

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Rodrigo Leal Falcão

Crescimento e caracterização de WS₂ dopado com nióbio

Juiz de Fora

2025

Rodrigo Leal Falcão

Crescimento e caracterização de WS_2 dopado com nióbio

Dissertação apresentada ao Programa Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientadora: Prof. Dra. Indhira Oliveira Maciel

Coorientador: Prof. Dr. Benjamin Fragneaud

Juiz de Fora

2025

Ficha catalográfica elaborada através do Modelo Latex do CDC da UFJF
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Leal Falcão, Rodrigo.

Crescimento e caracterização de WS_2 dopado com nióbio / Rodrigo
Leal Falcão. – 2025.

91 f. : il.

Orientadora: Indhira Oliveira Maciel

Coorientador: Benjamin Fragneaud

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto
de Ciências Exatas. Programa Pós-Graduação em Física, 2025.

1. Materiais bidimensionais. 2. defeitos e dopagem em cristais. 3.
deposição química a vapor. I. Maciel, Indhira; Fragneaud, Benjamin. II.
Título.

Rodrigo Leal Falcão

Crescimento e caracterização de WS2 dopado com nióbio

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física.

Aprovada em 24 de março de 2025.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Indhira Oliveira Maciel - Orientadora

Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF)

Prof. Dr. Daniel Grasseschi

Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

Prof. Dr. Benjamin Fagneaud

Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF)

Prof. Dr. Daniel Vasconcelos Pazzini Massote

Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF)

Juiz de Fora, 24/03/2025.



Documento assinado eletronicamente por **Indhira Oliveira Maciel, Servidor(a)**, em 24/03/2025, às 17:44, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Vasconcelos Pazzini Massote, Professor(a)**, em 24/03/2025, às 21:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Grasseschi, Usuário Externo**, em 25/03/2025, às 08:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Benjamin Fagneaud, Servidor(a)**, em 25/03/2025, às 09:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **2310550** e o código CRC **A6D7E601**.

Dedico este trabalho à memória de meus avós, que continuam vivos em minhas lembranças e ensinamentos e aos meus pais, com seu exemplo de coragem, me ensinaram o valor do conhecimento.

AGRADECIMENTOS

A conclusão desta dissertação representa não apenas o encerramento de uma importante etapa acadêmica, mas também o resultado de anos de aprendizado, dedicação e, sobretudo, do apoio inestimável de muitas pessoas, às quais sou profundamente grato.

Agradeço primeiramente aos meus pais, Ronaldo Falcão e Claudia Leal, pelo amor, incentivo e suporte incondicional ao longo desta jornada, meus irmãos Daniel e Gustavo, pelo companheirismo e pelas palavras de motivação nos momentos mais desafiadores, e a todos meus familiares, que fizeram parte desse momento e contribuíram de alguma forma para essa conquista.

Aos meus orientadores, Indhira Maciel e Benjamin Fragneaud, expressei minha profunda gratidão por sua orientação, dedicação e incansável apoio. Seu conhecimento e disponibilidade foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho e para meu crescimento acadêmico. Aos professores do grupo de pesquisa, Welber Quirino, Daniel Massote e Cristiano Legnani pela cordialidade. A todos os professores do mestrado que tive o privilégio de conhecer, minha gratidão pelos ensinamentos sólidos.

Aos amigos do laboratório LSCNM e grupo Nano, Alaor, Letícia, Wellerson, Yago, Juliany, Anne, Camila, Marina, Giovanni, Iuri, Matheus e Gibson com quem tive o privilégio de dividir longas horas de experimentos, desafios e aprendizados inestimáveis.

Aos meus amigos da universidade, Diego, André, Antônio, Benny, Jhones, Marlon, Henrique, Isaac, Alan, Yure, Alessandro e Leandro pelo apoio mútuo, pelas horas de estudo compartilhadas e pelos momentos de descontração que tornaram essa missão mais leve.

A Universidade Federal de Juiz de Fora, pela infraestrutura e oportunidades de enriquecer minha formação, em especial ao departamento de Física. Aos membros da administração, do corpo técnico de laboratório à servente meu sincero agradecimento pelo suporte diário e por tornarem o ambiente acadêmico mais organizado e acolhedor.

Por fim, agradeço às agências de fomento, Capes, Fapemig e Cnpq, cujo apoio financeiro tornou possível a realização desta pesquisa, ao INMETRO e ao Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular da UFJF, sem os quais não seria possível a realização deste trabalho.

A todos vocês, minha eterna gratidão.

RESUMO

Monocamadas de dicalcogenetos de metais de transição (TMDCs), especificamente na fase 2H, têm surgido como semicondutores promissores para aplicações opto-valleytrônicas e opto-spintrônicas devido ao seu forte acoplamento spin-valley. Nos últimos anos, a engenharia de defeitos tornou-se uma via atraente para aprimorar as propriedades desses materiais. Várias abordagens foram desenvolvidas para a incorporação *in situ* de dopantes substitucionais durante o crescimento, como a deposição química em fase vapor (CVD) com precursores sólidos. A concentração de dopantes substitucionais (por exemplo, ferro ou nióbio) em TMDCs pode ser ajustada pela quantidade de precursores de dopantes, levando a propriedades óticas, elétricas e magnéticas dependentes da concentração. A capacidade de controlar a densidade e a distribuição espacial de dopantes substitucionais em semicondutores é crucial para alcançar as propriedades físico-químicas desejadas. Neste estudo, empregamos CVD para crescer monocamadas de dissulfeto de tungstênio - WS₂ - dopado com nióbio. Diferentes concentrações de Nb foram inseridas no ambiente de crescimento através da variação das concentrações de óxidos de tungstênio e nióbio no precursor da síntese. O crescimento foi caracterizado detalhadamente usando técnicas como espectroscopia de fotoluminescência (PL) e espectroscopia Raman. Nossa investigação se concentra em compreender o impacto da dopagem de nióbio nas propriedades óticas e estruturais do WS₂, fornecendo informações valiosas para o desenvolvimento de materiais avançados no campo dos semicondutores 2D e suas aplicações.

Palavras-chave: Materiais bidimensionais; defeitos e dopagem em cristais; deposição química a vapor.

ABSTRACT

Monolayers of transition metal dichalcogenides (TMDCs), specifically in the 2H phase, have emerged as promising semiconductors for opto-valleytronic and opto-spintronic applications due to their strong spin-valley coupling. In recent years, defect engineering has become an attractive route to enhance the properties of these materials. Several approaches have been developed for the in situ incorporation of substitutional dopants during growth, such as chemical vapor deposition (CVD) with solid precursors. The concentration of substitutional dopants (e.g., iron or niobium) in TMDCs can be tuned by adjusting the amount of dopant precursors, leading to dopant concentration-dependent optical, electrical, and magnetic properties. The ability to control the density and spatial distribution of substitutional dopants in semiconductors is crucial for achieving the desired physicochemical properties. In this study, we employed CVD to grow monolayers of niobium-doped tungsten disulfide (WS_2). Different Nb concentrations were introduced into the growth environment by varying the concentrations of tungsten and niobium oxides in the synthesis precursor. The growth was thoroughly characterized using techniques such as photoluminescence (PL) spectroscopy and Raman spectroscopy. Our investigation focuses on understanding the impact of niobium doping on the optical and structural properties of WS_2 , providing valuable insights for the development of advanced materials in the field of 2D semiconductors and their applications.

Keywords: Two-dimensional materials; defects and doping in crystals; chemical vapor deposition.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Aplicações: Dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos e de armazenamento de energia baseados em TMDs.	14
Figura 2.1 – Tabela Periódica	17
Figura 2.2 – Representação das coordenações dos TMDs nas fases 1T e 2H.	17
Figura 2.3 – Vistas lateral e superior de monocamada de TMD na fase 2H.	18
Figura 2.4 – Empilhamento das FAses 2H, 3R e 1T	19
Figura 2.5 – Operações de simetria	20
Figura 2.6 – Vetores unitários da rede real e da rede recíproca e os pontos de alta simetria da zona de Brillouin.	21
Figura 2.7 – Ilustração mostrando o preenchimento progressivo dos orbitais d	22
Figura 2.8 – Divisão dos orbitais atômicos d dos metais de transição	23
Figura 2.9 – A dispersão de energia (energia versus vetor de onda k) em MoS_2 na forma <i>bulk</i>	24
Figura 2.10 – Evolução dos <i>bandgaps</i> em função do número de camadas (n) para o MoS_2 e Posição do topo/fundo da banda de valência/condução (VB/CB, nos pontos da primeira ZB	25
Figura 2.11 – Representação do espaço real de um par elétron-buraco	26
Figura 2.12 – Diferentes tipos de defeitos	28
Figura 3.1 – Espalhamento Raman.	32
Figura 3.2 – Diagramas de Feynman	35
Figura 3.3 – Representação dos modos ativos Raman do politipo 2H. a) A_{1g} , b) E_{1g} , c) E'_{2g} , d) E''_{2g}	37
Figura 4.1 – Procedimento de preparação da solução precursora utilizada na síntese de $Nb - WS_2$	47
Figura 4.2 – Representação esquemática do sistema composto por dois fornos, acoplados a um tubo de quartzo contínuo, permitindo o controle independente das zonas de evaporação e reação. O espaço entre os fornos é recoberto por uma manta térmica, que reduz perdas de calor e assegura a continuidade do gradiente térmico ao longo do tubo de quartzo. No Forno 1 , o enxofre (S) é aquecido a aproximadamente 250°C. No Forno 2 , mantido a 900°C, localizam-se os precursores sólidos WO_3 , Nb_2O_5 e o sal catalisador $NaCl$, juntamente com o substrato. Indicada em (b) está a aproximação da montagem em castelo, onde ocorre a nucleação e o crescimento das monocamadas de WS_2 dopadas com nióbio. O fluxo de gás argônio (Ar) atua como gás de arraste, enquanto o fluxo de gás H_2 funciona como agente redutor.	48
Figura 4.3 – Perspectivas da montagem do tubo auxiliar utilizado no processo de síntese por CVD	48

Figura 4.4	– (a) Fluxímetros utilizados para controlar os fluxos de gás utilizados durante a síntese. (b) e (c) Fornos elétricos que são usados para aquecer o sistema, onde, as setas vermelhas indicam a direção dos fluxos de gases, e a indicação dos fornos 1 e 2.(d) Visão de frente de um dos fornos utilizados. . . .	50
Figura 5.1	– Micrografias óticas de WS_2 dopado com nióbio na concentração 10:100 de $WO_3:Nb_2O_5$. As imagens apresentam diferentes escalas de ampliação, indicadas nas respectivas barras de escala: 100 μm (esquerda), 50 μm (direita).	53
Figura 5.2	– WS_2 dopado com nióbio na concentração 5:100 de $WO_3:Nb_2O_5$. Escalas: 50 μm (esquerda), 20 μm (direita).	53
Figura 5.3	– WS_2 dopado com nióbio na concentração 1:100 de $WO_3:Nb_2O_5$. Escalas: 20 μm (esquerda), 10 μm (direita).	53
Figura 5.4	– Micrografias óticas de WS_2 dopado com nióbio, mostrando a formação de domínios com morfologias hexagonais e triângulos truncados. Essas estruturas foram observadas em amostras com concentrações de dopagem diversas.	54
Figura 5.5	– Espectro Raman da monocamada de WS_2	55
Figura 5.6	– Espectro Raman da monocamda de WS_2 sem dopagem. Destacam-se os picos de primeira ordem A'_1 , E'_1 e o pico 2LA(M).	57
Figura 5.7	– Espectro Raman da monocamda de $WS_2^{1/2}$	57
Figura 5.8	– Espectro Raman da monocamda de $WS_2^{1/3}$	58
Figura 5.9	– Espectro Raman da monocamda de $WS_2^{1/10}$	58
Figura 5.10	– Espectro Raman da monocamda de $WS_2^{1/20}$	59
Figura 5.11	– Espectro Raman da monocamda de $WS_2^{1/100}$	59
Figura 5.12	– Intensidade relativa E'_1/A'_1 e $2LA(M)/A'_1$ em função da concentração de Nb nos óxidos precursores. Observa-se uma queda das intensidades dos picos associados a movimentos no plano do TMD, indicando que efeitos de deformação são mais importantes que efeitos de dopagem quando Nb é inserido na rede do WS_2	60
Figura 5.13	– Posição dos modos (a) A'_1 e (b) E_1 em função da concentração de Nb nos precursores.	61
Figura 5.14	– Largura a meia altura dos modos (a) A'_1 e (b) E'_1 em função da concentração de Nb nos precursores.	61
Figura 5.15	– Espectros Raman de WS_2 pristine e dopados com diferentes concentrações de Nb evidenciando picos associados a defeitos, destacados em azul, laranja e verde.(a) Pristine, (b) 2:1, (c) 3:1, (d) 10:1, (e) 20:1, (f) 100:1. . . .	62
Figura 5.16	– Micrografia dos cristais do mapa.	63

- Figura 5.17 – Mapas Raman da monocamada de WS_2 *pristine*. As imagens a), c) e e), à esquerda, representam a amplitude, a largura a meia altura e a posição do modo vibracional A_1 . As imagens b) d) e f) à direita, são estes mesmos parâmetros para o pico E_1 . Observa-se que o modo E_1 apresenta maior intensidade e menor variação espacial na largura à meia altura em comparação com o modo A_1 64
- Figura 5.18 – Mapas Raman da monocamada de WS_2 dopada com nióbio, utilizando uma concentração de 1 mg de WO_3 para 100 mg de Nb_2O_5 na solução precursora. As imagens a), c) e e), à esquerda, representam a amplitude, a largura a meia altura e a posição do modo vibracional A_1 . As imagens b) d) e f) à direita, são estes mesmos parâmetros para o pico E_1 . Observa-se uma diminuição da amplitude, acompanhada de um aumento significativo na largura a meia altura quando comparamos esses parâmetros com os da amostra *pristine*, sugerindo maior desordem estrutural induzida pela dopagem. Pequenas variações espaciais na posição dos picos indicam a presença de tensões locais na estrutura. 65
- Figura 5.19 – Mapa de fotoluminescência da monocamada de WS_2 *pristine*, apresentando a) amplitude, c) FWHM e e) posição do éxciton A, bem como b) amplitude, d) FWHM e f) posição do éxciton carregado - trión. 67
- Figura 5.20 – Mapa de fotoluminescência da monocamada de WS_2 dopada com Nb na concentração 1:100 de $WS_2:Nb_2O_5$, apresentando a) amplitude, c) FWHM e e) posição do éxciton A, bem como b) amplitude, d) FWHM e f) posição do éxciton carregado - trión. Diferentemente dos mapas Raman, observam-se áreas de amplitude diferenciadas, bem como leves variações de FWHM do éxciton neutro e posição do trión. 68
- Figura 5.21 – Espectros representativos de fotoluminescência de a) WS_2 *pristine* e b) e c) WS_2 dopado com Nb com precursor na concentração 1:100 e diferentes domínios de segregação de defeitos. Observa-se um deslocamento dos picos de PL X_0 , em azul, e X_t , em laranja, para menores energias com a dopagem. 69
- Figura 5.22 – Posições dos picos a) X_0 e b) X_t e suas dispersões para diferentes concentrações de Nb no precursor da síntese. 70

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 – Sínteses de WS_2 dopado com Nb, com concentrações de WO_3/NbO_5 . . 51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TMDs	Dicalcogenetos de Metais de Transição (<i>Transition Metal Dichalcogenides</i>)
WS ₂	Dissulfeto de tungstênio
MoS ₂	Dissulfeto de molibdênio
FETs	Transistores de efeito de campo (<i>Field Effect Transistors</i>)
Nb	Nióbio
W	Tungstênio
Mo	Molibdênio
Nb ₂ O ₅	Pentóxido de nióbio
WO ₃	Trióxido de tungstênio
NaCl	Cloreto de sódio
H ₂	Hidrogênio
Ar	Argônio
S	Enxofre
ZB	Zona de Brillouin
DFT	Teoria do Funcional da densidade (<i>Density functional theory</i>)
TB	Modelo <i>Tight-Binding</i>
SOI	Interação spin-órbita (<i>Spin-orbit interaction</i>)
CB	Banda de condução (<i>Conduction band</i>)
VB	Banda de valência (<i>Valence Band</i>)
PL	Photoluminescência
CVD	Deposição Química a vapor (<i>Chemical Vapor Deposition</i>)
PVD	Deposição Física a Vapor (<i>Physical Vapor Deposition</i>)
MBE	Epitaxia de Feixe Molecular (<i>Molecular Beam Epitaxy</i>)
FWHM	Largura a meia altura (<i>Full Width at Half Maximum</i>)
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1	Estrutura cristalina dos TMDs	16
2.2	Propriedades Eletrônicas dos TMDs	21
2.3	Propriedades Óticas dos TMDs	24
2.4	Defeitos em TMDs	27
3	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	31
3.1	Espectroscopia Raman	31
3.2	Espectroscopia de Fotoluminescência	37
4	Síntese de TMDs	42
4.1	Métodos de obtenção de TMDs	42
4.2	Montagem experimental para síntese de $Nb - WS_2$ por CVD . .	47
5	RESULTADOS	51
5.1	Imagens de microscopia ótica	52
5.2	Análise Raman	54
5.3	Análise da Fotoluminescência	66
6	CONCLUSÃO	71
	REFERÊNCIAS	73
	APÊNDICE A - Descrição mecânico-quântica do espalhamento Ra- man	79
	APÊNDICE B - Regra de Ouro de Fermi	81
	ANEXO A – Rotina python	83

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

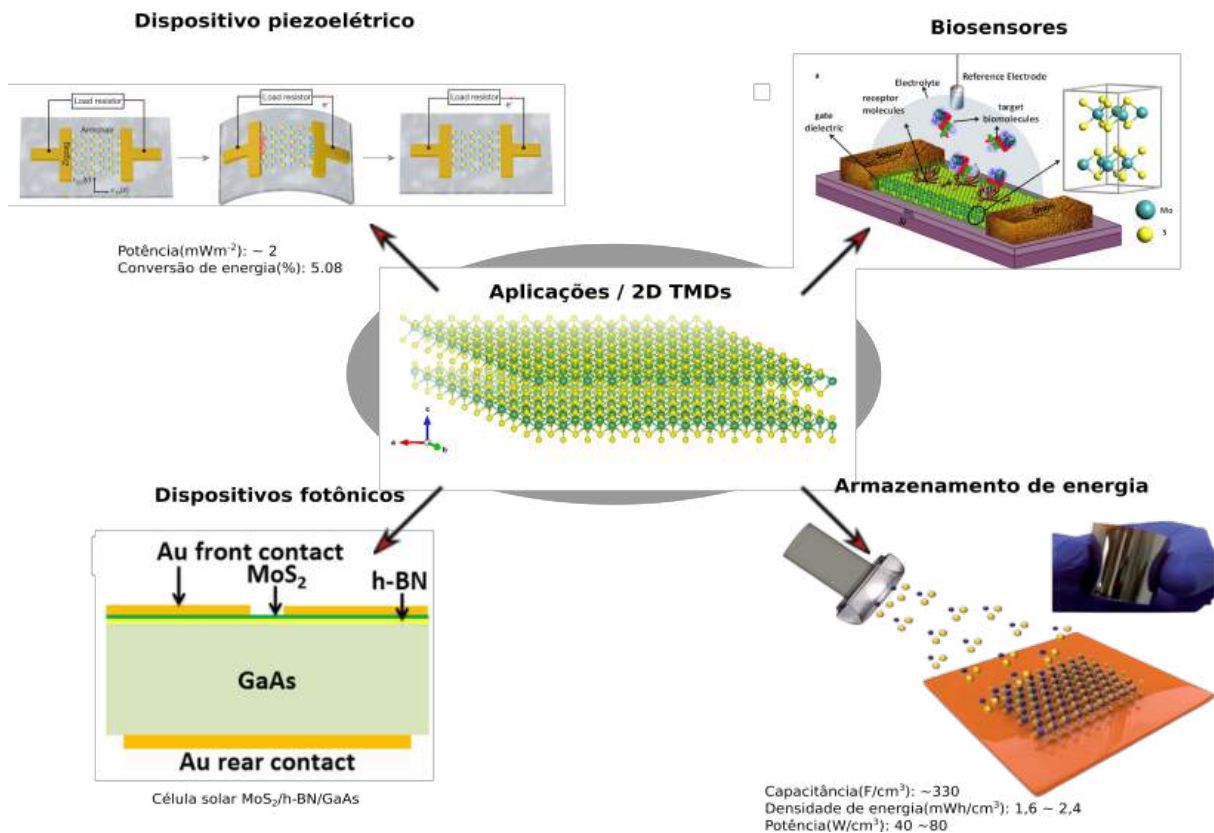
Ao longo da história, a humanidade sempre demonstrou uma relação íntima com os materiais que moldaram seu progresso. Desde a Idade da Pedra, passando pela Idade do Bronze e do Ferro, até os avanços modernos, a capacidade de manipular e explorar novos materiais sempre definiu eras e transformou civilizações. Essa busca incessante levou ao domínio de materiais metálicos, polímeros e semicondutores no século XX, culminando na atual era dos materiais avançados, marcada pelo desenvolvimento de estruturas bidimensionais.

Nas últimas décadas, a descoberta e o desenvolvimento de materiais bidimensionais ($2D$) têm gerado grande interesse na ciência dos materiais, impulsionados por suas propriedades únicas que não são encontradas em suas formas tridimensionais ($3D$)¹. Entre esses materiais, os dicalcogenetos de metais de transição (**TMDs** - *Transition Metal Dichalcogenides*) emergem como uma classe promissora, com uma ampla gama de aplicações em nanoeletrônica, fotônica e sensores^{2,3}. Os TMDs possuem a fórmula geral MX_2 , onde M representa um metal de transição dos grupos 4-10 (como titânio, nióbio ou tungstênio) e X é um calcogênio (como enxofre, selênio ou telúrio)⁴. Estruturalmente, esses materiais são compostos por camadas atômicas ligadas covalentemente, mas que interagem entre si por meio de forças de Van der Waals, permitindo a exfoliação dessas estruturas lamelares em monocamadas com espessura atômica^{5,6}.

Existem mais de meia centena de compostos de TMDs diferentes e seu estudo nas formas $2D$ ganhou relevância principalmente após o sucesso do grafeno, um dos materiais $2D$ mais conhecidos. Apesar de suas propriedades excepcionais, como alta mobilidade eletrônica e condutividade térmica, o grafeno apresenta uma limitação crítica que é a ausência de um bandgap. A falta de um gap eletrônico no grafeno restringe seu uso em dispositivos semicondutores onde o controle da corrente é essencial⁷. Em contrapartida, TMDs como o dissulfeto de molibdênio **MoS₂** e o dissulfeto de tungstênio **WS₂** possuem bandgaps diretos quando estão na forma de monocamada, o que os torna altamente adequados para aplicações em dispositivos optoeletrônicos, células solares e sensores^{8,9,10}. A Figura 1.1 mostra um esquema de algumas dessas aplicações. Essa capacidade de ter um bandgap ajustável, que pode variar de um valor direto em monocamadas a um valor indireto em suas formas bulk ($3D$), é uma das características mais importantes dos TMDs, ampliando significativamente as alternativas de aplicações onde esses materiais podem ser empregados de forma eficiente.

Essa versatilidade faz com que os TMDs sejam amplamente estudados para uma variedade de aplicações tecnológicas¹¹. Por exemplo, os transistores de efeito de campo

Figura 1.1 – Dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos e de armazenamento de energia baseados em TMDs.



Fonte: Adaptado de Choi et al⁸.

FETs baseados em TMDs como MoS_2 e WS_2 têm mostrado desempenho excepcional, com altas razões de corrente e alta mobilidade eletrônica, características cruciais para redução da escala de comprimento e o aumento da eficiência de dispositivos eletrônicos¹². Além disso, devido à sua excelente absorção de luz e capacidade de conversão de energia, TMDs são candidatos promissores para a próxima geração de células fotovoltaicas de alta eficiência. Esses materiais também têm sido explorados em detectores fotônicos, onde suas propriedades óticas podem ser ajustadas de maneira precisa por meio da engenharia de defeitos e dopagem, resultando em melhorias significativas na eficiência e no desempenho⁹.

A dopagem constitui uma estratégia fundamental para modificar as propriedades eletrônicas dos TMDs, permitindo ajustar a condutividade, o tipo de portador e a mobilidade por meio da introdução controlada de impurezas doadoras ou aceitadoras de elétrons¹³. Em materiais semicondutores bidimensionais, como o WS_2 e o MoS_2 , normalmente caracterizados por comportamento intrínseco do tipo n , a dopagem possibilita induzir ou reforçar a condução do tipo p , alterando de maneira direta a posição do nível de Fermi. Um exemplo notável é a dopagem substitucional do WS_2 com átomos de nióbio (Nb) em diferentes concentrações, capaz de produzir mudanças sistemáticas nas propriedades óticas e eletrônicas do material, incluindo a polarização elétrica reversa, na qual a condução evolui de n -tipo para comportamento ambipolar e, posteriormente, p -tipo

em dispositivos de efeito de campo¹⁴.

O nióbio e seu precursor óxido, o Nb_2O_5 , desempenham papel fundamental no processo de dopagem porque sua elevada estabilidade e facilidade de redução durante a síntese em CVD permitem liberar espécies de Nb reativas que se incorporam de forma eficiente na rede cristalina de WS_2 . Como o nióbio apresenta menos elétrons na camada de valência do que o tungstênio, sua incorporação introduz vacâncias no sistema, atuando como aceitador de elétrons e deslocando o nível de Fermi em direção à banda de valência. Esse deslocamento promove o surgimento de comportamento eletrônico do tipo p , que pode tornar-se dominante conforme a concentração de dopantes aumenta.^{15,16,14} Defeitos estruturais, como vacâncias de enxofre, podem aumentar a reatividade superficial e melhorar a capacidade de armazenamento de energia, o que é particularmente útil em dispositivos de armazenamento de energia como supercapacitores e baterias¹⁷.

Este trabalho está direcionado ao estudo do WS_2 dopado com Nb , onde o WS_2 é um TMD com bandgap direto ($\sim 2.0 eV$ na forma de monocamada). Em particular, a dopagem do WS_2 com nióbio Nb é de grande interesse, pois pode melhorar suas propriedades eletrônicas, aumentando a eficiência em aplicações como sensores e dispositivos fotovoltaicos. A dopagem tem o potencial de introduzir estados eletrônicos dentro do bandgap, que podem atuar como níveis intermediários para a captura de portadores de carga, melhorando a resposta do material em condições específicas. A síntese do WS_2 dopado com Nb foi realizada utilizando a técnica de deposição química em fase de vapor CVD para crescer monocamada de WS_2 dopado com Nb sobre um substrato de S_i/SiO_2 , resultando em cristais de alta qualidade que foram caracterizados por técnicas avançadas como espectroscopias Raman e de fotoluminescência PL, permitindo a avaliação da uniformidade, qualidade cristalina e propriedades eletrônicas do material.

A dissertação está estruturada da seguinte forma: no **Capítulo 2**, serão apresentados os conceitos fundamentais relacionados à estrutura, propriedades eletrônicas, óticas e os defeitos nos dicalcogenetos de metais de transição (TMDs), com especial atenção ao dissulfeto de tungstênio (WS_2) dopado com nióbio; o **Capítulo 3** discute as principais técnicas de caracterização utilizadas no estudo de TMDs, como espectroscopia Raman e fotoluminescência, que permitem investigar as propriedades vibracionais e óticas das amostras sintetizadas. No **Capítulo 4**, será detalhado o processo de síntese dos TMDs, com ênfase na técnica de deposição química em fase vapor (CVD) e suas variáveis para o crescimento de monocamadas de alta qualidade; o **Capítulo 5** apresenta os resultados experimentais obtidos, incluindo a caracterização estrutural e ótica das amostras de WS_2 dopado com Nb. O **Capítulo 6** será dedicado à discussão final dos resultados e às conclusões, apontando as possíveis aplicações e os próximos passos no desenvolvimento desse campo de estudo.

Capítulo 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo apresenta os conceitos fundamentais relacionados à estrutura cristalina dos TMDs, suas propriedades eletrônicas e óticas, além do papel crucial dos defeitos e da dopagem para a modificação dessas propriedades. Inicialmente, a Seção 2.1 aborda a organização estrutural desses materiais, com foco nas diferentes fases cristalinas (como 1T, 2H e 3R), destacando como a disposição atômica influencia suas propriedades. Em seguida, na Seção 2.2, discutimos as propriedades eletrônicas dos TMDs, particularmente o comportamento semicondutor e a transição entre gaps eletrônicos diretos e indiretos, que são altamente dependentes do número de camadas do material.

A Seção 2.3 explora as propriedades óticas dos TMDs, com ênfase na forte interação excitônica, que é fundamental para suas aplicações em fotodetectores e dispositivos optoeletrônicos. Por fim, na Seção 2.4, os defeitos estruturais, como vacâncias e dopantes, são discutidos, uma vez que desempenham um papel determinante nas propriedades de transporte de carga e nas respostas óticas dos materiais.

A compreensão aprofundada desses aspectos teóricos é essencial para a interpretação dos resultados experimentais obtidos a partir das técnicas de caracterização aplicadas ao WS₂ dopado com nióbio, o foco deste trabalho.

2.1 Estrutura cristalina dos TMDs

Os dicalcogenetos de metais de transição **TMDs** são uma classe de materiais com a fórmula geral MX_2 , onde M representa um metal de transição dos grupos 4-10 e X é um calcogênio. Os TMDs do grupo 4-7 possuem estrutura predominantemente em camadas, enquanto alguns TDMS do grupo 8-10 são comumente encontrados em estruturas sem camadas. Os metais de transição e os três calcogênios que geralmente cristalizam nessas estruturas em camadas estão destacados na tabela periódica da Figura 2.1. Os elementos Co, Rh, Ir e Ni estão parcialmente destacados porque apenas alguns dos dicalcogenetos por eles formados apresentam estrutura lamelar¹⁸.

A interação interatômica dentro das camadas é de natureza covalente e os átomos de metal fornecem quatro elétrons para preencher os estados de ligação, enquanto os átomos de calcogênio possuem uma carga formal de -2 e essas camadas são mantidas juntas por fracas forças de van der Waals. Nessa estrutura, cada camada consiste em três planos atômicos com uma espessura típica de $6 - 7 \text{ \AA}$.⁵ Os átomos de metal dentro de uma camada tripla estão em forma hexacoordenada, e os TMDs apresentam uma variedade de politipos, que são formas cristalinas distintas resultantes de variações na coordenação

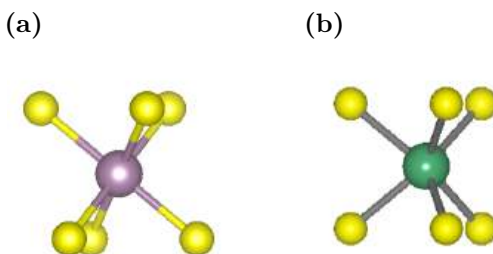
Figura 2.1 – Os metais de transição e os três elementos calcogênios que predominantemente cristalizam em TMDs lamelares estão destacados na tabela periódica.

1 H hidrogênio 1,008	2 He hélio 4,0026											13 Al alumínio 26,982	14 Si silício 28,085	15 P fósforo 30,974	16 S enxofre 32,06	17 Cl cloro 35,45	18 Ar argônio 39,95
3 Li lítio 6,94	4 Be berílio 9,0122											5 B boro 10,81	6 C carbono 12,011	7 N nitrogênio 14,007	8 O oxigênio 15,999	9 F flúor 18,998	10 Ne néon 20,180
11 Na sódio 22,990	12 Mg magnésio 24,305											13 Al alumínio 26,982	14 Si silício 28,085	15 P fósforo 30,974	16 S enxofre 32,06	17 Cl cloro 35,45	18 Ar argônio 39,95
19 K potássio 39,098	20 Ca cálcio 40,078(4)	21 Sc escândio 44,956	22 Ti titânio 47,867	23 V vanádio 50,942	24 Cr cromio 51,996	25 Mn manganês 54,938	26 Fe ferro 55,845(2)	27 Co cobalto 58,933	28 Ni níquel 58,693	29 Cu cobre 63,546(3)	30 Zn zinco 65,38(2)	31 Ga gálio 69,723	32 Ge germânio 72,630(8)	33 As arsênio 74,922	34 Se selênio 78,971(8)	35 Br bromo 79,904	36 Kr criptônio 83,798(2)
37 Rb rubídio 85,468	38 Sr estrôncio 87,62	39 Y ítrio 88,906	40 Zr zircônio 91,224(2)	41 Nb nióbio 92,906	42 Mo molibdênio 95,95	43 Tc tecnício	44 Ru rutênio 101,07(2)	45 Rh ródio 102,91	46 Pd paládio 106,42	47 Ag prata 107,87	48 Cd cádmio 112,41	49 In índio 114,82	50 Sn estanho 118,71	51 Sb antimônio 121,76	52 Te telúrio 127,60(3)	53 I iodo 126,90	54 Xe xenônio 131,29
55 Cs césio 132,91	56 Ba bário 137,33	57 a 71 Lantanídeos	72 Hf hafnínio 178,486(8)	73 Ta tântalo 180,95	74 W tungstênio 183,84	75 Re rênio 186,21	76 Os osmio 190,23(3)	77 Ir íridio 192,22	78 Pt platina 195,08	79 Au ouro 196,97	80 Hg mercúrio 200,59	81 Tl talho 204,38	82 Pb chumbo 207,2	83 Bi bismuto 208,98	84 Po polônio	85 At ástato	86 Rn radônio
87 Fr frâncio	88 Ra rádio	89 a 103 Atinídeos	104 Rf rutherfordio	105 Db dubnio	106 Sg seabórgio	107 Bh bohrio	108 Hs hásio	109 Mt meitnério	110 Ds darmstádio	111 Rg roentgênio	112 Cn copernício	113 Nh nihônio	114 Fl fleróvio	115 Mc moscóvio	116 Lv livermório	117 Ts tennesso	118 Og oganessônio
57 La lantanídeo 138,91	58 Ce cério 140,12	59 Pr praseodímio 140,91	60 Nd neodímio 144,24	61 Pm promécio	62 Sm samário 150,36(2)	63 Eu europio 151,96	64 Gd gadolínio 157,25(3)	65 Tb terbio 158,93	66 Dy disprósio 162,50	67 Ho hólio 164,93	68 Er érbio 167,26	69 Tm tulio 168,93	70 Yb itêrbio 173,05	71 Lu lutécio 174,97			
89 Ac actínio	90 Th tório 232,04	91 Pa protactínio 231,04	92 U urânio 238,03	93 Np neptúrio	94 Pu plutúrio	95 Am américio	96 Cm curio	97 Bk berquílio	98 Cf califórnio	99 Es einsteinio	100 Fm fêrnio	101 Md mendelévio	102 No nobélio	103 Lr lawrêncio			

Fonte: gerado pelo Autor.

dos átomos de metal e na ordem de empilhamento das tricamadas atômicas. Os politipos mais comuns são o 2H, com coordenação prismática trigonal, e o 1T, com coordenação octaédrica, como mostrado na Figura 2.2. A Figura 2.3 mostra a visão lateral e superior de um TMD com simetria 2H.

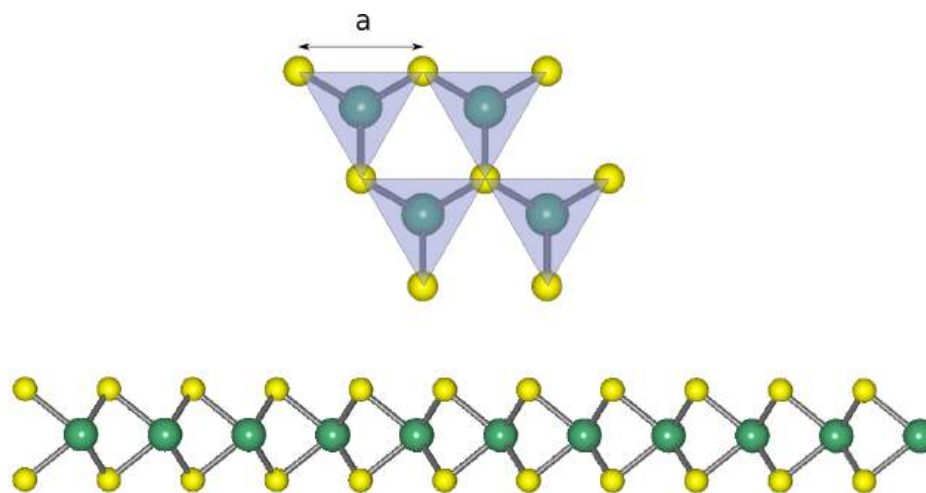
Figura 2.2 – Representação das coordenações dos TMDs nas fases a) 1T coordenação octaédrica e b) 2H coordenação prismática trigonal. Os átomos amarelos nas extremidades correspondem aos calcogênios ($X = S, Se$), e os átomos coloridos no centro representam os metais ($M = Mo, W, Nb$).



Fonte: Imagem gerada pelo autor com o software VESTA.

A célula unitária é definida com o eixo c perpendicular às camadas e os eixos a e b

Figura 2.3 – Vistas lateral e superior de monocamada de TMD na fase 2H. Observam-se as três camadas atômicas que forma o material. A distância a indicada é de 3.153 Å para um cristal de WS_2 .¹⁹



Fonte: Imagem gerada pelo autor com o software VESTA.

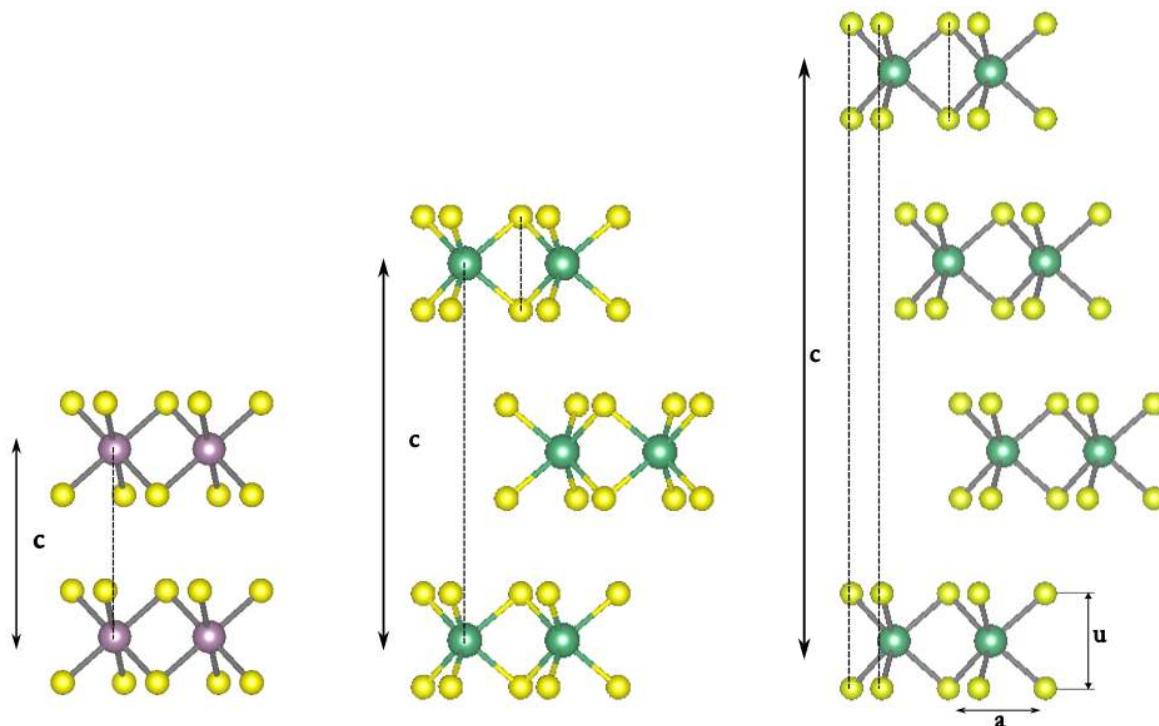
ao longo da distância mínima calcogênio-calcogênio (mostrada na Figura 2.3). A estrutura hexagonal é obtida pelo empilhamento da unidade de repetição $X - M - X$ ao longo do eixo c , mostrado na Figura 2.4, formando dois politipos diferentes: 2H (simetria hexagonal), com duas camadas $X - M - X$ por unidade de repetição e coordenação prismática trigonal; e 3R (simetria romboédrica), com três camadas $X - M - X$ por unidade de repetição e coordenação prismática trigonal. Além disso, o átomo de metal pode apresentar coordenação octaédrica, onde o triângulo superior é a inversão do triângulo inferior, originando o terceiro politipo, 1T (simetria tetragonal), com uma unidade $X - M - X$ na célula unitária e coordenação octaédrica⁵, como mostrado na Figura 2.4. Embora esses polimorfos sejam os mais comuns, existem 11 tipos diferentes e nos concentraremos na fase 2H, pois os TMDs estudados neste trabalho possuem uma variação desta fase.

O polimorfo 2H pode existir em três diferentes modificações, sendo que 2Ha e 2Hc são os mais comuns. Essas duas formas têm diferentes simetrias de empilhamento. No empilhamento 2Ha, os átomos de metal de transição em uma camada estão localizados no topo dos átomos de metal de transição da camada vizinha. Este polimorfo é relatado em cristais de $NbSe_2$, NbS_2 . O polimorfo 2Hc é caracterizado pelo empilhamento onde o átomo de metal de transição está localizado no topo de dois átomos de calcogênio da camada subsequente. Este polimorfo ocorre em cristais de MoS_2 , WS_2 , $MoSe_2$, WSe_2 . Ambos os polimorfos pertencem ao grupo pontual hexagonal D_3h em notação de Schoenfliesⁱ. Além disso, variações nas condições de síntese e ambiente podem favorecer uma transição entre essas formas, ajustando as propriedades eletrônicas e óticas do material.

Os grupos pontuais e espaciais são uma forma de classificar a simetria de um

ⁱ Sistema para identificar simetrias em cristais, combinando letras e números para denotar eixos de rotação e planos de reflexão, geralmente representado em projeções estereográficas para visualizar direções e simetrias cristalográficas.

Figura 2.4 – Fase 2H, com coordenação trigonal prismática, 1T, com coordenação octaédrica e 3R, com simetria romboédrica e seus respectivos empilhamentos verticais. **c** é o tamanho da célula unitária na direção perpendicular ao plano, **u** é a altura de uma monocamada e **a** é a distância entre calcogênios.

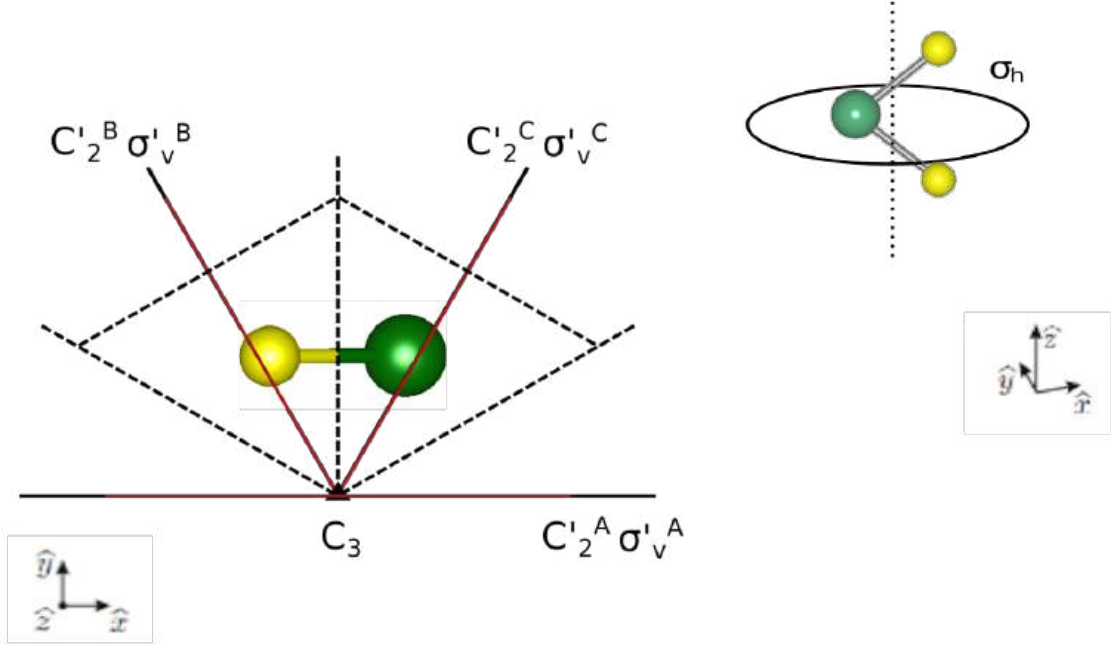


Fonte: gerado pelo Autor usando o software VESTA.

crystal ou molécula com base nos seus elementos de simetria, como eixos de rotação, planos de reflexão, centros de inversão que, quando aplica-se operações relacionadas aos grupos espaciais ou pontuais, o conjunto de moléculas ou átomos se mantém indistinguível da configuração inicial. Na Figura 2.5 temos imagens que representam as operações de simetria da célula unitária para uma camada do polítipo 2Hc, existem eixos de rotação de ordem 3 (C_3) perpendiculares ao plano xy. Isso significa que a estrutura permanece inalterada após uma rotação de 120° graus em torno desse eixo. Há três planos verticais espelhados (σ_v^i) que passam através dos átomos e refletem a estrutura em relação a si mesmos. Eixos de rotação C_2' , fazem uma rotação de 180° graus localizados no plano horizontal σ_h , embora este plano não seja uma operação de simetria independente na fase 2Hc, ele é parte da operação combinada S_6 . A operação S_6 é uma rotação de 60° graus (C_6) seguida por uma reflexão no plano horizontal σ_h .

Os TMDs estudados neste trabalho possuem fase 2Hc. Na Figura 2.6a temos a representação dos vetores primitivos da rede bidimensional real \vec{a}_1 e \vec{a}_2 e nas equações 2.1 suas formas cartesianas. Estes vetores que definem a periodicidade do cristal no espaço real e descrevem a disposição dos átomos na rede e são fundamentais para determinar as propriedades estruturais do material.

Figura 2.5 – Essas imagens representam as operações de simetria da célula unitária para uma camada do politipo 2Hc. Na parte inferior esquerda temos que, para uma camada, os eixos de rotação C_3 (representados por um triângulo preto) são perpendiculares ao plano xy . Existem três planos verticais espelhados σ_v indicados por linhas vermelhas. Os eixos C'_2 de rotação localizados no plano horizontal σ_h (imagem superior direita) são indicados pelas linhas pretas.



Fonte: gerado pelo Autor usando o software VESTA.

$$a_1 = a\hat{x}, \quad a_2 = \frac{a}{2}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{y}. \quad (2.1)$$

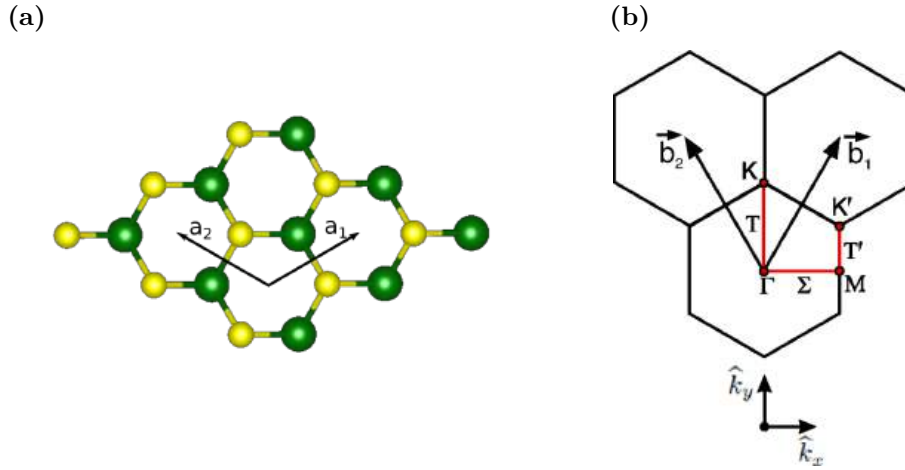
A zona de Brillouin **ZB** é uma região fundamental no espaço recíproco que desempenha um papel essencial na descrição das propriedades eletrônicas e vibracionais dos cristais. Definida como a célula de Wigner-Seitzⁱⁱ no espaço recíproco, a zona de Brillouin contém informações únicas sobre as simetrias do cristal, refletindo a periodicidade da rede cristalina no espaço de momento^{20,21}. Dentro da zona de Brillouin, os pontos de alta simetria, que desempenham um papel central na análise das dispersões de energia, são essenciais para o estudo das propriedades eletrônicas e ópticas. Na Figura 2.6b está representada a ZB de TMDs 2H, onde Γ , K , K' e M são pontos de alta simetria, T , T' e Σ são linhas de alta simetria que conectam esses pontos. Essas posições e linhas ajudam a determinar a curvatura das bandas de energia e são cruciais para a análise da dispersão de fônons e das transições eletrônicas. Os vetores da rede recíproca \vec{b}_1 e \vec{b}_2 estão escritos em coordenadas cartesianas em 2.2.

ⁱⁱ A célula de Wigner-Seitz é uma célula primitiva com a simetria total da rede de Bravais, além disso, em torno de um ponto da rede essa é a região do espaço que está mais próxima deste ponto do que de qualquer outra região ou ponto da rede.

$$b_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{\sqrt{3}}{3} \hat{k}_x + \hat{k}_y \right), \quad b_2 = \frac{2\pi}{a} \left(-\frac{\sqrt{3}}{3} \hat{k}_x + \hat{k}_y \right), \quad (2.2)$$

e definidos por $a_i \cdot b_j = 2\pi\delta_{ij}$.

Figura 2.6 – Representação da Célula unitária primitiva do politipo $2Hc$. a) Vetores unitários da rede real. b) Vetores da rede recíproca e os pontos de alta simetria da zona de Brillouin.



Fonte: a) Imagem gerada pelo autor com o software VESTA e b) adaptado de Ribeiro et al.²²

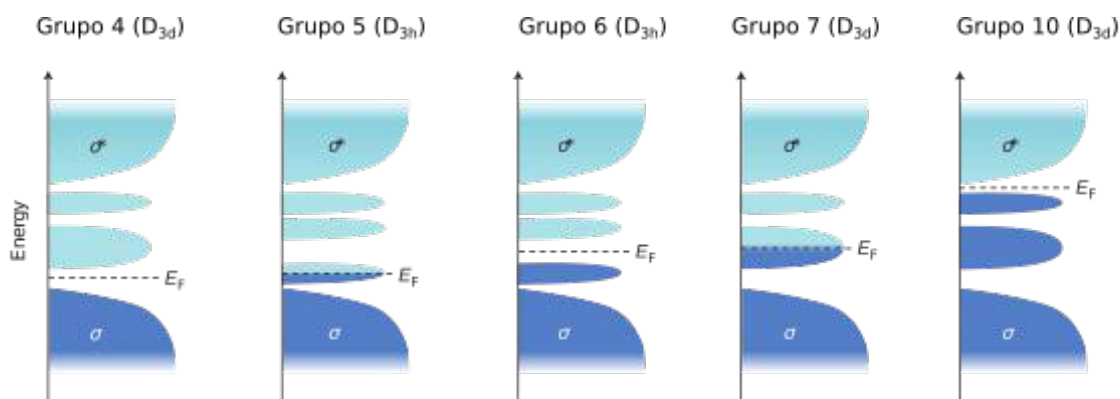
2.2 Propriedades Eletrônicas dos TMDs

A simetria cristalina dos TMDs desempenha um papel fundamental na determinação da hibridização dos orbitais eletrônicos e, portanto, das propriedades eletrônicas. No estado bulk, os TMDs apresentam simetria descrita pelo grupo pontual D_{6h} , que inclui um centro de inversão. Na forma de monocamada, a simetria muda para o grupo pontual D_{3h} , que não possui centro de inversão. Essa mudança na simetria afeta a divisão dos orbitais d dos metais de transição sob o campo cristalino. Na coordenação prismática trigonal típica das monocamadas, os orbitais d do metal se dividem em três grupos devido ao campo cristalino: o orbital d_{z^2} (A'_1), simétrico em relação ao eixo z ; os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{xy} (E'), com simetria no plano xy ; e os orbitais d_{xz} e d_{yz} (E'') que combinam características dos eixos xz e yz . Essa divisão resulta em um *gap* de energia significativo (cerca de 1 eV) entre o orbital de menor energia A'_1 e os orbitais de energia superior E'' , influenciando diretamente as propriedades eletrônicas do material⁴.

A coordenação e a contagem dos elétrons na camada d do metal de transição determinam se o material será metálico ou semicondutor. Quando os orbitais d estão parcialmente preenchidos, como em $2H\text{-NbSe}_2$ (d^1) e $1T\text{-ReS}_2$ (d^3), os TMDs exibem condutividade metálica devido à presença de estados disponíveis próximos ao nível de Fermi. Por outro lado, quando os orbitais d estão totalmente ocupados ou vazios, como

em 2H-MoS₂ (d^2) e 1T-HfS₂ (d^0), o material apresenta comportamento semicondutor, pois há um *gap* entre as bandas de valência e condução. A Figura 2.7 ilustra o preenchimento progressivo dos orbitais d nos TMDs de diferentes grupos, evidenciando a relação entre o número de elétrons d e o caráter eletrônico do material²³.

Figura 2.7 – Preenchimento dos orbitais d e caráter eletrônico de TMDs, que estão localizados dentro do *gap* entre os estados ligantes (σ) e anti-ligantes (σ^*) nos TMDs dos grupos 4, 5, 6, 7 e 10. D_{3h} e D_{3d} referem-se ao grupo pontual associado à coordenação prismática trigonal e octaédrica dos metais de transição, respectivamente.

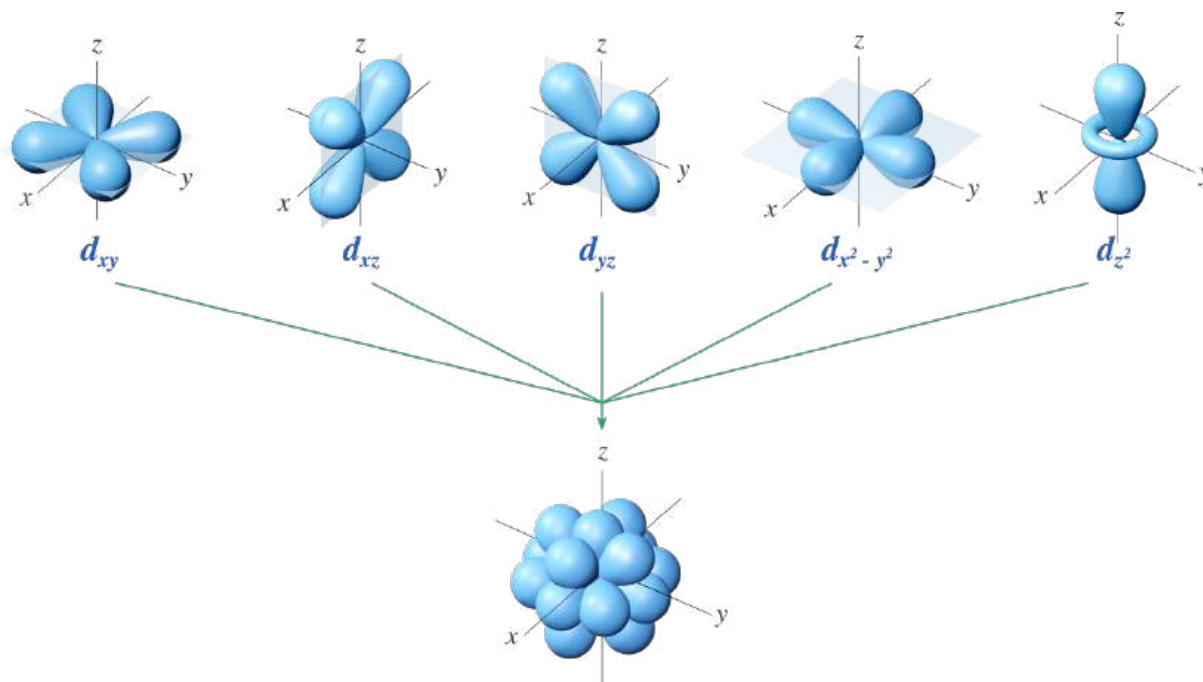


Fonte: adaptado de Chowalla et al.⁴

Nos TMDs, o metal estabiliza-se no estado +4 porque doa quatro elétrons para os orbitais de ligação M-X, enquanto cada calcogênio assume um estado formal -2, completando sua camada de valência. No caso de metais do grupo 6, como *Mo* e *W*, que possuem 6 elétrons de valência, a formação do estado +4 resulta na remoção dos elétrons 6s e parte dos 5d, preservando dois elétrons d no cristal. Esses elétrons residuais ocupam orbitais *não ligantes*, isto é, orbitais d que não participam diretamente das ligações σ ou anti-ligações σ^* , formando uma banda eletrônica localizada energeticamente entre essas duas regiões. A ocupação parcial dessa banda d é o fator que determina o caráter eletrônico do TMD.^{4,5,24,25}

A fase preferida adotada por um TMD depende principalmente da contagem de elétrons d representados na Figura 2.8 do metal de transição. Os TMDs do grupo 4 (com centros de metal de transição d^0) estão todos na estrutura octaédrica, enquanto tanto fases octaédricas quanto prismáticas trigonais são vistas nos TMDs do grupo 5 (d^1). Os TMDs do grupo 6 (d^2) são encontrados principalmente em geometria prismática trigonal, e os TMDs do grupo 7 (d^3) estão tipicamente em uma estrutura octaédrica distorcida. Os TMDs do grupo 10 (d^6) estão todos em uma estrutura octaédrica.^{4,5}

A maioria dos estudos teóricos sobre TMDs baseia-se em cálculos de primeiros princípios, especialmente utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT), e este método tem sido fundamental para compreender as propriedades eletrônicas e estruturais desses materiais em escala atômica, permitindo prever comportamentos emergentes ao

Figura 2.8 – Divisão dos orbitais atômicos d dos metais de transição

Fonte: adaptado de LibreTexts Chemistry²⁶.

reduzir a dimensionalidade.

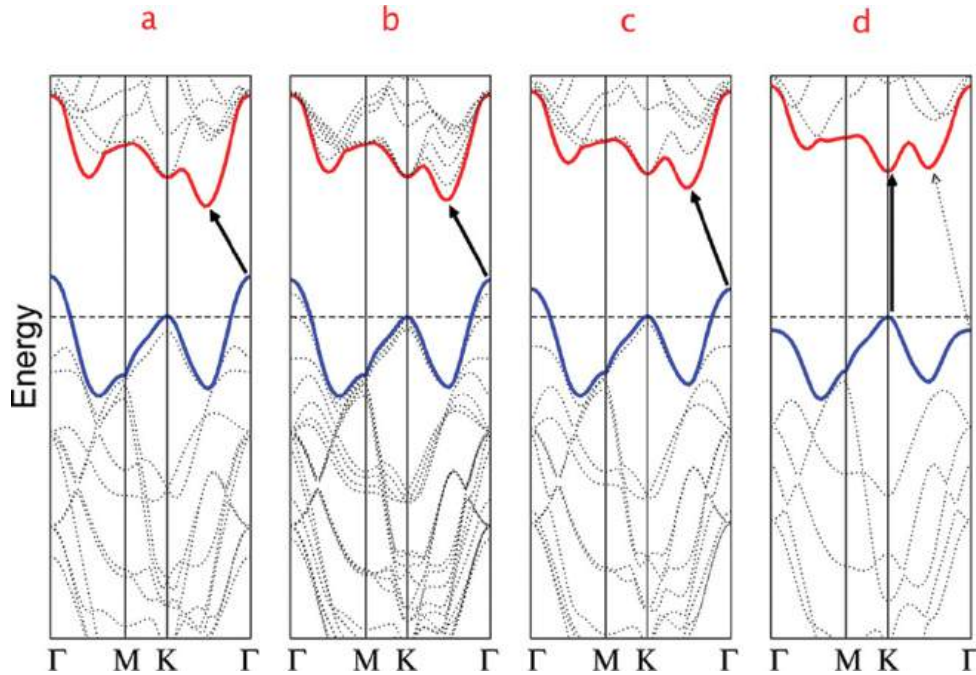
Apesar do sucesso da DFT, esforços significativos têm sido direcionados ao desenvolvimento de modelos de ligação forte (*tight-binding*, TB), que se mostraram eficazes na análise de interações spin-valet, transições de *gap* indireto para direto e estados de defeito em monocamadas de TMDs⁴. Esses modelos simplificados facilitam a compreensão dos mecanismos físicos subjacentes e complementam os resultados obtidos via DFT.

É conhecido que, para muitos TMDs na fase 2H, o *gap* de energia é indireto no estado bulk e torna-se direto quando reduzido a monocamadas. A diminuição do número de camadas em TMDs como WS₂ e MoSe₂ resulta em um aumento do *gap* indireto. Em uma monocamada, esse *gap* cresce a ponto de superar a diferença de energia entre as bandas de valência e condução no ponto K da zona de Brillouin, culminando em um *gap* direto nesse ponto.

Cálculos fundamentados na DFT, como ilustrado na Figura 2.9, demonstram a variação do *gap* em função do número de camadas e da distância intercamadas. Observa-se que a energia da transição excitônica direta no ponto K permanece praticamente inalterada com a espessura da camada, enquanto o *bandgap* indireto aumenta monotonicamente à medida que o número de camadas diminui. Notavelmente, em monocamadas de MoS₂, a energia da transição indireta torna-se tão elevada que o material se transforma em um semiconductor bidimensional de *gap* direto²⁷.

A explicação para a abertura do *bandgap* associada ao confinamento quântico reside na natureza dos estados eletrônicos envolvidos. No ponto Γ , os estados originam-se da

Figura 2.9 – A dispersão de energia (energia versus vetor de onda k) em MoS₂ na forma *bulk* em (a), (b) (4L), (c) (2L) e (d) monocamada (1L). A linha tracejada horizontal representa a energia de um máximo de banda no ponto K . As linhas vermelhas e azuis representam as bordas da banda de condução e valência, respectivamente. A transição de menor energia indicada pelas setas sólidas é direta (vertical) apenas no caso de uma monocamada. A transição indireta na monocamada (seta tracejada no gráfico de 1L) é maior em energia do que a transição direta no limite de banda (seta sólida).



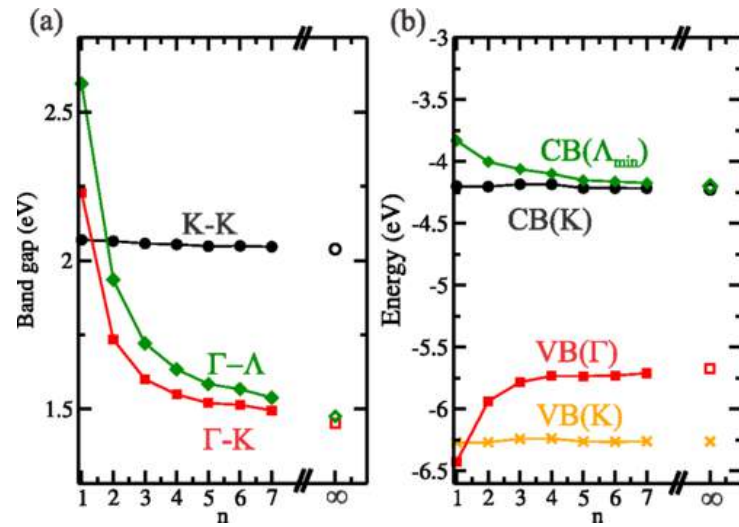
Fonte: adaptado de Splendiani et al²⁷.

combinação linear dos orbitais p_z dos átomos de enxofre S e dos orbitais d_{z^2} dos átomos de molibdênio Mo. Esses orbitais são delocalizados e possuem caráter não ligante. O aumento da distância entre camadas reduz a interação intercamadas, diminuindo a energia dos estados não ligantes. Por outro lado, tanto o topo da banda de valência quanto o fundo da banda de condução próximos ao ponto K são compostos majoritariamente por orbitais localizados no plano xy , os quais são essencialmente insensíveis a variações na distância ao longo do eixo z . Consequentemente, o deslocamento de energia para baixo no ponto Γ leva a um aumento do *gap* total. A Figura 2.10 mostra a variação do *gap* do MoS₂ em função do número de camadas, para $n = 1$ a 7. Observa-se o aumento da energia do *gap* indireto em a). Em b), tem-se os valores de energia para diferentes pontos da ZB.

2.3 Propriedades Óticas dos TMDs

O que discutimos acima foi o *gap eletrônico*, que refere-se à diferença de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução em um material. Este *gap* determina a energia mínima necessária para que um elétron seja promovido da banda de valência para a banda de condução sem considerar interações adicionais, como excitações óticas ou efeitos excitônicos. O *gap* eletrônico é uma propriedade intrínseca

Figura 2.10 – (a) Evolução dos *bandgaps* em função do número de camadas (n) para o MoS_2 , obtidos via cálculo de primeiros princípios. (b) Posição do topo/fundo da banda de valência/condução (VB/CB, respectivamente) nos pontos da primeira ZB.



Fonte: adaptado de Padilha et al²⁸.

do material e é fundamental para determinar suas características eletrônicas, como a condutividade elétrica e o comportamento semicondutor.

Por outro lado, o *gap óptico* está relacionado à energia mínima necessária para que um material absorva um fóton e promova um elétron da banda de valência para a banda de condução. Este valor pode diferir do *gap* eletrônico devido a fatores como os efeitos excitônicos. Quando um elétron é promovido para a banda de condução, ele deixa para trás um buraco na banda de valência, formando um par ligado chamado *éxciton*. A energia de ligação excitônica reduz a energia necessária para a transição ótica, fazendo com que o *gap* óptico seja menor que o *gap* eletrônico.

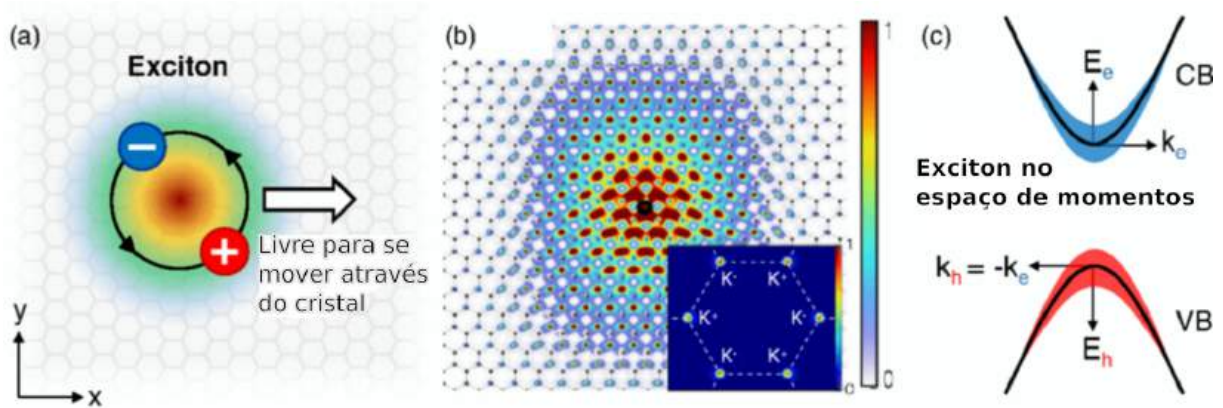
Em **TMDs**, a interação excitônica é particularmente forte devido ao confinamento quântico e à redução da constante dielétrica em estruturas de baixa dimensionalidade. Os éxcitons nesses materiais têm um raio de Bohr pequeno, posicionando-os em um regime intermediário entre os éxcitons de Wannier-Mott comuns em semicondutores como GaAs, onde o raio de Bohr é grande em comparação com a constante de rede e os éxcitons de Frenkel encontrados em materiais moleculares ou isolantes iônicos, onde o éxciton é altamente localizado em uma única célula unitária ou próxima.²⁹ Isso resulta em grandes energias de ligação excitônica, que podem chegar a centenas de meV, em contraste com semicondutores convencionais onde as energias de ligação excitônica são tipicamente da ordem de poucos meV. Essa forte ligação excitônica é fundamental para as propriedades óticas dos TMDs e permite a observação de fenômenos como trions e biéxcitons a temperaturas ambientes³⁰.

Em materiais com *gap* indireto, a transição de elétrons entre bandas requer a assistência de um fônon (uma vibração da rede cristalina) para conservar o momento

crystalino. Isso pode afetar a energia e a probabilidade das transições óticas, alterando o *gap* óptico em relação ao *gap* eletrônico^{29,30}.

Na Figura 2.11 temos a representação esquemática de um éxciton em um material semiconductor 2D, onde, Um éxciton é formado por um portador de carga negativa (elétron) e um portador de carga positiva (buraco) ligados pela interação coulombiana. Esses éxcitons são livres para se mover pela rede cristalina. Em sequência a imagem de um cálculo de simulação da densidade de probabilidade do éxciton no espaço real, mostrando a localização do elétron e do buraco em uma rede de átomos. A escala de cores indica a probabilidade relativa de encontrar o elétron ou buraco em uma determinada posição. O gráfico *inset* (canto inferior direito) representa a contribuição de diferentes pontos de alta simetria, como K e K', no espaço de momentos. E por fim, um diagrama esquemático da dispersão de bandas que ilustra a formação do éxciton no espaço de momento. O elétron (E_e) reside no fundo da banda de condução CB, enquanto o buraco (E_h) está no topo da banda de valência VB. O vetor de onda do buraco (\mathbf{k}_h) é o oposto do vetor de onda do elétron (\mathbf{k}_e), formando um éxciton no espaço de momento.

Figura 2.11 – (a) Representação esquemática em espaço real de um par elétron-buraco ligado em um exciton do tipo Wannier-Mott, mostrando a forte correlação espacial entre os dois constituintes. A seta indica o vetor de onda do centro de massa responsável pelo movimento do exciton como um todo. (b) Uma função de onda típica de um exciton, calculada para uma monocamada de MoS_2 . O módulo ao quadrado da função de onda do elétron é mostrado em uma escala de cor, com a posição do buraco fixada na origem. O gráfico no canto da figura mostra a função de onda correspondente no espaço de momentos ao longo da zona de Brillouin, incluindo os estados excitônicos nos vales K^+K^+ e K^-K^- . (c) Representação do exciton no espaço recíproco com as contribuições das quasipartículas (elétron e buraco) nas bandas de condução (CB) e valência (VB) representadas esquematicamente pelas larguras das áreas sombreadas.



Fonte: Adaptado de Wang et al.²⁹

A função de onda que descreve o exciton é representada na equação 2.3:

$$|\Psi^X\rangle = \sum_{e,h} C_X(k_e, k_h) |e, h\rangle, \quad (2.3)$$

onde, Ψ^X descreve o estado excitônico, com $C_X(k_e, k_h)$ sendo os coeficientes que

descrevem a amplitude de probabilidade de encontrar o elétron com vetor de onda k_e e o buraco com vetor de onda k_h ^{29,31}. Esses coeficientes encapsulam a correlação entre o elétron e o buraco e são determinados resolvendo a equação de Schrödinger para o sistema de duas partículas sob a influência da interação Coulombiana. Já o termo $|e, h\rangle$ representa o estado combinado do elétron e do buraco, com a equação 2.4 sendo o estado do elétron na banda de condução.

$$|e\rangle = |s_e, \tau_e, k_e\rangle, \quad (2.4)$$

onde, s_e é o índice de spin do elétron ($+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$). τ_e é o índice de vale do elétron, indicando em qual vale (K^+ ou K^-) o elétron está localizado e k_e é o vetor de onda do elétron no espaço recíproco. O estado do buraco na banda de valência é dado por :

$$|h\rangle = |s_h, \tau_h, k_h\rangle, \quad (2.5)$$

onde $s_h = -s_e$ é o índice de spin do buraco, oposto ao do elétron devido à reversão temporal. $\tau_h = -\tau_e$ é o índice de vale do buraco, oposto ao do elétron. $k_h = -k_e$ é o vetor de onda do buraco, oposto ao do elétron para conservar o momento total.

O vetor de onda k_e descreve o momento cristalino do elétron, enquanto k_h descreve o momento do buraco. Os índices de spin s_e e s_h e os índices de vale τ_e e τ_h são fundamentais para entender as propriedades quânticas dos éxcitons em TMDs, influenciando diretamente as propriedades óticas, como quais estados excitônicos são óticamente ativos ("brilhantes") ou inativos ("escuros").

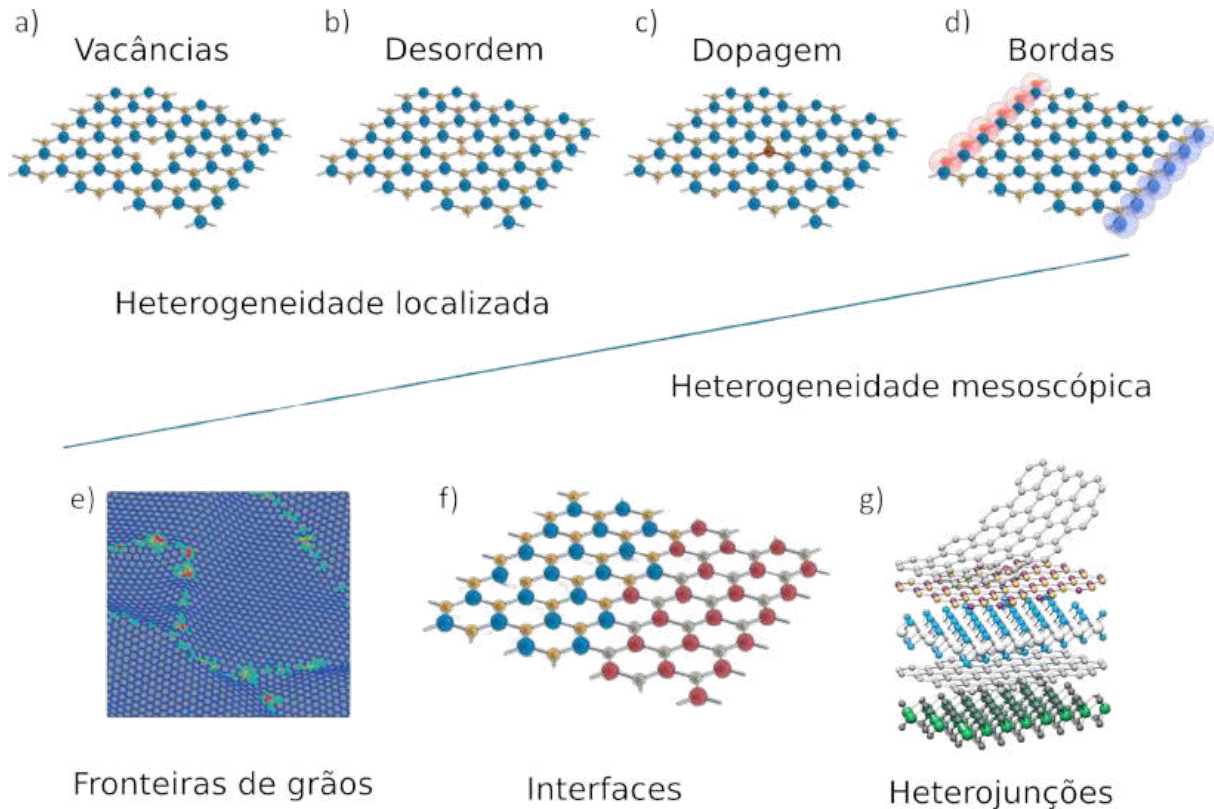
A função de onda excitônica fornece uma descrição do éxciton, incluindo suas propriedades quânticas de spin, vale e momento. A forte interação Coulombiana entre o elétron e o buraco nos TMDs, combinada com o confinamento bidimensional, torna os éxcitons particularmente estáveis e fortemente ligados. Isso resulta em um domínio nas propriedades óticas desses materiais, como alta absorção e emissão de luz.²⁹

2.4 Defeitos em TMDs

Os materiais bidimensionais (2D), como os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs), frequentemente apresentam defeitos atômicos e limites mesoscópicos. A origem física dessas imperfeições é explicada pelas leis termodinâmicas que favorecem flutuações e desordem em vez da ordem de longo alcance em sistemas de baixa dimensionalidade. Os defeitos e limites podem quebrar a simetria translacional ou rotacional da rede, modificar o panorama energético e criar confinamento quântico, levando a propriedades eletrônicas das mais variadas formas, diferentes das folhas 2D "ideais". Esses defeitos são heterogeneidades

que muitas vezes determinam as propriedades eletrônicas dos materiais 2D, particularmente os processos de espalhamento de elétrons, transporte e excitação.

Figura 2.12 – Diferentes tipos de defeitos em materiais 2D. (a) Vacâncias, (b) desordem, (c) dopantes substitucionais, (d) bordas, (e) fronteiras de grãos, (f) interfaces e (g) heterojunções.



Fonte: Adaptado de Hus, S. M. e Li, A. P. 2017.³²

Os defeitos em materiais 2D mostram uma relação hierárquica com sua dimensionalidade e essa dimensionalidade desempenha um papel importante na determinação de seus efeitos nas propriedades de transporte. Defeitos de dimensão zero (0D), como vacâncias, átomos de adsorção e dopantes, alteram a homogeneidade espacial dos estados eletrônicos nos materiais 2D e criam centros de espalhamento que modificam a mobilidade dos portadores de carga. No entanto, eles também podem modificar a concentração de portadores nos materiais 2D ou criar centros de *hopping* para o transporte de carga. Defeitos de dimensão um (1D), como fronteiras de grão e bordas, podem ser vistos como cadeias de defeitos 0D. Embora possam espalhar os portadores de carga, eles também podem ter seus próprios estados eletrônicos, semelhantes aos estados de superfície de um cristal tridimensional (3D). Esses estados de borda podem apresentar propriedades interessantes que não estão disponíveis no interior dos materiais 2D. Finalmente, para todos os materiais 2D isolados, suas superfícies atuam inevitavelmente como um defeito 2D global. Além da superfície, outros defeitos 2D, como ondulações e interfaces com outros materiais 2D ou 3D, também existem e podem ter efeitos profundos no transporte eletrônico. Independentemente de sua dimensionalidade, todos esses defeitos formam um ambiente de Coulomb não uniforme e regiões com inhomogeneidade de condução.³³

As vacâncias em materiais bidimensionais 2D, como os TMDs, desempenham um papel crucial na modulação de suas propriedades eletrônicas e estruturais. Essas vacâncias, que são posições atômicas ausentes na rede cristalina, podem ocorrer durante o crescimento do material ou serem induzidas por processos externos, como irradiação ou tratamento químico. Em TMDs como o dissulfeto de tungstênio - WS_2 -, as vacâncias de enxofre são especialmente comuns devido à energia de ligação relativamente baixa entre os átomos de enxofre e o metal de transição³⁴. Essas imperfeições podem atuar como centros de espalhamento, reduzindo a mobilidade dos portadores de carga, mas também podem introduzir estados eletrônicos dentro do gap de energia, alterando a condutividade e outras propriedades eletrônicas do material.

A dopagem substitucional, por outro lado, é uma técnica intencional para introduzir átomos dopantes na rede cristalina, substituindo os átomos da rede³⁵. Essa abordagem permite a engenharia precisa das propriedades eletrônicas, óticas e magnéticas dos materiais 2D. Em TMDs, a substituição de átomos de metal de transição por outros metais pode levar a mudanças significativas na estrutura de bandas, na densidade de estados eletrônicos do material.

A introdução de átomos de Nb na rede cristalina do WS_2 exerce um impacto duplo, simultaneamente pode introduzir níveis de energia adicionais e modificar a mobilidade dos portadores. Enquanto o tungstênio apresenta seis elétrons de valência ($5d^46s^2$), estabilizando o estado formal W^{4+} com configuração efetiva d^2 no WS_2 , o nióbio possui apenas cinco elétrons de valência ($4d^45s^1$), originando o estado Nb^{4+} com configuração d^1 . A substituição $W \rightarrow Nb$ insere, portanto, um átomo com menor ocupação d e menor número de elétrons disponíveis para ligações covalentes, produzindo um dopante que captura elétrons da vizinhança e introduz buracos na banda de valência. Essa diferença de distribuição eletrônica modifica diretamente o potencial local no sítio metálico da rede trigonal-prismática e rompe a simetria periódica do cristal, levando a um deslocamento do nível de Fermi em direção ao topo da banda de valência e à consequente conversão de condutividade n -tipo para p -tipo.^{14,36}

No estudo realizado por Zhang et al¹⁴, os autores exploraram os efeitos da dopagem substitucional de Nb em monocamadas de WS_2 . Utilizando o método CVD, eles sintetizaram ligas ternárias $Nb_xW_{1-x}S_2$ com concentrações controladas de Nb variando de 0,4% a 6,5%. A introdução de átomos de Nb na rede cristalina resultou em distorções locais devido ao desajuste de tamanho entre os átomos de Nb e W, uma vez que o Nb possui um raio atômico ligeiramente maior. Essa distorção da rede induzida pela dopagem levou a tensões locais que afetaram significativamente as propriedades vibracionais e eletrônicas do material.

Para entender teoricamente esses efeitos, podemos recorrer ao modelo de centros de geração-recombinação (G-R) em semicondutores. Quando a periodicidade de um

crystal perfeito é perturbada por átomos estranhos ou defeitos cristalinos, níveis de energia discretos são introduzidos no gap de energia, representados por E_T . Esses níveis podem atuar como centros G-R, influenciando os processos de captura e emissão de portadores³⁷.

Considerando um centro G-R com energia E_T e densidade N_T de impurezas por cm^3 , o centro pode existir em dois estados, ocupado por um elétron (n_T) ou por um buraco (p_T), com $N_T = n_T + p_T$. A taxa temporal de mudança da densidade de elétrons na banda de condução, devido aos mecanismos G-R, é dada por.

$$\left. \frac{dn}{dt} \right|_{G-R} = e_n n_T - c_n n p_T, \quad (2.6)$$

onde e_n é a taxa de emissão de elétrons, c_n é o coeficiente de captura de elétrons, n é a densidade de elétrons na banda de condução e p_T é a densidade de centros G-R ocupados por buracos.

Analogamente, a taxa temporal de mudança da densidade de buracos na banda de valência é,

$$\left. \frac{dp}{dt} \right|_{G-R} = e_p p_T - c_p p n_T, \quad (2.7)$$

onde e_p é a taxa de emissão de buracos, c_p é o coeficiente de captura de buracos, p é a densidade de buracos na banda de valência e n_T é a densidade de centros G-R ocupados por elétrons.

Os coeficientes de captura são definidos como

$$c_n = \sigma_n v_t, \quad c_p = \sigma_p v_t, \quad (2.8)$$

sendo σ_n e σ_p as seções de choque de captura para elétrons e buracos, respectivamente, e v_t a velocidade térmica dos portadores.

Em condições de estado estacionário, a ocupação dos centros G-R é determinada pela equação,

$$n_T = \frac{e_p + c_n n}{e_n + c_n n + e_p + c_p p} N_T. \quad (2.9)$$

Aplicando essa teoria ao caso do WS_2 dopado com Nb , podemos entender como a dopagem altera a dinâmica dos portadores. A substituição de átomos de W por Nb introduz níveis de energia próximos ao meio do *gap*, atuando como centros G-R que facilitam a recombinação não radiativa. Isso resulta na diminuição da intensidade de fotoluminescência **PL** observada experimentalmente com o aumento da concentração de Nb , como veremos em nossos resultados experimentais.

Capítulo 3

MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização de materiais bidimensionais, como os **TMDs**, é uma etapa fundamental para compreender suas propriedades estruturais, eletrônicas e óticas. Métodos avançados de caracterização permitem investigar detalhadamente as interações entre elétrons e fônons, a estrutura de bandas eletrônicas, bem como as imperfeições e defeitos que influenciam o desempenho dos dispositivos baseados nesses materiais.

Neste capítulo, serão apresentadas e discutidas as principais técnicas utilizadas na caracterização de WS_2 dopado com nióbio. A espectroscopia Raman, uma das ferramentas mais importantes para o estudo de materiais 2D, será explorada na Seção 3.1. Esta técnica fornece informações valiosas sobre os modos vibracionais do material, permitindo a identificação de diferentes fases cristalinas, bem como a detecção de tensões e defeitos estruturais. Além disso, o estudo da interação elétron-fônon, crucial para a compreensão das propriedades eletrônicas e térmicas dos TMDs, pode ser realizado através dessa técnica.

Na Seção 3.2, a espectroscopia de fotoluminescência (PL) será abordada, sendo amplamente utilizada para investigar as propriedades óticas de monocamadas de TMDs. A técnica de PL permite a observação direta de excítons e outros complexos excitônicos, como trions e biexcitons, que dominam a resposta ótica de materiais bidimensionais. Em particular, a dopagem e os defeitos introduzidos no WS_2 podem alterar significativamente suas propriedades óticas, o que será discutido com base nos resultados experimentais obtidos.

Essas técnicas de caracterização possibilitam a análise da qualidade cristalina e da homogeneidade das amostras, e também nos permitem entender os mecanismos referentes as transições eletrônicas e óticas. A análise detalhada desses métodos neste capítulo será essencial para a interpretação dos resultados apresentados no Capítulo 5.

3.1 Espectroscopia Raman

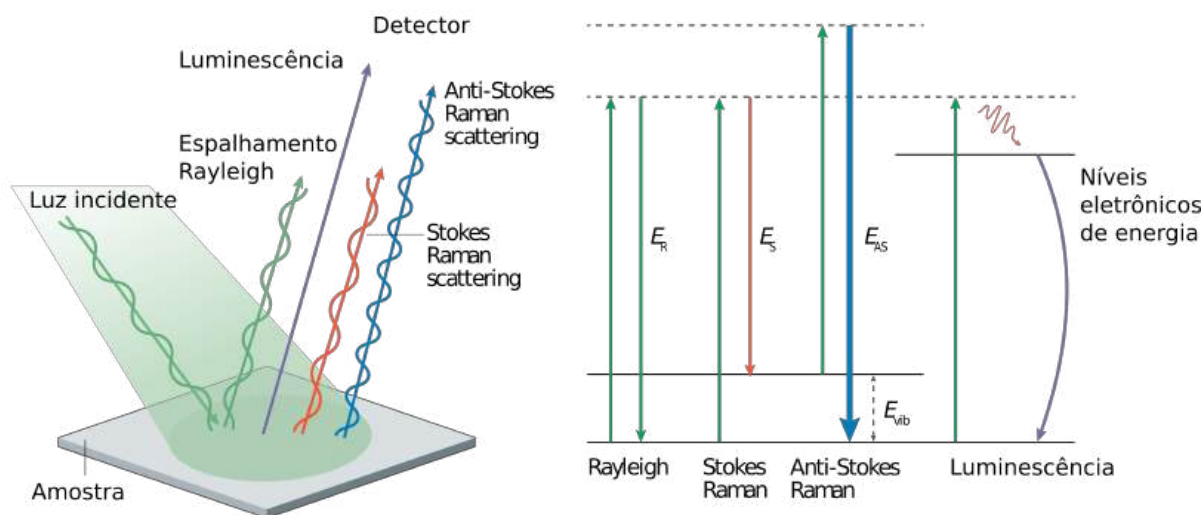
A espectroscopia Raman é uma ferramenta fundamental para estudar a dinâmica dos fônons em TMDs. Baseada no espalhamento inelástico da luz, a técnica detecta transferências de energia entre fônons e fótons incidentes, resultando em picos característicos no espectro que correspondem aos modos vibracionais do material.

Quando a luz incide em uma amostra, ela pode interagir com as moléculas constituintes de diversas maneiras. Parte da luz pode ser refletida da superfície por reflexão direta ou sofrer espalhamento elástico (espalhamento Rayleigh), resultando na emissão

de luz da amostra com o mesmo comprimento de onda que a luz incidente. Se a energia dos fótons incidentes corresponder a um nível de energia eletrônico da molécula, eles podem excitar a molécula para esse estado, e a desexcitação ocorre posteriormente através da emissão de um fóton com um comprimento de onda maior do que o fóton incidente (fluorescência)³⁸.

O espalhamento inelástico Raman pode ocorrer quando os fótons incidentes induzem uma oscilação vibracional na molécula. No caso do espalhamento Stokes, a energia é absorvida pela molécula, e o comprimento de onda do fóton emitido é maior que o do fóton incidente. Se a molécula estiver inicialmente em um estado vibracionalmente excitado, ela pode se desexcitar vibracionalmente, transferindo energia para o fóton espalhado (espalhamento anti-Stokes) como podemos ver na representação da Figura 3.1.

Figura 3.1 – Esquema do espalhamento de luz pela matéria. E_{AS} é energia do fóton anti-Stokes, E_R , a energia do fóton espalhado por Rayleigh; E_S é energia do fóton Stokes, e E_{vib} é energia da transição vibracional molecular.



Fonte: adaptado de Mosca et al.³⁹

O espectro Raman é devido ao espalhamento inelástico de uma radiação monocromática que incide em uma molécula ou em um cristal. Para discuti-lo classicamente em nível introdutório, iremos utilizar o conceito de polarizabilidade. Ao interagir com um campo elétrico externo \vec{E} , uma molécula adquire um momento de dipolo induzido $\vec{P} = \alpha \vec{E}$.

Assim, a polarizabilidade α é um tensor representado por:

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{pmatrix}, \quad (3.1)$$

e temos:

$$P_j = \sum_{j=1,3} \alpha_{ij} E_j. \quad (3.2)$$

Considerando um formalismo mais geral, em que a molécula tenha um conjunto de modos normais de vibração, $\{Q_k\}$, o tensor de polarizabilidade α poderá ser expandido na forma da série de Taylor,

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \dots, \quad (3.3)$$

onde os termos de ordem mais alta foram desprezados por ter uma pequena variação na coordenada Q_k . Considerando a coordenada Q_k e o campo \vec{E} descritos por 3.4 e 3.5, temos,

$$Q_k = Q_{k0} \cos(2\pi\omega_v t) \quad (3.4)$$

e

$$E = E_0 \cos(2\pi\omega_0 t), \quad (3.5)$$

sendo ω_v a frequência vibracional e ω_0 a frequência da radiação incidente, de forma que o momento de dipolo induzido pode ser escrito como,

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\omega_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k E_0 \cos(2\pi\omega_v t) \cos(2\pi\omega_0 t), \quad (3.6)$$

e temos,

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\omega_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k E_0 [\cos(2\pi(\omega_0 + \omega_v)t)] + \cos[2\pi(\omega_0 - \omega_v)t]. \quad (3.7)$$

O primeiro termo da equação 3.7 possui somente a frequência da radiação incidente e corresponde ao espalhamento Rayleigh. No segundo termo tem-se que as radiações espalhadas com frequência $\omega_0 - \omega_v$ representam o espalhamento Raman Stokes e $\omega_0 + \omega_v$ o espalhamento anti-Stokes. Para o segundo termo ser não-nulo, deve haver uma variação na polarizabilidade com um deslocamento da coordenada Q_k em torno da posição de equilíbrio. Classicamente, as duas partes do segundo termo deveriam ter a mesma intensidade, mas tem-se que o termo Stokes é mais intenso que o anti-Stokes, e a razão entre eles depende da temperatura, ou seja, da população de fônons no cristal⁴⁰.

A descrição mecânico-quântica do espalhamento Raman é essencial para a compreensão dos processos físicos que governam a interação entre luz e matéria^{41,42,43}. Em um

experimento Raman, um sistema quântico é submetido a interações externas que variam no tempo, como o campo eletromagnético de um laser. Para analisar sistemas quânticos sujeitos a interações externas que variam temporalmente, como o campo eletromagnético de um laser em um experimento Raman, o Hamiltoniano total do sistema pode ser expresso como.

$$H = H_0 + H'(t), \quad (3.8)$$

onde H_0 é o Hamiltoniano do sistema não perturbado e $H'(t)$ representa a perturbação dependente do tempo introduzida pelo campo externo (Veja detalhes no apêndice A.1). Para determinar a evolução temporal do sistema, utilizamos a equação de Schrödinger dependente do tempo.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle. \quad (3.9)$$

Expandimos a função de onda $|\psi(t)\rangle$ em termos dos autovetores do Hamiltoniano não perturbado.

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle, \quad (3.10)$$

onde E_n são as energias dos estados $|n\rangle$ e $c_n(t)$ são os coeficientes temporais que incorporam os efeitos da perturbação.

A teoria de perturbações dependente do tempo permite calcular as probabilidades de transição entre estados quânticos devido à perturbação $H'(t)$. Uma ferramenta importante é a Regra de Ouro de Fermi, que determina a taxa de transição entre um estado inicial $|i\rangle$ e um estado final $|f\rangle$ (detalhes no Apêndice B.1):

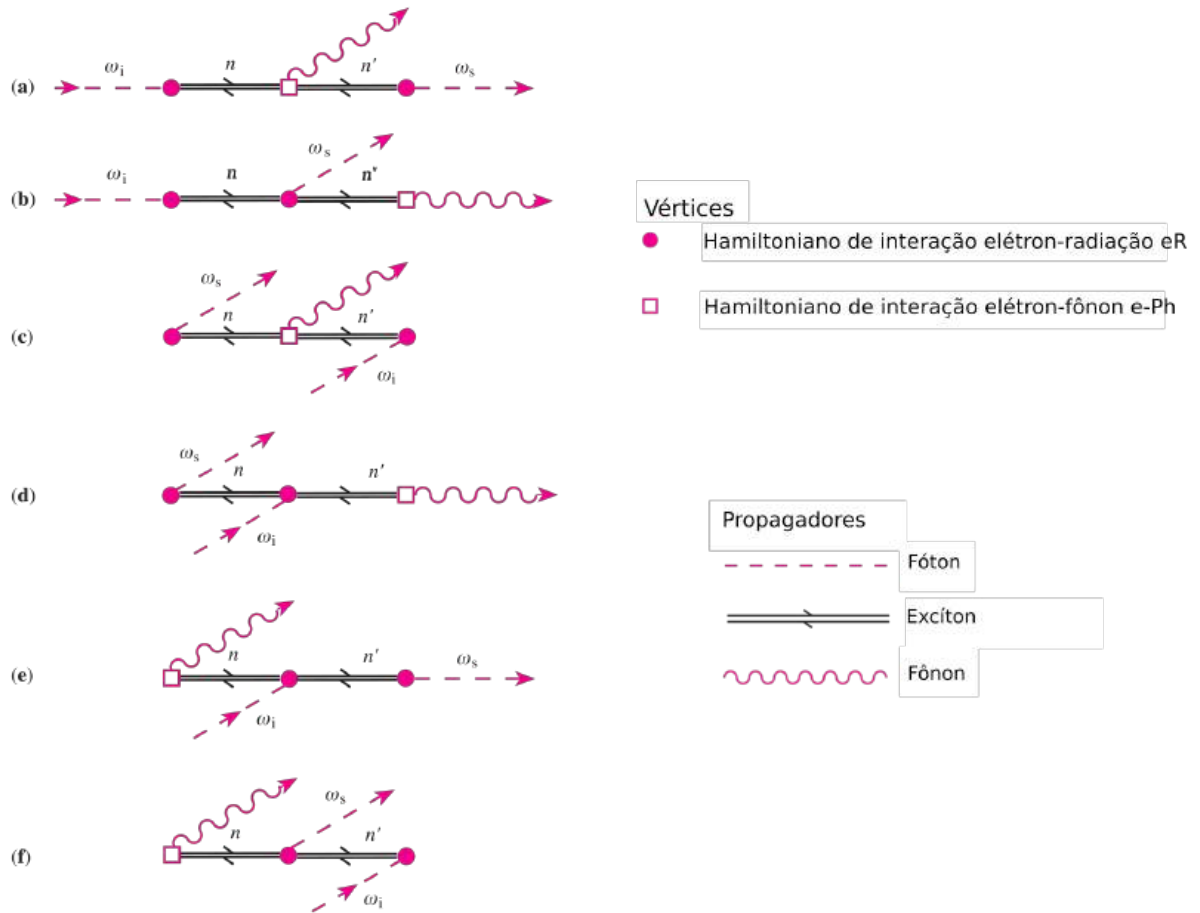
$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H' | i \rangle|^2 \rho(E_f), \quad (3.11)$$

onde $\langle f | H' | i \rangle$ é o elemento de matriz da perturbação e $\rho(E_f)$ é a densidade de estados no nível de energia E_f .

Os diagramas de Feynman são ferramentas visuais que ajudam a entender e calcular processos de espalhamento inelástico, como o espalhamento Raman. A Figura 3.2 mostra as diferentes permutações do processo Raman representadas por diagramas de Feynman. Cada diagrama corresponde a uma sequência específica de interações entre partículas, conforme descrito a seguir.

Esses diagramas representam diferentes sequências temporais e contribuem para a amplitude total de transição no espalhamento Raman. Cada diagrama tem uma contribuição diferente para a intensidade total, dependendo das energias dos estados intermediários e das condições de ressonância.

Figura 3.2 – Diagramas de Feynman.



Fonte: Adaptado de Yu et al.⁶

No espalhamento Raman, um fóton incidente com energia $\hbar\omega_i$ interage com o material, resultando na emissão de um fóton espalhado com energia $\hbar\omega_s$ e na criação ou absorção de um fônon com energia $\hbar\omega_q$. Esse processo é descrito como uma transição de segunda ordem envolvendo estados intermediários $|n\rangle$ e $|n'\rangle$, uma vez que o fóton não interage diretamente com o fônon, mas sim através dos estados eletrônicos intermediários do sistema⁶.

A amplitude de probabilidade para o processo Raman é expressa como:

$$M = \sum_{n,n'} \frac{\langle f | H_{eR}(\omega_s) | n' \rangle \langle n' | H_{e-ph} | n \rangle \langle n | H_{eR}(\omega_i) | i \rangle}{[\hbar\omega_i - (E_n - E_i) + i\gamma_r] [\hbar\omega_i - \hbar\omega_q - (E_{n'} - E_i) + i\gamma_r]}, \quad (3.12)$$

onde $H_{eR}(\omega)$ é o Hamiltoniano de interação elétron-fóton, H_{e-ph} é o Hamiltoniano de interação elétron-fônon, e γ_r é o fator relacionado ao tempo de vida dos estados intermediários.

A probabilidade de transição é dada pela soma das contribuições de todos os diagramas, como expresso pela Regra de Ouro de Fermi:

$$P_{ph}(\omega_s) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_{n,n'} \frac{\langle i | H_{eR}(\omega_s) | n' \rangle \langle n' | H_{e-ph} | n \rangle \langle n | H_{eR}(\omega_i) | i \rangle}{[\hbar\omega_i - (E_n - E_i)] [\hbar\omega_i - \hbar\omega_q - (E_{n'} - E_i)]} \right|^2 \delta(\hbar\omega_i - \hbar\omega_s - \hbar\omega_q), \quad (3.13)$$

onde a função delta de Dirac $\delta(\hbar\omega_i - \hbar\omega_s - \hbar\omega_q)$ assegura a conservação de energia total no processo.

Portanto, a soma de todos os diagramas resulta em uma descrição completa e precisa do espalhamento Raman, essencial para interpretar resultados experimentais e entender as propriedades óticas de materiais quânticos que nos permitem também a investigação de efeitos ressonantes, onde a energia do fóton incidente coincide com a energia de uma transição eletrônica no material. Essa condição pode intensificar a resposta Raman, revelando modos que normalmente seriam fracos ou não observados. Esses efeitos ressonantes são particularmente úteis para explorar a complexa dinâmica eletrônica e fônica dos materiais, como os TMDs, bem como para investigar o acoplamento de spin-órbita e a interação entre diferentes modos vibracionais⁴⁴.

Em se tratando de materiais bidimensionais, os modos vibracionais Raman são altamente sensíveis ao número de camadas, qualidade cristalina e interações intercamadas. Dois modos amplamente estudados em TMDs são o E_{2g} e o A_{1g} em notação de Mullikenⁱⁱⁱ, sendo o E_{2g} associado a vibrações no plano, com movimentos laterais dos átomos, enquanto o A_{1g} corresponde a vibrações fora do plano, com movimentos perpendiculares à camada. Em monocamadas, esses modos aparecem como picos distintos no espectro Raman, cujas frequências correlacionam-se diretamente com a estrutura e propriedades eletrônicas do material.

Sabemos que, nos estados de Bloch da monocamada de MX_2 próximos às bordas da zona de Brillouin predominam os orbitais d do metal, especialmente d_{z^2} , d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$ enquanto as contribuições dos orbitais s e p são desprezíveis. A coordenação prismática trigonal dos TMDs divide esses orbitais em três categorias: $A_1\{d_{z^2}\}$, $E'\{d_{xy}, d_{x^2-y^2}\}$ e $E''\{d_{xz}, d_{yz}\}$, correspondendo às representações irredutíveis do grupo pontual D_{3h} . Devido à simetria de reflexão pelo plano xy , que denotamos $\hat{\sigma}_h$, ocorre hibridização apenas entre orbitais A_1 e E' , deixando E'' desacoplado.

As vibrações da rede podem ser classificadas com base nas representações irredutíveis do grupo de simetria dos cristais. A célula unitária do MX_2 em sua forma *bulk* consiste em duas unidades X–M–X, totalizando seis átomos, o que sugere a existência de 18 modos de fônon (3 modos acústicos e 15 modos ópticos). O MX_2 *bulk* possui simetria de grupo pontual D_{6h} . Assim, as vibrações da rede do TMD 3D no ponto Γ podem ser

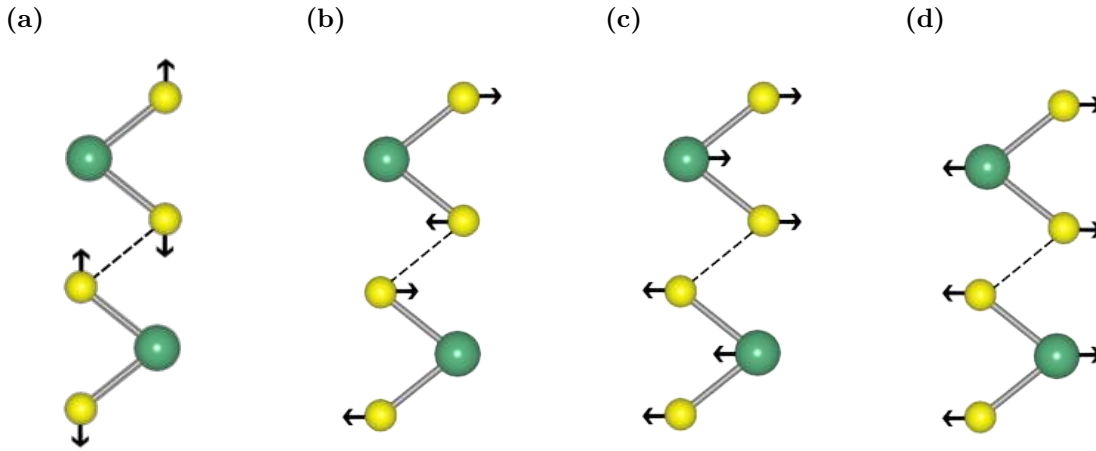
ⁱⁱⁱ A chamada notação de R. S. Mulliken (ou espécie de simetria), tem vários significados, entre eles a dimensão, que está relacionado a origem matemática dos caracteres, ou seja, cada caracter é derivado de uma matriz representando uma operação de simetria. Os símbolos são utilizados para marcar modos vibracionais normais, estados eletrônicos, orbitais moleculares.

expressas pelas representações irreduzíveis de D_{6h} da seguinte forma:

$$\Gamma = A_{1g} + 2A_{2u} + 2B_{2g} + B_{1u} + E_{1g} + 2E_{1u} + 2E_{2g} + E_{2u} \quad (3.14)$$

onde um modo A_{2u} e um modo E_{1u} são modos acústicos, A_{1g} , E_{1g} e E_{2g} são ativos em Raman (R), o outro A_{2u} e E_{1u} são ativos em infravermelho (IR), e B_{2g} , B_{1u} e E_{2u} são opticamente inativos (silenciosos). Aqui, os modos denotados pela letra "E" são duplamente degenerados no plano xy .

Figura 3.3 – Representação dos modos ativos Raman do politipo $2H$. a) A_{1g} , b) E_{1g} , c) E'_{2g} , d) E''_{2g} .



Fonte: Imagem gerada pelo autor com o software VESTA.

Devido à falta de simetria translacional ao longo do eixo z , que é perpendicular ao plano basal xy , há uma redução na simetria nos TMDs de poucas camadas⁴⁵. TMDs com número ímpar de camadas têm simetria de grupo pontual D_{3h} devido à presença do plano de reflexão horizontal σ_h que passa pelo átomo de metal. Em particular, a célula unitária do TMD monocamada é composta por três átomos com nove modos vibracionais normais no ponto Γ , que são expressos com base em D_{3h} como:

$$\Gamma = 2A_2'' + A_1' + 2E' + E'', \quad (3.15)$$

onde um A_2'' e um E' são modos acústicos, o outro A_2'' é ativo em IR, A_1' e E'' são ativos em Raman, e o outro E' é ativo tanto em Raman quanto em IR.

3.2 Espectroscopia de Fotoluminescência

A fotoluminescência (PL) em TMDs tem sido amplamente empregada para investigar as propriedades óticas e eletrônicas dessas monocamadas. O estudo da dinâmica dos excítons, o efeito do ambiente dielétrico e a influência de campos externos, como elétricos

e magnéticos, são cruciais para a caracterização e compreensão das interações entre as partículas e dos efeitos quânticos nesses materiais³⁰.

Nas monocamadas de TMDs, o mínimo da banda de condução (CB) e o máximo da banda de valência (VB) estão localizados nos vértices da primeira zona de Brillouin, conhecidos como pontos K^+ e K^- , que representam dois vales não equivalentes relacionados por simetria de reversão temporal. Esses pontos de alta simetria são invariantes sob a operação de rotação C_3 (rotação por $2\pi/3$ ao redor do eixo z) e suas bandas possuem contribuições significativas dos orbitais d dos átomos de metal e p dos átomos de calcogênio. A ausência de simetria de inversão e o forte acoplamento spin-órbita nas monocamadas de TMDs resultam na divisão da banda de valência em duas sub-bandas de energia, correspondentes a diferentes estados de spin dos portadores de carga. Esse efeito permite a formação de dois tipos de excítons, denominados excítons A e B, que se manifestam nos espectros de PL como picos distintos. A transição ótica de cada excíton é determinada pelos estados de spin dos elétrons e buracos, evidenciando a importância dos efeitos de spin nas transições óticas nesses materiais^{29,46}.

Um conceito central na descrição teórica dessas estruturas é o pseudospin de vale, uma variável que representa a localização dos elétrons nos pontos K^+ e K^- da zona de Brillouin. Em sistemas com quebra de simetria de inversão, como as monocamadas de TMDs, surge uma curvatura de Berry^{iv} Ω que exibe contraste de vale, assumindo valores opostos nos vales K^+ e K^- . Esse contraste decorre diretamente da simetria temporal e espacial quebrada, permitindo que o pseudospin de vale seja afetado por campos externos. Para descrever as propriedades eletrônicas das monocamadas de TMDs e os estados de vale, o Hamiltoniano efetivo em torno dos pontos K^+ e K^- assume a forma de um férmion de Dirac massivo, que incorpora as matrizes de Pauli para representar os graus de liberdade do pseudospin. As matrizes de Pauli, denotadas por σ_x , σ_y e σ_z , são definidas por:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.16)$$

Essas matrizes são fundamentais para a descrição de sistemas de pseudospin, pois cada uma delas representa uma direção distinta no espaço de Bloch, permitindo que o pseudospin do vale e outras propriedades sejam manipuladas⁴⁷. O Hamiltoniano que governa o comportamento dos elétrons em TMDs é representado por:

$$\hat{H} = at(\tau_z k_x \sigma_x + k_y \sigma_y) + \frac{\Delta}{2} \sigma_z, \quad (3.17)$$

onde σ_x , σ_y e σ_z representam as componentes do pseudospin associadas aos graus de liberdade eletrônicos, enquanto τ_z é o índice de vale, que assume valores $+1$ para o

^{iv} A curvatura de Berry, representa a "torção" ou curvatura geométrica no espaço de momento, comporta-se como um pseudovetor, mudando de sinal sob a operação de paridade.

vale K^+ e -1 para o vale K^- . Esse índice permite diferenciar os estados eletrônicos em vales opostos. Os componentes k_x e k_y do vetor de onda k capturam a dependência do Hamiltoniano em relação ao momento dos elétrons, definindo a resposta do sistema a campos externos. A constante de rede a e a integral de *hopping* (t) estão relacionados à estrutura e aos parâmetros da rede cristalina, enquanto Δ representa a largura do *gap* de energia, que depende das características eletrônicas e do acoplamento spin-órbita do material, sendo um fator determinante para a energia mínima necessária para excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução.

Cada termo do Hamiltoniano \hat{H} contribui de maneira distinta para as propriedades eletrônicas e de transporte. O termo $k_x\sigma_x + k_y\sigma_y$ acopla o momento dos elétrons ao pseudospin, gerando uma estrutura de banda com direção oposta nos vales K^+ e K^- , devido ao fator τ_z . Essa inversão de sinal entre os vales é fundamental para fenômenos como o efeito Hall de vale, que ocorre quando elétrons nos vales K^+ e K^- respondem de forma oposta a um campo externo. Em termos de pseudospin, as matrizes σ_x e σ_y representam rotações no plano $x - y$ e descrevem a dinâmica dos portadores. Já o termo

$$\frac{\Delta}{2}\sigma_z \quad (3.18)$$

representa a massa efetiva dos elétrons, introduzindo uma abertura define o *bandgap*. A matriz σ_z atua no pseudospin, separando os níveis de energia de acordo com a orientação do pseudospin em relação ao eixo z , resultando em uma diferença de energia entre os estados de spin para cada vale, formando uma estrutura de banda onde a separação de spin-órbita afeta diretamente as transições óticas e os níveis de energia dos excítons nos vales¹⁸.

Essa formulação do Hamiltoniano com as matrizes de Pauli não só modela a estrutura de bandas dos TMDs, mas também permite a manipulação dos estados de vale e spin através de campos externos. A interação entre o pseudospin e o momento dos elétrons, assim como a abertura de banda devido ao acoplamento spin-órbita, são responsáveis por características óticas e de transporte fundamentais, como a polarização circular seletiva dos vales e a presença de excítons brilhantes e escuros. Em última análise, esses efeitos tornam os TMDs sistemas ideais para explorar fenômenos de valleytrônica e a manipulação de pseudospin em materiais bidimensionais.

O momento magnético orbital dos elétrons nos TMDs exibe um forte contraste de vale, um efeito que se deve ao movimento autorrotativo dos pacotes de onda dos elétrons. Esse momento magnético assume valores opostos nos vales K^+ e K^- , o que permite a interação diferenciada dos estados eletrônicos com campos magnéticos. Sob excitação ótica circularmente polarizada σ^+ , transições eletrônicas ocorrem preferencialmente no vale K^+ , enquanto σ^- excita transições no vale K^- . Esse efeito de bloqueio spin-vale implica que os estados eletrônicos podem ser mantidos em polarizações específicas de vale devido à

grande separação de momento entre K^+ e K^- , o que minimiza o espalhamento intervale.

Para entender a interação spin-órbita (SOI) em TMDs, é importante observar a natureza relativística dessa interação, que resulta do acoplamento entre o spin dos elétrons e seu momento linear em um campo elétrico externo. O Hamiltoniano que descreve a SOI é dado por:

$$H^{SO} = -\mu_B \sigma_i \times \left(\frac{p \times E}{2mc^2} \right), \quad (3.19)$$

onde σ_i são as matrizes de Pauli (3.16) para o spin, μ_B é o magneton de Bohr, m é a massa efetiva dos portadores e c é a velocidade da luz. Na ausência de simetria de inversão, a SOI remove a degenerescência de spin dos estados eletrônicos em pontos K^+ e K^- da zona de Brillouin, levando a efeitos interessantes, como o efeito Hall de spin.

Nos TMDs, a SOI resulta em uma estrutura eletrônica peculiar nos vales K^+ e K^- , onde há uma quebra da degenerescência de spin. Esse contraste de spin-vale surge da estrutura hexagonal e da simetria D_{3h} de cada monocamada. A interação spin-órbita em TMDs cria um campo magnético virtual B_{eff} dado por:

$$B_{\text{eff}} = \frac{p \times E}{2mc^2}, \quad (3.20)$$

o que leva a uma polarização de spin fora do plano nos pontos K e K' , tornando possível a manipulação eletrônica dos estados de vale. Como K^+ e K^- tem suas polarizações de spin com sinais opostos, um fenômeno de importância central na spintrônica baseada em vale, pois possibilita a manipulação seletiva dos estados eletrônicos por meio de campos externos.

Além disso, a interação spin-órbita em TMDs contribui para o efeito de bloqueio spin-vale, onde o spin e o vale estão correlacionados, e as transições ópticas são sensíveis à polarização circular da luz incidente. Esse bloqueio é observado com excitações ópticas σ^+ e σ^- , que permitem excitar seletivamente os vales K^+ e K^- , respectivamente. Esse efeito não apenas abre caminho para o armazenamento de informações de vale, mas também reduz o espalhamento intervale devido à grande separação de momento entre os vales, o que preserva a coerência dos estados de vale em escalas de tempo mais longas.

Para que ocorra a criação óptica de éxcitons, três regras de seleção óptica devem ser respeitadas, (i) a energia dos fótons incidentes deve ser igual ou superior ao valor do *gap* óptico; (ii) deve haver conservação de momento; e (iii) o spin total do sistema deve ser zero⁴⁸. Quando essas condições são satisfeitas, os éxcitons brilhantes, com spins opostos para elétron e buraco e localizados em vales opostos, podem ser criados. Para um éxciton brilhante no vale K^+ , a configuração de vale e spin dos portadores é $\tau_e = +1, s_e = +\frac{1}{2}; \tau_h = -1, s_h = -\frac{1}{2}$; e no vale K^- , $\tau_e = -1, s_e = -\frac{1}{2}; \tau_h = +1, s_h = +\frac{1}{2}$. Luz circularmente polarizada σ^+ ativa transições no vale K^+ e σ^- no vale K^- .

Em contraste, os éxcitons escuros não se acoplam diretamente com a luz em condições normais devido a restrições das regras de seleção, tanto de spin quanto de vale. Nos éxcitons escuros intravale, o elétron e o buraco estão no mesmo vale, o que torna a transição ótica proibida. Para um éxciton escuro intravale no vale K^+ , temos $\tau_e = +1, s_e = +\frac{1}{2}; \tau_h = +1, s_h = -\frac{1}{2}$; e no vale K^- , $\tau_e = -1, s_e = -\frac{1}{2}; \tau_h = -1, s_h = +\frac{1}{2}$. Também existem éxcitons escuros intervala, onde o elétron e o buraco se encontram em pontos distintos da zona de Brillouin, como $K - Q$ ou $\Gamma - K$, proibidos por conservação de momento, o que também impede as transições óticas diretas.

Outro fenômeno importante em monocamadas de TMDs é a mudança de um *gap* direto, observado em monocamadas, para um *gap* indireto em bicamadas e multicamadas, como discutido na seção 2.2. Esse efeito se deve às interações entre camadas e ao aumento da sobreposição orbital nos pontos Q e Γ da zona de Brillouin. Esse fenômeno é observado experimentalmente pela supressão da emissão fotoluminescente e pela alteração da estrutura de bandas à medida que o número de camadas aumenta, o que modifica as propriedades eletrônicas e óticas dos TMDs.

Capítulo 4

Síntese de TMDs

A síntese de materiais bidimensionais, como os TMDs, desempenha um papel fundamental no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, fotônicos e sensores em escala nanométrica. Dentre os vários métodos de obtenção de TMDs, destacam-se aqueles que permitem o controle preciso sobre a estrutura e as propriedades eletrônicas desses materiais, especialmente quando reduzidos à forma de monocamadas. A qualidade da síntese é determinante para o comportamento das camadas atômicas e, conseqüentemente, para as suas aplicações tecnológicas.

Neste capítulo, serão descritos os principais métodos de síntese de TMDs, com ênfase na técnica de deposição química em fase vapor (CVD), abordando também as variáveis experimentais que influenciam o crescimento de monocamadas de WS_2 dopado com Nb. A montagem experimental utilizada será detalhada, ressaltando os desafios e vantagens associados à obtenção de monocamadas de alta qualidade.

4.1 Métodos de obtenção de TMDs

A obtenção de dicalcogenetos de metais de transição pode ser realizada por duas abordagens principais: os métodos *bottom-up* (de baixo para cima) e *top-down* (de cima para baixo)^{49,50}.

Os métodos *top-down* envolvem a extração de camadas ultrafinas de um material em bloco tridimensional 3D para obter estruturas bidimensionais 2D. A técnica mais conhecida e amplamente utilizada dentro dessa abordagem é a esfoliação mecânica, que foi originalmente empregada para a obtenção de monocamadas de grafeno. Esse método consiste na utilização de uma fita adesiva para separar as camadas individuais do cristal 3D de TMDs por meio de forças de cisalhamento. A esfoliação mecânica é simples e resulta em monocamadas de alta qualidade cristalina, com baixa densidade de defeitos e propriedades óticas e eletrônicas excepcionais. No entanto, o tamanho dos cristais bidimensionais (ou *flakes*) obtidos por este método é limitado, e a reprodutibilidade do processo é baixa, tornando-o mais apropriado para investigações de propriedades fundamentais em laboratório do que para aplicações em dispositivos em larga escala. Além da esfoliação mecânica, outros métodos *top-down* incluem a esfoliação líquida, esfoliação eletroquímica e métodos de esfoliação assistida por ultrassom, que também visam separar camadas individuais a partir do material em massa.⁵¹

Os métodos *bottom-up* referem-se à construção do material 2D a partir de átomos ou moléculas, permitindo a síntese direta das estruturas em escala atômica. Entre as principais

técnicas *bottom-up* estão a epitaxia por feixe molecular (**MBE** - *Molecular Beam Epitaxy*), a deposição química em fase vapor (**CVD** - *Chemical Vapor Deposition*) e a deposição física em fase vapor (**PVD** - *Physical Vapor Deposition*). Essas abordagens oferecem maior controle sobre a espessura, a morfologia e a qualidade do material obtido, além de possibilitar o crescimento de heteroestruturas com interfaces precisas e propriedades ajustáveis.

O crescimento epitaxial é uma técnica fundamental nos métodos *bottom-up*, na qual a simetria cristalina do substrato é utilizada para controlar a orientação cristalográfica do filme depositado. O objetivo é obter filmes monocristalinos (ou de domínio único) com um número mínimo de defeitos, como deslocamentos e imperfeições de crescimento. No crescimento epitaxial, os átomos ou moléculas depositados sobre o substrato organizam-se seguindo a estrutura cristalina subjacente, resultando em um alinhamento ordenado das camadas atômicas. Para materiais em camadas, como os TMDS, o crescimento epitaxial apresenta desafios particulares devido à natureza das interações entre as camadas. As interações químicas entre as camadas individuais dos TMDS são predominantemente de van der Waals, o que implica em ligações fracas entre as camadas adjacentes. No entanto, apesar dessas interações fracas, o alinhamento cristalográfico entre o filme e o substrato pode ser mantido. As interações entre o filme e o substrato são suficientes para promover alinhamento no plano, resultando no fenômeno de epitaxia mesmo com desajustes de rede significativos^{49,50}.

Existem dois tipos principais de epitaxia, epitaxia convencional e epitaxia de van der Waals. Na epitaxia convencional, o filme e o substrato possuem interações químicas fortes, e a correspondência dos parâmetros de rede é essencial para minimizar tensões e defeitos estruturais. Pequenos desajustes podem resultar em tensões significativas, levando à formação de defeitos como imperfeições de crescimento. Já na epitaxia de van der Waals, típica de materiais 2D, as interações entre o filme e o substrato são predominantemente fracas, permitindo o crescimento epitaxial mesmo com grandes desajustes de rede. Isso possibilita a obtenção de filmes de alta qualidade com interfaces nítidas, uma vez que as forças de van der Waals permitem que o filme se adapte à superfície do substrato sem a necessidade de correspondência perfeita dos parâmetros de rede⁵⁰.

A deposição química em fase vapor **CVD** é uma técnica *bottom-up* amplamente utilizada para o crescimento de materiais 2D, incluindo os TMDS. O CVD permite o controle preciso das condições de síntese, como temperatura, pressão, fluxos de gases e composição dos precursores, influenciando diretamente a morfologia, a espessura e a qualidade cristalina dos materiais obtidos. Nesse processo, os precursores gasosos ou vaporizados reagem quimicamente na superfície de um substrato aquecido, resultando na formação de um filme fino do material desejado. A versatilidade do CVD tornam-o uma técnica adequada para a produção em larga escala de filmes contínuos e de alta qualidade, essenciais para aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos.

Em nosso trabalho, utilizamos o método CVD para crescer monocristais de WS_2 dopado com nióbio. O uso do CVD nos permite controlar a incorporação do dopante na estrutura cristalina do WS_2 , ajustando parâmetros como a concentração dos precursores, a temperatura de crescimento e o fluxo de gases. Esse controle é fundamental para otimizar as propriedades eletrônicas e ópticas do material. O crescimento via CVD facilita o alinhamento cristalográfico entre o filme e o substrato, resultando em monocristais de alta qualidade com baixa densidade de defeitos.

Observa-se, então, que é importante entender os mecanismos gerais do crescimento por CVD, ou seja, como parâmetros como o precursor, substrato, pressão e temperatura afetam o transporte de massa e calor, as reações na interface e, conseqüentemente, o crescimento dos materiais. No processo de CVD, os precursores atuam como reagentes essenciais. Três tipos principais de reações estão geralmente envolvidos na conversão dos precursores em produtos desejados: decomposição térmica, síntese química e reações de transporte químico. Em nosso caso, em um sistema de CVD para o crescimento de TMDs, utilizamos neste estudo como precursores os óxidos de metais de transição, trióxido de tungstênio WO_3 e pentóxido de nióbio Nb_2O_5 , que servem como fontes de metal, e o enxofre S como fonte de calcogênio. Esses precursores, juntamente com gases de transporte como hidrogênio H_2 e argônio Ar , são introduzidos diretamente no sistema de reação. O uso desses precursores gasosos e vaporizados permite o controle preciso da quantidade de moléculas envolvidas, ajustando a taxa de fluxo e a pressão parcial de cada um. No entanto, é fundamental utilizar precursores de alta pureza para evitar contaminantes prejudiciais e reações indesejadas.

A temperatura no sistema de CVD desempenha um papel crucial, pois pode afetar o fluxo do gás de transporte, as reações químicas dos precursores na fase gasosa e a taxa de deposição dos produtos no substrato. Temperaturas mais altas geralmente favorecem a obtenção de produtos de alta qualidade, promovendo reações químicas mais completas e aumentando a mobilidade superficial das espécies depositadas. No entanto, isso implica maior consumo de energia e pode limitar a escolha dos substratos devido à estabilidade térmica. Além disso, temperaturas elevadas podem resultar em rápida difusão das espécies no fluxo gasoso, causando gradientes de concentração⁵¹.

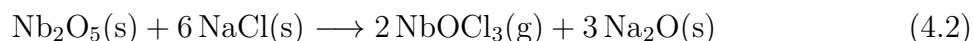
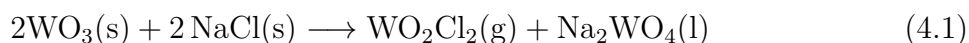
O substrato, local onde o material é depositado no processo de CVD, desempenha um papel base não apenas como suporte físico, mas também influenciando a nucleação e o crescimento do material. Substratos cataliticamente ativos, como níquel e cobre, são comumente usados para o crescimento de grafeno, enquanto Si/SiO₂, mica e poliamida são frequentemente utilizados para o crescimento de TMDs. A escolha do substrato afeta a qualidade cristalina, a orientação e até mesmo as propriedades eletrônicas do material depositado⁵².

A pressão dentro da câmara de CVD é outro parâmetro crítico que influencia

o comportamento do fluxo de gás e as reações químicas. Em nosso experimento, o processo foi realizado sob pressão atmosférica, ou seja, sem a aplicação de vácuo. A realização do crescimento em pressão atmosférica simplifica o sistema experimental e facilita a implementação do processo. Embora o uso de pressões mais baixas possa, em alguns casos, tornar o processo mais controlável e permitir o crescimento de filmes mais uniformes, descobrimos que é possível obter filmes de alta qualidade de TMDs, como o WS_2 dopado com nióbio, operando em pressão atmosférica. Nestas condições, o transporte dos precursores e a interação destes com o substrato são eficazes, desde que outros parâmetros, como temperatura, fluxo de gases e pureza dos precursores, sejam cuidadosamente controlados.

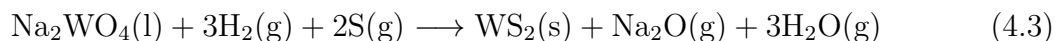
Durante a síntese por CVD das monocamadas de WS_2 dopadas com Nb, a mistura de precursores sólidos composta por óxido de tungstênio WO_3 , óxido de nióbio Nb_2O_5 e cloreto de sódio $NaCl$ desempenha papel essencial na formação das espécies reativas em fase gasosa. Como discutido por Zhou *et al.*⁵², Tang *et al.*⁵¹ e Li *et al.*⁵³ em sua formulação dos mecanismos de crescimento com a presença de haletos alcalinos que reduz a barreira energética de volatilização dos óxidos e introduz rotas reacionais adicionais que modulam o regime de nucleação e crescimento das monocamadas.

A técnica Salt 1.0, corresponde ao mecanismo clássico de mineralização halogenada, o halogênio liberado a partir do sal alcalino reage diretamente com os óxidos metálicos WO_3 e Nb_2O_5 , promovendo sua conversão em oxihalatos voláteis do tipo MO_xCl_y . Essas espécies apresentam pressões de vapor significativamente superiores às dos óxidos originais e, portanto, constituem os principais precursores responsáveis pelo transporte químico dos metais até a região do substrato durante o crescimento por CVD. Essa rota define a etapa de mineralização assistida por sal, na qual a cloração parcial dos óxidos reduz sua energia de ativação para volatilização e viabiliza uma alimentação contínua de W e Nb na fase gasosa. No contexto deste trabalho, as reações de mineralização predominantes na zona quente a $900\text{ }^\circ\text{C}$ podem ser expressas pelas equações 4.1 e 4.2.

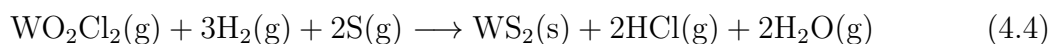


Simultaneamente ao Salt 1.0, estabelece-se o regime Salt 2.0, caracterizado pela formação de fases fundidas do tipo Na_xMO_y e, em particular, Na_2WO_4 , resultantes da interação entre o sal alcalino e os óxidos metálicos remanescentes. Essas fases líquidas atuam como reservatórios metálicos e como plataformas reacionais altamente dinâmicas sobre a superfície do substrato. Enquanto o Salt 1.0 governa a volatilização e o transporte em fase gasosa determinando o fluxo e a composição dos precursores o Salt-2 desempenha papel essencial na etapa superficial do crescimento, modulando a nucleação e estabilizando

a morfologia dos cristais. Essas fases fundidas não apenas coexistem com os oxihalatos voláteis, mas também participam ativamente da rota reacional, possibilitando vias paralelas de formação de WS_2 , como ilustrado pela reação envolvendo a redução e sulfurização de Na_2WO_4 escrito na equação 4.3.

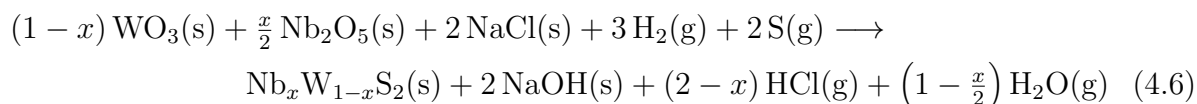


As espécies voláteis $WO_xCl_y(g)$ e $NbO_xCl_y(g)$ formadas na zona quente são então conduzidas pelo fluxo de gás Ar/H_2 na zona de deposição, onde ocorre a *sulfurização*. Esse processo é impulsionado pelo gradiente térmico dentro do tubo e pela presença de vapor de enxofre, que reage com os oxihalatos metálicos reduzidos, resultando na formação de dissulfetos metálicos segundo as reações 4.4 e 4.5:



Essas reações endotérmicas ocorrem preferencialmente sobre a superfície do substrato de Si/SiO_2 , onde a nucleação e o crescimento são favorecidos por baixa energia superficial, conforme o modelo de nucleação heterogênea⁵¹. O $NaCl$ atua, portanto, como agente de nucleação, reduzindo a difusão superficial e estabilizando o crescimento de monocamadas de alta cristalinidade.

Durante o processo, o fluxo simultâneo de WO_xCl_y e NbO_xCl_y na fase gasosa resulta em uma incorporação parcial de Nb nos sítios de W na rede trigonal do WS_2 . Essa dopagem substitucional é termodinamicamente viável e esse processo pode ser descrito pela reação global simplificada. 4.6:



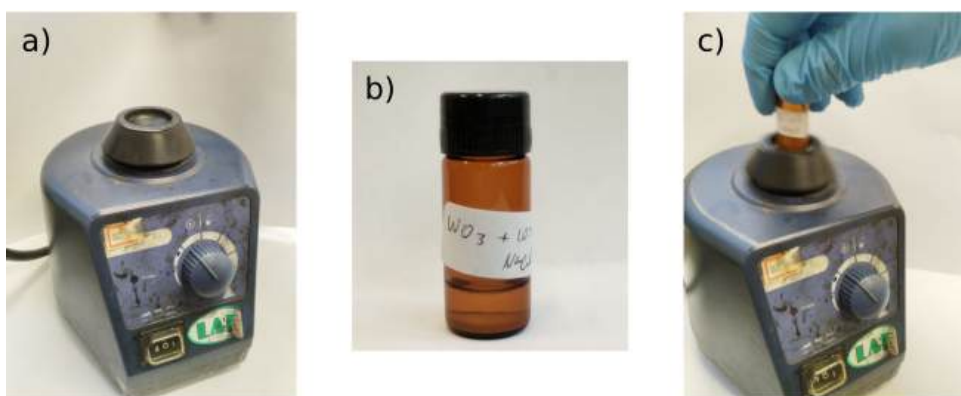
Esse mecanismo descreve o acoplamento das etapas de volatilização, transporte e sulfurização, fundamentais para a formação da liga $Nb_xW_{1-x}S_2$ ^{14,54,55}.

Do ponto de vista termodinâmico, o sistema se enquadra no regime de transporte químico endotérmico, no qual o gradiente de temperatura governa o sentido do fluxo gasoso e a taxa de deposição⁵⁶. Dessa forma, o uso combinado de WO_3 , Nb_2O_5 e $NaCl$ proporciona uma rota termodinamicamente estável e cineticamente eficiente para a síntese de monocamadas dopadas, constituindo o método CVD como uma técnica para a produção de $Nb-WS_2$ com elevada qualidade estrutural e controle composicional.

4.2 Montagem experimental para síntese de $Nb - WS_2$ por CVD

A síntese das monocamadas de WS_2 dopadas com Nb foi conduzida em um sistema CVD, composto por dois fornos alinhados em série e acoplados a um conjunto de tubos de quartzo projetados para otimizar o gradiente térmico e o transporte gasoso dos precursores. O arranjo experimental foi desenvolvido para permitir o controle preciso das zonas de evaporação e deposição, assegurando a homogeneidade da reação e a formação de monocamadas uniformes. A preparação dos precursores consistiu na mistura de WO_3 , Nb_2O_5 e NaCl em álcool isopropílico (IPA), seguida de centrifugação por 5 minutos para promover a dispersão homogênea dos óxidos representado na Figura 4.1.

Figura 4.1 – Procedimento de preparação da solução precursora utilizada na síntese de $Nb - WS_2$. (a) Equipamento do tipo empregado para promover agitação mecânica rápida. (b) Frasco contendo a mistura sólida de WO_3 , Nb_2O_5 e $NaCl$, previamente adicionada ao álcool isopropílico (IPA) para dispersão homogênea dos precursores. (c) Etapa de agitação, garantindo a uniformização da fase sólida em IPA e a preparação adequada da solução para posterior deposição sobre o substrato.

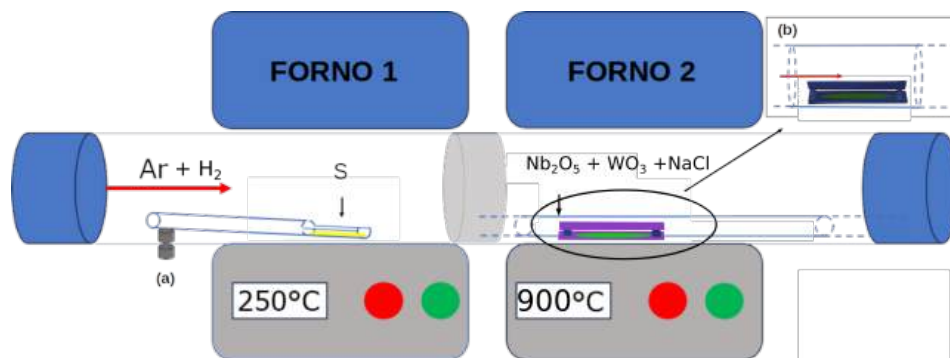


Fonte: Imagem gerada pelo autor.

A solução resultante foi gotejada sobre substratos de Si/SiO₂, com camada de óxido de 300 nm, previamente limpos e secos sob fluxo de N₂. O precursor obtido, após evaporação do solvente, foi disposto sobre o substrato para posterior reação com vapor de enxofre. A representação esquemática do sistema de síntese CVD com duas zonas de aquecimento, ilustrada na Figura 4.2, mostra o posicionamento dos precursores e o fluxo de gases no interior do tubo de quartzo.

O tubo principal de quartzo, responsável por manter a atmosfera de síntese, apresenta diâmetro interno de $3,575 \pm 0,005$ cm, diâmetro externo de $4,000 \pm 0,005$ cm e comprimento total de $124,00 \pm 0,05$ cm. Em seu interior foram inseridos de 3 a 8 tubos auxiliares com diâmetro interno de $0,750 \pm 0,005$ cm, diâmetro externo de $1,000 \pm 0,005$ cm e comprimento aproximado de 14 ± 1 cm, atuando como compartimentos confinados para os precursores e o substrato. Os fornos utilizados possuem largura de $26,50 \pm 0,05$ cm e comprimento de $32,00 \pm 0,05$ cm, sendo a zona útil de aquecimento delimitada pela região central da cerâmica interna, reduzida em 6 cm nas extremidades e 2 cm ao longo do eixo longitudinal, garantindo estabilidade térmica durante o processo.

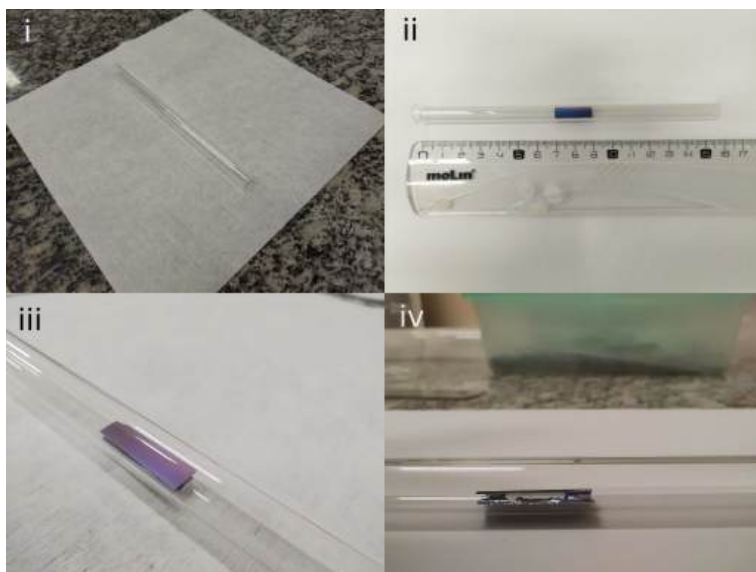
Figura 4.2 – Representação esquemática do sistema composto por dois fornos, acoplados a um tubo de quartzo contínuo, permitindo o controle independente das zonas de evaporação e reação. O espaço entre os fornos é recoberto por uma manta térmica, que reduz perdas de calor e assegura a continuidade do gradiente térmico ao longo do tubo de quartzo. No **Forno 1**, o enxofre (S) é aquecido a aproximadamente 250°C. No **Forno 2**, mantido a 900°C, localizam-se os precursores sólidos WO_3 , Nb_2O_5 e o sal catalisador $NaCl$, juntamente com o substrato. Indicada em (b) está a aproximação da montagem em castelo, onde ocorre a nucleação e o crescimento das monocamadas de WS_2 dopadas com nióbio. O fluxo de gás argônio (Ar) atua como gás de arraste, enquanto o fluxo de gás H_2 funciona como agente redutor.



Fonte: Imagens geradas pelo autor.

Figura 4.3 – Perspectivas da montagem do tubo auxiliar utilizado no processo de síntese por CVD. a): i) Vista superior do tubo auxiliar de quartzo limpo e preparado sobre papel livre de partículas, garantindo condições adequadas de manuseio e minimização de contaminação particulada. ii) Medição do comprimento total do tubo auxiliar com régua milimetrada, mostrando a posição central destinada à inserção dos precursores secos após a etapa de centrifugação em IPA. iii) perspectiva do tubo auxiliar com o substrato posicionado na posição de síntese. iv) Vista lateral da montagem final, destacando o alinhamento do substrato dentro do tubo auxiliar b) Na parte superior, há uma ilustração do tubo de quartzo auxiliar e embaixo uma imagem do arranjo de tubos auxiliares dentro do tubo principal.

(a)



(b)



Fonte: Imagens geradas pelo autor.

Na Figura 4.3 temos diversas perspectivas da montagem do tubo auxiliar utilizado no processo de síntese por CVD. As sínteses foram realizadas sob pressão atmosférica,

utilizando o sistema de duas zonas independentes, que permite controlar separadamente as temperaturas de evaporação e deposição. Essa configuração assegura que os reagentes atinjam simultaneamente as temperaturas ideais de evaporação, visto que os calcogênios possuem temperaturas de sublimação significativamente mais baixas que as dos óxidos metálicos. O substrato de Si/SiO₂, com camada de óxido de 300 nm, foi posicionado entre duas lâminas de silício de 2,5 cm de comprimento por 0,5 cm de largura, em uma configuração de montagem em *castelo*, a qual favorece a deposição mais uniforme dos cristais de TMD sobre o substrato, minimizando variações locais de temperatura e concentração.

Durante o processo de síntese, manteve-se um fluxo constante de 210 sccm de gás argônio *Ar* como gás de arraste e um fluxo adicional de 2 sccm de gás hidrogênio *H*₂, introduzido quando a temperatura de reação foi atingida. O *H*₂ atua como agente redutor, promovendo a conversão dos óxidos metálicos em espécies voláteis, iniciando a etapa redutora e a formação das espécies oxi-halogenadas responsáveis pela deposição. No primeiro forno, o enxofre em pó (500 mg) foi utilizado como fonte de calcogênio, garantindo uma quantidade suficiente de vapor de S₂ durante toda a reação. O sistema foi mantido nessas condições por aproximadamente 15 minutos, tempo suficiente para permitir o crescimento epitaxial dos cristais. Essa configuração experimental, aliada ao controle independente das zonas de aquecimento e à presença dos tubos internos de confinamento, garante a sincronização das etapas de evaporação, transporte e deposição, resultando em monocamadas uniformes, de alta qualidade estrutural e com controle da dopagem de Nb em WS₂.

A Figura 4.4 apresenta uma visão completa do arranjo experimental empregado na síntese das monocamadas de WS₂ dopadas com Nb por CVD assistido por sal. Em (a), observa-se o módulo de controle dos fluxos gasosos, composto por linhas independentes de *Ar* e *H*₂ conectadas e controladas via arduino. Em (b), destaca-se o conjunto de fornos dispostos em série e acoplados ao tubo de quartzo contínuo, no qual ocorre a evaporação dos precursores sólidos e a reação com o vapor de enxofre. (c) evidencia a configuração do sistema em série, identificando-se o Forno 1, dedicado ao aquecimento controlado do enxofre, e o Forno 2, destinado à mineralização dos precursores. Em (d), apresenta-se um dos fornos utilizados, com seu painel de controle digital e advertências de operação, ilustrando a faixa de temperaturas e parâmetros de segurança adotados. Em conjunto, essas imagens documentam a infraestrutura utilizada no processo de síntese, destacando o controle térmico independente, a gestão precisa de fluxos e a integração entre as zonas de evaporação e reação, elementos essenciais para assegurar a reprodutibilidade e a qualidade dos filmes crescidos.

Figura 4.4 – (a) Fluxímetros utilizados para controlar os fluxos de gás utilizados durante a síntese. (b) e (c) Fornos elétricos que são usados para aquecer o sistema, onde, as setas vermelhas indicam a direção dos fluxos de gases, e a indicação dos fornos 1 e 2.(d) Visão de frente de um dos fornos utilizados.



Fonte: Imagem gerada pelo autor.

Capítulo 5

RESULTADOS

Este capítulo apresenta os principais resultados experimentais obtidos neste trabalho, focados na caracterização estrutural e ótica do dissulfeto de tungstênio dopado com nióbio. As amostras foram sintetizadas utilizando o método CVD e caracterizadas por técnicas avançadas como espectroscopia Raman e fotoluminescência PL, fornecendo informações detalhadas sobre as propriedades vibracionais, estruturais e eletrônicas do material.

Para investigar o impacto da dopagem com Nb nas propriedades dos monocristais de WS_2 , foram realizadas diferentes sínteses variando as concentrações dos óxidos de tungstênio WO_3 e de nióbio Nb_2O_5 . As concentrações, expressas em miligramas (mg) e como razões entre as massas dos óxidos nas três concentrações de cada síntese diferente (1^a, 2^a e 3^a), estão detalhadas na Tabela 5.1. Ao ajustar essas quantidades nas sínteses de 1 a 10, foi possível observar o efeito da dopagem no material resultante. Além disso, adotaremos uma notação para representar as diferentes razões de concentração entre os óxidos de tungstênio e nióbio utilizadas nas sínteses. Cada síntese é identificada pela sigla $WS_2^{WO_3/Nb_2O_5}$, onde o índice expressa a razão entre as quantidades de WO_3 e Nb_2O_5 em mg utilizadas em cada condição de dopagem.

Recordando nossa condição de síntese realizada por deposição química em fase vapor CVD em pressão atmosférica. Durante o processo, um fluxo de 210 sccm de argônio e 2 sccm de hidrogênio foi mantido como gás de arraste. O forno contendo 500 mg de enxofre foi mantido a 250 °C, enquanto o forno contendo a solução dos óxidos de tungstênio e nióbio juntamente com o sal catalizador foi aquecido a 900°C. A reação ocorreu em 15 minutos.

Tabela 5.1 – Sínteses de WS_2 dopado com Nb, com concentrações de WO_3/Nb_2O_5 .

Síntese	Concentrações WO_3/Nb_2O_5		
	1 ^a	2 ^a	3 ^a
Síntese 1	2/1	1/1	1/2
Síntese 2	2/1	1/1	1/2
Síntese 3	1/1	1/2	1/3
Síntese 4	1/1	1/2	1/3
Síntese 5	1/1	1/3	1/4
Síntese 6	1/3	1/4	1/5
Síntese 7	1/1	1/10	1/20
Síntese 8	1/1	1/2	1/5
Síntese 9	1/10	1/20	1/100
Síntese 10	1/5	1/10	1/100

5.1 Imagens de microscopia ótica

Foram realizadas micrografias das amostras que mostram a homogeneidade e a qualidade dos cristais de WS_2 dopados com Nb. Utilizamos um microscópio ótico *Scope A1* da Zeiss, com ampliações entre 10 X e 100 X. A seguir, são apresentadas as principais imagens obtidas durante a caracterização ótica do material. As Figuras 5.1 a 5.3 apresentam algumas micrografias de amostras crescidas com soluções 10:100, 5:100 e 1:100 de $\text{WO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5$. De maneira geral, as micrografias revelam a formação de estruturas cristalinas com morfologia predominantemente triangular, mas com formas truncadas hexagonais também em sua composição, características de materiais semicondutores bidimensionais. Observam-se diferentes ampliações, variando de 100 μm a 10 μm , onde a distribuição dos cristais é heterogênea, com tamanhos variados ao longo do substrato.

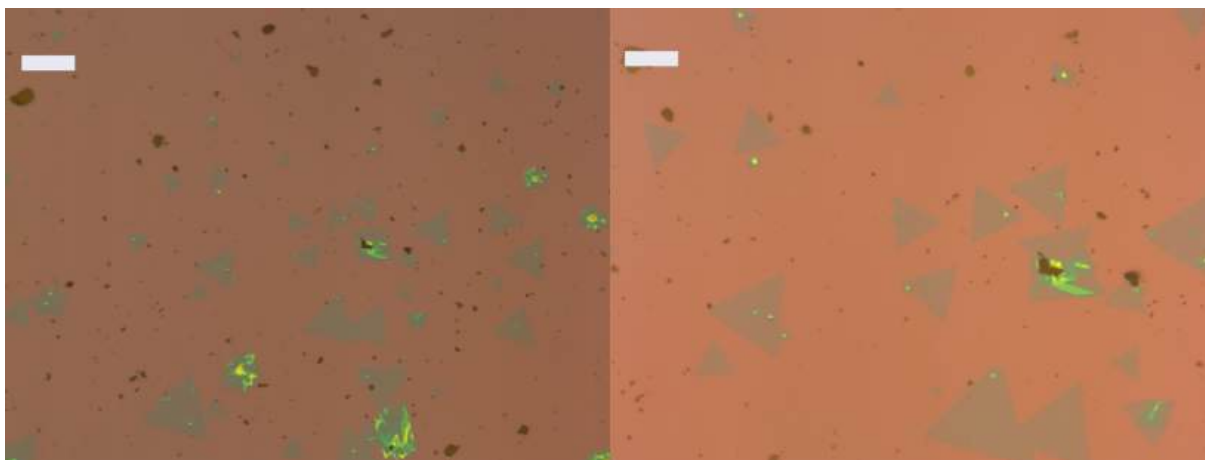
Aqui é importante salientar que o substrato de Si/SiO₂ desempenha um papel importante no contraste ótico, destacando claramente as bordas e as áreas internas dos cristais. Esse contraste é acentuado pela interferência ótica entre o substrato e as camadas do WS_2 , facilitando a visualização das diferenças em opacidade e coloração^{57,58}. Assim, as variações de intensidade, cor, opacidade e brilho observadas nos cristais não apenas refletem a qualidade do crescimento, mas também fornecem informações valiosas sobre a dinâmica de nucleação e a distribuição espacial dos precursores durante o processo de crescimento sobre o substrato.

Observam-se em todas as imagens cristais de poucas camadas – que possuem coloração esverdeada e ficam mais transparentes à medida que o número de camadas diminui. Regiões com contraste maior representam mais camadas. À medida que o material vai ficando mais espesso, observam-se regiões amareladas. Isso é visível em todos os crescimentos. Mas, à medida em que se aumenta a quantidade de Nb, observa-se que o crescimento é dificultado e que alguns cristais são inhomogêneos. Os cristais exibem estruturas mais complexas e multicamadas, refletindo a influência da dopagem na criação de domínios de defeitos. A morfologia triangular também se torna menos predominante, e a distribuição de cristais é mais esparsa, sugerindo que o excesso de dopagem pode estar interferindo no crescimento lateral dos cristais.

Na solução de 10 mg/100 mg, mostrada na Figura 5.1, a maior disponibilidade de WO_3 resultou em uma densidade mais alta de cristais quando comparada às outras concentrações. Este crescimento também apresentou maior quantidade de resíduos no substrato (manchas mais escuras nas imagens óticas), o que pode ser indicativo de saturação dos precursores no ambiente de crescimento.

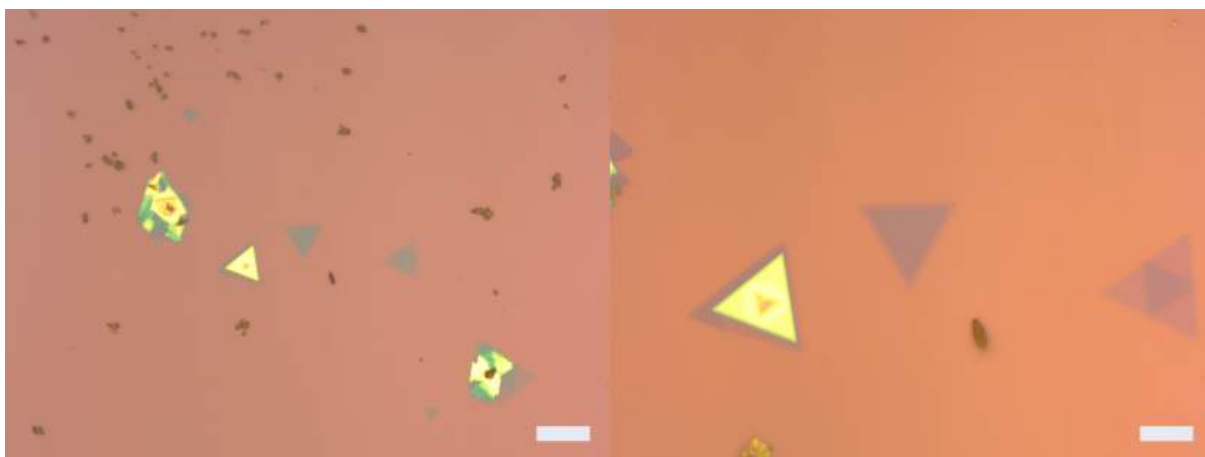
Com o aumento da concentração para 5 mg/100 mg, houve uma diminuição na densidade de cristais e uma redução no tamanho deles, além de uma distribuição mais homogênea.

Figura 5.1 – Micrografias óticas de WS_2 dopado com nióbio na concentração 10:100 de $WO_3:Nb_2O_5$. As imagens apresentam diferentes escalas de ampliação, indicadas nas respectivas barras de escala: $100\ \mu m$ (esquerda), $50\ \mu m$ (direita).



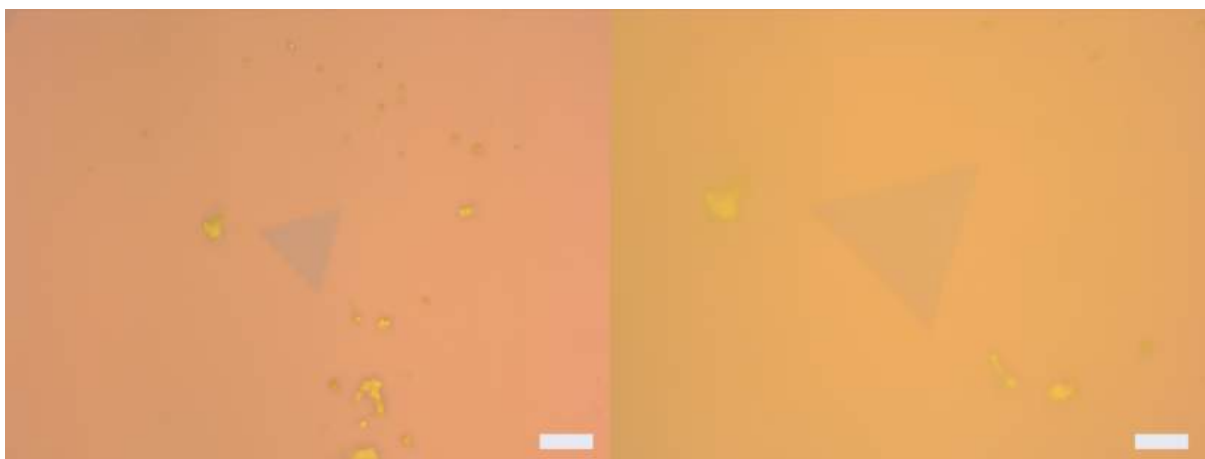
Fonte: Imagem gerada pelo autor.

Figura 5.2 – WS_2 dopado com nióbio na concentração 5:100 de $WO_3:Nb_2O_5$. Escalas: $50\ \mu m$ (esquerda), $20\ \mu m$ (direita).



Fonte: Imagem gerada pelo autor.

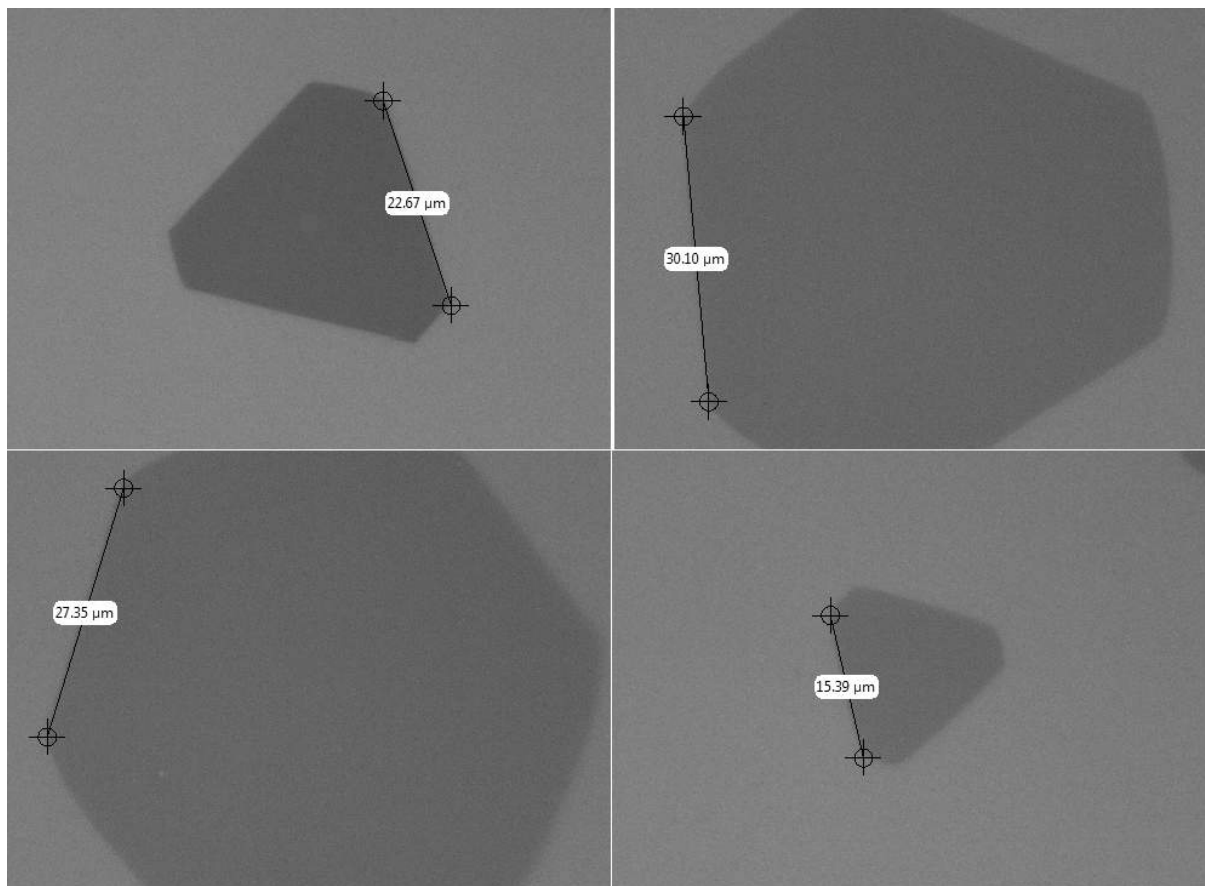
Figura 5.3 – WS_2 dopado com nióbio na concentração 1:100 de $WO_3:Nb_2O_5$. Escalas: $20\ \mu m$ (esquerda), $10\ \mu m$ (direita).



Fonte: Imagem gerada pelo autor.

Na solução de maior concentração de Nb (1 mg/100 mg), mostrada na Figura 5.3, os cristais apresentaram menor tamanho, e com distribuição menos densa pelo substrato, indicando um crescimento limitado pelo menor fluxo de precursores, já que o óxido de tungstênio foi colocado em concentração mínima e o óxido de nióbio evapora com maior dificuldade.

Figura 5.4 – Micrografias óticas de WS₂ dopado com nióbio, mostrando a formação de domínios com morfologias hexagonais e triângulos truncados. Essas estruturas foram observadas em amostras com concentrações de dopagem diversas.



Fonte: Imagem gerada pelo autor.

As formações hexagonais e os triângulos truncados da Figura 5.4 também foram observadas em nossas sínteses de WS₂ dopado com nióbio. Essas formas são atribuídas a variações nas condições de síntese, tais como fluxo de gases e concentração de precursores.^{59,32,60} Dessa forma, como a concentração de precursores variou em diferentes sínteses, notamos que, à medida que a concentração de Nb aumentava, cristais na forma de triângulos truncados e hexágonos foram aparecendo com mais frequência.

5.2 Análise Raman

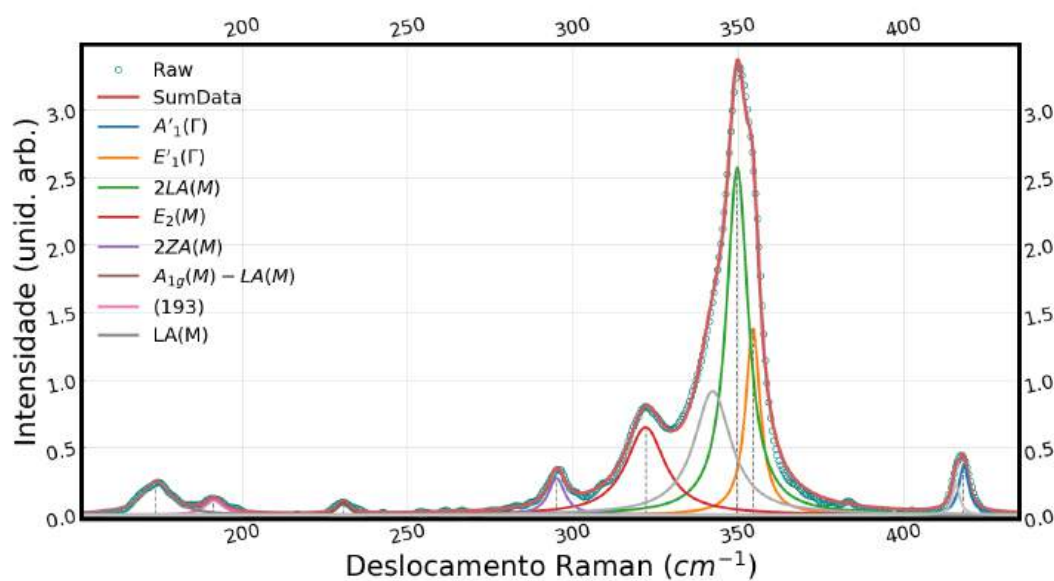
Os espectros de espalhamento Raman da monocamada de WS₂ foram realizados com um espectrômetro Bruker Senterra, à temperatura ambiente, com um laser de excitação de

532 nm e na configuração de retroespalhamento, com potência de 0,2 mW aplicada sobre a amostra durante 60 segundos. Este espectrômetro faz parte do Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular do Departamento de Química da UFJF - LEEM. O espectro principal, mostrado na Figura 5.5, apresenta toda a faixa de frequência estudada neste trabalho, onde se observam modos vibracionais característicos do material, incluindo modos de primeira ordem identificados como $A'_1(\Gamma)$ e $E'_1(\Gamma)$ e de segunda ordem associados a processos de dupla ressonância. Ajustamos esses picos usando funções lorentzianas através de uma rotina gerada no Python, no Anexo .1 pode-se encontrar as funções geradas para extrair e plotar os dados tratados pelo *RamanDataClass*^v.

Na região entre 350 cm^{-1} e 420 cm^{-1} , encontram-se os principais modos vibracionais de monocamadas de WS_2 , amplamente relatados na literatura^{22,42,61,62,63}. O modo $2\text{LA}(M)$ em 350 cm^{-1} surge devido ao processo de dupla ressonância envolvendo dois fônons acústicos longitudinais no ponto M da zona de Brillouin. O modo $E'_1(\Gamma)$ em 355 cm^{-1} corresponde a uma vibração no plano, associada ao deslocamento relativo dos átomos de enxofre e tungstênio. Já o modo $A'_1(\Gamma)$ em 418 cm^{-1} representa uma vibração fora do plano, na qual os átomos de enxofre oscilam perpendicularmente à camada de WS_2 .

Além disso, observa-se um conjunto de picos atribuídos a processos de segunda ordem e ordens superiores. Destaca-se o $2\text{ZA}(M)$ em 296 cm^{-1} , $E_2(M)$, relacionado a defeitos, $A_{1g}(M) - \text{LA}(M)$, que é a combinação de um fônon ótico e um fônon acústico, além de um pico sem identificação precisa em 193 cm^{-1} .

Figura 5.5 – Espectro Raman da monocamada de WS_2



Fonte: Espectro gerado pelo autor

A análise dos espectros Raman do WS_2 dopado com diferentes concentrações de

^v Modulo Python com classes e funções desenvolvidas pelo professor Benjamin Fragneaud para tratar os dados experimentais obtidos.

Nb permite entender as modificações nos modos vibracionais em função da dopagem, refletindo alterações estruturais no material. Para a interpretação dos dados, foram considerados os modos Raman característicos do WS_2 , principalmente os picos A'_1 e E'_1 e $2LA(M)$, conhecidos por serem sensíveis à dopagem e à deformação da rede^{64,14}. De maneira resumida, essas modificações nos picos Raman podem ser entendidas da seguinte forma: todos os picos Raman sofrem alargamento quando há maior incidência de defeitos nas amostras. Isso acontece porque, como a rede cristalina não é mais perfeita, o que determina a frequência dos modos normais de vibração, vibrações com frequências ligeiramente superiores ou inferiores são permitidas, devido às variações locais geradas por defeitos. Os defeitos também diminuem a intensidade geral dos picos, já que há uma deformação da estrutura do cristal original⁶³. Além disso, para os picos específicos de primeira ordem do WS_2 , espera-se uma diminuição geral da frequência com o aumento de desordem, já que na estrutura de fônons os ramos associados a estes picos vão para menores frequências quando se afastam do ponto Γ ⁶⁵.

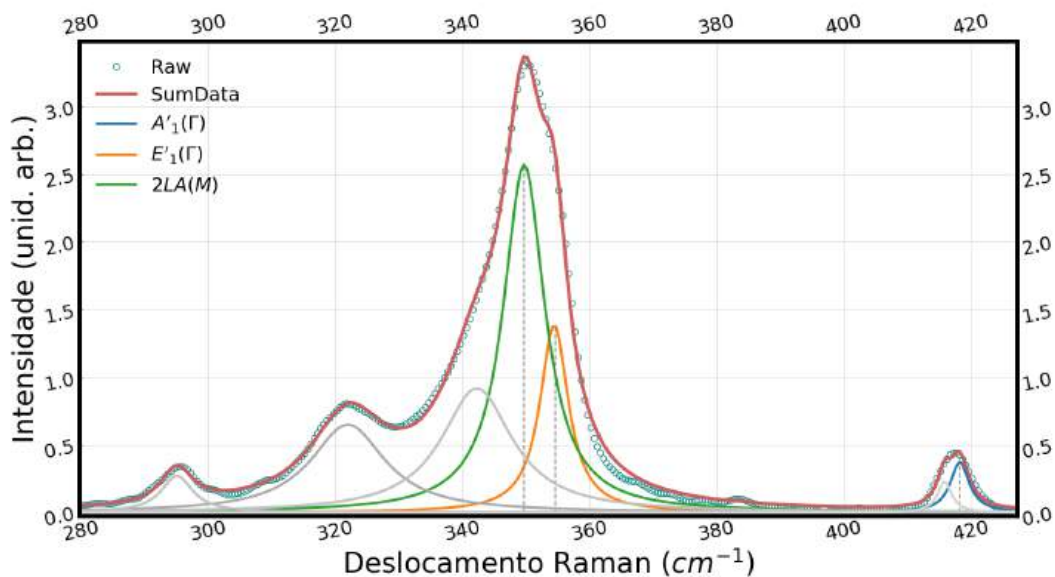
Agora, pensando de maneira específica sobre os efeitos de substituição átomos de W por átomos de Nb na rede cristalina do WS_2 , o Nb seria um aceitador de elétrons, gerando uma dopagem tipo p e, por ser um átomo maior, geraria uma compressão na rede¹⁴. Como a interação elétron-fônon é mais forte no modo relacionado ao pico A'_1 , ele é mais sensível à dopagem, deslocando-se para maiores (menores) frequências quando há dopagem com buracos (elétrons)⁶⁶. Já o pico E'_1 (e também o $2LA(M)$), por estar relacionado a vibrações no plano basal dos TMDs, é mais sensível a estiramentos e compressões da rede, deslocando-se para menores e maiores frequências, respectivamente⁶⁶. É importante destacar que existe uma forte assimetria elétron-buraco no amolecimento da frequência dos fônons, e isso é uma propriedade intrínseca dos TMDs semicondutores do grupo VI. Essa assimetria está relacionada com a ocupação de estados em pontos não equivalentes da ZB ⁴³ - pontos K e K' - e, em termos práticos, é vista como uma maior sensibilidade dos TMDs a dopagens com elétrons (maiores deslocamentos do pico A'_1 para menores frequências) do que a dopagens com buracos (deslocamentos discretos do pico A'_1 para maiores frequências)⁶⁴.

A Figura 5.6 apresenta um zoom do espectro Raman do WS_2 *pristine* na região de interesse, permitindo uma análise detalhada dos picos A'_1 , E'_1 e $2LA(M)$. Esses modos são fundamentais para entender o comportamento vibracional do WS_2 , sendo o A'_1 mais sensível à dopagem e o E'_1 mais influenciado pela deformação da rede cristalina¹⁴, como discutido anteriormente.

Na sequência, os espectros Raman de amostras com diferentes concentrações de dopantes são apresentados nas Figuras 5.7 a 5.11, onde variamos a razão de precursores entre Nb_2O_5 e WO_3 .

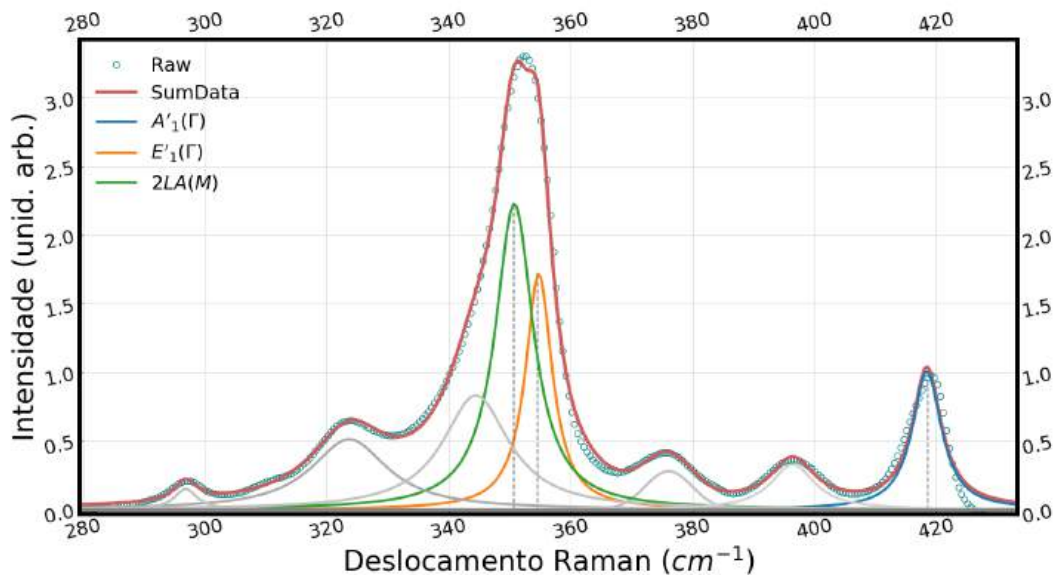
Na Figura 5.7, temos a razão de 1:2 (1 mg de WO_3 para 2 mg de Nb_2O_5). Esse

Figura 5.6 – Espectro Raman da monocamda de WS_2 sem dopagem. Destacam-se os picos de primeira ordem A'_1 , E'_1 e o pico $2LA(M)$.



Fonte: Espectro gerado pelo autor

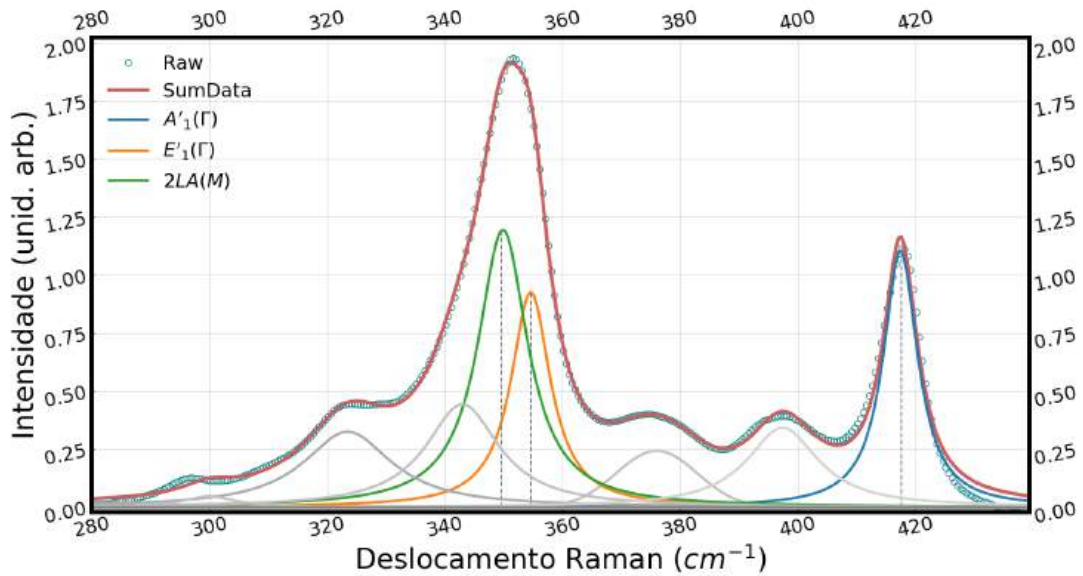
Figura 5.7 – Espectro Raman da monocamda de $WS_2^{1/2}$



Fonte: Espectro gerado pelo autor

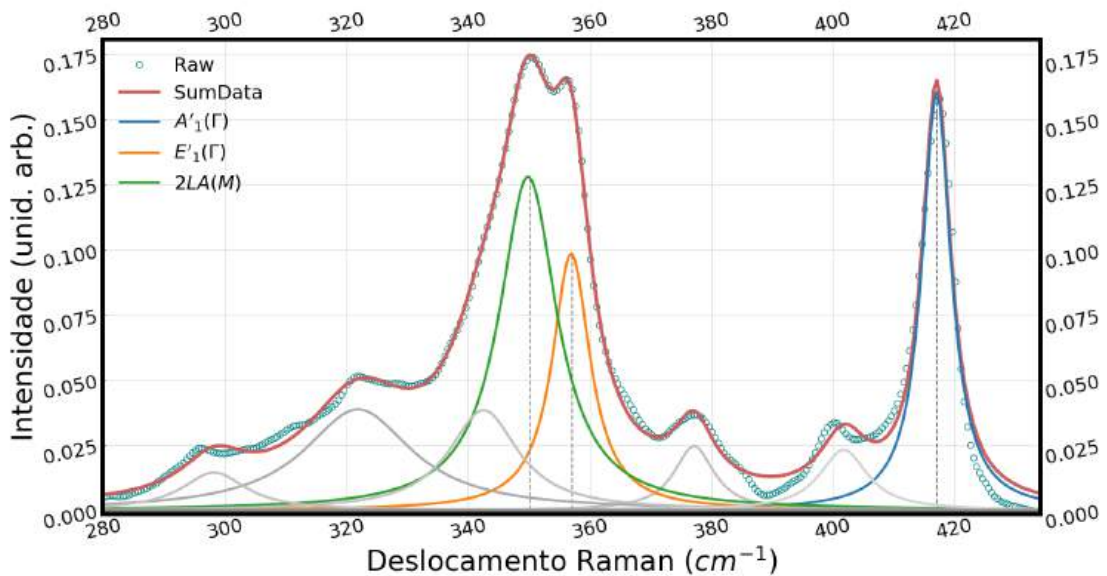
espectro mostra uma redução nas intensidades dos modos Raman em geral. Além disso, a intensidade relativa dos picos $2LA(M)$ e E'_1 em relação à intensidade do pico A'_1 diminui, sugerindo que o efeito da dopagem de Nb afeta mais fortemente os modos mais sensíveis à deformação da rede. Essa variação de intensidade relativa é mostrada mais claramente na Figura 5.12, onde se observa que as razões de intensidade E'_1/A'_1 e $2LA(M)/A'_1$ decrescem monotonicamente com o aumento da concentração de Nb nos precursores. Este resultado

Figura 5.8 – Espectro Raman da monocamda de $WS_2^{1/3}$



Fonte: Espectro gerado pelo autor

Figura 5.9 – Espectro Raman da monocamda de $WS_2^{1/10}$

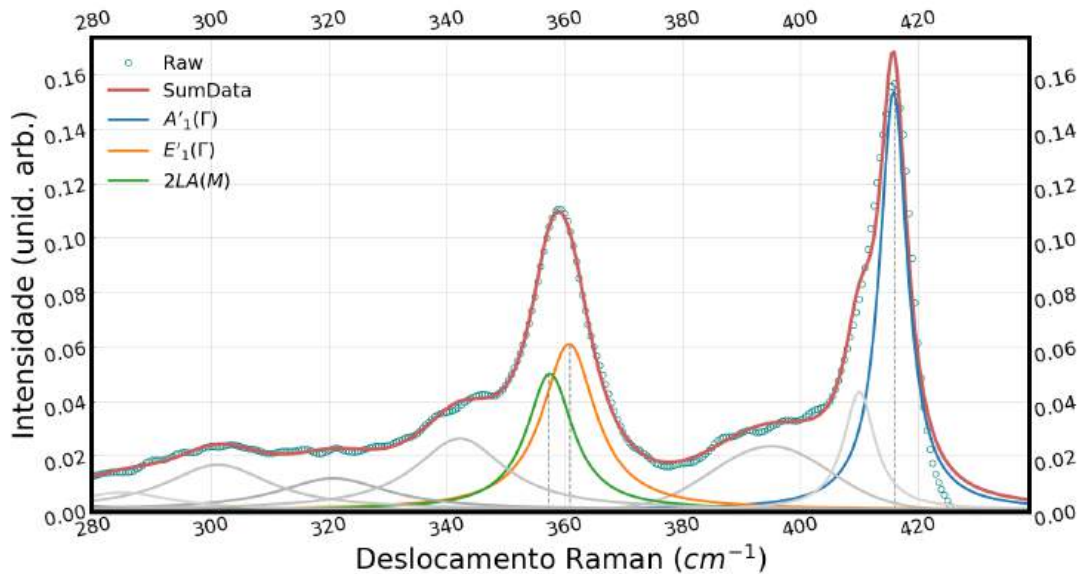


Fonte: Espectro gerado pelo autor

já foi observado na literatura^{67,68}, confirmando que as amostras crescidas possuem Nb incorporado na rede cristalina.

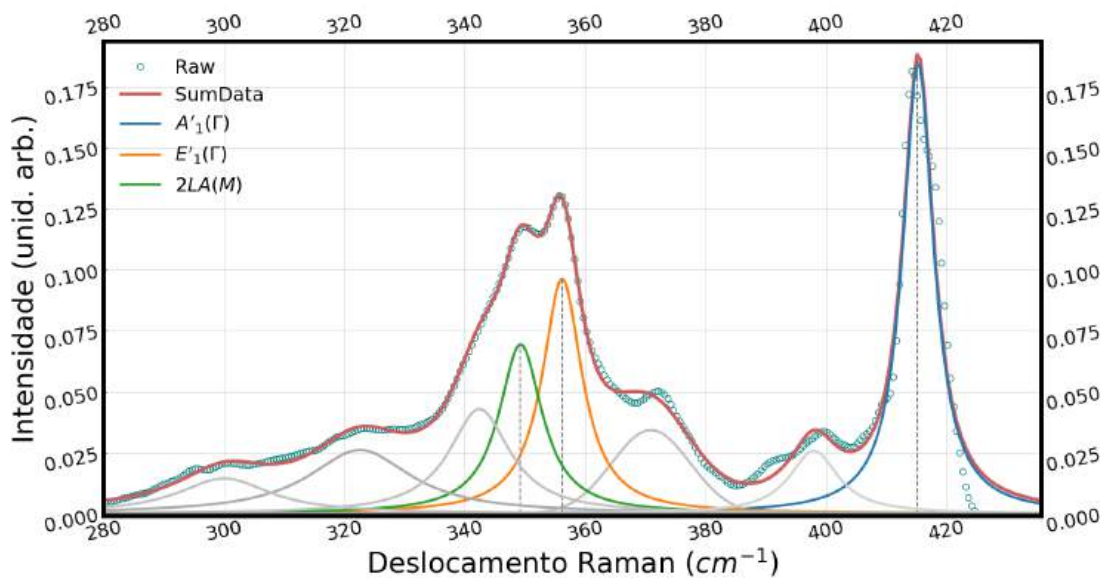
Para entender melhor as mudanças nos modos Raman, as Figuras 5.13 a) e b) apresentam os gráficos tipo *boxplot* das posições dos modos A'_1 e E'_1 em função das diferentes concentrações de Nb. Observa-se em a), que o pico A'_1 se desloca para menores frequências com a inserção de Nb e, à medida que a concentração deste dopante aumenta, o pico

Figura 5.10 – Espectro Raman da monocamda de $WS_2^{1/20}$



Fonte: Espectro gerado pelo autor

Figura 5.11 – Espectro Raman da monocamda de $WS_2^{1/100}$

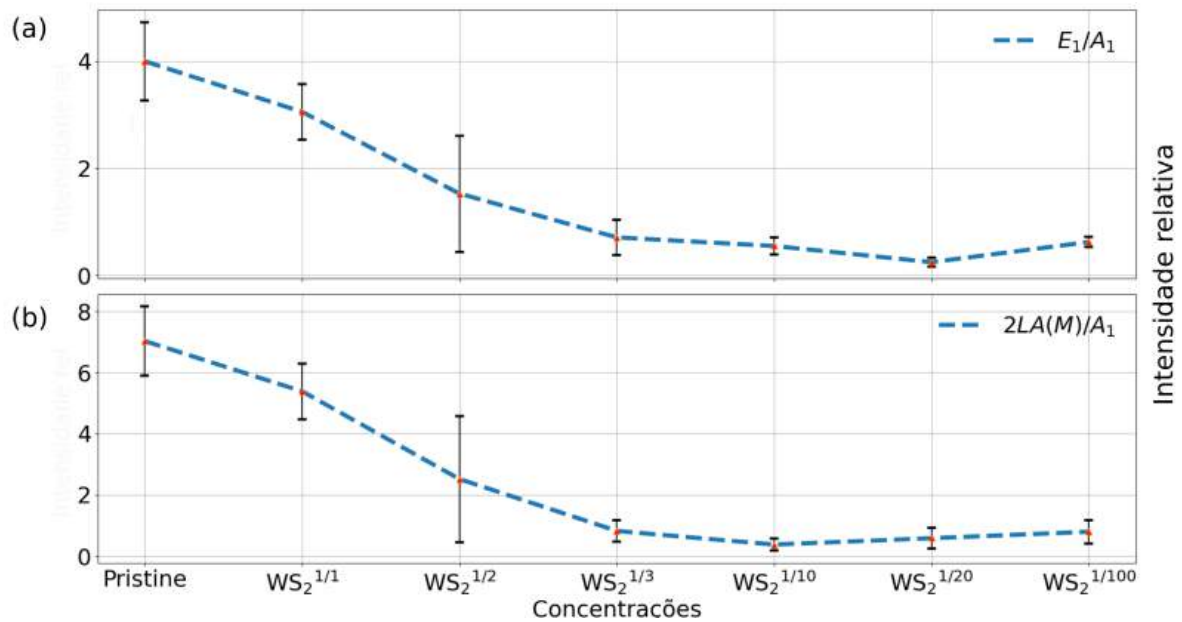


Fonte: Espectro gerado pelo autor

volta a apresentar frequências maiores. Já o pico E'_1 se desloca para maiores frequências, também com um comportamento não monotônico em função da concentração de Nb. Esse deslocamento chega a no máximo $3,5 \text{ cm}^{-1}$ para o A'_1 e é o dobro para o E'_1 (cerca de 7 cm^{-1}), indicando, como nas variações de intensidade relativa, que a deformação da rede induzida pelo Nb é mais significativa do que efeitos de dopagem deste material.

Sabendo que o Nb gera desordem e dopagem tipo p no WS_2 , é possível entender

Figura 5.12 – Intensidade relativa E'_1/A'_1 e $2LA(M)/A'_1$ em função da concentração de Nb nos óxidos precursores. Observa-se uma queda das intensidades dos picos associados a movimentos no plano do TMD, indicando que efeitos de deformação são mais importantes que efeitos de dopagem quando Nb é inserido na rede do WS_2 .



Fonte: Gráficos gerados pelo autor

os resultados da seguinte forma: com uma concentração menor de Nb, geram-se defeitos diversos, pela dificuldade da síntese, deslocando o pico A'_1 para menores frequências. Com o aumento de Nb, os efeitos de transferência de carga começam a aparecer e o pico A'_1 se desloca para maiores frequências, como esperado com dopagem tipo p . Esse efeito de dopagem foi confirmado por medidas de transporte elétrico de WS_2 com diferentes concentrações de Nb por Zhang et al.¹⁴. Com pequenas concentrações de Nb, observa-se um transporte por elétrons - dopagem tipo n devida à presença de vacâncias de S intrínsecas do crescimento CVD. Com o aumento de Nb, observa-se um comportamento ambipolar (transporte por elétrons e buracos) até a dopagem tipo p ser cada vez mais importante. Outros trabalhos da literatura também observam esses efeitos de transporte⁶⁹.

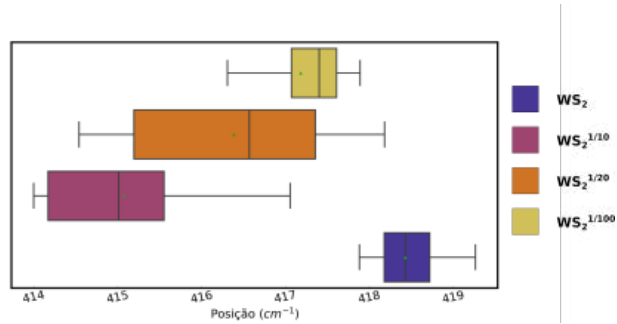
Observando agora o deslocamento do pico E'_1 para maiores frequências, entende-se que a rede cristalina do material está sendo comprimida com a inserção de Nb^{14,66}. Ainda não entendemos porque, para a amostra $WS_2^{1/100}$, a posição do pico E'_1 é menor quando comparada às posições em concentrações menores.

Adicionalmente, a Figura 5.14 mostra a largura a meia altura FWHM (Full Width at Half Maximum) dos picos A'_1 e E'_1 , revelando que a dopagem com Nb não apenas altera a posição dos picos, mas também afeta significativamente a largura dos modos Raman, sugerindo uma maior desordem ou dispersão fonônica nas amostras com maiores concentrações de Nb. Novamente, o comportamento não monotônico da variação da FWHM deve ser entendido como um conjunto de efeitos de dopagem tipo p e aumento de

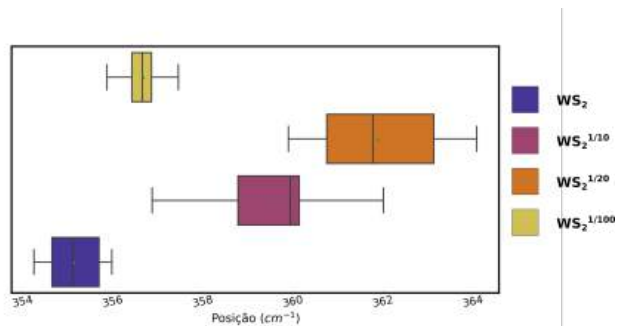
defeitos em geral.

Figura 5.13 – Posição dos modos (a) A'_1 e (b) E_1 em função da concentração de Nb nos precursores.

(a)



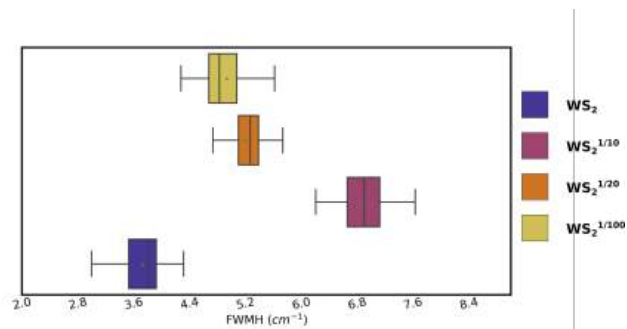
(b)



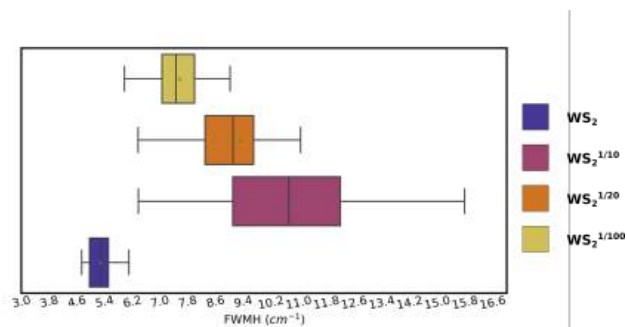
Fonte: Boxplots gerados pelo autor

Figura 5.14 – Largura a meia altura dos modos (a) A'_1 e (b) E'_1 em função da concentração de Nb nos precursores.

(a)

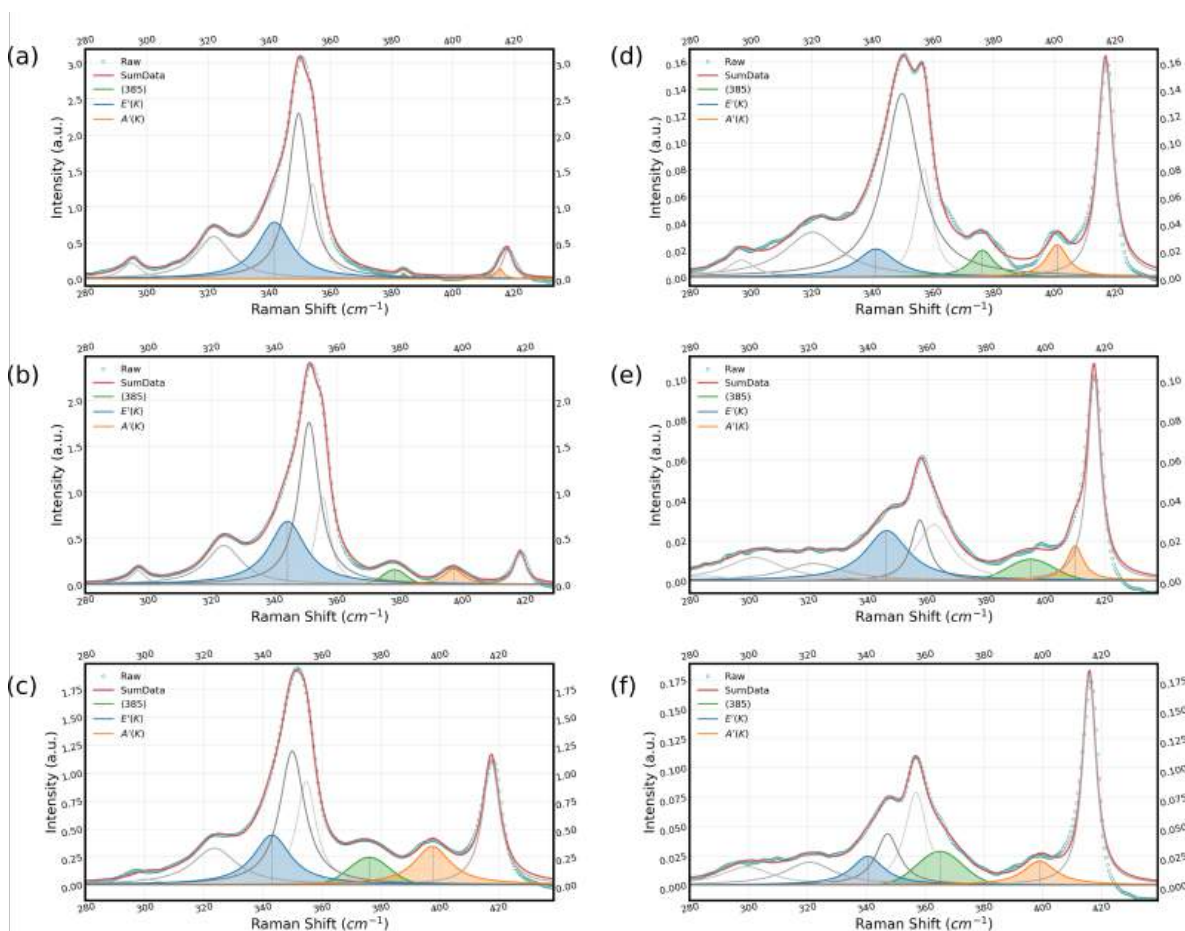


(b)



Fonte: Boxplots gerados pelo autor

Figura 5.15 – Espectros Raman de WS₂ pristine e dopados com diferentes concentrações de Nb evidenciando picos associados a defeitos, destacados em azul, laranja e verde. (a) Pristine, (b) 2:1, (c) 3:1, (d) 10:1, (e) 20:1, (f) 100:1.

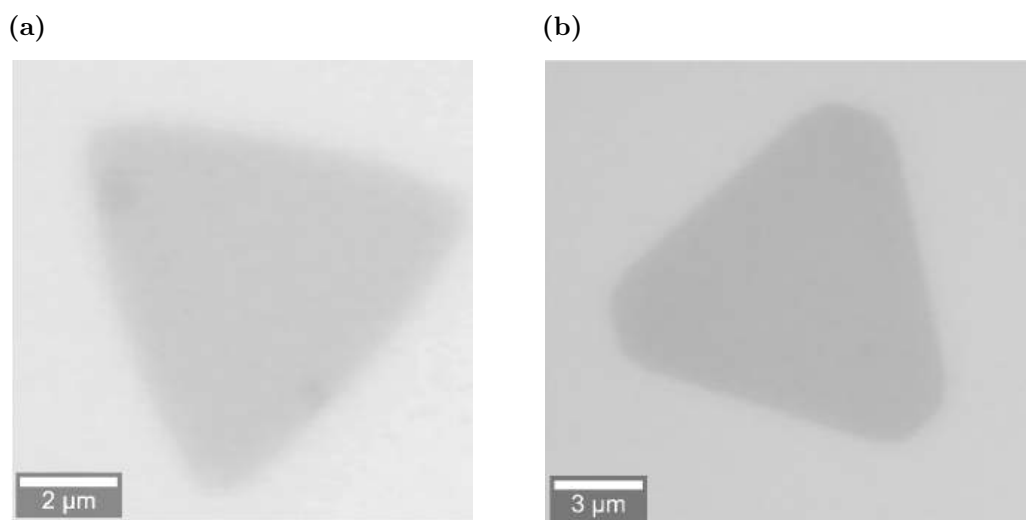


Fonte: Espectros gerados pelo autor

Além das variações de intensidade dos picos, observam-se também variações das intensidade relativas dos picos de defeito E'(k) e A'₁(K)⁷⁰, mostrados em azul e laranja, respectivamente, na Figura 5.15. O pico A'₁(K) desloca-se demasiadamente para baixas frequências quando a amostra é dopada, o que traz dúvidas quanto à sua real natureza. Além disso, o pico mostrado em verde também tem sua intensidade aumentada quando a concentração de Nb aumenta. Esse pico já foi relatado como A'(M) e ocorre quando amostras possuem oxidação⁷¹, mas ainda há dúvidas quando à sua correta identificação. Mas, de qualquer forma, a presença dos picos verde e laranja em aproximadamente 380 e 400 cm⁻¹ já foi observada em outros trabalhos na literatura em amostras de WS₂ dopado com Nb^{69,72,14}.

A Figura 5.16 apresenta as micrografias a) do cristal de WS₂ *pristine* e b) dopado com Nb na concentração de 1:100 de WO₃:Nb₂O₅, que são a base visual para os mapas de caracterização Raman apresentados nas Figuras 5.17 e 5.18. Os mapas Raman foram obtidos com um espectrômetro Witec, na configuração de retroespalhamento, e com um

Figura 5.16 – Imagens de microscopia ótica a) do cristal de WS_2 *pristine* e b) dopado com Nb na concentração de 1:100 de $WO_3:Nb_2O_5$ utilizados para construção de mapas Raman das Figuras 5.17 e 5.18 e dos mapas de fotoluminescência das Figuras 5.19 e 5.20.



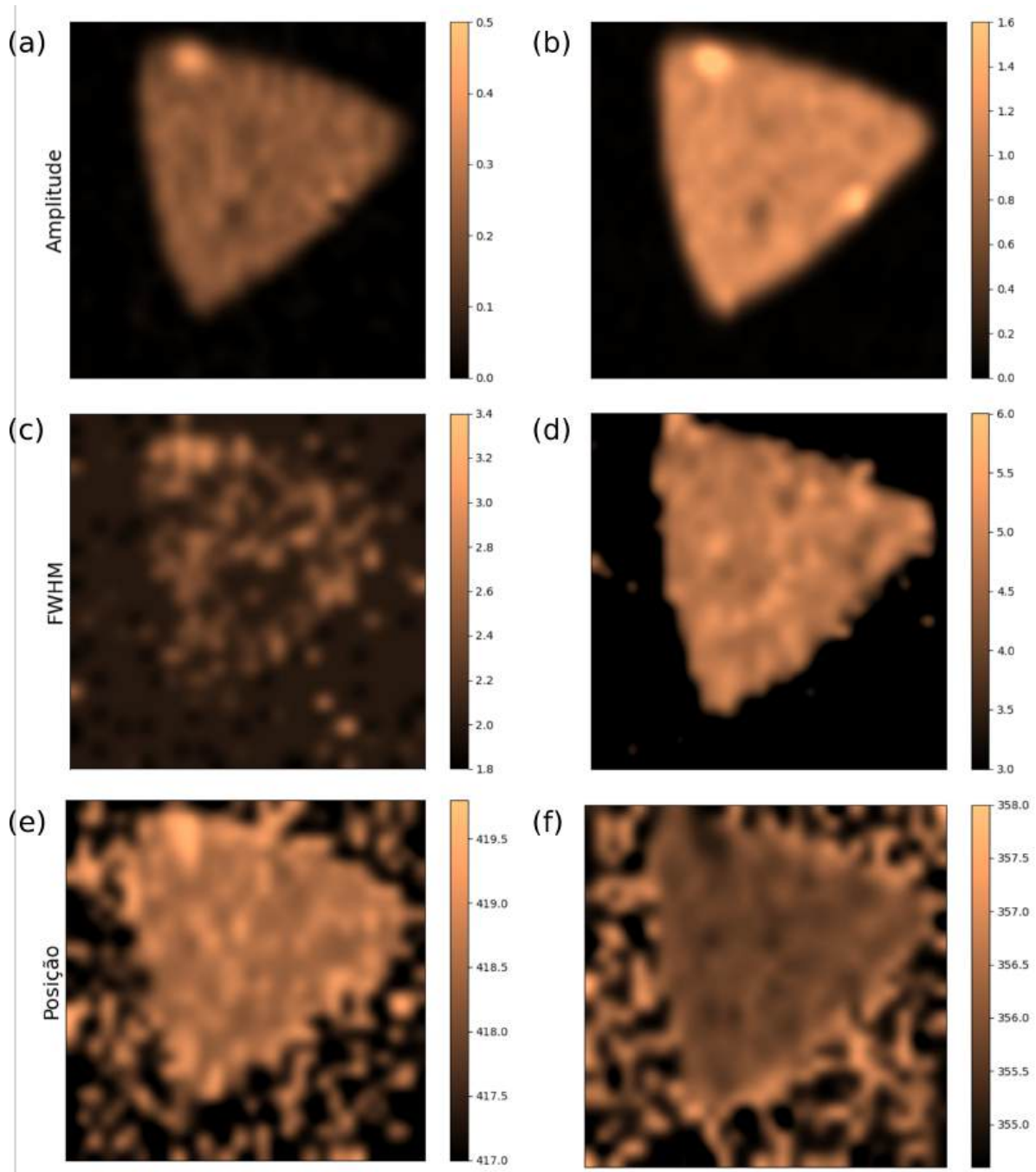
Fonte: Imagens geradas pelo autor

laser de excitação de 532 nm, com potência de 0,2 mW aplicada sobre a amostra durante 60 segundos, na Divisão de Materiais do INMETRO. A análise conjunta dessas figuras permite observar como a dopagem afeta a amplitude, FWHM e posição dos picos Raman, e as variações estruturais e eletrônicas resultantes da introdução de Nb na rede de WS_2 .

Os mapas Raman apresentados na Figura 5.17 correspondem à monocamada de WS_2 *pristine*, onde as imagens a), c) e e), à esquerda, representam a amplitude, a largura a meia altura e a posição do modo vibracional A_1 , respectivamente. As imagens b), d) e f), à direita, mostram os mesmos parâmetros para o pico associado ao modo E_1 . Observando as Figuras 5.17 a) e b), observa-se novamente que modo A_1 apresenta uma amplitude significativamente mais baixa em comparação com o modo E_1 , como mostrado na Figura 5.6. Além disso, observa-se uma distribuição espacial uniforme de intensidade nestes mapas Raman, demonstrando que as amostras de WS_2 sem dopagem são homogêneas. Nas Figuras 5.17 c) e d), observamos as imagens de FWHM. O modo A_1 exibe uma maior dispersão e regiões com maior largura, enquanto o modo E_1 apresenta valores mais uniformes e menores, indicando uma resposta espectral mais bem definida. Na terceira linha, as imagens mostram a posição dos picos Raman, com o modo A_1 apresentando valores em torno de 418 cm^{-1} e o modo E_1 próximo a 355 cm^{-1} , ambos com leve variação espacial, que pode estar relacionada a tensões locais ou áreas de defeitos na estrutura da monocamada.

Os mapas Raman apresentados na Figura 5.18 correspondem à monocamada de WS_2 dopada com nióbio, com uma concentração de 1 mg de WO_3 para 100 mg de Nb_2O_5 na solução precursora. Novamente, as imagens a), c) e e), à esquerda, representam a amplitude, a largura a meia altura e a posição do modo vibracional A_1 , respectivamente. As imagens

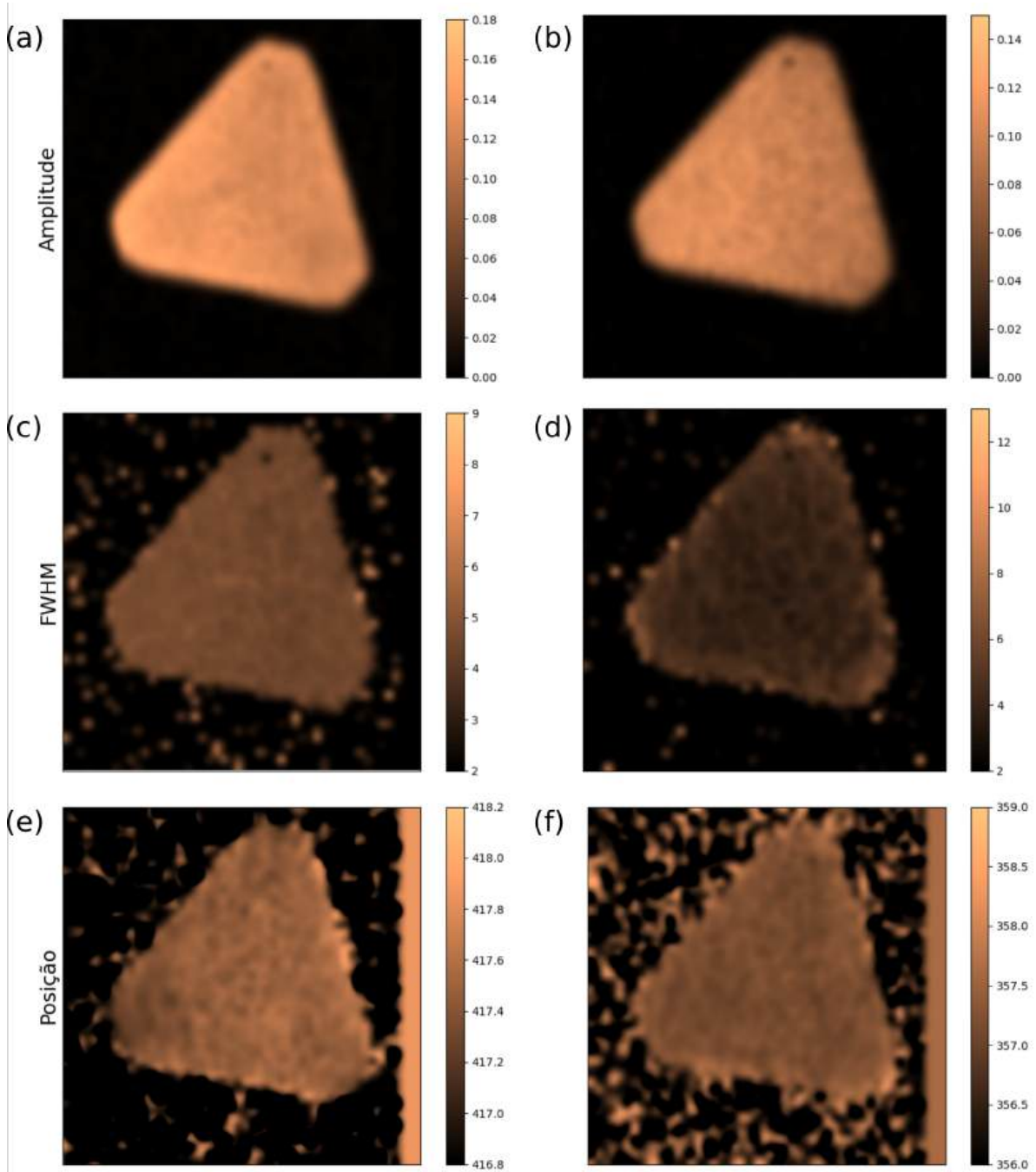
Figura 5.17 – Mapas Raman da monocamada de WS_2 pristine. As imagens a), c) e e), à esquerda, representam a amplitude, a largura a meia altura e a posição do modo vibracional A_1 . As imagens b) d) e f) à direita, são estes mesmos parâmetros para o pico E_1 . Observa-se que o modo E_1 apresenta maior intensidade e menor variação espacial na largura à meia altura em comparação com o modo A_1 .



Fonte: Mapas gerados pelo autor

b), d) e f), à direita, mostram os mesmos parâmetros para o pico associado ao modo E_1 da amostra dopada. Mais uma vez, observa-se que os modos Raman são uniformes em toda a área do cristal. Embora o modo A_1 ainda apresente uma amplitude levemente superior ao E_1 , as diferenças de amplitude entre os modos são menos pronunciadas, como mostrado na relação de amplitudes da Figura 5.12. Os mapas de posição dos picos revelam uma

Figura 5.18 – Mapas Raman da monocamada de WS_2 dopada com nióbio, utilizando uma concentração de 1 mg de WO_3 para 100 mg de Nb_2O_5 na solução precursora. As imagens a), c) e e), à esquerda, representam a amplitude, a largura a meia altura e a posição do modo vibracional A_1 . As imagens b) d) e f) à direita, são estes mesmos parâmetros para o pico E_1 . Observa-se uma diminuição da amplitude, acompanhada de um aumento significativo na largura a meia altura quando comparamos esses parâmetros com os da amostra *pristine*, sugerindo maior desordem estrutural induzida pela dopagem. Pequenas variações espaciais na posição dos picos indicam a presença de tensões locais na estrutura.



Fonte: Mapas gerados pelo autor em pyhon.

leve variação espacial nos modos A_1 e E_1 , com valores em torno de 417 cm^{-1} e 356 cm^{-1} , respectivamente, com uma variação em relação às posições observadas na monocamada *pristine*.

5.3 Análise da Fotoluminescência

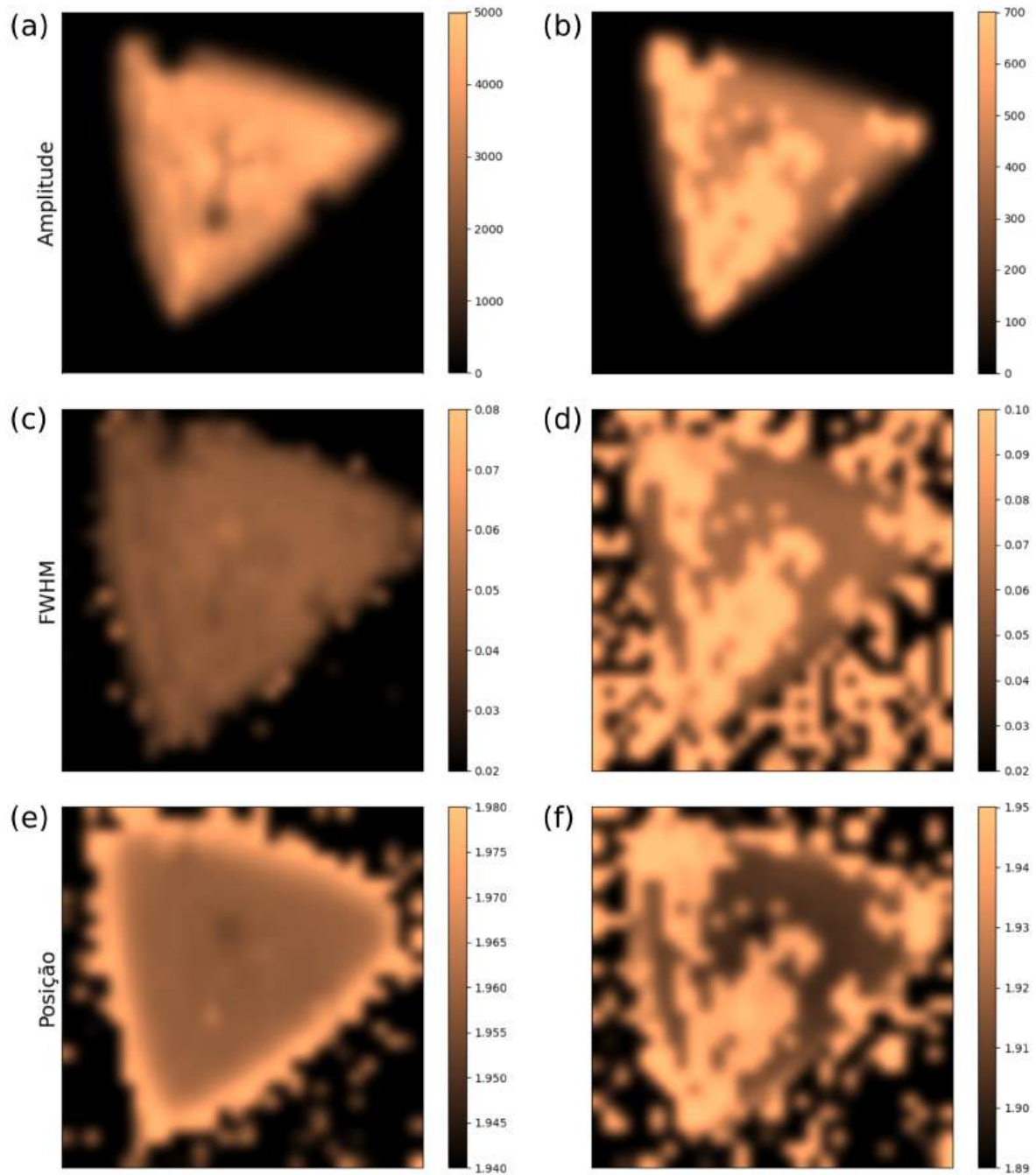
Os mapas de fotoluminescência (PL) apresentados na Figura 5.19 foram obtidos com o espectrômetro Witec da DIMAT com energia de excitação de 2,33 eV e representam a distribuição espacial das propriedades óticas do cristal de WS₂ pristine mostrado na Figura 5.16 a). Através da análise desses mapas, é possível observar a homogeneidade da emissão em todo o cristal, confirmando a qualidade estrutural do material na ausência de dopagem. As Figuras 5.19 a), c) e e), à esquerda, representam a amplitude, a largura a meia altura e a posição do éxciton neutro A (X₀). As Figuras 5.19 b), d) e f), à direita, mostram os mesmos parâmetros para o pico associado ao éxciton carregado (X_t).

A Figura 5.20 apresenta os mapas de PL do cristal mostrado na Figura 5.16 b), dopado com Nb na proporção 1:100 de WS₂:Nb₂O₅. Observam-se a) amplitude, c) FWHM e e) posição do éxciton A, bem como b) amplitude, d) FWHM e f) posição do éxciton carregado - trión. Nas Figuras 5.20 a) e b), observam-se regiões mais claras (domínios α) e mais escuras (domínios β) de intensidade da PL. Isso se deve à segregação de defeitos do tipo vacâncias de enxofre e de tungstênio, e pode ser observado em amostras não dopadas e com defeitos intrínsecos do processo CVD^{73,74,75}, bem como em amostras dopadas com ferro⁶⁰. Acreditamos que essa segregação está mais relacionada com a forma truncada (quase hexagonal) do cristal do que com sua dopagem, como discutido na literatura⁷⁵. Mas, como veremos adiante, as posições dos picos de PL mostram variações que são atribuídas à dopagem de Nb. Medidas de PL de amostras com outras concentrações também foram realizadas, observando-se também um deslocamento para menores frequências. Em amostras triangulares, mesmo dopadas, não se observa a segregação de defeitos, mas outros tipos de heterogeneidades, como por exemplo bordas mais brilhantes, que podem ocorrer devido a oxidação inhomogênea dos cristais⁷⁶. Como a quantidade de cristais medidos foi pequena quando se observam as diferentes respostas obtidas, vamos nos ater aqui a discutir somente as posições e larguras médias dos picos de fotoluminescência.

Para comparar as respostas de PL das amostras *pristine* e dopadas, mostramos espectros representativos dos mapas das Figuras 5.19 e 5.20 na Figura 5.21. Em a), temos a PL do WS₂ pristine. Em b) e c), tem-se as PLs da amostra dopada 1:100 para as regiões de domínios de defeitos α e β , respectivamente. Observa-se que há um deslocamento dos picos X₀ e X_t para menores frequências para os dois domínios de defeitos, mostrando a influência da dopagem com Nb. Esse *downshift* também foi observado em outros trabalhos^{14,69} e é explicado por cálculos de DFT, que mostram a diminuição do gap do WS₂ quando há dopagem com Nb^{69,77}. Além disso, com o aumento de desordem, observa-se também uma diminuição da intensidade da PL com a dopagem.

Detalhes da variação da PL em função da concentração de Nb podem ser visualizados nos *boxplots* da Figura 5.22, que mostram as posições a) do éxciton X₀ e b) do éxciton carregado X_t, para amostras *pristine* e dopadas com concentrações 1:10, 1:20 e 1:100 de

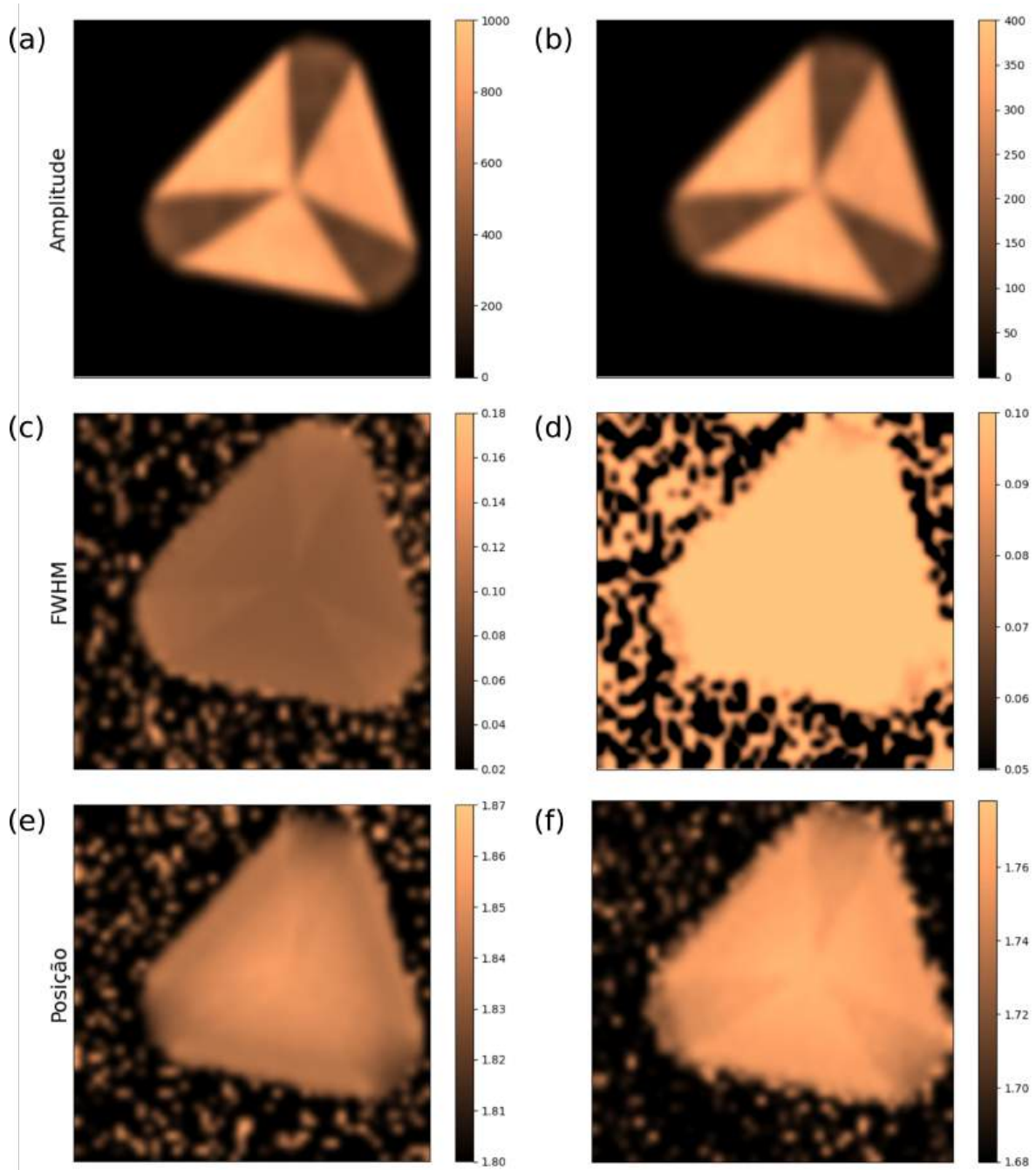
Figura 5.19 – Mapa de fotoluminescência da monocamada de WS_2 *pristine*, apresentando a) amplitude, c) FWHM e e) posição do éxciton A, bem como b) amplitude, d) FWHM e f) posição do éxciton carregado - trión.



Fonte: Mapas gerados pelo autor

$WO_3:Nb_2O_5$ no precursor. Observa-se que os éxcitons X_0 e X_t se deslocam para menores frequências com o aumento da concentração de Nb, mas que a amostra de 1:100 não possui o comportamento esperado, pois a posição dos picos cresce em relação a dopagens menores. É necessário repetir alguns crescimentos e refazer essas medidas para entender melhor o comportamento da PL. Mas, mesmo assim, é possível concluir que há incorporação de Nb na rede do WS_2 , pois outros tipos de defeitos (como vacâncias de S, por exemplo) causam

Figura 5.20 – Mapa de fotoluminescência da monocamada de WS_2 dopada com Nb na concentração 1:100 de $WS_2:Nb_2O_5$, apresentando a) amplitude, c) FWHM e e) posição do éxciton A, bem como b) amplitude, d) FWHM e f) posição do éxciton carregado - trión. Diferentemente dos mapas Raman, observam-se áreas de amplitude diferenciadas, bem como leves variações de FWHM do éxciton neutro e posição do trión.

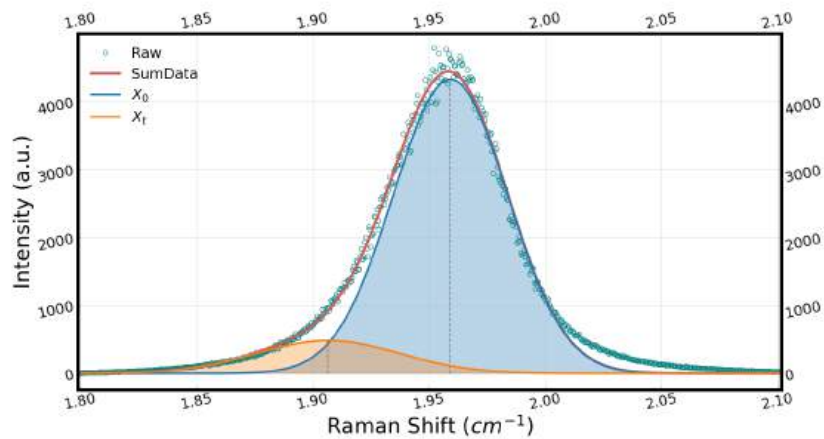


Fonte: Mapas gerados pelo autor

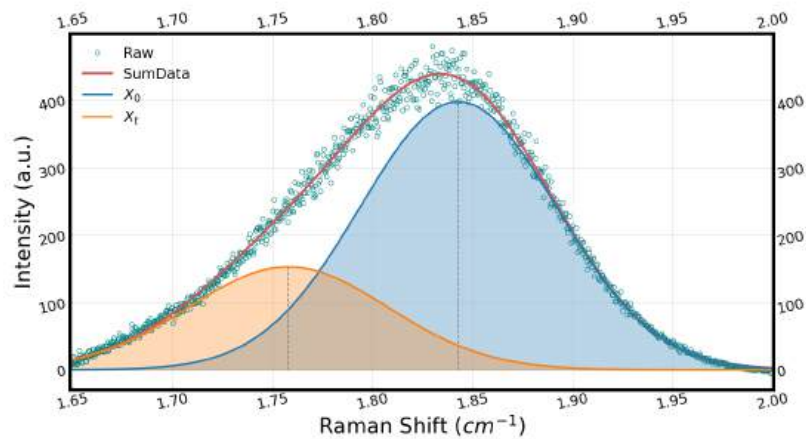
outras mudanças na PL, associadas a aumento do gap e criação de estados de defeitos dentro do gap⁷⁸.

Figura 5.21 – Espectros representativos de fotoluminescência de a) WS_2 *pristine* e b) e c) WS_2 dopado com Nb com precursor na concentração 1:100 e diferentes domínios de segregação de defeitos. Observa-se um deslocamento dos picos de PL X_0 , em azul, e X_t , em laranja, para menores energias com a dopagem.

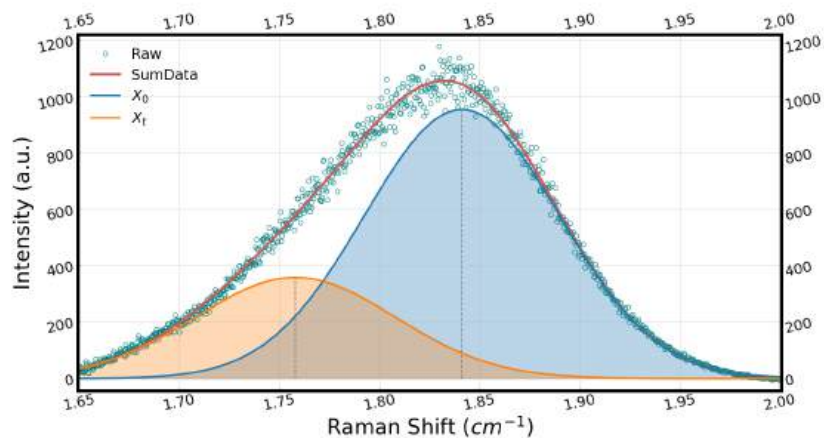
(a)



(b)



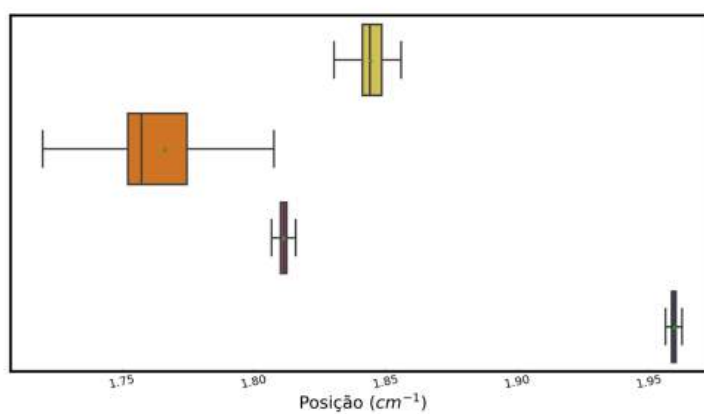
(c)



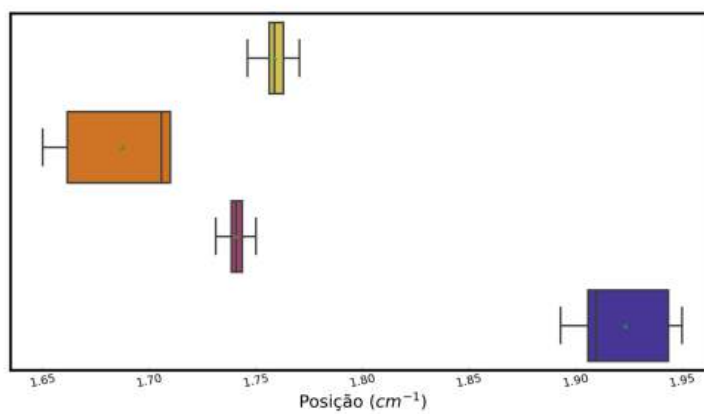
Fonte: Espectros gerados pelo autor

Figura 5.22 – Posições dos picos a) X_0 e b) X_t e suas dispersões para diferentes concentrações de Nb no precursor da síntese.

(a)



(b)



Representação em cores das concentrações dos boxplot



Fonte: Boxplots gerados pelo autor

Capítulo 6

CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi realizada a síntese e caracterização de monocamadas de WS_2 dopadas com nióbio utilizando a técnica de CVD. A dopagem foi conduzida com diferentes concentrações de Nb, permitindo uma análise detalhada utilizando técnicas de caracterização, como microscopia ótica, espectroscopia Raman e de fotoluminescência que nos permitiram determinar o cristal obtido nas sínteses em sua morfologia, tamanho, estrutura eletrônica e defeitos na rede cristalina. A importância do estudo de TMDs, como o dissulfeto de tungstênio WS_2 dopado com nióbio Nb, é fundamental para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos avançados, além de possibilitar a investigação de novos fenômenos físicos em sistemas bidimensionais.

O método de deposição química a vapor demonstrou resultados positivos na obtenção de cristais de alta qualidade, evidenciando sua eficiência na produção de materiais com elevado grau de pureza, como em nossas amostras pristine e controle sobre a dopagem. A reprodutibilidade do processo se mostrou satisfatória, uma vez que os parâmetros de síntese apresentam boa precisão, permitindo a replicação dos cristais com características consistentes. Esses fatores tornam a técnica uma abordagem robusta para a fabricação de monocamadas de TMDs, em específico de WS_2 dopado com Nb, possibilitando ajustes finos para otimização de suas propriedades estruturais e eletrônicas.

Os resultados das micrografias óticas demonstram que o aumento da concentração de Nb na solução de precursores levou à diminuição da densidade de cristais e à redução do tamanho dos domínios crescidos, evidenciando um impacto significativo na cinética de nucleação e crescimento. Observou-se uma variação morfológica mais frequente, com um aumento na formação de triângulos truncados e estruturas hexagonais à medida que a dopagem com Nb se intensificava. Esses achados sugerem que a presença de Nb modifica os mecanismos de crescimento lateral.

A análise detalhada dos espectros Raman da monocamada de WS_2 dopada com Nb revelou alterações significativas nos modos vibracionais do material, evidenciando tanto efeitos estruturais quanto eletrônicos. A inserção de Nb na rede cristalina levou a uma variação dos picos Raman. Observou-se uma modificação na intensidade relativa dos modos $2LA(M)$ e E'_1 em relação ao A'_1 , refletindo a influência da dopagem. O deslocamento dos picos de primeira ordem seguiu um comportamento com o A'_1 inicialmente se deslocando para menores frequências devido à desordem induzida por baixas concentrações de Nb, seguido por um deslocamento para maiores frequências à medida que o efeito de dopagem tipo p se tornou dominante e os deslocamentos observados no pico E' para maiores frequências confirmam que a dopagem com Nb induz uma compressão na rede cristalina

do WS_2 , como já reportado na literatura. Essa compressão, associada à substituição do Nb pelo W, impacta de maneira distinta os modos vibracionais, com o E'_1 mostrando maior sensibilidade às deformações da rede.

A espectroscopia de fotoluminescência (PL) revelou uma modificação significativa nos espectros óticos das monocamadas dopadas. O deslocamento dos picos excitônicos X_0 e X_t para menores energias confirmou a modificação na densidade de estados eletrônicos, evidenciando a influência da dopagem com Nb na estrutura eletrônica do WS_2 . Esse *downshift* é coerente com resultados da literatura, que preveem uma redução do *bandgap*. A análise espacial da PL revelou uma segregação de defeitos nos cristais dopados, manifestada na formação de domínios de diferentes intensidades de emissão, sugerindo a presença de vacâncias de enxofre e tungstênio.

Após os estudos realizados neste trabalho, iniciamos novos experimentos explorando a modificação do fluxo de H_2 e a quantidade de solução precursora no substrato durante a síntese, visando um controle ainda mais preciso sobre a dopagem. Além disso, temos a expectativa de, em breve, realizar cálculos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT) para aprofundar a análise da estrutura eletrônica e das modificações induzidas pela dopagem, possibilitando uma correlação mais consistente entre os resultados experimentais e teóricos.

REFERÊNCIAS

- ¹ VU, V. T. et al. Synthesis of nb-doped-ws₂-nbs₂: A degenerate-semiconductor–metal heterostructure. *Advanced Electronic Materials*, n/a, n. n/a, p. 2300735. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aelm.202300735>>.
- ² PHAM, P. V. et al. *2D Heterostructures for Ubiquitous Electronics and Optoelectronics: Principles, Opportunities, and Challenges*. [S.l.]: American Chemical Society, 2022. 6514-6613 p.
- ³ WU, R. et al. *Synthesis, Modulation, and Application of Two-Dimensional TMD Heterostructures*. [S.l.]: American Chemical Society, 2024. 10112-10191 p.
- ⁴ CHHOWALLA, M. et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature chemistry*, v. 5, p. 263–75, 04 2013.
- ⁵ KOLOBOV, J. T. S. A. V. Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides. *Physics Today*, v. 70, n. 3, p. 63–66, 03 2017. ISSN 0031-9228. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/PT.3.3500>>.
- ⁶ YU, P.; CARDONA, M. Fundamentals of semiconductors: Physics and materials properties. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, edited by P.Y. Yu and M. Cardona. XVIII, 639 p. 250 illus. in color, 116 problems. 3rd rev. and enlargeded. 2005. Corr. 3rd printing 3-540-25470-6. Berlin: Springer, 2005., -1, 01 1997.
- ⁷ LEE, J.-U.; CHEONG, H. Resonance raman effects in transition metal dichalcogenides. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 49, n. 1, p. 66–75, 2018. Disponível em: <<https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jrs.5200>>.
- ⁸ CHOI, W. et al. Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications. *Materials Today*, v. 20, n. 3, p. 116–130, 2017. ISSN 1369-7021. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702116302917>>.
- ⁹ LIN, S. et al. Interface designed mos 2 /gaas heterostructure solar cell with sandwich stacked hexagonal boron nitride. *Scientific Reports*, v. 5, 10 2015.
- ¹⁰ VU, V. T. et al. One-step synthesis of nbse₂/nb-doped-wse₂ metal/doped-semiconductor van der waals heterostructures for doping controlled ohmic contact. *ACS Nano*, v. 15, n. 8, p. 13031–13040, 2021. PMID: 34350752. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsnano.1c02038>>.
- ¹¹ WU, W. et al. Piezoelectricity of single-atomic-layer mos₂ for energy conversion and piezotronics. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 514, p. 470–474, 10 2014. ISSN 14764687.

- ¹² WANG, Q. H. et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature nanotechnology*, v. 7, p. 699–712, 11 2012.
- ¹³ ATKINS, P. W. P. W.; JONES, L. L. *Chemical principles : the quest for insight*. Fourth edition. New York ;: W.H. Freeman, 2007. ISBN 0716773554.
- ¹⁴ ZHANG, P. et al. Transition-metal substitution-induced lattice strain and electrical polarity reversal in monolayer ws₂. *ACS Applied Materials and Interfaces*, American Chemical Society, v. 12, p. 18650–18659, 4 2020. ISSN 19448252.
- ¹⁵ NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. *Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects*. [S.l.]: Elsevier Ltd, 2016. 1-37 p.
- ¹⁶ PÉREZ-WALTON, S. et al. Electronic, dielectric, and optical properties of the b phase of niobium pentoxide and tantalum pentoxide by first-principles calculations. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, Wiley-VCH Verlag, v. 250, p. 1644–1650, 2013. ISSN 15213951.
- ¹⁷ CHOUDHARY, N. et al. Directly deposited mos 2 thin film electrodes for high performance supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, v. 3, 11 2015.
- ¹⁸ LI, J. et al. General synthesis of two-dimensional van der waals heterostructure arrays. *Nature*, Nature Research, v. 579, p. 368–374, 3 2020. ISSN 14764687.
- ¹⁹ ROLDÁN, R. et al. *Electronic properties of single-layer and multilayer transition metal dichalcogenides MX₂ (M = Mo, W and X = S, Se)*. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag, 2014. 347-357 p.
- ²⁰ ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics*. New York, NY: Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- ²¹ SIMON, S. H. *The Oxford solid state basics*. Oxford, UK: Oxford Univ. Press, 2013. Disponível em: <<https://cds.cern.ch/record/1581455>>.
- ²² RIBEIRO-SOARES, J. et al. Group theory analysis of phonons in two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 90, p. 115438, Sep 2014. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.115438>>.
- ²³ WILSON, J.; YOFFE, A. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics*, Taylor & Francis, v. 18, n. 73, p. 193–335, 1969. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00018736900101307>>.
- ²⁴ EDA, G. et al. Coherent atomic and electronic heterostructures of single-layer mos 2. *ACS Nano*, v. 6, p. 7311–7317, 8 2012. ISSN 19360851.
- ²⁵ WU, F. et al. Formation of coherent 1h-1t heterostructures in single-layer mos₂ on au(111). *ACS Nano*, American Chemical Society, v. 14, p. 16939–16950, 12 2020. ISSN 1936086X.

- ²⁶ LibreTexts Chemistry. *Fundamentals of Electron Absorption Spectroscopy*. 2023. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Websites_\(Inorganic_Chemistry\)/Advanced_Inorganic_Chemistry_\(Wikibook\)/01%3A_Chapters/1.16%3A_Fundamentals_of_Electron_Absorption_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Websites_(Inorganic_Chemistry)/Advanced_Inorganic_Chemistry_(Wikibook)/01%3A_Chapters/1.16%3A_Fundamentals_of_Electron_Absorption_Spectroscopy). Accessed: 21-Oct-2024.
- ²⁷ SPLENDIANI, A. et al. Emerging photoluminescence in monolayer mos₂. *Nano Letters*, v. 10, n. 4, p. 1271–1275, 2010. PMID: 20229981. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl903868w>>.
- ²⁸ PADILHA, J. E. et al. Nature and evolution of the band-edge states in mos₂: From monolayer to bulk. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 90, p. 205420, Nov 2014. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.205420>>.
- ²⁹ WANG, G. et al. Colloquium: Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 90, p. 021001, Apr 2018. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.90.021001>>.
- ³⁰ XIAO, J. et al. Excitons in atomically thin 2d semiconductors and their applications. *Nanophotonics*, v. 6, n. 6, p. 1309–1328, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1515/nanoph-2016-0160>>.
- ³¹ KORMÁNYOS, A. et al. *Erratum: K.p theory for two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors (2D Materials (2015) 2 (022001))*. [S.l.]: IOP Publishing Ltd, 2015.
- ³² HUS, S. M.; LI, A. P. *Spatially-resolved studies on the role of defects and boundaries in electronic behavior of 2D materials*. [S.l.]: Elsevier Ltd, 2017. 176-201 p.
- ³³ WU, Z.; NI, Z. Spectroscopic investigation of defects in two-dimensional materials. *Nanophotonics*, v. 6, n. 6, p. 1219–1237, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1515/nanoph-2016-0151>>.
- ³⁴ ZHAO, X. et al. Structural defects in pristine and mn-doped monolayer ws₂: A first-principles study. *Superlattices and Microstructures*, v. 85, p. 339–347, 2015. ISSN 0749-6036. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0749603615300288>>.
- ³⁵ CAIGAS, S. et al. P-type doping of ws₂ quantum dots via pulsed laser ablation. *ACS Photonics*, v. 5, 11 2018.
- ³⁶ LI, N. et al. Structural and electronic properties of effective p-type doping ws₂ monolayers: A computational study. *Solid State Communications*, Elsevier Ltd, v. 269, p. 58–63, 1 2018. ISSN 00381098.
- ³⁷ SCHRODER, D. *Semiconductor Material and Device Characterization*. Wiley, 2015. (IEEE Press). ISBN 9780471739067. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=EmozDwAAQBAJ>>.
- ³⁸ EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica, Ed.* [S.l.: s.n.], 1979.
- ³⁹ MOSCA, S. et al. *Spatially offset Raman spectroscopy*. [S.l.]: Springer Nature, 2021.

- ⁴⁰ SALA, O. *Fundamentos de espectroscopia raman e no infravermelho*. São Paulo: Universidade Estadual Paulista, 2011. ISBN 9788571398689.
- ⁴¹ KITTEL, C. *Introduction to solid state physics. Fifth edition*. [S.l.: s.n.], 1976.
- ⁴² SAITO, R. et al. Raman spectroscopy of transition metal dichalcogenides. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 28, n. 35, p. 353002, jul 2016. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/28/35/353002>>.
- ⁴³ SOHIER, T. et al. Enhanced electron-phonon interaction in multivalley materials. *Phys. Rev. X*, American Physical Society, v. 9, p. 031019, Aug 2019. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.9.031019>>.
- ⁴⁴ JORIO, A. et al. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*. Wiley, 2011. ISBN 9783527643905. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=-L1pLZ68VuwC>>.
- ⁴⁵ ZHANG, X. et al. Phonon and raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material. *Chemical Society reviews*, v. 44, p. 2757, 04 2015.
- ⁴⁶ YUAN, H. et al. Zeeman-type spin splitting controlled by an electric field. *Nature Physics*, Nature Publishing Group, v. 9, p. 563–569, 2013. ISSN 17452481.
- ⁴⁷ XU, X. et al. *Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides*. [S.l.]: Nature Publishing Group, 2014. 343-350 p.
- ⁴⁸ BRAGANÇA, H. et al. Dark-exciton valley dynamics in transition metal dichalcogenide alloy monolayers. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group, v. 9, 12 2019. ISSN 20452322.
- ⁴⁹ CAI, Z. et al. Chemical vapor deposition growth and applications of two-dimensional materials and their heterostructures. *Chemical Reviews*, v. 118, n. 13, p. 6091–6133, 2018. PMID: 29384374. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00536>>.
- ⁵⁰ LI, H. et al. Epitaxial growth of two-dimensional layered transition-metal dichalcogenides: Growth mechanism, controllability, and scalability. *Chemical Reviews*, v. 118, n. 13, p. 6134–6150, 2018. PMID: 28682055. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00212>>.
- ⁵¹ TANG, L. et al. Chemical vapor deposition growth of two-dimensional compound materials: Controllability, material quality, and growth mechanism. *Accounts of Materials Research*, American Chemical Society, v. 2, p. 36–47, 1 2021. ISSN 26436728.
- ⁵² ZHOU, J. et al. A library of atomically thin metal chalcogenides. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 556, p. 355–359, 4 2018. ISSN 14764687.
- ⁵³ LI, S. *Salt-assisted chemical vapor deposition of two-dimensional transition metal dichalcogenides*. [S.l.]: Elsevier Inc., 2021.

- ⁵⁴ JIN, Y. et al. Synthesis and transport properties of degenerate p-type nb-doped ws₂ monolayers. *Chemistry of Materials*, American Chemical Society, v. 31, p. 3534–3541, 5 2019. ISSN 15205002.
- ⁵⁵ LI, S. et al. Halide-assisted atmospheric pressure growth of large wse₂ and ws₂ monolayer crystals. *Applied Materials Today*, Elsevier Ltd, v. 1, p. 60–66, 2015. ISSN 23529407.
- ⁵⁶ SCHMIDT, P. et al. Chemical vapor transport reactions—methods, materials, modeling. In: _____. *Advanced Topics on Crystal Growth*. [S.l.]: InTech, 2013.
- ⁵⁷ BING, D. et al. Optical contrast for identifying the thickness of two-dimensional materials. *Optics Communications*, Elsevier B.V., v. 406, p. 128–138, 1 2018. ISSN 00304018.
- ⁵⁸ STERBENTZ, R. M.; HALEY, K. L.; ISLAND, J. O. Universal image segmentation for optical identification of 2d materials. *Scientific Reports*, Nature Research, v. 11, 12 2021. ISSN 20452322.
- ⁵⁹ AN, G. H. et al. Growth mechanism of alternating defect domains in hexagonal ws₂ via inhomogeneous w-precursor accumulation. *Small*, Wiley-VCH Verlag, v. 16, 10 2020. ISSN 16136829.
- ⁶⁰ ZHANG, T. et al. Spatial control of substitutional dopants in hexagonal monolayer ws₂: The effect of edge termination. *Small*, John Wiley and Sons Inc, v. 19, 2 2023. ISSN 16136829.
- ⁶¹ CORRO, E. D. et al. Atypical exciton-phonon interactions in ws₂ and wse₂ monolayers revealed by resonance raman spectroscopy. *Nano Letters*, American Chemical Society, v. 16, p. 2363–2368, 4 2016. ISSN 15306992.
- ⁶² TERRONES, H. et al. New first order raman-active modes in few layered transition metal dichalcogenides. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group, v. 4, 4 2014. ISSN 20452322.
- ⁶³ LEE, C. et al. Unveiling defect-related raman mode of monolayer ws₂ via tip-enhanced resonance raman scattering. *ACS Nano*, American Chemical Society, v. 12, p. 9982–9990, 10 2018. ISSN 1936086X.
- ⁶⁴ ZHANG, S. et al. Controllable, wide-ranging n-doping and p-doping of monolayer group 6 transition-metal disulfides and diselenides. *Advanced Materials*, Wiley-VCH Verlag, v. 30, 9 2018. ISSN 15214095.
- ⁶⁵ KITAJIMA, M. Defects in crystals studied by raman scattering. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, CRC Press LLC, v. 22, p. 275–349, 1997. ISSN 10408436.
- ⁶⁶ IQBAL, M. W. et al. A review on raman finger prints of doping and strain effect in tmdcs. *Microelectronic Engineering*, v. 219, p. 111152, 2020. ISSN 0167-9317.
Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167931719303089>>.

- ⁶⁷ SCHULPEN, J. J. et al. Nb doping and alloying of 2d ws2 by atomic layer deposition for 2d transition metal dichalcogenide transistors and her electrocatalysts. *ACS Applied Nano Materials*, American Chemical Society, v. 7, p. 7395–7407, 4 2024. ISSN 25740970.
- ⁶⁸ SASAKI, S. et al. Growth and optical properties of nb-doped ws2 monolayers. *Applied Physics Express*, Japan Society of Applied Physics, v. 9, 7 2016. ISSN 18820786.
- ⁶⁹ QIN, Z. et al. Growth of nb-doped monolayer ws2 by liquid-phase precursor mixing. *ACS nano*, ACS Publications, v. 13, n. 9, p. 10768–10775, 2019.
- ⁷⁰ ILDEFONSO, L. M. V. et al. Study of punctual defects in monolayer ws2: Evidence of correlations between raman and photoluminescence spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 128, n. 17, p. 7294–7305, 2024.
- ⁷¹ JEONG, B. G. et al. Correlation of defect-induced photoluminescence and raman scattering in monolayer ws2. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 126, n. 16, p. 7177–7183, 2022.
- ⁷² PAM, M. E. et al. High-concentration niobium-substituted ws2 basal domains with reconfigured electronic band structure for hydrogen evolution reaction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, ACS Publications, v. 11, n. 38, p. 34862–34868, 2019.
- ⁷³ SHENG, Y. et al. Photoluminescence segmentation within individual hexagonal monolayer tungsten disulfide domains grown by chemical vapor deposition. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 9, n. 17, p. 15005–15014, 2017.
- ⁷⁴ JEONG, H. Y. et al. Heterogeneous defect domains in single-crystalline hexagonal ws2. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 29, n. 15, p. 1605043, 2017.
- ⁷⁵ LIN, W.-H. et al. Nearly 90% circularly polarized emission in monolayer ws2 single crystals by chemical vapor deposition. *ACS nano*, ACS Publications, v. 14, n. 2, p. 1350–1359, 2019.
- ⁷⁶ LUO, Z. et al. Photoluminescence lightening: extraordinary oxygen modulated dynamics in ws2 monolayers. *Nano Letters*, ACS Publications, v. 22, n. 5, p. 2112–2119, 2022.
- ⁷⁷ GAO, J. et al. Transition-metal substitution doping in synthetic atomically thin semiconductors. *Advanced materials*, Oak Ridge National Laboratory (ORNL), Oak Ridge, TN (United States). Center . . . , v. 28, n. 44, 2016.
- ⁷⁸ ILDEFONSO, L. M. V. et al. Single-step fabrication of transition metal dichalcogenide lateral heterojunctions using helium-focused ion beam lithography. *ACS Applied Electronic Materials*, American Chemical Society, v. 7, p. 5559–5569, 6 2025. ISSN 26376113.

APÊNDICE A - Descrição mecânico-quântica do espalhamento Raman

Ao realizar a teoria de perturbações dependente do tempo, resolvemos a forma dependente do tempo da equação de Schrödinger, que é:

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = H\psi = [H_0 + H'(t)]\psi, \quad (\text{A.1})$$

onde $H'(t)$ é uma perturbação dependente do tempo. Em seguida, expandimos as funções de onda dependentes do tempo $\psi(r, t)$ em termos do conjunto completo de autofunções de H_0 , $u_n(r)e^{-iE_n t/\hbar}$, obtendo:

$$\psi(r, t) = \sum_n a_n(t)u_n(r)e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (\text{A.2})$$

onde os $a_n(t)$ são os coeficientes de expansão dependentes do tempo. Combinando as equações anteriores, obtemos a relação:

$$\dot{a}_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n a_n(t)e^{i\omega_{mn}t} \langle m | H'(t) | n \rangle, \quad (\text{A.3})$$

onde ω_{mn} é a frequência de Bohr proporcional à diferença de energia entre os estados m e n :

$$\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar}, \quad (\text{A.4})$$

e $\langle m | H'(t) | n \rangle$ é o elemento de matriz dependente do tempo dado por:

$$\langle m | H'(t) | n \rangle = \int u_m^*(r)H'(t)u_n(r)d^3r. \quad (\text{A.5})$$

Como $H'(t)$ é dependente do tempo, seus elementos de matriz também são dependentes do tempo. Ao aplicar a teoria de perturbações, consideramos que o elemento de matriz $\langle m | H'(t) | n \rangle$ é pequeno e escrevemos cada amplitude dependente do tempo como uma expansão em teoria de perturbações:

$$a_m = a_m^{(0)} + a_m^{(1)} + a_m^{(2)} + \dots = \sum_{i=0}^{\infty} a_m^{(i)}, \quad (\text{A.6})$$

onde o sobrescrito (i) indica a ordem de cada termo na teoria de perturbações. Assim, $a_n^{(0)}$ é o termo de ordem zero e $a_n^{(i)}$ é a correção de i -ésima ordem para a_n . A partir da equação anterior, vemos que $a_m(t)$ muda seu valor com o tempo apenas por causa da perturbação dependente do tempo. Portanto, a situação não perturbada (teoria de

perturbações de ordem zero) não apresenta dependência temporal na ordem zero e tem um valor apenas para o estado inicial rotulado ℓ .

$$\dot{a}_m^{(0)} = 0, \quad a_m^{(0)} = \delta_{m\ell}, \quad (\text{A.7})$$

onde $\delta_{m\ell} = 1$ para $m = \ell$ e $\delta_{m\ell} = 0$ para $m \neq \ell$ (função delta de Kronecker). Então, a correção de primeira ordem torna-se:

$$\dot{a}_m^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} a_\ell^{(0)} \langle m | H'(t) | \ell \rangle e^{i\omega_{m\ell}t}. \quad (\text{A.8})$$

Para nosso interesse aqui, se a perturbação $H'(t)$ tem uma dependência temporal sinusoidal com frequência ω , que é a situação para todos os fenômenos ressonantes, podemos escrever.

$$H'(t) = H'(0)e^{-i\omega t}. \quad (\text{A.9})$$

Isso mostra a dependência temporal explícita, de modo que, após integrar a equação anterior e fazer algumas manipulações, obtemos a probabilidade de encontrar um elétron no estado m , que é.

$$|a_m^{(1)}(t)|^2 = \frac{|\langle m | H' | \ell \rangle|^2}{\hbar^2} \cdot \frac{\sin^2 \left[\frac{(\omega_{m\ell} - \omega)t}{2} \right]}{(\omega_{m\ell} - \omega)^2}, \quad (m \neq \ell) \quad (\text{A.10})$$

onde ω é a frequência aplicada e $\omega_{m\ell}$ é a frequência de ressonância para a transição. Aqui, a dependência temporal explícita está contida em um termo oscilatório da forma $\frac{\sin^2(\omega't/2)}{\omega'^2}$, onde $\omega' = \omega_{m\ell} - \omega$. Essa função também é encontrada na teoria de difração.

De especial interesse aqui é o fato de que a principal contribuição para essa função vem de $\omega' \approx 0$, com a altura do pico principal proporcional a $\frac{t^2}{4}$ e a largura proporcional a $\frac{1}{t}$. Isso significa que a área sob o pico central é proporcional a $\frac{t}{4}$. Se ω' torna-se zero, o sistema faz uma transição seletiva de um estado ℓ para o estado m correspondente, com uma probabilidade de transição proporcional a t . Se esperarmos tempo suficiente, um sistema em um estado de energia ℓ eventualmente fará uma transição para um estado m , se fótons com a frequência de ressonância $\omega_{\ell m}$ estiverem presentes.

Como a probabilidade de transição é proporcional a t , é útil introduzir a quantidade chamada de probabilidade de transição por unidade de tempo, e a relação que fornece essa quantidade é chamada de Regra de Ouro de Fermi.

APÊNDICE B - Regra de ouro de Fermi

Uma rede de onda vibracional em um cristal (longitudinal e transversal ou a combinação das duas) que pode ser caracterizado como a velocidade de propagação (v), um comprimento de onda (λ) ou um vetor de onda

$$|k| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (\text{B.1})$$

Uma frequência (ν) ou frequência angular $\omega = 2\pi\nu = \nu k$

Na Regra de Ouro de Fermi, devemos considerar que o sistema está exposto à perturbação por um tempo suficientemente longo para que possamos realizar uma medição significativa dentro do contexto do princípio de incerteza de Heisenberg:

$$\Delta E \Delta t \approx \hbar, \quad (\text{B.2})$$

de modo que a incerteza na energia (ou frequência) durante o tempo em que a perturbação atua é:

$$\Delta E \approx \frac{\hbar}{t}, \quad \Delta \omega \approx \frac{2\pi}{t}. \quad (\text{B.3})$$

Mas esse é exatamente o período da função oscilatória. Nesse contexto, devemos considerar o conceito de probabilidade de transição/unidade de tempo como englobando uma faixa de energias e tempos consistentes com o princípio de incerteza. No caso de sólidos, é bastante natural proceder dessa forma, pois o vetor de onda k é uma variável quase contínua. Ou seja, há um grande número de estados k que possuem energias próximas a uma determinada energia, já que os estados quânticos rotulados pelo vetor de onda k estão muito próximos em um sólido contendo cerca de 10^{22} átomos/cm³.

Como a própria fonte de fótons possui uma largura de banda, automaticamente consideraríamos uma faixa de diferenças de energia $\Delta\omega_0$. Sob esse ponto de vista, introduzimos a probabilidade de transição/unidade de tempo W_m para realizar uma transição para um estado m :

$$W_m = \frac{1}{t} \sum_{m' \approx m} |a_{m'}^{(1)}(t)|^2, \quad (\text{B.4})$$

onde a soma é realizada sobre uma faixa de estados de energia consistente com o princípio de incerteza; $\Delta\omega_{mm'} \approx \frac{2\pi}{t}$.

Substituindo $|a_{m'}^{(1)}(t)|^2$ a partir da Eq.A.10, obtemos.

$$|a_m^{(1)}(t)|^2 = \frac{4 |\langle m | H' | i \rangle|^2 \sin^2\left(\frac{\omega_0 t}{2}\right)}{\hbar^2 \omega_0^2}, \quad (\text{B.5})$$

e a soma na Eq. B.4 é substituída por uma integração sobre uma faixa de energia estreita, ponderada pela densidade de estados $\rho(E_m)$, que denota o número de estados por unidade de faixa de energia. Assim, obtemos:

$$W_m = \frac{4}{\hbar^2 t} \int \frac{|\langle m' | H' | i \rangle|^2 \sin^2\left(\frac{\omega_{m'i} t}{2}\right)}{\omega_{m'i}^2} \rho(E_{m'}) dE_{m'}, \quad (\text{B.6})$$

onde escrevemos $\langle m' | H' | i \rangle$ para o elemento de matriz $\langle m' | H' | i \rangle$. Porém, por hipótese, estamos considerando apenas energias dentro de uma pequena faixa ao redor de E_m e, nessa faixa de energia, os elementos de matriz e a densidade de estados finais não variam muito. No entanto, a função $\left[\frac{\sin^2\left(\frac{\omega_0 t}{2}\right)}{\omega_0^2}\right]$ variará rapidamente. Portanto, é suficiente integrar a Eq. (B.6) apenas sobre a função que varia rapidamente $\left[\frac{\sin^2\left(\frac{\omega t}{2}\right)}{\omega^2}\right]$. Escrevendo $dE = \hbar d\omega_0$, obtemos:

$$W_{m'} \approx \frac{4 |\langle m | H' | i \rangle|^2 \rho(E_m)}{\hbar^2 t} \int \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_0 t}{2}\right)}{\omega_0^2} d\omega_0. \quad (\text{B.7})$$

A contribuição mais importante para a integral na Eq. B.7 vem de valores de ω próximos a ω_0 . Por outro lado, sabemos como resolver essa integral entre $-\infty$ e ∞ , já que:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \pi. \quad (\text{B.8})$$

Assim, podemos escrever uma relação aproximada baseada na Eq. (B.7) definindo $x = \frac{\omega_0 t}{2}$:

$$W_m \approx \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m | H' | i \rangle|^2 \rho(E_m). \quad (\text{B.9})$$

A fórmula simples na Eq. B.9 é chamada de Regra de Ouro de Fermi e é usada para calcular probabilidades de transição por unidade de tempo ao considerar as propriedades ópticas de sólidos, incluindo intensidades de espalhamento Raman.

ANEXO A – Rotina python

```
1
2 from RamanDataClass_2_0 import*
3 import seaborn as sns
4 import matplotlib.colors as mcolors
5
6
7 # Atualizar a biblioteca
8 %load_ext autoreload
9 %autoreload 2
10
11 # Importar dados experimentais
12 A = ImportExps()
13
14 # Visualizar os espectros
15 ViewSpecs(A)
16
17 # Escolher um espectro-ref e definir pontos de linha de base
   (polinomio)
18 B = Pick_BckGrd_UI(A[1], degree=1)
19
20 # Aplicar a funcao na linha de base em todos
21 Loop_RmvBck(A, B, degree=1)
22
23 # Ajuste dos picos
24 P = Pick_PeakParams_UI(A[0])
25
26 # Aplicar a funcao
27 Loop_FitData(A,P)
28
29 # Salvar versao "tratada"
30 SaveData(A)
31 # ex.:
   "Nb_WS2_100p1_100_532_0,2mW_2mm_60s_bkgremoved_fitfeito_Si.rmd"
32
33 # Funcoes de Extrair e Tratar os dados do RamanDataClass
34
```

```
35 def Extrair_Dados_de_Lista(ListaRamanSpec, FsNb, PeakName,
36     Param):
37     listOut = []
38     for i in ListaRamanSpec:
39         for j in i.PeakFittedSets[FsNb].PeakList:
40             if j['name'] == PeakName:
41                 listOut.append(j[Param])
42                 break
43     return listOut
44
45 def Extrair_Dados_de_Lista_Full(ListaRamanSpec, FsNb, Param):
46     peak_names = [peak.strip() for peak in
47         peaks_input.split(',')]
48     listOut = {peak: [] for peak in peak_names}
49
50     for i in ListaRamanSpec:
51         for j in i.PeakFittedSets[FsNb].PeakList:
52             if j['name'] in listOut:
53                 listOut[j['name']].append(j[Param])
54
55     return listOut
56
57 def TratarDados(Lista, FsNb, Param):
58     name = []
59     while True:
60         entrada = input('input')
61         if entrada.lower() == 'sair':
62             break
63         name.append(entrada)
64     dadosTratados = []
65     for i in name:
66         listout = Extrair_Dados_de_Lista(Lista, FsNb, i, Param)
67         Result = {}
68         Result['nome'] = i
69         Result['mean'] = np.mean(listout)
70         Result['var'] = np.var(listout, ddof=1)
71         Result['std'] = np.std(listout, ddof=1)
72         dadosTratados.append(Result)
73     return dadosTratados
74
```

```
75 def CriarDict(series_list):
76
77     my_dict = {}
78     for i, series in enumerate(series_list, start=1):
79         if not isinstance(series, pd.Series):
80             raise ValueError('erro')
81         name = input('input')
82         my_dict[name] = series
83
84     return my_dict
85
86 def Operar_Dados_de_Lista(df):
87
88     pico_referencia = input('input')
89     pico_operacao = input('input')
90
91     if pico_referencia not in df.columns or pico_operacao not in
92         df.columns:
93         raise ValueError('erro')
94
95     operacao = input('input').strip().lower()
96
97     if operacao == '' or operacao not in ['divisao',
98         'multiplicacao', 'adicao', 'subtracao']:
99         print('operacao')
100        operacao = 'divisao'
101
102    if operacao == 'divisao':
103        resultado_operacao = df[pico_operacao] /
104            df[pico_referencia]
105    elif operacao == 'multiplicacao':
106        resultado_operacao = df[pico_operacao] *
107            df[pico_referencia]
108    elif operacao == 'adicao':
109        resultado_operacao = df[pico_operacao] +
110            df[pico_referencia]
111    elif operacao == 'subtracao':
112        resultado_operacao = df[pico_operacao] -
113            df[pico_referencia]
114
115    return resultado_operacao
```

```
111 def Operar_Dados_de_Lista(df1, df2):
112     if not df1.columns.equals(df2.columns):
113         raise ValueError('erro')
114
115     operacao = input('operacao'): ).strip().lower()
116
117     if operacao == or operacao not in ['divisao',
118         'multiplicacao', 'adicao', 'subtracao']:
119         print('operacao')
120         operacao = 'divisao'
121
122     if operacao == 'divisao':
123         resultado_operacao = df1 / df2
124     elif operacao == 'multiplicacao':
125         resultado_operacao = df1 * df2
126     elif operacao == 'adicao':
127         resultado_operacao = df1 + df2
128     elif operacao == 'subtracao':
129         resultado_operacao = df1 - df2
130
131     return resultado_operacao
132
133 # Salvar e abrir os dados tratados
134
135 def SaveListaDadosTratados(dadosTratados):
136     fileName = SelectSaveFile()
137     tailFileName = fileName.split('.')
138     if tailFileName[len(tailFileName)-1] != 'ls':
139         fileName = fileName + '.ls'
140     else:
141         pass
142
143     FileOut = open(fileName, 'wb')
144     Meu_pickler = pickle.Pickler(FileOut)
145     Meu_pickler.dump(dadosTratados)
146     FileOut.close()
147
148 def OpenListaDadosTratados():
149     fileName = SelectOpenFile(Title = 'Open Dados Tratados')
150     FileIn = open(fileName, 'rb')
151     Meu_pickler = pickle.Unpickler(FileIn)
152     list2open = Meu_pickler.load()
```

```
152     FileIn.close()
153     return list2open
154
155 def Exportar_para_latex(df):
156
157     filename = input('extensao')
158
159     # Exportar o DataFrame para uma tabela LaTeX
160     with open(filename, 'w') as f:
161         f.write(df.to_latex(index=False))
162
163     print(f"Tabela exportada para {filename}")
164
165 # Mapas e plots
166
167 def FigureMap(map_spec, ValMin, ValMax, mapColor='copper',
168              interp='bicubic'):
169     ylabel = input('Insira o nome do eixo Y: ')
170     fig, (ax1) = plt.subplots(1, 1)
171     im = ax1.imshow(map_spec, cmap=mapColor, vmin=ValMin,
172                    vmax=ValMax, interpolation=interp)
173     cbar = fig.colorbar(im, ax=ax1, location='right', shrink=1)
174     ax1.set_xticks([])
175     ax1.set_yticks([])
176     ax1.set_ylabel(ylabel, fontsize=18, rotation=90)
177     plt.tight_layout()
178     plt.show()
179
180 def Plot_Fitted_Spectra(self, Fs=0, show=True, fit_names=None,
181                        colored_fit_indices=None):
182
183     plt.close('all')
184     List_YData = []
185     xData_min = self.PeakFittedSets[Fs].FitdataRange[0]
186     xData_max = self.PeakFittedSets[Fs].FitdataRange[1]
187     index_i = np.where(self.x_data >= xData_min)[0][0]
188     index_f = np.where(self.x_data <= xData_max)[0][-1]
189     xData = self.x_data[index_i:index_f]
190     yData = self.y_data[index_i:index_f] - BckGrdPoly(xData,
191                                                       *self.Fit_Bckg_Params)
192
193     for i in self.PeakFittedSets[Fs].PeakList:
```

```
190     param = [i['Amp'], i['Pos'], i['FWMH']]
191     FitFunction = i['FitFunction']
192     if FitFunction == 'Gaussian':
193         Y2add = MultiplePeak_Gaussian(xData, *param)
194     elif FitFunction == 'Lorentzian':
195         Y2add = MultiplePeak_Lorentzian(xData, *param)
196     List_YData.append(np.array(Y2add))
197
198     sumData = np.sum(List_YData, axis=0)
199
200     if show:
201         fig, ax = plt.subplots(1, 1, figsize=(10, 6))
202
203         for spine in ax.spines.values():
204             spine.set_linewidth(5)
205
206         colors = list(mcolors.TABLEAU_COLORS.values())
207         gray_colors = ["#808080", "#A9A9A9", "#C0C0C0",
208                       "#D3D3D3"] # Tons de cinza
209
210         if colored_fit_indices is None:
211             colored_fit_indices = [0, 2, 3]
212
213         if fit_names is None:
214             fit_names = [f'Fit {i + 1}' for i in
215                          colored_fit_indices]
216
217         fit_names = (fit_names + [f'Fit {i + 1}' for i in
218                                  colored_fit_indices][:len(colored_fit_indices)])
219
220         plt.plot(xData, yData, 'o', markersize=7,
221                 markerfacecolor='none', markeredgecolor='teal',
222                 label="Raw")
223
224         ax.plot(xData, sumData, color='indianred', linewidth=4,
225                label="SumData")
226
227         for j, Y2add in enumerate(List_YData):
228             if j in colored_fit_indices:
229                 color_index = colored_fit_indices.index(j)
230                 color = colors[color_index % len(colors)]
231                 label_name = fit_names[color_index]
```

```
226         ax.plot(xData, Y2add, color=color,
227                 label=label_name, linewidth=3)
228
229         max_index = np.argmax(Y2add)
230         max_x = xData[max_index]
231         max_y = Y2add[max_index]
232         ax.vlines(x=max_x, ymin=0, ymax=max_y,
233                 color='gray', linestyle='--')
234     else:
235         color = gray_colors[(j -
236                             len(colored_fit_indices)) % len(gray_colors)]
237         ax.plot(xData, Y2add, color=color, linewidth=3)
238
239     ax.set_xlabel('Deslocamento Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )',
240                 fontsize=32)
241     ax.set_ylabel('Intensidade (unid. arb.)', fontsize=32)
242     ax.legend(loc='upper left', frameon=False, fontsize=22)
243     ax.grid(True)
244     ax.tick_params(axis='both', direction='in',
245                 labelrotation=12, labeltop=True, labelright=True)
246     plt.xticks(fontsize=22)
247     plt.yticks(fontsize=22)
248     ax.tick_params(grid_alpha=0.5)
249
250     plt.show()
251 else:
252     return {
253         'xData': xData,
254         'yData': yData,
255         'Fits': List_YData,
256         'sumData': sumData
257     }
258
259 def plot_boxplot_Pos_Full_nome(data, xlabel='Pos  $(\text{cm}^{-1})$ ',
260                               box_spacing=0.5):
261
262     # Verificar DataFrame
263     if not isinstance(data, pd.DataFrame):
264         raise ValueError('erro')
265
266     title = input('title boxplot ')
```

```
262     # Criar o boxplot horizontal
263     plt.figure(figsize=(10, 8 + len(data.columns) * box_spacing))
264     ax = sns.boxplot(data=data, orient='h', showmeans=True,
265                     linewidth=3, palette='CMRmap', showfliers=False)
266
267     plt.title(title, fontsize=26)
268     plt.xlabel(xlabel, fontsize=26)
269     plt.tick_params(axis='both', direction='in',
270                    labelrotation=12)
271     plt.xticks(fontsize=26)
272
273     plt.yticks([])
274
275     ax.set_ylim(-0.5, len(data.columns) - 0.5)
276
277     # Configurar os spines
278     for spine in ax.spines.values():
279         spine.set_linewidth(4)
280
281     plt.show()
282
283 def plot_boxplot_FWMH_Full_nome(data, xlabel='FWMH  $(\text{cm}^{-1})$ $',
284                                box_spacing=0.5):
285
286     # Verificar DataFrame
287     if not isinstance(data, pd.DataFrame):
288         raise ValueError('O parm data deve ser um DataFrame.')
289
290     title = input('title')
291
292     # Criar o boxplot horizontal
293     plt.figure(figsize=(10, 8 + len(data.columns) * box_spacing))
294     ax = sns.boxplot(data=data, orient='h', showmeans=True,
295                     linewidth=3, palette='CMRmap', showfliers=False)
296
297     plt.title(title, fontsize=26)
298     plt.xlabel(xlabel, fontsize=26)
299     plt.ylabel('', fontsize=26)
300     plt.tick_params(axis='both', direction='in',
301                    labelrotation=12)
302     plt.xticks(fontsize=26)
```

```
299     # Manter a escala decimal no eixo x com intervalos regulares
300     plt.xlim(3, 17)
301     plt.xticks(np.arange(3, 17, 0.8)) # Ajuste para manter os
        decimais no eixo x
302
303     ax.set_ylim(-0.5, len(data.columns) - 0.5)
304
305     # Configurar os spines
306     for spine in ax.spines.values():
307         spine.set_linewidth(4)
308     plt.yticks([])
309
310     plt.show()
```

Listing .1 – Funções de extração e tratamento de dados Raman