton, espalha-se inelasticamente via emissão de um fônon iTO, sofre uma nova dispersão (por outro fônon iTO de vetor oposto) e, em seguida, recombina-se com um buraco. Esse mecanismo conecta estados eletrônicos ao redor dos pontos  $K$  e  $K'$  (ver Figura 13), sendo, assim, classificado como um processo de ressonância intervalle (*intervalley*) (Malard *et al.*, 2009; Thomsen; Reich, 2000).

Figura 13 – Da esquerda para a direita: Processo de primeira ordem da banda G e processos de dupla e tripla ressonância para a banda 2D ( $G'$ ).



Fonte: Adaptado de (Malard *et al.*, 2009)

Além do mecanismo de ressonância dupla, a formação da banda 2D (assim como da banda D) também pode envolver um processo denominado ressonância tripla (ver Figura 12). Nesse cenário, não apenas o elétron pode ser espalhado inelasticamente por um fônon com vetor de onda  $-q$ , mas também o buraco gerado pode ser espalhado por um fônon com vetor  $+q$ . Como resultado, tanto o elétron quanto o buraco permanecem em estados eletrônicos reais e ressonantes ao longo de todo o processo de excitação e recombinação.

A recombinação final ocorre em um ponto simétrico da zona de Brillouin, por exemplo, em  $K'$ , envolvendo elétrons e buracos que satisfazem as condições de ressonância. É justamente essa coincidência tripla de condições ressonantes — excitação, espalhamento e recombinação — que explica a maior intensidade observada da banda 2D em comparação à banda G em amostras de monocamada de grafeno (Malard *et al.*, 2009) (ver Figura 13).

A banda D é resultado de um processo de ressonância dupla. Nesse processo, um dos eventos de espalhamento é elástico, no qual o elétron conserva sua energia, e mediado por um defeito ou borda da estrutura. Essa interação com o defeito é necessária para a conservação do momento cristalino durante o processo. No presente trabalho, entretanto, esse modo não será objeto de estudo, uma vez que sua ausência, evidenciada na Figura 12, indica alta ordem estrutural e elevado grau de cristalinidade da amostra analisada.

### 2.2.3 Espectroscopia Raman em MATBG

#### 2.2.3.1 Fônons Localizados

A presença de padrões de moiré em TBG com baixos ângulos de torção, dá origem a fenômenos localizados associados a reconstruções eletrônicas, vibracionais e morfológicas do sistema (Gadelha *et al.*, 2021a; Lamparski *et al.*, 2020). Estudos teóricos (Lamparski *et al.*, 2020) demonstraram que a relaxação estrutural em TBG sob baixos ângulos leva ao surgimento de bandas laterais fonônicas em torno de pontos de alta simetria da zona de Brillouin, como o ponto  $\Gamma$ . Tais efeitos manifestam-se especialmente em sistemas com forte reconstrução atômica, os quais apresentam modulações periódicas de deformação associadas à formação de regiões solitônicas (SPs) (Gadelha *et al.*, 2021a; Lamparski *et al.*, 2020).

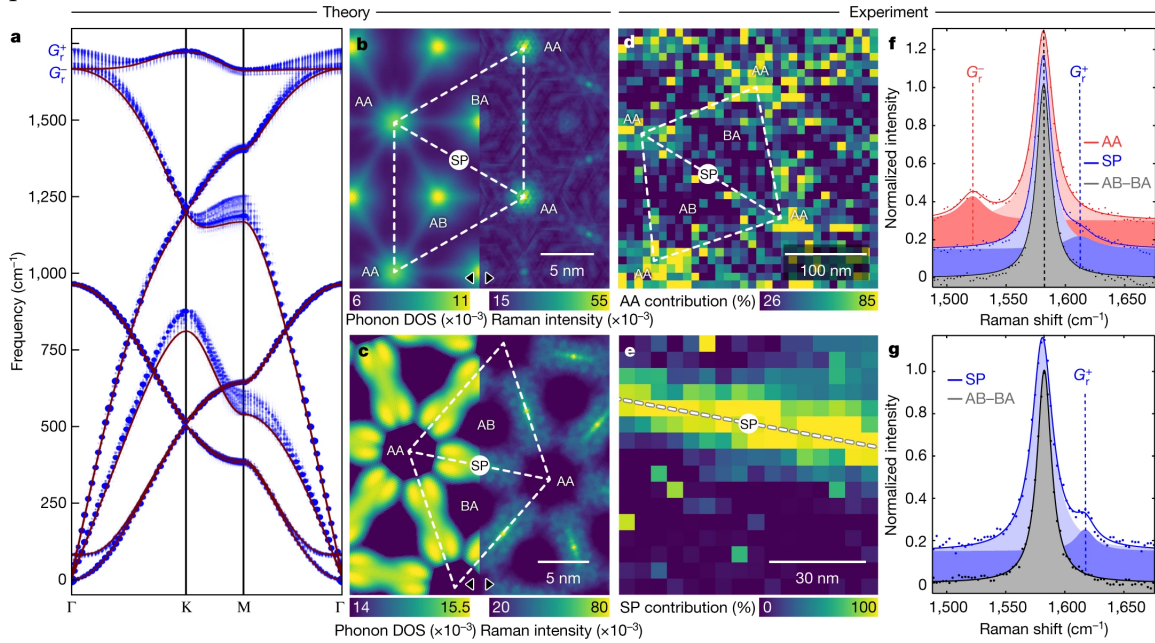
Nesse contexto, a interação entre os fônons e a rede de moiré foi modelada como um potencial periódico imposto pelos solitons estruturais, assumindo a forma (Lamparski *et al.*, 2020):

$$V_{\text{sol}}(x_n) = \sum_t \tilde{V}_t e^{itQx_n}, \quad (2.15)$$

em que  $x_n$  representa a posição do  $n$ -ésimo átomo,  $Q$  é o vetor de onda associado à super-

rede de moiré e  $\tilde{V}_t$  são os coeficientes de Fourier que definem a intensidade dos harmônicos do potencial. Esse potencial modula a equação de movimento dos átomos, promovendo o acoplamento entre os modos vibracionais e a rede de solitons SP.

Figura 14 – (a) Dispersão teórica de fônons para a bicamada de grafeno com empilhamento AB (vermelho) e para o TBG (azul), obtida a partir do desdobramento das bandas fonônicas da super-rede na zona de Brillouin do grafeno. A degenerescência no ponto  $\Gamma$  entre os modos de baixa frequência é levantada por interações elétron-fônon, não incluídas nos cálculos. (b-c) Distribuições espaciais teóricas da densidade de estados fonônica (à esquerda) e da intensidade Raman (à direita), para os modos ópticos de menor (b) e maior frequência (c) no ponto  $\Gamma$ . (d-e) Mapeamentos hiperespectrais experimentais dos espectros Raman nas regiões AA (d) e SP (e), com pesos espectrais definidos conforme Figuras (f-g). (f-g) Espectros representativos da banda G nas regiões AA, SP e AB/BA, extraídos dos mapas de (d) e (e), com indicação dos picos satélites  $G_r^+$  e  $G_r^-$  observados experimentalmente.



Fonte: (Gadelha *et al.*, 2021a)

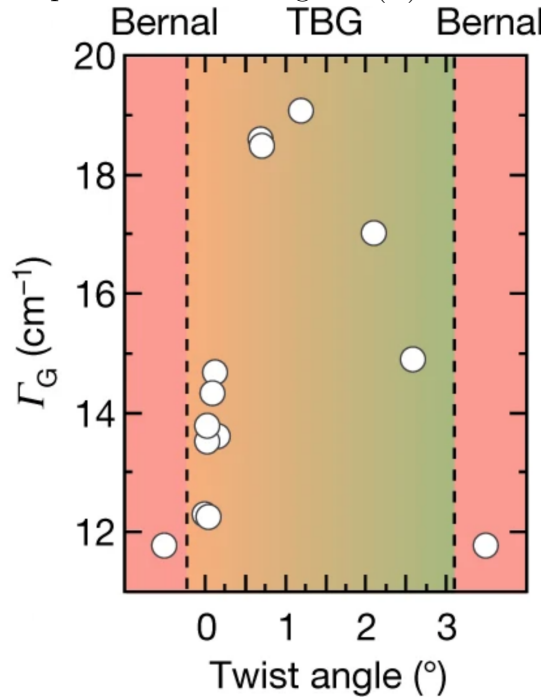
O mecanismo responsável pela observação de dois picos distintos na banda G — denominados  $G_r^+$  e  $G_r^-$  (Gadelha *et al.*, 2021a)(ver Figura 14(a)) — pode ser descrito fenomenologicamente por (Lamparski *et al.*, 2020):

$$\omega_G^\pm = \omega_G^0 \pm \Delta\omega, \quad (2.16)$$

onde  $\omega_G^0$  é a frequência da banda G na monocamada de grafeno e  $\Delta\omega$  representa o desdobramento induzido pela rede de sólitons, cujo valor típico varia entre 10 e 30 cm<sup>-1</sup> para ângulos próximos ao ângulo mágico (Lamparski *et al.*, 2020). Com isso, foi possível,

por meio de espectroscopia Raman aprimorada por ponta (TERS, do inglês *Tip-Enhanced Raman Spectroscopy*), observar diretamente modos fonônicos localizados no TBG (Gadelha *et al.*, 2021a). Na Figura 14(a), é apresentada a dispersão teórica de fônons para a bicamada de grafeno (linhas vermelhas) e para a TBG (linhas azuis), obtida a partir do desdobramento das bandas fonônicas da super-rede na zona de Brillouin do grafeno. A partir da quebra de degenerescência dos modos iTO e iLO no ponto  $\Gamma$ , foram identificados os modos  $G_r^+$  e  $G_r^-$  (ver Figura 14(f-g)), que possibilitam analisar a densidade de estados fonônica local projetada em regiões específicas da rede moiré, como os domínios AA, AB/BA e as regiões de ponto de sela (SP), conforme mostrado teoricamente nas Figuras 14(b-c), que apresentam, respectivamente, as distribuições espaciais previstas da DOS (à esquerda) e da intensidade Raman (à direita), para os modos de menor e maior frequência no ponto  $\Gamma$  (Gadelha *et al.*, 2021a). Já as Figuras 14(d-e) exibem os mapas hiperespectrais experimentais medidos nas regiões AA e SP, nos quais é possível identificar os modos  $G_r^+$  e  $G_r^-$ . Esses picos satélites, observados acima e abaixo da banda G (Figuras 14(f-g)), confirmam o confinamento espacial desses modos (Gadelha *et al.*, 2021a).

Figura 15 –  $\Gamma_G$  da banda G para diferentes ângulos ( $\theta$ ).



Fonte: (Gadelha *et al.*, 2021a)

No contexto de caracterizações por micro-Raman, verifica-se experimentalmente que largura de linha da banda G,  $\Gamma_G$ , aumenta com a diminuição do ângulo de torção,

atingindo um valor máximo próximo ao ângulo mágico ( $\theta \approx 1,1^\circ$ ). Abaixo desse ponto,  $\Gamma_G$  decresce gradualmente, aproximando-se do valor característico do empilhamento Bernal ( $\Gamma_G \approx 12 \text{ cm}^{-1}$ ) no limite  $\theta \rightarrow 0$ . Esse comportamento está diretamente relacionado à reconstrução estrutural que ocorre para  $\theta < 1,2^\circ$ , na qual a razão entre as áreas das regiões de empilhamento AA/SP e AB/BA diminui progressivamente (Gadelha *et al.*, 2021a; Kazmierczak *et al.*, 2021) (ver Figura 15) .

O valor máximo de  $\Gamma_G$  observado próximo ao ângulo mágico coincide com um aumento acentuado no acoplamento elétron-fônon (Gadelha *et al.*, 2021a). Esse pico pode indicar que fônons contribuíam ativamente nos fenômenos de forte correlação eletrônica observados nesse regime, incluindo a supercondutividade não convencional reportada em TBG (Cao *et al.*, 2018b).

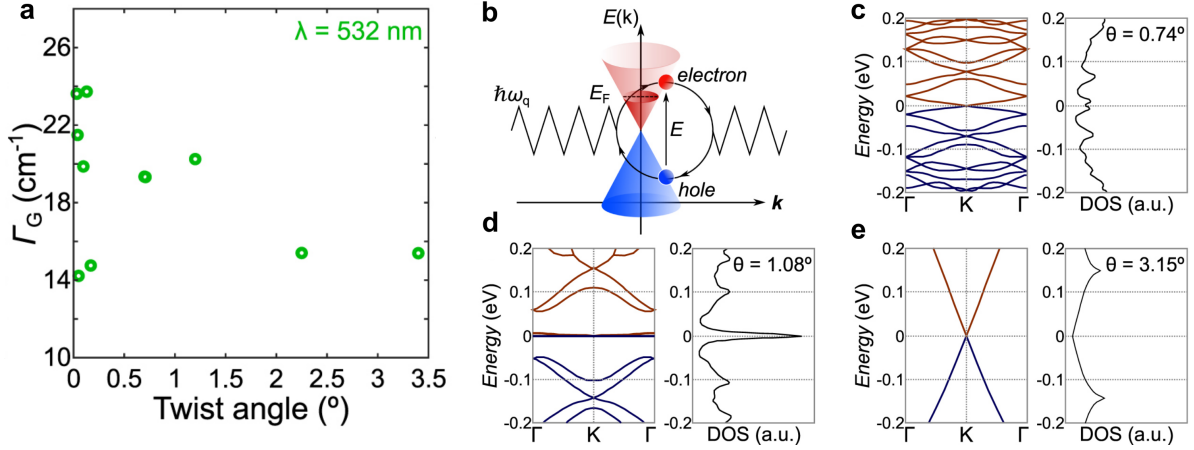
### 2.2.3.2 Caracterização de MATBG via $\Gamma_G$

A banda G apresenta um alargamento da meia altura ( $\Gamma > 19 \text{ cm}^{-1}$  (Gadelha *et al.*, 2021a)) em baixos ângulos, atingindo seu valor máximo em sistemas de MATBG (Barbosa *et al.*, 2022; Ribeiro *et al.*, 2015), como pode ser visto na Figura 16(a), justificado pela interação elétron-fônon (Mafra *et al.*, 2009; Hasdeo *et al.*, 2016; Das *et al.*, 2009; Piscanec *et al.*, 2004). Vale ressaltar que o valor mínimo reportado era da ordem de  $19 \text{ cm}^{-1}$  (Gadelha *et al.*, 2021a), mas observamos em nosso trabalho larguras da banda G ( $\Gamma_G$ ) próximas de  $30 \text{ cm}^{-1}$ , resultado que sugere também avanço na qualidade de fabricação das amostras. Nesse processo, o fônon incidente com energia  $E$  e frequência inicial  $\omega_q$  excita um par elétron-buraco, gerando uma recombinação acompanhada da emissão de um fônon com energia  $E_F$  (Barbosa *et al.*, 2022) (ver Figura 16(b)).

Segundo (Barbosa *et al.*, 2022), o entendimento do aumento de  $\Gamma_G$ , está relacionada a diminuição do tempo de vida do fônon, esse efeito é maximizado quando a energia de Fermi coincide com a energia na qual não há excesso de elétron ou buracos, ou seja, que a densidade de carga total é zero, aumentando a probabilidade de interação elétron-fônon (Barbosa *et al.*, 2022; Mafra *et al.*, 2009; Hasdeo *et al.*, 2016; Das *et al.*, 2009; Piscanec *et al.*, 2004).

Nas Figuras 16(c)-16(e), são mostradas as estruturas de bandas e a densidade de estados (DOS) para  $\theta$  em três ângulos distintos. Em particular, para  $\theta = \theta_M$  em (d), observa-se uma banda plana com energia próxima de zero, fazendo com que a DOS

Figura 16 – (a)  $\Gamma_G$  da banda G para diferentes ângulos ( $\theta$ ). (b) Esquemas das interações elétron-fônon no processo de anomalia de Kohn no grafeno. Estrutura de bandas e densidade de estados (DOS) de amostras de TBG calculadas por meio de uma abordagem *tight-binding* para (c)  $\theta = 0.74^\circ$ , (d)  $\theta = 1.08^\circ$ , e (e)  $\theta = 3.15^\circ$  (Barbosa *et al.*, 2022).



Fonte: adaptado de (Barbosa *et al.*, 2022).

aumente significativamente. Dessa maneira, é possível compreender qualitativamente o aumento de  $\Gamma_G$  nas proximidades do ângulo mágico (Barbosa *et al.*, 2022; Gadelha *et al.*, 2021a).

### 2.2.3.3 Banda 2D de MATBG e Deconvolução Espectral

Sabemos que o TBG possui três distintas regiões: AB/BA, também conhecidas como regiões de Bernal; AA, regiões de alta energia; e SP, sólitons de deformação. (Barbosa *et al.*, 2022), perceberam que regiões AB/BA possuem um espectro da banda 2D característico quando medido por TERS, assim como as regiões SP/AA, que também apresentam um espectro característico 2D, nas diferentes das regiões AB/BA, como já havia sido mostrado por (Gadelha *et al.*, 2021a). Dessa maneira, é possível elaborar um modelo com o qual se possa entender a banda 2D no micro-Raman como uma contribuição das regiões AB/BA e SP/AA.

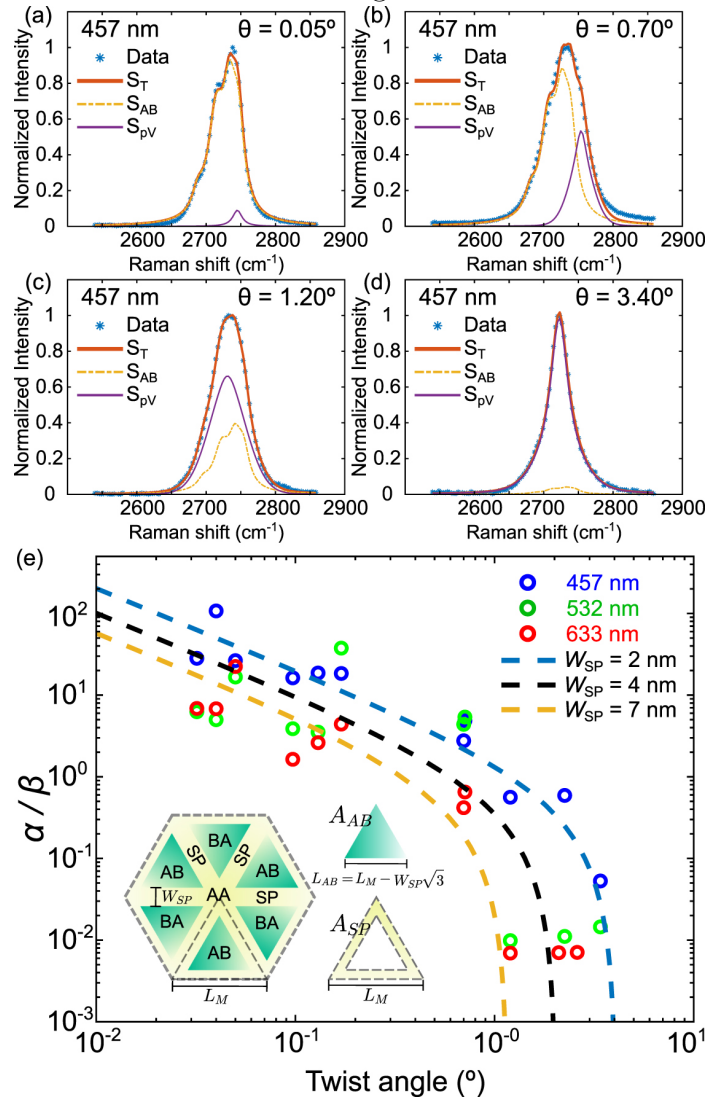
No trabalho de (Barbosa *et al.*, 2022), foi usado o perfil da banda 2D em regiões AB/BA no TERS como parâmetro fixo ( $S_{AB}$ ) e uma pseudo-Voigt livre ( $S_{pv}$ ). Essa pseudo-Voigt foi usada como uma aproximação variável para analisar a emissão das regiões AA/SP. Dessa maneira, (Barbosa *et al.*, 2022) mostrou que o espectro total ( $S_T$ ) da banda 2D pode ser dado por:

$$S_T = \alpha S_{AB} + \beta S_{pv}, \quad (2.17)$$



onde  $\alpha$  e  $\beta$  são parâmetros relativos que calculam a contribuição de  $S_{AB}$  e  $S_{pV}$ . Para uma amostra bicamada Bernal,  $\alpha \rightarrow 1$  e  $\beta \rightarrow 0$ , pois as contribuições de SP/AA não são significativas (Kazmierczak *et al.*, 2021), como pode ser observado na Figura 17(a). Ao mesmo tempo, é observado o aumento da contribuição de  $S_{pV}$  nas Figuras 17(b-d). Na Figura 17(d), constata-se que o sistema está próximo do limite  $\alpha \approx 0$  e  $\beta \approx 1$ , o que é esperado, já que a reconstrução deixa de existir acima de um limite  $\theta_M$  (ângulo mágico) (Yoo *et al.*, 2019).

Figura 17 – (a–d) Espectros das bandas 2D de amostras com diferentes ângulos de torção, medidos com um comprimento de onda de laser azul (457 nm). (e) Razão  $\frac{\alpha}{\beta}$  em função do ângulo de torção da amostra, apresentada em escala log-log; as linhas tracejadas indicam os pontos de ajuste dos dados com o modelo geométrico.



Fonte: (Barbosa *et al.*, 2022)

Nesse modelo, a área correspondente ao empilhamento Bernal ( $A_{AB/BA}$ ) foi

relacionada à área total das regiões de mais alta energia e solitônicas ( $A_{SP/AA}$ ), agrupadas em um único termo. A razão  $\alpha/\beta$  foi relacionada com  $A_{AB}/A_{SP/AA}$ , podendo ser expressa em termos da largura do sóliton ( $W_{SP/AA}$ ). Assim, chegou-se à equação:

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{A_{AB}}{A_{SP/AA}} = \frac{\frac{a_G}{4 \sin(\theta/2)} - W_{SP/AA} \sqrt{3} + \frac{3W_{SP/AA}}{2 \sin(\theta/2)}}{\frac{a_G}{W_{SP/AA} \sqrt{3} - \frac{3W_{SP/AA}}{2 \sin(\theta/2)}}}, \quad (2.18)$$

onde  $\theta$  é o ângulo de giro e  $a_G$  a constante de rede cristalina do grafeno. Essa equação possui  $W_{SP/AA}$  como um parâmetro livre de ajuste (ver Figura 17(e), em escala log-log, para diferentes linhas de laser.

Esse método descrito é a base para o algoritmo desenvolvido por (Barbosa *et al.*, 2022) e que é empregado na aplicação desse algoritmo em mapas espectrais.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 SISTEMA DE TRANSFERÊNCIA DE MATERIAIS 2D

A fabricação de heteroestruturas de van der Waals, em especial os materiais de moiré que são o foco deste trabalho, exige a manipulação de amostras com precisão micrométrica. Dessa forma, é indispensável um sistema dedicado que permita mapear, manipular e transferir esses materiais de forma controlada. O Departamento de Física da UFC dispõe de um aparato de micromanipulação, que foi utilizado para a fabricação da amostra aqui estudada. Neste trabalho, foi adotada a combinação de três métodos de transferência — tear-and-stack (Gadelha *et al.*, 2021b), pick-up (Pizzocchero *et al.*, 2016) e microestampa polimérica (Wakafuji *et al.*, 2020) — devido à precisão no controle do ângulo de giro, à capacidade de produzir interfaces limpas (Yoon *et al.*, 2022) e à garantia de uma transferência a seco, características essenciais para o estudo dos fenômenos de moiré.

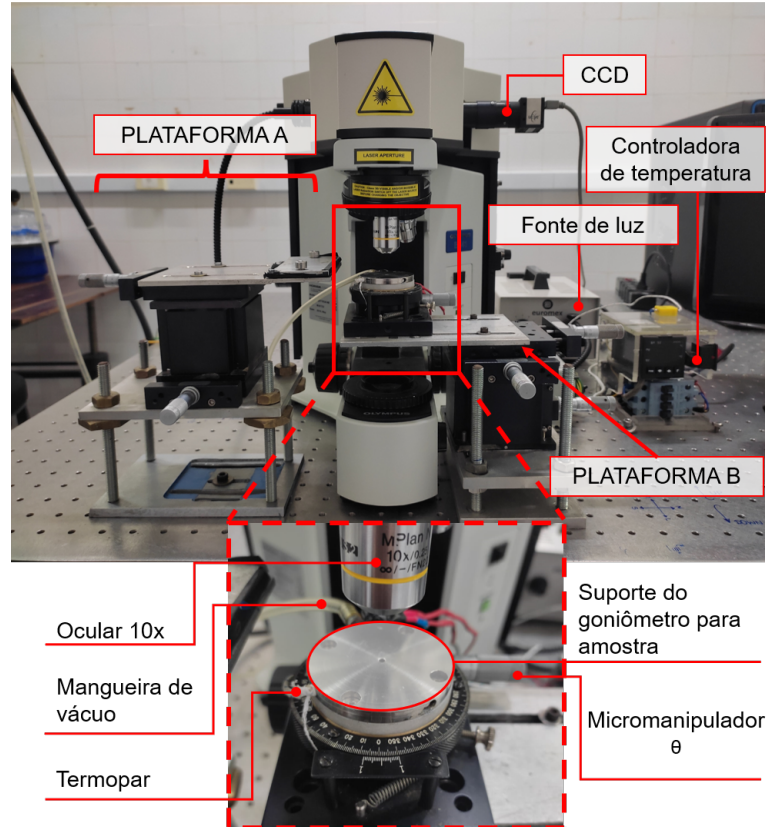
##### 3.1.1 Descrição do Aparato de Micromanipulação

A Figura 18 mostra uma imagem do sistema de transferência de materiais 2D utilizado neste trabalho. O aparato é construído em torno de um microscópio óptico Olympus BX41, que serve como estrutura central e ferramenta óptica. O sistema é composto por duas estruturas principais de micromanipulação, denominadas Plataforma A e Plataforma B.

A Plataforma A, posicionada acima do estágio onde se encontra a amostra, é equipada com um conjunto de micromanipuladores XYZ e um suporte para lâmina de vidro. Nessa lâmina, é fixada a microestampa — uma ponta de polímero (PDMS/PVC) que atua como ferramenta de transferência (“vara de pesca”), permitindo a “pesca” e depositar os flocos 2D com alta precisão.

A Plataforma B abriga o estágio principal da amostra. Ela é equipada com micromanipuladores XYZ para o posicionamento fino do substrato. O elemento central desta plataforma é um goniômetro de alta precisão ( $\theta$ ), que permite a rotação do substrato com controle angular para a fabricação das amostras rotacionadas. O suporte da amostra possui uma perfuração central conectada a uma bomba de vácuo através de uma mangueira, garantindo assim a fixação firme do substrato durante a manipulação.

Figura 18 – Imagem do sistema de transferência de materiais 2D. O aparato é composto pelas Plataformas A e B, montadas em um microscópio óptico. O detalhe inferior exhibe o estágio da amostra na Plataforma B, destacando o goniômetro para rotação angular precisa (micromanipulador  $\theta$ ), o suporte da amostra com conexão para a mangueira de vácuo e o termopar para monitoramento da temperatura.



Fonte: elaborado pelo autor.

O controle térmico do processo é realizado por uma controladora de temperatura externa, que utiliza um termopar como elemento de aquecimento sob o suporte da amostra. A temperatura é monitorada em tempo real por um segundo termopar, posicionado próximo ao substrato, como indicado no detalhe da Figura 18. O sistema de visualização conta com uma fonte de luz e uma câmera CCD para aquisição de imagens microscópicas.

### 3.1.2 Protocolo de Operação e Transferência

O processo de fabricação de uma heteroestrutura rotacionada, que será detalhada na próxima seção, utiliza as capacidades de ambas as plataformas. De forma resumida, um substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  contendo uma amostra de grafeno previamente esfoliado é posicionado e fixado por vácuo sobre o goniômetro da Plataforma B. A microestampa, presa à Plataforma A, é então utilizada para realizar o método *tear-and-stack* adaptado (Gadelha *et al.*, 2021b), no qual a camada de grafeno é parcialmente separada, rotacionada

e empilhada com alta precisão.

O controle de temperatura durante este processo é uma etapa essencial. O aquecimento do substrato, geralmente em uma faixa de 50 °C a 150 °C, é crucial, pois modula as propriedades viscoelásticas do polímero da estampa (PDMS/PVC)(Wakafuji *et al.*, 2020). Essa mudança de temperatura altera as forças de adesão relativas dos polímeros, da amostra de grafeno e do substrato, permitindo modular a aderência de forma controlada para “pescar” (*pick-up*) e empilhar as camadas com precisão e com o mínimo de resíduos. A combinação de manipulação XYZ, rotação angular e controle térmico torna esta plataforma um recurso essencial na fabricação de materiais de moiré de alta qualidade.

## 3.2 FABRICAÇÃO DE AMOSTRAS 2D ROTACIONADAS

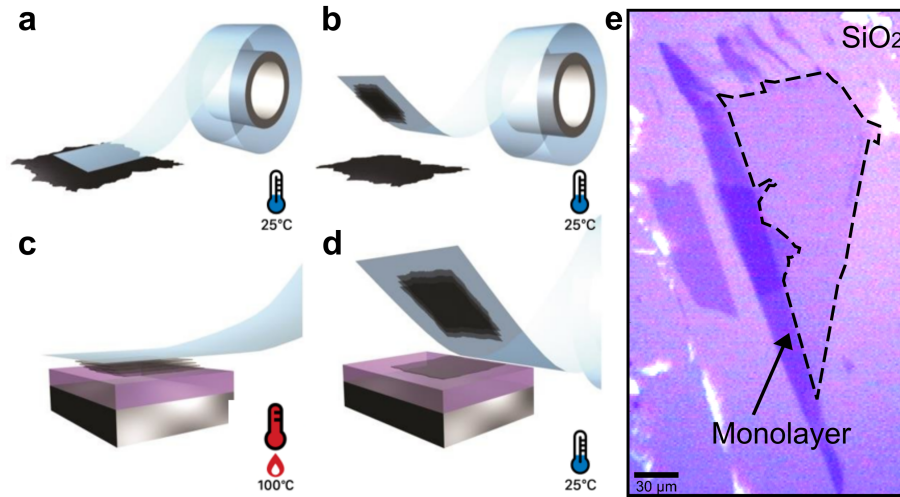
### 3.2.1 *Preparação de Grafeno por Esfoliação Mecânica*

Para a obtenção de monocamadas dos materiais bidimensionais, foi empregado o método de esfoliação micromecânica (Geim; Novoselov, 2007; Soler, 2014), conforme ilustrado nas Figuras 19(a)-(b). Nessa etapa, para o grafeno, usamos pequenos cristais de grafite e uma *scotch tape*; depositamos o pequeno cristal em um pedaço de fita e esfoliamos de 20 a 35 vezes, a depender do tamanho do cristal.

Enquanto a esfoliação na fita é realizada, o substrato de SiO<sub>2</sub>/Si é mantido a 500 °C em uma *hot plate*, e uma segunda chapa é aquecida a 100 °C. O aquecimento inicial a 500 °C é um passo de limpeza fundamental para remover adsorbatos como moléculas de água, otimizando a adesão do grafeno à superfície hidrofílica do SiO<sub>2</sub> (Purdie *et al.*, 2018). Após ser retirado da chapa de 500 °C, aguarda-se um tempo de resfriamento de 20 segundos antes de pressionar a fita com grafite sobre o substrato (ver Figura 19(c)). Em seguida, o conjunto é transferido para a segunda *hot plate* a 100 °C por 4 minutos. Este segundo aquecimento é crucial, pois enfraquece a aderência do adesivo da fita e, ao mesmo tempo, fortalece a interação de van der Waals entre os flocos de grafeno e o substrato, maximizando a probabilidade de deposição de camadas finas (Langston; Jr, 2021). Após esse período, a fita adesiva é cuidadosamente removida (ver Figura 19(d)). Dessa maneira, é possível obter grafeno de boa qualidade e flocos com tamanhos que podem ultrapassar 100  $\mu\text{m}$ , como pode ser visto na Figura 19(e). Esses substratos de SiO<sub>2</sub>/Si são então mapeados em um microscópio óptico, que também está acoplado ao

sistema de transferência de materiais 2D, como é apresentado na Figura 18.

Figura 19 – Etapas da esfoliação micromecânica. (a-b) Esfoliação repetida do cristal de grafite na fita adesiva. (c) Prensagem da fita sobre o substrato de Si/SiO<sub>2</sub> aquecido. (d) Remoção lenta da fita. (e) amostra de grafeno esfoliado em substrato de SiO<sub>2</sub>.



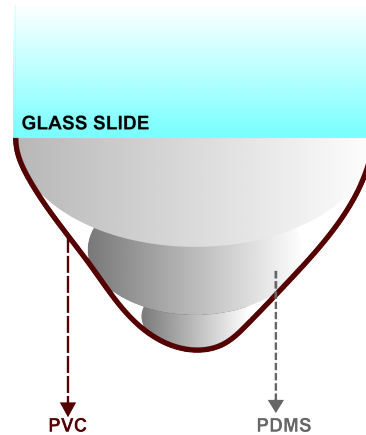
Fonte: (a-d) adaptada de (Soler, 2014). (e) Autor.

### 3.2.2 Fabricação Materiais de Moiré via Tear-and-Stack Adaptado

Para a fabricação das amostras rotacionadas, foi empregada uma metodologia a seco que adapta e combina três técnicas: *pick-up* (Pizzocchero *et al.*, 2016), *tear-and-stack* (Gadelha *et al.*, 2021b) e o uso de uma microestampa polimérica (Wakafuji *et al.*, 2020). Diferentemente de métodos mais tradicionais que utilizam um filme contínuo de polímeros como o policarbonato (PC) ou o polipropileno carbonato (PPC) (Gadelha *et al.*, 2021b; Pizzocchero *et al.*, 2016), nossa abordagem se baseia na microestampa de PDMS revestida com policloreto de vinila (PVC) (Wakafuji *et al.*, 2020) (ver Figura 20). O elemento fundamental desta técnica é o uso de um polímero termoplástico (PVC) cuja adesão pode ser ativamente controlada pela temperatura, permitindo operações de micromanipulação com alta precisão e interfaces limpas (Wakafuji *et al.*, 2020).

O processo, realizado na plataforma de micromanipulação, inicia-se com o corte e coleta de metade do floco de grafeno (ver Figuras 21(a-d)). Para esta etapa de “rasgo” (*tear*), a microestampa de PVC é utilizada a 70 °C. Esta temperatura é estrategicamente escolhida por estar abaixo da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PVC ( $\approx 90$  °C), regime no qual o polímero exibe adesão máxima, garantindo a captura do floco (Wakafuji *et al.*, 2020). Com metade do floco suspensa, a camada restante no substrato é girada

Figura 20 – Microdomo polímero. Gotas de PDMS revestidas por PVC para uso em “pesca” de transferência de materiais bidimensionais, como no caso aqui do grafeno e do h-BN.



Fonte: Elaborado pelo autor.

com o goniômetro até o ângulo desejado (Figura 21(e)). Em seguida, as duas metades são empilhadas (*stack*) (Figuras 21(f-g)). A transferência final para um novo substrato é realizada a uma temperatura elevada, de 140 °C. O aquecimento nesta etapa final tem como objetivo enfraquecer a adesão do PVC (operando agora acima de sua  $T_g$ ), facilitando a liberação (*release*) do material 2D e garantindo uma transferência a seco com o mínimo de resíduos (Wakafuji *et al.*, 2020).

O método descrito acima faz parte também do processo *pick-up* (Pizzocchero *et al.*, 2016), que permite a integração de empilhamentos 2D verticais com diferentes funcionalidades. A encapsulação com h-BN, realizada de forma análoga, torna a heteroestrutura resistente às condições ambientes, assim como à presença de gases atmosféricos, oxidação e degradação (Pace *et al.*, 2021; Dean *et al.*, 2010; Han *et al.*, 2019). Na subseção seguinte será detalhado a fabricação para amostra de estudo deste trabalho.

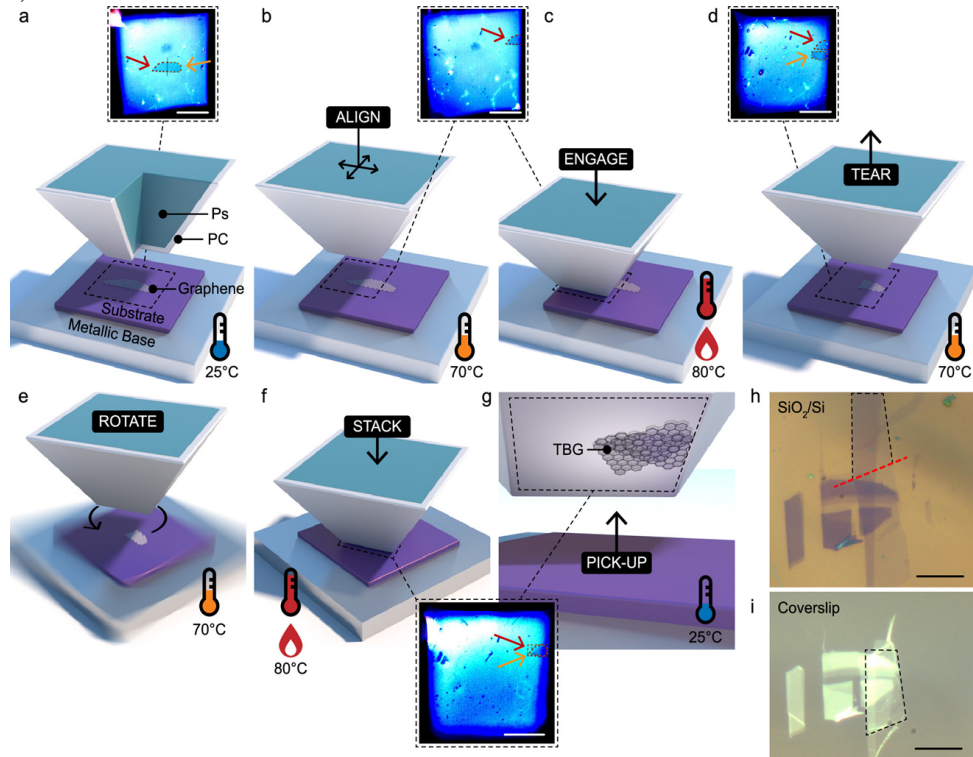
### 3.2.3 Preparação da amostra de TBG (R2-D2)

A amostra de TBG estudada neste trabalho recebeu o codinome R2-D2. Sua preparação foi realizada no laboratório de *Materials 2D* do Departamento de Física da UFC, com o apoio ativo do Dr. Andreij de Carvalho Gadelha.

Anteriormente a essa etapa, foram preparadas amostras de grafeno pelo método descrito na subseção 3.2.1. Dentre essas, foi selecionado um floco de grafeno com área relativamente grande, adequado à aplicação do método *tear-and-stack* adaptado (Seção 3.2.2).



Figura 21 – Esquema do processo de fabricação *tear-and-steck*: (a-d) corte do floco via aquecimento e manipulação; (e) rotação da camada no substrato; (f-g) alinhamento e empilhamento das metades; (h-i) transferência final para lamínula de vidro (Gadelha *et al.*, 2021b).



Fonte: (Gadelha *et al.*, 2021b).

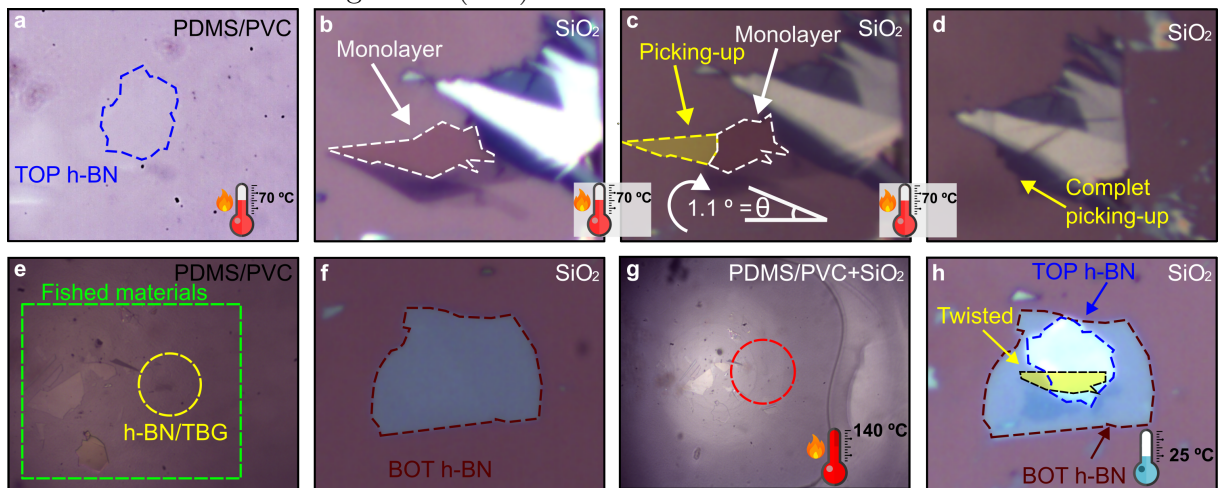
No dia da montagem da heteroestrutura, também foi esfoliado e preparado flocos de h-BN. Para isso, utilizou-se uma *blue tape*, sobre a qual foi depositado o cristal de h-BN fornecido pelos pesquisadores Kenji Watanabe e Takashi Taniguchi, do *National Institute for Materials Science, Ibaraki, Japan*. O h-BN foi transferido para um substrato de SiO<sub>2</sub> previamente limpo com fluxo de N<sub>2</sub>. Em seguida, o substrato com a fita foi colocado em uma *hot plate* a 90 °C por 2 min. Após esse período, a fita foi cuidadosamente removida, e o substrato retornado à *hot plate* a 500 °C por 30 min, etapa necessária para a remoção de resíduos de *blue tape* e outras impurezas.

Na Figura 22, são ilustradas as etapas do processo de montagem da amostra R2-D2. Iniciamos em (a) com uma fina camada de h-BN selecionada e “pescada” com o microdomo de PDMS/PVC aquecido a 70 °C, sendo esta designada como *TOP h-BN*. Em seguida (b), uma monocamada de grafeno foi identificada sobre um substrato de SiO<sub>2</sub> previamente. Com o h-BN já presente na “vara de pesca” e agora aquecendo-se o substrato de SiO<sub>2</sub> com o grafeno a 70 °C, realizamos a “pesca” (*picking-up*), conforme mostrado na Figura (c). Na sequência, giramos o goniômetro, que está sob o substrato de



SiO<sub>2</sub>, em 1,1 °; na sequência, ainda a 70 °C, realizamos a “pesca” da segunda parte do grafeno (*complete picking-up*), e assim, em (d), removemos completamente a monocamada desejada do substrato. Em (e), temos uma imagem do microdomo com todos os materiais pescados (*fished materials*) destacados em verde, e, em amarelo, a região de interesse, onde se encontra a estrutura h-BN/TBG. Em (f), um novo floco de h-BN é exibido sobre outro substrato de SiO<sub>2</sub> — diferente daquele utilizado na remoção do grafeno. Agora, em (g), aumentamos a temperatura do sistema para 140 °C e depositamos a estrutura h-BN/TBG (transferência) sobre este novo h-BN, de modo a formar a heteroestrutura encapsulada (h-BN/TBG/h-BN), com alta precisão. Por fim, retiramos lentamente a “vara de pesca” e, em (h), obtemos a TBG encapsulada.

Figura 22 – Etapas de preparação da amostra de TBG R2-D2. (a) Imagem do microdomo contendo o floco de h-BN superior (*top h-BN*) já coletado. Em seguida, o procedimento de *tear-and-stack* com o grafeno (b–h).



Fonte: Elaborado pelo autor.

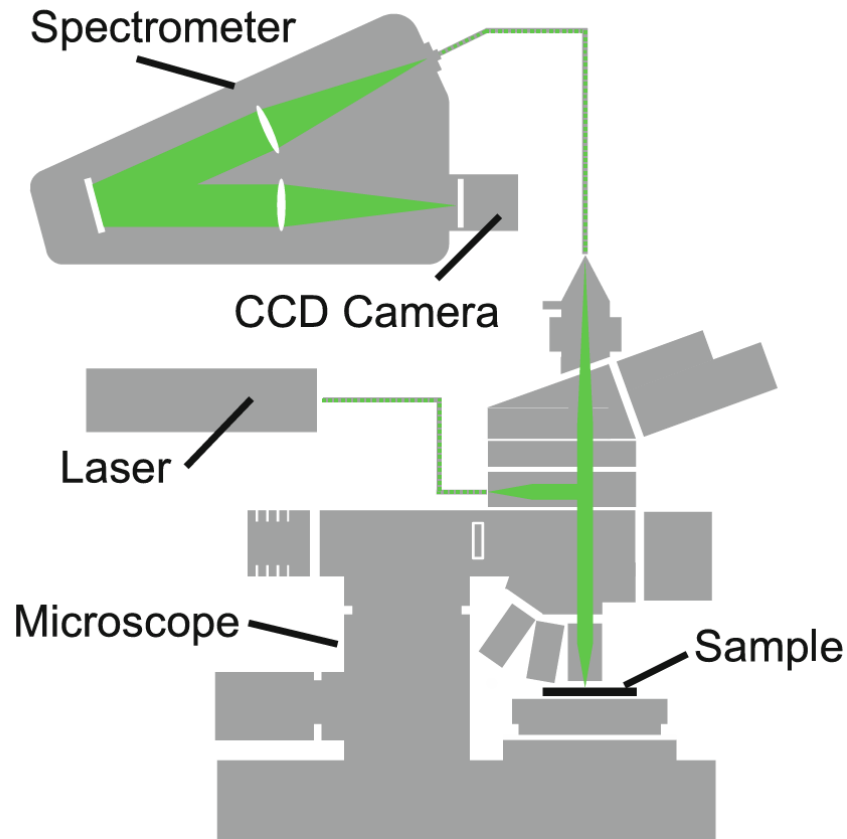
### 3.3 APARATO EXPERIMENTAL

#### 3.3.1 Sistema WITec Alpha300

O sistema utilizado para a caracterização espectroscópica das amostras foi o WITec Alpha300 (ver Figura 23), este equipamento avançado integra um microscópio Raman confocal com lasers externos acoplados por fibras ópticas de diferentes aberturas (25 μm, 50 μm e 100 μm). O sistema é equipado com estágios piezoelétricos XYZ de alta precisão, com sensibilidade nanométrica, ideais para o mapeamento sensível de materiais

bidimensionais.

Figura 23 – Esquema simplificado do princípio de funcionamento do sistema de espectroscopia Raman confocal WITec Alpha300. Um feixe de *laser* externo é acoplado ao microscópio e focado sobre a amostra por uma objetiva de alta magnificação. A luz espalhada pela amostra (sinal Raman) é coletada pela mesma objetiva e direcionada para o espectrômetro. No espectrômetro, a luz é dispersada por uma rede de difração e seu espectro é registrado por um detector CCD de alta sensibilidade. O design confocal do sistema garante alta resolução espacial ao rejeitar a luz vinda de planos fora do foco.



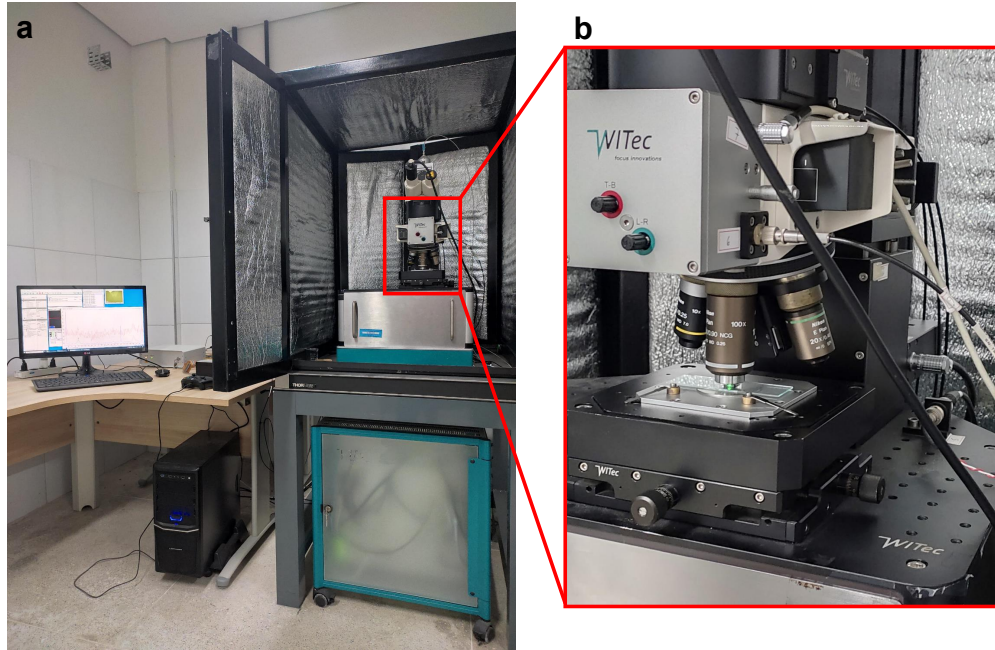
Fonte: (Hollricher, 2018).

O equipamento conta com uma excelente combinação de filtros ópticos e objetivas de alta qualidade (Nikon), que, em conjunto com um detector CCD de alta performance, proporcionam altíssima resolução espacial e espectral, limitada apenas pelo limite de difração da luz (Dieing *et al.*, 2011). Além disso, o equipamento possui controle intuitivo via *joystick* e um *software* robusto (*Witec Project*) que facilita a aquisição e análise de dados. Para garantir estabilidade durante as medições, o Alpha300 está montado sobre uma mesa com isolamento ativo de vibrações como pode ser visto na Figura 24.

O sistema Witec da UFC, dispõe de diferentes linhas de laser, incluindo 532 nm e 488 nm, com seus respectivos filtros ópticos dedicados. Ele também conta com duas

redes de difração intercambiáveis, uma de 600 linhas/mm e outra de 1800 linhas/mm, permitindo flexibilidade na escolha entre resolução e janela espectral.

Figura 24 – Imagem do Witec Alpha300 utilizado neste trabalho, localizado no Departamento de Física da UFC. (a) Visão geral do espectrômetro Raman Confocal WITec Alpha300, mostrando o microscópio em sua câmara de isolamento acústico e luminoso e a estação de controle. (b) Detalhe do coração do sistema, com destaque para o revólver de objetivas (e.g., 100x, 20x e 10x) e o estágio de amostra com movimentação XY de alta precisão.



Fonte: Elaborado Pelo Autor.

### 3.3.2 Parâmetros de Medição e Protocolo de Condicionamento Térmico

Neste trabalho, os experimentos Raman foram realizados utilizando os seguintes parâmetros: comprimento de onda de excitação de 532 nm, com potência ajustada em 1 mW na amostra; rede de difração com 600 linhas/mm (BLZ 500 nm); e abertura da fibra óptica de 50  $\mu\text{m}$ . Uma objetiva com aumento de 100x ( $\text{NA} = 0,9$ ) foi empregada para focalizar o feixe e coletar o sinal. O tempo de integração foi de 0,3 s. Para a aquisição dos mapas Raman, o sistema foi configurado para obter 90 pontos por linha e 45 linhas por mapa, cobrindo uma área de 30  $\mu\text{m}$  por 15  $\mu\text{m}$ .

Os processos de tratamento térmico (*annealing*) foram realizados em uma *hot plate*. Para cada ciclo, o aquecimento foi controlado manualmente, ajustando-se a temperatura do equipamento para seguir uma rampa de aquecimento de exatamente 10  $^{\circ}\text{C}$

por minuto, até que a temperatura alvo fosse atingida. Ao alcançar a temperatura desejada, a amostra permaneceu nessas condições por um período de 1 hora. Após esse tempo, a *hot plate* foi desligada, permitindo o resfriamento natural da amostra até a temperatura ambiente. Somente após a conclusão completa do ciclo térmico (aquecimento, permanência e resfriamento), a amostra foi reposicionada no sistema WITec para a aquisição de um novo mapa Raman na mesma região. Esse procedimento foi repetido sequencialmente para as temperaturas de 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C e 500 °C.

### 3.4 MÉTODO DE MASCARAMENTO BOOLEANO PARA ANÁLISES RAMAN

Nesta seção, será detalhado o método de filtragem de mapas Raman através de máscaras booleanas, construídas com base em parâmetros como intensidade, largura e posição dos picos espectrais. O processo foi realizado utilizando o software *Witec Project 5.0* (WP), que acompanha o sistema do *Witec Alpha300*.

#### 3.4.1 *Elaboração de Máscaras Booleanas*

##### 3.4.1.1 *Construção da Máscara Básica por Limiar de Intensidade*

O primeiro passo para isolar a área da amostra é a aplicação de uma máscara booleana básica. Para isso, foi utilizado um filtro de soma de intensidades no WP, centrado em uma banda de interesse. Para a medida inicial a 25 °C, por exemplo, o filtro foi ajustado com largura de 120  $\text{cm}^{-1}$  e posição central em 1591  $\text{cm}^{-1}$  para abranger a região da banda G. É importante notar que esses parâmetros, bem como a correção de fundo (*background*) do WP, são reajustados para cada mapa espectral correspondente a cada temperatura de tratamento, a fim de otimizar a extração do sinal.

Com o mapa de intensidade gerado, realiza-se a operação de limiarização (*thresholding*). Nesse processo, pixels com intensidade abaixo de um determinado limite pré-estabelecido (correspondentes ao substrato ou ruído) são definidos com valor lógico 0 (Vemis *et al.*, 1995). Já os pixels com intensidade superior a esse limite recebem o valor 1, gerando assim a matriz binária que constitui a máscara booleana. A representação visual deste processo é mostrada na Figura 25.

Por fim, a matriz binária resultante pode ser multiplicada pelo mapa espectral original, permitindo a obtenção de um mapa limpo, contendo apenas os espectros da

Figura 25 – Máscara booleana básica para a amostra de grafeno. Em azul, estão indicadas as regiões excluídas (valor 0), que não apresentaram sinal Raman significativo da banda G. Em vermelho, encontram-se as regiões consideradas como pertencentes à amostra (valor 1), incluindo áreas de monocamada, bicamada rotacionada ou multicamada.



Fonte: elaborado pelo autor.

região de interesse. Essa versão filtrada será utilizada nas análises subsequentes, conforme detalhado na Figura 29, na Seção 4.1.

#### 3.4.1.2 Construção de Máscaras Complexas para MATBG

Para a aplicação de máscaras em bicamadas, o processo se inicia utilizando como parâmetro a razão de intensidades entre as bandas 2D e G. Para isso, em cada banda aplicam-se dois filtros no software WP: um que seleciona regiões de intensidade máxima ( $x_1$ ) e outro de intensidade mínima ( $x_2$ ), tanto para a banda G quanto para a banda 2D. Nesta etapa, o *background* não é removido no WP, sendo assumido como zero. Isso ocorre porque, dessa forma, o software considera diretamente os pontos de menor e maior intensidade, sem aplicar correções — o que, neste caso, é exatamente o comportamento desejado. Em seguida, realiza-se a subtração entre os filtros ( $x_2 - x_1$ ) para isolar o sinal real da banda, e sobre este resultado aplica-se uma máscara booleana. Por exemplo, pode-se assumir que valores superiores a 100 unidades arbitrárias (a.u.) correspondem a regiões relevantes da amostra, considerando que a intensidade média do sinal gira em torno de 700 a.u. O mesmo procedimento é aplicado à banda 2D.

Com os mapas de intensidade reais da banda G ( $x_3$ ) e da banda 2D ( $x_4$ ) obtidos, calcula-se a razão  $x_4/x_3$ . Uma nova máscara booleana é então aplicada, selecionando apenas os pontos em que essa razão se aproxima de 1, valor típico de bicamadas de grafeno bem definidas e com baixo nível de dopagem (Malard *et al.*, 2009).

Para segmentar regiões com diferentes características estruturais, como aquelas próximas ao ângulo mágico, pode-se utilizar parâmetros espectrais previamente estabe-

lecidos na literatura. Um exemplo particularmente relevante é a largura de meia altura da banda G ( $\Gamma_G$ ): sabe-se que, nessas regiões, a forte interação elétron-fônon provoca um alargamento significativo da banda, fazendo com que ( $\Gamma_G$ ) exceda aproximadamente  $\approx 19 \text{ cm}^{-1}$ . Para ângulos menores, essa largura tende a ser consideravelmente inferior (Barbosa *et al.*, 2022).

Para identificar regiões de interesse, são construídas máscaras booleanas a partir de critérios espectrais inter-relacionados. Em um exemplo, a máscara *A* corresponde à razão 2D/G acima do limite inferior, exigindo que esse valor não seja excessivamente baixo (isto é, superior a 0,8), enquanto a máscara *B* assegura que essa razão também não ultrapasse o limite superior (inferior a 1,2). A largura da banda 2D funciona como um selo distintivo: a máscara *C* elimina valores inferiores a  $50 \text{ cm}^{-1}$ , e a máscara *F* seleciona a faixa ideal entre  $55\text{--}60 \text{ cm}^{-1}$ . Em paralelo, a máscara *D* confina a posição da banda G ao intervalo típico do MATBG ( $1580\text{--}1590 \text{ cm}^{-1}$ ), e a máscara *E* faz o mesmo para a banda 2D ( $2660\text{--}2705 \text{ cm}^{-1}$ ). Por fim, a largura da banda G é avaliada por dois critérios complementares: a máscara *H* impõe um valor mínimo de  $17 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto a máscara *G* privilegia o intervalo ideal de  $18\text{--}25 \text{ cm}^{-1}$ . A aplicação combinada dessas máscaras, em cascata, permite uma seleção precisa e confiável das assinaturas espectrais características do sistema.

As máscaras podem ser representadas por matrizes binárias (com elementos 0 ou 1), como exemplificado abaixo:

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 1 & \dots \\ 0 & 1 & 1 & 1 & \dots \\ 1 & 1 & 1 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}, \quad B = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 & \dots \\ 1 & 1 & 0 & 1 & \dots \\ 1 & 1 & 1 & 1 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}, \quad \dots \quad H = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 & \dots \\ 1 & 1 & 0 & 1 & \dots \\ 1 & 0 & 1 & 1 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}.$$

A máscara final *M*, que isola a região de interesse, é obtida pela multiplicação ponto a ponto (produto de Hadamard) de todas as matrizes individuais:

$$M = A \cdot B \cdot C \cdot D \cdot E \cdot F \cdot G \cdot H$$

Resultando, por exemplo, em uma matriz final esparsa:

$$M = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & 1 & \dots \\ 1 & 0 & 1 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}.$$

Cada elemento com valor 1 na matriz  $M$  representa um ponto da amostra que satisfaz simultaneamente todos os critérios espectroscópicos definidos. Isso permite a segmentação seletiva de bicamadas com características específicas, como regiões com ângulo mágico ou acoplamentos eletrônicos particulares.

Este processo metodológico foi aplicado para gerar um conjunto de máscaras para cada temperatura do tratamento térmico. Foram criadas segmentações finais para as diferentes regiões de interesse: monocamada, bicamada rotacionada geral, região M (mágica), região N (não mágica) e região S (super mágica), totalizando 30 iterações completas desta análise. É importante frisar que, embora o condicionamento térmico tenha sido realizado em altas temperaturas, todas as medições Raman foram feitas com a amostra em temperatura ambiente.

### 3.4.2 Aplicação e Evolução das Máscaras em TBG

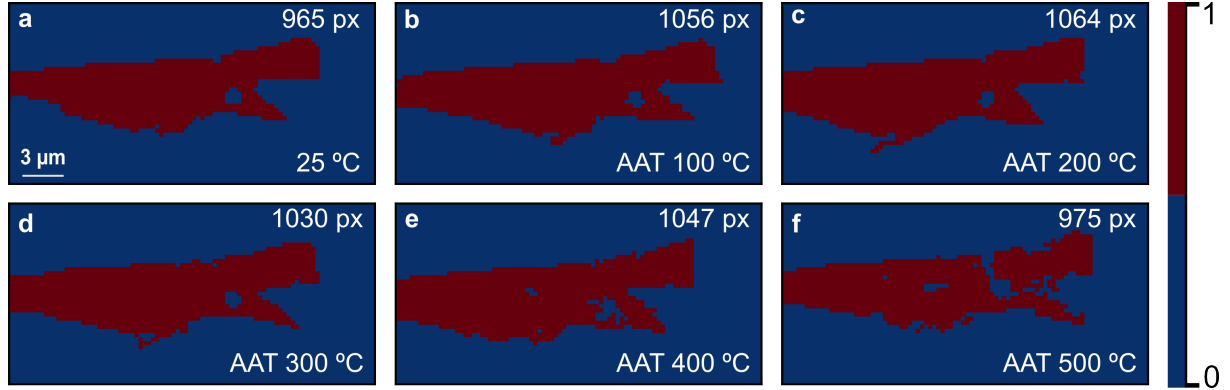
Com a metodologia de construção das máscaras estabelecida, esta seção apresenta sua aplicação na amostra R2-D2. As máscaras são utilizadas para visualizar a evolução das diferentes regiões estruturais (TBG, monocamada, e as regiões S, M e N) quando submetidas ao processo de condicionamento térmico.

#### 3.4.2.1 Máscaras da Região de Grafeno Rotacionado

A Figura 26 apresenta a evolução de uma máscara booleana construída para a região representativa da bicamada de grafeno rotacionada. A Figura ilustra o estado da amostra após ser submetida a diferentes tratamentos térmicos, cujas medições foram todas realizadas *ex situ* à temperatura ambiente (25 °C), representando, portanto, estados pós tratamento térmico (AAT, do inglês *After Annealing Temperature*).

Na Figura 26(a), que representa o estado inicial da amostra (25 °C), observa-se uma morfologia complexa. A presença de vazios no interior do domínio principal e suas

Figura 26 – Máscaras booleanas aplicadas à região geral de MATBG. As áreas em vermelho (valor 1) representam a região mascarada, e as áreas em azul (valor 0) o fundo. As imagens (a)-(f) correspondem aos estados após tratamento térmico a 25, 100, 200, 300, 400 e 500 °C, respectivamente. Todas as imagens estão na mesma escala (3  $\mu\text{m}$ ). O número de pixels (px) de cada máscara pode ser visto na Figura.



Fonte: elaborado pelo autor.

bordas irregulares são indicativos de possíveis inomogeneidades estruturais (Banhart *et al.*, 2011). Tais imperfeições são comuns no método de empilhamento a seco, o qual pode introduzir bolhas, resíduos poliméricos e campos de tensão (*strain*) (Uri *et al.*, 2020). Ainda assim, trata-se de um método amplamente superior aos atualmente disponíveis, como, por exemplo, o crescimento por CVD (Li *et al.*, 2023).

Dos painéis (b) a (d) da Figura 26, é visível o efeito benéfico do tratamento térmico. Há uma expansão progressiva da área mascarada, que se torna mais coesa e com menos vazios internos. Este comportamento sugere um processo de relaxamento estrutural, no qual a energia térmica fornecida permite o alívio da tensão e a otimização da super-rede de moiré (Ren *et al.*, 2023), resultando em uma ‘cura’ das inomogeneidades iniciais (Yoo *et al.*, 2019), o que pode ser constatado pelo aumento significativo (10%) da área da amostra após o *annealing* a 100 °C. No entanto, no painel (e), em 400 °C, já é possível observar o início de uma nova fragmentação, na qual pequenas regiões internas adicionais são excluídas pela máscara, indicando os primeiros sinais de degradação.

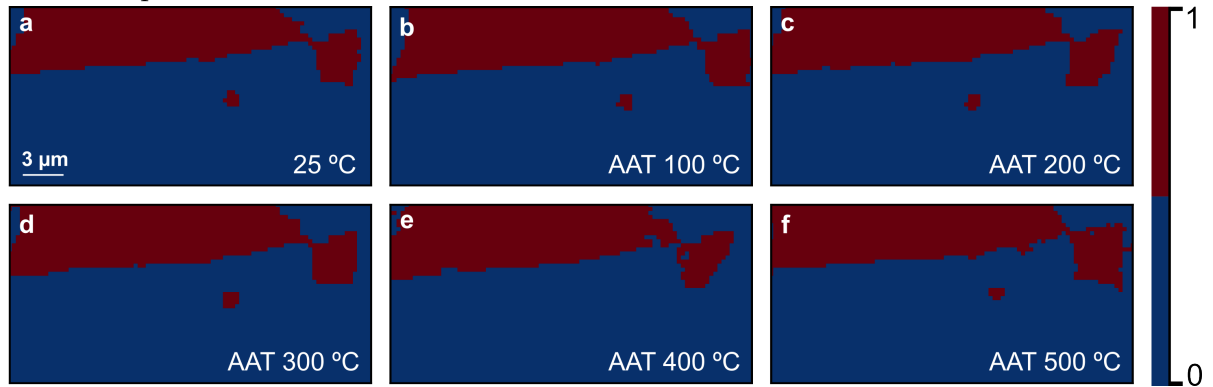
Finalmente, a Figura 26(f) demonstra o efeito de um tratamento térmico a 500 °C. A fragmentação acentuada da região mascarada pode indicar que a amostra atingiu ou ultrapassou seu limiar de estabilidade térmica. Interpreta-se que, a esta temperatura, o processo de degradação se intensifica, com a formação de bolhas e defeitos estruturais. A presença desses defeitos pode ser confirmada pela emergência da banda D (ver Figura 36 no Apêndice 6) no espectro Raman da amostra.



### 3.4.2.2 Máscaras da Região de Monocamada

O mesmo processo de mascaramento foi aplicado à região de grafeno monocamada da amostra, como mostra a Figura 27. Nas máscaras da monocamada, é possível observar que a estrutura se mantém notavelmente estável, independentemente da temperatura de *annealing* aplicada. Observa-se apenas uma pequena variação na extremidade direita da amostra em 400 °C e 500 °C, o que está associado à formação de bolhas na vizinhança, mas que não interfere na integridade geral da monocamada.

Figura 27 – Máscaras booleanas aplicadas à região de monocamada de grafeno. Os painéis (a–f) mostram a evolução morfológica da mesma região nas temperaturas de 25, 100, 200, 300, 400 e 500 °C, respectivamente. A estabilidade da máscara valida seu uso como controle experimental.



Fonte: elaborado pelo autor.

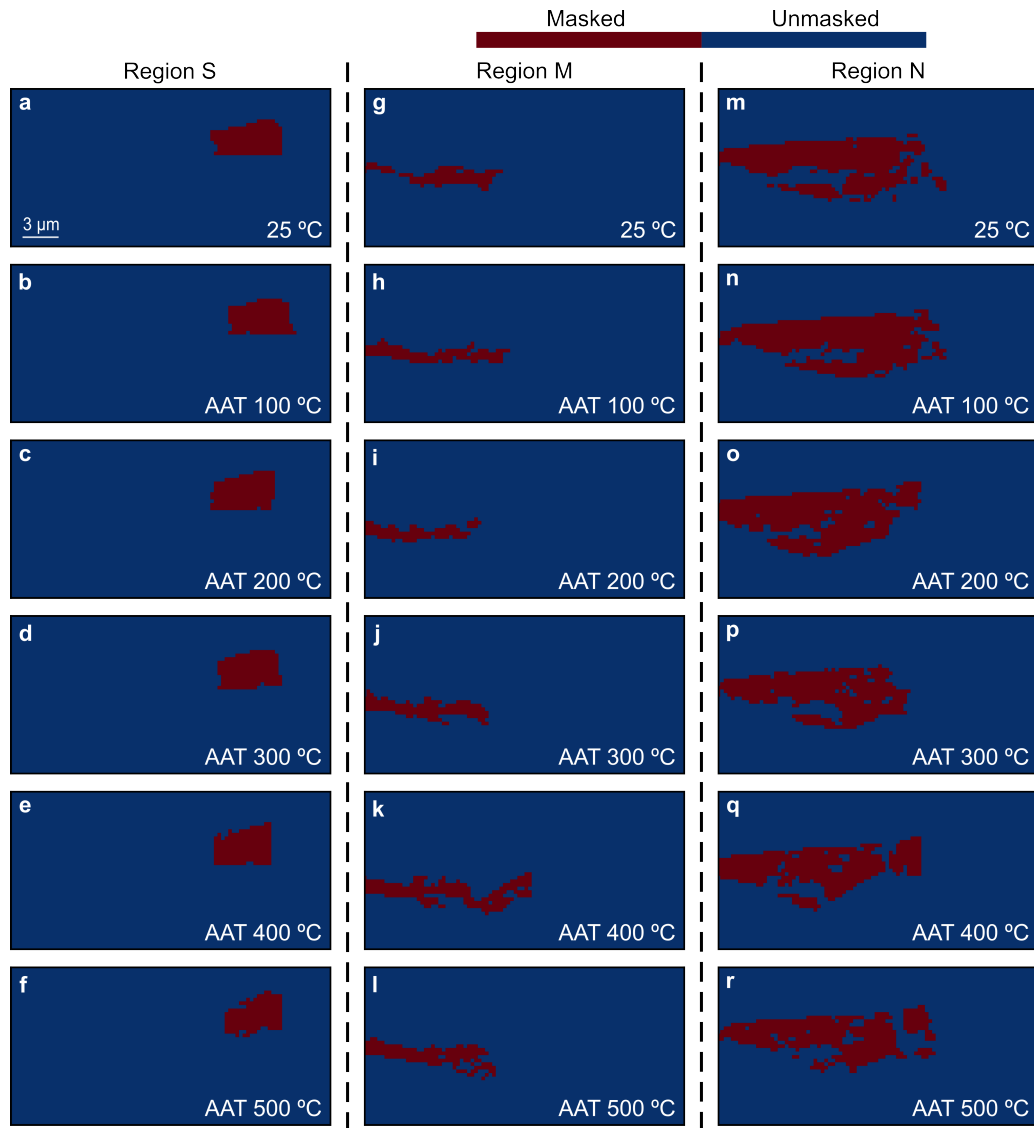
### 3.4.2.3 Máscaras dos Domínios Estruturais S, M e N

A Figura 28 apresenta a aplicação das máscaras complexas para segmentar as três regiões de interesse: S (supermágica,  $\theta \approx 1.1^\circ$ ), M (mágica,  $\theta \approx 0.75^\circ$ ) e N (não mágica,  $\theta \approx 0.54^\circ$ ). A análise da evolução de cada máscara individualmente valida o poder de segmentação do método.

Na região S, a máscara (painéis a-f) exibe notável estabilidade estrutural, permanecendo quase inalterada em todas as temperaturas. Isso demonstra que o método identifica corretamente um domínio que já se encontra em um estado de baixa energia e bem estável.

Na região M, observa-se uma progressiva expansão da área mascarada com o aumento da temperatura de *annealing* (painéis g-l). Este comportamento, que sugere um processo de relaxamento estrutural, prova que o método consegue rastrear a otimização

Figura 28 – Evolução das máscaras booleanas para as regiões segmentadas S, M e N em função da temperatura AAT. As colunas correspondem, da esquerda para a direita, às regiões S, M e N. As linhas correspondem às temperaturas de 25, 100, 200, 300, 400 e 500 °C.



Fonte: elaborado pelo autor.

de um domínio metaestável que evolui para uma configuração mais ordenada (Yoo *et al.*, 2019).

Na região N, a máscara (painéis m-r) exibe uma clara degradação, se fragmentando a partir de 200 °C. Isso confirma a sensibilidade do método para identificar domínios estruturalmente menos estáveis em ângulos pequenos, onde a energia de relaxamento da rede é menor (Gargiulo; Yazyev, 2017).

## 4 RESULTADOS

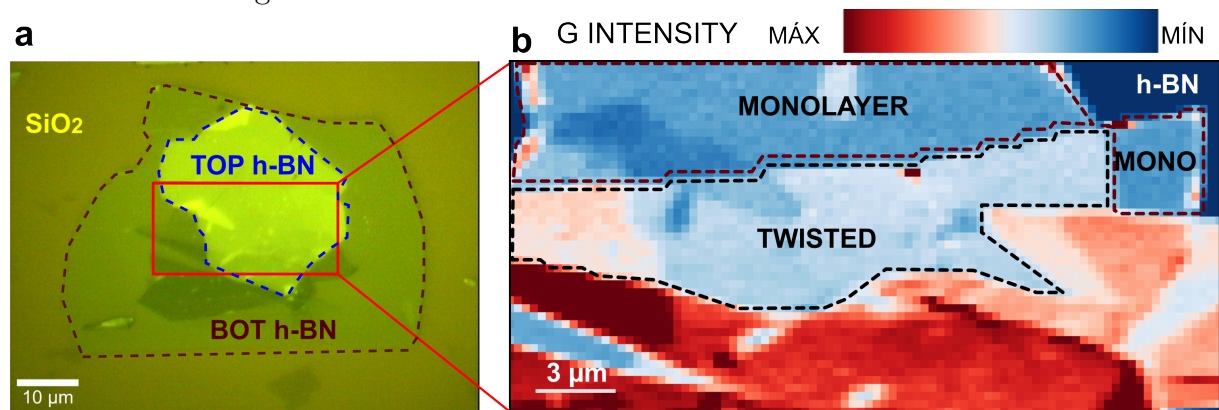
### 4.1 CARACTERIZAÇÃO RAMAN DA BICAMADA DE GRAFENO ROTACIONADA

#### 4.1.1 Caracterização Óptica e Mapeamento por Intensidade Raman

Após a preparação da heteroestrutura, conforme detalhado na seção 3.2.3, a sua caracterização foi realizada por meio de espectroscopia Raman. O objetivo principal desta etapa foi identificar e mapear as diferentes configurações do grafeno, especialmente a região de bicamada rotacionada.

A Figura 29(a) exibe uma imagem de microscopia óptica da amostra R2-D2. Nela, é possível observar a estrutura de grafeno encapsulada entre duas camadas de nitreto de boro hexagonal (h-BN). A camada inferior (*BOT h-BN*) e a superior (*TOP h-BN*) são indicadas pelas linhas tracejadas em vermelho e azul, respectivamente. A amostra de grafeno rotacionado está localizada entre elas, e a área selecionada para a análise detalhada é destacada pelo retângulo vermelho.

Figura 29 – a) Imagem óptica da amostra de grafeno rotacionado em ângulo mágico, encapsulada com h-BN. b) Mapa de intensidade, com a região da monocamada destacada em amarelo e a região rotacionada em verde.



Fonte: elaborado pelo autor.

O resultado do mapeamento Raman é apresentado na Figura 29(b). Esta imagem corresponde a um mapa de cores da intensidade integrada da banda G do grafeno, obtido a partir de uma varredura de  $90 \times 45$  pixels, conforme comentado anteriormente. A escala de cores indica que as regiões de maior intensidade são representadas em vermelho, enquanto as de menor intensidade aparecem em azul. As diferentes áreas da amostra

foram delineadas, permitindo uma distinção espacial precisa entre domínios com diferentes características espectrais.

A região de monocamada é identificada por uma baixa intensidade da banda G, sendo representada predominantemente por tons azuis. A área central, associada à região de bicamada rotacionada, apresenta um notável aumento da intensidade Raman, com coloração variando entre azul claro e laranja. Logo abaixo, encontra-se a região multicamada, cuja intensidade é ainda mais elevada, com tons que variam do laranja ao vermelho escuro. Por fim, observa-se o substrato de *h*-BN, o qual exibe intensidade mínima (azul escuro), já que não contribui para a resposta Raman do grafeno e, portanto, não é incluído na máscara aplicada.

É possível notar que a área rotacionada não é perfeitamente homogênea, apresentando variações locais de intensidade. Essas variações são uma característica intrínseca de heteroestruturas de moiré, que abrigam uma complexa paisagem de reconstrução atômica, com domínios de empilhamento distintos e *strain* localizados, como demonstrado por técnicas de alta resolução espacial (Kazmierczak *et al.*, 2021; Gadelha *et al.*, 2021a). Adicionalmente, pontos isolados de intensidade máxima são atribuídos a picos de raios cósmicos (*cosmic ray spikes*), um artefato instrumental estocástico que pode ocorrer em medições Raman (Malard *et al.*, 2009). A região na parte inferior do mapa, com alta intensidade, corresponde a áreas de multicamada, que não foram objeto de análise neste estudo.

Dessa forma, a Figura 29 define de maneira inequívoca a localização das regiões de monocamada e de bicamada rotacionada na amostra R2-D2, viabilizando os estudos subsequentes nessas áreas de interesse.

#### 4.1.2 Caracterização Raman de TBG

A caracterização espectroscópica de amostras de TBG é essencial para elucidar as propriedades estruturais e eletrônicas induzidas pelo potencial de Moiré. Utilizando o método descrito no capítulo anterior, realizamos a segmentação da região de bicamada torcida com base em parâmetros espectroscópicos extraídos da espectroscopia Raman. A segmentação foi conduzida por meio de máscaras booleanas complexas, construídas com base em critérios como largura à meia altura ( $\Gamma$ ), posição espectral ( $\omega$ ) e intensidades relativas das bandas G e 2D.

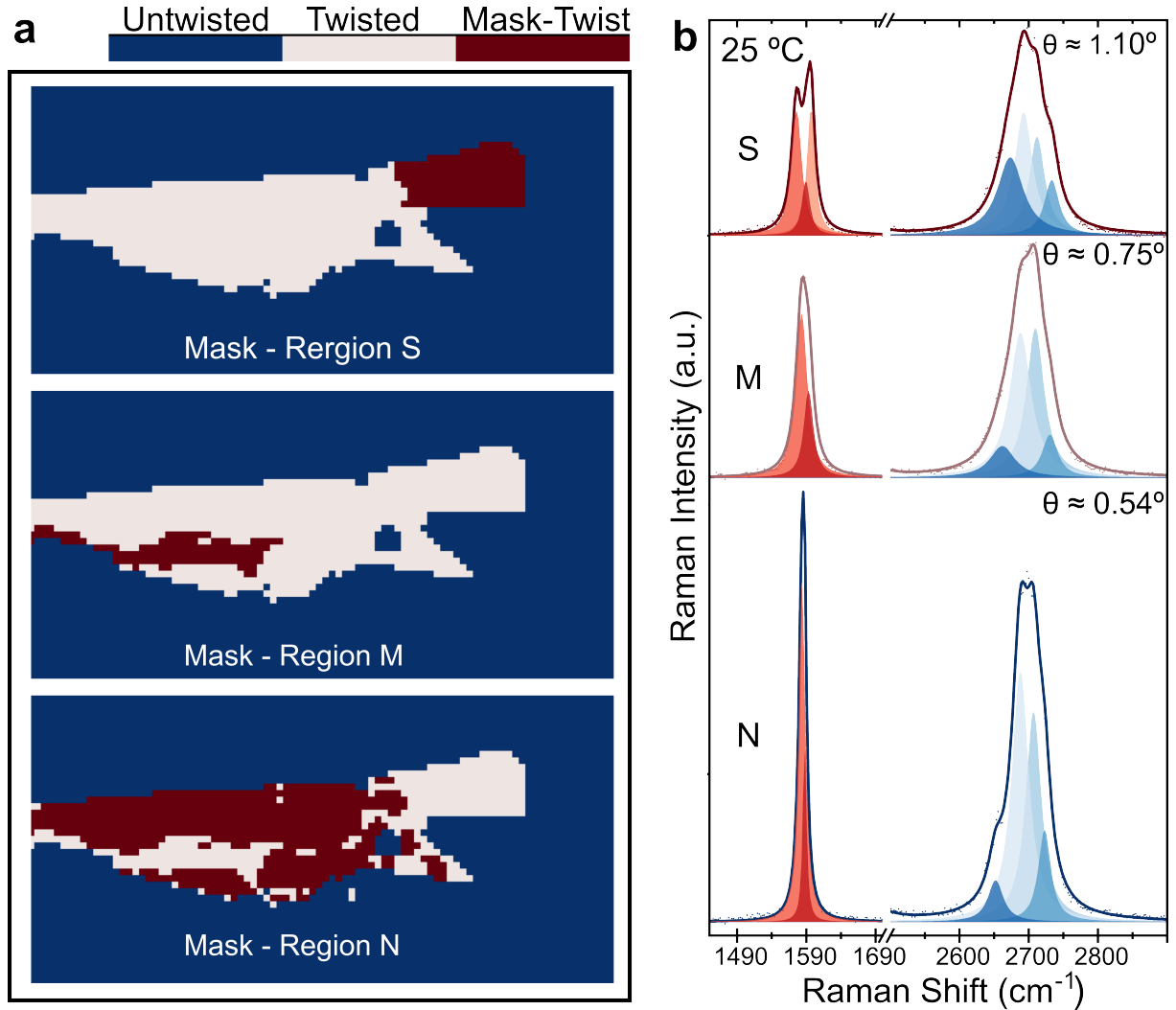
A Figura 30(a) ilustra os mapas espaciais dessas regiões, com dados adquiridos a 25 °C, antes de qualquer tratamento térmico. As áreas destacadas em vermelho indicam a região específica selecionada pela máscara (S, M ou N), enquanto as áreas em branco correspondem ao restante da bicamada torcida, e as em azul, às regiões não rotacionadas. A sobreposição das três máscaras não reproduz integralmente a área total de grafeno rotacionado, como mostrado na Figura 26(a), devido à exclusão de pixels ambíguos ou intermediários, que não atendem simultaneamente aos parâmetros definidos para S, M ou N.

A Figura 30(b) apresenta os espectros Raman médios obtidos a partir de nove pontos representativos de cada região. A deconvolução foi realizada por meio de ajustes com funções de perfil Lorentziano, conforme descrito em estudos anteriores (Ferrari *et al.*, 2006; Rao *et al.*, 2011). Em todas as regiões, a banda 2D foi descrita por quatro componentes Lorentzianas, mas com o objetivo apenas para obter parâmetros de *fitting*. No entanto, em um futuro breve, serão implementadas as deconvoluções e análises da banda 2D segundo o algoritmo de T.B. Campolina, baseado na subseção 2.2.3.3 deste trabalho e, conseqüentemente, no estudo de referência (Barbosa *et al.*, 2022). Esse algoritmo foi adaptado especialmente para análises em mapas desenvolvidas no presente trabalho, sendo um exemplo de deconvolução apresentado no Apêndice A, na Figura 38. Já a banda G revelou uma dependência acentuada com o ângulo de torção: foram necessários três componentes para a região S e dois para as regiões M e N.

A variação observada na banda G reflete diretamente a reconstrução atômica típica de TBG em baixos ângulos ( $\theta < 1,5^\circ$ ) (Kazmierczak *et al.*, 2021). Nessa faixa angular, as duas camadas de grafeno não permanecem rigidamente sobrepostas, mas relaxam formando domínios de empilhamento Bernal (AB e BA), separados por uma rede de sólitons estruturais (SP). Nas interseções dessas linhas de sólitons emergem regiões com empilhamento AA, de energia mais alta (Gadelha *et al.*, 2021a). Essa configuração estrutural modula fortemente a dinâmica de rede do sistema, especialmente os modos vibracionais Raman ativos.

Conforme demonstrado por (Gadelha *et al.*, 2021a), o potencial de Moiré quebra a degenerescência do fônon  $E_{2g}$  (banda G) do grafeno, originando modos localizados ( $G_r^+$  e  $G_r^-$ ) associados aos domínios SP e AA, respectivamente. Além disso, (Barbosa *et al.*, 2022) demonstraram que, nas proximidades do ângulo mágico, a largura da banda G ( $\Gamma_G$ ) se

Figura 30 – Análise espectral detalhada de sub-regiões da amostra de MATBG, medida a 25 °C. **(a)** Máscaras booleanas geradas com base em parâmetros espectroscópicos, isolando as regiões S (Supermágica), M (Mágica) e N (Não mágica). **(b)** Espectros Raman médios correspondentes a cada região, com deconvolução por funções Lorentzianas. A banda 2D foi ajustada com quatro componentes em todas as regiões. A banda G, em contraste, exigiu três componentes para a região S e dois para M e N, refletindo a evolução angular da estrutura de domínios e sólitons no sistema.



Fonte: elaborado pelo autor.

amplia consideravelmente devido ao acoplamento elétron-fônon intensificado pelas bandas eletrônicas planas, resultando em uma redução do tempo de vida dos fônons. Isso também explica o menor escoamento de calor no MATBG, uma vez que o fônon é espalhado mais rapidamente devido às mudanças estruturais induzidas pelo ângulo de torção, o que resulta em uma redução significativa da condutividade térmica (Cheng *et al.*, 2023). Valores de  $\Gamma_G > 19 \text{ cm}^{-1}$  são típicos desse regime.

Para a região S ( $\theta \approx 1,1^\circ$ ), o ajuste com três componentes Lorentzianas indica a coexistência e a contribuição espectral de todos os domínios estruturais mencionados.

Como o *spot* do laser em nossas medidas tem aproximadamente 720 nm — valor obtido pela razão entre metade do comprimento de onda incidente (532 nm, laser verde) multiplicada por 1,22 dividido pela abertura numérica ( $NA = 0.9$ ), temos que a região iluminada é significativamente maior que a escala de uma única célula de moiré. De fato, para um ângulo de torção de  $1.10^\circ$ , o tamanho de uma célula de moiré é da ordem de 13 nm, o que implica que o *spot* do laser abrange centenas dessas células, resultando assim em um espectro que representa uma média da região iluminada.

Dessa forma, acreditamos que os três picos observados podem ser atribuídos diretamente às regiões Bernal (AB/BA), às redes de sólitons (SP) e aos pontos topológicos AA (Gadelha *et al.*, 2021a). Embora as medidas realizadas por (Gadelha *et al.*, 2021a) tenham sido obtidas por TERS, isto é, em regime de *near field*, o que permite observar os fônons localizados em suas respectivas regiões (AA e SP), no regime de *far field*, como é o caso deste trabalho, observamos uma média ponderada das contribuições espectrais dessas regiões estruturais. No ângulo mágico, essas contribuições podem ultrapassar 50% da área total da amostra (Kazmierczak *et al.*, 2021). Para ângulos em torno de  $1,1^\circ$ , por exemplo, as regiões SP correspondem a aproximadamente 40% da área, enquanto as regiões AA contribuem com valores próximos de 20%. Por outro lado, para ângulos menores, como em torno de  $0,6^\circ$ , as regiões AA apresentam contribuições inferiores a 10% da área total (Kazmierczak *et al.*, 2021). De toda forma, vale destacar que ainda serão realizados ajustes de parâmetros com base em uma bicamada não rotacionada, a partir da qual atribuiremos um dos picos à contribuição exclusiva das regiões Bernal, fixando sua posição e largura, de modo que os ajustes subsequentes envolvam apenas as componentes associadas às regiões SP e AA. Assim, esse espectro evidencia a fragmentação do modo G decorrente da quebra de simetria do sistema.

Nas regiões M ( $\theta \approx 0,75^\circ$ ) e N ( $\theta \approx 0,54^\circ$ ), o ajuste com apenas duas componentes é igualmente informativo. Com a diminuição do ângulo, a fração volumétrica de domínios AA decai rapidamente (Kazmierczak *et al.*, 2021), tornando sua assinatura vibracional praticamente ausente. Como resultado, o espectro é dominado pelo pico AB/BA e pelo modo localizado nas linhas de sólitons, justificando a simplificação do modelo espectral.

Os ângulos de torção foram estimados utilizando o algoritmo desenvolvido por A. C. Gadelha e T. C. Barbosa, baseado na deconvolução da banda 2D, conforme ilustrado

na Figura 38, no Apêndice A. Nesse algoritmo, utiliza-se uma função pseudo-Voigt para representar as contribuições associadas às regiões SP/AA, enquanto os parâmetros das regiões com maior contribuição (AB/BA) são mantidos fixos, uma vez que sua forma espectral é bem conhecida e distinta das regiões SP/AA, que apresentam perfis espectrais com formas triangulares (Gadelha *et al.*, 2021a; Barbosa *et al.*, 2022). Essa diferenciação foi confirmada por meio de medidas de TERS. Para garantir a confiabilidade do método, o algoritmo foi calibrado utilizando medidas independentes de Microscopia de Impedância de Micro-ondas de Varredura (sMIM, do inglês *Scanning Microwave Impedance Microscopy*), aplicadas à caracterização direta do ângulo de torção em MATBG (Ohlberg *et al.*, 2021; Barbosa *et al.*, 2022). Essa abordagem assegura um baixo erro estatístico na estimativa final. Esses resultados, em conjunto com a análise espectral detalhada, oferecem uma janela sensível e não destrutiva para sondar a configuração estrutural emergente no TBG, destacando o papel central da espectroscopia Raman como ferramenta diagnóstica em sistemas de Moiré.

## 4.2 MAPEAMENTO DA ESTABILIDADE TÉRMICA EM MATBG

### 4.2.1 Mapeamento Dinâmico em Super-rede de TBG

A evolução estrutural e espectroscópica da TBG submetido a tratamentos térmicos foi monitorada por meio de mapeamentos Raman resolvidos espacialmente, apresentados na Figura 31. Essa abordagem permitiu rastrear, com alta precisão, variações em três parâmetros críticos sensíveis ao ângulo de torção  $\theta$ : a razão de intensidades entre as bandas 2D e G ( $I_{2D}/I_G$ ), a largura à meia altura da banda G ( $\Gamma_G$ ), e o próprio valor estimado de  $\theta$ , extraído da decomposição espectral da banda 2D (Carozo *et al.*, 2013). Essas grandezas refletem distintos mecanismos físicos: enquanto  $I_{2D}/I_G$  está relacionado à estrutura eletrônica e à densidade de estados,  $\Gamma_G$  é governada pelo acoplamento elétron-fônon e pela presença de bandas planas próximas do nível de Fermi (Chen *et al.*, 2024). O ângulo de torção, por sua vez, pode ser estimado a partir das diferentes contribuições das regiões AA/SP e AB/BA na banda 2D (Barbosa *et al.*, 2022; Gadelha *et al.*, 2021b).

Na condição inicial, à temperatura ambiente (25 °C), observa-se o surgimento de uma região bem definida com altos valores de  $I_{2D}/I_G$  e  $\Gamma_G$ , localizada no canto superior direito da amostra (ver Figura 28(a) para visualização da região pela máscara). Essa



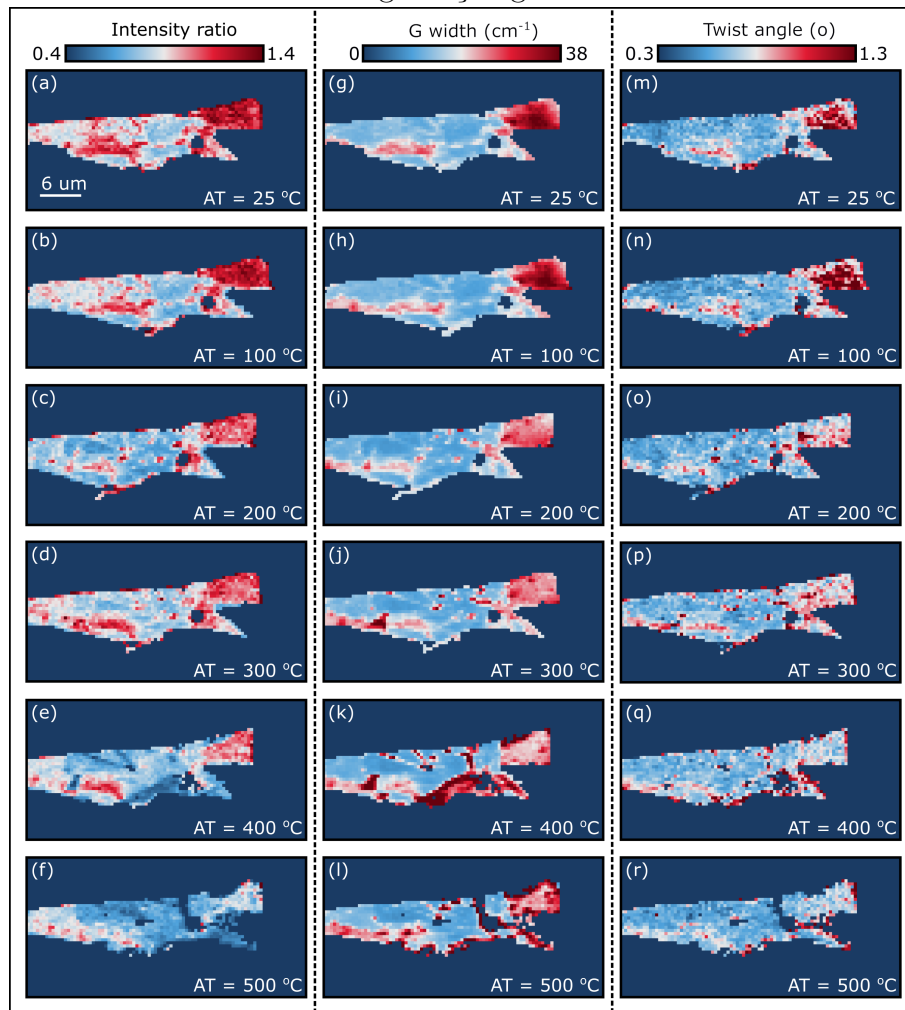
área, identificada como supermágica (S) (ver Figura 28(a)) exibe características espectrais singulares, como valores de  $\Gamma_G$  superiores a  $25 \text{ cm}^{-1}$  e um perfil de banda G com duplo pico — em contraste com os espectros de pico único reportados anteriormente para ângulos mágicos convencionais (Barbosa *et al.*, 2022). Esse comportamento é consistente com a presença simultânea de domínios de empilhamento AA, SP e AB/BA, e indica uma forte reconstrução atômica associada a um regime correlacionado ainda mais intenso do que aquele tipicamente observado em torno de  $\theta \approx 1,1^\circ$  (Xie *et al.*, 2019; Chen *et al.*, 2024; Uri *et al.*, 2020).

Regiões com características espectrais intermediárias, atribuídas ao regime mágico convencional (M), concentram-se no centro da amostra (cor avermelhada), enquanto áreas periféricas exibem baixos valores de  $I_{2D}/I_G$  e  $\Gamma_G$ , consistentes com regiões não mágicas (N), dominadas por empilhamento Bernal (ver Figura 28 para revisar sobre regiões). Após *annealing* a  $100^\circ\text{C}$ , as mudanças nos parâmetros espectrais são pouco expressivas. No entanto, a etapa seguinte, a  $200^\circ\text{C}$ , provoca uma redução abrupta tanto em  $\Gamma_G$  quanto em  $I_{2D}/I_G$ , indicando uma transição estrutural significativa que suprime as assinaturas espectroscópicas do regime supermágico. Essa queda coincide com uma redução nos valores estimados de  $\theta$  ( $\theta \rightarrow 0.8^\circ$ ), sugerindo realinhamentos intercamadas ou relaxações internas na rede de Moiré.

Curiosamente, após tratamento a  $300^\circ\text{C}$ , observa-se um reaparecimento localizado de valores elevados de  $I_{2D}/I_G$  e  $\Gamma_G$ , sugerindo que, sob determinadas condições térmicas, a estrutura pode se reorganizar de forma a restaurar parcialmente o regime correlacionado. Em contrapartida, em  $400^\circ\text{C}$ , os mapas revelam uma queda contínua em  $\theta$ , mas sem alterações correspondentes nos demais parâmetros, indicando que o sistema pode manter suas propriedades eletrônicas mesmo com uma leve redução do ângulo — um resultado contraintuitivo que sugere a presença de mecanismos de compensação estrutural ou regimes topologicamente protegidos [citar e mostrar mapa de posicao 2D pra mostrara a dinamica da regio e regioes protegidas].

Finalmente, após a etapa de  $500^\circ\text{C}$ , os mapas espectrais revelam uma degradação generalizada, com quedas acentuadas em todos os parâmetros analisados. Esse comportamento pode estar associado à desorganização da super-rede de Moiré e à redução da coesão intercamadas, indicando um possível colapso estrutural do empilhamento correlacionado. Esses resultados sugerem que temperaturas acima desse limite comprometem a

Figura 31 – Mapeamento espectral da evolução estrutural de TBG sob condicionamento térmico. Mapas obtidos por espectroscopia Raman confocal em diferentes etapas de *annealing* (AT = 25, 100, 200, 300, 400 e 500 °C). A primeira coluna (a–f) apresenta a razão de intensidades  $I_{2D}/I_G$ , sensível à estrutura eletrônica; a segunda (g–l), a largura da banda G ( $\Gamma_G$ ), indicativa de interação elétron-fônon; e a terceira (m–r), o ângulo de torção  $\theta$  estimado via deconvolução da banda 2D. Regiões com alto  $\Gamma_G$  e  $I_{2D}/I_G$ , denominadas supermágicas (S), surgem inicialmente e desaparecem após AT = 200 °C. A reaparição parcial de assinaturas espectrais em AT = 300 °C sugere reconstrução estrutural induzida termicamente. O regime mágico convencional (M) mostra maior robustez frente às variações térmicas, enquanto regiões não mágicas (N) permanecem invariantes. O tratamento térmico a 500 °C causa degradação global da amostra.



Fonte: elaborado pelo autor.

integridade estrutural necessária para a preservação das propriedades correlacionadas no sistema.

Esses resultados evidenciam a sensibilidade dos estados eletrônicos fortemente correlacionados no TBG a variações térmicas, ao mesmo tempo em que revelam uma notável estabilidade espectral nas regiões próximas ao ângulo mágico convencional ( $\theta \approx 1,1^\circ$ ) frente a esses processos. A observação de modificações espectrais parcialmente reversíveis em

temperaturas intermediárias sugere que o sistema pode responder de forma controlável a estímulos térmicos, levantando a hipótese de que tratamentos térmicos possam ser explorados como ferramenta de engenharia reversível da fase eletrônica em heteroestruturas de Moiré. A possibilidade de controlar termicamente essas fases abre novas perspectivas para o desenvolvimento de dispositivos funcionais baseados em estados correlacionados e supercondutividade induzida por Moiré.

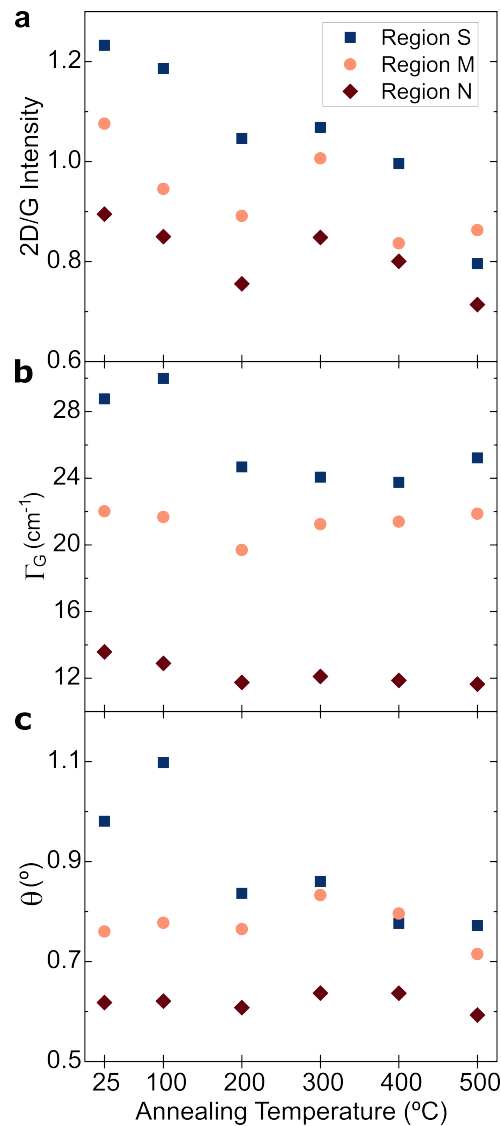
#### 4.2.2 *Dinâmica de Regiões em Função do Tratamento Térmico*

A Figura 32 sintetiza a evolução espectral média das regiões segmentadas (S, M e N) da amostra de TBG em função da temperatura de *annealing*. Cada ponto nos gráficos corresponde à média dos valores obtidos a partir das máscaras booleanas aplicadas conforme definido na Figura 28. Os três painéis da Figura 28 mostram, respectivamente: (a) a razão de intensidades  $I_G/I_{2D}$ , (b) a largura da banda G ( $\Gamma_G$ ), e (c) o ângulo de torção  $\theta$ , todos quantificados separadamente para as três regiões espectralmente distintas. Essa abordagem possibilita uma análise quantitativa e comparativa da resposta estrutural de cada domínio frente ao tratamento térmico.

A TBG exibe uma rica fenomenologia estrutural e eletrônica dependente do ângulo de torção  $\theta$ . Em baixos ângulos, a reconstrução atômica leva à formação de domínios de empilhamento Bernal (AB/BA), separados por linhas de sólitons (SP) e vértices com empilhamento AA (Kazmierczak *et al.*, 2021; Gadelha *et al.*, 2021a). A dinâmica vibracional dessas regiões é refletida diretamente nas características da banda G do espectro Raman. Em particular, o alargamento anômalo da banda G, com  $\Gamma_G > 19 \text{ cm}^{-1}$ , é reconhecido como assinatura espectroscópica do regime mágico, devido à forte interação elétron-fônon promovida pela densidade de estados elevada nas bandas planas (Barbosa *et al.*, 2022). Além disso, a razão de intensidades  $I_G/I_{2D}$  e a forma da banda 2D também variam com  $\theta$ , sendo indicadoras indiretas da evolução da morfologia e do grau de acoplamento intercamadas (Gadelha *et al.*, 2021a).

Processos de *annealing* térmico são conhecidos por induzir relaxações estruturais na interface entre camadas, podendo alterar o empilhamento local (Kim *et al.*, 2016), modificar o potencial de Moiré (Carr *et al.*, 2019) e até provocar mudanças permanentes no ângulo de torção (Alden *et al.*, 2013). Tais alterações estruturais têm impacto direto nas propriedades eletrônicas e vibracionais do sistema, sendo, portanto, acessíveis por

Figura 32 – Medições da (a) razão de intensidades Raman ( $I_G/I_{2D}$ ), (b) largura da banda G ( $\Gamma_G$ ), e (c) ângulo de torção ( $\theta$ ), obtidas separadamente para as regiões supermágica (S), mágica (M) e não mágica (N), conforme segmentação espectral. Cada ponto representa a média dos valores extraídos de pixels classificados por máscaras booleanas independentes aplicadas a mapas Raman obtidos a 25 °C. A sequência de tratamentos térmicos (*annealing*) promove variações distintas em cada região: enquanto a região S sofre transição espectral compatível com a passagem do regime supermágico para o mágico, a região M apresenta estabilidade notável dos parâmetros mesmo após múltiplos ciclos térmicos. A região N permanece inalterada, indicando a robustez dos domínios AB/BA em baixos ângulos de torção.



Fonte: elaborado pelo autor.

espectroscopia Raman resolvida espacialmente, especialmente quando combinada a métodos refinados de segmentação espectral, como o empregado neste trabalho.

Os dados apresentados na Figura 32(b) revelam que a região S exibe, inicialmente, valores excepcionais de  $\Gamma_G \approx 30\text{cm}^{-1}$ , significativamente superiores ao limite clássico de  $19\text{cm}^{-1}$  para o regime mágico. Isso sugere a presença de um estado “supermá-

gico”, no qual a interação elétron-fônon está ainda mais intensificada. Após o primeiro tratamento térmico (  $AT = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), observa-se um leve aumento de  $\theta$  na região S (ver Figura 32(c)), seguido por uma queda abrupta em  $\Gamma_G$  ao atingir  $AT = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com estabilização em torno de  $25\text{ cm}^{-1}$  nas etapas seguintes. Essa transição é interpretada como uma possível reconfiguração estrutural que poderia suprimir os modos vibracionais altamente correlacionados típicos do regime supermágico, aproximando a região S do regime mágico padrão.

De forma notável, as regiões S e M passam a apresentar valores similares de  $\theta$  a partir de  $AT = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A região M, inicialmente com  $\Gamma_G \approx 22\text{ cm}^{-1}$ , mantém comportamento robusto mesmo sob elevação térmica, oscilando apenas levemente entre  $AT = 200$  e  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Essa estabilidade espectral sugere um estado estrutural fortemente correlacionado e insensível a perturbações térmicas moderadas — uma propriedade desejável em aplicações baseadas em supercondutividade de Moiré.

A razão de intensidades  $I_G/I_{2D}$  também evolui com o *annealing* (Figura 32(a)), com todos os domínios apresentando uma tendência de queda até  $AT = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , seguido de uma estabilização próxima a  $0,8^{\circ}$ , indicando possível reordenação estrutural e relaxação de tensões internas.

A região N, por sua vez, mostra comportamento espectral praticamente invariável em todos os parâmetros analisados. Os valores constantes de  $\theta \approx 0,6^{\circ}$  e  $\Gamma_G \approx 12\text{ cm}^{-1}$  ao longo de todo o tratamento térmico confirmam a predominância de domínios AB/BA estáveis, como previsto pela literatura (Alden *et al.*, 2013). Esse comportamento é esperado, dada a menor energia de empilhamentos Bernal em baixos ângulos.

A estabilidade térmica observada na região M, contudo, é inesperada e levanta novas questões teóricas. A manutenção de características espectroscópicas típicas de estados fortemente correlacionados, mesmo após múltiplos ciclos de *annealing*, sugere a existência de um regime topologicamente protegido ou de barreiras de energia elevadas entre diferentes configurações estruturais possíveis. Esses resultados abrem caminho para investigações futuras sobre a engenharia de fases robustas em sistemas de Moiré, com potencial para aplicações em eletrônica quântica funcional sob variações ambientais.

## 5 DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO

### 5.1 DESENVOLVIMENTO DE CRIOSTATO PORTÁTIL

Nesta seção, serão discutidos e apresentados os avanços referentes ao desenvolvimento de um projeto inovador, com potencial para registro de patente, uma vez que a ideia ora apresentada não possui registros no Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI).

#### 5.1.1 *P-Cryo I*

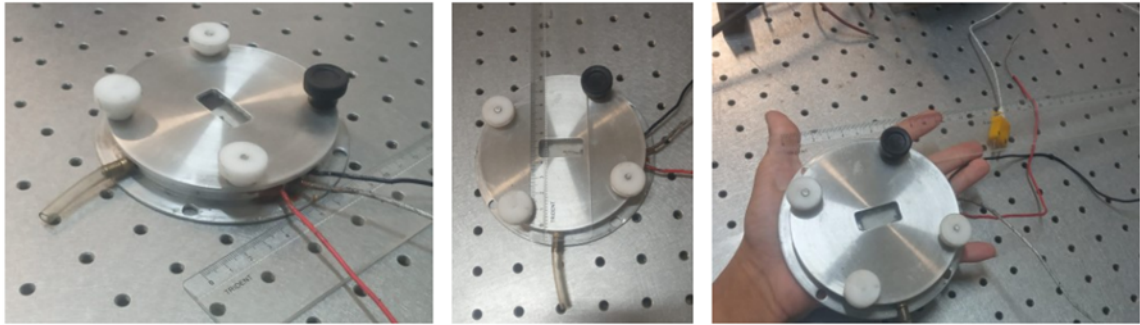
Um dos principais desafios enfrentados pela ciência — em especial pela física experimental contemporânea — reside no desenvolvimento de equipamentos e instrumentação capazes de viabilizar a realização de medidas precisas e confiáveis. Tal desafio se intensifica diante das limitações orçamentárias enfrentadas por pesquisadores situados fora dos grandes centros de pesquisa do país. Como exemplo, destaca-se o alto custo de criostatos comerciais: atualmente, equipamentos fornecidos pela empresa Linkam — referência mundial no setor — que possuem valores na casa de milhares de dólares americanos. Considerando a conversão para a moeda nacional e a carga tributária incidente, esses valores podem ultrapassar os R\$100.000,00, tornando tais dispositivos praticamente inacessíveis à maioria dos centros de pesquisa com recursos limitados. Soma-se a isso a dificuldade de obtenção desses equipamentos por meio de editais de fomento, dada a elevada demanda e a competitividade dos processos seletivos.

Com o intuito de superar essas limitações, desenvolvemos um criostato portátil de baixo custo, leve, com janelas ópticas que permitem acesso a pequenas distâncias e com controle de temperatura facilitado.

Assim, empregamos nossa expertise nas áreas de vácuo e criogenia para projetar (etapa já concluída) e construir (com o primeiro protótipo finalizado) um criostato a vácuo, ultraleve, compacto, com controle eletrônico de temperatura e custo reduzido, conforme ilustrado na Figura 33.

O dispositivo, denominado P-Cryo, opera por meio de controle térmico baseado em módulo Peltier, sendo capaz de variar a temperatura de  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Além disso, foi possível alcançar vácuo interno utilizando uma bomba mecânica convencional. A prova de conceito foi, portanto, concluída com êxito, e a segunda versão do criostato

Figura 33 – Criostato portátil P-Cryo I.



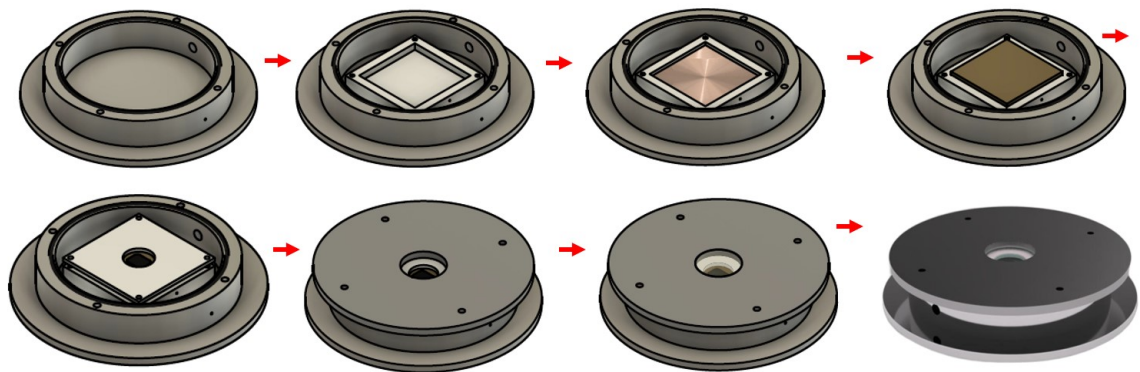
Fonte: elaborado pelo autor.

encontra-se, atualmente, em fase de desenvolvimento na Oficina do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC). O processo de patente será submetido à UFC Inova assim que a nova versão estiver finalizada.

### 5.1.2 *P-Cryo II*

Com o objetivo de aperfeiçoar e viabilizar a produção e posterior comercialização do dispositivo, faz-se necessário o desenvolvimento de um trabalho sistemático de engenharia, o qual está atualmente em andamento.

Figura 34 – Processo de montagem das peças do P-Cryo II.



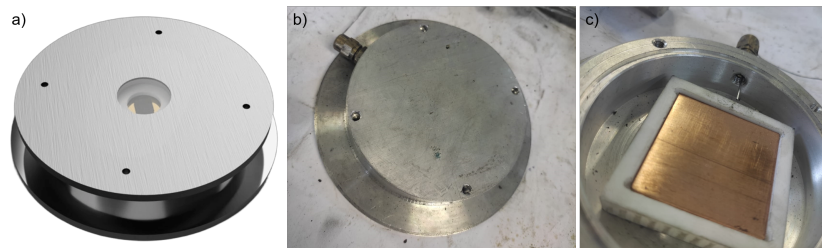
Fonte: elaborado pelo autor.

Para o projeto técnico, utilizou-se o software *Fusion 360* (Autodesk), na versão educacional (Ver desenhos técnicos no anexo Apêndice B). Nesse ambiente, cada componente do criostato foi projetado individualmente, sendo posteriormente integrado ao conjunto completo. O projeto final foi então encaminhado à oficina do Departamento de Física para a fabricação do equipamento. A Figura 34 ilustra parte do processo de

acoplamento final das peças do criostato.

A segunda versão do criostato, denominada P-Cryo II [ver Figura 35a)], foi projetada para possibilitar a realização de medidas *in situ*, o que será explorado em trabalhos futuros. Esse aprimoramento é particularmente relevante para o estudo da estabilidade térmica de amostras de TBG, que poderá ser avaliada por meio de mapeamentos Raman no sistema WITec. O novo criostato, com peso inferior a 1 kg, pode ser facilmente acoplado aos piezelétricos do WA300, viabilizando essas medições. Imagens correspondentes à montagem do criostato encontram-se nas Figuras 35(b)-35(c).

Figura 35 – a) Versão final do P-Cryo II montado. b) e c) Etapas da montagem do P-Cryo II na oficina do Departamento de Física.



Fonte: elaborado pelo autor.



## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, produzimos amostras de MATBG por meio de uma versão adaptada do método *tear-and-stack*, utilizando transferência a seco. Investigamos a estabilidade térmica, a evolução estrutural e a dinâmica vibracional do MATBG submetido a condicionamentos térmicos em diferentes temperaturas, por meio de espectroscopia Raman.

Inicialmente, a amostra foi segmentada em três regiões espectralmente distintas, denominadas S, M e N, por meio de máscaras booleanas complexas aplicadas a mapas Raman. Em temperatura ambiente, as regiões apresentaram ângulos médios de torção de  $\theta = 1,10^\circ$  (S),  $\theta = 0,75^\circ$  (M) e  $\theta = 0,54^\circ$  (N). A região S revelou uma largura de linha excepcionalmente alta da banda G, com  $\Gamma_G \approx 30 \text{ cm}^{-1}$ , indicando forte acoplamento elétron-fônon — uma assinatura característica do regime de ângulo mágico. A região M apresentou  $\Gamma_G > 19 \text{ cm}^{-1}$ , compatível com o limite inferior do primeiro regime mágico do MATBG.

A deconvolução espectral da banda G na região S evidenciou três componentes: duas atribuídas aos fônons localizados ( $G_r^+$  e  $G_r^-$ ), associados às regiões SP e AA do grafeno, e uma contribuição convencional de Bernal *stacking* (G). Essa estrutura tripla é coerente com a contribuição estrutural significativa da região AA em  $\theta \approx 1,1^\circ$ . Destacamos que conseguimos visualizar esses picos utilizando *far-field*, algo que anteriormente só havia sido reportado em *near-field*. Por outro lado, as regiões M e N apresentaram apenas duas componentes, ligadas ao empilhamento Bernal e às regiões de sólitons (SP), sem presença de contribuição significativa de AA, em conformidade com a diminuição da participação desse empilhamento para ângulos menores. Esses resultados revelam que mesmo com medidas em *far field*, é possível inferir dinâmicas estruturais em escala nanométrica.

A partir das etapas sucessivas de *annealing*, monitoramos a evolução da largura da banda G ( $\Gamma_G$ ), da razão de intensidades  $I_{2D}/I_G$  e do ângulo de torção. Na região S, o *annealing* a  $200^\circ\text{C}$  promoveu o desaparecimento da assinatura de duplo pico, acompanhado por uma redução do ângulo de torção e da razão  $I_{2D}/I_G$ , indicando uma transição estrutural significativa. Contudo, mesmo após o *annealing* a  $500^\circ\text{C}$ ,  $\Gamma_G$  permaneceu em torno de  $25 \text{ cm}^{-1}$ , compatível com a persistência do sistema dentro do regime mágico ( $\theta > 0,7^\circ$ ), com ângulo estabilizado em aproximadamente  $0,8^\circ$ .

A região M apresentou notável estabilidade espectral ao longo dos tratamentos

térmicos. Após leve redução de  $\Gamma_G$  para valores ligeiramente abaixo de  $20 \text{ cm}^{-1}$  a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , a largura da banda recuperou-se para valores próximos de  $22 \text{ cm}^{-1}$  após o *annealing* a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Tal resiliência frente às perturbações térmicas sugere a presença de um estado estrutural fortemente correlacionado e topologicamente protegido, ou ainda, a existência de barreiras de energia elevadas entre diferentes configurações estruturais possíveis. A região N também demonstrou estabilidade frente ao *annealing*, com assinaturas espectroscópicas preservadas e ângulo de torção em torno de  $0,6^\circ$ , conforme esperado para empilhamentos predominantemente Bernal.

De maneira geral, nossos resultados mostram que diferentes regiões do MATBG, definidas por distintos ângulos de torção, respondem de forma diferenciada ao condicionamento térmico. A temperatura se mostrou uma variável que provoca certa modulação estrutural e espectral do MATBG. No entanto, como visto, o regime mágico é robusto e mantém características essenciais, como  $\Gamma_G > 19 \text{ cm}^{-1}$ , o que reforça seu potencial para uso em dispositivos quânticos. Esses achados reforçam a necessidade de técnicas de caracterização *in situ* para investigar tais dinâmicas com maior resolução temporal e espacial. Com essa motivação, estamos desenvolvendo a segunda versão do criostato P-Cryo: um sistema leve, compacto e de baixo custo, que permitirá a realização de medidas térmicas *in situ* por espectroscopia Raman em nanomateriais. Este dispositivo representa não apenas um avanço para o laboratório de materiais 2D da UFC, mas também uma contribuição relevante para a comunidade de pesquisa em análise térmica de materiais 2D.

Planejamos utilizar o P-Cryo para realizar novos experimentos com MATBG e amostras correlatas, permitindo investigar as propriedades térmicas sob um novo enfoque. Estudos complementares de *strain* e *doping* estão atualmente em andamento com o objetivo de compreender a influência de tensões mecânicas e da dopagem eletrônica na dinâmica de regiões com diferentes ângulos de torção (ver Apêndice B).

Em suma, esperamos que este trabalho contribua significativamente para o avanço da área de materiais de moiré e da *twistrônica*, ao revelar como estruturas rotacionadas de grafeno evoluem sob condicionamento térmico. As descobertas aqui apresentadas abrem novas possibilidades para o entendimento de estados fortemente correlacionados e para o desenvolvimento de dispositivos baseados em engenharia de moiré.

## REFERÊNCIAS

- ALDEN, J. S.; TSEN, A. W.; HUANG, P. Y.; HOVDEN, R.; BROWN, L.; PARK, J.; MULLER, D. A.; MCEUEN, P. L. Strain solitons and topological defects in bilayer graphene. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 110, n. 28, p. 11256–11260, 2013. Disponível em: <https://www.pnas.org/doi/10.1073/pnas.1309394110>. Acesso em 6 fev. 2025.
- ANDREI, E. Y.; MACDONALD, A. H. Graphene bilayers with a twist. **Nature materials**, Nature Publishing Group UK London, v. 19, n. 12, p. 1265–1275, 2020. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41563-020-00840-0>. Acesso em: 25 maio 2024.
- BANHART, F.; KOTAKOSKI, J.; KRASHENINNIKOV, A. V. Structural defects in graphene. **ACS nano**, ACS Publications, v. 5, n. 1, p. 26–41, 2011. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn102598m>. Acesso em 3 abr. 2025.
- BARBOSA, T. C.; GADELHA, A. C.; OHLBERG, D. A. *et al.* Raman spectra of twisted bilayer graphene close to the magic angle. **2D Materials**, IOP Publishing, v. 9, n. 2, p. 025007, 2022. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1583/ac4af9>. Acesso em: 11 maio 2023.
- BARCELOS, I. D. **Estudo de propriedades estruturais e óticas de heteroestruturas formadas com materiais bidimensionais**. Tese (Tese de Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, Minas Gerais, ago. 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/BUBD-A9CPXU>. Acesso em: 9 maio 2025.
- BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. Theory of superconductivity. **Physical review**, APS, v. 108, n. 5, p. 1175, 1957. Disponível em: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.108.1175>. Acesso em 31 jul. 2025.
- CAO, Y.; FATEMI, V.; DEMIR, A. *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. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nature26154>. Acesso em: 13 fev. 2024.
- CAO, Y.; FATEMI, V.; FANG, S. *et al.* Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. **Nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 556, n. 7699, p. 43–50, 2018. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nature26160>. Acesso em: 12 fev. 2024.
- CAROZO, V.; ALMEIDA, C.; FRAGNEAUD, B.; BEDÊ, P.; MOUTINHO, M.; RIBEIRO-SOARES, J.; ANDRADE, N.; FILHO, A. S.; MATOS, M.; WANG, B. *et al.* Resonance effects on the raman spectra of graphene superlattices. **Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics**, APS, v. 88, n. 8, p. 085401, 2013. Disponível em: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.88.085401>. Acesso em 18 mar. 2025.
- CARR, S.; FANG, S.; ZHU, Z.; KAXIRAS, E. Exact continuum model for low-energy electronic states of twisted bilayer graphene. **Physical Review Research**, APS, v. 1, n. 1, p. 013001, 2019. Disponível em: <https://journals.aps.org/prresearch/abstract/10.1103/PhysRevResearch.1.013001>. Acesso em 26 abr. 2025.

CARR, S.; MASSATT, D.; FANG, S. *et al.* Twistronics: Manipulating the electronic properties of two-dimensional layered structures through their twist angle. **Physical Review B**, APS, v. 95, n. 7, p. 075420, 2017. Disponível em: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.95.075420>. Acesso em: 15 mar. 2025.

CARVALHO, B. R. de. **Raman Spectroscopy in MoS<sub>2</sub>-type Transition-Metal Dichalcogenides**. Tese (Tese de Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brazil, February 2017. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1843/BUOS-AR4K42>. Acesso em: 18 de mar. 2025.

CHEN, C.; NUCKOLLS, K. P.; DING, S.; MIAO, W.; WONG, D.; OH, M.; LEE, R. L.; HE, S.; PENG, C.; PEI, D. *et al.* Strong electron–phonon coupling in magic-angle twisted bilayer graphene. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 636, n. 8042, p. 342–347, 2024. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41586-024-08227-w>. Acesso em: 11 maio 2025.

CHENG, Y.; FAN, Z.; ZHANG, T.; NOMURA, M.; VOLZ, S.; ZHU, G.; LI, B.; XIONG, S. Magic angle in thermal conductivity of twisted bilayer graphene. **Materials Today Physics**, Elsevier, v. 35, p. 101093, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2542529323001293>. Acesso em 19 mar. 2025.

DAS, A.; CHAKRABORTY, B.; PISCANEC, S.; PISANA, S.; SOOD, A.; FERRARI, A. Phonon renormalization in doped bilayer graphene. **Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics**, APS, College Park, MD, EUA, v. 79, n. 15, p. 155417, 2009. Disponível em: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.79.155417>. Acesso em 1 abr. 2025.

DEAN, C. R.; WANG, L.; MAHER, P.; FORSYTHE, C.; GHAAHARI, F.; GAO, Y.; KATOCH, J.; ISHIGAMI, M.; MOON, P.; KOSHINO, M. *et al.* Hofstadter’s butterfly and the fractal quantum hall effect in moiré superlattices. **Nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 497, n. 7451, p. 598–602, 2013. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nature12186>. Acesso em 10 abr. 2025.

DEAN, C. R.; YOUNG, A. F.; MERIC, I. *et al.* Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. **Nature nanotechnology**, Nature Publishing Group, v. 5, n. 10, p. 722–726, 2010. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nnano.2010.172>. Acesso em: 17 dez. 2024.

DIEING, T.; HOLLRICHER, O.; TOPORSKI, J. **Confocal raman microscopy**. [S. l.]: Springer Science & Business Media, 2011. v. 158. Acesso em: 14 maio 2025.

FERRARI, A. C.; MEYER, J. C.; SCARDACI, V.; CASIRAGHI, C.; LAZZERI, M.; MAURI, F.; PISCANEC, S.; JIANG, D.; NOVOSELOV, K. S.; ROTH, S. *et al.* Raman spectrum of graphene and graphene layers. **Physical review letters**, APS, v. 97, n. 18, p. 187401, 2006. Disponível em: <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.97.187401>. Acesso em: 11 maio 2025.

GADELHA, A. C.; OHLBERG, D. A.; RABELO, C. *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. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41586-021-03252-5>. Acesso em: 6 jan. 2022.

GADELHA, A. C.; OHLBERG, D. A.; SANTANA, F. C. *et al.* Twisted bilayer graphene: a versatile fabrication method and the detection of variable nanometric strain caused by twist-angle disorder. **ACS Applied Nano Materials**, ACS Publications, v. 4, n. 2, p. 1858–1866, 2021. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsanm.0c03230>. Acesso em: 25 fev. 2023.

GARGIULO, F.; YAZYEV, O. V. Structural and electronic transformation in low-angle twisted bilayer graphene. **2D Materials**, IOP Publishing, v. 5, n. 1, p. 015019, 2017. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1583/aa9640>. Acesso em: 14 maio 2025.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature materials**, Nature Publishing Group UK London, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nmat1849>. Acesso em: 19 out. 2023.

GRANDE, R. R. D. **Influence of van der Waals corrections on multi layer graphene/graphite systems in Density Functional Theory**. Tese (Dissertação de Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 03 2017. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/336985932\\_Influence\\_of\\_van\\_der\\_Waals\\_corrections\\_on\\_multi\\_layer\\_graphenegraphite\\_systems\\_in\\_Density\\_Functional\\_Theory](https://www.researchgate.net/publication/336985932_Influence_of_van_der_Waals_corrections_on_multi_layer_graphenegraphite_systems_in_Density_Functional_Theory). Acesso em: 21 abr. 2025.

HAN, X.; LIN, J.; LIU, J. *et al.* Effects of hexagonal boron nitride encapsulation on the electronic structure of few-layer mos2. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 123, n. 23, p. 14797–14802, 2019. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.9b02549>. Acesso em: 14 abr. 2025.

HAN, X.; ZOU, Y.; LIU, Q.; WANG, Z.; NIU, R.; QU, Z.; LI, Z.; HAN, C.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T. *et al.* Suppression of symmetry-breaking correlated insulators in a rhombohedral trilayer graphene superlattice. **Nature Communications**, Nature Publishing Group UK London, v. 15, n. 1, p. 9765, 2024. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41467-024-54200-6>. Acesso em 14 abr. 2025.

HARVEY, D. **INTRUMENTAL ANALYSIS**. [S. l.]: LibreTexts, 2025. Disponível em: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Instrumental\\_Analysis\\_\(LibreTexts\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis_(LibreTexts)). Acesso em: 31 jul. 2025.

HASDEO, E. H.; NUGRAHA, A. R.; DRESSELHAUS, M. S.; SAITO, R. Fermi energy dependence of first-and second-order raman spectra in graphene: Kohn anomaly and quantum interference effect. **Physical review B**, APS, v. 94, n. 7, p. 075104, 2016. Disponível em: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.94.075104>. Acesso em 6 abr. 2025.

HOLLRICHER, O. Raman instrumentation for confocal raman microscopy. In: \_\_\_\_\_. **Confocal Raman Microscopy**. Cham: Springer International Publishing, 2018. p. 69–87. Disponível em: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-75380-5\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-75380-5_4). Acesso em : 9 jun. 2025.

JIANG, L.; SHI, Z.; ZENG, B.; WANG, S.; KANG, J.-H.; JOSHI, T.; JIN, C.; JU, L.; KIM, J.; LYU, T.; SHEN, Y.-R.; CROMMIE, M.; GAO, H.-J.; WANG, F.

Soliton-dependent plasmon reflection at bilayer graphene domain walls. **Nature Materials**, v. 15, p. 840–844, 2016. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nmat4653>. Acesso em 14 mar. 2025.

JIANG, T.; HUANG, D.; CHENG, J.; FAN, X.; ZHANG, Z.; SHAN, Y.; YI, Y.; DAI, Y.; SHI, L.; LIU, K. *et al.* Gate-tunable third-order nonlinear optical response of massless dirac fermions in graphene. **Nature Photonics**, Nature Publishing Group UK London, v. 12, n. 7, p. 430–436, 2018. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41566-018-0175-7>. Acesso em 19 abr. 2025.

JORIO, A.; DRESSELHAUS, M. S.; SAITO, R.; DRESSELHAUS, G. **Raman spectroscopy in graphene related systems**. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2011. Acesso em: 4 mar. 2025.

KANG, K.; SHEN, B.; QIU, Y.; ZENG, Y.; XIA, Z.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; SHAN, J.; MAK, K. F. Evidence of the fractional quantum spin hall effect in moiré mote2. **Nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 628, n. 8008, p. 522–526, 2024. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41586-024-07214-5>. Acesso em 11 abr. 2025.

KAZMIERCZAK, N. P.; WINKLE, M. V.; OPHUS, C. *et al.* Strain fields in twisted bilayer graphene. **Nature materials**, Nature Publishing Group UK London, v. 20, n. 7, p. 956–963, 2021. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41563-021-00973-w>. Acesso em: 6 jan. 2025.

KIM, K.; YANKOWITZ, M.; FALLAHAZAD, B.; KANG, S.; MOVVA, H. C.; HUANG, S.; LARENTIS, S.; CORBET, C. M.; TANIGUCHI, T.; WATANABE, K. *et al.* van der waals heterostructures with high accuracy rotational alignment. **Nano letters**, ACS Publications, v. 16, n. 3, p. 1989–1995, 2016. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.5b05263>. Acesso em 21 abr. 2025.

LAMPARSKI, M.; TROEYE, B. V.; MEUNIER, V. Soliton signature in the phonon spectrum of twisted bilayer graphene. **2D Materials**, IOP Publishing, v. 7, n. 2, p. 025050, 2020. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1583/ab7874>. Acesso em: 19 maio 2025.

LANGSTON, X.; JR, K. E. W. Graphene transfer: a physical perspective. **Nanomaterials**, MDPI, v. 11, n. 11, p. 2837, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4991/11/11/2837>. Acesso em: 14 maio 2025.

LEE, P. A.; NAGAOSA, N.; WEN, X.-G. Doping a mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 78, n. 1, p. 17–85, 2006. Disponível em: <https://journals.aps.org/rmp/abstract/10.1103/RevModPhys.78.17>. Acesso em 19 mar. 2025.

LI, M.; YIN, B.; GAO, C.; GUO, J.; ZHAO, C.; JIA, C.; GUO, X. Graphene: Preparation, tailoring, and modification. In: WILEY ONLINE LIBRARY. **Exploration**. [S. l.], 2023. v. 3, n. 1, p. 20210233. Acesso em: 7 maio 2025.

LIU, J.; DAI, X. Pseudo landau levels and topological phases in twisted bilayer graphene. **Physical Review B**, APS, v. 99, n. 15, p. 155415, 2019. Disponível em: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.99.155415>. Acesso em 11 abr. 2025.

LIU, X.; HERSAM, M. C. 2d materials for quantum information science. **Nature Reviews Materials**, Nature Publishing Group UK London, v. 4, n. 10, p. 669–684, 2019. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41578-019-0136-x>. Acesso em: 29 maio 2025.

LIVNEH, T.; STERER, E. Resonant raman scattering at exciton states tuned by pressure and temperature in 2 h-mos 2. **Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics**, APS, v. 81, n. 19, p. 195209, 2010. Disponível em: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.81.195209>. Acesso em 21 abr. 2025.

LU, X.; STEPANOV, P.; YANG, W.; XIE, M.; AAMIR, M. A.; DAS, I.; URGELL, C.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; ZHANG, G.; BACHTOLD, A.; MACDONALD, A. H.; EFETOV, D. K. Superconductors, orbital magnets and correlated states in magic-angle bilayer graphene. **Nature**, v. 574, p. 653–657, 2019. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41586-019-1695-0>. Acesso em 11 abr. 2025.

MAFRA, D.; MALARD, L.; DOORN, S. K.; HTOON, H.; NILSSON, J.; NETO, A. C.; PIMENTA, M. Observation of the kohn anomaly near the k point of bilayer graphene. **Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics**, APS, v. 80, n. 24, p. 241414, 2009. Disponível em: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.80.241414>. Acesso em 15 abr. 2025.

MAFRA, D. L. **Dispersão de fônons na vizinhança do ponto de Dirac do grafeno por espalhamento Raman**. Tese (Dissertação de Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, Minas Gerais, 2008. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/IACO-7KVSAB>. Acesso em: 1 maio 2025.

MALARD, L. M.; PIMENTA, M. A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Raman spectroscopy in graphene. **Physics reports**, Elsevier, v. 473, n. 5-6, p. 51–87, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0370157309000520>. Acesso em: 14 maio 2025.

MARTIN, J.; AKERMAN, N.; ULBRICHT, G.; LOHMANN, T.; SMET, J. v.; KLITZING, K. V.; YACOBY, A. Observation of electron–hole puddles in graphene using a scanning single-electron transistor. **Nature physics**, Nature Publishing Group UK London, v. 4, n. 2, p. 144–148, 2008. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nphys781>. Acesso em 11 abr. 2025.

MILOVANOVIĆ, S.; PEETERS, F. M. Strained graphene structures: From valleytronics to pressure sensing. In: SPRINGER. **Nanostructured Materials for the Detection of CBRN**. [S. l.], 2018. p. 3–17. Acesso em: 9 maio 2025.

MOTT, N. F. **Metal-insulator transitions**. [S. l.]: Taylor & Francis, 1990. Acesso em: 21 maio 2025.

NETO, E. G. da S. **Resonance raman spectroscopy in twisted bilayer graphene**. Tese (Tese de Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, Minas Gerais, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/BUOS-AWVMDC>. Acesso em: 4 mar. 2025.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in

atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1102896>. Acesso em: 12 jan. 2023.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; KATSNELSON, M. I.; GRIGORIEVA, I. V.; DUBONOS, S. V.; FIRSOV, A. A. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. **nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 438, n. 7065, p. 197–200, 2005. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nature04233>. Acesso em 19 abr. 2025.

NUCKOLLS, K. P.; OH, M.; WONG, D.; LIAN, B.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; BERNEVIG, B. A.; YAZDANI, A. Strongly correlated chern insulators in magic-angle twisted bilayer graphene. **Nature**, v. 588, n. 7839, p. 610–615, 2020. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41586-020-3028-8>. Acesso em 19 mar. 2025.

OHLBERG, D. A.; TAMI, D.; GADELHA, A. C.; NETO, E. G.; SANTANA, F. C.; MIRANDA, D.; AVELINO, W.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; CAMPOS, L. C. *et al.* The limits of near field immersion microwave microscopy evaluated by imaging bilayer graphene moiré patterns. **Nature Communications**, Nature Publishing Group UK London, v. 12, n. 1, p. 2980, 2021. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41467-021-23253-2>. Acesso em 21 abr. 2025.

PACE, S.; MARTINI, L.; CONVERTINO, D. *et al.* Synthesis of large-scale monolayer 1t-mote2 and its stabilization via scalable hbn encapsulation. **ACS nano**, ACS Publications, v. 15, n. 3, p. 4213–4225, 2021. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.0c05936>. Acesso em: 11 nov. 2024.

PARK, J. M.; CAO, Y.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; JARILLO-HERRERO, P. Flavour hund’s coupling, chern gaps and charge diffusivity in moiré graphene. **Nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 592, n. 7852, p. 43–48, 2021. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41586-021-03366-w>. Acesso em 19 abr. 2025.

PIERCE, A. T.; XIE, Y.; PARK, J. M.; KHALAF, E.; LEE, S. H.; CAO, Y.; PARKER, D. E.; FORRESTER, P. R.; CHEN, S.; WATANABE, K. *et al.* Unconventional sequence of correlated chern insulators in magic-angle twisted bilayer graphene. **Nature Physics**, Nature Publishing Group UK London, v. 17, n. 11, p. 1210–1215, 2021. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41567-021-01347-4>. Acesso em 14 abr. 2025.

PISCANEC, S.; LAZZERI, M.; MAURI, F.; FERRARI, A.; ROBERTSON, J. Kohn anomalies and electron-phonon interactions in graphite. **Physical review letters**, APS, v. 93, n. 18, p. 185503, 2004. Disponível em: <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.93.185503>. Acesso em: 11 maio 2025.

PIZZOCCHERO, F.; GAMMELGAARD, L.; JESSEN, B. S. *et al.* 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. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/ncomms11894>. Acesso em: 30 dez. 2022.

PO, H. C.; ZOU, L.; SENTHIL, T.; VISHWANATH, A. Faithful tight-binding models and fragile topology of magic-angle bilayer graphene. **Physical Review B**, APS, v. 99, n. 19, p. 195455, 2019. Disponível em:



<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.99.195455>. Acesso em: 19 maio 2025.

PURDIE, D. G.; PUGNO, N.; TANIGUCHI, T.; WATANABE, K.; FERRARI, A.; LOMBARDO, A. Cleaning interfaces in layered materials heterostructures. **Nature communications**, Nature Publishing Group UK London, v. 9, n. 1, p. 5387, 2018. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41467-018-07558-3>. Acesso em: 9 jun. 2025.

RAO, R.; TISHLER, D.; KATOCH, J.; ISHIGAMI, M. Multiphonon raman scattering in graphene. **Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics**, APS, v. 84, n. 11, p. 113406, 2011. Disponível em: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.84.113406>. Acesso em 19 abr. 2025.

REN, W.; LU, S.; YU, C.; HE, J.; ZHANG, Z.; CHEN, J.; ZHANG, G. Impact of moiré superlattice on atomic stress and thermal transport in van der waals heterostructures. **Applied Physics Reviews**, AIP Publishing, v. 10, n. 4, 2023. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/apr/article/10/4/041404/2916959/Impact-of-moire-superlattice-on-atomic-stress-and>. Acesso em 2 abr. 2025.

RIBEIRO, H.; SATO, K.; ELIEL, G.; SOUZA, E. D.; LU, C.-C.; CHIU, P.-W.; SAITO, R.; PIMENTA, M. Origin of van hove singularities in twisted bilayer graphene. **Carbon**, Elsevier, v. 90, p. 138–145, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622315002857>. Acesso em 9 abr. 2025.

RODAN-LEGRAIN, D.; CAO, Y.; PARK, J. M.; BARRERA, S. C. de la; RANDERIA, M. T.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; JARILLO-HERRERO, P. Highly tunable junctions and non-local josephson effect in magic-angle graphene tunnelling devices. **Nature Nanotechnology**, Nature Publishing Group UK London, v. 16, n. 7, p. 769–775, 2021. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41565-021-00894-4>. Acesso em 21 abr. 2025.

SERLIN, M. e. a. Intrinsic quantized anomalous hall effect in a moiré heterostructure. **Science**, v. 367, n. 6480, p. 900–903, 2020. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.aay5533>. Acesso em 12 abr. 2025.

SHARPE, A. L. e. a. Emergent ferromagnetism near three-quarters filling in twisted bilayer graphene. **Science**, v. 365, n. 6453, p. 605–608, 2019. Disponível em: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.aaw3780>. Acesso em 12 abr. 2025.

SOLER, V. M. F. **Fabrication and characterization of macroscopic graphene layers on metallic substrates**. Tese (Doutorado) – Universitat de Barcelona, Barcelona, 2014. Disponível em: [https://diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/60843/1/VMFS\\_PhD-THESIS.pdf](https://diposit.ub.edu/dspace/bitstream/2445/60843/1/VMFS_PhD-THESIS.pdf). Acesso em: 23 jan. 2024.

STORMER, H. L. Nobel lecture: the fractional quantum hall effect. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 71, n. 4, p. 875, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.71.875>. Acesso em: 30 de jul. 2025.

- THOMSEN, C.; REICH, S. Double resonant raman scattering in graphite. **Physical review letters**, APS, v. 85, n. 24, p. 5214, 2000. Disponível em: <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.85.5214>. Acesso em 24 abr. 2025.
- TURUNEN, M.; BROTONS-GISBERT, M.; DAI, Y.; WANG, Y.; SCERRI, E.; BONATO, C.; JÖNS, K. D.; SUN, Z.; GERARDOT, B. D. Quantum photonics with layered 2d materials. **Nature Reviews Physics**, Nature Publishing Group UK London, v. 4, n. 4, p. 219–236, 2022. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s42254-021-00408-0>. Acesso em 21 abr. 2025.
- URI, A.; GROVER, S.; CAO, Y.; CROSSE, J. A.; BAGANI, K.; RODAN-LEGRAIN, D.; MYASOEDOV, Y.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; MOON, P. *et al.* Mapping the twist-angle disorder and landau levels in magic-angle graphene. **Nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 581, n. 7806, p. 47–52, 2020. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41586-020-2255-3>. Acesso em: 9 jun. 2025.
- DEMIS, M.; ECONOMOU, G.; FOTOPOULOS, S.; KHODYREV, A. The use of boolean functions and local operations for edge detection in images. **Signal Processing**, Elsevier, v. 45, n. 2, p. 161–172, 1995. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/016516849500048I>. Acesso em 8 abr. 2025.
- WAKAFUJI, Y.; MORIYA, R.; MASUBUCHI, S. *et al.* 3d manipulation of 2d materials using microdome polymer. **Nano Letters**, ACS Publications, v. 20, n. 4, p. 2486–2492, 2020. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.nanolett.9b05228>. Acesso em: 29 out. 2023.
- WALLACE, P. R. The band theory of graphite. **Physical review**, APS, v. 71, n. 9, p. 622, 1947. Disponível em: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.71.622>. Acesso em: 11 maio 2024.
- XIE, M.; MACDONALD, A. H. Weak-field hall resistivity and spin-valley flavor symmetry breaking in magic-angle twisted bilayer graphene. **Physical Review Letters**, APS, v. 127, n. 19, p. 196401, 2021. Disponível em: <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.127.196401>. Acesso em 14 abr. 2025.
- XIE, Y.; LIAN, B.; JÄCK, B.; LIU, X.; CHIU, C.-L.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; BERNEVIG, B. A.; YAZDANI, A. Spectroscopic signatures of many-body correlations in magic-angle twisted bilayer graphene. **Nature**, Nature Publishing Group UK London, v. 572, n. 7767, p. 101–105, 2019. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41586-019-1422-x>. Acesso em 22 abr. 2025.
- YOO, H.; ENGELKE, R.; CARR, S.; FANG, S.; ZHANG, K.; CAZEAUX, P.; SUNG, S. H.; HOVDEN, R.; TSEN, A. W.; TANIGUCHI, T. *et al.* Atomic and electronic reconstruction at the van der waals interface in twisted bilayer graphene. **Nature materials**, Nature Publishing Group UK London, v. 18, n. 5, p. 448–453, 2019. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41563-019-0346-z>. Acesso em: 9 jun. 2025.
- YOON, M.-A.; KIM, C.; KIM, J.-H.; LEE, H.-J.; KIM, K.-S. Surface properties of cvd-grown graphene transferred by wet and dry transfer processes. **Sensors**, MDPI, v. 22,

n. 10, p. 3944, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1424-8220/22/10/3944>. Acesso em 18 mar. 2025.

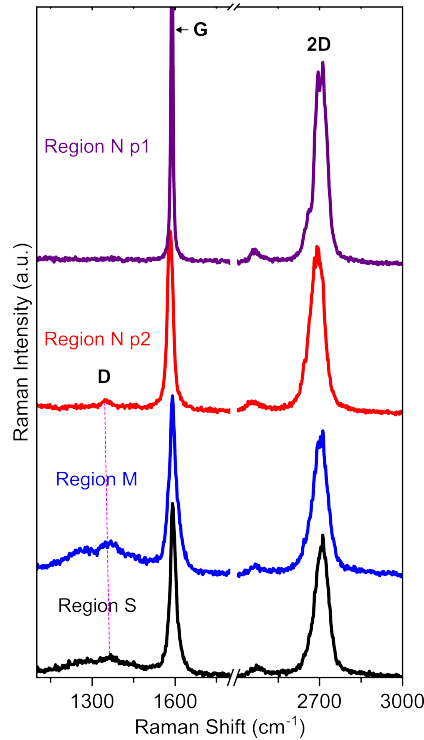
YU, J.; FOUTTY, B. A.; HAN, Z.; BARBER, M. E.; SCHATTNER, Y.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; PHILLIPS, P.; SHEN, Z.-X.; KIVELSON, S. A. *et al.* Correlated hofstadter spectrum and flavour phase diagram in magic-angle twisted bilayer graphene. **Nature Physics**, Nature Publishing Group UK London, v. 18, n. 7, p. 825–831, 2022. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41567-022-01589-w>. Acesso em 14 abr. 2025.

YU, P. **Fundamentals of semiconductors**. [*S. l.*]: Springer, 2005. Acesso em: 11 mar. 2025.

YU, P. Y.; CARDONA, M. Effect of quantum confinement on electrons and phonons in semiconductors. In: **Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties**. [*S. l.*]: Springer, 2010. p. 469–551. Acesso em: 11 jan. 2025.

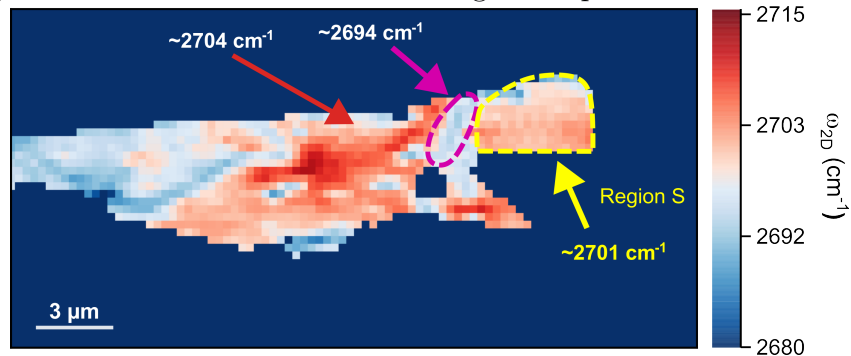
## APÊNDICE A – ESPECTROS E MAPA RAMAN

Figura 36 – **Espectros Raman das regiões M, S e N após o recozimento a 500 °C.** Observa-se a presença da banda D nas regiões S, M e N, especificamente no ponto p2. Já no ponto p1, localizado em outra parte da região N, a banda D não está presente.



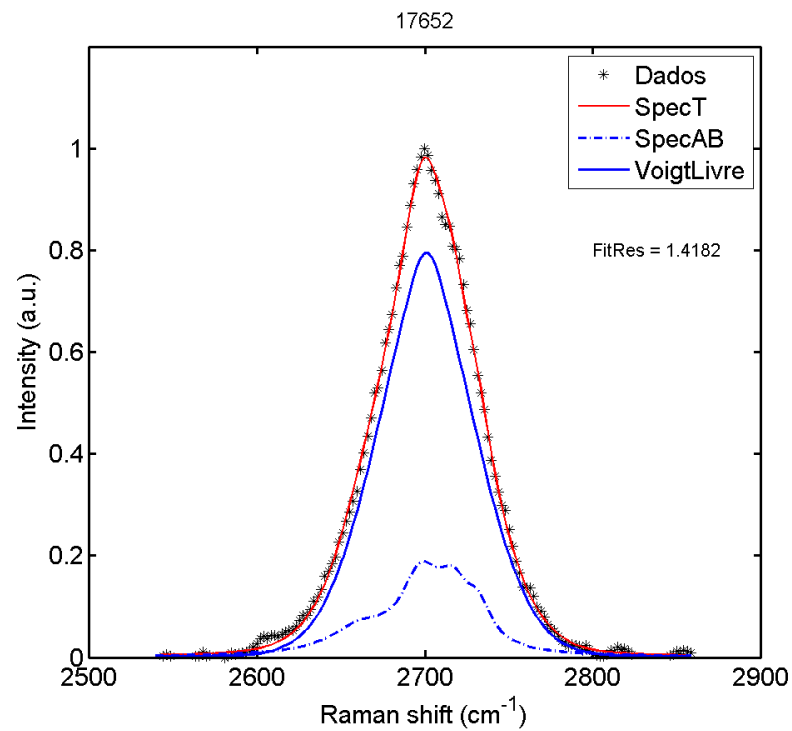
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 37 – **Mapa da posição 2D ( $\omega_{2D}$ ).** Neste mapa, é possível observar uma região circulada em lilás ( $\omega_{2D} \approx 2964 \text{ cm}^{-1}$ ), com uma variação brusca de  $\omega_{2D}$  entre a região S, que apresenta  $\omega_{2D} \approx 2701 \text{ cm}^{-1}$ , e o restante da amostra (regiões M e N), onde, logo após a região lilás,  $\omega_{2D} \approx 2704 \text{ cm}^{-1}$ . Isso torna a região S aparentemente isolada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

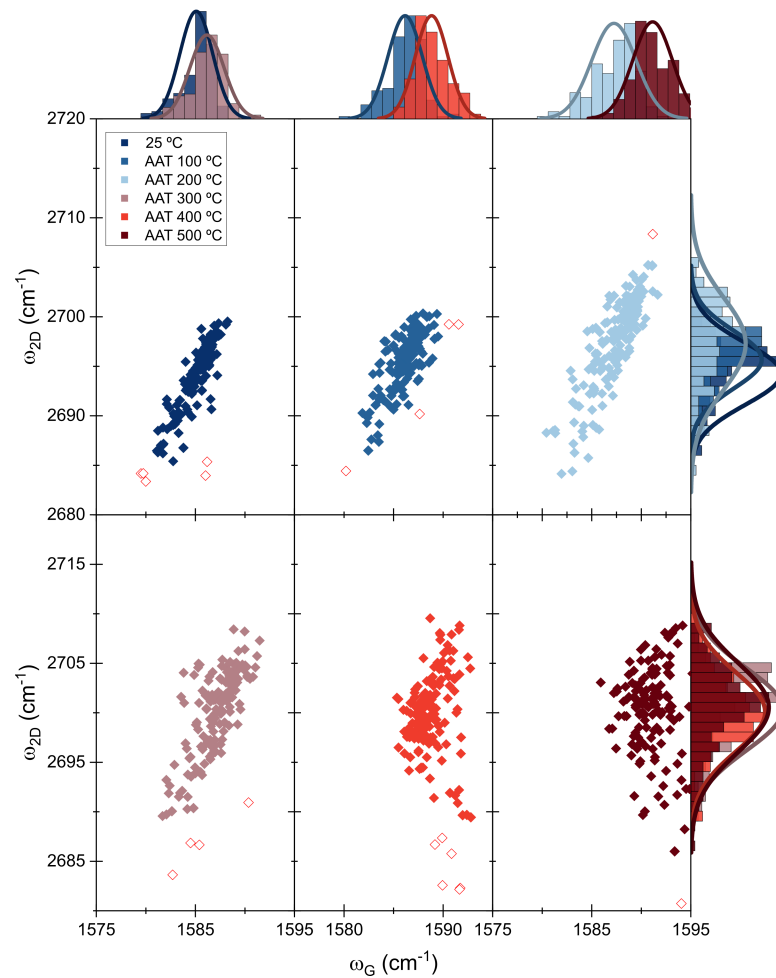
Figura 38 – **Espectro da banda 2D deconvoluído para estimativa de ângulo.** Assim como descrito na subseção 2.2.3.2, os parâmetros do espectros das regiões AB/BA são fixados (SpecAB) e uma Voigtlivre é usada para compor a contribuição de AB/SP.



Fonte: A.C. Gadelha.

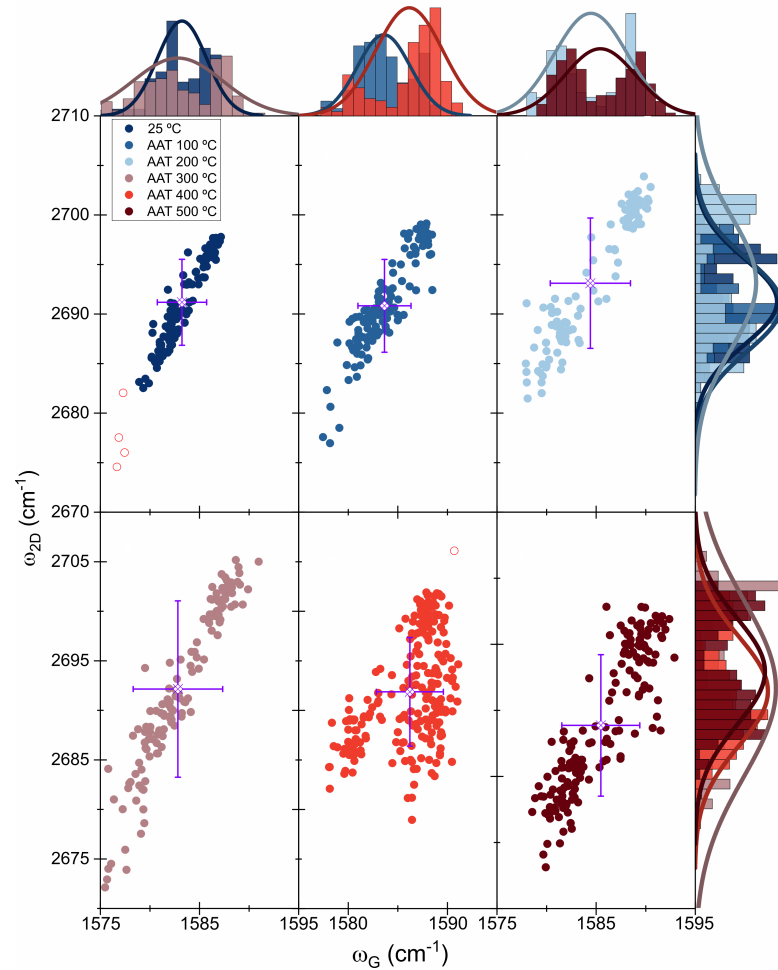
## APÊNDICE B – DISTRIBUIÇÃO DA POSIÇÃO DA BANDA 2D ( $\omega_{2D}$ ) EM FUNÇÃO DA BANDA G ( $\omega_G$ )

Figura 39 – Dinâmica das posições das bandas G ( $\omega_G$ ) e 2D ( $\omega_{2D}$ ) na Região S ( $\theta \approx 1.1^\circ$ ) em função da temperatura de recozimento (AAT). Os seis painéis centrais exibem o diagrama de correlação  $\omega_{2D}$  vs.  $\omega_G$  para cada temperatura, onde cada ponto representa um pixel da máscara da Região S. Os histogramas nas margens ilustram a distribuição estatística das frequências..



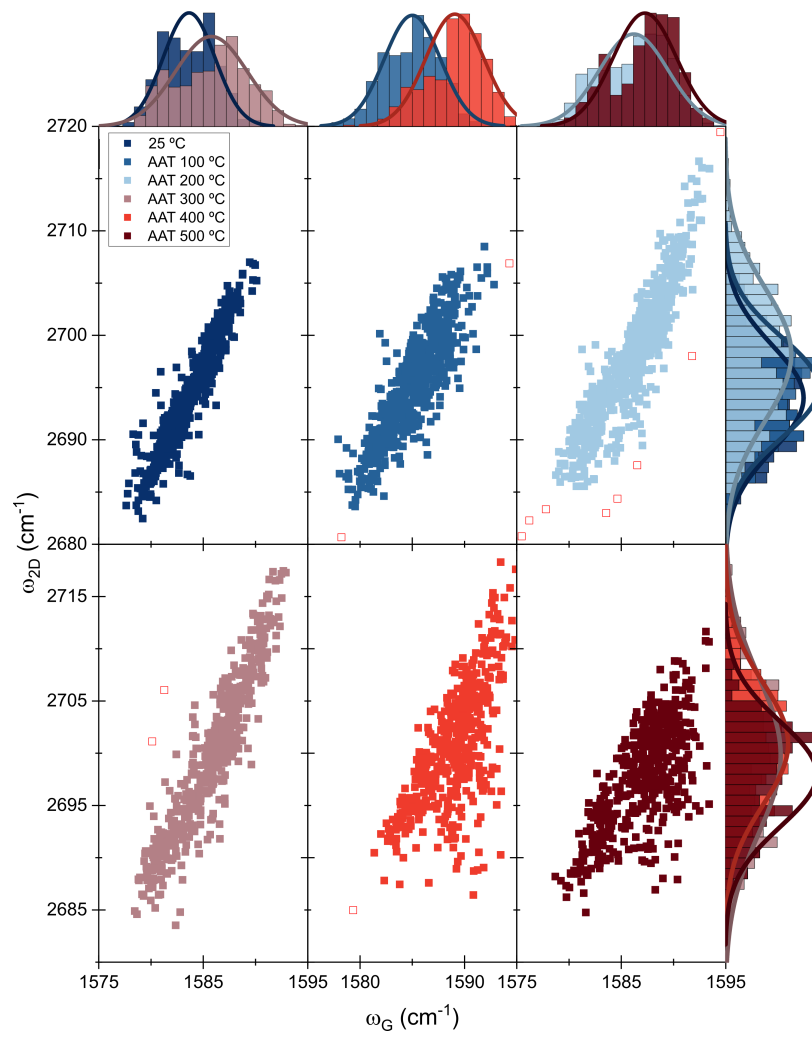
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 40 – Dinâmica das posições das bandas G ( $\omega_G$ ) e 2D ( $\omega_{2D}$ ) na Região M ( $\theta \approx 0.75^\circ$ ) em função da temperatura de recozimento (AAT). Cada painel exibe o diagrama de correlação para uma temperatura específica, onde cada ponto representa um pixel da máscara da Região M. As cruzes indicam a posição média e o desvio padrão da distribuição de pontos para algumas temperaturas. Observa-se um deslocamento sistemático da nuvem de pontos para frequências  $\omega_{2D}$  mais altas e  $\omega_G$  mais baixas à medida que a AAT aumenta de 25 °C para 400 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 41 – Dinâmica das posições das bandas G ( $\omega_G$ ) e 2D ( $\omega_{2D}$ ) na Região N ( $\theta \approx 0.54^\circ$ ) em função da temperatura de recozimento (AAT). Cada painel exibe o diagrama de correlação para uma temperatura específica, onde cada ponto representa um pixel da máscara da Região N.

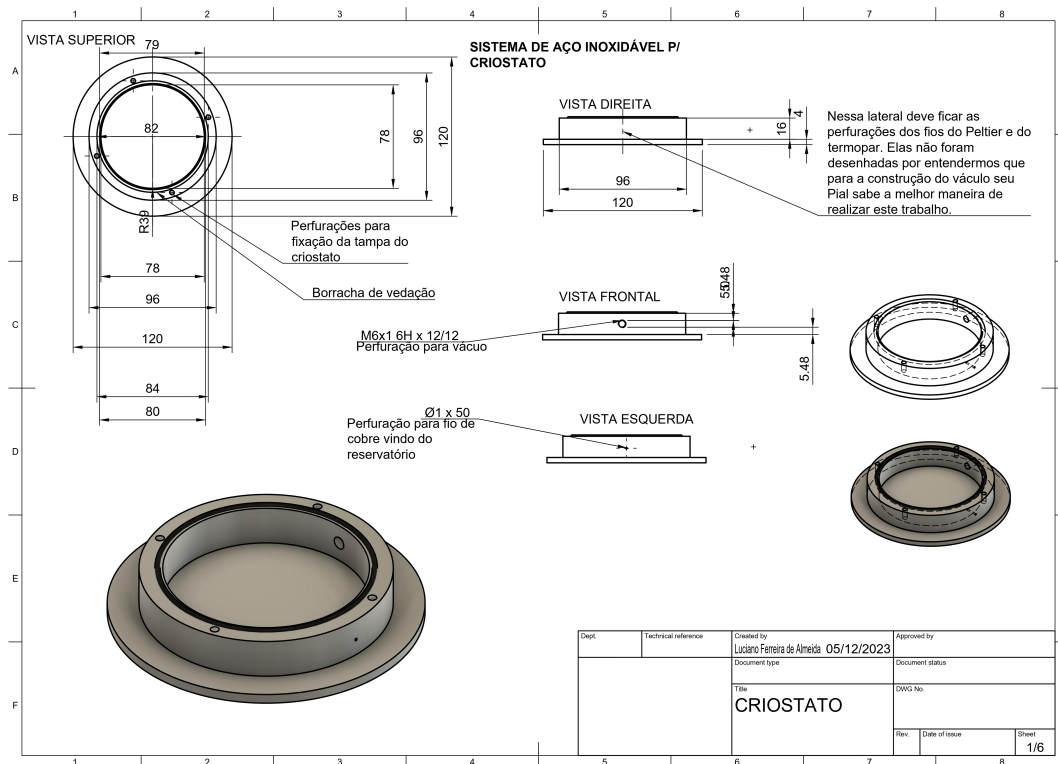


Fonte: Elaborado pelo autor.



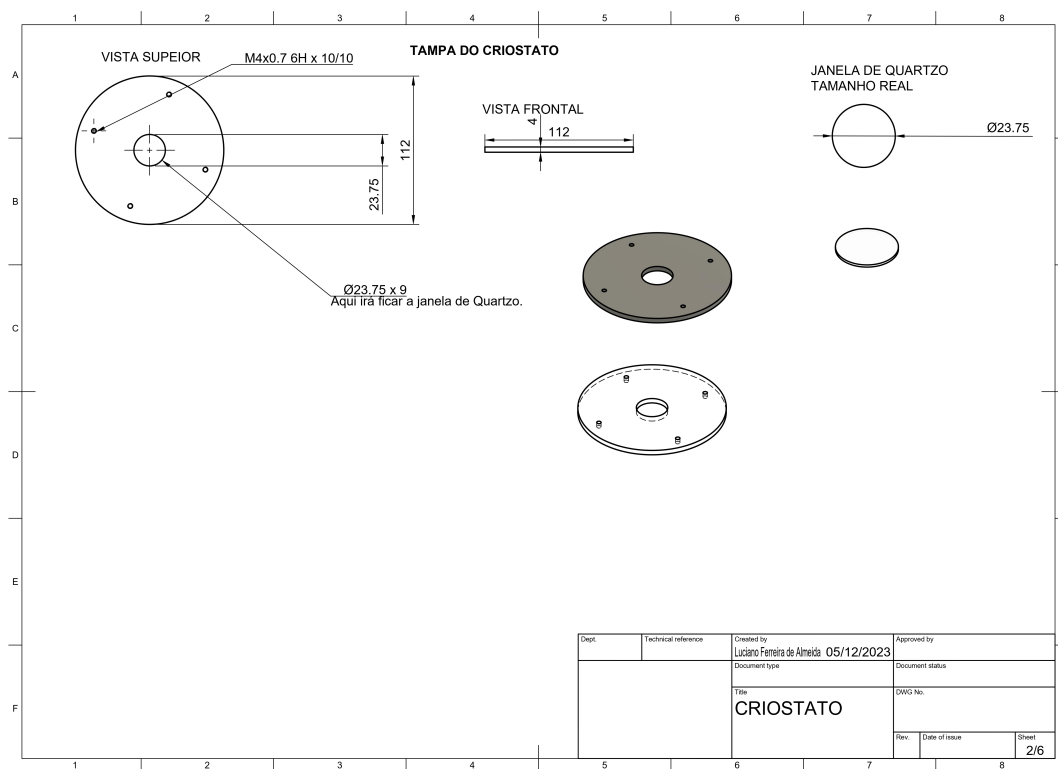
## APÊNDICE C – DESENHOS TÉCNICOS - P-CRYO II

Figura 42 – **Estrutura externa do criostato em aço**: vista superior, frontal, lateral direita e esquerda da estrutura principal do criostato. Estão indicadas as perfurações para o vácuo, fios de cobre, conexões elétricas e fixação da tampa. A vedação será realizada com borracha apropriada.



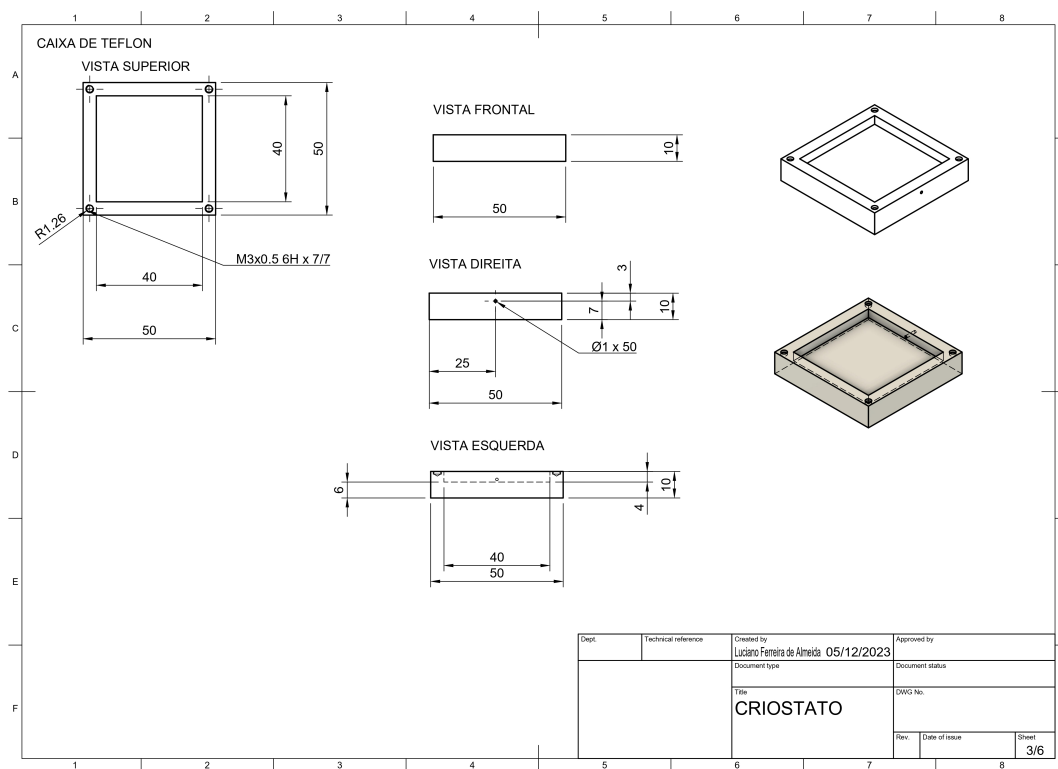
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 43 – **Tampa do criostato com janela de quartzo**: Desenho técnico da tampa superior do criostato. A janela de quartzo está centralizada, permitindo passagem óptica. Vistas superior e frontal com medidas detalhadas e local da rosca para fixação.



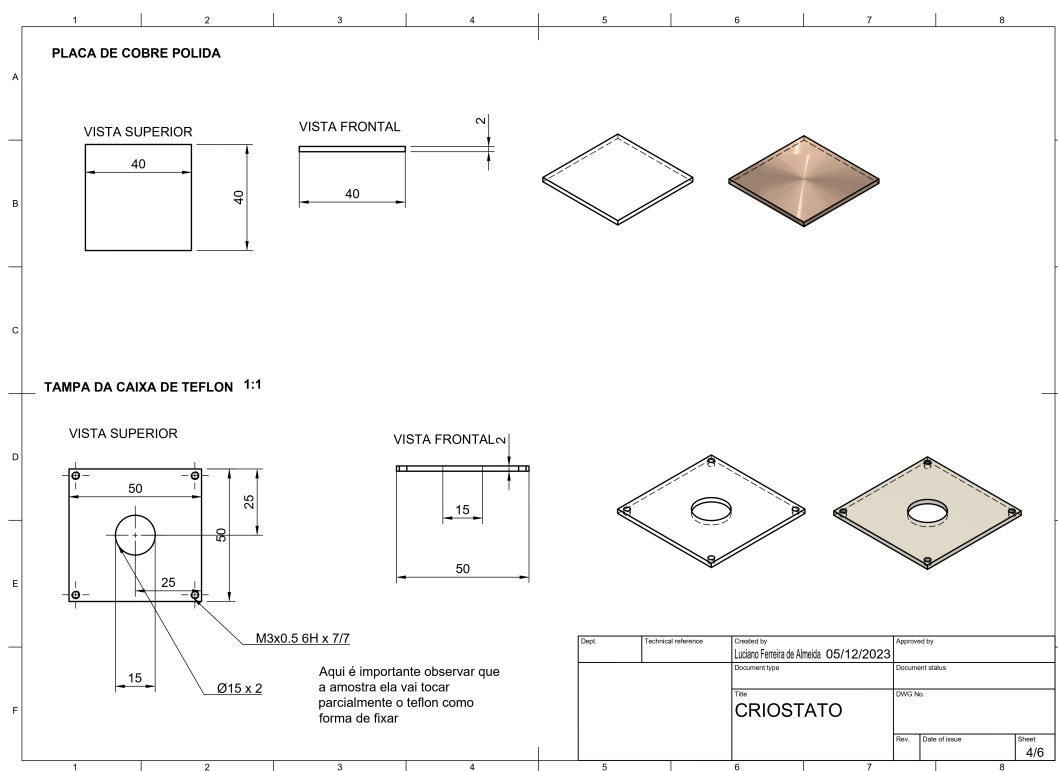
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 44 – **Caixa de Teflon**: Caixa interna de Teflon que isola termicamente a amostra. Vistas superior, frontal e laterais com furações para montagem. A geometria foi projetada para encaixe preciso com os demais componentes internos.



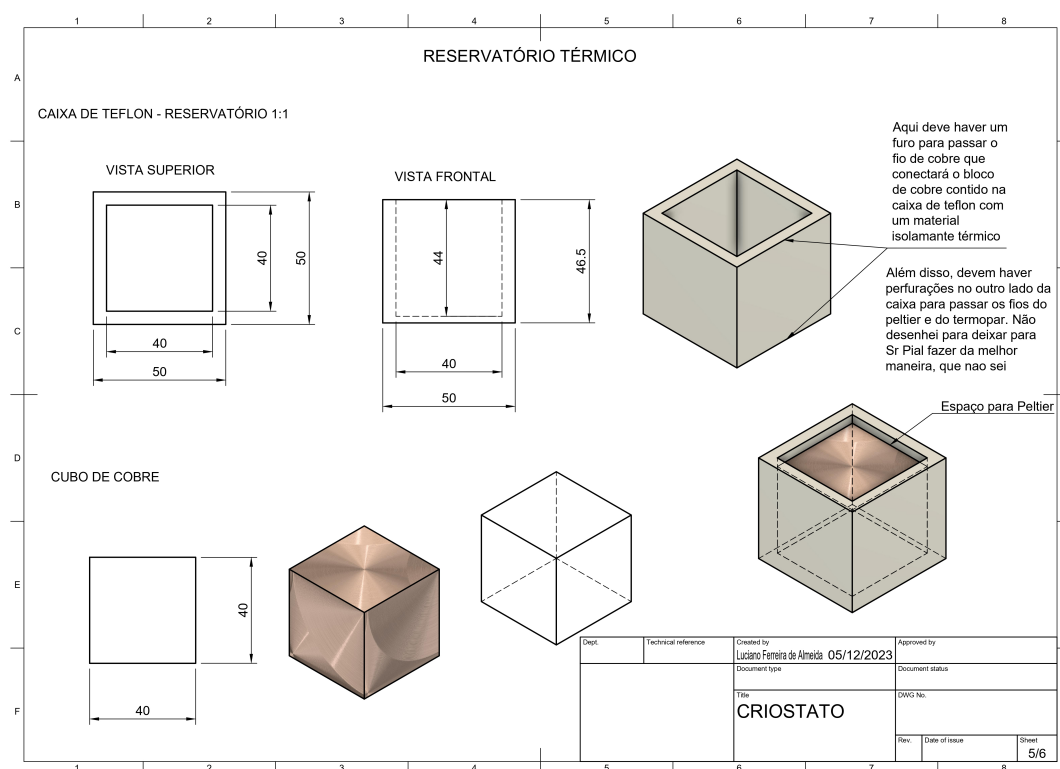
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 45 – **Placa de cobre polida e tampa da caixa de Teflon:** Desenhos técnicos da base de cobre que funciona como dissipador e da tampa da caixa de Teflon. As vistas detalham as dimensões e o encaixe com a amostra, que toca levemente o Teflon para fixação.



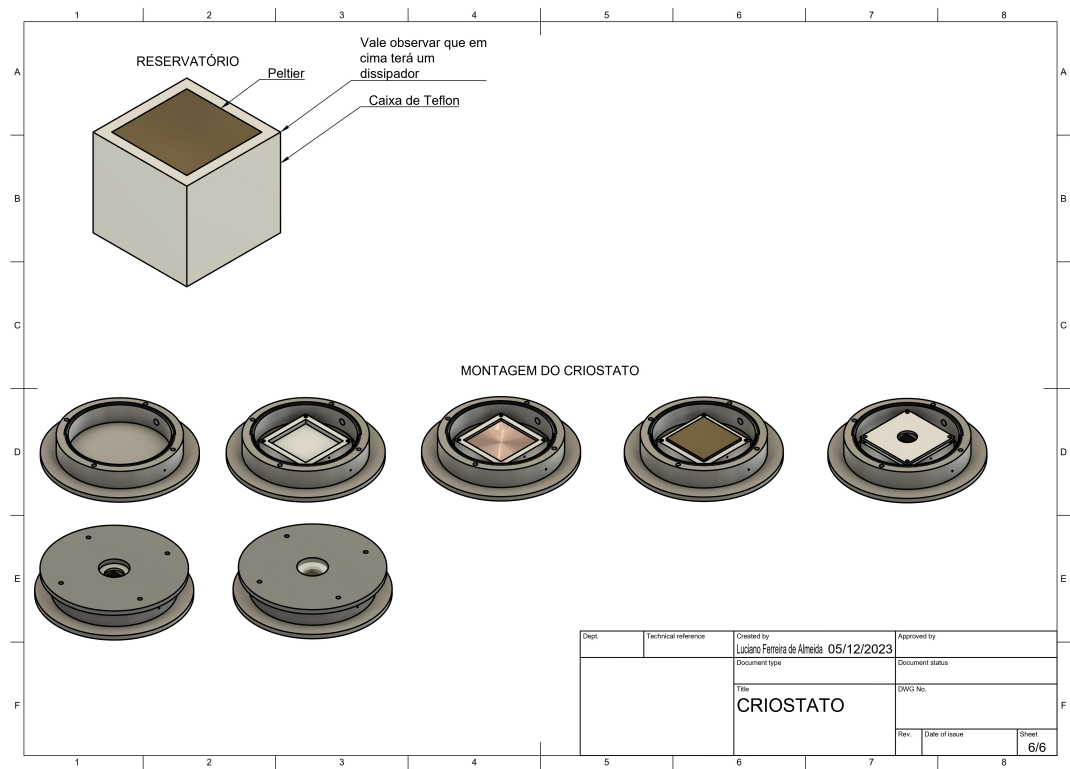
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 46 – **Reservatório térmico e bloco de cobre:** Vista do reservatório que envolve a caixa de Teflon, incluindo furo para o fio de cobre condutor e espaço para o módulo Peltier. As perfurações adicionais para fios elétricos foram deixadas em aberto para ajustes durante a montagem.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 47 – **Montagem final do criostato:** Esquema de montagem do conjunto completo, incluindo o bloco de cobre, caixa de Teflon, módulo Peltier e dissipador. Esta figura resume o arranjo final das peças internas do criostato.



Fonte: Elaborado pelo autor.