



Universidade de Brasília

Programa de Pós Graduação em Ciências de Materiais

Estudo do efeito da radiação ionizante em monocamadas de Nitreto de Boro hexagonal (h-BN) e deposição e caracterização de filmes finos de Dissulfeto de Molibdênio (MoS_2) e Disseleneto de Estanho (SnSe_2) obtidos por esfoliação mecânica

Fernando Júnio Soares Beserra

Dissertação de Mestrado

Brasília

2024



Universidade de Brasília

Programa de Pós Graduação em Ciências de Materiais

Estudo do efeito de radiação ionizante em monocamadas de h-BN e deposição e caracterização de filmes finos de MoS₂ e SnSe₂ obtidos por esfoliação mecânica

Fernando Júnio Soares Beserra

Dissertação de Mestrado

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Jorlandio Francisco Felix, apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade de Brasília em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Brasília

2024

Navegar é preciso.

Fernando Pessoa

Que nunca me falte horizontes!

Filipe Souza da Rocha

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus. É Ele quem me capacita, me fortalece e cuida dos meus caminhos. Agradeço à minha mãe Rosimá e à minha irmã Sabrina por me apoiarem, por se preocuparem e por oferecerem suporte durante a construção desse trabalho e de todo o mestrado. Agradeço também a todas as demais pessoas/amigos/familiares que foram importantes para mim durante a construção desse sonho. São várias as pessoas que me deram suporte de várias formas. Sou muito grato.

Agradeço ao meu amigo e grande parceiro deste trabalho, John Marroquin. Nas muitas horas de laboratório e de UnB, foi com a ajuda dessa grande pessoa que consegui ter progresso no meu trabalho. Obrigado meu irmão, não tenho palavras para agradecer o tanto que você contribuiu para que eu chegasse até aqui.

Agradeço ao meu professor orientador, Dr. Jorlandio Francisco Felix. Meus agradecimentos vão para além desse trabalho, mas também para a vida, pela paciência, pela disposição e por todos os ensinamentos. Meu muito obrigado, professor!

Agradeço a todos os demais colegas de laboratório do LabLins. Aos que estão e aos que estiveram presente durante o tempo em que estive desenvolvendo este trabalho. Também foram de significativa importância para que eu concretizasse várias etapas desse desafio.

Agradeço a todos os outros professores que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho. Seja pelas orientações recebidas, seja por disponibilizarem seu laboratório para as etapas da minha pesquisa, seja com colaborações para construção de partes deste trabalho.

Agradeço também à UnB pelo incentivo por meio da bolsa de mestrado recebida por um determinado período deste projeto.

Foram muitos os desafios para chegar até o final deste trabalho, mas com muita dedicação e com muitos parceiros, foi possível realizá-lo. Que não me falem horizontes para continuar trilhando e vencendo os desafios da vida.

RESUMO

Este trabalho explora a caracterização estrutural e morfológica de materiais bidimensionais (2D), especificamente nitreto de boro hexagonal (h-BN), dissulfeto de molibdênio (MoS_2) e disseleneto de estanho (SnSe_2). A pesquisa foi desenvolvida focando em dois principais aspectos: investigar os efeitos da radiação gama em monocamadas de h-BN e desenvolver um método de esfoliação mecânica em grandes áreas para a deposição de filmes finos de MoS_2 e SnSe_2 a partir dos seus respectivos cristais.

Para o h-BN, monocamadas foram crescidas em diferentes substratos usando deposição química em fase vapor (CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*) e posteriormente submetidas a diferentes doses de radiação gama. As mudanças estruturais e morfológicas induzidas pela radiação foram estudadas usando espectroscopia Raman e microscopia de força atômica (AFM, do inglês *Atomic Force Microscopy*). Dos resultados Raman, foi possível observar o aparecimento de uma banda que foi relacionada com o aparecimento de defeitos nas estruturas da monocamadas de h-BN. Dos resultados de AFM, foi possível observar que pela resolução da técnica disponível não houveram mudanças significativas nas superfícies das monocamadas estudadas.

A segunda parte da pesquisa envolve a deposição de filmes finos de MoS_2 e SnSe_2 por meio de uma técnica de esfoliação mecânica desenvolvida em nosso laboratório. Os filmes esfoliados foram caracterizados usando espectroscopia Raman, AFM e difração de raios-X (DRX). Dos resultados Raman, foi possível obter filmes finos com 4 e 6 camadas atômicas para os filmes finos de MoS_2 e não foi possível estimar número de camadas para os filmes finos de SnSe_2 devido a existência de contaminantes. Dos resultados de DRX foi possível observar a orientação de planos cristalinos quando os materiais estudados foram depositados na forma de filme finos. Além disso, as medidas de AFM mostraram que com mais esfoliações se obtém superfícies mais uniformes dos filmes finos. Os resultados demonstram a viabilidade deste método para produzir materiais 2D com espessura controlada, abrindo caminho para seu uso em aplicações eletrônicas e optoeletrônicas avançadas.

Finalmente, este trabalho contribui para a compreensão dos materiais 2D, sua interação com a radiação ionizante e o aprimoramento de métodos não convencionais e de baixo custo para deposição de filmes finos, os quais são críticos para avanços tecnológicos futuros.

Palavras-chaves: materiais bidimensionais; monocamadas de Nitreto de Boro hexagonal; radiação gama; filmes finos de Dissulfeto de Molibdênio e Disseleneto de Estanho; esfoliação mecânica.

ABSTRACT

This work explores the structural and morphological characterization of two-dimensional (2D) materials, specifically hexagonal boron nitride (h-BN), molybdenum disulfide (MoS_2), and tin diselenide (SnSe_2). The research was developed focusing on two main aspects: investigating the effects of gamma radiation on h-BN monolayers and developing an innovative mechanical exfoliation method for fabricating thin films of MoS_2 and SnSe_2 .

For h-BN, monolayers were grown on different substrates using chemical vapor deposition (CVD) and subsequently irradiated with different doses of gamma radiation. The structural and morphological changes induced by the radiation were studied using Raman spectroscopy and atomic force microscopy (AFM). From the Raman results, the appearance of a band was observed, which was related to the emergence of defects in the h-BN monolayer structures. From the AFM results, it was observed that there were no significant changes in the surfaces of the studied monolayers.

The second part of the research involves the deposition of thin films of MoS_2 and SnSe_2 using a mechanical exfoliation technique developed in our laboratory. The exfoliated films were characterized using Raman spectroscopy, AFM, and X-ray diffraction (XRD). From the Raman results, it was possible to obtain thin films with 4 and 6 atomic layers for the MoS_2 thin films, but it was not possible to estimate the number of layers for the SnSe_2 thin films due to the presence of contaminants. From the XRD results, the orientation of crystalline planes was observed when the crystals were deposited in the form of thin films. Additionally, AFM measurements showed that with more exfoliations, more uniform surfaces of the thin films were obtained. The results demonstrate the feasibility of this method to produce 2D materials with controlled thickness, paving the way for their use in advanced electronic and optoelectronic applications.

This work contributes to a broader understanding of 2D materials, their interaction with radiation, and innovative methods for their fabrication, which are critical for future technological advancements.

Palavras chave: bidimensional materials; hexagonal Boron Nitride monolayers; gamma radiation; thin films of Molybdenum Disulfide and Tin Disselenide; mechanical exfoliation.

SUMÁRIO

RESUMO	4
ABSTRACT	5
SUMÁRIO	6
LISTA DE FIGURAS	8
INTRODUÇÃO	12
OBJETIVOS	13
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
1. Materiais em 2D	14
2. Estudos dos efeitos da radiação em monocamadas de h-BN	18
2.1 h-BN	18
2.2 Efeitos da Radiação ionizante em materiais de van der Waals	22
2.3 Efeitos da radiação gama em nanoestruturas de h-BN	24
3. Filmes finos de SnSe ₂ e MoS ₂ por esfoliação mecânica	24
3.1 MoS ₂	25
3.2 SnSe ₂	26
3.3 Rotas de obtenção de nanoestruturas de SnSe ₂	29
3.4 Determinação do número de camadas de materiais 2D com poucas camadas atômicas	31
3.4.1 Microscopia ótica	32
3.4.2 Espectroscopia Elipsométrica (SE)	33
3.4.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)	34
3.4.4 Espectroscopia Raman	35
3.4.4.1 Exemplos de determinação do número de camadas de materiais bidimensionais por Espectroscopia Raman	37
4. Técnicas de caracterização de materiais 2D	39
4.1 AFM	39
4.2 Espectroscopia Raman	42
4.3 Difração de raios-X (DRX)	44
METODOLOGIA	47
RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
A. Monocamadas de h-BN em diferentes substratos e superfícies	53
Análise estrutural por Espectroscopia Raman e Difração de Raios X	53
Caracterização morfológica por AFM	55
Análise dos efeitos da radiação gama por Espectroscopia Raman	58
B. Filmes finos de MoS ₂ e SnSe ₂ depositados por esfoliação mecânica	65
Caracterização morfológica	65
Análise estrutural por Espectroscopia Raman e Difração de Raios X	67
Resultados MoS ₂	68
Resultados SnSe ₂	73

CONSIDERAÇÕES FINAIS	80
REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO	81
APÊNDICE	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração esquemática da formação das *dangling bonds* nos materiais bulk (a) e que não ocorre nos materiais 2D (b) conferindo a eles uma interface pura e sem a presença de defeitos de estrutura. Em (c) e (d) é mostrado o fluxo dos elétrons no caso desses dois materiais, sendo que em (d) a distribuição de elétrons é menor, o que melhora as propriedades elétricas. Adaptado da referência (Kang *et al.*, 2014).

Figura 2. Ilustração do amplo espectro de materiais 2D existentes, desde isolante elétrico a supercondutores. E_g denota o gap do material. Adaptado e reproduzido da referência (Kang *et al.*, 2014).

Figura 3. Ilustração esquemática dos dois sistemas de síntese de materiais 2D. Os métodos *Top-Down* partem de estruturas multicamadas para a obtenção de estruturas de mono ou poucas camadas. Enquanto isso, os métodos *Bottom-Up* partem do crescimento das estruturas de mono ou multicamadas a partir de simples reagentes químicos.

Figura 4. Representação esquemática das características estruturais do h-BN. No plano (a), anéis hexagonais são formados, simulando as formas dos favos de mel. Átomos de Boro e Nitrogênio ficam intercalados, formando nas extremidades de uma monocamada dois tipos de bordas, *zigzag* e *armchair*. Verticalmente (b), fracas forças de van der Waals (vdW) são responsáveis por manter as monocamadas unidas. Adaptado e reproduzido da referência Lin e Connell, 2012.

Figura 5. Assinatura do espectro Raman do h-BN. O pico E_{2g} característico se dá em torno de $1366-1373\text{ nm}^{-1}$ e sua intensidade varia bruscamente com o número de camadas atômicas, sendo a sua forma cristalina bulk a que gera sinais mais intensos. À esquerda um gráfico que mostra a relação entre intensidade e número de camadas atômicas. Reproduzido com permissão da referência (Lin e Connell, 2012).

Figura 6. Ilustração esquemática de dois tipos de radiação (ondas eletromagnéticas e feixe de partículas) e dos efeitos que causam em átomos e moléculas. Dependendo da energia da radiação, em átomos, ocorrem os fenômenos de ionização ou transição eletrônica. Enquanto em moléculas, pode haver a quebra da ligação química, transição molecular, vibração molecular ou transição do momento rotacional da molécula. Adaptador e reproduzido da referência Guo, Baidak e Yu, 2020.

Figura 7. Imagem tridimensional da estrutura do MoS_2 . A distância entre as camadas atômicas é de aproximadamente $0,62\text{ nm}$ (ou $6,5\text{ \AA}$). Reproduzido da referência Radisavljevic *et al.*, 2011.

Figura 8. Estrutura cristalina do SnSe₂, mostrando a diferença entre as camadas atômicas de 0,62 nm. Adaptado e reproduzido das referências Kumar *et al.*, 2021 e Yu *et al.*, 2016.

Figura 9. Características vantajosas do disseleneto de estanho.

Figura 10. Em (a) é mostrada uma ilustração esquemática da definição do cálculo de OCR. Em (b) é mostrado imagem de microscopia óptica (na parte de cima) e a imagem de espalhamento de Rayleigh (na parte de baixo) de grafeno multicamada. Adaptado e reproduzido da referência Jin e Yu, 2021.

Figura 11. Em (a) uma imagem de microscopia óptica de flakes de h-BN em SiO₂/Si que possuem 90 nm de espessura. Em (b) o perfil de altura de AFM correspondente à linha tracejada em (a). Adaptado e reproduzido da referência Jin e Yu, 2021.

Figura 12. Em (a) os Espectros Raman mostrando o deslocamento das bandas E_{12g} e A_{1g} características do MoS₂ e (b) dependência do número de camadas e espessura do filme de MoS₂. Adaptado e reproduzido da referência Lee *et al.*, 2010.

Figura 13. Modos de operação do AFM: modo contato (a), modo tapping (b) e modo de não contato (c). Em (d) é mostrado um esquema das forças que predominam na interação da ponta com a superfície da amostra para cada modo de operação mostrado anteriormente. Reproduzido da referência (NanoAndMore USA, [s.d.]).

Figura 14. Ilustração esquemática do funcionamento do Microscópio de Força Atômica evidenciando os componentes do sistema de detecção do aparelho. Reproduzido da referência (NanoAndMore USA, [s.d.]).

Figura 15. Imagens de AFM de monocamadas de h-BN. Em a) é mostrada a altura medida pelo AFM durante toda a linha amarela, de modo que uma altura média de 420 nm para as monocamadas foi obtida. As setas brancas indicam as fronteiras onde há o material depositado e o substrato. Em b) é mostrado como há uma variação na altura medida pelo h-BN de um material preparado por síntese química por via úmida. Em dado ponto a medida é de cerca de 1nm. Adaptado e reproduzido da referência Lin e Connell, 2012.

Figura 16. Ilustração esquemática do espalhamento Raman, evidenciando as transições Stokes e anti-Stokes. Reproduzido da referência Schmid e Dariz, 2019.

Figura 17. Desenho esquemático para a Lei de Bragg na forma vetorial. onde d é a distância entre os planos atômicos do material; θ é o ângulo de incidência dos raios X; λ é o comprimento de onda dos raios X e n é um número inteiro, representando a ordem da difração. Adaptado e reproduzido da referência Fernando Padilha, 2022.

Figura 18. Desenho esquemático de um difratômetro de raios X. Componentes são explicados no corpo do texto. Reproduzido da referência Fernando Padilha, 2022.

Figura 19. AFM utilizado para caracterização topográfica dos materiais trabalhados nessa pesquisa. Equipamento da NanoSurf, modelo FlexAFM.

Figura 20. Espectrômetro Raman utilizado para a caracterização das amostras deste trabalho.

Figura 21. Em (a) é mostrado as amostras de h-BN/SiO₂/Si, h-BN/Pt/c-safira e h-BN/Cu/SiO₂/Si originais e exemplos do recorte que foi feito das amostras originais para que fosse irradiados no Irradiador Co-600 Novo (Gammacel 220 Excel) mostrado em (b).

Figura 22. DRX utilizado para a caracterização das amostras estudadas neste trabalho.

Figura 23. Equipamento utilizado para a deposição dos filmes finos que consiste em uma adaptação de impressora 3D.

Figura 24. Difrátogramas dos substratos de (a) Cu/SiO₂/Si, mostrado o plano (111), em aproximadamente 43°, referente ao Cobre, (b) SiO₂/Si, mostrando o plano (001), em aproximadamente 33°, referente ao óxido de silício e (c) Pt/c-safira, mostrando o plano (111), em aproximadamente 40°, referente à Platina.

Figura 25. Espectros Raman das monocamadas depositadas em (a) Cu/SiO₂/Si, (b) Pt/c-safira e (c) SiO₂/Si.

Figura 26. Imagens de AFM da superfície das três heteroestruturas (a) h-BN/SiO₂/Si, (b) h-BN/Pt/c-safira e (c) h-BN/Cu/SiO₂/Si.

Figura 27. Imagens tridimensionais de AFM das três heteroestruturas (a) h-BN/SiO₂/Si, (b) h-BN/Pt/c-safira e (c) h-BN/Cu/SiO₂/Si, considerando a área superficial de medida de 20 μm.

Figura 28. Imagem de AFM de um ponto da amostra de (a) h-BN/Cu/SiSO₂, (c) h-BN/SiO₂/Si e (e) h-BN/Pt/c-safira. No caso da amostra de h-BN/Cu/SiO₂/Si é mostrado um alto relevo de superfície em virtude da existência de um vale de contorno de grão na superfície da amostra. A diferença de altura na horizontal e na vertical da área superficial medida chegam a valores de 0,6 μm e 1,2 μm (b), respectivamente. Para o caso das outras duas amostra, todavia, essa diferença permanece entre 0,1 a 0,2 μm (d) e (f).

Figura 29. Imagens de AFM da superfície das três heteroestruturas (a) h-BN/SiO₂/Si, (b) h-BN/Pt/c-safira e (c) h-BN/Cu/SiO₂/Si após serem irradiadas com dose de 500 Gys.

Figura 30. Espectros Raman para as amostras de h-BN/Cu/SiO₂/Si irradiadas com diferentes doses de radiação gama (250, 500, 1000 e 2000 Gys).

Figura 31. Espectros Raman para as diferentes amostras de h-BN/Pt/c-safira irradiadas com diferentes doses de radiação gama (250, 500, 1000 e 2000 Gys).

Figura 32. Espectros Raman para as diferentes amostras de h-BN/SiO₂/Si irradiadas com diferentes doses de radiação gama.

Figura 33. Raman teórico obtido com os seguintes parâmetros: 300 K e linha de laser de 532 nm. Na linha preta são identificados os possíveis modos também identificados nos espectros experimentais.

Figura 34. Ilustração do (a) h-BN, (b) h-BN sem um átomo de B e (c) a estrutura do h-BN após a interação com o átomo de O.

Figura 35. Em (a) e (b) imagens de AFM em 2D e em (c) e (d) imagens 3D dos filmes finos de MoS₂ com 8 e 16 esfoliações

Figura 36. Imagens de AFM da superfície de filmes finos de SnSe₂ depositados com 4 (a), 8 (b) e 32 (c) esfoliações do cristal de SnSe₂ de alta qualidade.

Figura 37. Espectros Raman para o cristal e filme fino de MoS₂ obtido pelo processo de deposição por esfoliação mecânica. Em (a) é mostrado o comparativo dos espectros evidenciando o deslocamento do pico que ocorre quando o cristal é esfoliado para filme fino. Em (b) e (c) é mostrado as deconvoluções dos picos para os espectros do cristal e filme fino, respectivamente.

Figura 38. Espectros Raman para uma amostra de filme fino obtido pelo método de deposição desenvolvido neste trabalho. O zoom mostra a variação da intensidade da área integrada dos picos relativos ao modo vibracional E_{2g}¹ do MoS₂.

Figura 39. Em (a) espectros Raman para filmes finos com 4, 8 e 32 esfoliações e em (b) relação gráfica mostrando a diferença entre as posições dos picos A_{1g} e E_{2g}¹ do MoS₂. Com mais esfoliações a diferença diminui, indicando a formação de filmes com 4 e 6 camadas atômicas.

Figura 40. Difratoograma para o cristal de MoS₂ com a identificação dos planos (002), (004), (103), (006), (105) e (008) de acordo com a referência (Sathiyar *et al.*, 2015).

Figura 41. Difratoograma para o filme fino de MoS₂ obtido pelo método de deposição desenvolvido neste trabalho. Os planos cristalinos (002) e (004) são identificados na imagem e correspondem ao composto de MoS₂ de acordo com a referência (Sathiyar *et al.*, 2015).

Figura 42. Espectros Raman para o cristal e filme fino de SnSe₂ obtido pelo processo de deposição por esfoliação mecânica. Em (a) é mostrado o comparativo dos espectros evidenciando o deslocamento do pico que ocorre quando o cristal é esfoliado para filme fino. Em (b) e (c) é mostrado as deconvoluções dos picos para os espectros do cristal e filme fino, respectivamente.

Figura 43. Espectro Raman obtido para os diferentes filmes de SnSe₂, obtidos após 4, 16 e 32 esfoliações de esfoliação comparadas com o sinal Raman do cristal de forma bulk. Na imagem é identificado os dois modos vibracionais do SnSe₂, E_g e A_{1g}.

Figura 44. Variação da relação de razão de intensidades entre o modo vibracional dos filmes finos e da forma bulk (A_{1g_n}/A_{1g_bulk}) à medida que varia o número de esfoliações de esfoliação do filme fino de SnSe₂ obtido.

Figura 45. Difratoograma para o cristal de SnSe₂. A imagem mostra que o plano 011, 003 e 004, em aproximadamente 31°, 45° e 60°, são os mais intensos e identificam o composto de SnSe₂. Há, todavia, planos relativos ao composto de SnSe (plano 111, 311 em aproximadamente 31° e 38°). Os planos foram identificados de acordo com a referência (Lu *et al.*, 2021; Urmila, Asokan e Pradeep, 2015b; Saritha, Reddy e Reddy, 2016).

Figura 46. Difratoograma para o filme fino de SnSe₂. A imagem mostra que o plano 001 e 011, em aproximadamente 13° e 31° são os mais intensos e identificam o composto de SnSe₂. Os planos foram identificados de acordo com a referência (Lu *et al.*, 2021; Urmila, Asokan e Pradeep, 2015b; Saritha, Reddy e Reddy, 2016).

INTRODUÇÃO

A busca por uma melhor qualidade de vida e pela resolução dos problemas mais atuais da humanidade levou o homem a manipular a matéria e com isso, os materiais. Nesse contexto, o século 21 marca um ponto importante da história, pois desde o início desse século, a ciência se voltou para um aspecto importante da matéria: a dimensionalidade. Quando Novosolev e Geim (2004) conseguiram demonstrar no ano de 2004 a viabilidade de se obter materiais em duas dimensões (2D), iniciava-se no mundo científico um novo capítulo de estudos dos materiais. No trabalho desenvolvido no ano de 2004, o material de estudo era o grafeno, entretanto, rapidamente vários outros materiais começaram a aparecer e suas potencialidades também começaram a ser exploradas.

Atualmente, os estudos dos materiais 2D se mostram como ponto chave para a resolução dos desafios mais complexos da humanidade, tais como a exploração espacial, o desenvolvimento de novos medicamentos e o desenvolvimento de tecnologias cada vez mais potentes. Apesar do volume de trabalhos encontrados na literatura voltados para os estudos desses materiais ter aumentado significativamente nos últimos anos, ainda há muitos campos que permanecem poucos explorados, como por exemplo o dos efeitos da radiação ionizante. Além disso, ano após ano novos materiais surgem com propriedades e possibilidade ainda melhores do que os materiais já conhecidos atualmente.

Considerando a relevância do tema, o presente trabalho se propôs a estudar três materiais bidimensionais distintos: nitreto de boro hexagonal (h-BN), dissulfeto de molibdênio (MoS_2) e disseleneto de estanho (SnSe_2). Todos esses materiais possuem uma característica comum de se apresentarem na forma bidimensional, seja na forma de monocamadas (caso do h-BN), seja na forma de filmes finos (MoS_2 e SnSe_2). O estudo desses materiais se deu por duas vertentes. A primeira é a investigação de monocamadas de h-BN sobre os efeitos da radiação gama. A segunda vertente é o estudo da obtenção de filmes finos por uma técnica de esfoliação mecânica mediante processo de deposição desenvolvido pelo nosso laboratório de pesquisa.

OBJETIVOS

Objetivo geral

Estudar três distintos materiais bidimensionais: monocamadas de h-BN crescidas em diferentes substratos por CVD e filmes finos de MoS_2 e de SnSe_2 obtidos por esfoliação por fricção mecânica

Objetivos específicos

- Caracterizar morfológicamente e estruturalmente monocamadas de h-BN crescidas em diferentes substratos e estudar o efeito desses substratos nas suas propriedades..
- Estudar os efeitos da radiação gama nas monocamadas de h-BN.
- Depositar filmes finos de MoS_2 e SnSe_2 por esfoliação mecânica por meio de uma metodologia desenvolvida pelo nosso grupo de pesquisa.
- Caracterizar morfológicamente e estruturalmente filmes finos de MoS_2 e SnSe_2 e estimar suas espessuras por meio do número de camadas para cada parâmetro de deposição.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. Materiais bidimensionais

Os materiais estão presentes na vida do homem há muito tempo e desde a Idade da Pedra que a manipulação desses materiais se tornou algo necessário e determinante para a evolução da sociedade em um sentido de maior desenvolvimento tecnológico e qualidade de vida. Milhares de anos depois, o homem permanece na saga de aprimoramento dos materiais visando o desenvolvimento tecnológico da sociedade. Foi assim que, a partir dos anos de 1980, a ciência de todo o planeta voltou as atenções para um importante aspecto dos materiais: a dimensionalidade. O motivo reside no fato de que um mesmo material pode ter suas propriedades modificadas apenas alterando-se as suas dimensões (Cai *et al.*, 2018b). Prova disso são os compostos à base de carbono, tais como fulerenos (0D), nanotubos de carbono (1D), grafeno (2D) e grafite (3D).

Nesse sentido, o ano de 2004 foi um ano histórico para os estudos dos materiais em duas dimensões (2D), uma vez que foi o ano que marca a primeira deposição de um material bidimensional, o grafeno. O feito foi realizado por Kostya Novoselov, Andre Geim e outros colaboradores que, por meio de uma simples técnica de esfoliação mecânica, mais conhecida como esfoliação por “Scotch Tape”, obtiveram grafeno a partir do grafite (Novoselov *et al.*, 2000). Desde então, a pesquisa em materiais 2D cresceu amplamente por todo o planeta, permeando os campos das Ciências de Materiais, Nanotecnologia, Física, Química, Biomedicina entre tantos outros importantes campos da ciência.

As dimensões características dos materiais 2D são caracterizadas pela espessura atômica ou de poucas camadas atômicas (entre 0,7 a 5 nm) e estrutura lateral (semelhante a folhas) maior que 100 nanômetros até dezenas micrômetros (Tan, C. *et al.*, 2017). Essa configuração espacial define propriedades físicas bastante interessantes para o material. Primeiro porque nesta nova estrutura os elétrons dos átomos que compõem o material ficam confinados, o que permite uma maior mobilidade eletrônica (figura 1d) e, conseqüentemente, propriedades elétricas extremamente superiores em relação à conformação *bulk* do mesmo material (figura 1c) (Kang *et al.*, 2014; Tan *et al.*, 2017; Yang *et al.*, 2019). Outra vantagem está no fato de que no plano bidimensional os átomos estão unidos por ligações químicas fortes, como ligações covalentes, formando uma superfície atômica pura e livre de *dangling bonds* (figura 1b), o que, por sua vez, evita efeitos de espalhamento de elétrons, além de conferir ao

material excelentes propriedades mecânicas (Kang *et al.*, 2014). Outro aspecto extremamente interessante sobre esses materiais é o amplo espectro de gap eletrônicos (0,5 até 7,0 eV para a maior parte dos materiais) que podem apresentar. Isso faz com que encontremos materiais 2D classificados desde isolantes elétricos até supercondutores (figura 2) (Cai *et al.*, 2018a; Kang *et al.*, 2014).

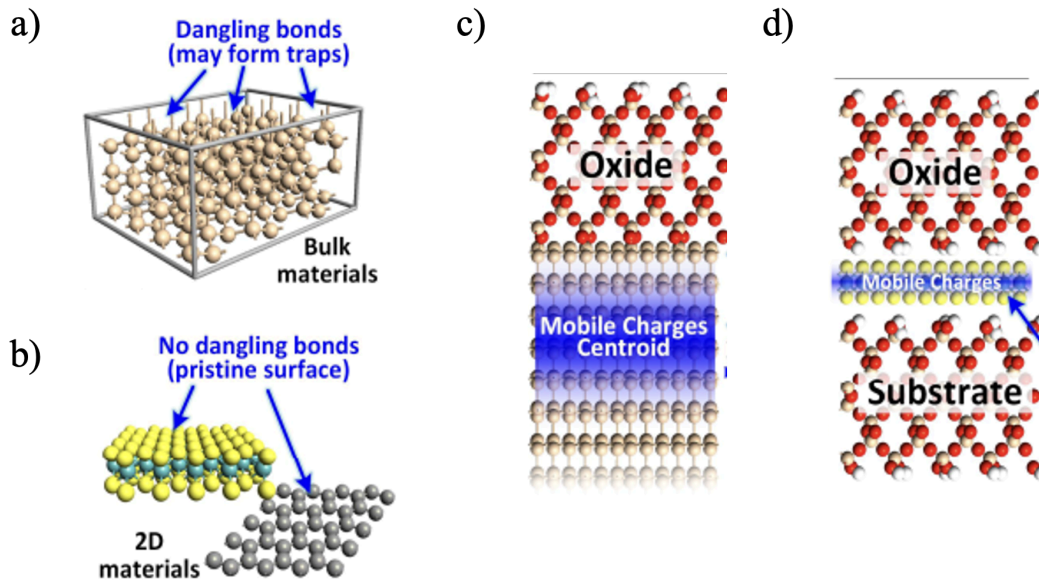


Figura 1. Ilustração esquemática da formação das *dangling bonds* nos materiais bulk (a) e que não ocorre nos materiais 2D (b) conferindo a eles uma interface pura e sem a presença de defeitos de estrutura. Em (c) e (d) é mostrado o fluxo dos elétrons no caso desses dois materiais, sendo que em (d) a distribuição de elétrons é menor, o que melhora as propriedades elétricas. Adaptado da referência (Kang *et al.*, 2014).

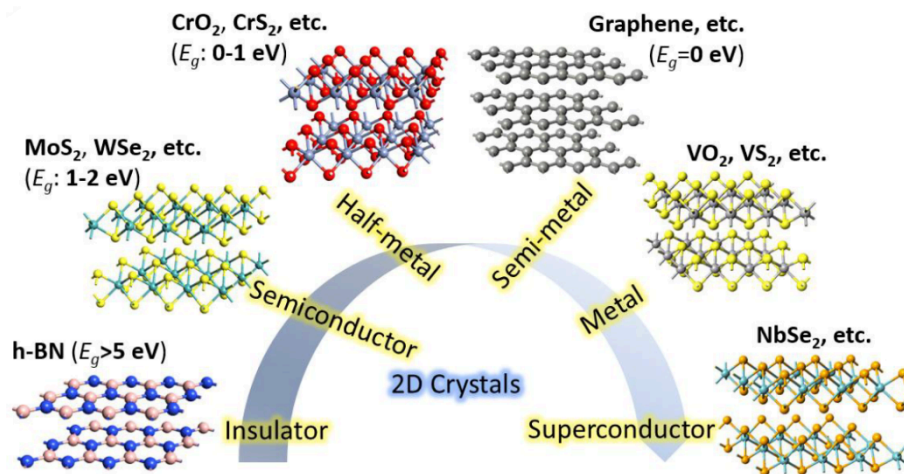


Figura 2. Ilustração do amplo espectro de materiais 2D existentes, desde isolante elétrico a supercondutores. E_g denota o gap do material. Adaptado e reproduzido da referência (Kang *et al.*, 2014).

Associado às diversas vantagens apresentadas no parágrafo anterior está o fato de que há uma vasta quantidade de técnicas de obtenção desses materiais, o que favorece a pesquisa e suas aplicações. Essas várias técnicas de síntese e deposição de materiais 2D, entretanto, variam muito quanto aos meios utilizados e, dependendo das particularidades que cada material apresenta, podem se tornar vantajosas ou limitantes, a depender do tipo de aplicação desejada (Tan *et al.*, 2017; Zhang, 2015). Resumidamente, podemos classificá-las em técnicas do tipo *top-down* e *bottom-up* (figura 3). As técnicas que utilizam a metodologia *top-down* partem de materiais que possuem forma macroscópicas (*bulk*) para a obtenção de monocamadas ou poucas camadas atômicas. Exemplos desse tipo de técnica incluem a esfoliação mecânica, a esfoliação líquida assistida, a esfoliação líquida assistida por troca iônica, entre outras. Por outro lado, as técnicas *bottom-up* apresentam menos limitações que as técnicas *top-down* e isso faz com que quase qualquer material 2D possa ser sintetizado por meio desse tipo de técnica. Isso acontece porque as técnicas *bottom-up* partem de reações químicas com solventes/átomos específicos que, sob circunstâncias controladas de síntese, podem se obter filmes finos com espessuras com precisão atômicas. Exemplos desse tipo de técnica são CVD, epitaxia por feixe molecular (MBE, do inglês *molecular beam epitaxy*) e a síntese química por via úmida (Tan *et al.*, 2017; Yang *et al.*, 2019; Zhang, 2015).

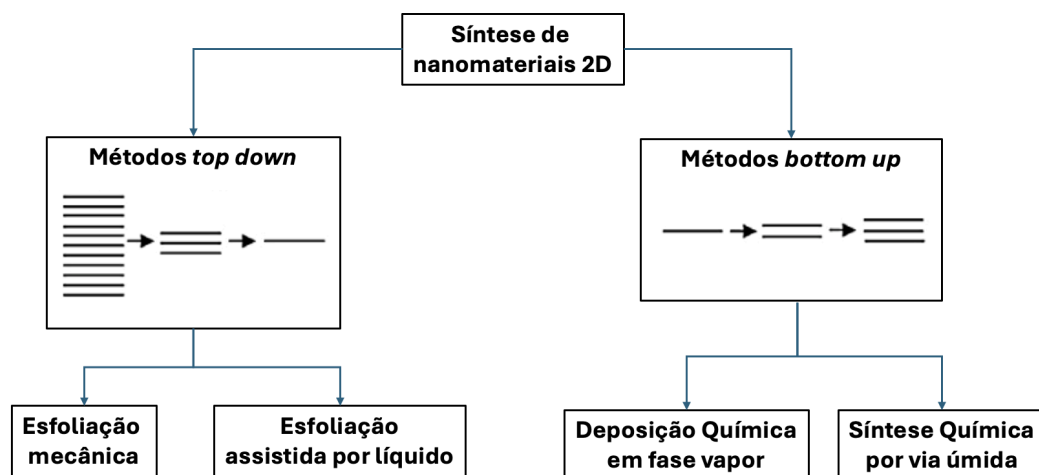


Figura 3. Ilustração esquemática dos dois sistemas de síntese de materiais 2D. Os métodos *Top-Down* partem de estruturas multicamadas para a obtenção de estruturas de mono ou poucas camadas. Enquanto isso, os métodos *Bottom-Up* partem do crescimento das estruturas de mono ou multicamadas a partir de simples reagentes químicos.

Por conta das suas características físicas e químicas de exceção, os materiais 2D despertam a atenção de vários ramos da indústria. Na literatura é possível encontrar facilmente vários estudos desses materiais voltados para o campo da eletrônica e

optoeletrônica, armazenamento de energia, baterias e supercapacitores, células solares, sensores eletrônicos, eletro e fotocatalise, tratamento de água, biomedicina, entre tantas outras aplicações (Tan *et al.*, 2017; Yang *et al.*, 2019; Zhang, 2015).

Os recentes anos, entretanto, têm marcado a ascensão da pesquisa dos outros membros da família dos materiais em 2D além do grafeno. Inicialmente, materiais como nitreto de boro hexagonal (h-BN), dicalcogenetos de metais de transição (TMDs, do inglês *Transition Metal dichalcogenides*), nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄) e óxidos de metais lamelares atraíram maior atenção por suas similaridades estruturais com o grafeno, mas, logo a pesquisa têm expandido para outros membros dessa família, tais como MXenes, estruturas metalorgânicas (MOFs, do inglês *metal-organic frameworks*), estruturas colivalentes-orgânicas (COFs, do inglês *covalent-organic frameworks*), fósforo negro (BP, do inglês *black phosphorus*) (Tan *et al.*, 2017; Yang *et al.*, 2019, 2017; Zhang, 2015). O foco deste trabalho, todavia, está no h-BN e em dois TMDs, SnSe₂ e MoS₂.

Mas, apesar do grande volume de pesquisas científicas sobre esses materiais nos últimos anos, alguns campos permanecem ainda pouco explorados. Sabe-se, por exemplo, que a dopagem por elementos químicos e/ou a produção de defeitos nessas estruturas podem modificar significativamente as propriedades do material, todavia, tratando-se de h-BN, não se encontram muitos estudos voltados para a interação da radiação ionizante com esse material (Guo, Baidak e Yu, 2020; Krashennnikov, 2020; Vogl *et al.*, 2019). Além do mais, quando se faz uma breve pesquisa na plataforma *web of science*, materiais tais como o SnSe₂ permanecem ainda pouco explorados, encontrando apenas poucas dezenas de publicações, tanto quanto os métodos da sua obtenção, quanto possíveis aplicações tecnológicas..

Por esses motivos, o foco principal deste trabalho se concentrará na investigação dos seguintes, h-BN, MoS₂ e SnSe₂. Para o primeiro material, o foco foi na análise da sua composição, estrutura física e o estudo do efeito da radiação gama nas suas propriedades estruturais. Para isso, monocamadas de h-BN foram depositadas por CVD em diferentes substratos, conforme é detalhado na seção Metodologia. Adicionalmente, filmes finos de MoS₂ e SnSe₂ foram obtidos por esfoliação mecânica automática usando o método de abrasão. Nesse caso, foi desenvolvida uma metodologia para deposição dos filmes finos usando cristais de MoS₂ e SnSe₂. Os filmes finos foram caracterizados por Espectroscopia Raman, AFM e Difração de Raios X.

2. Estudos dos efeitos da radiação em monocamadas de h-BN

2.1 h-BN

A forma hexagonal do nitreto de boro é somente uma das possíveis geometrias desse material. Outras formas cristalográficas conhecidas são a forma romboédrica, r-BN, a cúbica, c-BN, e a wurtzita, w-BN. Apesar disso, a forma hexagonal é a conformação cristalina mais estável e a mais discutida na literatura (Khan *et al.*, 2017b).

No plano bidimensional do h-BN, os átomos de Boro e de Nitrogênio estão organizados em anéis hexagonais, semelhantes aos favos de mel, alternando-se, de modo que adjacente a um átomo de Nitrogênio estão três átomos de Boro e, adjacente a estes, estão três outros átomos de Nitrogênio, formando-se ao final bordas nas monocamadas na forma de *zigzag* e *armchair* (figura 4a) (Lin e Connell, 2012). As ligações entre os átomos de Boro e Nitrogênio acontecem via ligações covalentes e formam uma hibridização sp^2 . A diferença de eletronegatividade entre esses dois átomos, todavia, confere a ligação B-N um caráter iônico, deixando a densidade de ligação mais positiva próxima ao átomo de Boro e mais negativa próxima ao átomo de nitrogênio. Apesar disso, h-BN é um isolante elétrico, possuindo um gap de aproximadamente 5,9 eV (Lin e Connell, 2012; Yang *et al.*, 2017). Além disso, verticalmente as estruturas de monocamadas de h-BN interagem umas com as outras por meio de fracas interações de van der Waals, num distanciamento teórico de cerca de 0,333 nanômetros enquanto o centro dos anéis hexagonais formados pelos átomos de Boro e nitrogênio possuem um distanciamento de cerca de 0,250 nanômetros (figura 4b) (Lin e Connell, 2012).

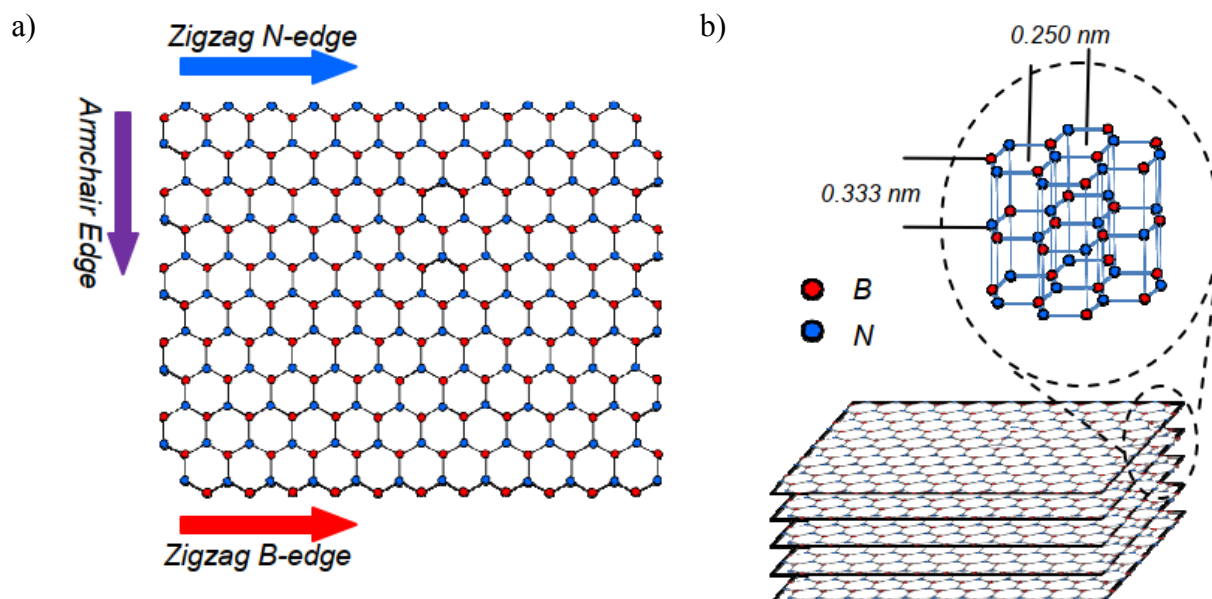


Figura 4. Representação esquemática das características estruturais do h-BN. No plano (a), anéis hexagonais são formados, simulando as formas dos favos de mel. Átomos de Boro e Nitrogênio ficam intercalados, formando nas extremidades de uma monocamada dois tipos de bordas, *zigzag* e *armchair*. Verticalmente (b), fracas forças de van der Waals (vdW) são responsáveis por manter as monocamadas unidas. Adaptado e reproduzido da referência Lin e Connell, 2012.

Como verticalmente são as fracas interações de van der Waals que governam as estruturas cristalinas, diz-se que o h-BN é uma homoeestrutura de van der Waals. A consequência disso é que o h-BN se torna um excelente substrato para a deposição de outros materiais que são empilhados por meio dessa mesma interação intermolecular (Cai *et al.*, 2018b; Kim, Lee e Lee, 2018b). É assim que se formam as heteroestruturas de van der Waals, isto é, estruturas cristalinas de multicamadas de diferentes materiais 2D que interagem umas com as outras, verticalmente, pelas fracas forças de van der Waals. A literatura nos dá alguns exemplos de heteroestruturas envolvendo h-BN, tais como grafeno/h-BN, cobre/h-BN, níquel/h-BN, silício/h-BN e platina/h-BN (Kim *et al.*, 2012; Kim, Lee e Lee, 2018a; Shi *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2021). O maior interesse nessas combinações está no fato de que, quando combinados, esses materiais adquirem propriedades físicas, químicas, elétricas e óticas mais vantajosas em relação às estruturas individuais desses materiais. Neste trabalho, foram utilizados três diferentes substratos: Pt/c-safira, SiO₂/Si e Cu/SiO₂/Si. Em todos os casos foram crescidas monocamadas de h-BN por CVD.

Como mencionado anteriormente, h-BN, diferentemente do seu análogo grafeno, é um material isolante com gap eletrônico de aproximadamente 5,9 eV. Essa característica

particular do material é o que atrai o interesse em muitas pesquisas, tornando-o forte candidato em aplicações como detectores e lasers no ultravioleta (Yang *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2021). Além disso, h-BN é reconhecidamente um material resistente às altas temperaturas, que possui elevada resistência mecânica, elevada condutividade térmica, alta dureza e elevada resistência à corrosão (Shi *et al.*, 2010; Yang *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2021).

Entre as diversas técnicas de obtenção desse material como as mencionadas na seção anterior, a esfoliação mecânica e CVD são as mais amplamente estudadas (Khan *et al.*, 2017a; Yang *et al.*, 2017). Embora a esfoliação mecânica do bulk h-BN levar a formação de estruturas bidimensionais do h-BN de alta qualidade, essas estruturas apresentam algumas limitações como a irregularidade nos comprimentos laterais das estruturas e não uniformidade em sua espessura (Khan *et al.*, 2017b). Por outro lado, os métodos envolvendo CVD, ainda que mais onerosos comparados a esfoliação mecânica, permitem a obtenção de um material de alta qualidade e em larga escala, adequado para as aplicações na indústria e na pesquisa (Cai *et al.*, 2018b; Khan *et al.*, 2017a; Yang *et al.*, 2017).

Para o crescimento das estruturas de h-BN, assim como dos diversos outros materiais 2D, diversos parâmetros podem ser controlados a fim de se obter um material cada vez mais livre de impurezas e com larga área superficial. A literatura está permeada de exemplos em que é controlado o tempo, a temperatura, a orientação das deposições e até mesmo o substrato de modo que seja alcançado a máxima qualidade no material (Cai *et al.*, 2018b; Yang *et al.*, 2017). Denomina-se engenharia de crescimento de estruturas 2D a manipulação desses parâmetros e, dentro dessa área, o crescimento de estruturas por epitaxia de van der Waals tem mostrado excelentes resultados (Wood *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2021). A dinâmica de crescimento de estruturas por epitaxia de van der Waals é governada pelos parâmetros orientativos da rede cristalina do substrato onde ocorre a deposição. Dessa forma, ao se orientar especificamente como ocorrem essas deposições, formam-se estruturas com menos defeitos do que outras formas de deposição convencionais, agregando assim características mais vantajosas ao produto final.

h-BN é um material que pode ser caracterizado por técnicas como a Espectroscopia Raman. Especificamente para essa técnica, sabe-se que o modo vibracional característico está localizado entre $1366\text{-}1373\text{ nm}^{-1}$, que é devido ao alongamento vibracional da ligação entre o Boro e o Nitrogênio e que corresponde também ao modo vibracional de fônon E_{2g} (figura 5). Sabe-se também que dependendo do número de camadas atômicas o sinal Raman é drasticamente alterado, de modo que monocamadas possuem um sinal pouco intenso, e em

uma posição distinta daquele apresentado na forma bulk do h-BN, que possui um sinal mais intenso (figura 5) (Khan *et al.*, 2017b; Lin e Connell, 2012).

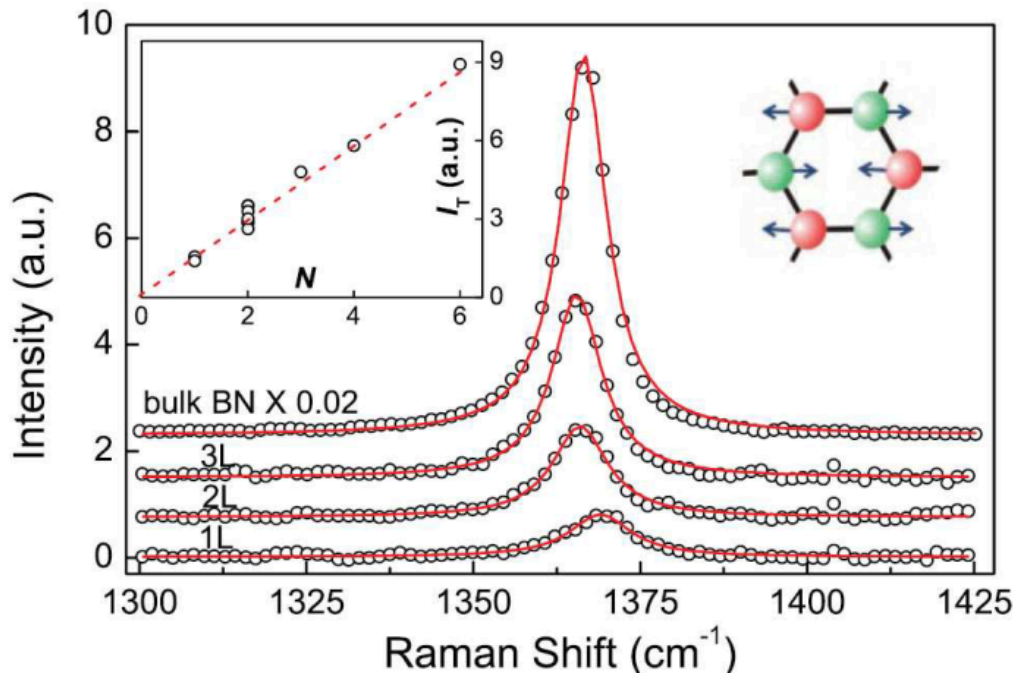


Figura 5. Assinatura do espectro Raman do h-BN. O pico E_{2g} característico se dá em torno de 1366-1373 cm^{-1} e sua intensidade varia bruscamente com o número de camadas atômicas, sendo a sua forma cristalina bulk a que gera sinais mais intensos. À esquerda um gráfico que mostra a relação entre intensidade e número de camadas atômicas. Reproduzido com permissão da referência (Lin e Connell, 2012).

A produção de defeitos ou a presença de impurezas, bem como a interação das camadas atômicas com outras camadas podem influenciar no sinal gerado no espectro Raman (Khan *et al.*, 2017b). Sabe-se que cada um desses parâmetros possuem a capacidade de diminuir a intensidade do sinal ou mesmo de provocar uma mudança na fase da cristalinidade do material. Exemplo disso é relatado na literatura no trabalho de Khan *et al.* (2019) que, a partir de doses de radiação gama de 18 kGrays, 21 kGrays e 24 kGrays, observou a presença da fase c-BN partindo de nanopartículas de h-BN (Khan *et al.*, 2019). Um detalhe desse trabalho de Khan *et al.* é que o h-BN tem várias camadas, portanto, a transformação de fase devido a radiação poderá ser factível. Até o momento, todavia, não são muitos os trabalhos voltados para o entendimento da interação da radiação ionizante com esse tipo de material. Portanto, o desenvolvimento de novos estudos que busquem investigar o comportamento da matéria ao interagir com esse tipo de radiação torna-se algo muito interessante. É nesse sentido que o presente trabalho propõe uma investigação até então não realizada sobre monocamadas de h-BN, a fim de se obter informações valiosas sobre o efeito provocado

nesses materiais ao serem submetidos a diferentes doses de radiação gama. O estudo foi conduzido utilizando-se a Espectroscopia Raman como uma das principais técnicas de caracterização.

2.2 Efeitos da Radiação ionizante em materiais de van der Waals

A passagem do século XX para o XXI trouxe algumas demandas para a pesquisa científica e uma delas foi a melhor compreensão da interação da radiação com a matéria. Atribui-se a isso o fato de que a sociedade está avançando cada vez mais na exploração do espaço e, com isso, cresce a demanda pelo desenvolvimento de novas tecnologias que sejam tolerantes aos diversos tipos de radiação existentes no cosmos espacial. Além disso, a exploração de energia nuclear também favorece ao crescimento desse campo de pesquisa, uma vez que a demanda por energia pela sociedade acompanha o seu crescimento populacional. Nesse sentido, a cada dia que passa faz-se mais necessário um maior entendimento de como os diversos tipos de radiação interagem com os novos materiais.

Para essa investigação, contudo, é importante que se saiba sobre a natureza da radiação estudada. Sabe-se que quando um material é exposto a uma fonte de radiação, alguns fenômenos podem acontecer. No caso de átomos, ocorre a ionização atômica, fenômeno no qual um elétron é arrancado do átomo e liberado na forma de elétron livre, caso a radiação tenha energia suficiente para romper as ligações químicas que mantêm os elétrons dos átomos ligados a eles. Partículas α e β e raios γ , além dos raios X são alguns exemplos desse tipo de radiação (Figura 6). Por outro lado, se a radiação não possuir energia suficiente para arrancar o elétron do átomo, ocorrem somente excitações eletrônicas. Já para o caso de moléculas, se forem polares, a tendência é a formação dos pares elétron-buraco, a partir da ionização de um elétron da estrutura molecular. Se forem moléculas apolares, todavia, a tendência é de ocorrer excitação eletrônica e possível quebra da ligação química (Guo, Baidak e Yu, 2020). Outros tipos de radiação pelas quais os materiais podem ser expostos vão provocar fenômenos de absorção ou vibração de ligações. O conhecimento disso é o que é utilizado pelas inúmeras técnicas de identificação e quantificação dos materiais, tal como a já mencionada Espectroscopia Raman, mas também outras como a Espectroscopia UV-Vis, Espectroscopia de Infravermelho, entre outras.

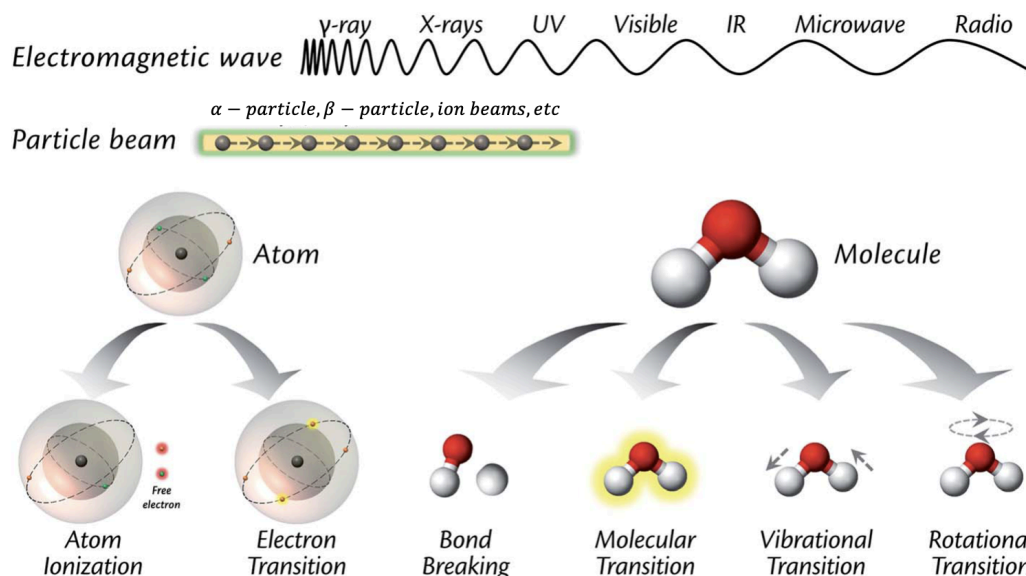


Figura 6. Ilustração esquemática de dois tipos de radiação (ondas eletromagnéticas e feixe de partículas) e dos efeitos que causam em átomos e moléculas. Dependendo da energia da radiação, em átomos, ocorrem os fenômenos de ionização ou transição eletrônica. Enquanto em moléculas, pode haver a quebra da ligação química, transição molecular, vibração molecular ou transição do momento rotacional da molécula. Adaptador e reproduzido da referência Guo, Baidak e Yu, 2020.

Apesar de todo o avanço já alcançado no entendimento deste tópico, há muito o que ser explorado (Krashennnikov, 2020). No que diz respeito aos materiais 2D, na literatura já é encontrado alguns estudos voltados para a investigação da resistência e dos efeitos que esses materiais podem produzir ao serem expostos aos mais diversos tipos de radiação. Sabe-se, por exemplo, que a dose de radiação é determinante para o desempenho de algum dispositivo fabricado a partir de materiais 2D. No trabalho de Felix *et al.*, por exemplo, diferentes doses foram irradiadas em monocamadas de WS_2 . Os resultados sugeriram que vacâncias foram criadas nas estruturas desse material, além de ter induzido um efeito de dopagem do tipo-p (portadores de cargas majoritários sendo buracos) no material (Felix *et al.*, 2020). Da literatura, sabe-se também que sob circunstância de radiação de alta energia, materiais condutores tendem a ser mais tolerantes do que materiais isolantes (Krashennnikov, 2020). Por outro lado, a formação de heteroestruturas que combinam materiais 2D semiconductor/isolante podem aumentar a estabilidade do material formado perante os efeitos dessas radiações de alta energia. O substrato, portanto, exerce papel fundamental no comportamento do material 2D estudado (Krashennnikov, 2020).

2.3 Efeitos da radiação gama em nanoestruturas de h-BN

Nesse sentido, apenas alguns poucos trabalhos foram encontrados na literatura no sentido dos efeitos de radiações em h-BN. Khan *et al.* estudou nanopartículas de h-BN sob o efeito da irradiação gama. Os resultados do seu trabalho mostraram uma mudança de fase nas nanopartículas, de h-BN para c-BN, quando submetidas às altas doses da radiação gama (Khan *et al.*, 2019). Já Lehtinen *et al.* (2011), desenvolveu um estudo teórico sobre a produção de defeitos em monocamadas de h-BN a partir de irradiação de íons. Todavia, ainda não há trabalhos na literatura que tenham estudado os efeitos da radiação gama em monocamadas de h-BN, depositadas em diferentes tipos de substratos.

Por esse motivo, o presente estudo propôs investigar os efeitos causados pela radiação gama em monocamadas de h-BN depositadas em diferentes substratos/superfícies. O interesse por detrás do tema justifica-se principalmente por se tratar de um dos materiais mais amplamente utilizados atualmente no desenvolvimento de transistores de efeito de campo que é uma das partes mais fundamentais de toda eletrônica utilizada em dispositivos eletrônicos, tais como aqueles utilizados pelas tecnologias que operam no espaço e usinas de produção de energia nuclear.

3. Filmes finos de SnSe₂ e MoS₂ por esfoliação mecânica

Conforme discutido previamente, a obtenção do grafeno em duas dimensões elevou a pesquisa das ciências dos materiais para um outro nível. Desde então, a pesquisa em materiais bidimensionais tem ganhado cada vez mais força e explorado cada vez mais materiais. Atualmente, há uma vasta variedade de materiais que estão sendo diariamente estudados, tais como os dicalcogenetos de metais de transição MoS₂, WS₂, MoSe₂ e WSe₂, os materiais do grupo IIIA-VIA, GaS, GaSe, InSe e In₂Se₃, além dos semicondutores do grupo IVA-VIA SnS₂ e SnSe₂ (Schlaf *et al.*, 1997; Zhao, M. *et al.*, 2016).

Dois desses novos materiais que têm atraído bastante atenção são o MoS₂ e o SnSe₂. Esses materiais compõem a classe dos chamados materiais lamelares, ligados por forças fracas de van der Waals, que se formam a partir do empacotamento de camadas ou lamelas atômicas.

3.1 MoS₂

O dissulfeto de molibdênio é um material caracterizado por uma estrutura cristalina bidimensional composta pelo empilhamento de camadas atômicas, que se orientam ao longo de um eixo cristalográfico. Nessas camadas, os átomos interagem por meio de ligações covalentes, enquanto de forma adjacente as camadas são mantidas unidas pelas ligações de van der Waals. Por esse motivo, esse também é um material comumente citado como material de van der Waals (Walsh e Hinkle, 2017; Zhang, 2015).

A estrutura de camadas do MoS₂, assim como dos demais materiais de van der Waals, podem ser clivadas resultando em camadas atômicas autônomas, na sua forma bidimensional. Para ocorrer essa clivagem, demanda-se uma energia que no caso do MoS₂ é de aproximadamente 70 mJ/m² (Gaur *et al.*, 2014).

Na conformação bulk, o MoS₂ é classificado como um semicondutor de gap indireto com uma banda proibida de 1,29 eV. No entanto, quando o MoS₂ é reduzido a monocamadas, ele se torna um semicondutor de gap direto, com uma banda proibida de aproximadamente 1,8 eV (Radisavljevic *et al.*, 2011). Devido ao gap direto na forma de monocamada, a literatura sugere a possibilidade de utilizar essas monocamadas na produção de transistores de efeito de campo (FET, do inglês *field-effect transistors*) que consomem menos energia do que os transistores clássicos. Em relação às propriedades eletrônicas, sabe-se que as monocamadas de MoS₂ apresentam uma mobilidade eletrônica de aproximadamente 200 cm²/V·s e cerca de 517 cm²/V·s quando na forma de poucas camadas atômicas (Shanmugam, Durcan e Yu, 2012). Além disso, estudos demonstraram que os FETs fabricados com MoS₂ exibem uma alta razão on/off de aproximadamente 10⁸, indicando uma alta performance desses dispositivos na transição entre os estados de condução e isolamento elétrico (Jeong *et al.*, 2015).

As propriedades do MoS₂ têm despertado interesse em diversas aplicações tecnológicas, incluindo a geração e armazenamento de energia como eletrodo em baterias de íon-lítio (Ding *et al.*, 2012), FETs (Radisavljevic *et al.*, 2011), células solares (Shanmugam, Durcan e Yu, 2012), e produção de hidrogênio (Li *et al.*, 2011).

O dissulfeto de molibdênio é também classificado como um TMD e esses compostos são conhecidamente caracterizados por ter uma estrutura em que, entre duas camadas de átomos de calcogênios, encontra-se um átomo de metal de transição. No caso do MoS₂, cada camada é composta por átomos de Mo⁴⁺ e S²⁻, ligados fortemente por ligações covalentes S-Mo-S, enquanto as camadas entre si são ligadas por forças fracas de van der Waals (Padilha

et al., 2014), conforme ilustrado na Figura 7. A distância típica entre as camadas é de aproximadamente 0,65 nm (ou 6,5 Ångströms).

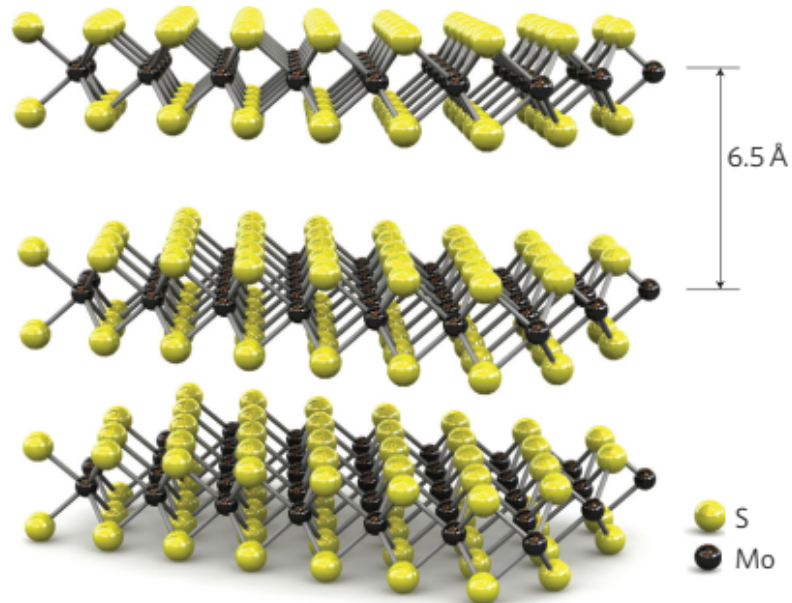


Figura 7. Imagem tridimensional da estrutura do MoS₂. A distância entre as camadas atômicas é de aproximadamente 0,62 nm (ou 6,5 Ångströms). Reproduzido da referência Radisavljevic *et al.*, 2011.

3.2 SnSe₂

Material composto por átomos de estanho (Sn) e selênio (Se) empilhados em uma estrutura cristalina hexagonal, obedecendo uma ordem de empilhamento do tipo Se-Sn-Se que segue na direção *c* da célula unitária. As ligações entre os átomos de Sn e Se são do tipo ligação covalente e, semelhantemente ao que ocorre nos demais materiais bidimensionais, as finas camadas atômicas interagem entre si por meio das fracas interações de van der Waals (Schlaf *et al.*, 1997; Zhao, M. *et al.*, 2016). O distanciamento teórico entre as camadas do SnSe₂ é de 0,62 nm (figura 8).

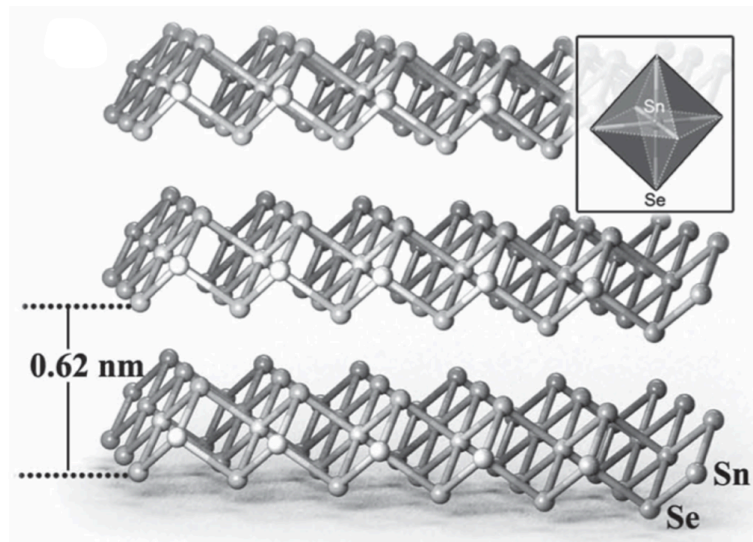


Figura 8. Estrutura cristalina do SnSe₂, mostrando a diferença entre as camadas atômicas de 0,62 nm. Adaptado e reproduzido das referências Kumar *et al.*, 2021 e Yu *et al.*, 2016.

O SnSe₂ é uma das duas formas cristalinas possíveis da combinação entre átomos de estanho e selênio. A outra forma possível é o seleneto de estanho (SnSe) que se diferencia do SnSe₂ pelo número de oxidação do estanho, que no SnSe₂ é de +4 e no SnSe é de +2, e pelo tipo de semicondutor que é classificado. Enquanto o SnSe₂ é dito um semicondutor do tipo-n, o SnSe é dito semicondutor do tipo-p. Isso significa dizer que o SnSe₂ é um semicondutor dopado com átomos doadores de elétrons, enquanto o SnSe é um semicondutor dopado com átomos receptores de elétrons. Além dessas duas formas cristalográficas, encontra-se na literatura ainda outra forma cristalina: a Sn₂Se₃. Contudo, os estudos indicam que essa seja uma forma originada pela superposição das outras duas mencionadas (Kumar *et al.*, 2021; Saritha, Reddy e Reddy, 2016).

Da mesma forma como ocorre em outros materiais 2D, quando o disseleneto de estanho passa da sua forma bulk para a sua forma de poucas camadas atômicas, há uma variação observada no seu *gap* eletrônico de cerca de 1,04 eV (bulk) até 1,84 eV (monocamada). Essa informação é particularmente interessante, pois sugere a necessidade de investigar as propriedades desse material quando diminuído à escala de poucas camadas atômicas. Em diversos casos envolvendo outros materiais de van der Waals, a obtenção de estruturas com poucas camadas atômicas resulta em melhorias/mudanças significativas nas propriedades de transporte eletrônico, condutividade térmica e propriedades ópticas. Dominar esse conhecimento é, portanto, vantajoso para o desenvolvimento de dispositivos baseados em disseleneto de estanho, que apresentam desempenho e eficiência aprimorados (Kumar *et al.*, 2021).

Outro ponto favorável para o estudo do disseleneto de estanho é que é constituído por elementos químicos abundantes da terra e que não causam impactos ambientais significativos por causa da sua exploração. Isso o torna particularmente desejável para o desenvolvimento de novas tecnologias e aplicações em escala industrial (Saritha, Reddy e Reddy, 2016).

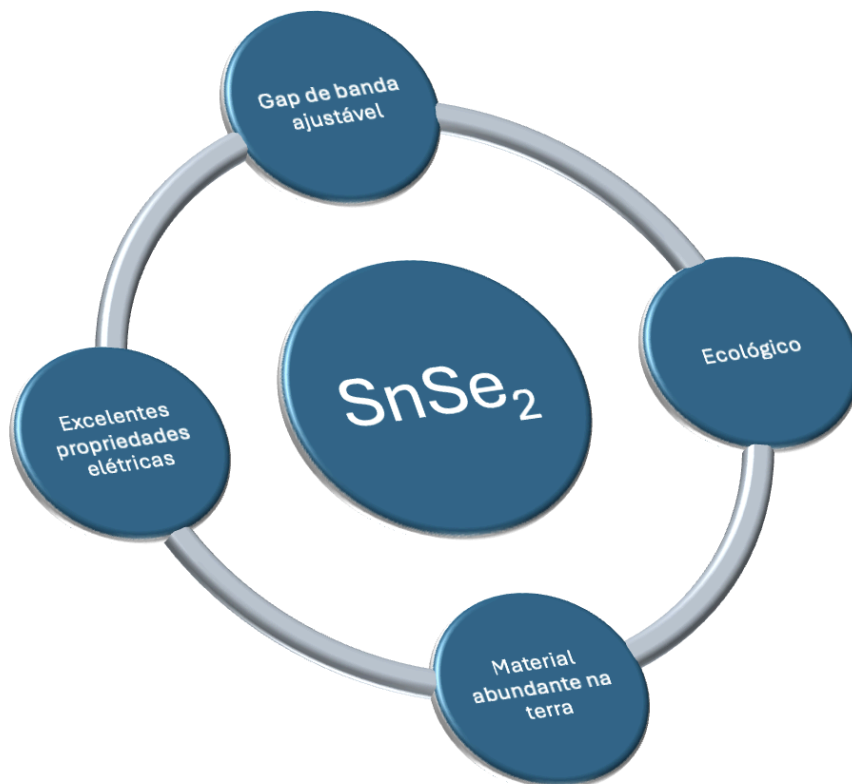


Figura 9. Características vantajosas do disseleneto de estanho.

Tratando-se especificamente das propriedades físicas vantajosas do SnSe_2 , sabe-se que possui: alta afinidade eletrônica ($\approx 5,2$ eV); que é favorável à realização de contato ôhmico para fabricação dispositivos eletrônicos (Zhao, M. *et al.*, 2016); alto ponto de ebulição (em torno de 675°C) (Saritha, Reddy e Reddy, 2016); alta mobilidade eletrônica ($462,6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) e baixa condutividade térmica ($3,82 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) na temperatura de 300 K (D'olimpio *et al.*, 2022).

Por causa das suas vantajosas propriedades, o disseleneto de estanho possui vasta capacidade de aplicação em diferentes áreas, incluindo supercondutividade, fotodeteção, fotocatalise, termoelectricidade, células solares e memória resistiva (ReRAM) (Kumar *et al.*, 2021; Yu *et al.*, 2016). Apesar disso, é sabido que essas propriedades optoeletrônicas e físicas do SnSe_2 , semelhantemente ao que ocorre com outros materiais de van der waals, dependem de fatores tais como as condições de crescimento e obtenção das nanoestruturas ou cristais de

SnSe₂, tamanho, morfologia, pureza de fase, técnicas de obtenção e crescimento do material, entre outros fatores (Kumar *et al.*, 2021). Portanto, esse é um campo a ser explorado para esse material e nesse trabalho é apresentado uma forma de obtenção de filmes finos de SnSe₂, por abrasão mecânica desenvolvida pelo nosso grupo de pesquisa..

Até o presente momento em que esse trabalho está sendo realizado, pouco foi explorado sobre formas de obtenção de filmes finos de SnSe₂ por meio de esfoliação mecânica. Encontra-se na literatura, todavia, trabalhos que exploraram a obtenção de filmes finos por meio de evaporação térmica, evaporação reativa, eletrodeposição, deposição por banho químico, método de co-redução hidrotermal, deposição química em fase vapor, epitaxia de laser molecular e pirólise a laser (Saritha, Reddy e Reddy, 2016).

3.3 Rotas de obtenção de nanoestruturas de SnSe₂

Assim como os demais materiais de van der Waals, as principais técnicas encontradas na literatura utilizadas para a obtenção de nanoestruturas de SnSe₂ podem ser divididas em dois grandes grupos: técnicas *bottom-up* e técnicas *top-down*. Em geral, as técnicas *bottom-up*, principalmente tratando de CVD, apresentam maiores probabilidades de obtenção de um material com maiores dimensões. Todavia, por se tratar de uma técnica em que são utilizados reagentes químicos estes, por sua vez, demandam um controle preciso do seu fluxo que é realizado por meio de válvulas. Além disso, CVD é um processo que envolve, em geral, altas temperaturas e o controle desse regime é um dos gargalos do processo. Por outro lado, as técnicas *top-down* são em geral de baixa complexidade, mas possuem a limitação sobre os aspectos de controle e reprodutibilidade dos parâmetros de obtenção do material de interesse. Demanda-se dessa forma, o desenvolvimento de técnicas em que se possua o controle sobre esses parâmetros. A seguir, alguns trabalhos encontrados na literatura e as técnicas de deposição utilizadas para a obtenção de filmes finos de SnSe₂.

No trabalho de Amalraj, Jayachandran e Sanjeeviraja, (2004) filmes finos de SnSe₂ foram obtidos a partir da técnica de Pirólise em Spray que apesar de ser uma técnica capaz de produzir materiais com boa uniformidade, apresenta custos elevados dos equipamentos utilizados. O método utilizado por (Amalraj, Jayachandran e Sanjeeviraja, 2004) consistiu em pulverizar uma solução de tetracloreto de estanho e selênio sobre um substrato aquecido, onde os reagentes reagem em uma decomposição para a formação do filme fino de SnSe₂ desejado. Utilizando esta mesma técnica, Martínez-Escobar *et al.* (2013) obteve filmes finos de SnSe₂, porém, utilizando diferentes reagentes. Neste trabalho em específico, foram utilizados dois

fluxos de pulverização diferentes e constatado que isso influencia na composição dos filmes finos. Com um menor fluxo, os filmes obtidos eram compostos predominantemente de SnSe₂, mas com o aumento do fluxo, os filmes consistiam em uma mistura de SnSe₂ e SnSe.

Por meio de uma evaporação reativa, (Urmila, Asokan e Pradeep, 2015) mostraram que filmes finos de SnSe₂ podem ser obtidos. A técnica consiste na evaporação de estanho e selênio de alta pureza, em um ambiente de baixa pressão, em uma temperatura específica de 523 K, para favorecer que os elementos reajam e formem o composto desejado. A reação se desenvolveu em um substrato de vidro. Essa técnica consegue gerar materiais com alta pureza do material, todavia, por ter uma taxa de deposição lenta, apresenta uma baixa taxa de produção.

Nanopartículas de SnSe₂ foram sintetizadas por meio da técnica de moagem de bolas utilizando como reagentes precursores pós de estanho e de selênio (Achimovičová *et al.*, 2011). A reação entre os reagentes ocorreu segundo a seguinte reação:



Esse processo consiste em usar a força mecânica da moagem de bolas para induzir reações químicas de interesse promovendo não só a mistura dos reagentes, como também fornecendo a energia necessária para o desencadeamento das reações. Para a obtenção das nanopartículas de SnSe₂, foram necessários 100 minutos de moagem (Achimovičová *et al.*, 2011). Na técnica de moagem, o custo relativo para a produção de materiais 2D é baixa, porém, é uma técnica que apresenta um risco associado à introdução de defeitos devido ao seu mecanismo de funcionamento.

Nanofolhas de SnSe₂ foram fabricadas por meio de síntese solvotérmica (Peng e Huang, 2007). Este é um método baseado no uso de soluções químicas para a produção de nanofolhas bidimensionais de SnSe₂, utilizando etilenoglicol como solvente. Como reagentes precursores foram utilizados cloreto de estanho hidratado e selenito de sódio hidratado. O parâmetro do tempo de síntese do material foi determinante para a configuração da morfologia do material obtido. Por ser uma técnica que envolve reações químicas, é uma técnica que exige condições severas de altas pressões e temperaturas. Mas, por outro lado, é uma técnica que permite obter uma ampla variedade de materiais 2D.

3.4 Determinação do número de camadas de materiais 2D com poucas camadas atômicas

A engenharia de produção de materiais em escalas nanométricas e com poucas camadas atômicas apresenta inúmeros desafios. Para atestar a qualidade desses materiais, são realizados testes para diagnosticar desde o número de camadas atômicas do material até a qualidade de uniformidade e homogeneidade. Essas e outras características se mostram essenciais para a eficiência do material quando submetido aos mais diversos testes de aplicabilidade para a indústria. Nesse sentido, para atestar a qualidade dos materiais com poucas camadas atômicas, atualmente os cientistas contam com diversas tecnologias e instrumentos que são capazes de demonstrar a qualidade e eficiência desses materiais. Entretanto, é importante ressaltar que das técnicas abordadas, em alguns momentos, referem-se à espessura do material 2D, e em outros, ao número de camadas propriamente dito. Seja de uma forma ou de outra, a partir dos dados teóricos da distância entre camadas dos materiais e partindo do pressuposto que não possuem contaminantes entre suas camadas, é possível estimar o número de camadas do material.

Ao longo dos anos, diferentes técnicas de medida de espessura de materiais com poucas camadas atômicas foram surgindo. Paralelamente, à medida que a espessura dos materiais foi diminuindo, o desafio de medidas de espessuras também aumentaram e um dos materiais que se insere nesse desafio são os filmes finos. Além disso, com o crescente interesse da indústria pelos filmes finos para os diversos fins, tais como componentes elétricos e revestimentos antioxidantes e anti corrosivos, os cientistas do mundo todo voltaram suas atenções em busca de desenvolver mecanismos cada vez melhores para diagnosticar o número de camadas atômicas desses materiais, entre outras características (Mao *et al.*, 2023).

É importante destacar que a espessura dos filmes finos é uma característica crucial, pois a maioria de suas propriedades depende disso. Ao se obter um material com poucas camadas atômicas de espessura, produz-se efeitos de confinamento quântico que refletem nas propriedades térmicas, ópticas, elétricas e mecânicas do material. E, com o melhoramento desses parâmetros, é possível fabricar nanodispositivos eletrônicos e optoeletrônicos de alto desempenho. Além disso, a informação sobre a espessura de um filme fino pode ser utilizada para derivar outras propriedades, como a análise comparativa de adsorção e inchaço de filmes finos produzidos a base de polímeros e que estão suscetíveis à absorção de líquidos ou vapores (Mao *et al.*, 2023; Spirk, Palasingh e Nypelö, 2021).

As técnicas existentes de medida de espessura de filmes envolvem medidas ópticas, elétricas, monitoramento utilizando piezoelétricos, medidas de absorção e emissão de radiação mediante a interação da luz com o material medido gerando a reflectância da radiação ou mesmo a geração de fotoelétrons (Jin e Yu, 2021; Mao *et al.*, 2023). Além desses

métodos, há aqueles também baseados em análises químicas. É importante aliar à escolha da técnica de medição de espessura de filmes fatores como precisão, custo, faixa de espessura aplicável, entre outros aspectos (Almeida, de *et al.*, 2020). Outro ponto que deve ser levado em consideração é que a maioria das técnicas de medidas de espessura de filmes finos ou provocam a destruição da amostra ou demandam informações sobre as amostras que nem sempre são precisas o suficiente (Giurlani, Innocenti e Lavacchi, 2018).

3.4.1 Microscopia ótica

Tratando especificamente sobre os métodos utilizados, as imagens obtidas por meio de microscopia ótica são as mais facilmente obtidas devido à facilidade de operação de um equipamento de microscópio ótico. O operador deste equipamento fará estimativas do número de camadas de um filme fino ou de um material nanoestruturado de poucas camadas atômicas por meio da comparação intuitiva, utilizando as diferenças de cores que as imagens produzem (Jin e Yu, 2021). A técnica de Contraste de Reflexão Ótica (OCR, do inglês Optical reflection contrast), portanto, baseia-se no efeito de interferência ótica na estrutura de filmes finos. Apesar de ser uma técnica em que se consegue uma rápida caracterização, ela é uma técnica com abordagem qualitativa e é empregada para amostras que são obtidas por esfoliação por Scotch Tape. Para uma análise quantitativa da espessura de filmes finos, utiliza-se a equação mostrada na figura 10 (a). Nesta equação, R_{sub} e R_{2D} representam a reflectância do substrato e do material 2D (no substrato), respectivamente, em um dado comprimento de onda. Em alguns casos, o OCR também pode ser definido como $(R_{2D} - R_{sub}) / (R_{2D} + R_{sub})$:

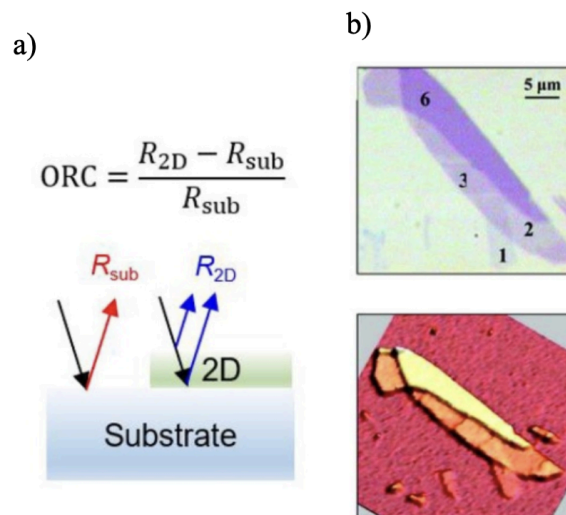


Figura 10. Em (a) é mostrada uma ilustração esquemática da definição do cálculo de OCR. Em (b) é mostrado imagem de microscopia óptica (na parte de cima) e a imagem de espalhamento de Rayleigh (na parte de baixo) de grafeno multicamada. Adaptado e reproduzido da referência Jin e Yu, 2021.

Esta técnica, portanto, consegue fazer a determinação do número de camadas de materiais 2D sem o contato físico com eles. Na figura 10 (b), por exemplo, é mostrado multicamadas de grafeno com diferentes número de camadas identificados pelo método OCR. Há, entretanto, limitações para essa técnica. Para materiais com alta absorção de luz, tais como os TMDs, a faixa de espessura aplicável é limitada a alguns nanômetros pelo motivo do sinal de reflectância se tornar muito saturado com o aumento do número de camadas.

3.4.2 Espectroscopia Elipsométrica (SE)

Outra técnica de destaque amplamente abordada na literatura é Espectroscopia Elipsométrica (ES, do inglês *Ellipsometric Spectroscopy*) ou Elipsometria óptica. Diferentemente do que ocorre na microscopia óptica, que se baseia apenas na intensidade da luz, esta técnica considera a polarização da luz para fazer as medidas de espessura e número de camadas de materiais bidimensionais. Isso torna a técnica mais adequada para destacar detalhes dos materiais, tais como constantes ópticas (índice de refração e coeficiente de extinção do material). Além disso, é uma técnica que permite as medidas de materiais bidimensionais em escala macroscópica, superando esta limitação apresentada pela microscopia óptica, por exemplo (Jin e Yu, 2021; Mao *et al.*, 2023).

As medidas se baseiam em dois parâmetros elipsiométrico, Ψ e Δ , que são, respectivamente, o raio de amplitude e a diferença de fase da luz polarizada antes e depois de

incidir sobre a amostra, mas que também é chamado de parâmetro elipsiométrico. Essas são informações que ajudam a entender sobre as propriedades do material e sobre sua espessura. Apesar de todas as vantagens, aplicar a SE tem sido desafiador devido à espessura muito fina dos materiais 2D. Ademais, é uma técnica de alto custo em que os componentes mecânicos e óticos são caros e de alta complexidade. Ainda assim, avanços já foram alcançados com a utilização dessa técnica permitindo medir com precisão materiais como o grafeno, MoS₂ e h-BN (Jin e Yu, 2021; Mao *et al.*, 2023).

3.4.3 Microscopia de Força Atômica

A literatura, no entanto, mostra que as técnicas mais utilizadas para a medida de espessura de filmes finos são aquelas que fazem a análise topográfica da amostra. Podemos citar como exemplo o perfilômetro de contato (movimento eletromecânico com uma ponta de diamante) e AFM. Essas técnicas rastreiam a superfície da amostra, movimentando mecanicamente um componente do equipamento de medida sensível à força de interação entre o instrumento e a superfície da amostra. São técnicas, portanto, que dependendo do tipo de filme e da estrutura do filme sobre o substrato, podem danificar a amostra.

Tratando especificamente da Microscopia de Força Atômica, a análise da espessura ocorre por meio da determinação da altura da superfície da amostra depositada em um substrato, obtida pela varredura da ponta de interação do equipamento com a superfície da amostra. Por meio dessa dinâmica é possível criar um perfil topográfico da amostra, onde mapeia-se áreas de até poucos micrômetros de extensão. As medidas de AFM são conhecidas pela sua precisão e pela sua capacidade de acessar informações topográficas que técnicas como a Espectroscopia Elipsiométrica não consegue acessar. Apesar disso, é uma técnica de caracterização que apresenta algumas desvantagens, tais como o potencial de danificar a amostra e o razoável tempo de medida das amostras. A fim de evitar possíveis danos à superfície da amostra analisada, todavia, é possível estabelecer um controle sobre a força de carga aplicada pela ponta de interação do AFM sobre a superfície da amostra (Jin e Yu, 2021; Terborg, Kim e Hodoroaba, 2023).

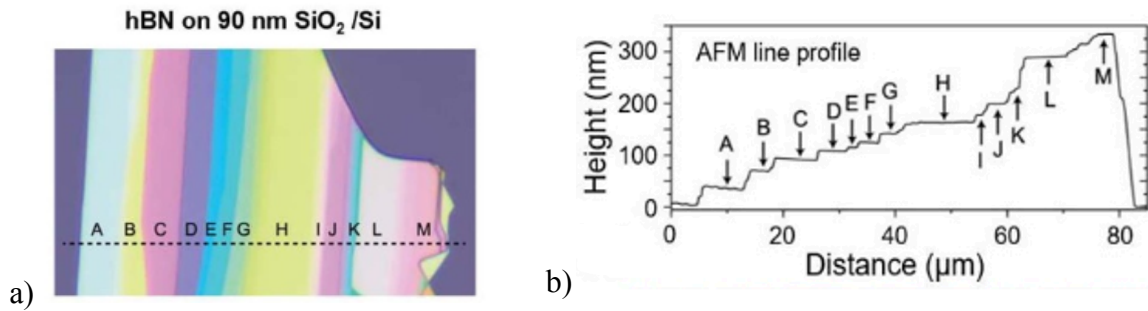


Figura 11. Em (a) uma imagem de microscopia óptica de flakes de h-BN em SiO₂/Si que possuem 90 nm de espessura. Em (b) o perfil de altura de AFM correspondente à linha tracejada em (a). Adaptado e reproduzido da referência Jin e Yu, 2021.

3.4.4 Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman é uma das técnicas de caracterização óptica mais amplamente utilizadas para a determinação da espessura de filmes finos compostos por materiais de van der Waals. Trata-se de uma técnica não destrutiva que permite obter informações sobre a composição da amostra de forma rápida. Além das propriedades físicas do material, as medidas de Espectroscopia Raman fornecem dados sobre a composição química. Com essa técnica, é possível obter informações sobre a estrutura cristalina e eletrônica, vibrações de rede, espessura de flakes, ordem de empilhamento e até mesmo sobre a tensão na rede de um material bidimensional. Mas, é importante ressaltar que a técnica é útil apenas para aqueles materiais ditos materiais de van der Waals, ou seja, compostos por camadas atômicas fracamente interligadas por interações de van der Waals, enquanto os átomos se ligam por ligações covalentes (Mao *et al.*, 2023).

Os sinais de Espectroscopia Raman podem ser divididos conceitualmente em dois diferentes grupos: sinais de alta frequência (HF, do inglês *high frequency*) e de baixa frequência (LF, do inglês *low frequency*). Pela configuração dos materiais bidimensionais, sabe-se que no plano os átomos interagem por fortes ligações covalentes. Por outro lado, verticalmente as interações se dão pelas fracas interações de van der Waals. Devido a isso, os sinais de HF no espectro Raman estão associados às vibrações no plano, tais como os modos vibracionais D, G e 2D do grafeno e os modos vibracionais E_{12g} e A_{1g} dos TMDs. Semelhantemente, associado às vibrações de rede entre as camadas atômicas estão os modos vibracionais de cisalhamento (S, do inglês *shear*) e de respiração entre camadas (LB, do

inglês *layer breathing*), que está relacionado ao acoplamento entre camadas (Jin e Yu, 2021; Mao *et al.*, 2023).

Dessa forma, sobre a ação de um laser incidente em uma amostra de material 2D, os elétrons que estão na banda de valência do material poderão ser excitados para a banda de condução e, com isso, provoca-se uma interação entre elétrons e fônons (vibrações da rede de átomos). Dessa interação ocorre a dispersão da luz incidida sobre a amostra que resulta na interpretação de sinais característicos no espectro Raman. Devido à essa dinâmica de interação existente nas medidas Raman é que há uma grande dependência entre o número de camadas de um material e o contorno, a largura das linhas e a posição dos picos no espectro Raman (Jin e Yu, 2021; Mao *et al.*, 2023). A figura 12 abaixo mostra um espectro típico de Raman para a forma bulk do MoS₂ comparada com os espectros para 1-6 camadas desse mesmo material. Tanto o modo vibracional E_{12g}, quanto o A_{1g} estão presentes em todo o espectro. Entretanto, o comportamento desses modos varia à medida que modifica o número de camadas. Observa-se que com o aumento do número de camadas de MoS₂, o pico A_{1g} se desloca para números de onda mais altos. Em contrapartida, o pico E_{12g} se desloca para números de onda mais baixos. Esse fenômeno de deslocamento em direções opostas ocorre devido à força de interação de Coulomb de longo alcance entre as camadas e reflete as mudanças estruturais causadas pelo empilhamento entre as camadas (Mao *et al.*, 2023). É com base nesse fenômeno de deslocamento dos picos em direções opostas que se torna possível estimar o número de camadas do MoS₂ e outros materiais 2D.

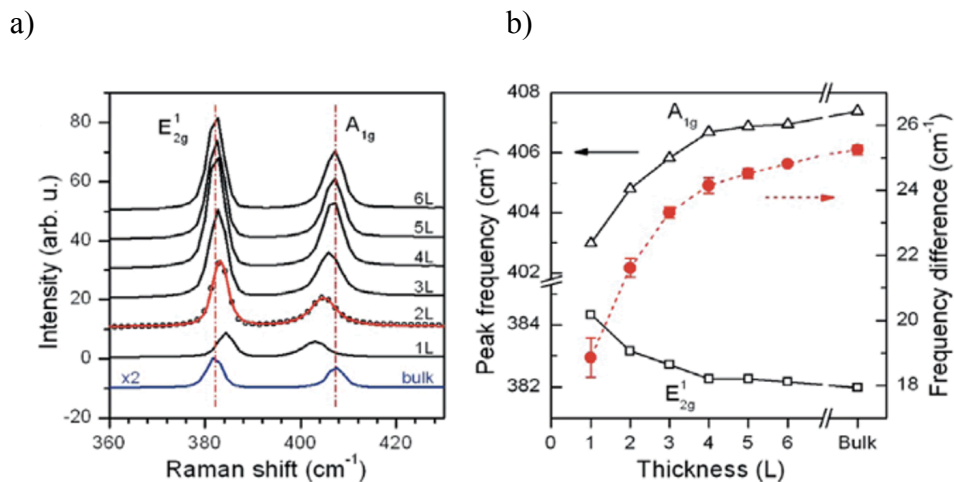


Figura 12. Em (a) os Espectros Raman mostrando o deslocamento das bandas E_{12g} e A_{1g} características do MoS₂ e (b) dependência do número de camadas e espessura do filme de MoS₂. Adaptado e reproduzido da referência Lee *et al.*, 2010.

A literatura apresenta alternativas para determinação do número de camadas de materiais bidimensionais. No trabalho de Terborg, Kim e Hodoroaba, 2023, por exemplo, foi utilizado Microanálise por Sonda Eletrônica (EPMA, do inglês *Electron probe microanalysis*) combinado com a utilização de um software de computador para determinar a composição e o número de camadas de filmes finos (Terborg, Kim e Hodoroaba, 2023). No trabalho de (Giurlani, Innocenti e Lavacchi, 2018), foi proposta uma análise da espessura de filmes finos metálicos utilizando microanálise com Raios-X associado à simulação computacional de Monte Carlo. Outro trabalho revisado foi o de (Almeida, de *et al.*, 2020) que determinou a espessura de filmes finos de polímero por meio de medidas de espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF, do inglês *Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry*). Neste trabalho, entretanto, o foco foi na utilização da Espectroscopia Raman, auxiliada por informações obtidas por AFM e por DRX.

3.4.4.1 Exemplos de determinação do número de camadas de materiais bidimensionais por Espectroscopia Raman

Como foi abordado no capítulo anterior, a utilização da Espectroscopia Raman para a determinação da espessura de materiais bidimensionais é vantajosa por ser uma técnica rápida e eficiente, apresentar alta sensibilidade, além de não ser invasiva e provocar a destruição da amostra. Outro ponto de grande relevância é que a Espectroscopia Raman pode ser combinada com outras técnicas de caracterização para suprir limitações eventualmente encontradas nas medidas. Uma combinação comum é com o AFM. Por conta de todos esses motivos, encontra-se na literatura inúmeros trabalhos voltados para a utilização dessa técnica na determinação da composição e do número de camadas de materiais bidimensionais.

No trabalho de Shivaraman *et al.*, 2009, utilizando Espectroscopia Raman, a espessura das camadas atômicas de grafeno crescido epitaxialmente em um substrato de carbetto de silício (SiC) foram determinadas. No trabalho, ficou demonstrado que não só foi possível obter informação relativa a espessura atômica do grafeno, como também o tamanho de grãos e o grau de desordem do material depositado utilizando o resultado do espectro Raman obtido. Para chegar nos resultados obtidos, os pesquisadores observaram que existe uma dependência entre a atenuação do sinal Raman do substrato e a espessura do filme de grafeno. Para estimar o número de camadas do grafeno, os pesquisadores levaram em consideração o grau de atenuação do sinal Raman à medida que as camadas de grafeno eram sobrepostas umas às outras.

Kostiuk et al., 2016 determinou a espessura de flocos de multicamadas de óxido de grafeno por meio da Espectroscopia Raman. O método utilizado pelos pesquisadores consiste na integralização total dos modos vibracionais Raman D e G do grafeno, em relação à intensidade integral do pico de fônons ópticos de segunda ordem do substrato de silício no espectro Raman. Dessa interpretação, observou-se que a normalização ofereceu valores correspondentes ao número de camadas do óxido de grafeno nos respectivos flocos. Além disso, a intensidade do sinal Raman aumentou linearmente com o número de camadas.

Já no trabalho de Liszka *et al.* (2015) a Espectroscopia Raman foi utilizada para medir a espessura de filmes finos de polímeros de polisulfona (PSU) com espessuras de 3 a 43 nanômetros. A técnica se mostrou eficiente não só para informar sobre a espessura dos filmes finos, como também para demonstrar a sua homogeneidade, variando em apenas alguns poucos nanômetros de espessura. Para os cálculos realizados, a relação encontrada se baseou no decréscimo da intensidade do sinal Raman observado para os filmes finos com diferentes espessuras. Foi possível então estabelecer uma relação gráfica que serviu como calibragem para a previsão de espessuras desconhecidas de outros filmes finos de polímeros. A técnica se mostrou útil para fazer medidas de filmes com espessuras na escala micrométrica.

Espectroscopia Raman combinada com difração de elétrons por transmissão (TED, do inglês *Transmission Electron Diffraction*) foi a técnica utilizada por (Kim *et al.*, 2016) para determinar o número de camadas atômicas e orientação de Tungstênio Ditelureto de poucas camadas. A técnica envolve a análise da dispersão Raman sob diferentes polarizações de luz incidente e dispersa. Por meio da análise do comportamento dos modos vibracionais Raman, especialmente em função da polarização da luz, foi possível obter informações valiosas sobre a estrutura do material. A determinação do número de camadas se deu, portanto, por meio da análise entre as separações entre dois picos Raman, nas posições aproximadas de 90cm^{-1} e $80\text{-}86\text{ cm}^{-1}$, que são características do Espectro Raman do Tungstênio Ditelureto. De acordo com o relatado pelo trabalho, camadas mais finas exibem um deslocamento dos picos característicos Raman mais altos do que o deslocamento dos picos referente às camadas mais espessas.

No estudo de Faraone *et al.* (2020) a espectroscopia Raman foi utilizada para medir o número de camadas do fósforo negro de forma não destrutiva. Os autores esfoliaram o fósforo negro em camadas finas e utilizaram um espectrômetro Raman com laser de excitação para obter os espectros Raman característicos. Analisaram os modos vibracionais A_{1g} , B_{2g} e A_{2g} , observando o deslocamento das posições dos picos conforme o número de camadas aumentava, devido às interações intercamadas. A intensidade dos picos mostrou uma relação

linear com o número de camadas, permitindo uma determinação precisa da espessura. Adicionalmente, ajustaram os dados para considerar os efeitos de interferência óptica do substrato, garantindo maior precisão nas medições.

Neste trabalho, a Espectroscopia Raman é a base da identificação do número de camadas dos materiais esfoliados mecanicamente. Como forma de fornecer uma análise mais abrangente referente às amostras obtidas, a Microscopia de Força Atômica e Difração de Raios-X também foram utilizadas.

4. Técnicas de caracterização de materiais 2D

Neste capítulo abordaremos as diferentes técnicas de caracterização utilizadas nos materiais de estudo deste trabalho. É importante ressaltar que apesar de existirem inúmeras outras técnicas que podem ser utilizadas para elucidação das diversas características dos materiais 2D, neste trabalho fomos restritos a caracterização por meio de Microscopia de Força Atômica, Espectroscopia Raman e Difração de Raios X. O motivo principal para isso é devido ao fato de estas serem as técnicas disponíveis em nosso laboratório e que estavam disponíveis durante o desenrolar do trabalho. Além disso, essas técnicas são as mais básicas e essenciais para elucidar as características de materiais 2D no processo de síntese e fabricação de filmes finos.

4.1 AFM

O Microscópio de Força Atômica é um dos instrumentos mais amplamente utilizados para caracterização morfológica de materiais. É considerado um instrumento de alta precisão para obtenção de imagens topográficas em escalas nanométricas e micrométricas, além de permitir medições relativas às propriedades mecânicas dos materiais (Butt, Cappella e Kappl, 2005; Zlatanova, Lindsay e Leuba, 2000).

Os principais componentes de um AFM são: cantilever, ponta, detector óptico e posicionador piezoelétrico. Os dois primeiros componentes formam uma só peça da máquina e é ela que faz a varredura da amostra por meio de modos de operação, sendo os modos mais amplamente usados o modo estático (modo de contato Figura 13 (a)) e o modo dinâmico (dividido em modo *tapping* Figura 13 (b) e modo de não contato Figura 13 (c)). Quando em modo de contato, a ponta associada ao cantilever faz contato direto com a superfície da

amostra e, à medida que ocorre a varredura da superfície, o sistema de feedback mantém constante a força de interação entre a ponta e a superfície da amostra. Essa força de interação no modo de contato é do tipo repulsiva (figura 13 (d)). No modo tapping, o cantilever sofre oscilações que ocorrem na frequência próxima a da sua frequência de ressonância. Ao mesmo tempo, ocorre a varredura da superfície da amostra. A ponta toca sutilmente a superfície da amostra e como a amplitude de oscilações é mantida constante pelo sistema de feedback, as medidas são geradas pelas modificações sofridas nessa amplitude de oscilação à medida que ocorre a varredura da superfície da amostra. Nesse modo, as forças que ainda predominam na interação entre ponta e superfície da amostra são as forças de repulsão (figura 12 (d)). No modo de não contato também opera mediante oscilações da ponta associada ao cantilever. Todavia, a região em que opera a ponta é suficientemente próxima à superfície para que predomine as forças de atração entre ponta e superfície da amostra ao invés das forças de repulsão (figura 13 (d)). Nesse caso, as forças de interação também são mantidas constante por um sistema de feedback e as medidas também ocorrem mediante as mudanças nas oscilações da ponta à medida que ocorre a varredura da superfície da amostra. Esse modo é especialmente vantajoso para amostras delicadas.

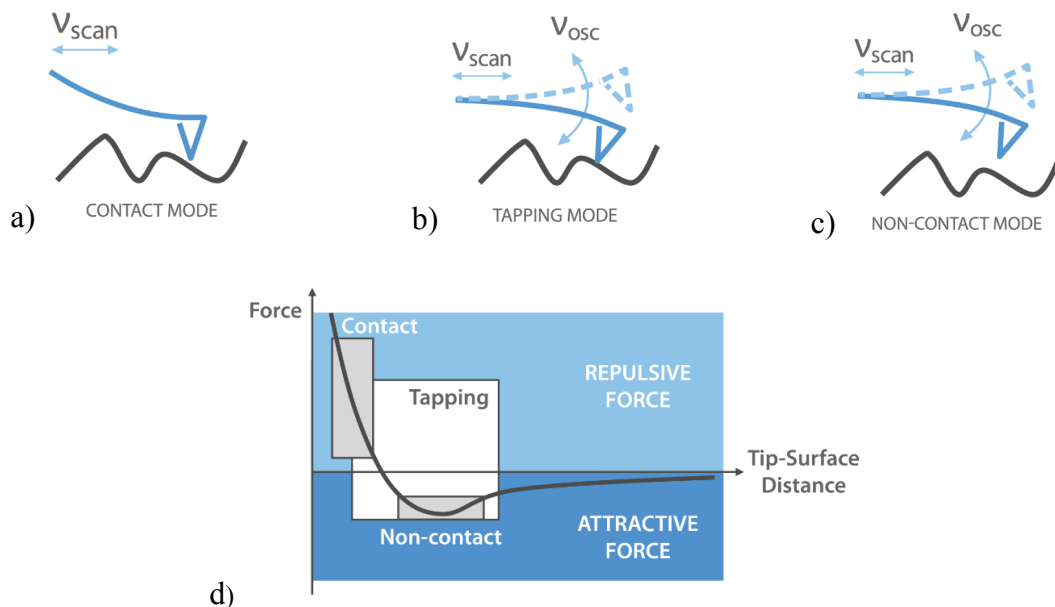


Figura 13. Modos de operação do AFM: modo contato (a), modo tapping (b) e modo de não contato (c). Em (d) é mostrado um esquema das forças que predominam na interação da ponta com a superfície da amostra para cada modo de operação mostrado anteriormente. Reproduzido da referência (NanoAndMore USA, [s.d.]).

No que diz respeito especificamente sobre o modo de detecção, há um feixe de laser que incide e é refletido pela parte traseira do cantilever. A partir dessa dinâmica, um detector de posição faz a leitura dos deslocamentos do cantilever sobre a superfície da amostra. As forças de interação entre ponta e superfície da amostra são mantidas sempre constantes por um controlador de feedback, que é essencial para a alta resolução das imagens geradas. Por fim, o escaneador piezoelétrico é o componente responsável por permitir a movimentação da amostra nas três direções (x, y, z) e permitir que seja feita a formação da imagem topográfica.

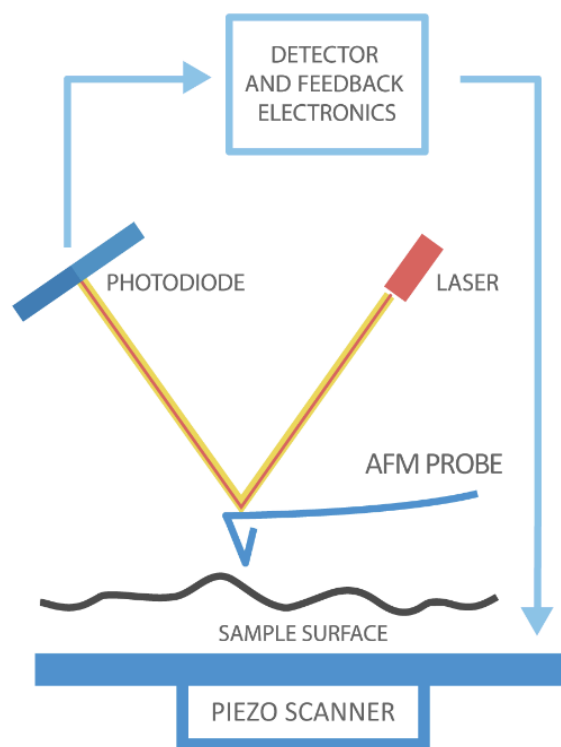


Figura 14. Ilustração esquemática do funcionamento do Microscópio de Força Atômica evidenciando os componentes do sistema de detecção do aparelho. Reproduzido da referência (NanoAndMore USA, [s.d.]).

Por seu modo, a Microscopia de Força Atômica acaba sendo uma técnica muito útil para o estudo da morfologia dos materiais 2D. Por meio dessa técnica é possível obter informações valiosas sobre a espessura das camadas atômicas do material, para, dessa forma, determinar se o filme estudado se trata de monocamadas ou multicamadas atômicas e, portanto, fazer considerações sobre a uniformidade de sua superfície. Além disso, AFM é uma técnica que também pode ser utilizada para a identificação da degradação das estruturas (Tan *et al.*, 2017).

Entretanto, é muito comum que materiais que possuem apenas uma camada atômica ou poucas camadas atômicas possuem divergências entre a espessura teórica e a espessura medida. Isso acontece porque, a nível atômico, muitos interferentes modificam os valores dessas medidas tais como impurezas na superfície ou mesmo moléculas de água confinadas nas interfaces entre as monocamadas atômicas. Por exemplo, sabe-se que para monocamadas de h-BN, a altura média é de cerca de 0,4 nm (figura 15a). Entretanto, alguns materiais sintetizados, por exemplo, pela técnica de síntese química por via úmida podem apresentar monocamadas de até 1 nm (figura 15b). Essa diferença se dá pelo fato de haver interferentes entre as monocamadas e pelos substratos sob o qual o material foi depositado (Lin e Connell, 2012). Além disso, existem aquelas divergências derivadas das limitações do equipamento de AFM utilizado. Essas limitações vêm sendo superadas ao longo do tempo com a fabricação de equipamentos cada vez mais precisos. Dessa forma, faz-se necessário combinar outras técnicas às medidas de AFM, tais como a Espectroscopia Raman.

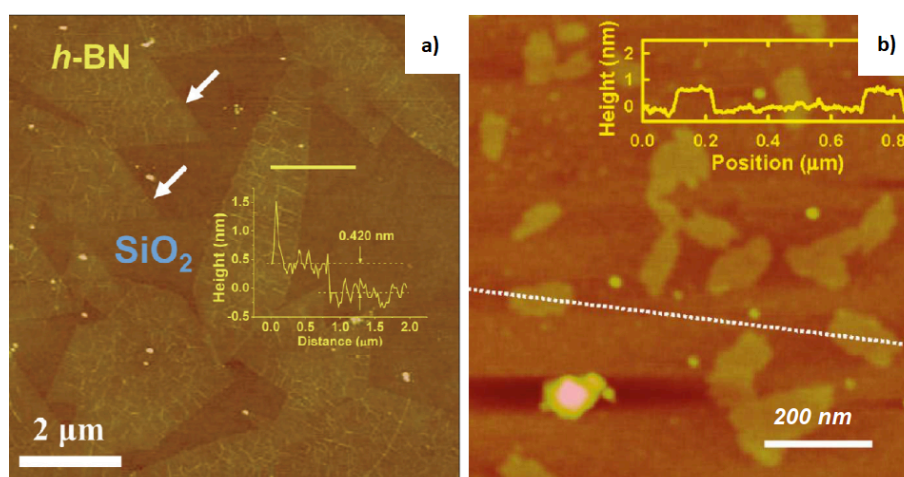


Figura 15. Imagens de AFM de monocamadas de h-BN. Em a) é mostrada a altura medida pelo AFM durante toda a linha amarela, de modo que uma altura média de 420 nm para as monocamadas foi obtida. As setas brancas indicam as fronteiras onde há o material depositado e o substrato. Em b) é mostrado como há uma variação na altura medida pelo h-BN de um material preparado por síntese química por via úmida. Em dado ponto a medida é de cerca de 1nm. Adaptado e reproduzido da referência Lin e Connell, 2012.

4.2 Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman é uma técnica que utiliza a interação de uma luz coerente com as moléculas do meio por meio do espalhamento inelástico da luz.. Ao incidir um laser (frequência inicial, ν_0 da figura 16) sobre uma amostra, que pode ser orgânica ou inorgânica,

ocorre dois tipos de espalhamento da luz: elástico (chamado de espalhamento de Rayleigh como é mostrado na figura 16) e inelástico (espalhamento Raman, dividido em Stokes e Anti-Stokes como é mostrado na figura 16). Apesar de corresponder a maior parcela do espalhamento da luz, o espalhamento elástico não contribui para as medidas de Espectroscopia Raman. Porém, a pequena parcela da luz que sofre espalhamento inelástico interage com os modos vibracionais das moléculas que compõem a amostra, levando a duas transições vibracionais possíveis: transição Stokes e transição anti-Stokes. A primeira transição se traduz na perda de energia dos fótons para a amostra, o que gera no espectro Raman um deslocamento dos sinais Raman para o vermelho (regiões de mais baixa energia). Por outro lado, a transição anti-Stokes representa um ganho de energia do fóton incidente, comparado ao fóton espalhado, o que se traduz como um deslocamento dos sinais Raman para o azul (regiões de mais alta energia) (Downes e Elfick, 2010; Schmid e Dariz, 2019).

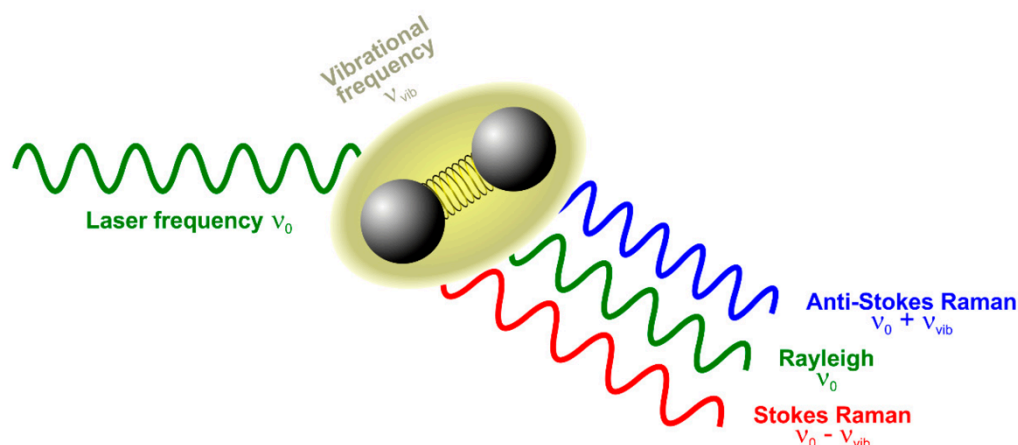


Figura 16. Ilustração esquemática do espalhamento Raman, evidenciando as transições Stokes e anti-Stokes. Reproduzido da referência Schmid e Dariz, 2019.

A instrumentação necessária para as medidas de Espectroscopia Raman envolve a utilização de lasers que geralmente estão na faixa do visível até o infravermelho, microscópio óptico para focalizar o laser sobre a amostra e capturar, eventualmente imagens, monocromador/espectrômetro que traduzirá a luz espalhada inelasticamente em espectros baseados na energia dos fótons e um detector, que registra o espectro Raman resultante. No processo de utilização dessa técnica alguns cuidados devem ser levados em consideração, como a eliminação da fluorescência de fundo das medidas, que geralmente está associado à potência e com a linha de laser utilizado, e os cuidados com contaminações (Downes e Elfick, 2010; Schmid e Dariz, 2019).

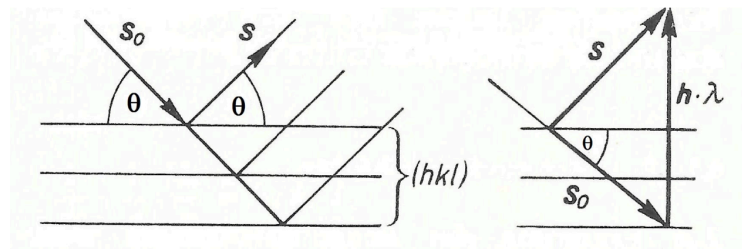
Por ser uma técnica não destrutiva, versátil e com alta resolução espacial, a Espectroscopia Raman é capaz de fornecer informações estruturais e eletrônicas sobre praticamente todos os tipos de materiais. Devido ao sucesso da técnica na identificação de estruturas a base de grafeno, a técnica vem sendo bastante utilizada para a revelação de número de camadas, orientação cristalina, efeitos de defeitos, efeitos de dopagem e acoplamento de van der Waals nas várias estruturas 2D.

4.3 Difração de raios-X

A difração de raios X (DRX) é uma técnica amplamente utilizada para analisar a estrutura dos materiais. Para entender seu funcionamento, é essencial compreender como os raios X interagem com a matéria.

Os raios X são ondas eletromagnéticas que podem interagir com os átomos de um material. Assumindo que os átomos de um material se organizam em planos paralelos, quando um feixe de raios X incide sobre o material cristalino, ele é refletido pelos átomos desses planos. Da reflexão do feixe, são geradas interferência construtivas (quando as ondas se combinam de forma a se reforçarem mutuamente, gerando picos de intensidade de difração) e destrutivas (quando as ondas se cancelam, resultando em pouca ou nenhuma intensidade de difração) (B.D. Cullity e S.R. Stock, 2014).

Para que a interferência construtiva ocorra e um pico de intensidade de difração seja registrado, é necessário satisfazer uma condição específica, descrita por uma relação geométrica conhecida como Lei de Bragg (figura 17).



$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Figura 17. Desenho esquemático para a Lei de Bragg na forma vetorial. onde d é a distância entre os planos atômicos do material; θ é o ângulo de incidência dos raios X; λ é o comprimento de onda dos raios X e n é um número inteiro, representando a ordem da difração. Adaptado e reproduzido da referência Fernando Padilha, 2022.

Essa lei afirma que para ocorrer uma interferência construtiva entre duas ondas refletidas por diferentes planos atômicos, é necessário que a diferença de caminho percorrida por uma das ondas ($2d \sin \theta$) seja igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente ($n\lambda$). A distância entre os planos atômicos (d) é um valor conhecido, e na equação da figura 17 é representado por d (ou d_{hkl} , onde h , k e l são os índices de Miller que definem a orientação dos planos atômicos). O ângulo (θ) é formado pela reflexão da onda incidente e da onda refletida. Cada material possui uma distância específica entre seus planos atômicos, e, portanto, terá um ângulo de difração característico. A dinâmica da difração de raios X depende desses fatores, resultando em um padrão de difração único para cada material (B.D. Cullity e S.R. Stock, 2014).

A instrumentação necessária para as medidas de difração de raios-X pode ser resumida em três componentes principais: a fonte geradora de raios-X (indicada por T na Figura 18), a plataforma onde a amostra é colocada (indicada por S na Figura 18) e o detector (indicado por C na Figura 18).

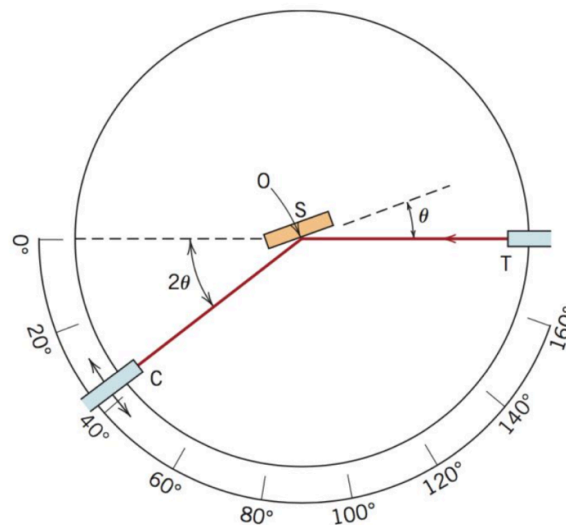


Figura 18. Desenho esquemático de um difratômetro de raios X. Componentes são explicados no corpo do texto. Reproduzido da referência Fernando Padilha, 2022.

As medidas são realizadas variando-se o ângulo θ , que é o ângulo entre o feixe incidente de raios-X e a superfície da amostra. À medida que esse ângulo varia, diferentes ângulos 2θ são gerados. O ângulo 2θ é o ângulo de difração resultante da interação dos raios-X com os planos atômicos da amostra.

O detector, também chamado de contador, mede a intensidade dos raios-X difratados. Ele pode se mover ao longo do eixo "O", permitindo identificar os ângulos que produzem difrações resultantes de interações construtivas entre as ondas refletidas pelos planos da amostra. Este movimento é essencial para mapear os picos de difração, correspondendo às condições de Bragg satisfeitas para os diferentes planos cristalinos da amostra.

METODOLOGIA

Síntese de monocamadas de h-BN

As amostras de h-BN estudadas nesta pesquisa foram crescidas por CVD no Optoelectronics Research Center, University of Southampton, Southampton, Inglaterra. Para o crescimento dessas amostras, foram utilizadas três combinações de diferentes:

- filme fino de SiO₂ em substrato de silício (SiO₂/Si);
- filme fino de cobre em um filme fino de SiO₂ sobre o substrato de silício (Cu/SiO₂/Si);
- filme fino de platina sobre substrato de safira (Pt/c-safira).

Caracterização das monocamadas de h-BN

A caracterização topográfica das monocamadas de h-BN se deu por meio de medidas de AFM, utilizando um equipamento da NanoSurf, modelo FlexAFM. Para essas medidas foi utilizada uma ponteira Micro Cantilever Tap 150AI-G, que opera em uma frequência de ressonância de 150kHz e tem uma constante de força elástica de 5N/m. As imagens produzidas foram tratadas e ajustadas por meio de software Gwyddion.



Figura 19. AFM utilizado para caracterização topográfica dos materiais trabalhados nessa pesquisa. Equipamento da NanoSurf, modelo FlexAFM.

Após a caracterização topográfica, medidas de Espectroscopia Raman foram realizadas utilizando um espectrômetro LabRAM HR Evolution com microscópio confocal Raman acoplado a uma CCD (CHarge Coupled Device) resfriado por efeito Peltier. Foi

utilizado um laser de diodo semiconductor ($\lambda = 532 \text{ nm}$) com potência de saída de 10% mW e uma grade de 1800 linhas/mm. A objetiva usada foi de x50 (NIR-LWD) e número de abertura (N.A.) 0,55. O tempo de aquisição foi de 40 segundos e de acumulação 60 segundos.

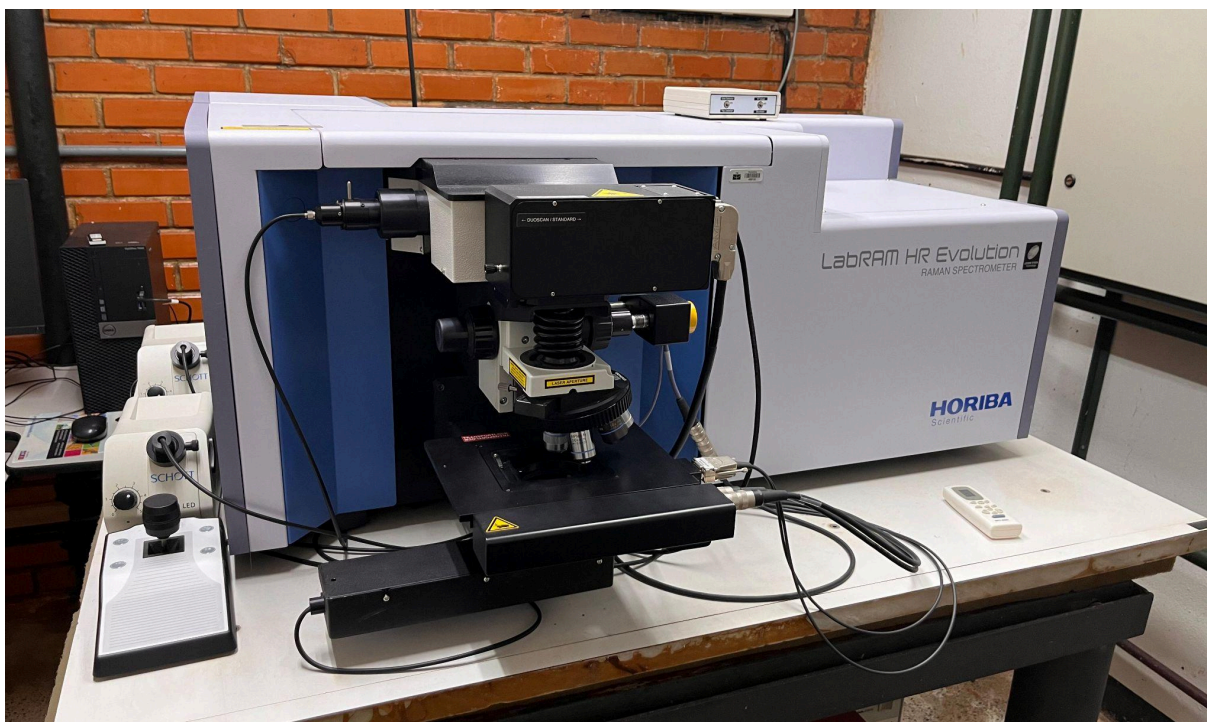


Figura 20. Espectrômetro Raman utilizado para a caracterização das amostras deste trabalho.

Caracterização dos filmes finos

A caracterização dos filmes finos por AFM ocorreu utilizando os mesmo parâmetros descritos anteriormente para a caracterização das monocamadas de h-BN. Para as medidas de Espectroscopia Raman, todavia, a linha de laser utilizada foi a de 633 nm, sendo o tempo de aquisição de 5 segundos e de acumulação 5 segundos, com grade de 1800 mm/linhas. Para a obtenção das informações estruturais da amostra foi utilizado o mesmo DRX também utilizado anteriormente, mantendo-se as configurações de operação do equipamento.

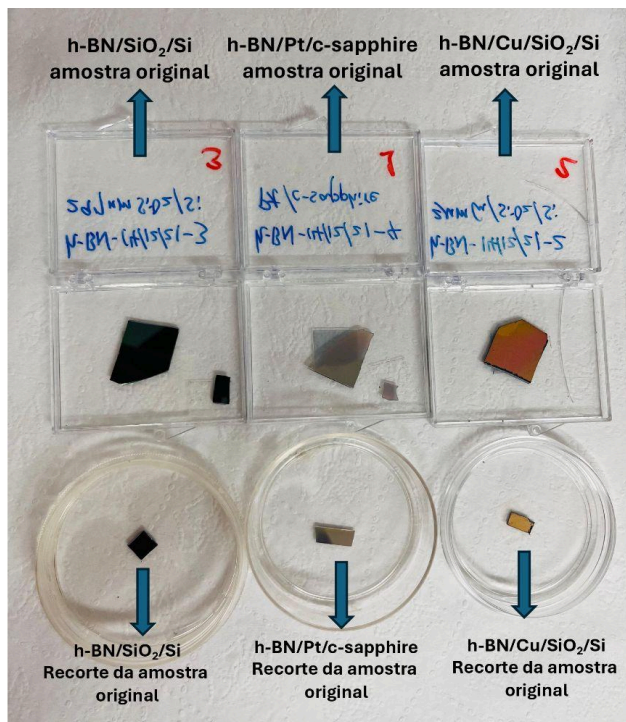
Determinação do número de camadas dos filmes finos

Para estimar o número de camadas dos filmes finos, foi realizada a interpretação gráfica e quantitativa das informações obtidas por meio do espectro Raman das amostras de MoS_2 e SnSe_2 . A linha interpretativa adotada segue as sugestões de artigos encontrados na literatura associada ao tema do trabalho.

Irradiação das amostras de h-BN

Em Brasília, no laboratório LabLINS (Laboratório de Interfaces e Nanodispositivos Semicondutores), as amostras de h-BN foram preparadas para serem irradiadas. Para isso, a partir da amostra original, utilizando um instrumento de corte específico para vidros, separou-se 4 amostras de cada uma das amostras originais de h-BN/SiO₂/Si, h-BN/Cu/SiSO₂ e h-BN/Pt/c-safira, conforme é exemplificado na figura 21 (a). Finalmente, elas foram levadas até o departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). A figura 21 (b) mostra o equipamento que foi utilizado, o Irradiador Co-60 Novo (Gammacell 220 Excel) do laboratório GamaLab. As amostras então foram irradiadas com doses de 250, 500, 1000 e 2000 Grays a uma taxa de 1,180 Gys/hora e, após isso, devolvidas para o laboratório LINS para novo processo de caracterização.

a)



b)



Figura 21. Em (a) é mostrado as amostras de h-BN/SiO₂/Si, h-BN/Pt/c-safira e h-BN/Cu/SiO₂/Si originais e exemplos do recorte que foi feito das amostras originais para que fosse irradiados no Irradiador Co-600 Novo (Gammacel 220 Excel) mostrado em (b).

Caracterização por DRX

Para as medidas de difração de raios X foi utilizado um DRX Empyrean da PANalytical, com tubo de cobre, tensão de 40kV e corrente 45mA, sensor PIXcel 3D em uma configuração de medida $\theta-2\theta$. Foi usado um arranjo óptico geométrico de Bragg-Brentano.



Figura 22. DRX utilizado para a caracterização das amostras estudadas neste trabalho.

Cálculos teóricos utilizando DFT

Em um trabalho de colaboração com o João Paulo Araújo Souza foi utilizada a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para estudar as principais propriedades e a interação do h-BN com oxigênio (O) e do h-BN com uma vacância de um átomo de boro (B). Todos os cálculos DFT foram realizados utilizando o pacote Gaussian 16. A otimização para obter a geometria de energia mais baixa foi realizada utilizando o funcional ω B97XD (Chai e Head-Gordon, 2008) (que é capaz de capturar interações de curto e longo alcance) juntamente com o conjunto de bases 6-31G(d,p) (Zhao, W. *et al.*, 2016; Zheng, Brédas e Coropceanu, 2016). Para calcular a energia livre de Gibbs, analisamos os modos vibracionais do h-BN, do h-BN com uma vacância de boro, e do oxigênio isoladamente. Posteriormente, realizamos a mesma

análise com o h-BN com uma vacância de boro e com a interação do h-BN com oxigênio. A análise vibracional foi calculada usando o nível de teoria DFT/ ω B97XD/6-31G(d,p).

Deposição de filmes finos de MoS_2 e SnSe_2

A partir de cristais de MoS_2 e SnSe_2 , filmes finos foram obtidos por meio de esfoliação por abrasão mecânica. Para tanto, utilizou-se um aparato experimental inédito e desenvolvido pelos pesquisadores do laboratório de interfaces e nanodispositivos semicondutores (LabINS) e que é detalhado na figura 23 (a) e (b). Esse simples processo é baseado no uso de uma ponta macia que, em geral, utiliza-se uma ponta metálica revestida por um polímero macio. Para o processo de deposição, pequenos pedaços do cristal são aderidos à extremidade da ponta macia e, então, é friccionado contra o substrato que se quer depositar o material 2D. Para isso utiliza-se um equipamento automático desenvolvido pelo grupo de pesquisa (figura 23).

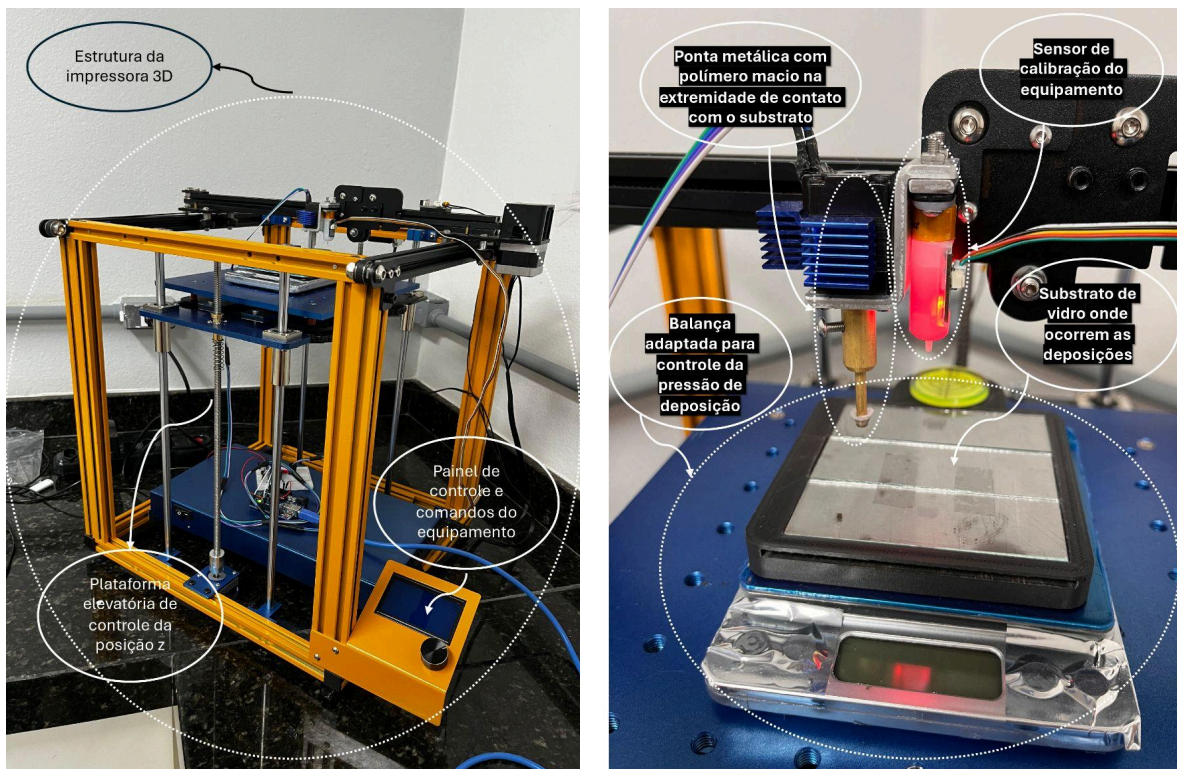


Figura 23. Equipamento utilizado para a deposição dos filmes finos que consiste em uma adaptação de impressora 3D.

A figura 23 mostra o equipamento utilizado. A estrutura principal do equipamento é a mesma utilizada por uma impressora 3D (figura 23 (a)). A estrutura do equipamento conta

com uma plataforma elevatória que possui um controle de elevação na posição z. Faz parte da estrutura principal o painel de controle que é onde encontra-se a interface onde o operador do equipamento faz a calibragem do equipamento e onde define as configurações de deposição. Especificamente na figura 23 (b) é mostrado onde ocorrem as deposições dos filmes finos de fato. O substrato de vidro é posicionado estrategicamente sobre uma balança que foi adaptada para o controle das pressões de deposição. Além disso, a figura 23 (b) também mostra o sensor de calibração, que é utilizado no momento pré deposição, e a ponta metálica revestida em sua extremidade com um polímero macio que é o onde os cristais são aderidos para passarem pelo processo de esfoliação ao serem friccionados sobre o substrato de vidro. Essa ponta metálica realiza movimentos repetidos sob o substrato de vidro, provocando assim a deposição do material de interesse sobre esse substrato.

A quantidade de esfoliações e a área em que ocorrerão os movimentos de fricção da ponta de deposição é definido por software de computador, utilizando interfaces do programa Python. As definições realizadas no software são transmitidas para o equipamento por meio de cartão de memória e acessadas no painel de controle.

Os testes realizados com essa plataforma podem ser conduzidos variando diferentes parâmetros. Apesar disso, no presente trabalho o único parâmetro que sofreu variações foi o número de esfoliações do cristal sobre o substrato para a análise de resultados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Monocamadas de h-BN em diferentes substratos e superfícies

Análise estrutural por Espectroscopia Raman e Difração de Raios X

Com a finalidade de realizar uma análise preliminar a respeito das amostras de h-BN estudadas neste trabalho, medidas de DRX foram realizadas e os resultados são mostrados na figura 24.

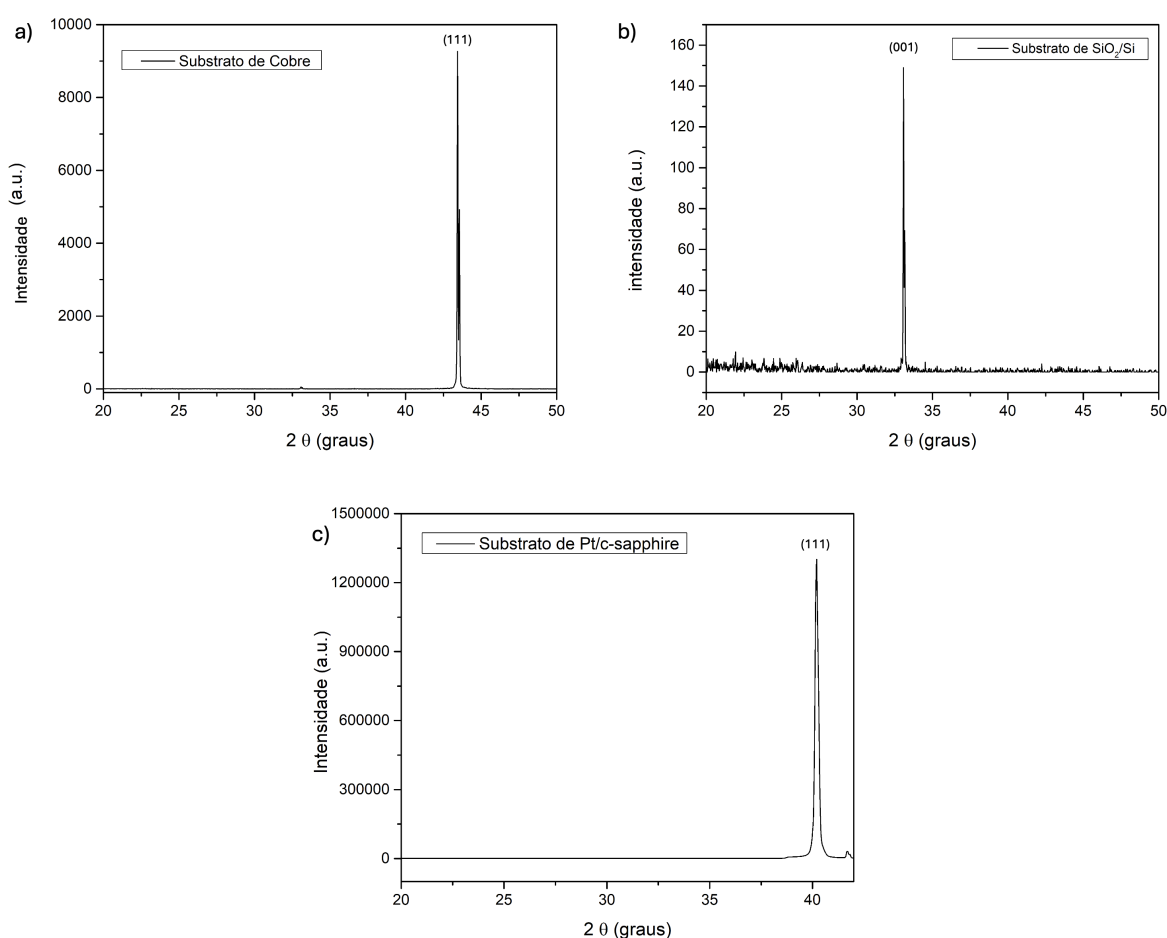


Figura 24. Difratomogramas dos substratos de (a) Cu/SiO₂/Si, mostrado o plano (111), em aproximadamente 43°, referente ao Cobre, (b) SiO₂/Si, mostrando o plano (001), em aproximadamente 33°, referente ao óxido de silício e (c) Pt/c-safira, mostrando o plano (111), em aproximadamente 40°, referente à Platina.

Como é bem conhecido, para que haja difração de raios-X em uma dada amostra, ela deve apresentar um número mínimo de planos cristalográficos. A dimensão de uma única camada atômica não gera volume suficiente para que os raios-X sejam refletidos em diferentes ângulos. Ao invés disso, os padrões de difração que podem eventualmente existir

de medidas realizadas em monocamadas devem ser originados da interação da radiação com o substrato onde a amostra está depositada. Esse foi exatamente o padrão de DRX observado para as amostras deste trabalho (figura 24). Esses resultados indicam que as amostras deste trabalho se tratam de monocamadas de h-BN. Os planos identificados nos difratogramas se referem ao filme fino depositado sobre o substrato inicial de Silício e Safira utilizados. Dessa forma, o que está indicado na figura 24 são os planos cristalinos referentes ao Cobre no caso do substrato de Cu/SiO₂/Si (plano (001), em aproximadamente 33° (Eslami *et al.*, 2014)), ao óxido de silício no caso do substrato de SiO₂/Si (plano (001), em aproximadamente 33° (Barati *et al.*, 2019)) e à Platina no caso do substrato de Pt/c-safira (plano (111), em aproximadamente 40° (Aboud, Lothman e Bagabas, 2021)).

Após a análise inicial dos substratos, medidas de espectroscopia Raman foram realizadas visando identificar as monocamadas de h-BN. Os resultados são mostrados na figura 25 e demonstram a banda característica para as monocamadas de h-BN em 1371 cm⁻¹, conforme resultados demonstrados por Lin e Connell (Lin e Connell, 2012).

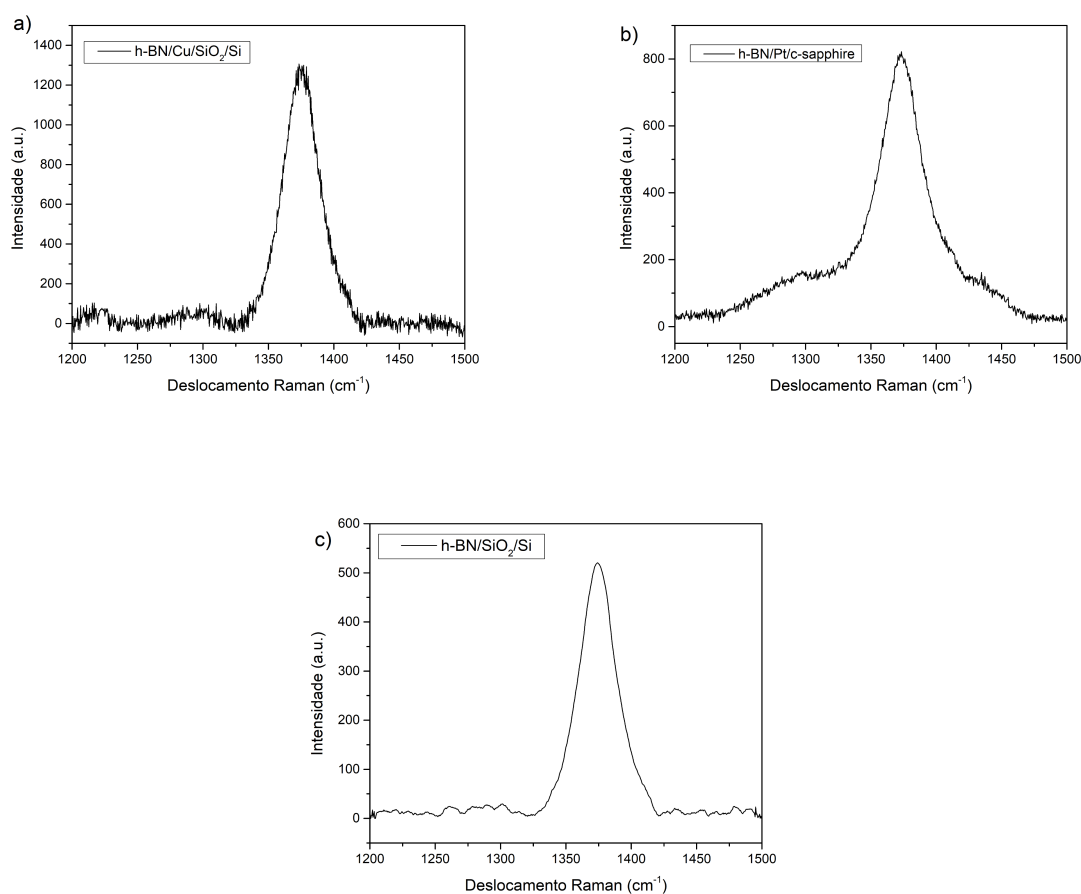


Figura 25. Espectros Raman das monocamadas depositadas em (a) Cu/SiO₂/Si , (b) Pt/c-safira e (c) SiO₂/Si .

Os resultados mostram, portanto, a presença de monocamadas h-BN em todas as amostras estudadas. Apesar disso, observou-se que o perfil do espectro do h-BN muda a depender do substrato em que está depositado. Considerando que foram mantidos os mesmos parâmetros para a realização dessas medidas, observou-se que a intensidade do sinal de h-BN foi maior no substrato de Cu/SiO₂/Si. Além disso, para o caso do substrato de Pt/c-safira, é possível observar um "ombro" associado à banda característica do h-BN, em aproximadamente 1290 cm⁻¹. Essa banda é também observada nas amostras Cu/SiO₂/Si, mas com menor intensidade.

Os resultados Raman mostram que os substratos e/ou a superfície na qual o h-BN é depositado influenciam na propriedade estrutural da monocamada. Sugere-se que a rugosidade e/ou imperfeições, por exemplo, na superfície do substrato provocam tensões na monocamada. Em materiais semicondutores convencionais sabe-se, por exemplo, que o não casamento de parâmetro de rede entre o substrato e o filme pode influenciar fortemente nas propriedades mecânicas e estruturais do filme. Dessa forma, essas tensões mecânicas podem influenciar os modos vibracionais característicos de um determinado material. Os detalhes dessas possíveis tensões de deformação serão discutidas com mais detalhes no estudo da morfologia superficial dos filmes nos quais as monocamadas foram crescidas. Diante disso, considerou-se relevante o estudo da morfologia das superfícies das amostras nos diferentes substratos por meio de medidas de Microscopia de Força Atômica.

Caracterização morfológica por AFM

Para investigar o efeito do substrato, a rugosidade e a morfologia das amostras de h-BN crescidas em diferentes substratos, SiO₂/Si, Pt/c-safira e Cu/SiO₂/Si, foram realizadas medidas de AFM. As figuras 26 e 27 mostram as imagens de AFM. É importante destacar que as medidas de AFM mostradas aqui não apresentam resolução suficientes para medir diretamente a morfologia das monocamadas. Dessa forma, embora a monocamada esteja sobre a superfície dos filmes/substratos, não é possível medir a morfologia diretamente da monocamada. Como acredita-se que as monocamadas estão contornando os grãos dos filmes sobre os quais foram crescidas, as imagens mostradas aqui, estão mostrando a morfologia das monocamadas indiretamente. Sabendo disso, uma área superficial de 20,0 μm x 20,0 μm foi analisada inicialmente. Adicionalmente, para comparar a uniformidade e as características topográficas das superfícies entre os diferentes substratos, também foram geradas imagens em 3D, conforme mostradas na figura 27.

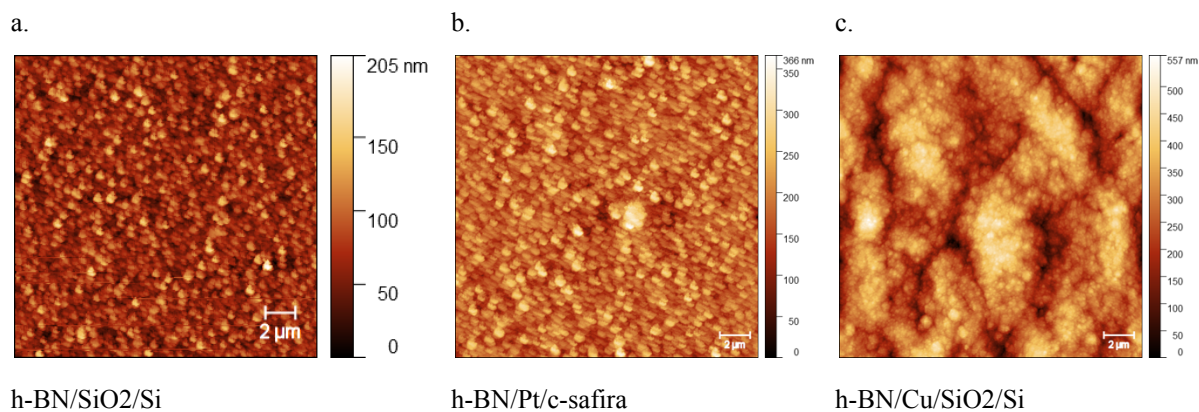


Figura 26. Imagens de AFM da superfície das três heteroestruturas (a) h-BN/SiO₂/Si, (b) h-BN/Pt/c-safira e (c) h-BN/Cu/SiO₂/Si.

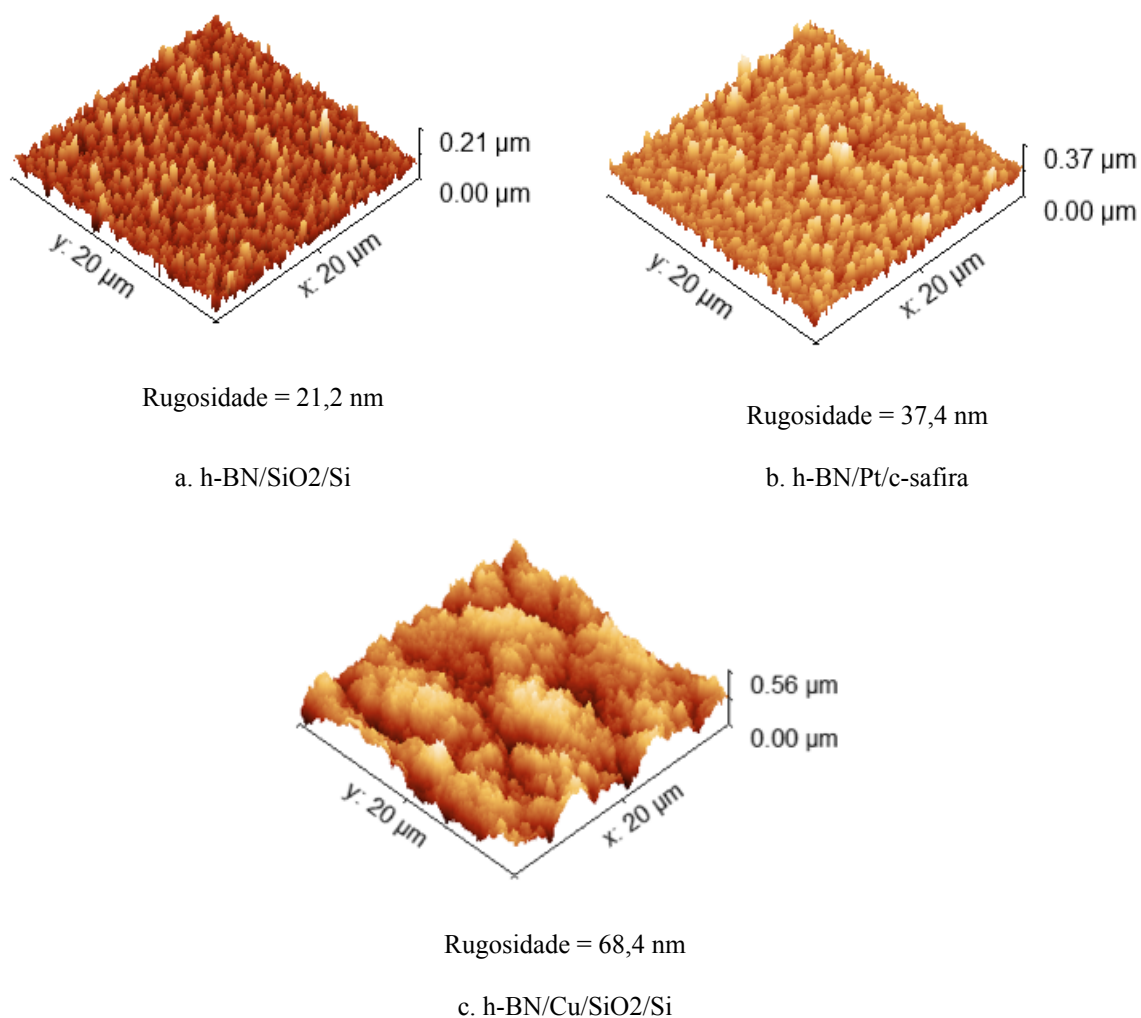


Figura 27. Imagens tridimensionais de AFM das três heteroestruturas (a) h-BN/SiO₂/Si, (b) h-BN/Pt/c-safira e (c) h-BN/Cu/SiO₂/Si, considerando a área superficial de medida de 20μm.

Observou-se, inicialmente, que considerando as três amostras de h-BN, aquelas depositadas sobre o substrato de Cu/SiSO₂/Si foram as que apresentaram maior irregularidade

superficial. Essa irregularidade observada, todavia, refere-se à irregularidade do substrato em que as amostras foram depositadas. Adicionalmente, restou à heteroestrutura de h-BN/Cu/SiO₂/Si o maior valor de rugosidade ($R_q = 68,4$ nm). Por outro lado, as superfícies das amostras com substrato de SiO₂/Si e Pt/c-safira demonstraram-se mais uniformes. A imagem 27 (c) também mostra a existência de grãos maiores e mais altos para a heteroestruturas com substrato de Cu/SiO₂/Si comparativamente às outras duas heteroestruturas. Na imagem 27 (b) evidencia-se poucos grãos espaçados com altura mais elevada, entretanto, com uma diferença de rugosidade menos acentuada do que é observado no substrato de Cu/SiSO₂/Si. O perfil da superfície das amostras também foi analisado e os resultados são mostrados na figura 28.

Finalmente, os dados de rugosidade média quadrática das amostras h-BN/SiO₂/Si, h-BN/Pt/c-Safira e h-BN/Cu/SiO₂/Si, são 21,2, 37,4 e 68,4 nm, respectivamente. Veja que com esses resultados é possível fazer uma correlação direta com os espectros Raman mostrados na figura 25. De fato, a relação sinal ruído das medidas Raman, por exemplo, tem uma relação direta com o aumento da rugosidade dos filmes. Como mencionado anteriormente, as amostras mais rugosas apresentaram uma banda Raman em torno de 1290 cm⁻¹. Devido a não homogeneidade dos filmes/substratos, atribuímos essa banda ao efeito do substrato. Uma outra hipótese é que os grãos dos filmes de Pt ou Cu podem estar se comportando como um substrato com *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS)* (Pereira *et al.*, 2016). E essa banda, localizada em 1290 cm⁻¹, pode está sendo amplificada por SERS, evidenciando uma banda Raman, provavelmente relacionada a defeitos, ainda não relatado na literatura. Veja que essa banda é praticamente inexistente na amostra de h-BN depositada sobre SiO₂.

Foi possível observar que em determinados pontos das amostras de h-BN/Cu/SiSO₂, havia “buracos”, gerando um efeito de vales e saliências, revelando que a superfície do filme de cobre é a que apresenta essa irregularidade observada. A a microscopia mostrada na figura 28 (a) mostra o que indica ser um contorno de grão sem contato de borda com outros grãos, identificado em determinado ponto da amostra e, na figura 28 (b) é possível identificar o perfil de rugosidade da superfície da amostra considerando este contorno de grão. Nota-se que há uma variação de 1,2 μm entre o ponto mais baixo e o ponto mais alto medido pelo AFM. Para as amostras dos substratos de SiO₂/Si e Pt/c-safira, todavia, essa variação é bem menor, entre 0,1 e 0,2 μm, ou seja, uma ordem de grandeza menor que indica superfícies menos rugosas.

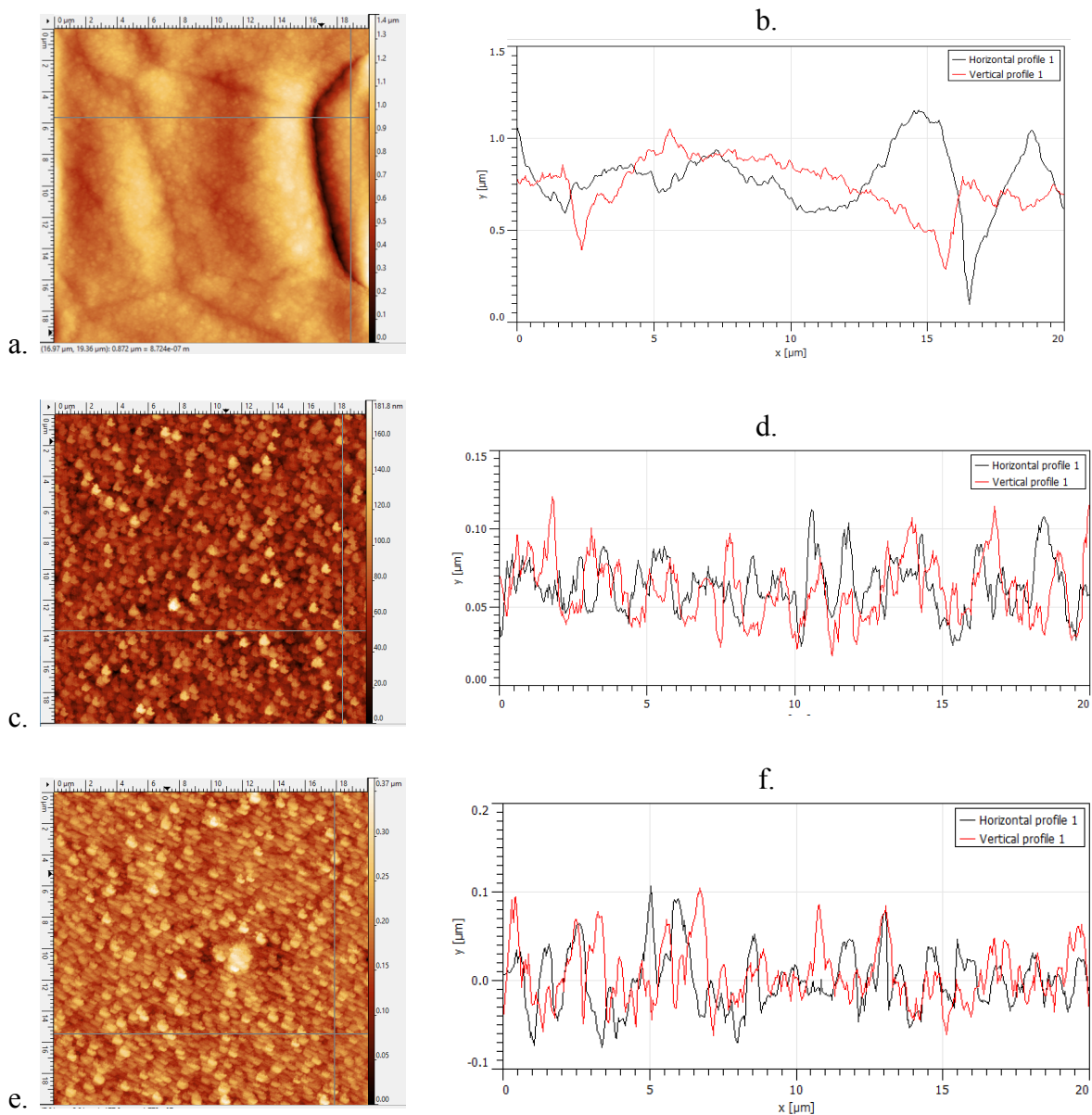


Figura 28. Imagem de AFM de um ponto da amostra de (a) h-BN/Cu/SiSO₂, (c) h-BN/SiO₂/Si e (e) h-BN/Pt/c-safira. No caso da amostra de h-BN/Cu/SiO₂/Si é mostrado um alto relevo de superfície em virtude da existência de um vale de contorno de grão na superfície da amostra. A diferença de altura na horizontal e na vertical da área superficial medida chegam a valores de 0,6μm e 1,2μm (b), respectivamente. Para o caso das outras duas amostra, todavia, essa diferença permanece entre 0,1 a 0,2 μm (d) e (f).

Análise dos efeitos da radiação gama por Espectroscopia Raman

Medidas de AFM foram realizadas para estudar o efeito da radiação gama nas amostras de h-BN depositadas em diferentes substratos. No aspecto da morfologia das amostras, não houveram diferenças visíveis comparando as amostras que receberam a maior

dose de radiação (2000 Gys) com aquelas que receberam a menor dose (250 Gys). Considerando isso, foram utilizadas as amostras que receberam a dose de radiação de 500 Gys para a obtenção das figuras 29.

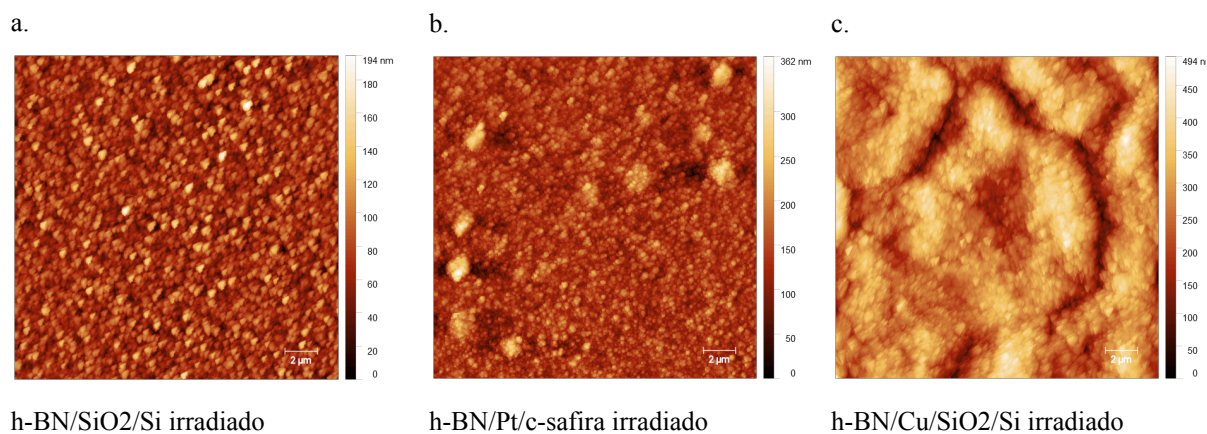


Figura 29. Imagens de AFM da superfície das três heteroestruturas (a) h-BN/SiO₂/Si, (b) h-BN/Pt/c-safira e (c) h-BN/Cu/SiO₂/Si após serem irradiadas com dose de 500 Gys.

Dos resultados mostrados na figura 29, observa-se que não houveram modificações aparentes na superfície da amostra. Apesar de esses resultados se referir a pontos distintos da superfície das amostras de h-BN nos diferentes substratos, o que é observado nas imagens da figura 29 se assemelha com o que foi observado na figura 26. Das imagens, observa-se que para o substrato de SiO₂/Si, há maior uniformidade da superfície, enquanto para o substrato de Cu/SiO₂/Si, há grãos de diferentes tamanhos, sendo que o que é mostrado na figura 29 (c) são os contornos dos grãos do substrato por baixo das monocamadas de h-BN. No caso do substrato de Pt/c-safira mostrado em 29 (b), evidencia-se uma região da amostra com grãos específicos mais aglutinados. Essa região da amostra especificamente apresentou mais desses grãos do que o que foi observado na figura 26 (b). Visualmente, portanto, não foram notadas diferenças significativas entre as amostras de h-BN antes e após serem irradiadas.

Visando esclarecer os efeitos da radiação nas amostras de h-BN, medidas de espectroscopia Raman foram conduzidas para as monocamadas de h-BN depositadas substratos de Cu/SiO₂/Si, Pt/c-safira e SiSO₂/Si. As doses de radiação gama que foram utilizadas foram 250, 500, 1000 e 2000 Grays. Apesar de o trabalho ter se concentrado no estudo de monocamadas de h-BN em três diferentes substratos, as amostras depositadas no substrato de Cu/SiO₂/Si após serem irradiadas se mostraram muito ruidosas e que dificultaram a análise dos resultados. Os resultados, todavia, estão mostrados na figura 30.

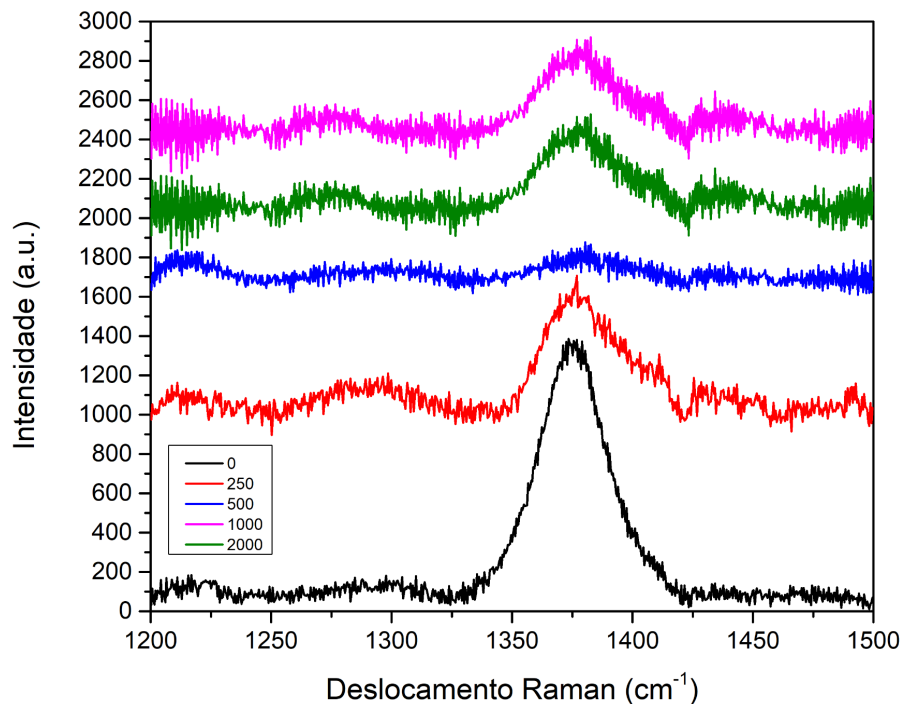


Figura 30. Espectros Raman para as amostras de h-BN/Cu/SiO₂/Si irradiadas com diferentes doses de radiação gama (250, 500, 1000 e 2000 Gys).

Os resultados mostram sinais bastante ruidosos. Como foi anteriormente abordado, sugere-se que as tensões mecânicas exercidas pela irregularidade do substrato/superfície do filme influenciam nos modos vibracionais Raman. Associado a isso, os defeitos provocados na estrutura de monocamadas de h-BN causadas pela radiação gama provocam a diminuição da intensidade do modo vibracional Raman E_{2g} do h-BN. Como consequência desses efeitos, o espectro gerado dificulta a análise dos outros possíveis modos vibracionais existentes. Além disso, para a amostra irradiada com 500 Gys (linha azul da figura 30), o modo E_{2g} se apresentou com intensidade baixa, praticamente dentro do ruído da medida. Para doses de 1000 e 2000 Gys, todavia, a intensidade é relativamente maior, porém o sinal se apresenta mais ruidoso.

Os resultados para as amostras de h-BN/Pt/c-safira são mostrados na figura 31. Para o caso dessas amostras, as posições dos picos foram deconvoluídas utilizando função Pearson7. O mesmo é reproduzido para as amostras de h-BN/SiO₂/Si (figura 32).

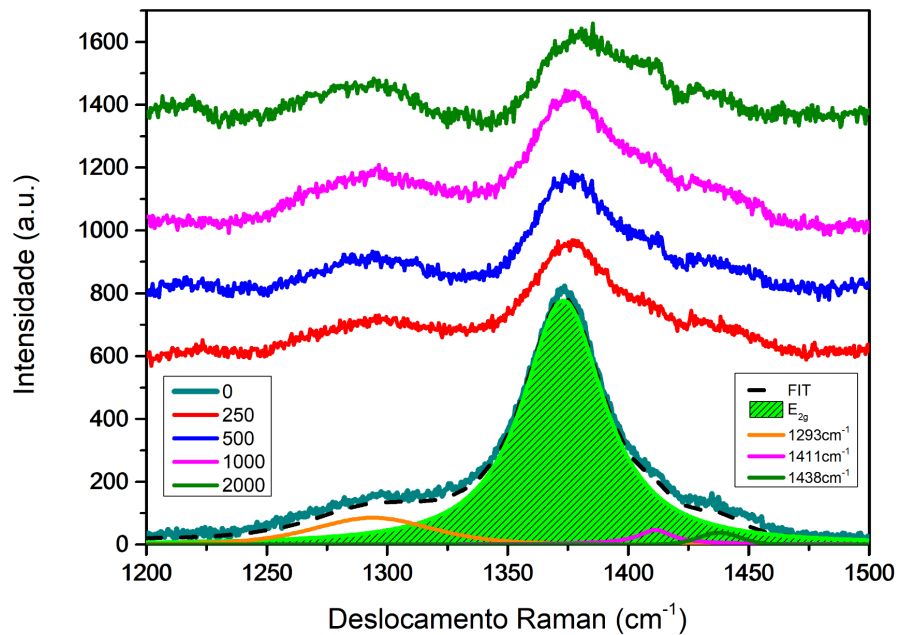


Figura 31. Espectros Raman para as diferentes amostras de h-BN/Pt/c-safira irradiadas com diferentes doses de radiação gama (250, 500, 1000 e 2000 Gys).

Os resultados mostrados na figura 31 indicam a banda E_{1g} característica de monocamadas de h-BN na posição aproximada de 1371 cm^{-1} nas amostras irradiadas. Nas estruturas de h-BN/Pt/c-safira ocorre o aparecimento de bandas em em 1293, 1411 e 1428 cm^{-1} . Ao observar o perfil do espectro apresentado na figura 24 (b), todavia, nota-se que nessas mesmas regiões do espectro, já existiam pontos de indicação de bandas não identificadas. Ao serem irradiadas, os espectros das amostras de h-BN/Pt/c-safira tiveram a intensidade da banda E_{1g} do h-BN diminuídas e, especialmente a banda em 1293 cm^{-1} , se tornou mais aparente no espectro. Esse efeito pode ter origem justamente na diminuição da intensidade da banda E_{1g} do h-BN. Um comportamento parecido a esse é observado no espectro Raman obtido por simulação de DFT e que é mostrado na figura 33.

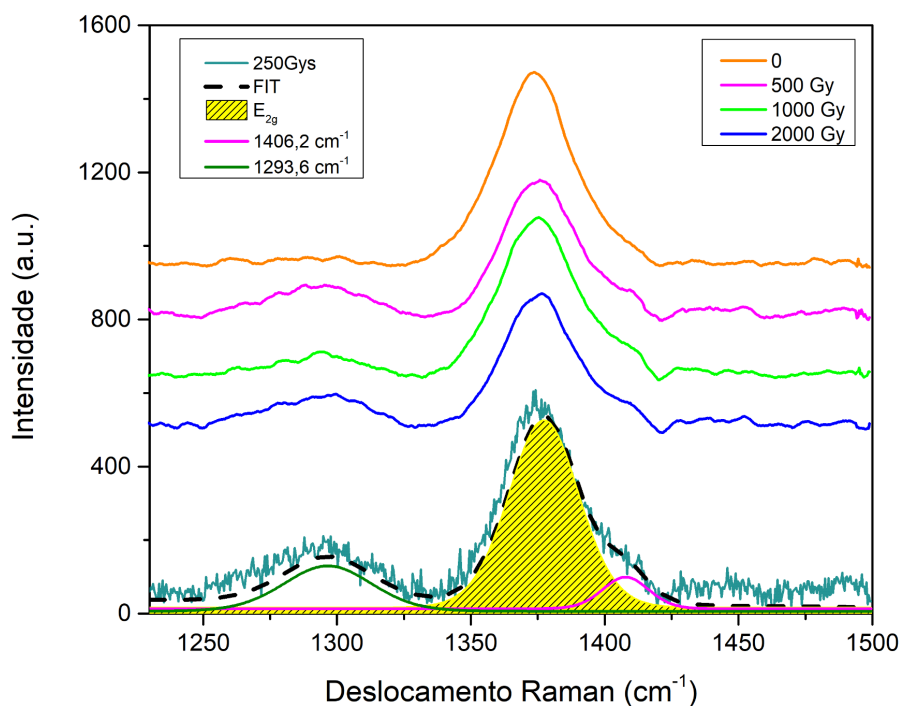


Figura 32. Espectros Raman para as diferentes amostras de h-BN/SiO₂/Si irradiadas com diferentes doses de radiação gama.

A figura 32 mostra os resultados obtidos para as amostras de h-BN/SiO₂/Si. Para esse caso, ocorreu o aparecimento de uma banda em em 1293 cm⁻¹ e em 1406 cm⁻¹ quando comparado ao observado na figura 24 (a) onde é mostrado o espectro Raman da amostra não irradiada. Esse resultado sugere que a introdução de defeitos na estrutura provocados pela radiação gama aumenta a intensidade dessas bandas. Especialmente para a banda em 1293 cm⁻¹, o resultado concorda com o que foi observado nas estruturas de h-BN/Pt/c-safira. Essa banda, todavia, não era identificada na amostra não irradiada. A explicação para essa observação pode estar relacionada com a rugosidade do material, abordado na seção de análise estrutural desse trabalho. No caso do material não irradiado, as tensões da superfície pelo revestimento do material não geraram efeitos suficientes para serem sensíveis à medida de Raman. Porém, com a introdução de defeitos, o efeito dessas tensões nas monocamadas foram intensificados de modo que foram detectados pelas novas medidas Raman nas amostras irradiadas.

Resultados na literatura sugerem que a banda em 1293 cm⁻¹ está relacionada com o aparecimento de uma fase cúbica do h-BN, quando nanopartículas de h-BN são irradiadas

Khan *et al.*, 2019. Porém, não há elementos suficientes para discutir neste trabalho sobre a efetividade da radiação gama em produzir transição de fases nas estruturas. Ademais, comparadas às estruturas cristalinas de h-BN que são planares, a forma cúbica é volumosa, o que torna essa transição de fase uma possibilidade remota.

Assumindo a existência de defeitos gerados pela irradiação das amostras, realizou-se cálculos teóricos para serem comparados com os dados experimentais. Os cálculos foram realizados utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com o objetivo de estudar as principais propriedades e a interação do h-BN com oxigênio (O) e do h-BN com uma vacância de um átomo de boro (B), de acordo como é mostrado na ilustração da figura 30. A escolha pelo átomo de oxigênio se deu pelo fato de que com a geração de defeitos, há a maior probabilidade de remoção de átomos de Boro. Para que fosse determinado o átomo de Boro como sendo o átomo mais provável de ser arrancado da estrutura de h-BN, foi feita uma análise por meio do coeficiente de atenuação de massa (μ). Esse coeficiente tem sido utilizado por trabalhos na literatura para ajudar na compreensão dos defeitos de estruturas que são irradiadas com radiação ionizante (Alhassni *et al.*, 2023). O coeficiente de atenuação mede a probabilidade de um fóton ser absorvido ou espalhado por unidade de massa de um material. A equação desse coeficiente é expressa da seguinte forma:

$$\mu = N_0 \sigma / A$$

onde, N_0 significa o número de Avogadro, que é uma constante e é igual à $6,02 \times 10^{23}$, σ é a seção transversal de reação, que representa a probabilidade de interação de um fóton com um átomo ou molécula do material e, A , que representa o peso atômico do absorvedor (átomos que compõem o material). Dessa forma, átomos com maiores pesos atômicos possuem menor coeficiente de atenuação de massa, uma vez que se reduz a densidade de átomos disponíveis para a interação. Assim, ao analisar a estrutura do h-BN, observa-se que o Nitrogênio é o elemento com maior massa molar e, portanto, terá menor probabilidade de interagir com a radiação ionizante para que seja gerado defeitos. Por outro lado, é mais provável que os átomos de Boro interajam com a radiação e que sejam gerados defeitos pelo arrancamento deles da estrutura do h-BN. Porque ocorre a formação desses defeitos na estrutura do h-BN é que o átomo de oxigênio interage com as monocamadas, gerando a oxidação.

É importante mencionar aqui que esses cálculos foram realizados por colaboradores. Dessa simulação foi gerado o seguinte espectro Raman a seguir (figura 33):

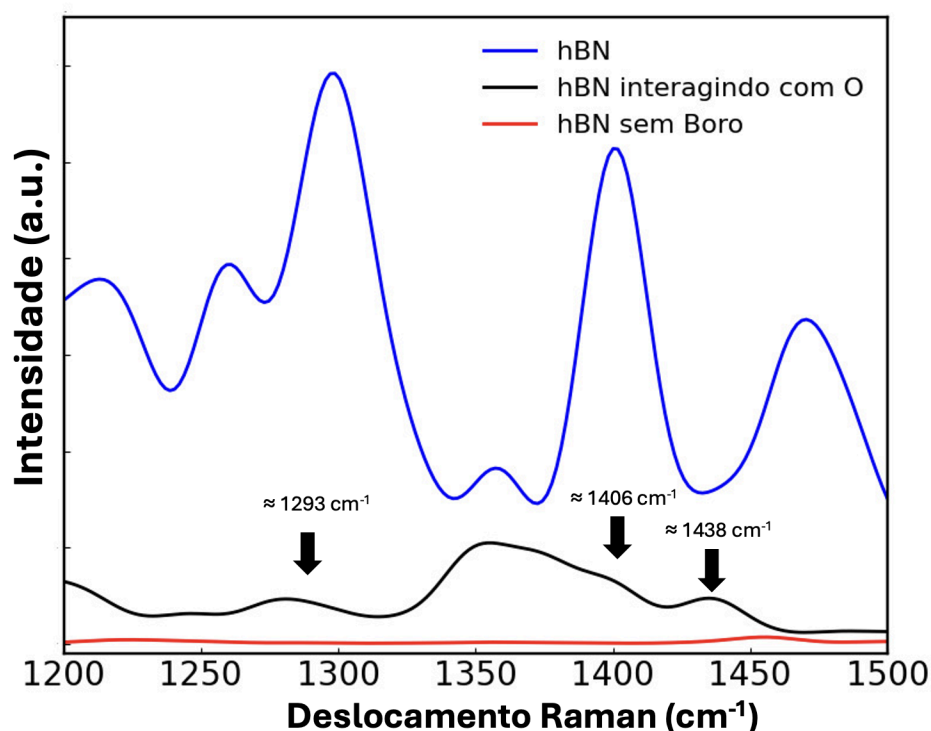


Figura 33. Raman teórico obtido com os seguintes parâmetros: 300 K e linha de laser de 532 nm. Na linha preta são identificados os possíveis modos também identificados nos espectros experimentais.

A Figura 33 apresenta espectros Raman teóricos para três condições diferentes do h-BN: h-BN puro, h-BN interagindo com oxigênio e h-BN sem átomos de boro. No espectro do h-BN puro (linha azul), são esperados picos vibracionais distintos, incluindo um próximo a 1371 cm^{-1} , confirmando a presença do modo E_{2g} . Para esse espectro, a simulação considera todos os modos vibracionais possíveis, que podem aparecer com intensidades variáveis devido ao extrapolação que a simulação faz. Por esse motivo, há várias outras bandas em outras regiões do espectro. Esse espectro e os demais da figura 33, todavia, servem como referência para comparar com os espectros experimentais observados nas figuras 31 e 32.

Quando o h-BN interage com oxigênio (linha preta da figura 33), a intensidade dos picos diminui, sugerindo que a interação com oxigênio altera a estrutura eletrônica e a simetria vibracional do material. Além disso, ocorre indicações de bandas nas posições similares às que foram identificadas nos espectros da figura 31 e 32 (aproximadamente em 1293 , 1406 e 1438 cm^{-1} , indicadas na linha preta da figura 33 por setas). Esse resultado condiz com a hipótese de que a radiação introduz defeitos na estrutura e com isso, a introdução de oxigênio também (oxidação). Outro resultado de suporte para essa discussão é mostrado no Apêndice deste trabalho. Nessa seção são mostrados cálculos também realizados por

colaboradores que mostram um valor de maior estabilidade para as monocamadas de h-BN para a forma oxidada, quando assumimos a introdução de defeitos na estrutura. Os cálculos consideram a energia livre de Gibbs e a energia total das estruturas simuladas.

Por fim, no caso do h-BN sem átomos de boro (linha vermelha da figura 33), a intensidade é ainda menor, indicando uma alteração significativa na estrutura do material que afeta drasticamente os modos vibracionais.

Uma ilustração esquemática da estrutura do h-BN considerando a existência do defeito de um átomo de Boro, da estrutura oxidada e da estrutura em sua forma não defeituosa é mostrada na figura 34 a), b) e c).

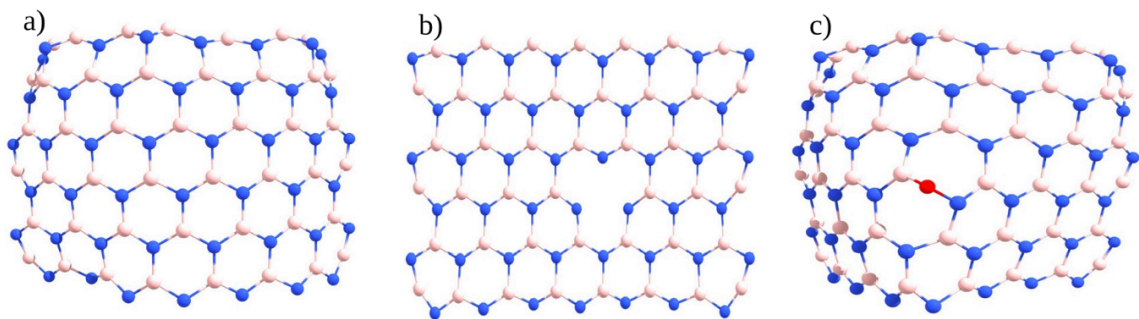


Figura 34. Ilustração do (a) h-BN, (b) h-BN sem um átomo de B e (c) a estrutura do h-BN após a interação com o átomo de O.

Filmes finos de MoS₂ e SnSe₂ depositados por esfoliação mecânica

Caracterização morfológica

Com a finalidade de investigar as características morfológicas das superfícies dos filmes finos obtidos pelo método esfoliação mecânica, medidas de AFM foram realizadas nas diferentes amostras depositadas sobre substratos de vidro e os resultados são apresentados neste capítulo. Partindo de cristais de alta qualidade, diversas deposições foram realizadas variando o número de esfoliações do cristal sobre o substrato de vidro. Os resultados são mostrados nas imagens 35 e 36 para as deposições realizadas com os cristais de MoS₂ e SnSe₂, respectivamente.

A figura 35 mostra imagens dos filmes finos de MoS₂ obtidos após 8 e 16 esfoliações. Para essas deposições, a pressão registrada no piezoeletrico de controle foi em média de 60

gramas/mm², utilizando uma ponteira de 3 mm². Das imagens é possível observar que com 8 esfoliações, apenas grânulos aglomerados foram depositados no substrato. A irregularidade do filme pode ser observada pelo contraste de cor na imagem, sendo as regiões mais escuras aquelas onde há menos material depositado, de acordo com o que é mostrado pela escala de cor das figuras 35 (a) e (b). Com o dobro de esfoliações, todavia, observa-se poucas regiões escuras ao mesmo tempo que o filme começa a ter um aspecto de uniformidade. A rugosidade para o segundo caso (2,2 nm), todavia, aumenta. O maior valor de rugosidade indica que mais material foi depositado, o que gera uma superfície mais rugosa.

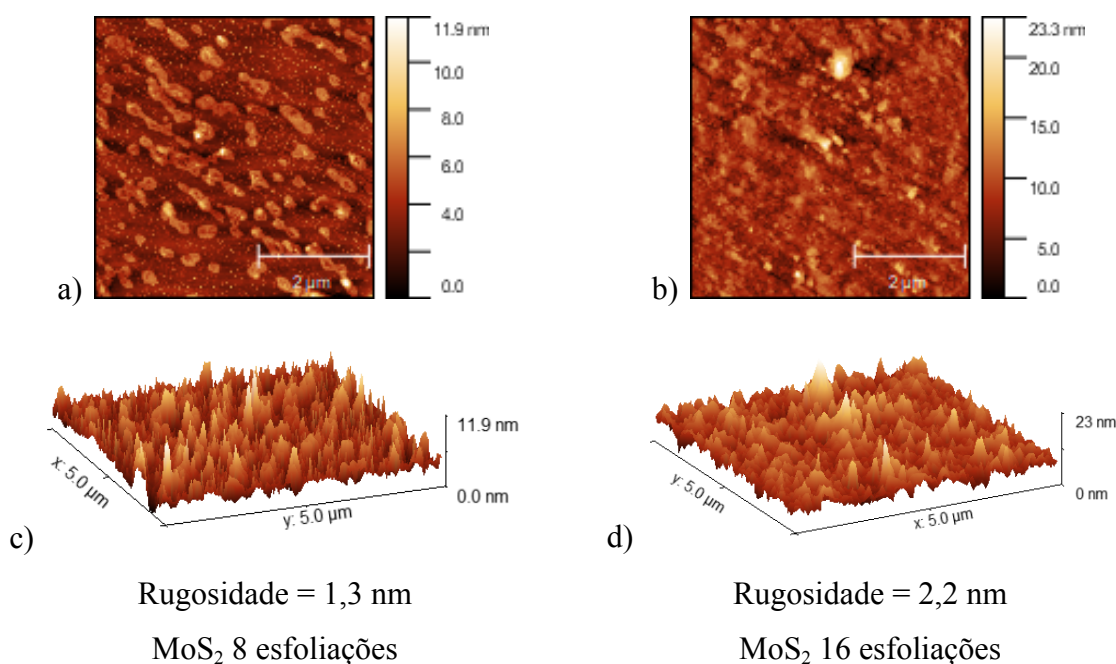


Figura 35. Em (a) e (b) imagens de AFM em 2D e em (c) e (d) imagens 3D dos filmes finos de MoS₂ com 8 e 16 esfoliações

A figura 36 mostra as imagens obtidas para as quantidades de 4, 8 e 32 esfoliações com o cristal de SnSe₂. Para essa deposição, foi utilizada uma ponteira de área superficial igual a 3 mm². Além disso, a pressão média de deposição registrado pelo piezoelétrico de monitoramento foi de 59 gramas/mm². Das imagens, observa-se que para um total de 4 esfoliações, há um recobrimento menos uniforme da superfície, o que indica locais onde o filme não foi depositado. A consequência disso é o maior valor de rugosidade para esse filme. Quando o número de esfoliações é elevado para 8 esfoliações, há uma significativa melhora na uniformidade do filme, indicando visualmente por um recobrimento melhor da área depositada na imagem. A rugosidade também melhora significativamente, de 18,3 nm para 10,3 nm. Para o caso de 32 esfoliações, todavia, a melhora das propriedades morfológicas da

amostra é ainda mais significativa, indicado pelo novo valor de rugosidade (8,1 nm) e pelo recobrimento uniforme da área depositada.

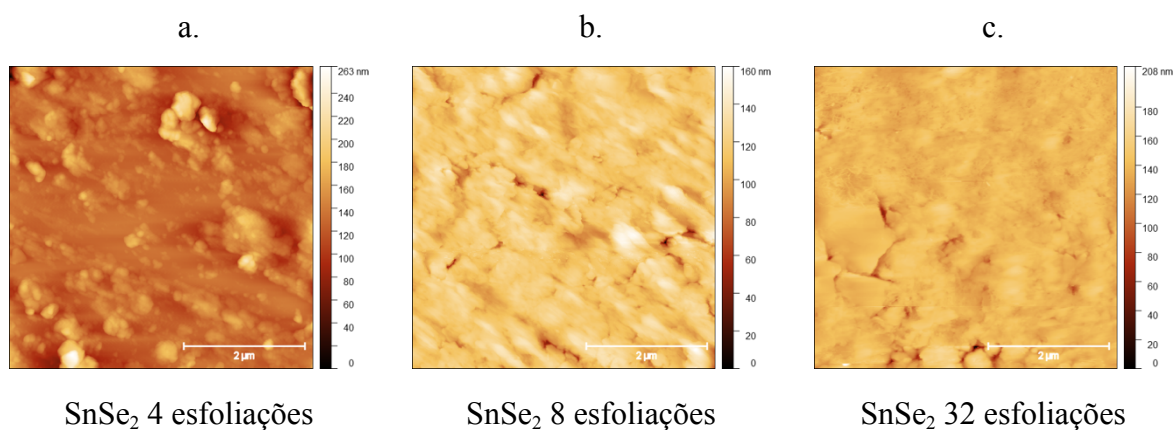


Figura 36. Imagens de AFM da superfície de filmes finos de SnSe₂ depositados com 4 (a), 8 (b) e 32 (c) esfoliações do cristal de SnSe₂ de alta qualidade.

Análise estrutural por Espectroscopia Raman e Difração de Raios X

Para a análise estrutural dos filmes finos obtidos pela técnica de deposição desenvolvida neste trabalho, foram realizadas caracterização por Espectroscopia Raman e Difração de Raios-X. Os espectros referem-se aos filmes finos obtidos após diferentes números de esfoliações do cristal como material precursor. Além disso, também foram realizadas medidas para o cristal na sua forma *bulk*. Para a análise de difratogramas de raios X, todavia, não se fez necessário realizar medidas em todos os filmes finos, ficando essas medidas restritas ao caso do cristal e a um caso de filme fino depositado com 32 esfoliações tanto para o material MoS₂ quanto para o material SnSe₂. Os resultados são mostrados a seguir.

Resultados MoS₂

A figura 37 mostra os espectros da forma bulk e de um filme fino de MoS₂ obtido por esfoliação mecânica. Na parte (a) da figura é possível ver que ocorre um deslocamento dos picos E_{2g}¹ e A_{1g}, indicando se tratar de uma evidência de que os filmes finos foram depositados a partir do cristal utilizado. Além disso, observa-se uma mudança da intensidade dos picos, identificado nas partes (b) e (c) da figura 37. Considerando que os parâmetros utilizados para as medidas Raman se mantiveram inalterados, explica-se essa observação pelo fato de os filmes finos possuírem menos planos atômicos para que o espalhamento de Raman ocorra, gerando, portanto, um sinal menos intenso e com mais ruídos. Além disso, em materiais com poucas camadas atômicas há o efeito do confinamento quântico que pode afetar a intensidade dos sinais de espalhamento Raman (Schmid e Dariz, 2019). Na forma bulk, por outro lado, como pode ser observado, além do sinal mais intenso, há uma maior definição da posição dos modos vibracionais da amostra. Isso ocorre porque na forma bulk a quantidade de material disponível aumenta a probabilidade de que o espalhamento Raman ocorra. Com mais material, os efeitos do confinamento quântico também se tornam insignificantes. Tudo isso colabora para que se obtenha sinais melhores definidos no espectro Raman e indicam que os filmes finos foram realmente esfoliados do cristal utilizado.

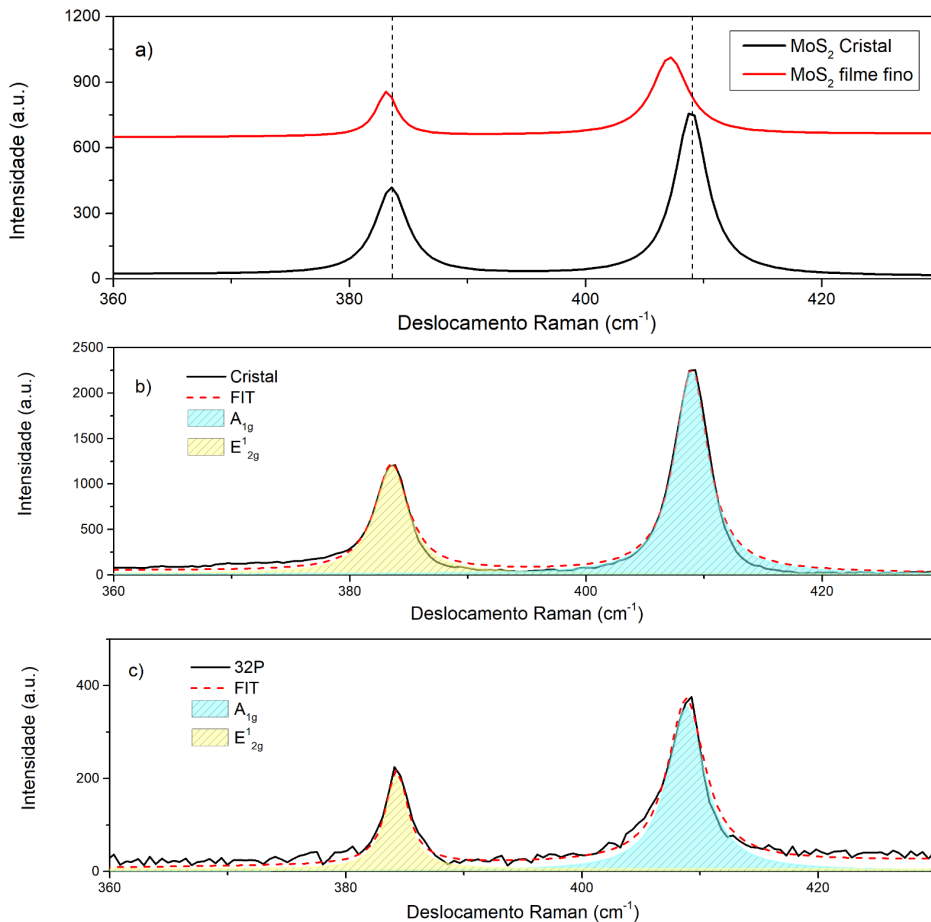


Figura 37. Espectros Raman para o cristal e filme fino de MoS₂ obtido pelo processo de deposição por esfoliação mecânica. Em (a) é mostrado o comparativo dos espectros evidenciando o deslocamento do pico que ocorre quando o cristal é esfoliado para filme fino. Em (b) e (c) é mostrado as deconvoluções dos picos para os espectros do cristal e filme fino, respectivamente.

Para estimar o número de camadas dos filmes finos, adotou-se a metodologia sugerida pela literatura associada ao tema. De acordo com várias referências (Lee *et al.*, 2010; Tumino *et al.*, 2023), há dois métodos mais comumente utilizados para estimar o número de camadas de amostras de filmes finos de MoS₂ por espectroscopia Raman: por meio do cálculo da diferença entre os picos relativos aos modos vibracionais característicos, isto é, A_{1g} e E¹_{2g}, e por meio da análise da intensidade da área integrada dos picos relativos a estes mesmos modos vibracionais. Os resultados mostrados nas figuras 38 e 39 mostram o compilado da análise.

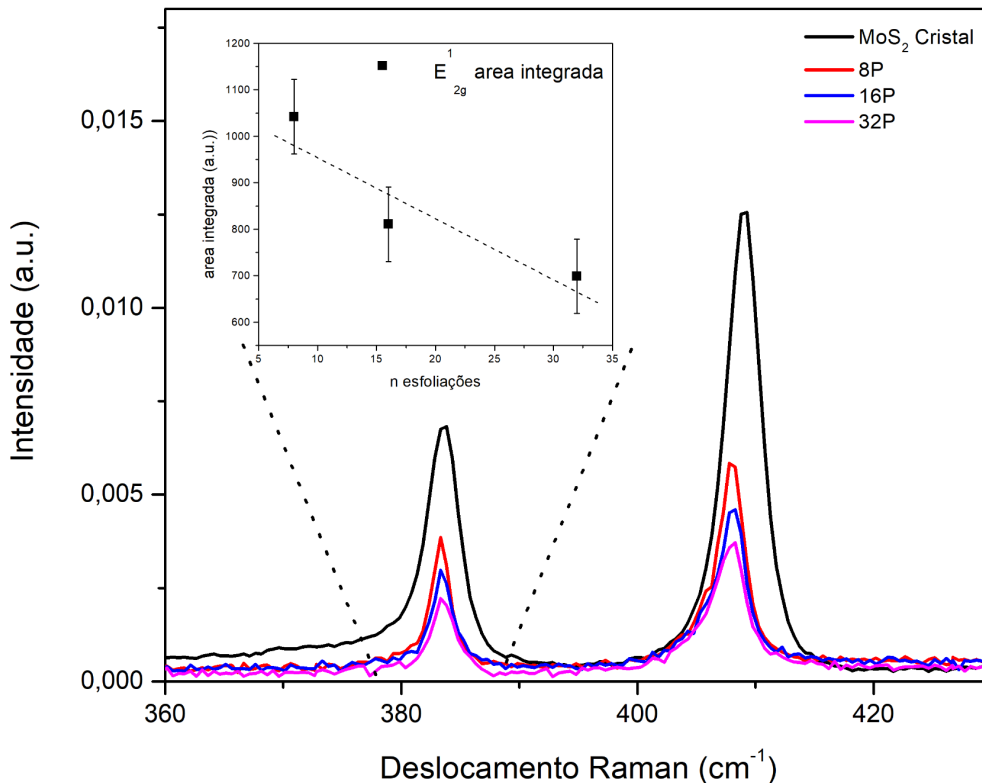


Figura 38. Espectros Raman para uma amostra de filme fino obtido pelo método de deposição desenvolvido neste trabalho. O zoom mostra a variação da intensidade da área integrada dos picos relativos ao modo vibracional E¹_{2g} do MoS₂.

Dos resultados mostrados na imagem 38, observa-se que o número de esfoliações do cristal sobre o substrato de vidro influencia o número de camadas do filme fino. A figura 38 mostra três números de esfoliações distintas: 8, 16 e 32. Pela análise do deslocamento do pico E^1_{2g} , foi possível determinar que há uma tendência observada com o aumento do número de esfoliações. De acordo com esses resultados, com mais esfoliações, obtêm-se um filme fino com menor espessura. Esse resultado era o esperado, pois, afinal, com maior número de esfoliações obtém-se um material menos espesso. Após o primeiro contato do cristal com a superfície do substrato, ocorre a deposição do cristal na forma de filme fino. À medida que o cristal entra em contato mais vezes com essa superfície onde ocorreu a deposição, as esfoliações começam a ocorrer. As esfoliações do filme ocorrem devido ao fato de ocorrer fricção na superfície do filme fino, promovendo a quebra das fracas forças de van der Waals que mantêm as camadas atômicas unidas. Este resultado também levanta a hipótese de que a primeira esfoliação do cristal seja determinante para designar a quantidade de camadas que o filme poderá ter, pois, variando a pressão de deposição, mais ou menos material poderá ser depositado. Entretanto, para a análise dessa hipótese seria necessário a variação do parâmetro de pressão de deposição, o qual não foi estudado para este trabalho.

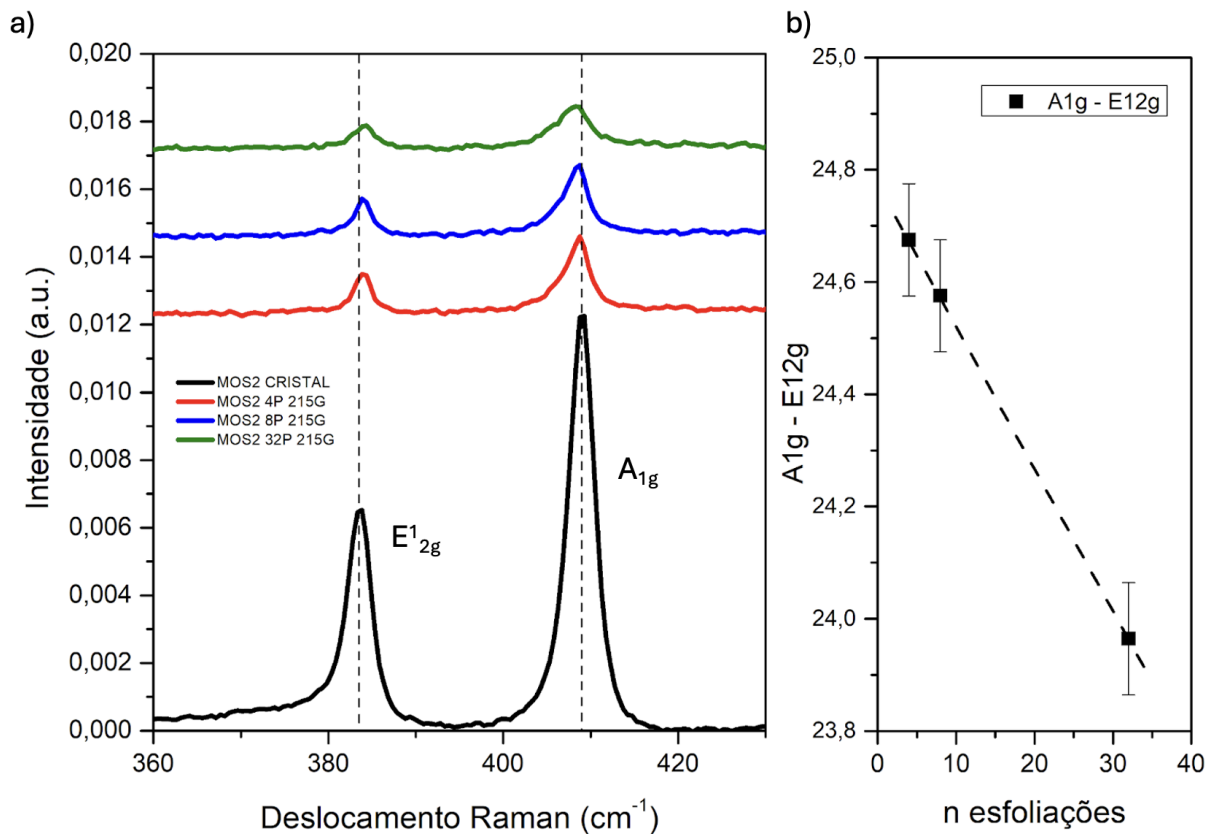


Figura 39. Em (a) espectros Raman para filmes finos com 4, 8 e 32 esfoliações e em (b) relação gráfica mostrando a diferença entre as posições dos picos A_{1g} e E^1_{2g} do MoS_2 . Com mais esfoliações a diferença diminui, indicando a formação de filmes com 4 e 6 camadas atômicas.

A figura 39 refere-se a um outro conjunto de filmes finos. Para esse caso, a análise se deu por meio das diferenças das posições dos modos vibracionais A_{1g} e E^1_{2g} . Semelhantemente ao que ocorreu com a amostra anterior cujo resultados foram mostrados na figura 38, a análise dos resultados sugere que à medida que mais esfoliações do cristal sobre o substrato ocorrem, filme com menor espessura é obtido. De acordo com a referência Lee *et al.*, 2010 os resultados obtidos para esses filmes finos sugerem 4 camadas para 4 e 8 esfoliações e 6 camadas para 32 esfoliações, correspondendo aos valores aproximadas de 24,0 a 24,7 cm^{-1} de diferença entre os modos Raman A_{1g} e E^1_{2g} . Para a identificação dessas informações, foram confrontados os resultados obtidos e mostrados na figura 39 (b) com os valores constante na referência Lee *et al.*, 2010.

A composição das amostras obtidas, todavia, foram confirmadas pelas análises de DRX. Dos resultados obtidos mostrados na imagem 40, observa-se que houve a confirmação da presença dos planos de difração característicos do MoS_2 tanto para o cristal utilizado quanto para o filme fino. Há, todavia, diferenças observadas quanto aos picos de difração do

crystal comparados ao filme fino. Essa observação é explicada, entre outros fatores, pela possível orientação dos planos cristalinos de MoS₂ quando a forma bulk é depositada em forma de filme fino. Dos difratogramas mostrados nas figuras 40 e 41, observa-se que o plano (002), em aproximadamente 14,5° é o plano mais bem definido para o caso dos filmes finos. Esse resultado também foi encontrado pelo trabalho de Sathiyar *et al.*. Comparando os resultados obtidos com algumas referências (Ding *et al.*, 2012b; Sathiyar *et al.*, 2015; Singh *et al.*, 2023) foi possível observar a coincidência dos seguintes planos cristalinos identificados nas amostras de cristal e filme finos obtidos: plano (002), em aproximadamente 14,5° e plano (004), em aproximadamente 29°.

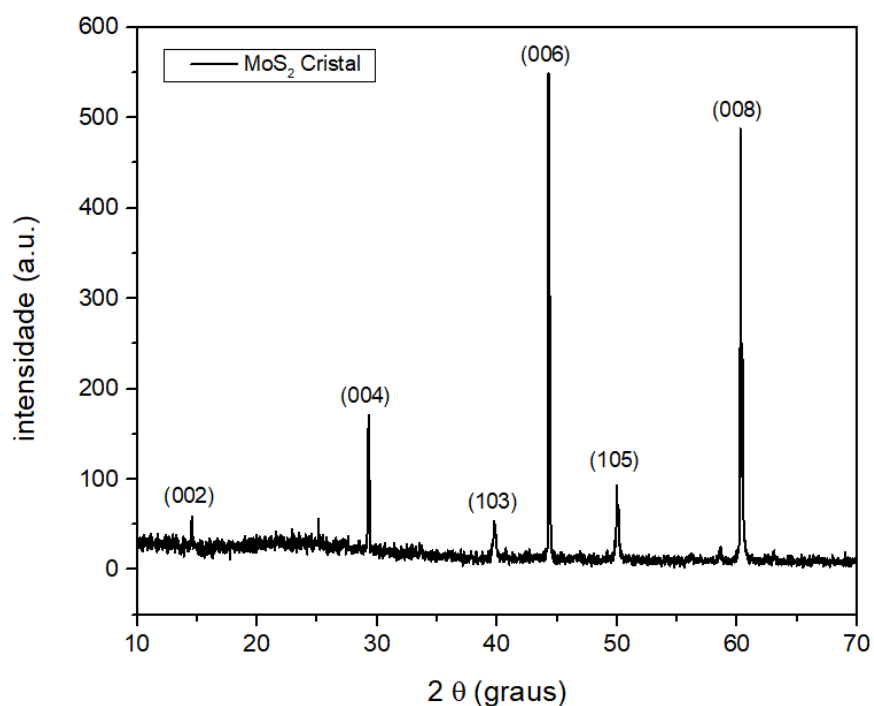


Figura 40. Difratograma para o cristal de MoS₂ com a identificação dos planos (002), (004), (103), (006), (105) e (008) de acordo com a referência (Sathiyar *et al.*, 2015).

Especificamente sobre o difratograma mostrado na figura 41, observa-se a predominância do plano (001) em aproximadamente 14,5° em relação ao outro plano identificado (004) em aproximadamente 29°. Esse resultado indica que os filmes finos tiveram a orientação perpendicular como a preferencial para a deposição, o que demonstra que a técnica de deposição utilizada possui o potencial de determinar um plano preferencial para a deposição de filmes, semelhantemente ao que ocorre com a epitaxia de van der Waals

abordada no capítulo sobre h-BN deste trabalho. O estudo deste trabalho, todavia, não se ateu nessa potencialidade da técnica, restando um aprofundamento a partir dos resultados observado.

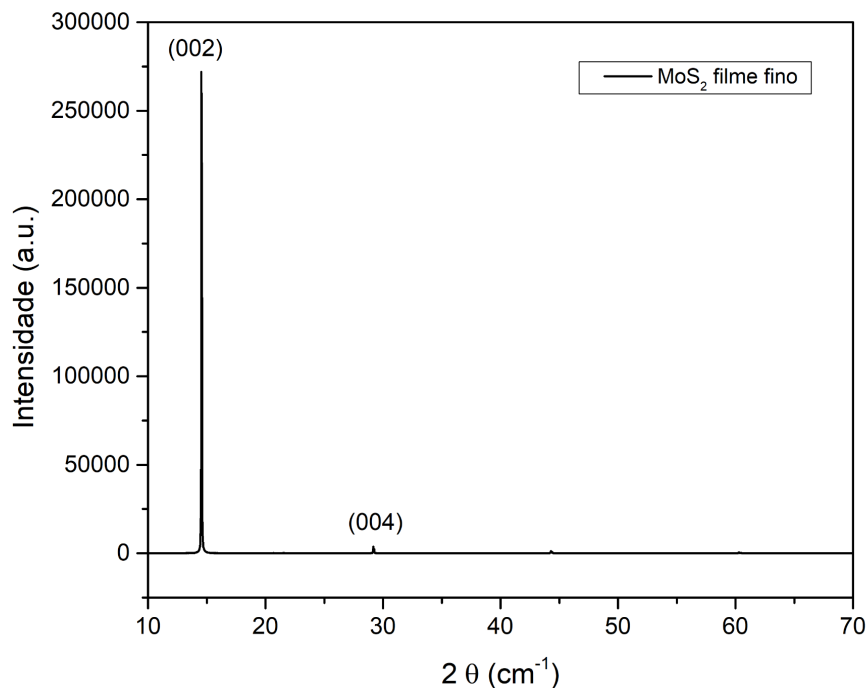


Figura 41. Difrátograma para o filme fino de MoS₂ obtido pelo método de deposição desenvolvido neste trabalho. Os planos cristalinos (002) e (004) são identificados na imagem e correspondem ao composto de MoS₂ de acordo com a referência (Sathiyar *et al.*, 2015).

Resultados SnSe₂

Diferentemente do caso dos filmes finos de MoS₂, a literatura apresenta poucos trabalhos sobre filmes finos de SnSe₂. Em uma rápida pesquisa na plataforma Web of Science utilizando as palavras chaves "thin film of SnSe₂", identificamos 236 trabalhos disponíveis, comparados aos 5318 retornados quando a pesquisa é feita com as palavras chave "thin film MoS₂". Relativamente ao estudo da identificação do número de camadas de filmes finos, a quantidade de trabalhos encontrados é ainda menor. No trabalho de Zhou *et al.* (2017), por exemplo, eles identificaram que a intensidade do modo vibracional da banda E_{1g} pode ser utilizada para determinação do número de camadas de filmes finos de SnSe₂. Além disso, os autores também identificaram que os modos Raman de filmes finos de SnSe₂ também são sensíveis à variação de temperatura e à potência do laser utilizado para as medidas. A

determinação teórica dos modos Raman para o SnSe₂ quando na forma de mono ou poucas camadas foi realizada no trabalho de Gonzalez e Oleynik (2016). De acordo com os resultados apresentados por esse trabalho, a forma bulk desse material apresenta modo vibracional E_{1g} e A_{1g} em aproximadamente 119,4 e 191,0 cm⁻¹, respectivamente. Para a forma de monocamadas, todavia, os valores seriam em torno de 108,3 e 184,1 cm⁻¹. Apesar disso, os valores apresentados no trabalho tratam de uma extrapolação que é utilizada pelas simulações computacionais. Sabe-se, todavia, que para resultados experimentais é comum que haja variação em torno desses valores apresentados. E isso foi observado neste trabalho, sendo os resultados mostrados a seguir.

A figura 42 mostra o espectro Raman do cristal de SnSe₂ (usado para obter o filme) e de um filme fino obtido pelo método de deposição deste trabalho. As bandas E_{1g} e A_{1g} do SnSe₂ são identificadas em 111,3 e 185,2 cm⁻¹ para o caso do cristal (bulk) e em 113,6 e 185,9 cm⁻¹ para o caso do filme fino de 32 esfoliações usado para o espectro Raman da figura 42. O resultado evidenciado na parte (a) da figura, semelhantemente ao que foi observado para o caso do MoS₂, demonstram que a técnica de deposição utilizada teve sucesso em obter filmes finos a partir dos cristais de SnSe₂. O deslocamento dos picos Raman E_{1g} e A_{1g}, quando comparados com valores da literatura (Gonzalez e Oleynik, 2016), mostram coerência com os valores de filmes finos relatados. Além disso, de acordo com o que é observado nas partes (b) e (c) da figura 42, a intensidade dos picos diminui, o que é um resultado coerente levando em consideração que há menos material disponível para provocar o espalhamento de Raman. A identificação do deslocamento Raman da banda E_{1g} nos filmes finos, todavia, é prejudicada devido ao aparecimento de outra banda na mesma região, em aproximadamente 107 cm⁻¹. Além dessa banda, outra banda em 152 cm⁻¹ também pôde ser identificada.

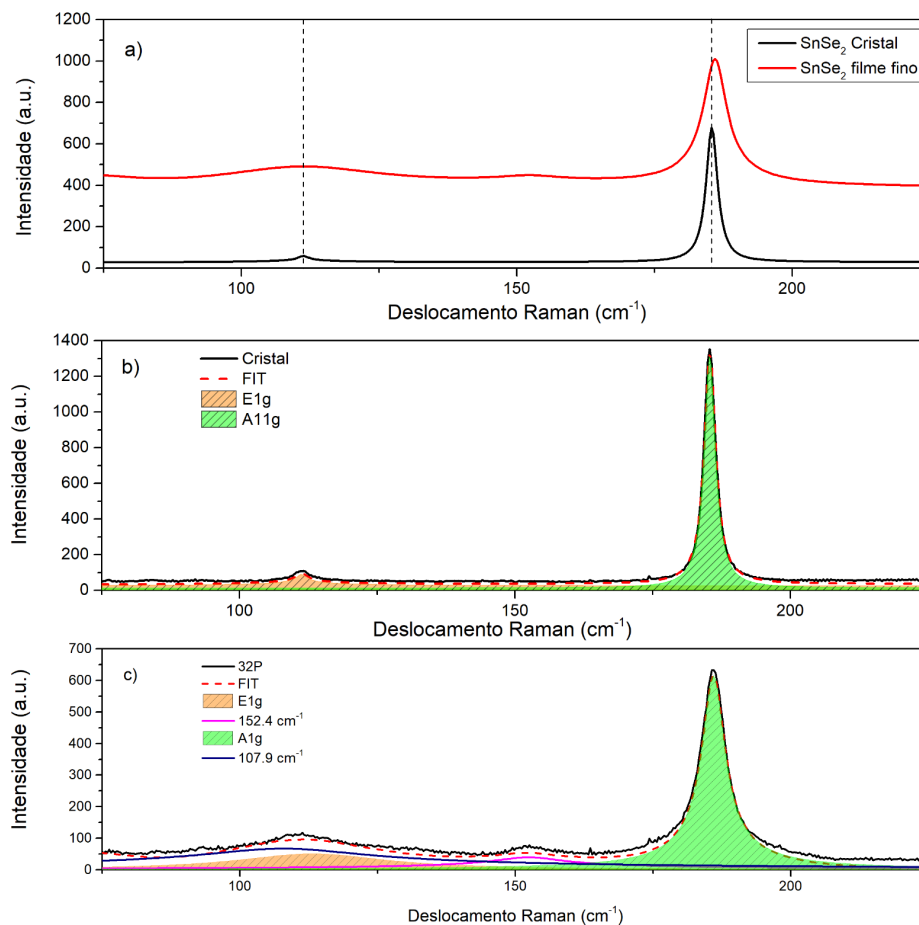


Figura 42. Espectros Raman para o cristal e filme fino de SnSe₂ obtido pelo processo de deposição por esfoliação mecânica. Em (a) é mostrado o comparativo dos espectros evidenciando o deslocamento do pico que ocorre quando o cristal é esfoliado para filme fino. Em (b) e (c) é mostrado as deconvoluções dos picos para os espectros do cristal e filme fino, respectivamente.

O aparecimento dessas novas bandas nos levou a considerar duas hipóteses: presença de contaminações e/ou presença de um outro composto na composição do cristal utilizado. Tomando como análise a segunda hipótese, os resultados encontrados nos filmes finos levam a considerar a presença do composto de SnSe na composição dos cristais, pois, há a coincidência dos espectros obtidos com os analisados da mistura desses materiais (Lu *et al.*, 2021). Uma possível explicação para o aparecimento de bandas no espectro Raman referente ao composto SnSe, se deveria à passagem do material da forma bulk para a forma de filme fino. Na forma bulk, devido ao maior volume e a predominância da forma de SnSe₂, observa-se picos intensos e definidos para a forma SnSe₂, não sendo observada, portanto, eventuais bandas que caracterizariam o composto de SnSe. Na forma de filme fino, todavia, as pequenas porções de SnSe seriam suficientemente detectáveis pelas medidas de

espectroscopia Raman, sendo dessa forma, relevantes para a detecção no espectro. Esses resultados demandam aprofundamento e, diante disso, a análise composicional das amostras utilizadas no trabalho foi realizada por meio de medidas de DRX.

Para a tentativa de estimativa do número de camadas dos filmes finos, utilizou-se a mesma abordagem para o caso de MoS_2 , isto é, utilizando metodologias propostas pela literatura associada ao tema. O espectro Raman para a forma bulk e para a forma de filmes finos com 4, 16 e 32 esfoliações é mostrado na figura 43. As bandas E_g e A_{1g} características do SnSe_2 estão identificadas na imagem. Para a análise do número de camadas atômicas obtidas nos filmes finos depositados com o cristal de SnSe_2 , a literatura mostra a análise da posição do pico E_{1g} como uma opção para determinação do número de camadas de filmes finos de SnSe_2 . Essa análise, todavia, estaria prejudicada no presente trabalho, uma vez que para a região do espectro onde se encontra essa banda, há a coincidência do modo vibracional em 107 cm^{-1} que requer uma análise mais aprofundada para o completo entendimento. Deste modo, adotou-se a análise sugerida por (Gonzalez e Oleynik, 2016) que relaciona a área integrada da banda A_{1g} do filme fino com a área integrada dessa mesma banda na forma bulk. Os resultados são mostrados na figura 44.

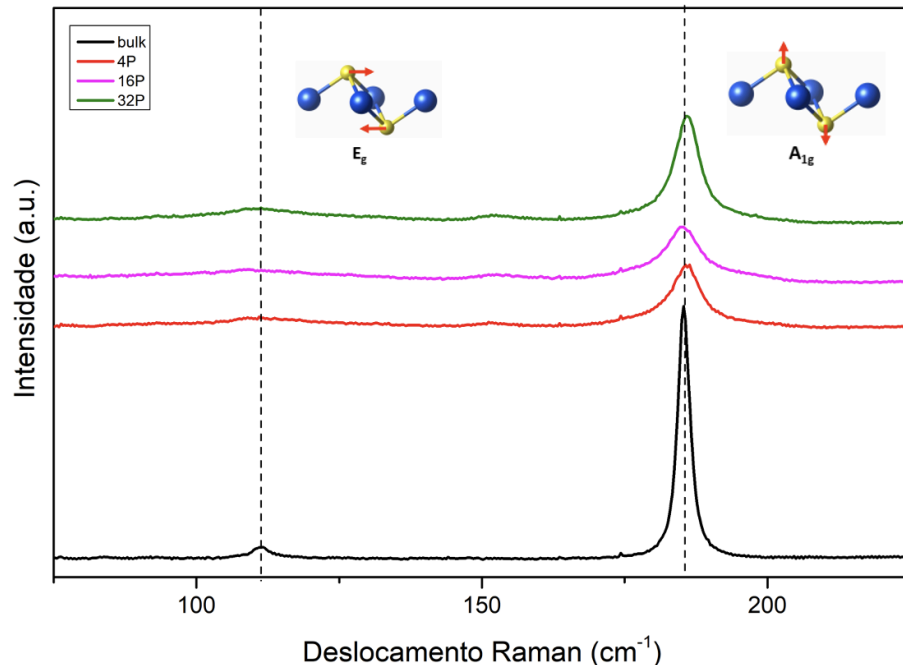


Figura 43. Espectro Raman obtido para os diferentes filmes de SnSe_2 , obtidos após 4, 16 e 32 esfoliações de esfoliação comparadas com o sinal Raman do cristal de forma bulk. Na imagem é identificado os dois modos vibracionais do SnSe_2 , E_g e A_{1g} .

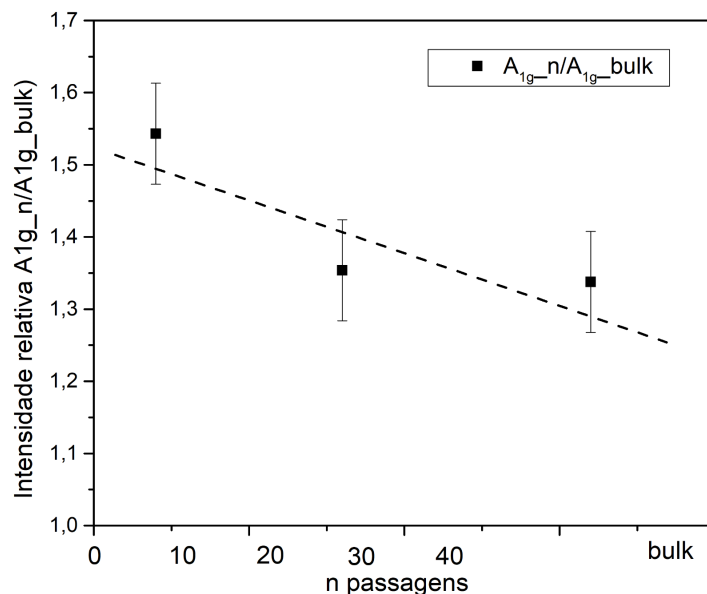


Figura 44. Variação da relação de razão de intensidades entre o modo vibracional dos filmes finos e da forma bulk (A_{1g_n}/A_{1g_bulk}) à medida que varia o número de esfoliações de esfoliação do filme fino de SnSe₂ obtido.

A figura 44 refere-se à relação obtida para as amostras de SnSe₂ deste trabalho. Os resultados mostram uma relação linear decrescente para a razão de intensidades do pico A_{1g} entre amostras obtidas com diferentes esfoliações. Com 4 esfoliações de esfoliação, a razão é de aproximadamente 1,55. Para 16 esfoliações, a razão é de 1,45. Para 32 esfoliações, a razão é de 1,35. Esses resultados sugerem uma dinâmica semelhante ao que ocorreu com o cristal de MoS₂, em que mais esfoliações do cristal levava a formação de um material com menor espessura. Além disso, os resultados nos permitem concluir sobre o sucesso do método em esfoliar os cristais de SnSe₂ ao se obter filmes finos com diferentes números de camadas. Apesar disso, a determinação correta do número de camadas fica prejudicada devido a mistura de bandas vibracionais entre o composto de SnSe₂ e o possível composto de SnSe. Desse modo, faz parte da continuidade deste trabalho o desenvolvimento de uma técnica de medida de espessura destes filmes finos por de outras técnicas disponíveis no nosso laboratório, tal como o AFM.

As figuras 45 e 46 mostram os difratogramas obtidos para as amostras utilizadas neste trabalho. Diante da hipótese da existência do composto de SnSe na composição do cristal utilizado, realizou-se análise de Rietveld para os difratogramas do cristal e do filme fino.

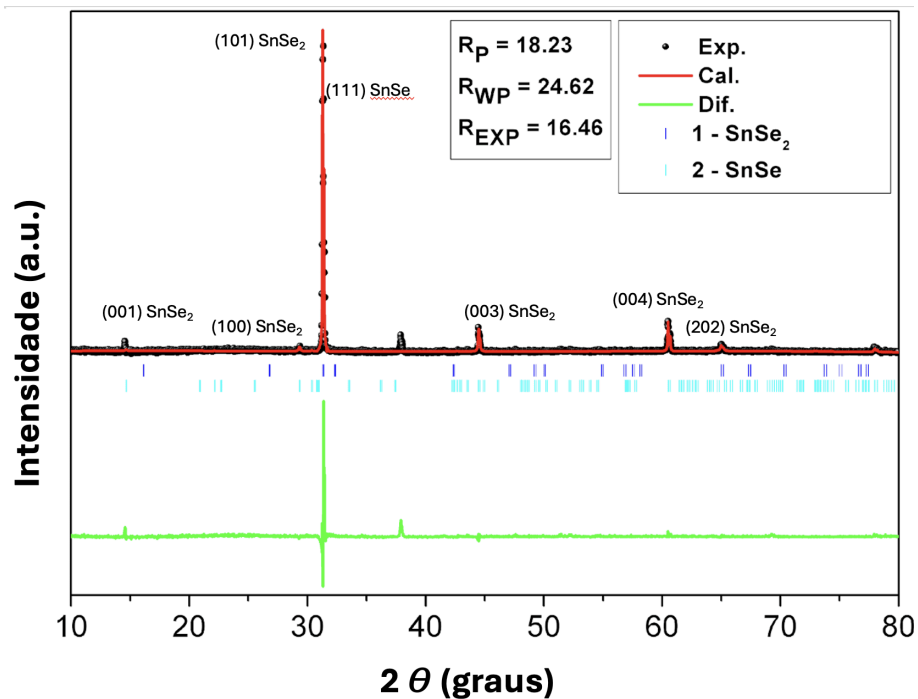


Figura 45. Difratoograma para o cristal de SnSe₂. A imagem mostra que o plano 011, 003 e 004, em aproximadamente 31°, 45° e 60°, são os mais intensos e identificam o composto de SnSe₂. Há, todavia, planos relativos ao composto de SnSe (plano 111, 311 em aproximadamente 31° e 38°). Os planos foram identificados de acordo com a referência (Lu *et al.*, 2021; Urmila, Asokan e Pradeep, 2015b; Saritha, Reddy e Reddy, 2016).

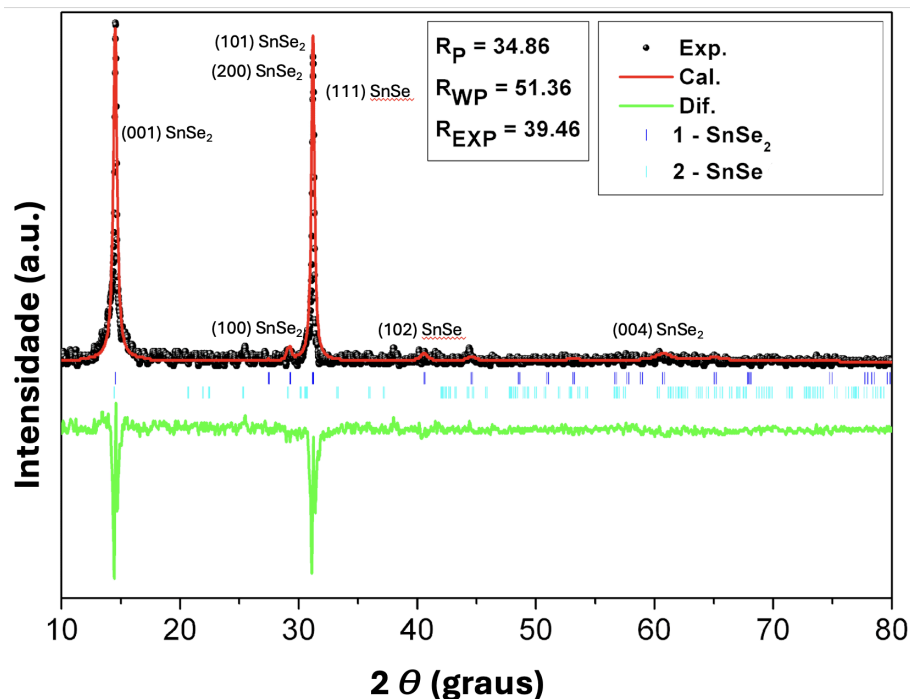


Figura 46. Difratoograma para o filme fino de SnSe₂. A imagem mostra que o plano 001 e 011, em aproximadamente 13° e 31° são os mais intensos e identificam o composto de SnSe₂. Os planos foram identificados de acordo com a referência (Lu *et al.*, 2021; Urmila, Asokan e Pradeep, 2015b; Saritha, Reddy e Reddy, 2016).

A partir dos difratogramas gerados, observou-se a presença do plano (001) tanto no cristal quanto no filme fino. Além disso, após a aplicação da análise de Rietveld nos difratogramas, foi possível identificar a presença dos compostos SnSe_2 e SnSe na composição dos materiais estudados, bem como suas respectivas fases. A análise de Rietveld é uma ferramenta crucial para obter informações detalhadas sobre a estrutura cristalina dos materiais em estudo. Com essa análise, foram gerados os difratogramas apresentados nas Figuras 45 e 46. Nessas figuras, são mostrados o padrão de difração obtido das medições experimentais (pontos pretos), o padrão de difração calculado com base em um banco de dados alimentado por resultados disponíveis na literatura e a diferença entre os padrões experimental e teórico (linha verde) dos difratogramas de SnSe_2 combinado com SnSe . O ajuste de Rietveld consiste em modificar um modelo teórico para que ele corresponda mais precisamente aos dados experimentais. Nas Figuras 45 e 46, também são apresentados os valores de R_p , R_{wp} e R_{exp} . O valor de R_p corresponde à diferença não ponderada entre as intensidades observadas e calculadas, R_{wp} refere-se à diferença ponderada entre as intensidades observadas e calculadas, e R_{exp} é o valor esperado de R_{wp} considerando apenas a contagem estatística dos dados experimentais. Esses valores fornecem uma medida da qualidade do ajuste de Rietveld, indicando o quão bem os dados experimentais e teóricos foram conciliados.

Semelhante ao caso das amostras de MoS_2 , observa-se diferenças entre os difratogramas do cristal e do filme fino de SnSe_2 . Ao passar da forma bulk para a forma de poucas camadas atômicas, planos cristalinos específicos são favorecidos, indicando uma orientação do composto ao passar de uma forma para a outra. O plano 001, em aproximadamente 13° , é o principal pico característico do filme fino (Saritha, Reddy e Reddy, 2016). Enquanto para o cristal observa-se um pico de difração em aproximadamente 31° como o mais proeminente. Esses resultados sugerem que na forma bulk, devido ao maior volume, os padrões de difração tanto do composto de SnSe_2 , quanto do composto de SnSe são identificados. No entanto, com o processo de esfoliação, ocorre a deposição somente a forma do composto de SnSe_2 . Considerando que o composto de SnSe não é um material de van der Waals, esse resultado é esperado, pois a esfoliação favorece com que o filme fino tenha em sua composição predominantemente o composto de SnSe_2 .

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Monocamadas de h-BN e filmes finos de MoS₂ e SnSe₂ foram estudadas neste trabalho sobre duas perspectivas: efeitos da radiação gama nas monocamadas e síntese e caracterização dos filmes finos a partir de uma metodologia inovadora desenvolvida pelo nosso grupo de pesquisa.

No estudo das monocamadas de h-BN, foi observado que essas estruturas são sensíveis à radiação gama. A irradiação gerou defeitos na estrutura, resultando na diminuição da intensidade dos modos Raman do h-BN e na oxidação da estrutura. No entanto, a análise morfológica da superfície das monocamadas de h-BN por meio de AFM não revelou mudanças significativas com o aumento da dose de radiação. A análise de espectroscopia Raman mostrou um sinal mais ruidoso e menos intenso para as amostras irradiadas, com as amostras irradiadas com doses de 2000 Gys sendo as mais afetadas.

O substrato utilizado para a deposição das monocamadas teve uma influência determinante na estrutura das monocamadas de h-BN, provocando tensões mecânicas na estrutura que puderam ser interpretadas pelos resultados Raman. A análise de rugosidade das imagens de AFM demonstrou a irregularidade dos substratos/superfícies nas quais as monocamadas de h-BN foram depositadas, com as amostras em substrato de Cu/SiO₂/Si apresentando maior rugosidade, indicando uma superfície mais irregular.

No estudo dos filmes finos, foi possível observar que a técnica utilizada teve sucesso em esfoliar os cristais, como evidenciado pela análise dos deslocamentos dos picos Raman e pela diferença de intensidade. Além disso, a técnica mostrou-se promissora para a obtenção de filmes finos com diferentes números de camadas. Para o MoS₂, a técnica de espectroscopia Raman permitiu determinar filmes finos com 4 e 6 camadas, além de demonstrar a composição estrutural dos filmes finos de MoS₂.

No caso do SnSe₂, a análise gráfica permitiu identificar a formação de filmes finos com diferentes espessuras. Contudo, a determinação precisa do número de camadas requer a complementação das técnicas utilizadas, como medidas com AFM, devido à possível presença do composto SnSe, que dificultou a análise dos espectros Raman obtidos para os filmes finos.

Por fim, o trabalho apresentou uma metodologia inovadora para a obtenção de filmes finos de SnSe₂, que pode ser aprofundada para revelar mais contribuições sobre o conhecimento desse material. Portanto, considera-se que o trabalho contribuiu significativamente para a difusão do conhecimento sobre o SnSe₂, uma vez que ainda há poucos estudos na literatura que exploram essa temática desenvolvida nesta pesquisa.

REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

- ABOUD, M. F. A.; LOTHMAN, Z. A. A.; BAGABAS, A. A. Storage and separation of methane and carbon dioxide using platinum- decorated activated carbons treated with ammonia. **Materials Research Express**, v. 8, n. 2, 1 fev. 2021.
- ACHIMOVICHOVÁ, M. *et al.* Structural and morphological study of mechanochemically synthesized tin diselenide. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 16, p. 5873–5876, 28 abr. 2011.
- ALHASSNI, A. A. *et al.* Dilute GaAs_{1-x}Bix epilayers with different bismuth concentrations grown by Molecular Beam Epitaxy: A promising candidate for gamma radiation sensor applications. **Applied Surface Science**, v. 636, 1 nov. 2023.
- ALMEIDA, E. DE *et al.* Determination of the polymeric thin film thickness by energy dispersive X-ray fluorescence and multivariate analysis. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 167, 1 maio 2020.
- AMALRAJ, L.; JAYACHANDRAN, M.; SANJEEVIRAJA, C. Preparation and characterization of tin diselenide thin film by spray pyrolysis technique. **Materials Research Bulletin**, v. 39, n. 14–15, p. 2193–2201, 2 dez. 2004.
- BARATI, F. *et al.* Novel AM60-SiO₂ nanocomposite produced via ultrasound-assisted casting; production and characterization. **Materials**, v. 12, n. 23, 1 dez. 2019.
- B.D. CULLITY; S.R. STOCK. **Elements of X-Ray Diffraction**. Third edition ed. [s.l.] Pearson New International Edition, 2014.
- BUTT, H. J.; CAPPELLA, B.; KAPPL, M. **Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications** **Surface Science Reports** Elsevier, , 2005.
- 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, 2018a.
- CHAI, J. DA; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 44, p. 6615–6620, 2008.
- DING, S. *et al.* Facile synthesis of hierarchical MoS₂ microspheres composed of few-layered nanosheets and their lithium storage properties. **Nanoscale**, v. 4, n. 1, p. 95–98, 7 jan. 2012a.
- D'OLIMPIO, G. *et al.* **Tin Diselenide (SnSe₂) Van der Waals Semiconductor: Surface Chemical Reactivity, Ambient Stability, Chemical and Optical Sensors** **Materials** MDPI, , 1 fev. 2022.
- DOWNES, A.; ELFICK, A. **Raman spectroscopy and related techniques in biomedicine** **Sensors**, mar. 2010.
- ESLAMI, M. *et al.* Study on tribological behavior of electrodeposited Cu-Si₃N₄ composite coatings. **Materials and Design**, v. 58, p. 557–569, 2014.

- FARAONE, G. *et al.* Thickness determination of anisotropic van der Waals crystals by raman spectroscopy: The case of black phosphorus. **Nanotechnology**, v. 31, n. 41, 9 out. 2020.
- FELIX, J. F. *et al.* A comprehensive study on the effects of gamma radiation on the physical properties of a two-dimensional WS₂ monolayer semiconductor. **Nanoscale Horizons**, v. 5, n. 2, p. 259–267, 1 fev. 2020.
- FERNANDO PADILHA, A. **Difração de raios X: uma introdução para iniciantes X-Ray diffraction: an introduction for beginners**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/357872189>>.
- GAUR, A. P. S. *et al.* Surface energy engineering for tunable wettability through controlled synthesis of MoS₂. **Nano Letters**, v. 14, n. 8, p. 4314–4321, 13 ago. 2014.
- GIURLANI, W.; INNOCENTI, M.; LAVACCHI, A. X-ray microanalysis of precious metal thin films: Thickness and composition determination. **Coatings**, v. 8, n. 2, 1 fev. 2018.
- GONZALEZ, J. M.; OLEYNIK, I. I. Layer-dependent properties of SnS₂ and SnSe₂ two-dimensional materials. **Physical Review B**, v. 94, n. 12, 29 set. 2016.
- GUO, K.; BAIDAK, A.; YU, Z. **Recent advances in green synthesis and modification of inorganic nanomaterials by ionizing and non-ionizing radiation** *Journal of Materials Chemistry A* Royal Society of Chemistry, , 28 nov. 2020.
- JIN, Y.; YU, K. **A review of optics-based methods for thickness and surface characterization of two-dimensional materials** *Journal of Physics D: Applied Physics* IOP Publishing Ltd, , 1 set. 2021.
- JULIETA FERREIRA. **Difratometria de Raios X**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://professorroentgen.blogspot.com/2017/06/fisica-radiologica.html>>.
- KANG, J. *et al.* **Graphene and beyond-graphene 2D crystals for next-generation green electronics** *Micro- and Nanotechnology Sensors, Systems, and Applications VI. Anais...SPIE*, 5 jun. 2014
- KHAN, H. *et al.* Gamma irradiation-induced phase transitions of boron nitride nanoparticles. **Materials Research Express**, v. 6, n. 11, 23 out. 2019.
- KHAN, M. H. *et al.* Few-atomic-layered hexagonal boron nitride: CVD growth, characterization, and applications. **Materials Today**, v. 20, n. 10, p. 611–628, 2017a.
- KIM, K. K. *et al.* Synthesis of monolayer hexagonal boron nitride on Cu foil using chemical vapor deposition. **Nano Letters**, v. 12, n. 1, p. 161–166, 11 jan. 2012.
- KIM, K. K.; LEE, H. S.; LEE, Y. H. Synthesis of hexagonal boron nitride heterostructures for 2D van der Waals electronics. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 16, p. 6342–6369, 2018a.
- KIM, M. *et al.* Determination of the thickness and orientation of few-layer tungsten ditelluride using polarized Raman spectroscopy. **2D Materials**, v. 3, n. 3, 12 ago. 2016.
- KOSTIUK, D. *et al.* Reliable determination of the few-layer graphene oxide thickness using Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 47, n. 4, p. 391–394, 1 abr. 2016.

- KRASHENINNIKOV, A. V. **Are two-dimensional materials radiation tolerant?** *Nanoscale Horizons* Royal Society of Chemistry, , 1 nov. 2020.
- KUMAR, M. *et al.* **Tin-selenide as a futuristic material: properties and applications** *RSC Advances* Royal Society of Chemistry, , 3 fev. 2021.
- LEE, C. *et al.* Anomalous lattice vibrations of single- and few-layer MoS₂. *ACS Nano*, v. 4, n. 5, p. 2695–2700, 25 maio 2010.
- LEHTINEN, O. *et al.* Production of defects in hexagonal boron nitride monolayer under ion irradiation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 269, n. 11, p. 1327–1331, 1 jun. 2011.
- LI, Y. *et al.* MoS₂ nanoparticles grown on graphene: An advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 19, p. 7296–7299, 18 maio 2011.
- LIN, Y.; CONNELL, J. W. **Advances in 2D boron nitride nanostructures: Nanosheets, nanoribbons, nanomeshes, and hybrids with graphene** *Nanoscale*, 2012.
- LISZKA, B. M. *et al.* Raman micro-spectroscopy for quantitative thickness measurement of nanometer thin polymer films. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 46, n. 12, p. 1230–1234, 1 dez. 2015.
- LU, D. *et al.* Phase controllable synthesis of SnSe and SnSe₂ films with tunable photoresponse properties. **Applied Surface Science**, v. 541, 1 mar. 2021.
- MAO, Y. *et al.* **Thickness Determination of Ultrathin 2D Materials Empowered by Machine Learning Algorithms** *Laser and Photonics Reviews* John Wiley and Sons Inc, , 1 abr. 2023.
- MARTÍNEZ-ESCOBAR, D. *et al.* **Optical and electrical properties of SnSe₂ and SnSe thin films prepared by spray pyrolysis** *Thin Solid Films. Anais...* 15 maio 2013
- NANOANDMORE USA. **What is Atomic Force Microscopy (AFM)**. Disponível em: <<https://www.nanoandmore.com/what-is-atomic-force-microscopy>>. Acesso em: 20 jun. 2024.
- NOVOSELOV, K. S. *et al.* **Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films** *Phys. Rev. Lett.* [s.l.] Kluwer, 2000. Disponível em: <www.arXiv.org/quant-ph/>.
- PADILHA, J. E. *et al.* Nature and evolution of the band-edge states in MoS₂: From monolayer to bulk. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 90, n. 20, 17 nov. 2014.
- PENG, H.; HUANG, J. Synthesis and characterization of tin diselenide nanosheets. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 28, n. 8, p. 1187–1189, nov. 2007.
- PEREIRA, A. J. *et al.* Facile Shape-Controlled Fabrication of Copper Nanostructures on Borophosphate Glasses: Synthesis, Characterization, and Their Highly Sensitive Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Properties. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 22, p. 12265–12272, 9 jun. 2016.

- RADISAVLJEVIC, B. *et al.* Single-layer MoS₂ transistors. **Nature Nanotechnology**, v. 6, n. 3, p. 147–150, 2011.
- SARITHA, K.; REDDY, G. P.; REDDY, K. T. R. **Studies on Physical Properties of SnSe 2 Thin Films Grown by a Two-Stage Process** *Materials Today: Proceedings*. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <www.sciencedirect.comwww.materialstoday.com/proceedings>.
- SATHIYAN, S. *et al.* Evolution of the Polarizing Effect of MoS₂. **IEEE Photonics Journal**, v. 7, n. 6, 1 dez. 2015.
- SCHLAF, R. *et al.* **Van der Waals epitaxy of the layered semiconductors SnSe 2 and SnS 2 : morphology and growth modes** *Surface Science*. [s.l.: s.n.].
- SCHMID, T.; DARIZ, P. Raman microspectroscopic imaging of binder remnants in historical mortars reveals processing conditions. **Heritage**, v. 2, n. 2, p. 1662–1683, 1 jun. 2019.
- SHANMUGAM, M.; DURCAN, C. A.; YU, B. Layered semiconductor molybdenum disulfide nanomembrane based Schottky-barrier solar cells. **Nanoscale**, v. 4, n. 23, p. 7399–7405, 7 dez. 2012.
- SHI, Y. *et al.* Synthesis of few-layer hexagonal boron nitride thin film by chemical vapor deposition. **Nano Letters**, v. 10, n. 10, p. 4134–4139, 13 out. 2010.
- SHIVARAMAN, S. *et al.* **Thickness estimation of epitaxial graphene on sic using attenuation of substrate raman intensity** *Journal of Electronic Materials*. **Anais...** jun. 2009
- SINGH, R. *et al.* Structural and device fabrication of 2D-MoS₂ thin film. **Chalcogenide Letters**, v. 20, n. 8, p. 573–578, 1 ago. 2023.
- SPIRK, S.; PALASINGH, C.; NYPELÖ, T. **Current Opportunities and Challenges in Biopolymer Thin Film Analysis—Determination of Film Thickness** *Frontiers in Chemical Engineering* *Frontiers Media SA*, , 2021.
- TAN, C. *et al.* **Recent Advances in Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials** *Chemical Reviews* *American Chemical Society*, , 10 maio 2017.
- TERBORG, R.; KIM, K. J.; HODOROABA, V. D. Elemental composition and thickness determination of thin films by electron probe microanalysis. **Surface and Interface Analysis**, v. 55, n. 6–7, p. 496–500, 1 jun. 2023.
- TUMINO, F. *et al.* **Raman Spectroscopy of 2D MoS₂ Interacting with Metals** *Crystals* *Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI)*, , 1 ago. 2023.
- URMILA, K. S.; ASOKAN, T. N.; PRADEEP, B. **Structural and optical characterization of reactive evaporated tin diselenide thin films** *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. **Anais...** *Institute of Physics Publishing*, 2015a
- VOGL, T. *et al.* Radiation tolerance of two-dimensional material-based devices for space applications. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, 1 dez. 2019.
- WALSH, L. A.; HINKLE, C. L. van der Waals epitaxy: 2D materials and topological insulators. **Applied Materials Today**, v. 9, p. 504–515, 2017.

WOOD, G. E. *et al.* Van der Waals epitaxy of monolayer hexagonal boron nitride on copper foil: Growth, crystallography and electronic band structure. **2D Materials**, v. 2, n. 2, 6 maio 2015.

YANG, F. *et al.* **Recent progress in two-dimensional nanomaterials: Synthesis, engineering, and applications** FlatChemElsevier B.V., , 1 nov. 2019.

YANG, H. *et al.* Recent advances in preparation, properties and device applications of twodimensional h-BN and its vertical heterostructures. **Journal of Semiconductors**, v. 38, n. 3, 1 mar. 2017.

YU, P. *et al.* Fast Photoresponse from 1T Tin Diselenide Atomic Layers. **Advanced Functional Materials**, v. 26, n. 1, p. 137–145, 6 jan. 2016.

ZHANG, H. Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. **ACS Nano**, v. 9, n. 10, p. 9451–9469, 25 set. 2015.

ZHANG, J. *et al.* **Atomically Thin Hexagonal Boron Nitride and Its Heterostructures** Advanced MaterialsWiley-VCH Verlag, , 1 fev. 2021.

ZHAO, M. *et al.* Epitaxial growth of two-dimensional SnSe₂/MoS₂ misfit heterostructures. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 43, p. 10215–10222, 2016.

ZHAO, W. *et al.* Fullerene-Free Polymer Solar Cells with over 11% Efficiency and Excellent Thermal Stability. **Advanced Materials**, v. 28, n. 23, p. 4734–4739, 1 jun. 2016.

ZHENG, Z.; BRÉDAS, J. L.; COROPCEANU, V. Description of the Charge Transfer States at the Pentacene/C₆₀ Interface: Combining Range-Separated Hybrid Functionals with the Polarizable Continuum Model. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 7, n. 13, p. 2616–2621, 7 jul. 2016.

ZHOU, W. *et al.* Lattice dynamics in monolayer and few-layer SnSe₂. **Physical Review B**, v. 96, n. 3, 5 jul. 2017.

ZLATANOVA, J.; LINDSAY, S. M.; LEUBA, S. H. **Single molecule force spectroscopy in biology using the atomic force microscope** Progress in Biophysics & Molecular Biology. [s.l: s.n.].

APÊNDICE

Energia Total e Energia livre de Gibbs

A Tabela 1 apresenta a análise da energia total, revelando que a remoção de um átomo de boro (B) da estrutura do hBN resulta em uma nova configuração menos estável. No entanto, a interação do oxigênio (O) com o h-BN é energeticamente favorável, levando a uma configuração mais estável após a interação.

Tabela 1: Análise da energia total do h-BN em diferentes condições.

Estrutura	Energia Total (eV)	Energia Total (eV)	
hBN	-97539.94	-97539.94	
Oxigênio	-	-2039.03	
Soma da Energia Total(SET)	-97539.94	-99579.02	
Estrutura	Energia Total* (eV)	ΔE (STE-Energia Total*) (eV)	ΔE (STE-Energia Total*) (Kcal/mol)
hBN sem B	-96856.21	-683.72	-15767.01
hBN após interação com O	-99584.32	5.35	123.39

A Tabela 2 analisa a energia livre de Gibbs, mostrando que a remoção do átomo de boro (B) da estrutura do h-BN indica um processo não espontâneo e menos estável. Por outro lado, a interação do átomo de oxigênio (O) com o h-BN é energeticamente favorável e espontânea. O aumento da energia livre de Gibbs com a remoção de um átomo de boro sugere uma desestabilização do h-BN. Em contraste, a diminuição da energia livre durante a interação do oxigênio com o h-BN aponta para uma tendência natural de se associarem, formando um complexo mais estável e energeticamente favorável.

Tabela 2: Análise da Energia livre de Gibbs do h-BN em diferentes condições.

Estrutura	ΔG (eV)	ΔG (eV)	
hBN	10.7301	10.7301	
Oxigênio	-	-0.3786	
Soma da Energia Livre de Gibbs (SELG)	10.7301	10.3514	
Estrutura	ΔG^* (eV)	$\Delta GE(SELG-\Delta G^*)$ (eV)	$\Delta GE(SELG-\Delta G^*)$ (Kcal/mol)
hBN sem B	10.2294	0.5006	11.5449
hBN após interação com O	10.8664	-0.5149	-11.8756