



**ELIETE DA CONCEIÇÃO BERNARDO**

**SÍNTESE POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE FASE VAPOR E  
CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO DISSULFETO DE  
MOLIBDÊNIO**

**LAVRAS – MG**

**2019**

**ELIETE DA CONCEIÇÃO BERNARDO**

**SÍNTESE POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE FASE VAPOR E CARACTERIZAÇÃO  
ESTRUTURAL DO DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós - Graduação em Física, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dra. Jenaina Ribeiro Soares

Orientadora

**LAVRAS – MG**

**2019**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Bernardo, Eliete da Conceição

Síntese por Deposição Química de Fase Vapor e Caracterização Estrutural do Dissulfeto de Molibdênio / Eliete da Conceição Bernardo. – Lavras : UFLA, 2019.

96 p. :

Dissertação (Mestrado acadêmico)–Universidade Federal de Lavras, 2019.

Orientadora: Prof. Dra. Jenaina Ribeiro Soares.

Bibliografia.

1. Dissulfeto de Molibdênio. 2. Deposição Química de Fase Vapor. 3. Dióxido de Molibdênio. 4. Espectroscopia Raman. I. Soares, Jenaina Ribeiro. II. Título.

**ELIETE DA CONCEIÇÃO BERNARDO**

**SÍNTESE POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE FASE VAPOR E CARACTERIZAÇÃO  
ESTRUTURAL DO DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO  
CHEMICAL VAPOR PHASE DEPOSITION SYNTHESIS AND STRUCTURAL  
CHARACTERIZATION OF MOLYBDENUM DISULPHIDE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós - Graduação em Física, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 09 de Outubro de 2019.

Prof. Dr. Igor Saulo Santos de Oliveira	UFLA
Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira	UFLA
Prof. Dr. Victor Hugo Etagens	UVSQ - França
Prof. Dra. Angélica Souza da Mata (Suplente)	UFLA

Prof. Dra. Jenaina Ribeiro Soares  
Orientadora

**LAVRAS – MG  
2019**

*Dedico este trabalho aos meus pais, João e Luiza  
e as minhas irmãs.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente à Deus e a Nossa Sr<sup>a</sup>. Aparecida por iluminar meu caminho e por não me deixar desistir diante das dificuldades.

Aos meus pais, João e Luiza, pelos ensinamentos de luta, humildade, persistência e valores que nos transmitiram. As minhas irmãs, Elisete e Elisabete, pela dedicação e preocupação que tiveram comigo durante esse tempo. Ao meu sobrinho Kauan, por ser uma das alegrias de nossas vidas. Ao meu cunhado Marcos, pela disposição de ajudar com as viagens.

À Universidade Federal de Lavras, em especial ao Departamento de Física, pela oportunidade e pelo espaço cedido para a realização deste trabalho.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jenaina Ribeiro Soares, pela orientação.

Aos membros da Banca Examinadora, pelas excelentes contribuições para a melhoria deste trabalho. Em especial, ao Prof. Dr. Guilherme Ferreira, pelas sugestões e orientação, na organização dos resultados.

Aos Professores do Departamento de Física, pelos ensinamentos que motivaram a seguir em frente. Em especial, ao Prof. Dr. Joaquim Paulo, pelos apoios psicológicos. Aos Prof. Dr. Rodrigo Búfalo e Prof. Dr<sup>a</sup>. Tatiana Cardoso, pelos exemplos de profissionalismo. Ao Prof. Dr. Júlio Ugucioni, por me ajudar com o origin.

Aos funcionários do departamento, Fábio, Débora, Diêgo e Juliano, pelos suportes técnicos e burocráticos. À D.Luciana e D.Cleusa, por deixar meus dias mais leves com a alegria contagiante de vocês.

Aos meus colegas da Pós-graduação, Juliana Assunção, Rodrigo, Amanda, Isaac, Pedro, Aline, Rafael, Gabriel, Nayara, Juliana Gonçalves, Romão, Lauziene, Isabel, João, Pablo, Dimas, Marcos, Tarcísio, Jordana, Ana Luiza e aos demais, pelos incentivos, preocupações e pelos momentos de confraternização durante o mestrado. À Juliana Assunção, pelo acolhimento e preocupação que tem comigo, mesmo estando longe. Ao Rodrigo, pelas constantes ajudas com o forno durante as realizações das sínteses e revisão ortográfica do texto.

As amigas de Viçosa, Cíntia, Deyliane, Débora e Danielle, por torcerem sempre por mim. Especialmente a Cíntia, pelas sugestões dadas na apresentação e a Deyliane, por toda ajuda e incentivo.

As meninas que tive oportunidade de dividir o lar, Damares, Shênnia, Joyce e Ana, agradeço pela ótima convivência ao longo desse tempo. À Shênnia, Joyce e Ana, serei eternamente grata pelo acolhimento que vocês me deram, para que eu pudesse concluir este trabalho.

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (projetos FAPEMIG TEC-AUC-00282 – 16, RED-00185 – 17), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (projetos CNPq 310813/2017 – 4 e 433027/2018 – 5), à Financiadora de Estudos e Projetos (projetos FINEP 02/2014 NANO 0501/16 e 02/2016), e ao Prêmio L'ORÉAL/UNESCO/ABC "Para Mulheres na Ciência"(área de Física, Brasil, 2017) pelo suporte de equipamentos e reagentes utilizados. Agradeço ainda ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural da Universidade Federal de Lavras (<http://www.prp.ufla.br/labs/microscopiaeletronica/>) e ao seu suporte pela Finep, Fapemig, CNPq e Capes pelo fornecimento dos equipamentos e suporte técnico para experimentos envolvendo microscopia eletrônica.

*"O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo.  
Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas  
admiráveis."  
(José de Alencar).*

## RESUMO

Os avanços das pesquisas sobre os materiais bidimensionais (2D) em escala nanométrica estão recebendo estímulos contínuos e se beneficiando dos conhecimentos adquiridos desde o isolamento do grafeno em 2004. O grafeno é composto por uma folha de átomos de carbono com uma única camada atômica de espessura, possuindo diversas possibilidades de aplicações nas áreas da eletrônica devido à riqueza de suas propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e ópticas. Porém, é um material que não possui uma banda proibida (ou *band gap*, do Inglês), o que dificulta sua aplicação em dispositivos eletrônicos. Diante disso, novas famílias de nanomateriais bidimensionais com estrutura semelhante ao grafeno estão sendo estudados como, por exemplo, os dicalcogenetos de metais de transição (ou, do Inglês, *Transition Metal Dichalcogenides - TMDCs*). Os *TMDCs* são materiais que apresentam um *gap* de energia que pode ser modulado conforme a espessura. Essa propriedade possibilita a aplicação destes materiais nas áreas de eletrônica e optoeletrônica, podendo ser explorada inclusive na fabricação de dispositivos eletrônicos flexíveis e/ou transparentes. Neste trabalho, realizou-se o crescimento do Dissulfeto de Molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) e posteriormente o estudo das suas propriedades estruturais e ópticas, visando obter qualidade estrutural necessária para a sua futura aplicação em dispositivos eletrônicos. As sínteses foram realizadas utilizando a Deposição Química de Fase Vapor, uma técnica que permite o crescimento de filmes contínuos de grande área sob condições de pressão e temperatura controladas. As amostras de  $\text{MoS}_2$  foram crescidas em uma atmosfera inerte contendo o gás Ar sob condição de pressão atmosférica, com os reagentes precursores S e  $\text{MoO}_3$ , colocados em regiões independentes do forno e submetidos à diferentes taxas de aquecimentos. As amostras obtidas apresentaram diferentes morfologias como, por exemplo, crescimento de  $\text{MoS}_2$  na forma de filmes recobrando amplas regiões do substrato, e regiões triangulares. Posteriormente, os filmes obtidos foram caracterizados pela técnica de espectroscopia Raman, em que identifica-se o número de camadas dos filmes de  $\text{MoS}_2$  com característica de monocamada, bicamada, tricamada e *bulk*. Em todas as diferentes condições estabelecidas para a obtenção das amostras, obteve-se filmes de  $\text{MoS}_2$  com característica de monocamada. A espectroscopia de fotoluminescência do  $\text{MoS}_2$  nos possibilitou estudar as propriedades ópticas das amostras sintetizadas. Os espectros de fotoluminescência, demonstraram as transições de *gap* para a monocamada, bicamada e *bulk*, por meio das diferenças de intensidade entre os picos. Outra técnica usada para a caracterização dos filmes foi a microscopia eletrônica de varredura/espectroscopia de dispersão de energia (EDS), que nos possibilitou observar a morfologia da amostra e suas composições químicas. Também foi sintetizado o Dióxido de Molibdênio ( $\text{MoO}_2$ ), um material da família dos Óxidos de Metais de Transição (conhecido do inglês como: *Transition Metal Oxides - TMOs*) que tem atraído interesse devido a suas propriedades ópticas e eletrônicas, utilizado em sensores químicos e eletrodos para baterias. Os filmes de  $\text{MoO}_2$  apresentam contrastes ópticos diferentes, podendo prever um indício de diferentes números de camadas. A caracterização dos cristais de  $\text{MoO}_2$  foi feita por espectroscopia Raman, que nos possibilitou a identificação do material, por meio das características dos picos. Nossos resultados mostraram que foi possível crescer o  $\text{MoS}_2$  de diferentes morfologias em que a variação do fluxo de gás e a quantidade de  $\text{MoO}_3$  são fatores que influenciaram no processo de crescimento por *CVD*.

**Palavras-chave:** Dissulfeto de Molibdênio. Deposição Química de Fase Vapor. Dióxido de Molibdênio. Espectroscopia Raman. Microscopia Eletrônica de Varredura. Espectroscopia de Fotoluminescência.

## ABSTRACT

Advances in research on nanoscale two-dimensional (2D) materials are receiving continuous stimulus and benefiting of the knowledge acquired since the isolation of graphene in 2004. Graphene is composed of a sheet of carbon atoms with a single atomic layer of thickness, has several possibilities of applications in the areas of electronics due the wealth of its mechanical, electrical, thermal and optical properties. However, it is a material that does not have a band gap, which difficult its application in electronics devices. Therefore, new families of nanomaterials with properties similar to graphene are being studied as, for example, the Transition Metal Dichalcogenides (TMDCs). TMDCs are materials that have an energy gap that can be modulated to thickness. This property enables the application of these materials in the areas of electronics and optoelectronics, and can be exploited even in the manufacture of flexible and/or transparent electronics devices. In this work, the growth of molybdenum disulphide ( $\text{MoS}_2$ ) was carried out, as well as the study of its structural and optical properties, aiming to obtain the structural quality necessary for its future application in electronics devices. The syntheses were performed using the Chemical Vapor Deposition, a technique that allows large area continuous films to grow under controlled pressure and temperature conditions.  $\text{MoS}_2$  samples were grown in an inert atmosphere containing Ar gas under atmospheric pressure, with precursor reagents S and  $\text{MoO}_3$  placed in oven independent regions and subjected to different heating rates. The obtained samples presented different morphologies such as  $\text{MoS}_2$  growth in the form of films covering large regions of the substrate and triangular regions. Subsequently, the obtained films were characterized by Raman spectroscopy technique, which identifies the number of layers of  $\text{MoS}_2$  films with monolayer, bilayer, trilayer and bulk characteristics. Under all the different conditions established for obtaining the samples,  $\text{MoS}_2$  films with monolayer characteristic were obtained. Photoluminescence spectroscopy of  $\text{MoS}_2$  allowed us to study the optical properties of the synthesized samples. The photoluminescence spectrum showed the transition of gap to the monolayer, bilayer and bulk, by means of the differences of intensities between the peaks. Other technique used for the characterization of the films was scanning electron microscopy/energy dispersive spectroscopy (EDS), which allowed us to observe the morphology of the sample and its chemical compositions. Molybdenum Dioxide ( $\text{MoO}_2$ ) was also synthesized, a material from the family of Transition Metal Oxides (TMOs) which has attracted interest due to its optical and electronic properties, used in chemical sensors and electrodes for batteries.  $\text{MoO}_2$  films present different optical contrasts, and may provide an indication of different numbers of layers. The characterization of the crystals of  $\text{MoO}_2$  was done by Raman Spectroscopy, which enabled to identify the material, through the characteristics of the peaks. Our results showed that it was possible to grow  $\text{MoS}_2$  from different morphologies on what the gas flow variation and the amount of  $\text{MoO}_3$  are factors that influence the growth process *CVD*.

**Keywords:** Molybdenum Disulphide. Chemical Vapor Deposition. Molybdenum Dioxide. Raman Spectroscopy. Scanning Electron Microscopy. Photoluminescence Spectroscopy.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Gráfico representando o número de trabalhos publicados nos últimos anos sobre o crescimento do MoS <sub>2</sub> por <i>CVD</i> . . . . .	17
Figura 2.1 – Diagramas representando a ocupação dos níveis de energia permitidos. a) Condutor. b) Semicondutor. c) Isolante. A região colorida representa os estados ocupados pelos elétrons. E a região branca representa os estados vazios. A linha tracejada indica o nível de Fermi. A seta em vermelho indica a energia de <i>gap</i> . . . . .	20
Figura 2.2 – Diagrama representando as possíveis transições eletrônicas entre bandas. a) <i>Gap</i> nulo. b) <i>Gap</i> direto. c) <i>Gap</i> indireto. . . . .	21
Figura 2.3 – Ilustração do procedimento utilizado para o isolamento do grafite em camadas únicas. . . . .	23
Figura 2.4 – (a) Estrutura cristalina do grafeno. (b) Estrutura cristalina do grafite. As esferas pretas representam os átomos de carbonos. As interações de van der Waals se dão entre as camadas, atuando nos espaços vazios entre as mesmas representada pelas linhas pontilhadas em preto. . . . .	24
Figura 2.5 – Diagrama representando diversas famílias de materiais e seus respectivos <i>gaps</i> de energia. . . . .	25
Figura 2.6 – Tabela periódica representando os elementos que compõem a estrutura dos <i>TMDCs</i> . Os elementos destacados em azul são os metais de transição. Os elementos destacados em amarelo são os calcogênios. . . . .	27
Figura 2.7 – (a) Representação da estrutura atômica do MoS <sub>2</sub> na configuração de monocamada. (b) Representação da estrutura atômica do MoS <sub>2</sub> na configuração <i>bulk</i> . As esferas em amarelo representam os átomos de enxofre e as esferas em azul representam os átomos de molibdênio. . . . .	29
Figura 2.8 – Topografia da estrutura cristalina de uma camada do MoO <sub>2</sub> . As esferas azuis representam os átomos de Molibdênio e as esferas vermelhas representam os átomos de Oxigênio. . . . .	32
Figura 3.1 – Diagrama representando os processos de espalhamento de luz, quando esta sofre interação com uma amostra. As linhas tracejadas contínuas representam os níveis de energia da molécula. As linhas pontilhadas representam os níveis de transição. . . . .	36

Figura 3.2 – Esquemático de um espectro Raman em que podemos observar suas principais características. . . . .	39
Figura 3.3 – Representação do diagrama de Feynman para a descrição dos processos de espalhamento Raman: a) Stokes e (b) Anti-Stokes. . . . .	41
Figura 3.4 – Ilustrações esquemáticas dos modos normais de vibração do MoS <sub>2</sub> ativos no Raman. As esferas em azul representam os átomos de Molibdênio. E as esferas em amarelo representam os átomos de enxofre. As setas em vermelho indicam os sentidos das vibrações dos átomos. . . . .	44
Figura 3.5 – Espectro Raman do MoS <sub>2</sub> e sua evolução de acordo com a quantidade de camadas. a) O primeiro pico representa o modo E <sub>2g</sub> <sup>1</sup> e está associado a vibração dos átomos de enxofre em relação ao átomo de molibdênio no plano. O segundo pico representa o modo A <sub>1g</sub> e está associado a vibração dos átomos de enxofre fora do plano. b) Diagrama representando a posição dos picos para os modos E <sub>2g</sub> <sup>1</sup> e A <sub>1g</sub> em função da espessura da camada para os espectros de MoS <sub>2</sub> . As frequências dos dois modos normais ativos estão representadas pelas curvas em preto e a diferença de frequência entre esses modos está representada pela curva em vermelho. . . . .	45
Figura 3.6 – Espectro Raman do MoO <sub>2</sub> e seus respectivos modos de vibração. . . . .	46
Figura 3.7 – Espectro de energia dispersiva do trióxido de molibdênio (MoO <sub>3</sub> ), em que podemos observar a composição química e a proporção dos átomos na amostra. . . . .	48
Figura 3.8 – Diagrama representando o processo de fotoluminescência. E representa a energia e k, o momento. . . . .	49
Figura 3.9 – a) Diagramas de bandas do MoS <sub>2</sub> <i>bulk</i> e monocamada. As linhas em vermelho e azul representam as bandas de condução e valência, respectivamente. O tracejado em preto indica o topo da banda de valência. A seta em preto representa a transição de energia. b) Espectros de fotoluminescência e Raman do MoS <sub>2</sub> para monocamada, bicamada, hexacamada e <i>bulk</i> . Os picos Raman que aparecem nos espectros indicam os modos de vibração do MoS <sub>2</sub> e Si. . . . .	52

Figura 4.1 – Esquema básico da montagem do sistema do <i>CVD</i> utilizado na síntese. Pode-se observar a maneira como os reagentes foram colocados no interior do tubo de quartzo. . . . .	54
Figura 4.2 – Forno utilizado para a síntese de deposição química de fase vapor ( <i>CVD</i> ). Departamento de Física/UFLA. . . . .	55
Figura 4.3 – Gráfico representando a curva de aquecimento dos reagentes $\text{MoO}_3$ e S que ocorre durante o processo de crescimento do $\text{MoS}_2$ por <i>CVD</i> . O gráfico em azul representa o aquecimento para a fonte de $\text{MoO}_3$ . O gráfico em amarelo representa o aquecimento para a fonte de S. . . . .	56
Figura 5.1 – Imagens ópticas das amostras crescidas por <i>CVD</i> sobre um substrato de $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , utilizando a variação de gás de 15 <i>sccm</i> /35 <i>sccm</i> . As distâncias entre os cadinhos contendo os reagentes S e $\text{MoO}_3$ correspondente a cada amostra foram: a) 47 <i>cm</i> , b) 40 <i>cm</i> e c) 36 <i>cm</i> . Cada imagem óptica possui escala correspondente a 20 $\mu\text{m}$ . . . . .	63
Figura 5.2 – Ilustração esquemática do sistema <i>CVD</i> em que os cadinhos contendo os reagentes S e $\text{MoO}_3$ estão localizados no centro de cada região do forno. E que as distâncias entre os substratos de $\text{SiO}_2/\text{Si}$ e a fonte contendo S foram de: 23 <i>cm</i> , 24 <i>cm</i> e 26 <i>cm</i> . . . . .	64
Figura 5.3 – Imagens ópticas dos filmes de $\text{MoS}_2$ obtidos no crescimento por <i>CVD</i> sobre um substrato $\text{SiO}_2/\text{Si}$ utilizando a variação de gás de 15 <i>sccm</i> /35 <i>sccm</i> . A distância entre o substrato de $\text{SiO}_2/\text{Si}$ e a fonte de enxofre foram diferentes: a) 23 <i>cm</i> , b) 24 <i>cm</i> e c) 26 <i>cm</i> . O filme de $\text{MoS}_2$ é caracterizado pela região contínua de contraste óptico roxo. Já as regiões triangulares de contraste óptico em branco sobre os filmes indica o $\text{MoS}_2$ na sua densidade volumétrica ( <i>bulk</i> ). Cada imagem óptica possui escala correspondente a 10 $\mu\text{m}$ . . . . .	65
Figura 5.4 – Ilustração esquemática do sistema <i>CVD</i> contendo um cadinho de S e dois cadinhos de $\text{MoO}_3$ . Os cadinhos contendo $\text{MoO}_3$ continham quantidades de reagentes diferentes. Os substratos de $\text{SiO}_2/\text{Si}$ encontram-se a uma distância 23 <i>cm</i> e 30 <i>cm</i> do cadinho contendo S. . . . .	66

Figura 5.5 – Imagens ópticas dos filmes de MoS <sub>2</sub> obtidas no crescimento por CVD sobre um substrato de SiO <sub>2</sub> /Si utilizando a variação de fluxo de gás de 20 sccm/35 sccm. A distância entre o substrato de SiO <sub>2</sub> /Si e a fonte de enxofre foram: a) 23 cm e b) 30 cm. Cada imagem óptica possui escala correspondente a 10 μm. . . . .	67
Figura 5.6 – Ilustração esquemática do sistema CVD em que os cadinhos contendo os reagentes S e MoO <sub>3</sub> estão localizados no centro de cada região do forno. Neste sistema utilizamos apenas um substrato SiO <sub>2</sub> /Si sobre o cadinho contendo o MoO <sub>3</sub> . . . . .	68
Figura 5.7 – Imagens ópticas dos filmes de MoS <sub>2</sub> obtidas no crescimento por CVD sobre um substrato de SiO <sub>2</sub> /Si utilizando a variação de fluxo de gás de 10 sccm/25 sccm. A distância entre o substrato de SiO <sub>2</sub> /Si e a fonte de enxofre foram diferentes: a) 23 cm, b) 25 cm e c) 30 cm. Cada imagem óptica possui escala correspondente a 10 μm. . . . .	69
Figura 5.8 – Espectro Raman das amostras de MoS <sub>2</sub> utilizando os parâmetros definidos na condição II na seção 4.5.2. As imagens ópticas nos insets da figura representadas por P <sub>1</sub> , P <sub>2</sub> e P <sub>4</sub> , indicam a amostras na qual a distância o substrato de SiO <sub>2</sub> /Si e a fonte de S foi de 23 cm. E imagem óptica representada por P <sub>3</sub> indica a amostra na qual a distância foi 24 cm. . . . .	72
Figura 5.9 – Espectros Raman das amostras de MoS <sub>2</sub> obtidas utilizando os parâmetros definidos na condição III da seção 4.5.3. A distância entre o cadinho contendo S e o substrato de SiO <sub>2</sub> /Si foi de 23 cm. As imagens ópticas nos insets da figura foi extraída da amostra da figura 5.5 a) anteriormente comentadas. . . . .	73
Figura 5.10 – Espectro Raman das amostras de MoS <sub>2</sub> obtidas utilizando os parâmetros definidos na condição III da seção 4.5.3. A distância entre o substrato de SiO <sub>2</sub> /Si e o cadinho contendo S foi de 30 cm. As imagens ópticas nos insets da figura foram extraídas da amostras da figura 5.6 b) anteriormente comentadas. . . . .	75

Figura 5.11 – Espectro Raman das amostras de MoS <sub>2</sub> obtidas utilizando os parâmetros definidos na condição IV da seção 4.5.4. As distância entre o substrato de SiO <sub>2</sub> /Si e o cadinho contendo S foram de 23 cm e 30 cm. As imagens ópticas nos insets do gráfico representadas por P <sub>1</sub> e P <sub>2</sub> são da amostra na qual a distância entre o substrato de SiO <sub>2</sub> /Si foi de 23 cm. E as imagens ópticas representadas por P <sub>3</sub> e P <sub>4</sub> refere-se a amostra na qual a distância foi de 30 cm. . . . .	76
Figura 5.12 – Espectro de fotoluminescência de uma monocamada de MoS <sub>2</sub> no qual podemos observar os éxcitons A e B. O espectro está normalizado com a intensidade do pico mais intenso de fotoluminescência. . . . .	77
Figura 5.13 – Espectro de fotoluminescência para filmes de MoS <sub>2</sub> com diferentes números de camadas. . . . .	78
Figura 5.14 – Micrografia MEV da amostra de MoS <sub>2</sub> e o mapeamento das composições químicas contidas na amostra. a) Micrografia MEV do MoS <sub>2</sub> . b) Imagem do mapeamento do elemento químico Mo. c) Imagem do mapeamento do elemento químico S. d) Imagem do mapeamento do elemento químico Si. e) Imagem do mapeamento do elemento químico O. . . . .	79
Figura 5.15 – Espectro de energia dispersiva para a monocamada de MoS <sub>2</sub> . . . . .	80
Figura 5.16 – Imagem óptica dos filmes de MoO <sub>2</sub> obtidos por CVD. È possível observar cristais com diferentes morfologias. . . . .	81
Figura 5.17 – Espectros Raman dos filmes de MoO <sub>2</sub> obtidos por deposição química de fase vapor. Podemos observar espectros com diferentes diferentes intensidades. . . . .	83
Figura 5.18 – Espectro Raman dos filmes de oxissulfeto de molibdênio [MoOS <sub>2</sub> ]. . . . .	84
Figura 7.1 – Imagens ópticas dos filmes de MoS <sub>2</sub> obtidos no crescimento por CVD sobre um substrato SiO <sub>2</sub> /Si. A distância entre o substrato de SiO <sub>2</sub> /Si e a fonte de enxofre foram diferentes: a) e b) 23 cm, c) e d) 24 cm, e) e f) 26 cm. Cada imagem óptica possui escala correspondente a 10 μm. . . . .	94
Figura 7.2 – Imagens ópticas dos filmes de MoS <sub>2</sub> obtida no crescimento por CVD sobre um substrato de SiO <sub>2</sub> /Si. A variação do fluxo de gás utilizada foi de 20 sccm/35 sccm. A distância entre o substrato de SiO <sub>2</sub> /Si e a fonte de enxofre foi de 23 cm. Cada imagem óptica possui escala correspondente a 10 μm. .	95

Figura 7.3 – Imagens ópticas dos filmes de MoS<sub>2</sub> obtidas no crescimento por *CVD* sobre um substrato de SiO<sub>2</sub>/Si. A distância entre o cadinho contendo S e o substrato de SiO<sub>2</sub>/Si foi de 30 *cm*. A variação do fluxo de gás utilizada foram: a) e b) 10 *sccm*/25 *sccm*. c) e d) 20 *sccm*/35 *sccm*. Cada imagem óptica possui escala correspondente a 10  $\mu$ m. . . . . 95

Figura 7.4 – Imagens ópticas dos filmes de MoS<sub>2</sub> obtidos no crescimento por *CVD* sobre um substrato de SiO<sub>2</sub>/Si. A variação de fluxo de gás utilizada foi de 10 *sccm*/25 *sccm*. A distância entre o substrato de SiO<sub>2</sub>/Si e a fonte de enxofre foram diferentes: a) e b) 23 *cm*, c) e d) 25 *cm*, e) e f) 30 *cm*. Cada imagem óptica possui escala correspondente a 10  $\mu$ m. . . . . 96

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Especificação dos reagentes utilizados para obtenção das amostras e limpeza dos substratos. . . . .	53
Tabela 4.2 – Parâmetros utilizados para a obtenção das amostras. . . . .	57
Tabela 4.3 – Parâmetros utilizados para a obtenção das amostras. . . . .	58
Tabela 4.4 – Parâmetros utilizados para a obtenção das amostras. . . . .	58
Tabela 4.5 – Parâmetros utilizados para a obtenção das amostras. . . . .	59
Tabela 5.1 – Descrição dos modos normais de vibração e suas respectivas frequências correspondente ao espectro Raman do MoS <sub>2</sub> da figura 5.8. . . . .	71
Tabela 5.2 – Descrição dos modos normais de vibração e suas respectivas frequências correspondente ao espectro Raman do MoS <sub>2</sub> da figura 5.9. . . . .	73
Tabela 5.3 – Descrição dos modos normais de vibração e suas respectivas frequências correspondentes ao espectro Raman do MoS <sub>2</sub> da figura 5.10. . . . .	74
Tabela 5.4 – Descrição dos modos normais de vibração e suas respectivas frequências correspondente ao espectro Raman do MoS <sub>2</sub> da figura 5.11. . . . .	76

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>19</b>
<b>2.1</b>	<b>Estrutura de Banda de Energia dos Sólidos</b>	<b>19</b>
<b>2.2</b>	<b>Materiais Bidimensionais</b>	<b>22</b>
<b>2.3</b>	<b>Dicalcogenetos de Metais de Transição</b>	<b>26</b>
<b>2.3.1</b>	<b>Dissulfeto de Molibdênio</b>	<b>28</b>
<b>2.4</b>	<b>Óxidos de Metais de Transição</b>	<b>30</b>
<b>2.4.1</b>	<b>Dióxido de Molibdênio</b>	<b>31</b>
<b>3</b>	<b>TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</b>	<b>33</b>
<b>3.1</b>	<b>Deposição Química de Fase Vapor</b>	<b>33</b>
<b>3.2</b>	<b>Espectroscopia Raman</b>	<b>35</b>
<b>3.2.1</b>	<b>Descrição Clássica do Espalhamento Raman</b>	<b>36</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Descrição Quântica do Espalhamento Raman</b>	<b>39</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Espectroscopia Raman do MoS<sub>2</sub></b>	<b>43</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Espectroscopia Raman do MoO<sub>2</sub></b>	<b>45</b>
<b>3.3</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura</b>	<b>46</b>
<b>3.3.1</b>	<b>Descrição Básica do Funcionamento do Microscópio Eletrônico de Varredura</b>	<b>46</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Espectroscopia de Dispersão de Energia</b>	<b>47</b>
<b>3.4</b>	<b>Espectroscopia de Fotoluminescência</b>	<b>49</b>
<b>3.4.1</b>	<b>Espectroscopia de Fotoluminescência do MoS<sub>2</sub></b>	<b>50</b>
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>53</b>
<b>4.1</b>	<b>Reagentes e Materiais Utilizados</b>	<b>53</b>
<b>4.2</b>	<b>Preparação dos Substratos</b>	<b>53</b>
<b>4.3</b>	<b>Descrição do Equipamento Utilizado</b>	<b>54</b>
<b>4.4</b>	<b>Crescimento do MoS<sub>2</sub> e MoO<sub>2</sub> por CVD</b>	<b>55</b>
<b>4.5</b>	<b>Condições de Crescimento das Amostras</b>	<b>57</b>
<b>4.5.1</b>	<b>Condição I</b>	<b>57</b>
<b>4.5.2</b>	<b>Condição II</b>	<b>57</b>
<b>4.5.3</b>	<b>Condição III</b>	<b>58</b>
<b>4.5.4</b>	<b>Condição IV</b>	<b>58</b>

<b>4.6</b>	<b>Procedimentos de Caracterização das Amostras . . . . .</b>	<b>59</b>
<b>4.6.1</b>	<b>Microscopia óptica . . . . .</b>	<b>59</b>
<b>4.6.2</b>	<b>Espectroscopia Raman . . . . .</b>	<b>59</b>
<b>4.6.3</b>	<b>Espectroscopia de Fotoluminescência . . . . .</b>	<b>60</b>
<b>4.6.4</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva . . . . .</b>	<b>60</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . . .</b>	<b>61</b>
<b>5.1</b>	<b>Dissulfeto de Molibdênio . . . . .</b>	<b>61</b>
<b>5.1.1</b>	<b>Deposição Química na Fase Vapor . . . . .</b>	<b>61</b>
<b>5.1.1.1</b>	<b>Conclusões Parciais do Crescimento por <i>CVD</i> . . . . .</b>	<b>70</b>
<b>5.1.2</b>	<b>Espectroscopia Raman . . . . .</b>	<b>70</b>
<b>5.1.3</b>	<b>Espectroscopia de Fotoluminescência . . . . .</b>	<b>77</b>
<b>5.1.4</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura/EDS . . . . .</b>	<b>78</b>
<b>5.2</b>	<b>Dióxido de Molibdênio . . . . .</b>	<b>80</b>
<b>5.2.1</b>	<b>Deposição Química de Fase Vapor . . . . .</b>	<b>80</b>
<b>5.2.2</b>	<b>Espectroscopia Raman . . . . .</b>	<b>82</b>
<b>5.2.3</b>	<b>Oxissulfeto de Molibdênio . . . . .</b>	<b>83</b>
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS . . . . .</b>	<b>85</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>87</b>
<b>7</b>	<b>ANEXOS . . . . .</b>	<b>94</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, as pesquisas associadas às propriedades estruturais dos materiais bidimensionais (2D) nanométricos têm sido promissoras para o desenvolvimento da nanociência e da nanotecnologia (NOVOSELOV et al., 2004; TAN et al., 2017). Materiais como esses podem ser dimensionalmente da espessura de um átomo com propriedades únicas, que podem ser explorados em diversos campos de aplicações nas áreas de eletrônica e optoeletrônica. O impulso dessas pesquisas está relacionado ao processo de isolamento do grafeno a partir do grafite, pelos físicos Konstantin Novoselov e Andre Geim em 2004, pelo método de esfoliação mecânica (NOVOSELOV et al., 2004).

O grafeno apresenta propriedades distintas dos materiais que se tinha conhecimento na época, devido à sua espessura atômica. Essa espessura reduzida proporciona propriedades ópticas, elétricas, mecânicas e térmicas diferentes das previamente observadas no grafite, e que são promissoras para as aplicações tecnológicas desse material (NOVOSELOV et al., 2005; SCHWIERZ, 2010). Com isso, surgiu novas possibilidades de estudo para outras famílias de materiais bidimensionais com propriedades semelhantes ao grafeno. Dentre elas, temos como, por exemplo, os óxidos de metais de transição (ou, como conhecido do Inglês, *Transition Oxide Metal - TMOs*) e os dicalcogenetos de metais de transição (ou, como conhecido do Inglês *Transition Metal Dichalcogenides - TMDCs*). Os óxidos são materiais que possuem uma infinidade de aplicações nas áreas de eletrônicas como, por exemplo, o  $\text{MoO}_2$  para a fabricação de eletrodos para baterias de lítio, sensores de gás e catalisadores (ZHOU et al., 2017; SHI et al., 2009). No entanto, os materiais *TMOs* são os mais promissores para a fabricação para baterias recarregáveis utilizadas em carros elétricos devido ao baixo custo, longo ciclo de vida e alto desempenho (ZHOU et al., 2017). Os *TMDCs* possuem potencial para aplicação na área de eletrônica e optoeletrônica, o que inclui a fabricação de dispositivos eletrônicos flexíveis e/ou transparentes, por apresentarem um controle de *gap*, propriedade que depende da espessura do filme (CHOI et al., 2017).

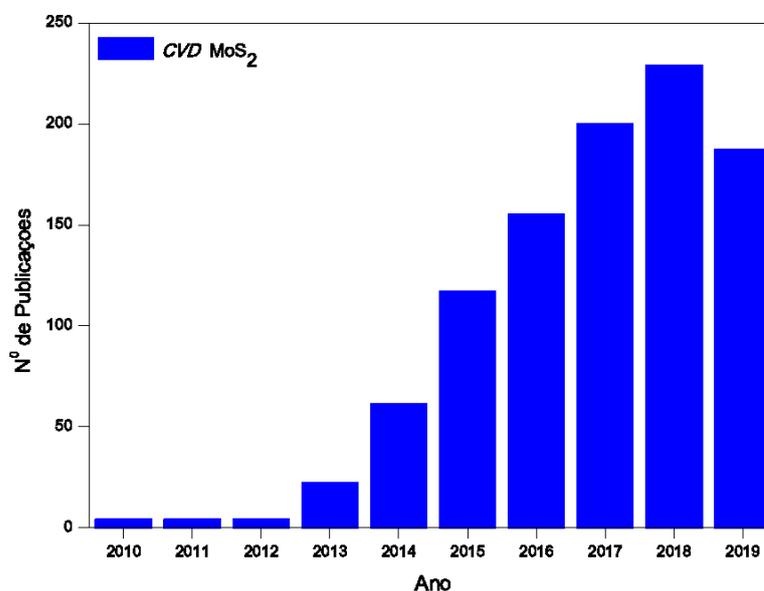
Dentre os materiais da família dos *TMDCs* temos o dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ), um composto com estrutura em camadas e que quando sua espessura é configurada em nível de poucas camadas atômica, exibe excelentes características estruturais e eletrônicas (GANATRA; ZHANG, 2014). A espessura reduzida deste material amplifica seu potencial de aplicação em transistores de efeito de campo (do Inglês: *Field Effect Transistors - FETs*) com elevados valores de razão on/off em torno de  $10^8$  (HUANG et al., 2015; RADISAVLJEVIC et al., 2011).

Outras aplicações do MoS<sub>2</sub> estão nas diversas áreas como eletrônica e optoeletrônica (AMARA; SALEM; JAZIRI, 2016), sensores de gás (CHO et al., 2015a) e dispositivos flexíveis (CHO et al., 2015b).

Alguns métodos de obtenção de cristais de MoS<sub>2</sub> de uma única camada atômica de espessura estão sendo amplamente utilizados como, por exemplo, a esfoliação mecânica (WANG et al., 2012) e a deposição química de fase vapor (LIU et al., 2017; WANG et al., 2014). A esfoliação mecânica possibilita o isolamento destes materiais em camadas únicas por meio de uma fita adesiva. Porém, não é um método muito eficiente para a produção em larga escala, ou seja, os filmes produzidos são da ordem de micrômetros ( $\mu m$ ) (DESAI et al., 2016). Já o método de deposição química de fase vapor viabiliza a produção em larga escala (LIU et al., 2017; CHEN et al., 2016; SUN et al., 2018), na qual podemos produzir os filmes contínuos com área de milímetro quadrado (SUN et al., 2018).

A figura 1.1, mostra um gráfico dos trabalhos realizados sobre o crescimento do MoS<sub>2</sub> por CVD entre os períodos de 2010 à 2019.

Figura 1.1 – Gráfico representando o número de trabalhos publicados nos últimos anos sobre o crescimento do MoS<sub>2</sub> por CVD.



Fonte: Dados obtidos na Web of Science. Acesso em 22/11/2019 às 10:00h.

Neste trabalho, realizou-se o crescimento do Dissulfeto de Molibdênio (MoS<sub>2</sub>) pelo método de deposição química de fase vapor (ou, como conhecido do Inglês: *Chemical Vapor Deposition* - CVD) sob condição de pressão atmosférica. Foram utilizados como reagentes precursores na síntese o enxofre (S) e o trióxido de Molibdênio (MoO<sub>3</sub>), e como substrato para

o depósito o Silício, recoberto com uma camada óxido de silício ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ). Para a obtenção das amostras foram trabalhados os seguintes parâmetros: distância física entre os cadinhos contendo os reagentes, fluxo de gás transportador e quantidade do reagente  $\text{MoO}_3$ . Como uma das etapas da reação química do processo de crescimento do  $\text{MoS}_2$  por *CVD*, houve a deposição do  $\text{MoO}_2$  devido a redução do  $\text{MoO}_3$ .

As amostras de  $\text{MoS}_2$  obtidas na síntese *CVD* foram caracterizadas pelas seguintes técnicas experimentais: Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Fotoluminescência, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia. A espectroscopia Raman foi utilizada para identificar o número de camadas contida no filme, por meio da diferença de frequência entre os modos normais de vibração característicos do material. A espectroscopia de Fotoluminescência foi utilizada para estudar as propriedades ópticas das amostras, que são influenciadas pela variação na espessura do filme. As análises morfológicas das amostras, assim como suas composições químicas, foram obtidas utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), juntamente com Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS). Já as amostras de  $\text{MoO}_2$ , foram identificadas pelas análises dos espectros Raman.

Este trabalho está dividido em seis capítulos. O primeiro capítulo é dedicado à definição de alguns conceitos fundamentais para a compreensão do trabalho. Neste capítulo será feita uma revisão da literatura com uma breve descrição dos materiais estudados, suas propriedades e aplicações. No segundo capítulo será realizada a descrição das técnicas experimentais utilizadas para a síntese e caracterização dos materiais, e uma descrição do que pretende-se obter com a caracterização de cada uma das técnicas. O quarto capítulo é dedicado a descrição dos reagentes utilizados na síntese e do aparato experimental. No quinto capítulo apresentaremos os resultados obtidos pela síntese de deposição química de fase vapor, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura/EDS e fotoluminescência. No sexto capítulo, faremos as considerações finais dos resultados e mostraremos futuras perspectivas para este trabalho.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

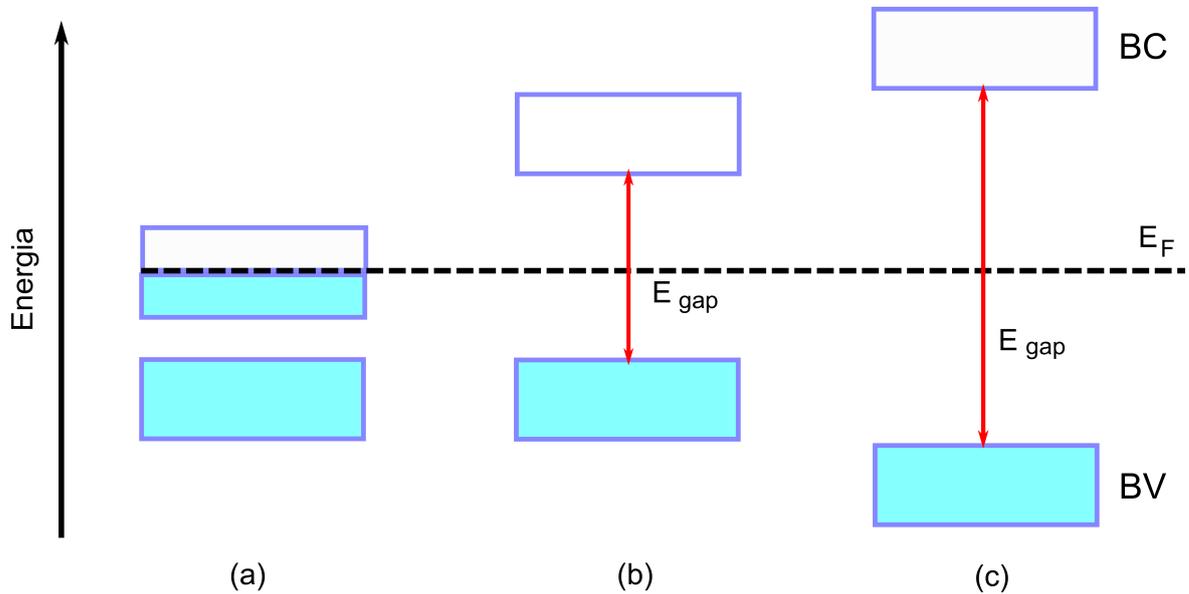
Neste capítulo apresentaremos, de maneira sucinta, alguns conceitos fundamentais para a compreensão deste trabalho.

### 2.1 Estrutura de Banda de Energia dos Sólidos

Um sólido pode ser definido como um conjunto de  $N$  átomos separados, que quando agrupado, formam o arranjo cristalino encontrado nos cristais (CALLISTER, 2013). Os sólidos em geral podem ser classificados pela capacidade com a qual eles conduzem corrente elétrica. Essa classificação se dá em três grupos: condutores, isolantes e semicondutores. Os condutores são materiais que possuem uma excelente condutividade elétrica como, por exemplo, os metais. Os isolantes são materiais que apresentam uma baixa condutividade elétrica, como a borracha. E os semicondutores são materiais que apresentam uma condutividade elétrica intermediária entre um metal e um isolante como, por exemplo, o silício (CALLISTER, 2013). Quando a distância interatômica é muito grande, ou seja, cada átomo é independente e possui os níveis de energia atômica e a configuração eletrônica como se estivesse isolado (CALLISTER, 2013). Porém, quando os átomos estão mais próximos, a função de onda dos elétrons de cada átomo está sujeita a ser perturbada pela dos átomos vizinhos. Portanto, nos sólidos, essa perturbação gera uma série de estados eletrônicos de espaçamento interatômico denominados banda de energia eletrônica (CALLISTER, 2013).

A estrutura de banda eletrônica em sólidos fornece informações sobre as propriedades elétricas do material por meio do arranjo das bandas externas e a forma como os elétrons as ocupam. À temperatura zero absoluto, a banda de valência (BV) apresenta uma maior concentração de elétrons, enquanto que a banda de condução (BC) está vazia, contribuindo para o fluxo de cargas que geram a corrente elétrica. O intervalo entre a energia mais alta da banda de valência e a energia mais baixa da banda de condução é denominada de banda proibida (ou *band gap*, do Inglês) e a largura dessa banda, em unidades de energia, está associada a energia de *gap* ( $E_{gap}$ ) do material. Já o nível de Fermi ( $E_F$ ) é definido como o nível de maior concentração de portadores de cargas (KITTEL, 2016). Em outras palavras, para um semicondutor intrínseco a energia de Fermi está localizada no centro entre as bandas de valência e condução (ou seja, na região proibida), pois a densidade de buracos na BV é igual a de elétrons na BC (EISBERG; RESNICK, 1988). Na figura 2.1 temos a representação das estruturas de banda mostrando os diagramas dos níveis de energia permitidos para um condutor, um isolante e um semicondutor.

Figura 2.1 – Diagramas representando a ocupação dos níveis de energia permitidos. a) Condutor. b) Semicondutor. c) Isolante. A região colorida representa os estados ocupados pelos elétrons. E a região branca representa os estados vazios. A linha tracejada indica o nível de Fermi. A seta em vermelho indica a energia de *gap*.



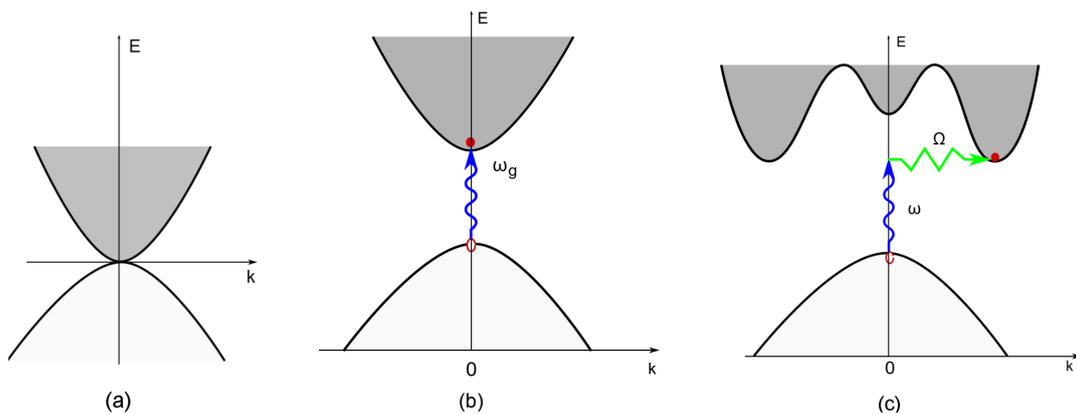
Fonte: Adaptada de: (HERVAL et al., 2015).

Nos condutores, a energia fornecida por um campo elétrico já seria suficiente para excitar uma quantidade grande de elétrons para dentro do estado de condução. Isso é devido à estrutura de banda, pois temos estados ocupados abaixo de  $E_F$  e estados vazios acima de  $E_F$  (em outras palavras, o *gap* de energia é nulo), necessitando assim de pouca energia para promover a transição. Para os isolantes e semicondutores, podemos observar um intervalo entre as bandas de condução e valência. Portanto, para efetuar a transição do elétron de uma para a outra, esses elétrons podem ser excitados por uma fonte térmica. A concentração de elétrons que serão excitados de uma banda para outra dependerá da largura do intervalo entre as bandas e da temperatura (CALLISTER, 2013). Ou seja, para uma dada temperatura, quanto maior for  $E_{gap}$ , menor será a probabilidade de ocorrer a transição de um elétron da banda de valência para a banda de condução. Conseqüentemente, menor será a condutividade elétrica. O aumento da temperatura gera um aumento da energia térmica, resultando em uma transição de uma maior quantidade de elétrons entre as bandas, contribuindo para uma maior condutividade elétrica (CALLISTER, 2013). É importante ressaltar ainda que a condutividade elétrica pode ser gerada tanto pelos elétrons que passam para a banda de condução quanto pelos buracos gerados pela falta de elétrons (KITTEL, 2016).

Os isolantes são materiais que têm a banda de valência completamente preenchida e a banda de condução vazia e ficando separadas por um *gap* de energia muito grande (ou seja,  $7,0 \text{ eV}$ , como o diamante (EISBERG; RESNICK, 1988)), de modo que qualquer fonte de excitação externa como, por exemplo, campo elétrico, seria insuficiente para promover a transição eletrônica entre as bandas. Neste caso, ao aplicar um campo elétrico externo nesses materiais, o momento total do elétron, que é nulo, não sofre alteração devido ao fato de os estados disponíveis estarem todos preenchidos, podendo ocasionar deformação no material. E portanto, não permitindo a passagem de corrente elétrica (REZENDE, 2015). No entanto, para os semicondutores a banda de valência também está cheia e a banda de condução vazia e estão separadas por um *gap* de energia pequeno (ou seja menor que  $2,0 \text{ eV}$ , podendo citar como exemplo, o silício na qual a largura entre as BC e BV é de  $1,0 \text{ eV}$  (EISBERG; RESNICK, 1988)). Quando o material é excitado por um campo elétrico, os elétrons são promovidos de uma banda para a outra, gerando uma corrente elétrica (REZENDE, 2015).

Nos semicondutores, o *gap* de energia pode ser medido por meio do estudo de algumas propriedades ópticas do cristal. A figura 2.2 representa esquematicamente as transições eletrônicas entre bandas de semicondutores.

Figura 2.2 – Diagrama representando as possíveis transições eletrônicas entre bandas. a) *Gap* nulo. b) *Gap* direto. c) *Gap* indireto.



Legenda:

	Banda de condução		Fóton		Elétron
	Banda de valência		Fônon		Buraco

Fonte: Adaptada de: (KITTEL, 2016).

Quando o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução se encontram em um mesmo ponto no espaço dos momentos, dizemos que nesse caso não há transição eletrônica entre bandas. Portanto, o material possui um *gap* de energia nulo, por exemplo, o grafeno. Quando o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução estão associados a um mesmo vetor de onda  $\vec{k}$  no espaço dos momentos, nesse caso a transição eletrônica é direta (KITTEL, 2016). A energia fornecida para essa transição é a mesma do *gap* do material. Dentre os materiais de *gap* direto podemos citar o MoS<sub>2</sub> em monocamada. A transição indireta é um processo que envolve fóton e fônons, pois o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução estão associados a vetores de onda  $\vec{k}$  diferentes (KITTEL, 2016). Ou seja, somente a incidência de um fóton não é suficiente para que ocorra a transição eletrônica, necessitando de um fônon para completar o processo. Podemos citar como exemplo o MoS<sub>2</sub> na forma volumétrica, ou também referida como *bulk*.

O *band gap* de um material é uma propriedade importante para aplicações em dispositivos ópticos como diodos emissores de luz (LEDs) e fotodetectores, os quais são dispositivos que requerem a utilização de materiais que possuem estrutura de banda com transição direta, o que torna os dispositivos mais eficientes.

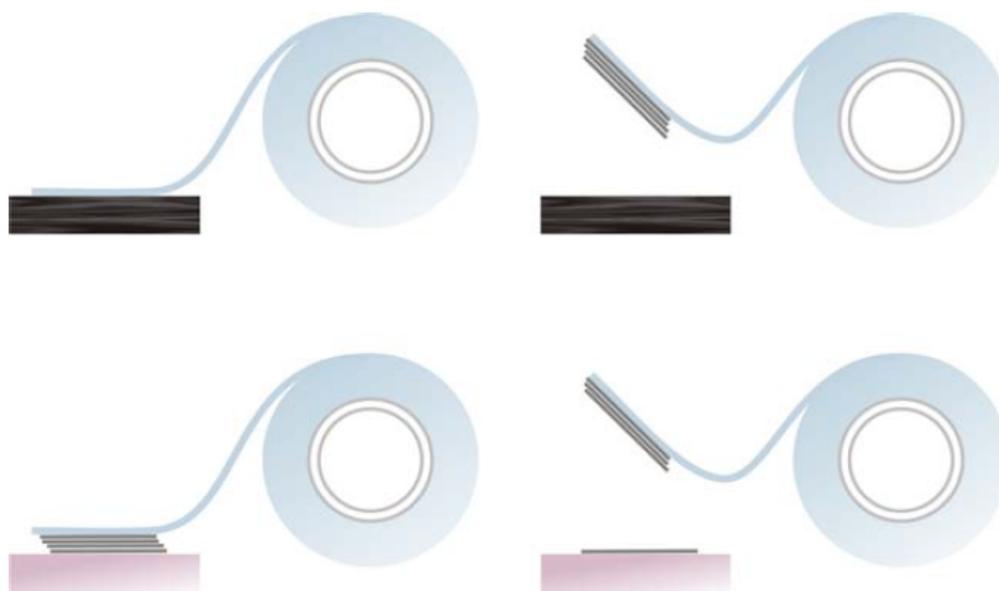
## 2.2 Materiais Bidimensionais

Muitos materiais podem ser encontrados na natureza em forma de pilhas de camadas (*bulk*) (WANG et al., 2012; YE et al., 2015), na qual seus átomos estão fortemente ligados (ligação  $\sigma$ ) no plano, propriedade que confere a estes materiais uma alta rigidez mecânica. Por outro lado, esses materiais possuem ligações de van der Waals entre as camadas fora do plano, ou seja, tipo dipolo-dipolo, como se houvesse flutuação eletrônica entre as camadas gerando uma interação dipolar. Essa propriedade permite que esses materiais possam ser isolados em camadas dimensionalmente finas, de espessura atômicas (NOVOSELOV et al., 2005; WANG et al., 2012; YE et al., 2015). Esses materiais isolados em camadas únicas são classificados como materiais bidimensionais (2D) (YE et al., 2015).

Uma descoberta sobre materiais 2D que impulsionou as pesquisas sobre essa nova família de materiais foi o isolamento do grafeno pelos físicos Konstantin Novoselov e Andre Geim em 2004 (NOVOSELOV et al., 2005; NOVOSELOV et al., 2004). Novoselov e Geim, na tentativa de obter filmes finos para seus experimentos, realizaram um procedimento contando com apenas um pedaço de grafite e uma fita adesiva nas mãos. A fita adesiva foi inicialmente posici-

onada sobre o pedaço de grafite, e este procedimento foi repetido várias vezes. Posteriormente, realizaram a transferência do material que estava na fita para um substrato de silício. Essa fita adesiva, com os resíduos de grafite, foi fixada sobre o substrato de silício, mantendo a mesma pressionada. Ao retirar a fita adesiva, eventualmente observou-se que havia sobre o substrato resíduos do material com uma única camada atômica de espessura, conforme ilustrado na figura 2.3. Esse método utilizado é denominado de esfoliação mecânica (NOVOSELOV et al., 2004).

Figura 2.3 – Ilustração do procedimento utilizado para o isolamento do grafite em camadas únicas.

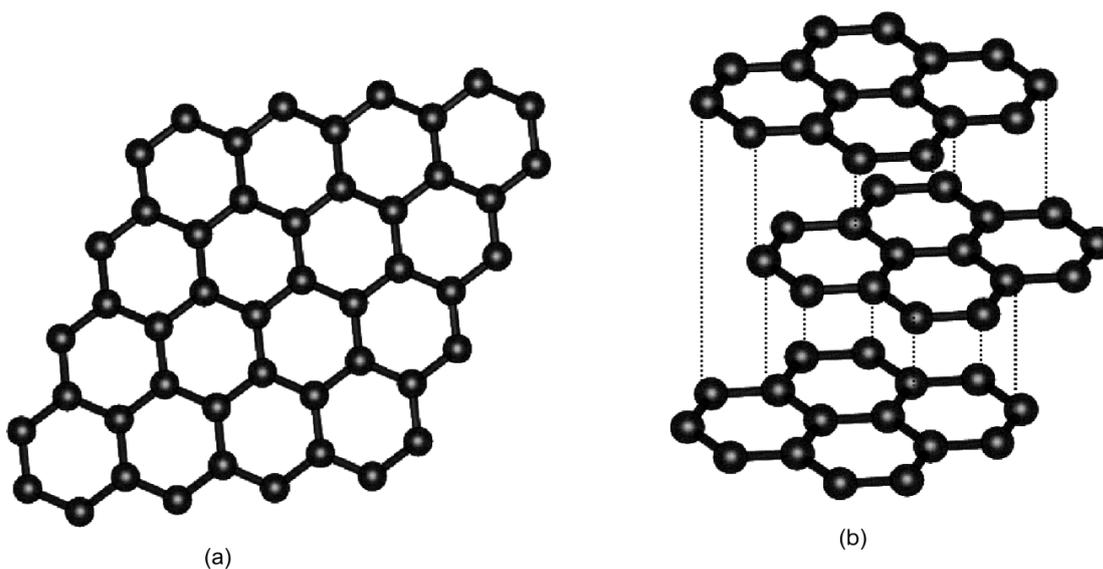


Fonte: (NOVOSELOV, 2011).

O grafeno é constituído por átomos de carbono com uma única camada atômica de espessura. A figura 2.4 dá a representação das estruturas cristalina do grafeno e do grafite, das interações fortes entre átomos de uma mesma camada, e fracas entre camadas, as quais possibilita o procedimento de esfoliação mecânica. Sua estrutura é semelhante à organização observada em um favo de mel, composta por átomos de carbono ligados. A espessura atômica do grafeno oferece propriedades ópticas, elétricas, mecânicas e térmicas diferentes das previamente observadas no grafite, e que são promissoras à aplicações tecnológicas (NOVOSELOV et al., 2004). Suas propriedades diferem fundamentalmente daquelas anteriormente observadas para o seu correspondente na forma *bulk*, o grafite, que já havia sido explorado na literatura, tanto nos estudos quanto na fabricação de dispositivos (YEH et al., 2016). Porém, o grafeno é um semimetal de *band gap* nulo, propriedade que dificulta sua aplicação em dispositivos de efeitos de campo (FETs) e transistores. É importante ressaltar que podemos modificar a estrutura de

banda, ou seja, abrir o *band gap* do grafeno com diferentes estratégias: mudando sua espessura, através de dopagem, ou ainda aplicando-lhe campo elétrico. Porém, esses métodos são mais complexos e diminuem a mobilidade dos portadores de carga, tornando o material menos eficiente, quando utilizado em dispositivos ópticos (SCHWIERZ, 2010; WANG et al., 2012).

Figura 2.4 – (a) Estrutura cristalina do grafeno. (b) Estrutura cristalina do grafite. As esferas pretas representam os átomos de carbonos. As interações de van der Waals se dão entre as camadas, atuando nos espaços vazios entre as mesmas representada pelas linhas pontilhadas em preto.



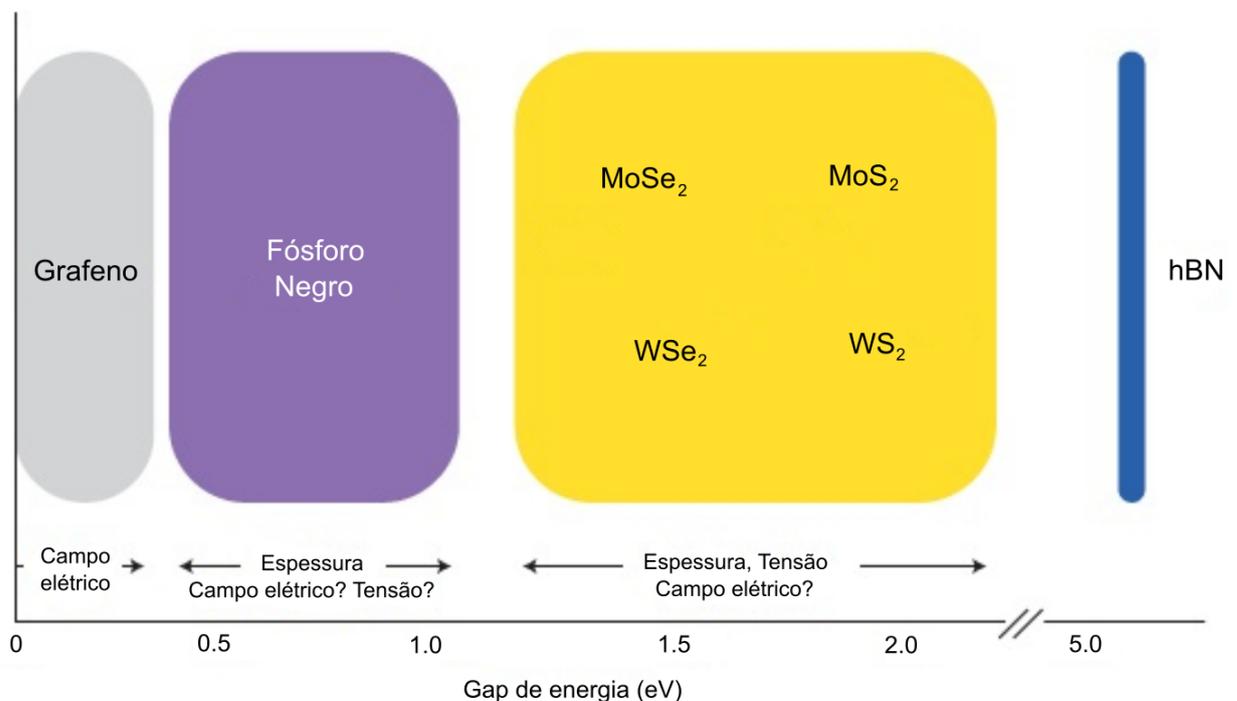
Fonte: Autora (2019).

Outros materiais 2D ultrafinos com propriedades estruturais semelhantes ao grafeno estão sendo explorados tanto nos estudos para a sua produção quanto em diferentes aplicações. Dentre eles, podemos citar o nitreto de boro hexagonal (h-BN) (LIN; WILLIAMS; CONNELL, 2009; LI; CHEN, 2016), fósforo negro (BP) (LI et al., 2014; SMITH; HAGAMAN; JI, 2016), óxidos de metais de transição (DIAO; WANG, 2018) e os dicalcogenetos de metais de transição (CHHOWALLA et al., 2013; LV et al., 2014). Essa diversidade de nanomateriais nos possibilita realizar uma infinidade de combinações e extrair propriedades distintas, por meio das diferentes heteroestruturas (ou seja, combinações de diferentes materiais de poucas camadas) que podem ser formadas como, por exemplo, o caso dos dicalcogenetos de metais de transição (CHHOWALLA et al., 2013) e dos óxidos de metais de transição (DIAO; WANG, 2018). A espessura atômica e o tamanho desses materiais também são propriedades que contribuem para a fabricação de dispositivos eletrônicos e ópticos (DUAN et al., 2001; DIAO; WANG, 2018). Outra propriedade que torna esses nanomateriais bidimensionais atrativos é a existência do *gap* de energia, diferentemente do que ocorre no grafeno (WANG et al., 2012).

O estudo de diversos tipos de nanomateriais 2D deve-se às propriedades eletrônicas e ópticas exclusivas que cada família pode apresentar e que diferem dos seus precursores em forma de *bulk*. Por exemplo, o grafeno é um semimetal de *gap* nulo (NETO et al., 2009), que pode ser modulado e explorado para a fabricação de transistores de efeito de campo de grafeno (do Inglês: *GFET-Graphene Field Effect Transistor*). Já o h-BN é um material isolante de *gap* de 6,0 eV (YANKOWITZ et al., 2019) e com estrutura em camadas semelhante ao grafeno, mas sem o mesmo potencial para a fabricação de transistores de efeito de campo (do Inglês: *FETs-Field Effect Transistor*). O fósforo negro pertence a outra classe de materiais com intervalo de *gap* entre 0,5 - 1,0 eV com potencial promissor para baterias de íon de sódio (CHEN et al., 2017). Por outro lado, temos os *TMDCs* que são semicondutores com *gap* de energia na região do visível nos intervalos entre 1 – 2 eV, sendo de grande interesse para aplicações fotovoltaicas e optoeletrônicas (LI et al., 2017; GANATRA; ZHANG, 2014).

A figura 2.5 mostra diversas famílias de nanomateriais 2D e seus respectivos *gaps* de energia, que podem ser modulados mediante a mudança de número de camadas, aplicação de campos elétricos, dentre outros.

Figura 2.5 – Diagrama representando diversas famílias de materiais e seus respectivos *gaps* de energia.



Fonte: Adaptada de: (CHURCHILL; JARILLO-HERRERO, 2014).

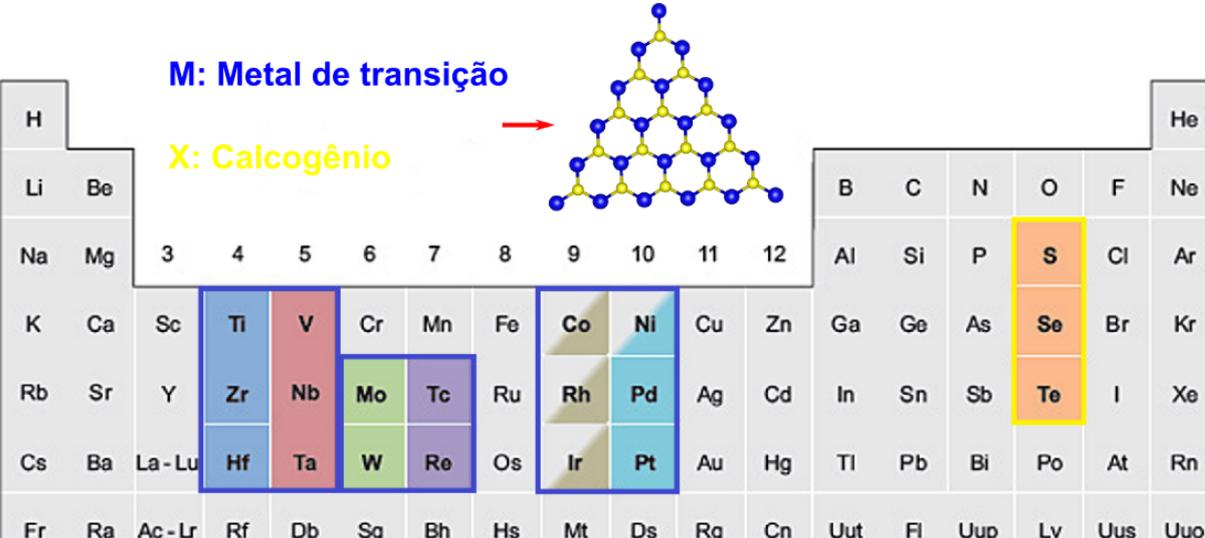
Nesse trabalho, estuda o dicalcogeneto de metal de transição, com o intuito de estabelecer uma rota de crescimento por *CVD* do  $\text{MoS}_2$  e caracterizar as amostras quanto as características morfológicas e ópticas.

### 2.3 Dicalcogenetos de Metais de Transição

Embora os dicalcogenetos de metais de transição (conhecido do Inglês como: *Transition Metal Dichalcogenides - TMDCs*) na forma de *bulk* vêm sendo estudados desde a década de 1960, porém os avanços mais recentes no método de produção de materiais em nanoescala e na fabricação de dispositivos foram impulsionados pelo isolamento do grafeno em 2004. A partir daí novas oportunidades foram abertas para a exploração de camadas bidimensionais de *TMDCs* finos e aplicações em nanoeletrônica e optoeletrônica, com o objetivo de suprir algumas deficiências do grafeno como, por exemplo, a falta de um *gap* de energia (GONG et al., 2017; CHHOWALLA et al., 2013).

Os dicalcogenetos de metais de transição são materiais constituídos pela combinação de dois elementos e com fórmula molecular do tipo  $\text{MX}_2$ , sendo M um metal de transição pertencente aos grupos 4-10 (Ti, Hf, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Pd, Pt) e X um calcogênio, podendo ser o selênio (Se), enxofre (S) ou telúrio (Te) (HAN; BHATIA; KIM, 2015). Combinando os elementos de metal de transição com os elementos de calcogênios e fazendo a permutação entre os átomos é possível obter mais de 40 materiais *TMDCs* com diferentes estruturas. Dessas possíveis combinações de *TMDCs* que podem ser formadas, muitos apresentam estruturas em camadas semelhante ao grafite como, por exemplo, os *TMDCs* formados pelos elementos dos grupos 4-7. Enquanto os *TMDCs* formados pelos elementos dos grupos 9-10 não possuem tais estruturas (CHHOWALLA et al., 2013). A figura 2.6 apresenta uma tabela periódica mostrando esses elementos.

Figura 2.6 – Tabela periódica representando os elementos que compõem a estrutura dos *TMDCs*. Os elementos destacados em azul são os metais de transição. Os elementos destacados em amarelo são os calcogênios.



**M: Metal de transição**  
**X: Calcogênio**

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

Fonte: Adaptada de: (HAN; BHATIA; KIM, 2015).

Os *TMDCs* na forma *bulk* possuem estruturas em camadas com ligações covalentes (ligação forte) entre os átomos no plano, propriedade que caracteriza que estes materiais possuam uma alta rigidez mecânica (CHHOWALLA et al., 2013; HAN; BHATIA; KIM, 2015; VOGEL; ROBINSON, 2015; CHOI et al., 2017). Já fora do plano, essas camadas são unidas através da interação de van der Waals (ligação fraca) para formar cristais macroscópicos. A interação fraca entre as camadas é uma propriedade que permite que esses materiais possam ser isolados em camadas bidimensionais de espessura da célula unitária única e empilhadas com outras para construir heteroestruturas. A interação fraca permite que as camadas destes materiais se desloque com facilidade umas sobre as outras, propriedade que o caracteriza como um bom lubrificante (HAN; BHATIA; KIM, 2015; VOGEL; ROBINSON, 2015; CHOI et al., 2017). Ainda é possível realizar o empilhamento de monocamadas de maneira diferente, compondo heteroestruturas verticais, permitindo a criação de novas estruturas e propriedades superiores únicas que não podem ser obtidas de outra forma (VOGEL; ROBINSON, 2015; CHOI et al., 2017). Ao explorar as novas propriedades nessas heteroestruturas, como o alinhamento de bandas, vários novos dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, como transistores, fotodetectores, LEDs e eletrônicos flexíveis podem ser fabricados (VOGEL; ROBINSON, 2015; CHOI et al., 2017; GONG et al., 2017).

Outra propriedade dos *TMDCs*, é a existência de um *gap* de energia que pode ser controlado conforme modificamos a espessura do material. Quando o material na forma de *bulk* é reduzido para uma monocamada, o intervalo entre as bandas de condução e valência do material sofre transição de um *gap* indireto para um direto. Esta propriedade torna esses materiais, candidatos promissores para uma variedade de dispositivos optoeletrônicos, incluindo células solares, fotodetectores, diodos emissores de luz e fototransistores (CHOI et al., 2017; LIU et al., 2017). Além disso, devido à sua forma estrutural em camadas e excelentes propriedades eletroquímicas, os materiais *TMDCs* têm sido considerados candidatos eficientes em armazenamento de energia e condutividade elétrica, permitindo a fabricação de sensores com melhor sensibilidade e baixo consumo de energia (CHOI et al., 2017).

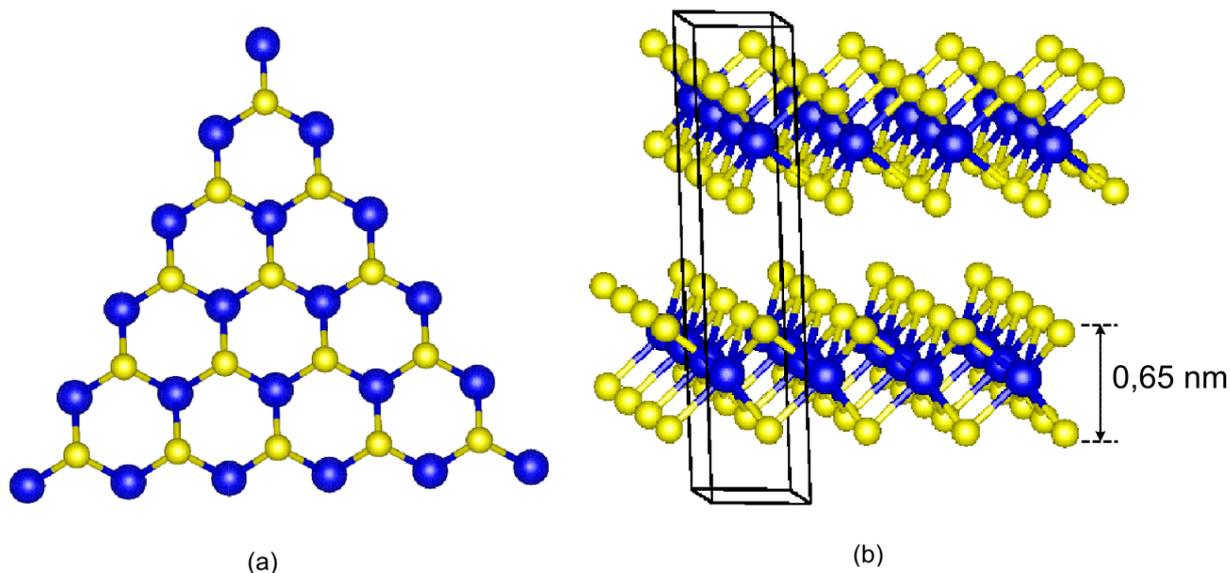
Dentre os *TMDCs* que possuem estruturas em camadas, temos o  $\text{MoS}_2$ , sobre o qual visamos estabelecer uma rota de crescimento por *CVD* neste trabalho.

### 2.3.1 Dissulfeto de Molibdênio

O dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) é um material semicondutor da família dos dicalcogenetos de metais de transição com estrutura em camadas, formando um plano hexagonal constituído de átomos de molibdênio (Mo) e enxofre (S). Cada camada possui uma configuração da forma S-Mo-S, ou seja, sendo representado por um átomo de molibdênio disposto sucessivamente entre duas camadas de átomos de enxofre (LI et al., 2012; DONG et al., 2018). Cada camada de  $\text{MoS}_2$  possui 0,65 nm de espessura atômica (LI et al., 2012).

Na figura 2.7, temos a representação da vista topográfica da estrutura cristalina de uma monocamada do  $\text{MoS}_2$  em a), formando uma rede hexagonal de átomos de S e Mo ligados no plano. Em b), temos a vista lateral do  $\text{MoS}_2$  em sua quantidade volumétrica (*bulk*), formando as ligações de van der Waals entre as camadas.

Figura 2.7 – (a) Representação da estrutura atômica do MoS<sub>2</sub> na configuração de monocamada. (b) Representação da estrutura atômica do MoS<sub>2</sub> na configuração *bulk*. As esferas em amarelo representam os átomos de enxofre e as esferas em azul representam os átomos de molibdênio.



Fonte: Autora (2019).

Outra propriedade deste material semiconductor está associado a transição do *gap* de energia, que pode ser controlado à medida que o número de camadas é alterado. Por exemplo, quando a espessura do MoS<sub>2</sub> é reduzida da forma *bulk* para uma monocamada, ocorre uma mudança progressiva no *gap* de energia, ou seja, há uma transição de um *gap* indireto no *bulk* para um *gap* direto na monocamada: para o *bulk* de MoS<sub>2</sub>, o *gap* indireto é de 1,2 eV e para uma monocamada o *gap* aumenta para 1,8 eV (LIU et al., 2017; LI; ZHU, 2015). O *gap* direto para a monocamada de MoS<sub>2</sub> resulta em fotoluminescência (SPLENDIANI et al., 2010), que o torna promissor para diversas aplicações em optoeletrônicas e nanoeletrônicas.

Para fins de aplicações industriais em que é necessária a produção do MoS<sub>2</sub> com características de monocamadas ou poucas camadas em larga escala. Diante disso, alguns métodos de síntese têm sido empregados, dentre eles, a esfoliação mecânica (NOVOSELOV et al., 2005), a esfoliação de fase líquida (HAN; BHATIA; KIM, 2015), o CVD (LIU et al., 2017). No entanto, o CVD tem sido o mais promissor para a síntese do MoS<sub>2</sub>, devido ao relativo baixo custo e a possibilidade do crescimento de filmes de uma única camada de espessura atômica de área dimensionalmente contínua, sendo possível obter filmes em escala da ordem de centímetros (DAI et al., 2017; YAN et al., 2017).

Atualmente, para a obtenção de camadas finas de  $\text{MoS}_2$  alguns reagentes precursores têm sido explorado como: tiomolibdato de amônio  $[(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4]$  (LIU et al., 2012; SHI et al., 2012), molibdênio elementar  $[\text{Mo}]$  (LASKAR et al., 2013; ZHAN et al., 2012), dióxido de molibdênio  $[\text{MoO}_2]$  (WANG et al., 2013; XIE et al., 2017) e trióxido de molibdênio  $[\text{MoO}_3]$  (LIU et al., 2017; JI et al., 2013; SHARMA et al., 2018). Entre estes precursores, os melhores resultados obtidos para a síntese do  $\text{MoS}_2$  foram pelo processo de sulfurização do  $\text{MoO}_3$  (SINGH; MOUN; SINGH, 2019).

## 2.4 Óxidos de Metais de Transição

Os óxidos de metais de transição (conhecido do Inglês como: *Transition Metal Oxides* - *TMOs*) possuem inúmeras aplicações em diversas áreas da química, física e ciências de materiais (KALANTAR-ZADEH et al., 2016; XIA et al., 2018; ZHENG et al., 2010). Os materiais *TMOs* são constituídos na sua composição química por um elemento de metal de transição e átomos de oxigênio, sendo que a diversidade de metais de transição que existe pode ser implementada resultando em diferentes materiais e estruturas (KALANTAR-ZADEH et al., 2016; XIA et al., 2018; ZHENG et al., 2010). Nesta composição atômica, os elétrons dos elementos de metais de transição são fortemente atraídos pelos átomos de oxigênio, sendo as suas propriedades químicas, físicas e estruturais definidas pelos orbitais *d* dos elétrons dos elementos de metais de transição (KALANTAR-ZADEH et al., 2016).

Os *TMOs* bidimensionais (2D) com estruturas em camadas apresentam propriedades físicas e químicas que os diferem dos materiais na forma *bulk* como, por exemplo, *gap* largo (maior que 2,5 eV) (JAYAKUMAR; SURENDRANATH; MOHANAN, 2018; KALANTAR-ZADEH et al., 2016). Além dessas propriedades, as diferentes estruturas que podem ser formadas resultam em diversas aplicações em óptica, eletrônicas, catálise, baterias, supercapacitores, sensores e células solares (KALANTAR-ZADEH et al., 2016). Outra propriedade que contribui para a modificação das características químicas e catalíticas dos *TMOs* é a espessura da camada atômica reduzida (KALANTAR-ZADEH et al., 2016). Porém, os *TMOs* cuja espessura contém uma única camada atômica ou com poucas camadas foram poucos explorados em relação aos materiais de outras famílias como, por exemplo, os dicalcogenetos de metais de transição (KALANTAR-ZADEH et al., 2016).

Dentre a família dos *TMOs* mais promissores estudados temos, por exemplo:  $\text{MoO}_2$  (PU et al., 2017; DAHN; MCKINNON, 1987; CABANA et al., 2010),  $\text{TiO}_2$  (ZHENG et al., 2010;

XIANG et al., 2015),  $\text{MnO}_2$  (SUN et al., 2012) e  $\text{WO}_2$  (AUBORN; BARBERIO, 1987), por apresentarem capacidade anódica superior ao grafite, que comercialmente é de  $372 \text{ mAhg}^{-1}$ , sendo baixa para o desenvolvimento de baterias de íon de lítio (ZHOU et al., 2017). Na seção a seguir, iremos avaliar algumas propriedades do  $\text{MoO}_2$ , que foi sintetizado em uma das tentativas de produzir o  $\text{MoS}_2$  e também foi foco das caracterizações experimentais deste.

#### 2.4.1 Dióxido de Molibdênio

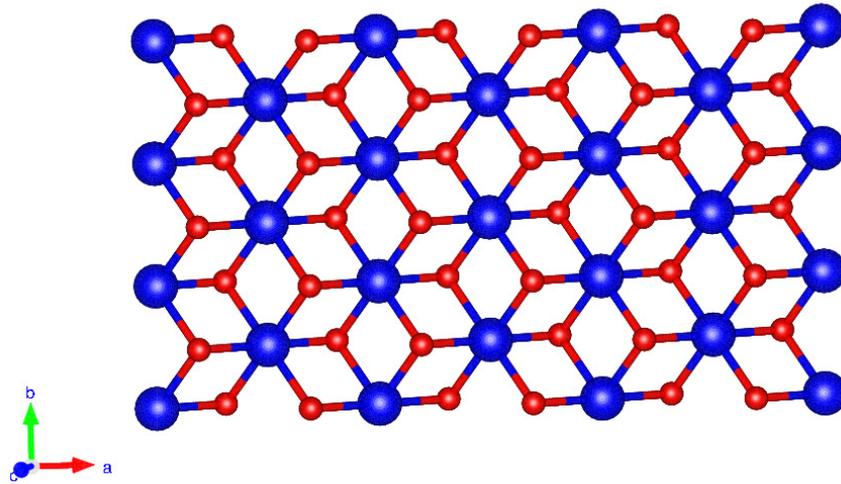
O Dióxido de Molibdênio ( $\text{MoO}_2$ ) é um material semicondutor do tipo *n* de *band gap* de  $3,85 \text{ eV}$  e que, devido as suas excelentes propriedades eletrônicas, possui uma infinidade de possibilidades de aplicações nas áreas de eletrônica e óptica como, por exemplo, supercapacitores, eletrodos para baterias recarregáveis, sensores para biomedicina e diodos emissores de luz (NI et al., 2015; PU et al., 2017; RAJESWARI et al., 2009; LIU et al., 2015; ZHOU et al., 2017). Este material é relatado na literatura como um material anódico, com propriedades promissoras para a fabricação de baterias de íons de lítio, demonstrando maior eficiência no armazenamento de energia com capacidade superior aos materiais à base de carbono (YANG et al., 2008; GUO et al., 2012; XIA et al., 2018).

O  $\text{MoO}_2$  constitui a classe de materiais 2D com estrutura em camadas, propriedade que os tornam interessantes para a aplicação em dispositivos de armazenamento de energia como, por exemplo, baterias (BOLAND et al., 2019). Este material em escala nanométrica pode trazer vantagens que não foram encontradas em outros materiais como, por exemplo, sulfato de gálio e o óxido de vanádio (BOLAND et al., 2019). No entanto, essa estrutura em camada tem sido amplamente exploradas para outros campos de pesquisa como, por exemplo, o estudo de estruturas híbridas de  $\text{MoO}_2$  juntamente com  $\text{MoS}_2$  ( $\text{MoO}_2/\text{MoS}_2$ ) como materiais catalíticos visando a melhoria no desempenho dos dispositivos eletroquímicos (TRUNG; KAMAND et al., 2019). Mas, ainda há pouca compreensão sobre os principais mecanismos para a produção deste composto híbrido (TRUNG; KAMAND et al., 2019). O  $\text{MoO}_2$  em monocamada é um semicondutor de *gap* de energia indireto de  $0,84 \text{ eV}$  na qual o mínimo da banda de condução está localizado no ponto K enquanto máximo da banda de valência está no ponto G (MA et al., 2019).

O  $\text{MoO}_2$  possui uma estrutura cristalina do tipo rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) distorcido, sendo cristalizada em uma célula monoclínica (XIANG et al., 2015). A estrutura cristalina do  $\text{MoO}_2$  pode ser representada por um átomo de molibdênio no centro da célula unitária ligado a seis átomos

de oxigênio que estão localizados nos vértices. Na figura 2.8, temos a estrutura cristalina do  $\text{MoO}_2$  de fase monoclinica em que podemos observar essa configuração.

Figura 2.8 – Topografia da estrutura cristalina de uma camada do  $\text{MoO}_2$ . As esferas azuis representam os átomos de Molibdênio e as esferas vermelhas representam os átomos de Oxigênio.



Fonte: Autora (2019).

O  $\text{MoO}_2$  têm sido atrativo por apresentar uma baixa resistividade elétrica ( $8,8 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ) à temperatura de  $300 \text{ K}$  nas amostras *bulk*, além de apresentar um alto ponto de fusão e alta estabilidade química (XIANG et al., 2015; HU et al., 2015).

Neste trabalho, foram apresentados os resultados da síntese em que obtivemos o  $\text{MoO}_2$  com diferentes contrastes ópticos, assim como a respectiva caracterização do material por Espectroscopia Raman.

### 3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo estão descritos os princípios fundamentais das técnicas experimentais utilizadas para a obtenção e caracterização das amostras. Iniciamos com a descrição do princípio de funcionamento da técnica de *CVD* utilizada para a obtenção das amostras. Em seguida, apresentaremos as técnicas utilizadas para caracterização dos filmes obtidos, assim como as especificações e o princípio de funcionamento de cada técnica. As técnicas experimentais utilizadas para a caracterização das amostras obtidas foram: Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura - (ou, do Inglês *Scanning Electron Microscopy* - *SEM*) e Fotoluminescência - (ou, do Inglês *Photoluminescence* - *PL*). Serão apresentadas nesta seção uma previsão do que se espera obter com as análises das amostras em cada técnica de caracterização.

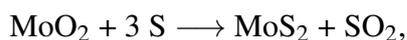
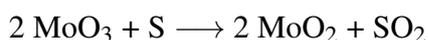
#### 3.1 Deposição Química de Fase Vapor

A técnica de deposição química de fase vapor - *CVD*, tem sido bastante utilizada para o crescimento de nanomateriais bidimensionais com finalidade de aplicações em dispositivos eletrônicos devido a sua capacidade de produzir filmes com características de monocamada ou poucas camadas de alta qualidade com área contínua de dimensão (GONG et al., 2017; WANG et al., 2014; BERNARDI et al., 2017; ZHANG et al., 2016; HUANG et al., 2015). Essa técnica consiste na deposição de átomos sobre uma superfície aquecida, resultando na formação de filmes sólidos, sendo que os filmes formados são provenientes de uma reação química na qual os reagentes precursores estão na fase gasosa. Neste processo, essa nuvem gasosa é transportada por meio de um fluxo de gás carreador até a superfície do substrato apropriado, gerando a deposição com o crescimento do material e levando à formação de partículas ou de filmes finos, sob condições de pressão e temperaturas controladas (PIERSON, 1999; JONES; HITCHMAN, 2009). É importantes ressaltar que o processo *CVD* pode utilizar várias espécies de reagentes químicos gasosos, líquidos ou sólidos como fontes dos elementos dos quais os filmes são constituídos (RODRIGUEZ; GARCIA, 2007). Os coprodutos gasosos não desejados da reação são liberados do reator e diluídos em um recipiente externo contendo água como, por exemplo, ocorre na síntese de crescimento do  $\text{MoS}_2$  à pressão atmosférica.

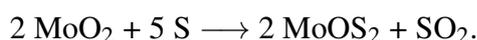
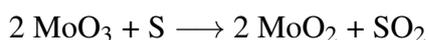
Uma desvantagem do crescimento de materiais por *CVD* é que as reações químicas ocorrem em etapas em vez de formar diretamente o produto, como nos métodos físicos, o que pode ocasionar a formação de produtos intermediários (RODRIGUEZ; GARCIA, 2007). Sendo assim, o processo de crescimento pode sofrer influência de algumas variáveis, como

por exemplo, pressão do sistema, taxa de fluxo, entre outras, que necessitam ser controladas (RODRIGUEZ; GARCIA, 2007).

O processo de crescimento por *CVD* do MoS<sub>2</sub> pode ser descrito em três etapas: sublimação, difusão e reação. Na primeira etapa do processo de crescimento, os reagentes precursores MoO<sub>3</sub> e S são submetidos ao aquecimento. Como consequência deste aquecimento, os reagentes precursores sublimam na fonte. Na segunda etapa, os reagentes precursores na fase gasosa são transportados por um fluxo de gás inerte, até a superfície do substrato. Já na terceira etapa, os reagentes MoO<sub>3</sub> e S na fase gasosa reagem um com o outro, resultando na formação do MoS<sub>2</sub> (LIU et al., 2017). As reações químicas que descrevem o processo de crescimento do MoS<sub>2</sub> por *CVD* podem ocorrer em duas etapas e estão representadas abaixo (WITHANAGE et al., 2018; SHARMA et al., 2018):



A síntese do MoS<sub>2</sub> por *CVD* ainda é desafiadora, pois depende do controle de alguns parâmetros que interferem no crescimento, como: a distância física entre os cadinhos contendo os reagentes, o tempo de crescimento, fluxo de gás carreador, a proporção dos reagentes, controle da pressão de vapor uniforme e temperatura que cada reagente é submetido (LIU et al., 2017; SINGH; MOUN; SINGH, 2019; WU et al., 2018). Quando alguns desses parâmetros não são bem controlados e definidos, outras reações podem ocorrer, resultando no crescimento de outros produtos intermediários, como por exemplo, a formação do dióxido de molibdênio [MoO<sub>2</sub>] (SHARMA et al., 2018) e do oxissulfeto de molibdênio [MoOS<sub>2</sub>] (SINGH; MOUN; SINGH, 2019), juntamente com cristais de MoS<sub>2</sub> (SHARMA et al., 2018; SINGH; MOUN; SINGH, 2019), conforme descrito na equação:



A primeira etapa da reação pode ser descrita como: O MoO<sub>3</sub> é reduzido formando o MoO<sub>2</sub>, devido o processo de aquecimento dos reagentes, sendo que cada átomo de oxigênio removido da reação junta-se ao enxofre, resultando na formação do SO<sub>2</sub>, que é liberado durante o processo de crescimento. Já na segunda etapa da reação, o MoO<sub>2</sub> sublimado reage a nuvem gasosa do S, resultando na formação de uma fase incompleta do MoS<sub>2</sub>, o MoOS<sub>2</sub>, que ocorre

devido a insuficiência de S na reação e novamente cada átomo de oxigênio removido da reação junta-se ao enxofre, formando  $\text{SO}_2$ , que é eliminado da reação.

Nessa perspectiva, é necessário manter o controle desses fatores para obter filmes de  $\text{MoS}_2$  sem sobreposições de outras partículas indesejadas. Em particular, manter a pressão de vapor de Mo uniforme na região de reação pode auxiliar na manutenção da proporção adequada de Mo para S, quando o enxofre chegar na região de concentração de Mo. Desse modo, pode-se facilitar o crescimento dos filmes de  $\text{MoS}_2$ , gerando filmes mais limpos e com grande área de recobrimento do substrato (XIE et al., 2017; LIU et al., 2017). No nosso caso, algum desses parâmetros que influenciam o crescimento necessitam de estudos adicionais de convergência, já que os utilizados até o momento geraram a formação do  $\text{MoO}_2$  e do  $\text{MoOS}_2$  que também serão caracterizado neste trabalho.

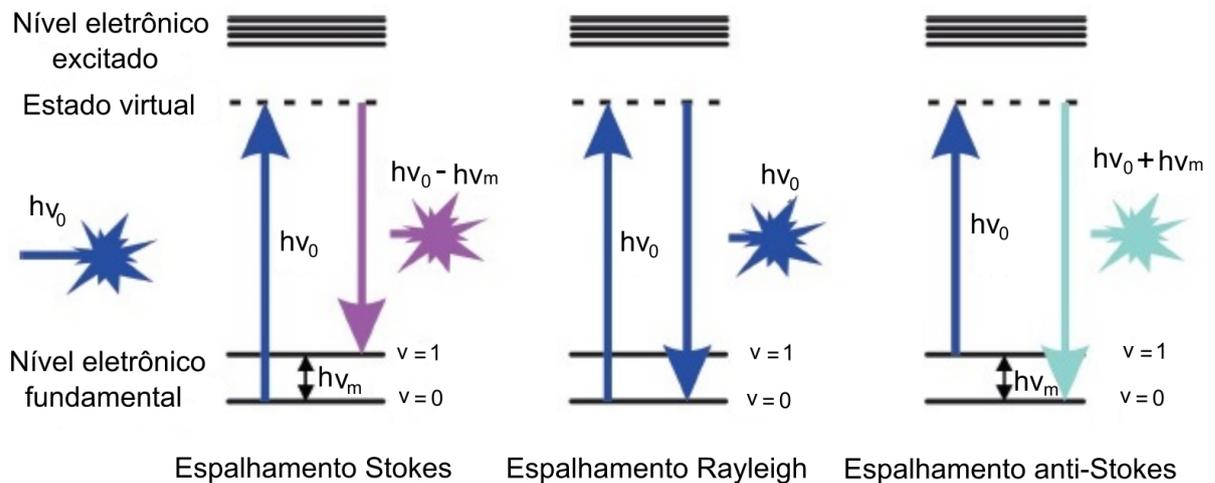
### 3.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que estuda o processo de espalhamento inelástico da luz oriundo da interação entre a radiação eletromagnética e os modos de vibrações de uma amostra (SALA, 2008; DOVE, 2003). Quando uma amostra é irradiada por um feixe de luz monocromático, geralmente oriundo de um *laser*, os fótons que compõem esse feixe de luz interagem com as moléculas ou a estrutura cristalina que compõem a amostra, resultando em um feixe com frequência diferente. Essa diferença de frequência entre a radiação espalhada e a radiação incidente é o que caracteriza os modos normais de vibração que foram criados ou destruídos durante o processo de interação. Cada material a ser analisado apresenta um conjunto de modos de vibrações característicos capaz de fornecer informações das propriedades eletrônicas e estruturais das amostras em estudo (SALA, 2008; MAXIMIANO, 2012).

Existem diferentes formas da luz ser espalhada quando interage com um material. No espalhamento Rayleigh a frequência do fóton espalhado pelo sistema é a mesma do fóton incidente compondo, portanto, um espalhamento elástico onde não é possível observar sinal Raman, como o ilustrado na parte central da figura 3.1. Já no processo de espalhamento Stokes, o sistema encontra-se em um nível de energia fundamental e quando é excitado por um fóton de energia  $h\nu_0$ , absorve esse fóton, sendo promovido para um estado virtual - (que não é um estado real e pode ser descrito como um estado de transição de tempo de vida curto) e decai para um nível de energia  $h\nu_m$ , emitindo um fóton com energia menor do que o absorvido, conforme esquematizado na parte esquerda da figura 3.1. No processo de espalhamento Anti-Stokes o sis-

tema encontra-se em um nível de energia excitado, e quando sofre interação com um fóton de energia  $h\nu_0$ , este é absorvido, sendo promovido para um estado virtual. O sistema então decai para um nível de energia fundamental, emitindo um fóton com energia maior do que o absorvido, conforme mostrado na parte direita da figura 3.1. No caso dos sólidos cristalinos, quando um fóton interage com um cristal, ele pode criar ou destruir um fônon - que é a quantização dos modos vibracionais (SALA, 2008).

Figura 3.1 – Diagrama representando os processos de espalhamento de luz, quando esta sofre interação com uma amostra. As linhas tracejadas contínuas representam os níveis de energia da molécula. As linhas pontilhadas representam os níveis de transição.



Fonte: (HERVAL et al., 2015).

### 3.2.1 Descrição Clássica do Espalhamento Raman

O espalhamento Raman clássico é descrito como resultante da interação do campo elétrico  $\vec{E}$  da radiação incidente com a nuvem eletrônica do material (PETER; CARDONA, 2010). Essa interação induz um momento de dipolo elétrico no material definido como:

$$\vec{P} = \overleftrightarrow{\chi} \vec{E}, \quad (3.1)$$

sendo  $\overleftrightarrow{\chi}$  o tensor de polarizabilidade do material que descreve a resposta das vibrações dos átomos ao campo elétrico, sendo variável à medida que a distância entre os núcleos varia (PEREIRA, 2009; PETER; CARDONA, 2010). Se a radiação incidente é uma onda plana monocromática de frequência  $\omega_i$  e vetor de onda  $\kappa_i$ , seu campo elétrico é dado por:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t), \quad (3.2)$$

sendo o vetor  $\vec{r}$  a distância internuclear.

A rede cristalina de um material é composta por átomos, e quando estes interagem com a luz, vibram em torno da posição de equilíbrio. O deslocamento dos átomos causado por essa vibração é descrito como:

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = \vec{u}_0(\vec{q}, \omega_0) \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_0 t), \quad (3.3)$$

sendo  $\vec{u}_0$  o deslocamento dos átomos na posição de equilíbrio,  $\omega_0$  a frequência de vibração da rede cristalina e  $\vec{q}$  o vetor de onda.

Considerando que a frequência característica dos elétrons seja muito maior que a frequência das vibrações atômicas e que  $\vec{u}(\vec{r}, t)$  seja variável no tempo, é esperado que o tensor polarizabilidade sofra uma pequena modificação. Desse modo, podemos considerar  $\overleftrightarrow{\chi} = \overleftrightarrow{\chi}(\vec{k}_i, \omega_i, \vec{u})$ . Como as amplitudes das vibrações atômicas são muito pequenas em relação a distância interatômica do material, podemos fazer uma expansão em Série de Taylor em torno de  $\vec{u}$ . Considerando apenas os termos de primeira ordem da expansão, temos:

$$\overleftrightarrow{\chi}(\vec{k}_i, \omega_i, \vec{u}) = \overleftrightarrow{\chi}_0(\vec{k}_i, \omega_i) + \left[ \frac{\partial \overleftrightarrow{\chi}}{\partial \vec{u}} \right]_0 \vec{u}(\vec{r}, t), \quad (3.4)$$

O momento de dipolo pode ser reescrito como:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \overleftrightarrow{\chi}(\vec{k}_i, \omega_i, \vec{u}) \vec{E}, \quad (3.5)$$

Substituindo a equação 3.2 e 3.4 na equação 3.5, temos:

$$\begin{aligned} \vec{P}(\vec{r}, t) = & \overleftrightarrow{\chi}_0(\vec{k}_i, \omega_i) \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) + \\ & \left[ \frac{\partial \overleftrightarrow{\chi}}{\partial \vec{u}} \right]_0 \vec{u}_0(\vec{q}, \omega_0) \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_0 t), \end{aligned} \quad (3.6)$$

que pode ser reescrito como:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \vec{P}_{Rayleigh}(\vec{r}, t) + \vec{P}_{Raman}(\vec{r}, t, \vec{u}), \quad (3.7)$$

de forma que foi definido que:

$$\vec{P}_{Rayleigh}(\vec{r}, t) = \overleftarrow{\chi}_0(\vec{k}_i, \omega_i) \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t), \quad (3.8)$$

e

$$\vec{P}_{Raman}(\vec{r}, t, \vec{u}) = \left[ \frac{\partial \overleftarrow{\chi}}{\partial \vec{u}} \right]_0 \vec{u}_0(\vec{q}, \omega_0) \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_0 t) \quad (3.9)$$

Utilizando a identidade trigonométrica:

$$2(\cos \alpha \cos \beta) = \cos(\alpha + \beta) + \cos(\alpha - \beta),$$

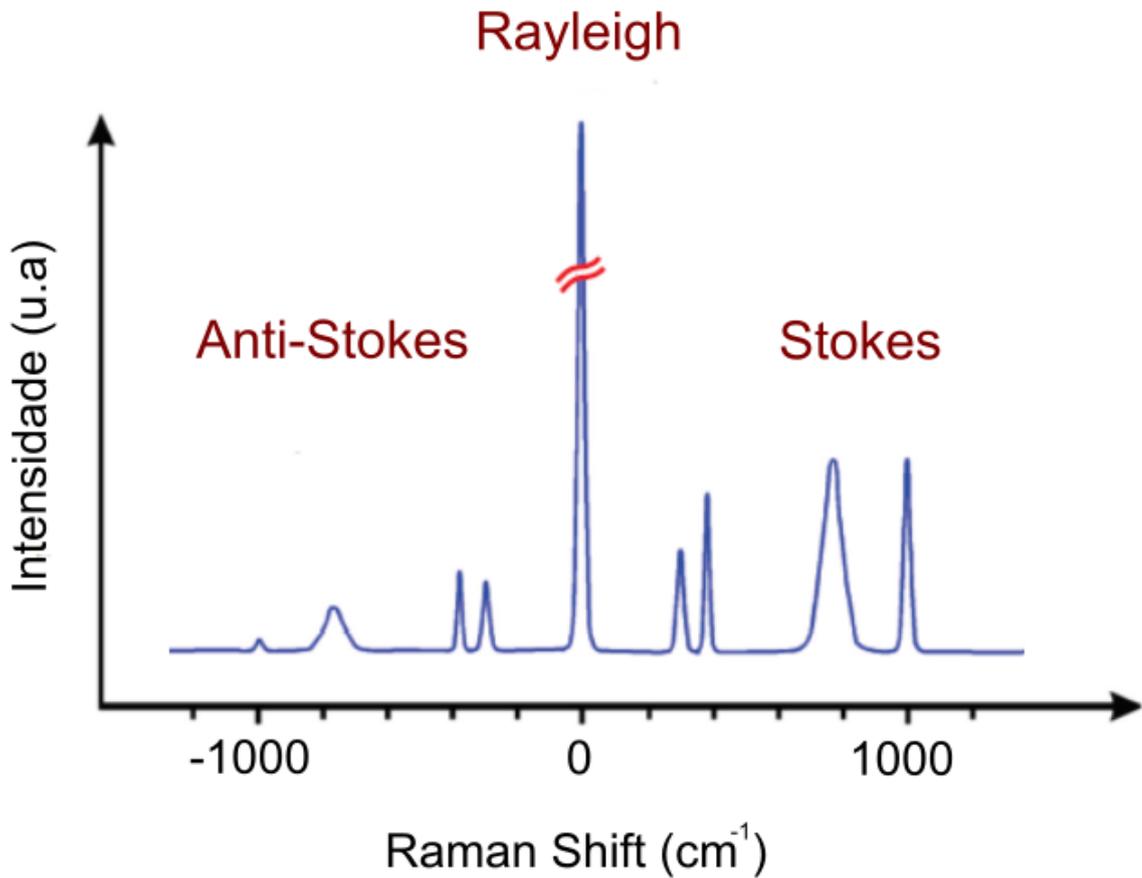
a equação 3.9, pode ser reescrita como:

$$\vec{P}_{Raman}(\vec{r}, t, \vec{u}) = \left[ \frac{\partial \overleftarrow{\chi}}{\partial \vec{u}} \right]_0 \vec{u}_0(\vec{q}, \omega_0) \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \frac{1}{2} \{ \cos[(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_0 t) + (\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t)] + \cos[(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_0 t) - (\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t)] \} \quad (3.10)$$

A expressão 3.8 corresponde ao espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico), ou seja, a luz espalhada possui a mesma frequência da luz incidente. A expressão 3.9 corresponde ao espalhamento Raman (espalhamento inelástico), nesse caso, a luz espalhada e a luz incidente possuem frequências diferentes. A frequência  $(\omega_i + \omega_0)$ , caracteriza o espalhamento Anti-Stokes e a frequência  $(\omega_i - \omega_0)$  corresponde ao espalhamento Stokes (PETER; CARDONA, 2010; SALA, 2008). É importante ressaltar também que  $\omega = 2\pi\nu$ .

Na figura 3.2 temos a representação de um espectro Raman contendo o espalhamento Raman (Stokes e anti-Stokes) e o espalhamento Rayleigh. O pico central do espectro caracteriza o espalhamento Rayleigh, os picos mais intensos representam espalhamento Stokes (direita do espectro) e os picos menos intensos representam o espalhamento anti-Stokes (esquerda do espectro). A diferença de intensidade entre os picos Stokes e anti-Stokes está associada a ocupação dos estados pelas moléculas, porém não pode ser explicada pela teoria clássica (SALA, 2008). Pela teoria quântica, mostra-se que há uma maior concentração de moléculas no estado fundamental do que no estado excitado, sendo a probabilidade de transição maior no estado fundamental do que no estado excitado, dando origem a uma maior intensidade no pico Stokes do que anti-Stokes (SALA, 2008). Nesse caso, é mais eficiente para as medidas Raman analisar o sinal Stokes do que o anti-Stokes, visto que o espectro de ambos apresentam as mesmas informações, porém a intensidade do sinal Stokes é maior.

Figura 3.2 – Esquemático de um espectro Raman em que podemos observar suas principais características.



Fonte: Adaptada de: (ALENCAR, 2012).

### 3.2.2 Descrição Quântica do Espalhamento Raman

O espalhamento Raman quântico pode ser descrito por meio do processo de interação dos fônons (que são definidos como quasi-partículas associadas à vibração), fótons e elétrons na rede cristalina. Para descrever esse processo de interação, temos que especificar as etapas que estes estão associados ao longo do tempo. No entanto, para descrever a probabilidade de transição envolvendo o espalhamento Raman para fônons é necessário considerar a teoria de perturbação de terceira ordem, o que não é trivial e não será desenvolvido neste momento (PETER; CARDONA, 2010). Desse modo, podemos descrever todo esse processo de interação considerando os diagramas simplificados de Feynman e levando em conta a energia total do sistema, sendo definida pela Hamiltoniana total ( $\mathcal{H}$ ). Esta Hamiltoniana total do sistema é definida como:  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_R + \mathcal{H}_{eR} + \mathcal{H}_{ef}$ , sendo que  $\mathcal{H}_M$ ,  $\mathcal{H}_R$ ,  $\mathcal{H}_{eR}$  e  $\mathcal{H}_{ef}$  representam as Hamiltonianas do meio, do fóton, da interação elétron-fóton e da interação elétron-fônon,

respectivamente. A Hamiltoniana do sistema pode ser reescrita como:  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$ , onde define-se que  $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_R$  e este representa a Hamiltoniana do sistema não perturbado. Já  $\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_{eR} + \mathcal{H}_{ef}$ , representa a Hamiltoniana do sistema perturbado devido às interações.

Na figura 3.3 temos a representação do diagrama de Feynman para o espalhamento Stokes (em que ocorre a criação de fônons) e para o espalhamento anti-Stokes (em que ocorre a destruição de fônons). Os símbolos  $|i\rangle$ ,  $|a\rangle$ ,  $|b\rangle$  e  $|f\rangle$  representam os estados inicial ( $|i\rangle$ ), intermediários ( $|a\rangle$  e  $|b\rangle$ ) e final ( $|f\rangle$ ) necessários para que o elétron saia do seu estado inicial não excitado e chegue ao estágio final, onde o sistema gerou e emitiu uma radiação de frequência inferior à incidente (espalhamento Stokes). Também pode ocorrer a ocasião em que o sistema destrói e emite uma radiação de frequência maior que à incidente (espalhamento anti-Stokes). Esta situação descreve o espalhamento Raman de primeira ordem. Um fóton incidente de frequência  $\omega_i$ , ao sofrer interação com uma amostra mediada pela Hamiltoniana  $\mathcal{H}_{eR}$ , cria um par elétron-buraco, promovendo o sistema para um estado intermediário  $|a\rangle$ . O elétron é então espalhado criando ou destruindo um fônon. Posteriormente, ocorre a interação elétron-fônon, resultando na criação ou destruição de um fônon. Com a criação ou destruição deste fônon, o sistema passará para outro estado intermediário  $|b\rangle$ . Neste estado  $|b\rangle$ , ocorrerá a recombinação do elétron com o buraco e, como consequência, a emissão de um fóton com frequência ( $\omega_s$ ), conforme ilustrada nas figuras 3.3 a) e 3.3 b) (PETER; CARDONA, 2010). Portanto, podemos descrever os estados presentes nos diagramas de Feynman para os espalhamentos Stokes e anti-Stokes como:

$$|i\rangle = |n_i, 0, m, \psi_0\rangle \quad (3.11)$$

$$|a\rangle = |n_i - 1, 0, m, \psi_a\rangle \quad (3.12)$$

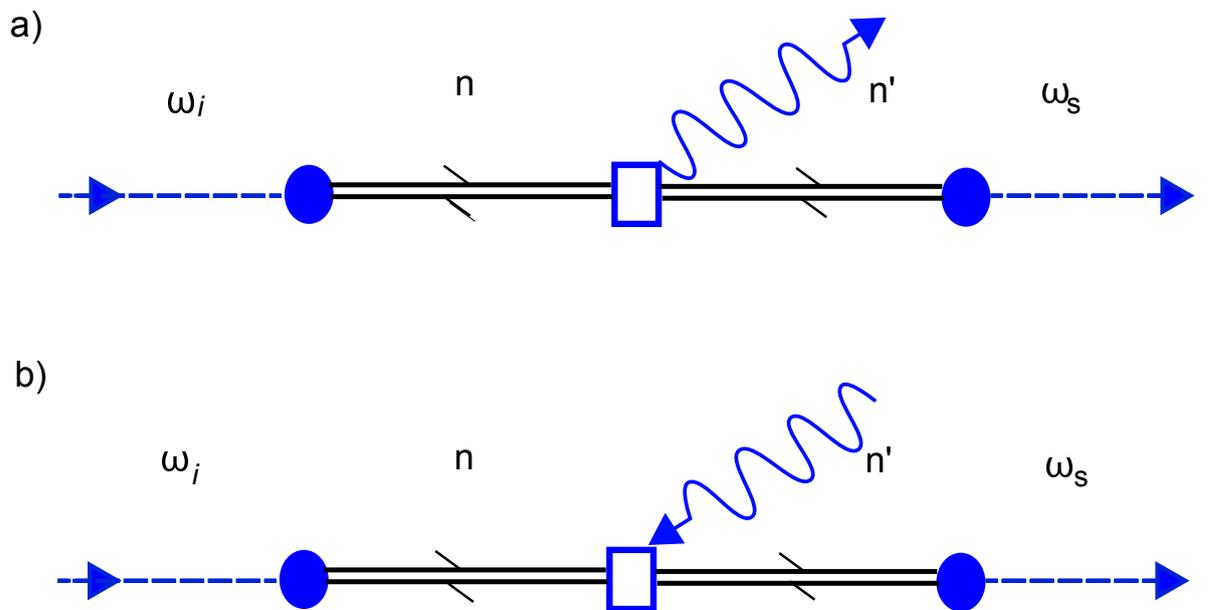
$$|b\rangle = |n_i - 1, 0, m \pm 1, \psi_b\rangle \quad (3.13)$$

$$|f\rangle = |n_i - 1, 1, m \pm 1, \psi_0\rangle \quad (3.14)$$

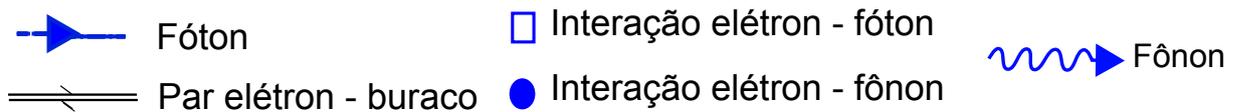
onde os termos  $n_i$ , 0 ou 1,  $m$ ,  $\psi$ , estão associados respectivamente ao número de fótons incidentes, o número de fótons espalhados, o número de fônons e o estado eletrônico que o sistema se encontra. Desse modo, as notações dos estados representados acima podem ser descritas como: o estado inicial  $|i\rangle$  possui um número de fótons incidentes  $n_i$ ; não há fótons espalhados; possui

um número  $m$  de fônons na rede; e o estado eletrônico que o sistema se encontra é  $\psi_0$  (PETER; CARDONA, 2010; MARTINS, 2015; MOREIRA, 2009).

Figura 3.3 – Representação do diagrama de Feynman para a descrição dos processos de espalhamento Raman: a) Stokes e (b) Anti-Stokes.



Legenda:



Fonte: Adaptada de: (PETER; CARDONA, 2010).

As energias associadas a cada um destes estados podem ser descritas como:

$$E_i = n_i \hbar \omega_i + m \hbar \omega_0 + E^v \quad (3.15)$$

$$E_a = (n_i - 1) \hbar \omega_i + m \hbar \omega_0 + E_a^c \quad (3.16)$$

$$E_b = (n_i - 1) \hbar \omega_i + (m \pm 1) \hbar \omega_0 + E_b^c \quad (3.17)$$

$$E_f = (n_i - 1) \hbar \omega_i + \hbar \omega_s + (m \pm 1) \hbar \omega_0 + E^v \quad (3.18)$$

onde os termos  $\hbar\omega_i$ ,  $\hbar\omega_0$ ,  $\hbar\omega_s$ ,  $E^c$ ,  $E^v$  representam, respectivamente, a energia do fóton incidente, energia do fônon, energia do fóton espalhado, energia do elétron na banda de condução e a energia do elétron na banda de valência.

A probabilidade do espalhamento Raman envolve conceitos da teoria de perturbação dependente do tempo de terceira ordem. Para obter essa probabilidade utiliza-se a Regra de ouro de Fermi, que descreve a taxa de transição de um estado para o outro quando este sofre uma perturbação (PETER; CARDONA, 2010). No entanto, é preciso determinar a probabilidade de transição de cada um dos estados envolvidos na interação. A primeira probabilidade é descrita em termos do estado inicial  $|i\rangle$  e do estado intermediário  $|a\rangle$ , mediada pela Hamiltoniana de interação  $\mathcal{H}_{eR}$  dividida pela diferença inicial do sistema e pela diferença de energia entre os estados (PETER; CARDONA, 2010). Assim, temos:

$$\sum_a \frac{\langle a | \mathcal{H}_{eR} | i \rangle}{\hbar\omega_i - (E_a^c - E^v)} \quad (3.19)$$

Para segunda probabilidade desta transição envolvendo os estados intermediário  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$ , considera-se o produto da primeira transição pela segunda, dado por:

$$\sum_{a,b} \frac{\langle b | \mathcal{H}_{ef} | a \rangle \langle a | \mathcal{H}_{eR} | i \rangle}{[\hbar\omega_i - (E_a^c - E^v)] - [\hbar\omega_i - \hbar\omega_0 - (E_b^c - E^v)]} \quad (3.20)$$

No entanto, o processo de interação é contínuo até que a última transição seja alcançada. Assim, para as transições entre os estado  $|b\rangle$  e  $|f\rangle$ , temos no denominador:

$$[\hbar\omega_i - \hbar\omega_0 - (E_b^c - E^v)] - (E_f - E_b) = \hbar\omega_i - \hbar\omega_0 - \hbar\omega_s \quad (3.21)$$

Pelo princípio de conservação de energia:  $\hbar\omega_i = \hbar\omega_0 + \hbar\omega_s$ . Logo, o denominador tende a zero. Como resultado, ele deve ser substituído pela função delta de Dirac:  $\delta[\hbar\omega_i - \hbar\omega_0 - \hbar\omega_s]$ .

Portanto, a probabilidade de espalhamento Raman pela regra de Ouro de Fermi neste caso será:

$$P_{Raman} = \left( \frac{2\pi}{\hbar} \right) \left[ \sum_{a,b} \frac{\langle f | \mathcal{H}_{eR} | b \rangle \langle b | \mathcal{H}_{ef} | a \rangle \langle a | \mathcal{H}_{eR} | i \rangle}{[\hbar\omega_i - (E_a^c - E^v)] - [\hbar\omega_i - \hbar\omega_0 - (E_b^c - E^v)]} \right]^2 \times \delta[\hbar\omega_i - \hbar\omega_0 - \hbar\omega_s]. \quad (3.22)$$

Para obter a probabilidade do espalhamento Raman de diagramas de ordem maiores, devemos somar primeiro as suas contribuições individuais usando os procedimentos descritos

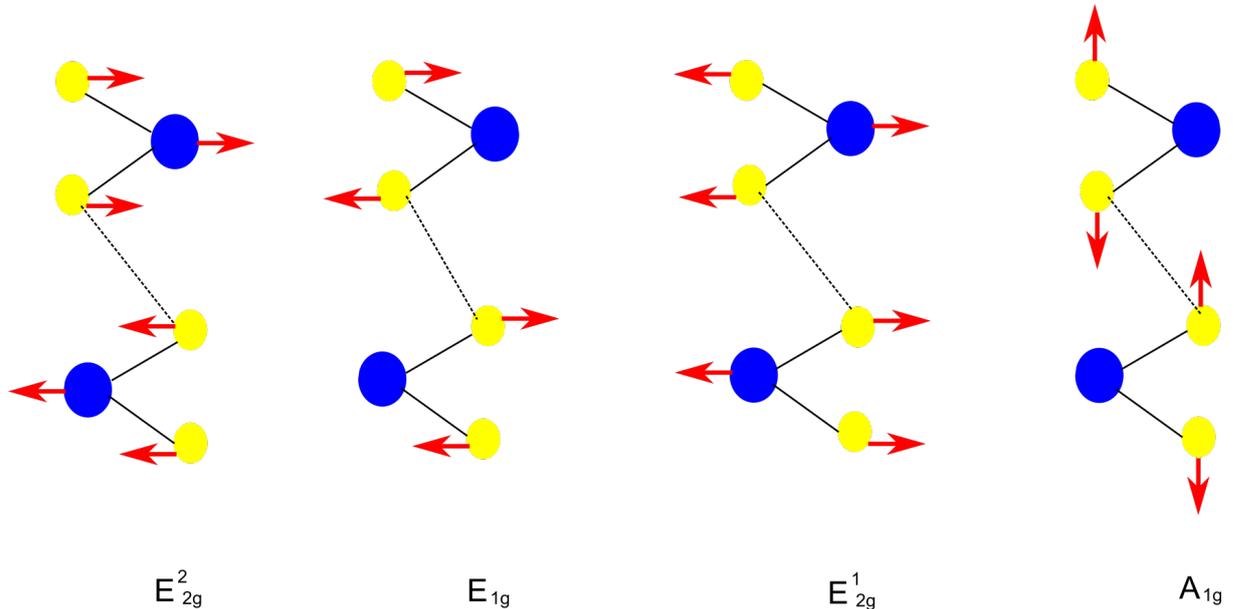
acima e, em seguida, elevar ao quadrado e multiplicar pela constante de normalização  $(\frac{2\pi}{\hbar})$  (PETER; CARDONA, 2010).

### 3.2.3 Espectroscopia Raman do MoS<sub>2</sub>

A espectroscopia Raman, uma técnica de caracterização simples e não destrutiva, tem sido promissora nos estudos das propriedades vibracionais e estruturais de diferentes materiais bidimensionais (LIU et al., 2017; PAWBAKE et al., 2016; LATE et al., 2014). Essa técnica pode ser usada em diversos *TMDCs* bidimensionais, entre eles, o MoS<sub>2</sub>, para identificar o número de camadas e a qualidade do cristal (LIU et al., 2017; FAN et al., 2014). O número de camadas pode ser obtido através das características dos picos Raman do cristal de MoS<sub>2</sub>, que estão associadas aos modos normais de vibração (LIU et al., 2017; GANATRA; ZHANG, 2014; PARK et al., 2015; SHARMA et al., 2018).

Para o cristal MoS<sub>2</sub> em sua forma *bulk*, existem quatro modos Raman ativos de primeira ordem correspondentes as seguintes simetrias e frequências medidas: E<sub>2g</sub><sup>2</sup> (32 cm<sup>-1</sup>), E<sub>1g</sub> (286 cm<sup>-1</sup>), E<sub>2g</sub><sup>1</sup> (383 cm<sup>-1</sup>), A<sub>1g</sub> (408 cm<sup>-1</sup>) (LI et al., 2012; FREY et al., 1999; WINDOM; SAWYER; HAHN, 2011). O modo E<sub>2g</sub><sup>2</sup> está associado à vibração de uma camada S-Mo-S contra camadas vizinhas, denominado de modo de camada rígida. O modo E<sub>1g</sub> é proibido em experimentos de retroespalhamento. Esses dois modos de vibração não são detectados devido às regras de seleção associadas à geometria de espalhamento ou devido ao espalhamento Rayleigh (VERBLE; WIETING, 1970; LEE et al., 2010; FREY et al., 1999). O modo E<sub>2g</sub><sup>1</sup> representa a vibração no plano dos dois átomos de enxofre em relação ao átomo de molibdênio em sentido oposto. E o modo A<sub>1g</sub> está associado à vibração fora do plano dos átomos de enxofre em sentidos opostos (VERBLE; WIETING, 1970; LIU et al., 2017; LEE et al., 2010; FREY et al., 1999; SHARMA et al., 2018). Esses dois últimos modos de vibração são observados no MoS<sub>2</sub> *bulk*, quando a radiação incidente está na direção de retroespalhamento. Esses modos normais de vibração ativos no Raman podem ser observados na ilustração da figura 3.4.

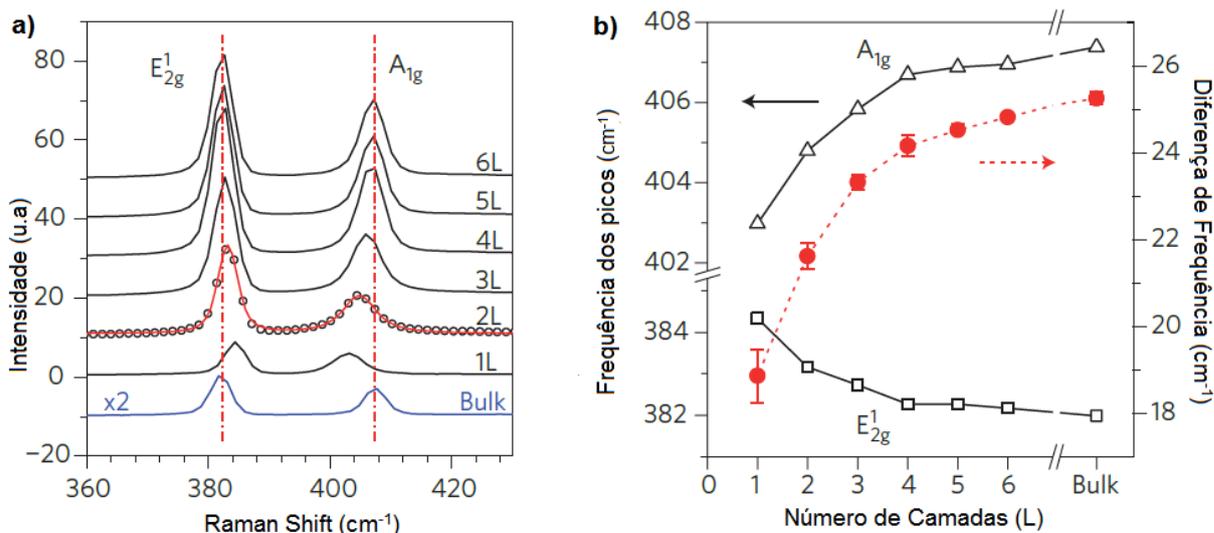
Figura 3.4 – Ilustrações esquemáticas dos modos normais de vibração do MoS<sub>2</sub> ativos no Raman. As esferas em azul representam os átomos de Molibdênio. E as esferas em amarelo representam os átomos de enxofre. As setas em vermelho indicam os sentidos das vibrações dos átomos.



Fonte: Adaptada de: (YE et al., 2015).

A figura 3.5 mostra a evolução do espectro Raman do MoS<sub>2</sub> de acordo com a quantidade de camadas atômicas, em que podemos observar esses dois modos normais de vibração tendo suas frequências modificadas. Observa-se que, quanto maior o número de camadas, maior é o deslocamento entre os picos característicos. Na figura 3.5 b), temos um diagrama representando a relação entre a frequência associada a cada pico (curva em preto) com o número de camadas. Esta diferença de frequência tem sido comumente utilizada para definir a quantidade de camadas presentes em amostras de MoS<sub>2</sub>, conforme confirmado por Microscopia de Força Atômica (LIU et al., 2017). Observa-se o deslocamento entre os picos característicos do MoS<sub>2</sub> à medida que o número de camadas aumenta. A curva em vermelho representa esse deslocamento por meio da diferença de frequência entre os picos, indicando o número de camadas do MoS<sub>2</sub>.

Figura 3.5 – Espectro Raman do MoS<sub>2</sub> e sua evolução de acordo com a quantidade de camadas. a) O primeiro pico representa o modo E<sub>2g</sub><sup>1</sup> e está associado a vibração dos átomos de enxofre em relação ao átomo de molibdênio no plano. O segundo pico representa o modo A<sub>1g</sub> e está associado a vibração dos átomos de enxofre fora do plano. b) Diagrama representando a posição dos picos para os modos E<sub>2g</sub><sup>1</sup> e A<sub>1g</sub> em função da espessura da camada para os espectros de MoS<sub>2</sub>. As frequências dos dois modos normais ativos estão representadas pelas curvas em preto e a diferença de frequência entre esses modos está representada pela curva em vermelho.



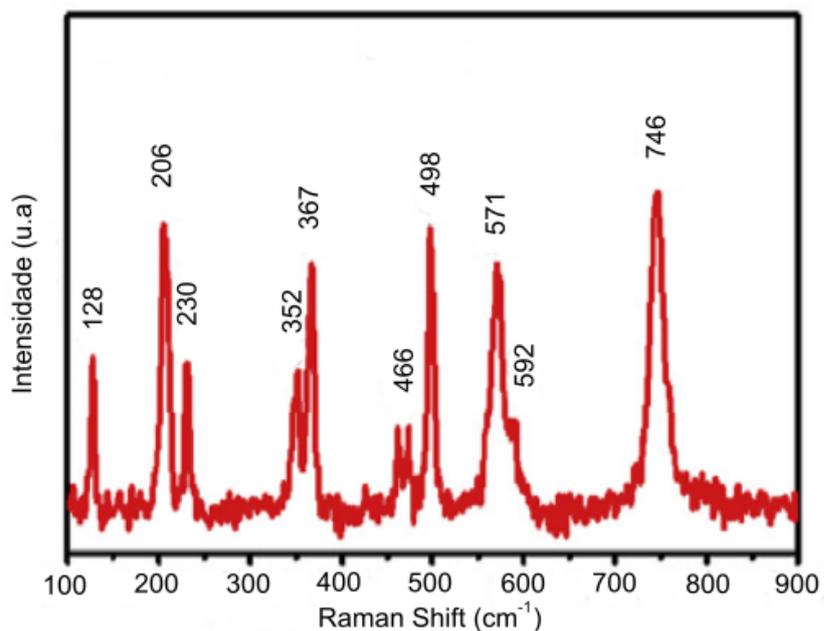
Fonte: Adaptada de: (WANG et al., 2012).

### 3.2.4 Espectroscopia Raman do MoO<sub>2</sub>

O espectro Raman atribuído ao MoO<sub>2</sub> obtido através das reações de redução do MoO<sub>3</sub>, mostra picos em 125, 208, 229, 348, 364, 470, 497, 574, 589 e 747  $cm^{-1}$  (LI et al., 2016). A clareza dos picos Raman é um indicativo de boa qualidade dos cristais sintetizados (LI et al., 2016).

A figura 3.6, mostra um espectro Raman do MoO<sub>2</sub> e seus respectivos modos vibracionais. Segundo Camacho-López e colaboradores o modo vibracional referente ao pico em 128  $cm^{-1}$  é atribuído a uma oxifase do MoO<sub>3-x</sub> do MoO<sub>3</sub>, ou seja, uma fase incompleta do processo de oxidação. E segundo Kumari e colaboradores, os picos em 592  $cm^{-1}$  e 746  $cm^{-1}$  é associado à vibração dos grupos Mo-O (I) e Mo-O (II) na rede cristalina e os demais picos não há especificação qual tipo de vibração eles representam.

Figura 3.6 – Espectro Raman do MoO<sub>2</sub> e seus respectivos modos de vibração.



Fonte: Adaptada de: (SINGH; MOUN; SINGH, 2019).

### 3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Um dos instrumentos utilizados para a caracterização morfológica e microestrutural da superfície de materiais sólidos é o Microscópio Eletrônico de Varredura. Esse equipamento possui mais de um plano focal, o que possibilita produzir imagens tridimensionais de alta resolução da superfície de uma amostra (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). O microscópio eletrônico de varredura utiliza-se de um feixe de elétrons focalizados por campos eletromagnéticos, o que possibilita a formação de imagens. As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (ou, do inglês, *Scanning Electron Microscopy - SEM*) possuem alta resolução espacial devido ao pequeno comprimento de onda do elétron (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007; MALISKA, 2004).

#### 3.3.1 Descrição Básica do Funcionamento do Microscópio Eletrônico de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura consiste em um sistema que funciona baseado na emissão termoiônica (promovida por um canhão de elétrons), sendo composto por um conjunto de lentes condensadoras, um sistema de escaneamento, detectores e um sistema de processamento de dados.

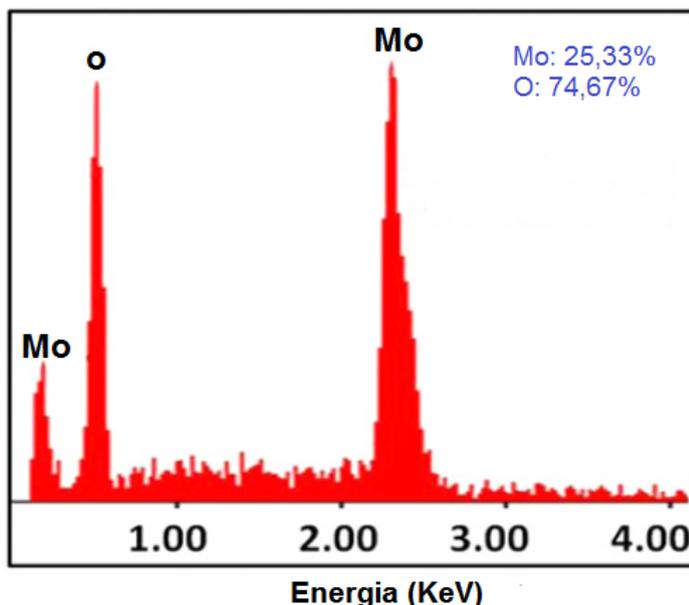
O princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura consiste em uma fonte de elétrons que é submetida a uma diferença de potencial, gerando aquecimento do filamento. Esse aquecimento gera a excitação dos átomos, facilitando a movimentação dos elétrons e conseqüentemente a sua saída do material. Portanto, ocorre a emissão termoiônica, que ocorre quando os elétrons de uma superfície metálica atingem a energia de barreira e são liberados devido ao aquecimento. O feixe de elétrons que sai do material atravessa o ânodo a fim de produzir um feixe mais coeso, sendo captados e focalizado por lentes condensadoras, realinhando de acordo com o diâmetro da objetiva. A objetiva tem como função focalizar o feixe antes do mesmo interagir com a amostra. As imagens geradas pelo microscópio eletrônico de varredura são formados pelos elétrons secundários provenientes das colisões inelásticas entre os elétrons primários com os átomos da amostra. Também existe a contribuição dos elétrons provenientes das colisões elásticas com os átomos da superfície da amostra e o feixe (os elétrons espalhados), porém este apresenta resolução menor. A amostra é escaneada pelo feixe de elétrons condensado, que é capturado por um coletor, gerando dados que serão armazenados e convertidos por um software. Com base nas informações captadas pelo software, teremos as imagens reproduzidas no computador (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007; MALISKA, 2004).

### **3.3.2 Espectroscopia de Dispersão de Energia**

A espectroscopia de dispersão de energia (conhecido do inglês como: *Energy Dispersion Spectroscopy* - EDS ou EDX) é uma técnica de microanálise baseada na detecção dos raios X emitidos por uma amostra quando esta sofre interação com um feixe de elétrons. Quando o feixe de elétrons colide com os átomos que compõem a amostra, gera uma perturbação nos elétrons das camadas mais internas dos átomos. Essa perturbação causada pelo feixe incidente, promove o elétron de camadas mais internas (próximo ao núcleo) a um nível superior, criando um buraco. Um elétron de energia mais alta (em uma camada externa), preenche o buraco gerado, e nessa transição eletrônica há a emissão de energia na forma de raio X. Quando esse raio X característico da diferença de energia entre as duas camadas e da estrutura atômica do elemento emissor atinge o detector, é possível observar um espectro do número de fótons recebidos pela energia. Esse espectro gerado nos permite a obtenção da composição química da amostra a ser analisada. Os raios X emitidos pela amostra são ordenados no espectro de acordo com a

sua energia, ou seja, da menor energia para a maior (MALISKA, 2004), conforme representado na figura 3.7.

Figura 3.7 – Espectro de energia dispersiva do trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ), em que podemos observar a composição química e a proporção dos átomos na amostra.



Fonte: Adaptada de: (WANG et al., 2013).

No espectro da figura 3.7 podemos observar que a amostra é composta apenas pelos elementos químicos: molibdênio (Mo) e oxigênio (O). A proporção dos átomos de Mo para O é aproximadamente 1:3, o que caracteriza a formação do  $\text{MoO}_3$  de fase ortorrômbica (WANG et al., 2013).

Essa técnica é capaz de fornecer informações sobre a heterogeneidade em nível microscópico da composição química do material, possibilitando a compreensão das características elementares a nível macroscópico. Além disso, é uma técnica não destrutiva, que depende do tipo da amostra e de quantos *KeV* são utilizados, além do tempo para aquisição dos dados. No caso das amostras de  $\text{MoS}_2$ , para um feixe de elétrons de 20 *KeV*, a técnica mostra-se bastante destrutiva.

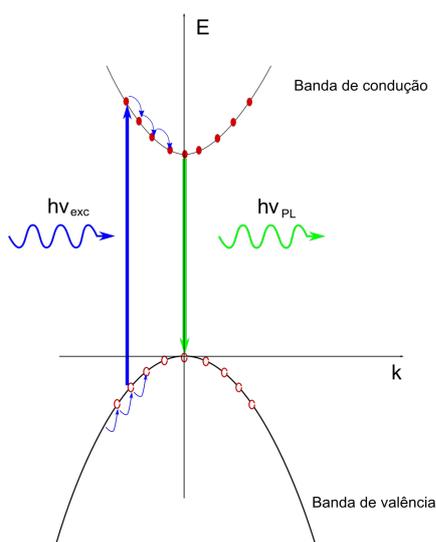
A utilização do MEV como uma das técnicas de caracterização nos permite obter imagens morfológica de alta resolução da superfície do material em estudo. Com auxílio de um analisador de raio X acoplado ao MEV, o que dá acesso à técnica de EDS, torna possível adquirir informações dos raios X oriundos da interação do feixe de elétron com a amostra. As análises utilizando essa técnica nos permite ainda identificar e quantificar os componentes quí-

micos presentes na amostra. Por exemplo, é possível identificar na amostra a proporção de enxofre (S), de molibdênio (Mo) e de oxigênio (O) contida nas amostra de MoS<sub>2</sub> e MoO<sub>2</sub>.

### 3.4 Espectroscopia de Fotoluminescência

A espectroscopia de Fotoluminescência (conhecido do Inglês como: *Photoluminescence Spectroscopy - PL*) é uma técnica baseada no processo de emissão espontânea de luz por um material quando este sofre interação com a radiação. Ou seja, quando uma amostra é irradiada por um fonte de luz, por exemplo, um *laser*. Os fótons são absorvidos pela amostra, promovendo os elétrons da banda de valência para um estado de maior energia da banda de condução. Portanto, ocorre a criação do par elétron-buraco que se recombinam. No entanto, como a tendência do sistema é atingir o equilíbrio estável (ou seja, retornar a posição de equilíbrio inicial que possuía antes da transição), esses portadores de cargas retornam ao seu estado fundamental, ou seja, a banda de valência, emitindo fótons. Os fótons emitidos são provenientes do acúmulo de energia gerado nesse processo de transição entre as bandas. A energia do fóton emitido fornece a medida do *gap* do material em análise. Para a ocorrência desse processo é necessário que os fótons incidentes na amostra possuam energia suficiente para promover a transição eletrônica entre as bandas, ou seja, energia maior ou igual ao *gap* do material em análise (GFROERER, 2006; RODRIGUES; GALZERANI, 2012). Essa descrição pode ser observada no diagrama da energia por vetor de onda representado na figura 3.8.

Figura 3.8 – Diagrama representando o processo de fotoluminescência. E representa a energia e k, o momento.



Fonte: Adaptada de: (GORDO et al., 2015).

Nos semicondutores, a transição do elétron do estado excitado para o estado fundamental pode ocorrer em dois processos: o radiativo - quando há emissão de luz, ou seja, a energia fornecida nesta transição é maior ou igual ao *gap* do material (RODRIGUES; GALZERANI, 2012) . E o não-radiativo - quando não há emissão de luz (RODRIGUES; GALZERANI, 2012), ou seja, a energia fornecida é menor que o *gap* do material. Neste contexto, a espectroscopia de fotoluminescência fornece informações das transições eletrônicas que ocorrem de banda-a-banda ou interbandas. Esta transição banda-a-banda apresenta mais probabilidade de ocorrer em materiais de *gap* direto, visto que esta transição ocorre entre o nível de energia mais alto da banda de valência e o mínimo da banda de condução e estão localizados no mesmo ponto do espaço dos momentos ( $k$ ). Nesse caso, dizemos que a transição é direta e que o momento é conservado. Em materiais de *gap* indireto, em que o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência estão separados por um vetor de onda  $k$  no espaço dos momentos, essa transição irá ocorrer, porém necessita de uma perturbação na rede criada por um fônon, para que haja a conservação do momento (RODRIGUES; GALZERANI, 2012). Desse modo, pressupomos que materiais na configuração de monocamadas ou poucas camadas poderão apresentar espectros de fotoluminescência, visto que a transição ocorre espontaneamente ao ser excitado por uma fonte de radiação. Na configuração *bulk*, essa transição não ocorrerá diretamente, logo quando o material emitir o sinal luminoso, parte desse sinal poderá ser reemitido de outras maneiras, como por exemplo, calor. Portanto, o sinal de fotoluminescência será relativamente baixo. Essa transição de *gap* pode ser observada para o MoS<sub>2</sub>, em que a intensidade do pico varia conforme a espessura do filme.

A *PL* é uma técnica simples e não destrutiva e pode ser utilizada para estudar propriedades de superfície em crescimento de semicondutores. Os espectros de fotoluminescência fornecem informações dos níveis eletrônicos de uma amostra, através das energias de transição entre os estados e também nos permitem identificar impurezas e defeitos pontuais contidas em sua estrutura (GFROERER, 2006).

### **3.4.1 Espectroscopia de Fotoluminescência do MoS<sub>2</sub>**

A espectroscopia de fotoluminescência é uma técnica promissora nos estudos das propriedades ópticas de materiais. Em particular, para o MoS<sub>2</sub>, o fenômeno de fotoluminescência pode ser observada de acordo com a espessura da camada atômica do filme, ou seja, aumenta conforme a espessura do filme diminui. Sendo assim, o processo de emissão de luz de uma

monocamada é mais intenso do que um *bulk* (SPLENDIANI et al., 2010). Essa divergência de comportamento de emissão de luz está associado a estrutura de banda do MoS<sub>2</sub> (SPLENDIANI et al., 2010). Por exemplo, o MoS<sub>2</sub> é um material semiconductor que possui um controle de *gap* dependente do número de camadas, ou seja, *gap* indireto para o *bulk* e quando reduzido a monocamada o *gap* torna-se direto (WU et al., 2018; SPLENDIANI et al., 2010). A figura 3.9 a) mostra o diagrama de bandas de energia do MoS<sub>2</sub> *bulk* e monocamada. Para o MoS<sub>2</sub> *bulk* temos, o máximo da banda de valência localizado no ponto  $\Gamma$  e o mínimo da banda de condução entre os pontos  $K$  e  $\Gamma$ . No entanto, para a monocamada temos o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução localizados em um mesmo ponto  $K$  (GANATRA; ZHANG, 2014), conforme pode ser observado no diagrama da figura 3.9 a).

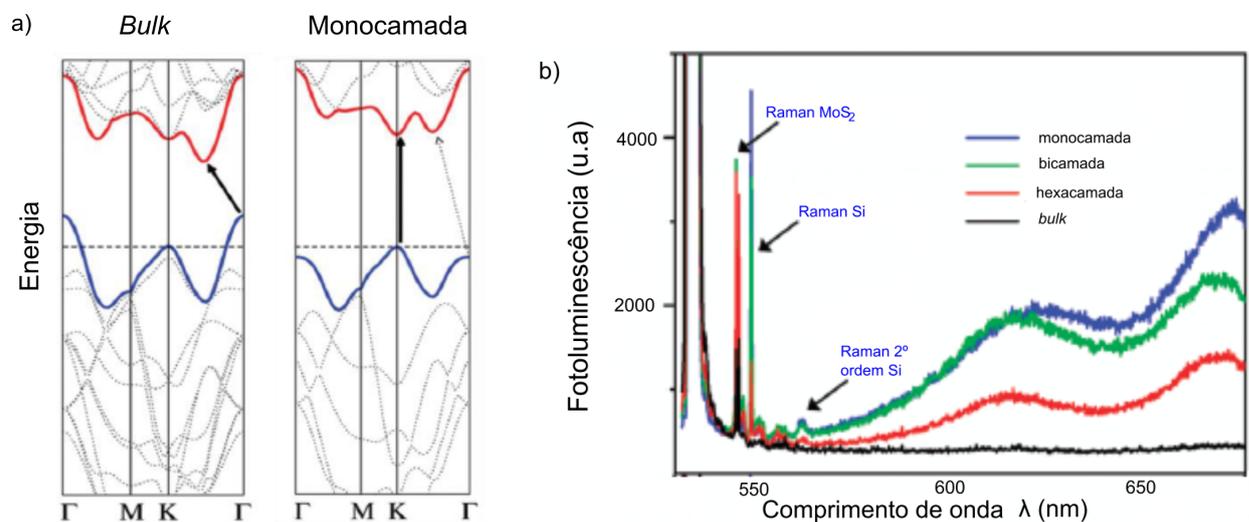
Na figura 3.9 b) temos um espectro de fotoluminescência do MoS<sub>2</sub> de diferentes números de camadas em que podemos observar essa divergência de comportamento por meio da intensidade do sinal dos espectros.

Podemos observar os diferentes comportamentos nos espectros de fotoluminescência associado ao número de camada. Splendiani e colaboradores mostraram que a fotoluminescência para uma monocamada do MoS<sub>2</sub> esfoliado exibe emissão óptica próximos as regiões de 670 nm (1,84 eV) e 627 nm (1,98 eV) que indicam as transições diretas dos éxcitons A e B - (que é uma quasipartícula, ou seja, uma perturbação causada por fótons nos sólidos, criando o par elétron-buraco que interagem devido a forças Coulombianas) no ponto K da zona de Brillouin (SPLENDIANI et al., 2010), devido ao acoplamento spin-órbita da banda de valência (SINGH; MOUN; SINGH, 2019). Para a monocamada observa-se um pico mais intenso do que a bicamada, hexacamada e *bulk*. Para o *bulk* não é possível verificar os picos, uma consequência do *gap* indireto, conforme mostra o espectro da figura 3.9 b). Segundo Splendiani e colaboradores, no ponto  $K$  do *gap* direto, os estados da banda de condução são decorrente da presença dos orbitais  $d$  do átomo de Mo, que está disposto entre duas camadas de átomo de S na célula unitária, sofrendo uma ação mínima entre as camadas (SPLENDIANI et al., 2010). E no ponto  $\Gamma$  do *gap* indireto, os estados são oriundos da ligação entre os orbitais  $d$  do Mo e  $p_z$  do S que sofrem interação entre camadas e estão sujeito a uma menor emissão de energia em função do número de camadas (SPLENDIANI et al., 2010). Em outras palavras, a emissão óptica do MoS<sub>2</sub> depende do número de camadas que, por sua vez, está associada a transição de *gap* de energia que ocorre devido a combinação entre os orbitais  $d$  do Mo e  $p_z$  do S (SPLENDIANI et al., 2010). Desse modo, a explicação para o sinal de fotoluminescência com o número de camada variando de

multicamada para uma única camada atômica está associada à alteração da estrutura de banda e conseqüentemente uma variação quantitativa no gap de energia do MoS<sub>2</sub> (LI; ZHU, 2015).

É importante ressaltar também, a existência de quatro modos Raman ativos que podem ser observados nos espectros. Os dois primeiros correspondem os modos vibracionais do MoS<sub>2</sub> e os outros dois picos correspondem aos modos vibracionais do substrato de sílicio, indicando os picos Raman de 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> ordem, conforme observa-se na figura 3.9 b).

Figura 3.9 – a) Diagramas de bandas do MoS<sub>2</sub> *bulk* e monocamada. As linhas em vermelho e azul representam as bandas de condução e valência, respectivamente. O tracejado em preto indica o topo da banda de valência. A seta em preto representa a transição de energia. b) Espectros de fotoluminescência e Raman do MoS<sub>2</sub> para monocamada, bicamada, hexacamada e *bulk*. Os picos Raman que aparecem nos espectros indicam os modos de vibração do MoS<sub>2</sub> e Si.



Fonte: Adaptada de: (SPLENDIANI et al., 2010).

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentadas a metodologia utilizada para a obtenção e caracterização das amostras. As sínteses para a obtenção das amostras e as caracterizações foram realizadas nos Laboratórios do Departamento de Física e Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural da Universidade Federal de Lavras.

### 4.1 Reagentes e Materiais Utilizados

Para a obtenção das amostras foram utilizados como reagentes precursores o enxofre e o trióxido de molibdênio, ambos em pó. O gás argônio foi utilizado para o transporte dos reagentes e na deposição dos materiais em estudo. E para a limpeza dos substratos foi utilizada a solução de peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico. Na tabela 4.1, temos a descrição e a especificação de cada um desses materiais.

Tabela 4.1 – Especificação dos reagentes utilizados para obtenção das amostras e limpeza dos substratos.

Reagentes	Fórmula Molecular	Pureza	Empresa	Concentração
Trióxido de Molibdênio	MoO <sub>3</sub>	≥ 99,5 %	Sigma - Aldrich	
Enxofre	S	≥ 99,5 %	Sigma - Aldrich	
Argônio	Ar	99,0 %	Lavras - Gás	
Ácido Sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Sigma - Aldrich	95,98 %
Peróxido de Hidrogênio	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Sigma - Aldrich	30 %

Fonte: Autora (2019).

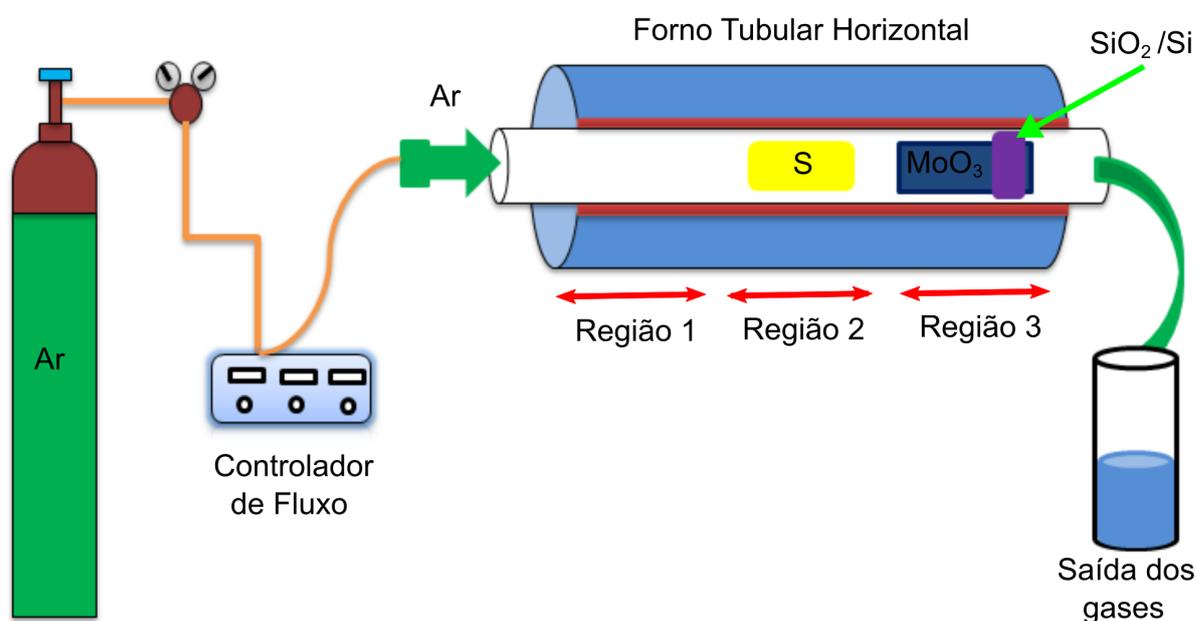
### 4.2 Preparação dos Substratos

Os filmes de MoS<sub>2</sub> foram crescidos sobre substratos de silício (Si) dopados do tipo *p*, recobertos com dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) de 285 nm de espessura. Os substratos foram submetidos à limpeza por solução de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 1 : 3 em volume antes de iniciar o processo de deposição. Ou seja, para cada 30 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado foram utilizados 10 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Os substratos foram mergulhados e permaneceram nessa solução durante 30 minutos sob a ação de uma placa agitadora. Posteriormente, esses substratos foram retirados e lavados em água corrente por 2 minutos. Depois da lavagem em água corrente, estes substratos foram transferidos para um béquer contendo água deionizada com resistividade acima de 5 MΩ.cm<sup>-1</sup>, fornecida pelo Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras. Após 10 minutos, esses substratos foram retirados e secos utilizando o gás inerte Ar.

### 4.3 Descrição do Equipamento Utilizado

A figura 4.1 ilustra o esquemático de um sistema de *CVD* utilizado para o crescimento dos materiais bidimensionais. Este sistema é composto por um cilindro de gás, um controlador de fluxo, um tubo de quartzo, um forno tubular horizontal, suportes para o tubo de quartzo e um recipiente com água para a solubilização dos gases eliminados da reação.

Figura 4.1 – Esquema básico da montagem do sistema do *CVD* utilizado na síntese. Pode-se observar a maneira como os reagentes foram colocados no interior do tubo de quartzo.



Fonte: Autora (2019).

O forno utilizado para o crescimento das amostras é um forno tubular horizontal da EDG/SÉRIE FT – HI, que atinge a temperatura de até 1200 °C. Esse forno possui três zonas de aquecimento, sendo permitido realizar a programação dos parâmetros de temperaturas, velocidade de aquecimento e tempo independentemente para cada uma das zonas. Cada zona desse forno possui um conjunto de resistências helicoidais ligadas em série, o que possibilita que cada região desse forno seja programada de maneira independente. O interior do forno é recoberto por camada de massa cerâmica e uma manta cerâmica com sílica. O forno utilizado para a síntese dos materiais pode ser observado na figura 4.2. Como parte independente do forno, temos o controlador de fluxo de gás, com a escala desejada para a síntese em centímetros cúbicos padrão por minuto (ou, do Inglês *standard cubic centimeters per minute* - *scm*). Este equipamento é composto por três entradas e três saídas na parte traseira com dispositivos de encaixe rápido,

e na parte frontal, três indicadores analógicos com diferentes escalas e três rotômetros, onde é possível o controle do fluxo de gás, conforme ilustrado na figura 4.1.

No interior desse forno tubular existe um tubo de quartzo resistente à altas temperaturas, com dimensões de aproximadamente 1,20 m de comprimento e 5,0 cm de diâmetro.

Figura 4.2 – Forno utilizado para a síntese de deposição química de fase vapor (*CVD*). Departamento de Física/UFLA.



Fonte: Autora (2019).

#### 4.4 Crescimento do $\text{MoS}_2$ e $\text{MoO}_2$ por *CVD*

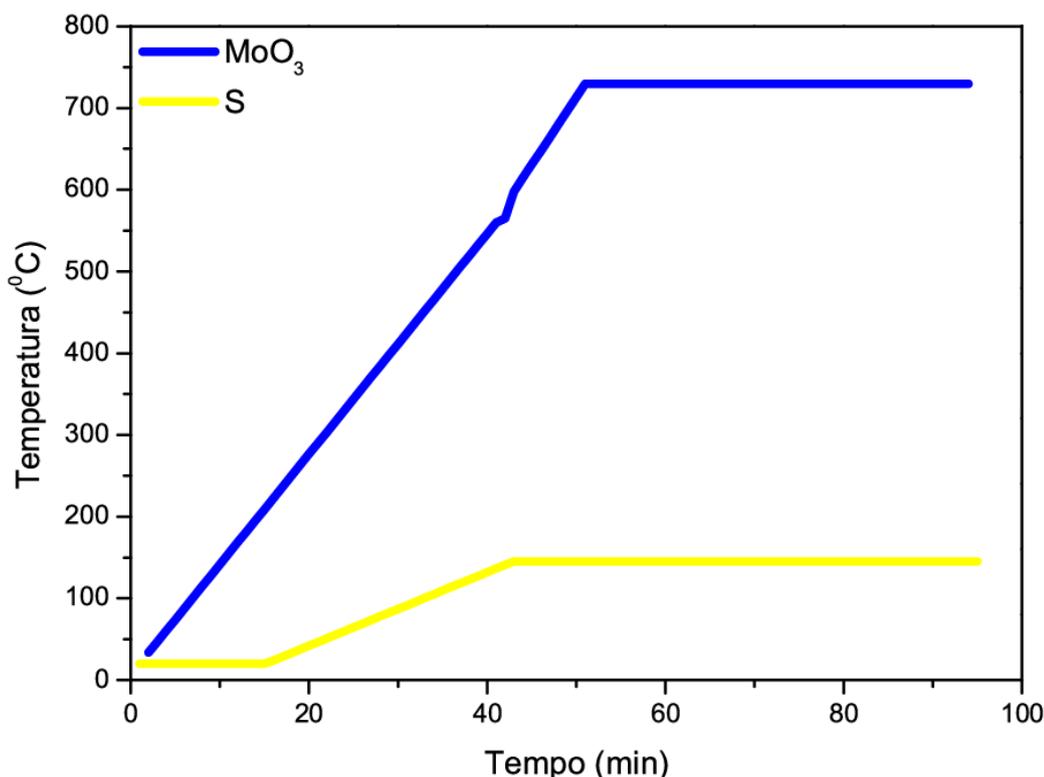
As amostras de  $\text{MoS}_2$  e  $\text{MoO}_2$  foram sintetizadas usando o processo de *CVD* em condição de pressão atmosférica. No interior do tubo de quartzo foram colocados os reagentes precursores e através dele o fluxo de gás carreador é injetado. Este processo promove o transporte dos reagentes no estado gasoso e os produtos oriundos da reação química, fazendo com que esses sejam depositados sobre o substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , à pressão atmosférica. Os substratos são colocados sobre a fonte de  $\text{MoO}_3$  com a face recoberta com o óxido voltada para cima e o S é colocado na região mais fria, próximo a entrada de gás. Isso se deve ao fato da densidade do S ser menor que o  $\text{MoO}_3$ . Na figura 4.1 podemos observar a representação do experimento.

Antes de iniciar o processo de aquecimento dos reagentes, foi feita uma limpeza no tubo de quartzo com fluxo de gás argônio (Ar) à 190 *sccm* durante 5 minutos para retirar o oxigê-

nio no tubo. Posteriormente foi feita a programação do forno, sendo que a região contendo a fonte de S foi inicialmente mantida em temperatura ambiente por 15 minutos. Em seguida essa temperatura foi elevada a 145 °C a uma taxa de 4,5 °C/min durante 28 minutos, que então foi mantida durante 57 minutos. Para a região do forno contendo o MoO<sub>3</sub>, o aumento da temperatura foi programado a partir da temperatura ambiente até atingir 565 °C, a uma taxa de aquecimento de 13,6 °C/min. Um aquecimento 16,5 °C/min foi então aplicado nos próximos 10 minutos, chegando a uma temperatura final de 730 °C, mantida por 50 minutos (LIU et al., 2017). A ilustração de todos os parâmetros, desde as taxas de aquecimento, temperaturas iniciais e finais, assim como tempos do processo de crescimento que cada reagente foi submetido estão representados na figura 4.3.

No final do processo de crescimento, o tubo de quartzo foi resfriado naturalmente até a temperatura de 100 °C para a fonte de MoO<sub>3</sub> e 77 °C para a fonte de S. Após atingir essas temperaturas, o forno foi aberto para acelerar o processo de resfriamento, com manutenção do fluxo de gás. Após 12 minutos, o forno atingiu a temperatura ambiente e o fluxo de gás foi interrompido. Em seguida, o forno foi desligado e as amostras retiradas.

Figura 4.3 – Gráfico representando a curva de aquecimento dos reagentes MoO<sub>3</sub> e S que ocorre durante o processo de crescimento do MoS<sub>2</sub> por CVD. O gráfico em azul representa o aquecimento para a fonte de MoO<sub>3</sub>. O gráfico em amarelo representa o aquecimento para a fonte de S.



Fonte: Autora (2019).

## 4.5 Condições de Crescimento das Amostras

Para a obtenção das amostras foram estabelecidas algumas condições na qual variamos os seguintes parâmetros: fluxo de gás, distância entre os reagentes precursores e quantidade de  $\text{MoO}_3$ .

### 4.5.1 Condição I

Inicialmente foi utilizado um fluxo de gás de 15 *sccm* durante a fase de aquecimento dos reagentes precursores e após 48 minutos do início da síntese, esse fluxo de gás foi aumentado para 35 *sccm*, conforme descreve o artigo referência (LIU et al., 2017) adotado para este trabalho. O fluxo de gás de 35 *sccm* foi mantido até o final da síntese, ou seja, quando o forno é resfriado naturalmente até atingir a temperatura de 30 °C. Nós vamos denominar a nomenclatura 15 *sccm*/35 *sccm* para indicar a variação de fluxo de gás. Neste experimento foi utilizado um substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  em cada rota de síntese sobreposto sobre um cadinho contendo o reagentes  $\text{MoO}_3$ , em distâncias diferentes da fonte de S. Os parâmetros utilizados para esta síntese são definidos na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Parâmetros utilizados para a obtenção das amostras.

Fluxo de gás	Distância de trabalho	Reagentes	Massa de reagentes	Nº substrato
15 <i>sccm</i> /35 <i>sccm</i>	47 <i>cm</i>	$\text{MoO}_3$ S	19.9 <i>mg</i> 0.8 <i>g</i>	1
15 <i>sccm</i> /35 <i>sccm</i>	40 <i>cm</i>	$\text{MoO}_3$ S	19.9 <i>mg</i> 0.8 <i>g</i>	1
15 <i>sccm</i> /35 <i>sccm</i>	36 <i>cm</i>	$\text{MoO}_3$ S	19.9 <i>mg</i> 0.8 <i>g</i>	1

Fonte: Autora (2019).

### 4.5.2 Condição II

Para a obtenção destas amostras foi mantido fluxo de gás de 15 *sccm* durante a fase de aquecimento dos reagentes precursores e após 48 minutos do início da síntese, esse fluxo de gás foi aumentado para 35 *sccm* e mantido até o final da síntese, ou seja, quando o forno atinge a temperatura de 35 °C. Nós vamos denominar a nomenclatura 15 *sccm*/35 *sccm* para indicar a variação do fluxo de gás. Neste experimento foram utilizados na mesma rota de síntese, três

substratos de SiO<sub>2</sub>/Si sobrepostos sobre um cadinho contendo o reagentes MoO<sub>3</sub> em distâncias diferentes da fonte de S. Os parâmetros utilizados na síntese estão descritos na tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Parâmetros utilizados para a obtenção das amostras.

Fluxo de gás	Distância de trabalho	Reagentes	Massa de reagentes	Nº substrato
15 <i>sccm</i> /35 <i>sccm</i>	23 <i>cm</i>	MoO <sub>3</sub>	20 <i>mg</i>	3
	24 <i>cm</i>	S	1 <i>g</i>	
	26 <i>cm</i>			

Fonte: Autora (2019).

#### 4.5.3 Condição III

Nesta condição foi utilizado um fluxo de gás de 20 *sccm* durante a fase de aquecimento dos reagentes precursores e após 48 minutos do início da síntese, esse fluxo foi aumentado para 35 *sccm*, permanecendo com esse fluxo até o final da síntese, ou seja, quando o forno é resfriado até atingir a temperatura de 35 °C. Nós vamos denominar a nomenclatura 20 *sccm*/35 *sccm* para indicar a variação do fluxo de gás. Neste experimento utilizamos um sistema composto por dois cadinhos contendo quantidades diferentes de massas de MoO<sub>3</sub> na mesma rota de síntese. Sobre cada cadinho foi colocado um substrato de SiO<sub>2</sub>/Si, localizados em distâncias diferentes da fonte de S. Os parâmetros utilizados para esta síntese estão definidos na tabela 4.4

Tabela 4.4 – Parâmetros utilizados para a obtenção das amostras.

Fluxo de gás	Distância de trabalho	Reagentes	Massa de reagentes	Nº substrato
20 <i>sccm</i> /35 <i>sccm</i>	23 <i>cm</i>	MoO <sub>3</sub>	16 <i>mg</i>	1
		S	1 <i>g</i>	
20 <i>sccm</i> /35 <i>sccm</i>	30 <i>cm</i>	MoO <sub>3</sub>	3,5 <i>mg</i>	1
		S	1 <i>g</i>	

Fonte: Autora (2019).

#### 4.5.4 Condição IV

Foram obtidas amostras utilizando um fluxo de gás de 10 *sccm* para a fase de aquecimento dos reagentes e após 48 minutos do início da síntese, esse fluxo foi aumentado para 25

*sccm*, mantendo esse fluxo até o final da síntese, ou seja, quando o forno foi resfriado naturalmente até atingir a temperatura de 35 °C. Nós vamos denominar a nomenclatura 10 *sccm*/25 *sccm* para indicar esta variação e fluxo de gás. Para este experimento utilizamos um sistema contendo um substrato de SiO<sub>2</sub>/Si sobreposto sobre um cadinho de MoO<sub>3</sub> por rota de síntese, variando apenas as distâncias físicas entre o substrato e a fonte de S. Na tabela 4.5, temos a descrição dos parâmetros experimentais utilizados.

Tabela 4.5 – Parâmetros utilizados para a obtenção das amostras.

Fluxo de gás	Distância de trabalho	Reagentes	Massa de reagentes	Nº substrato
10 <i>sccm</i> /25 <i>sccm</i>	23 <i>cm</i>	MoO <sub>3</sub> S	15 <i>mg</i> 1 <i>g</i>	1
10 <i>sccm</i> /25 <i>sccm</i>	25 <i>cm</i>	MoO <sub>3</sub> S	15 <i>mg</i> 1 <i>g</i>	1
10 <i>sccm</i> /25 <i>sccm</i>	30 <i>cm</i>	MoO <sub>3</sub> S	15 <i>mg</i> 1 <i>g</i>	1

Fonte: Autora (2019).

## 4.6 Procedimentos de Caracterização das Amostras

### 4.6.1 Microscopia óptica

As imagens ópticas das amostras foram obtidas utilizando o microscópio óptico confocal que está acoplado ao Espectrômetro Raman LabRAM HR do Laboratório de Espectroscopia do Departamento de Física da Universidade Federal de Lavras - UFLA, utilizando as objetivas de 50 X e 100 X.

### 4.6.2 Espectroscopia Raman

As medidas Raman foram realizadas utilizando o espectrômetro Raman LabRAM HR Evolution (HORIBA) do Departamento de Física da Universidade federal de Lavras - UFLA. Para as medidas das amostras de MoS<sub>2</sub> obtidas neste trabalho por *CVD*, utilizamos os mesmos parâmetros: o laser utilizado possuía comprimento de onda igual a 532 *nm*, no qual a potência utilizada foi 1% da potência total de 100 *mW* e grade de 1800 *l.mm*<sup>-1</sup>. Todas as medidas foram realizadas sob condições de pressão e temperatura ambiente e na região espectral compreendida entre 370 e 420 *cm*<sup>-1</sup>. A escolha desta região de trabalho é devido ao fato de que tanto abaixo de

$370\text{ cm}^{-1}$  quanto acima  $420\text{ cm}^{-1}$ , nenhum sinal Raman do  $\text{MoS}_2$  foi detectado. O pico Raman principal do silício está em  $520,6\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros Raman do  $\text{MoS}_2$  foram adquiridos nas objetivas de 50X e 100X no qual os diâmetros do ponto iluminado (ou, como conhecido do Inglês, *spot*) do laser são  $1,18\ \mu\text{m}$  e  $0,72\ \mu\text{m}$ , respectivamente. Foram realizadas 6 acumulações de 20 segundos para a aquisição dos espectros.

As medidas dos espectros Raman do  $\text{MoO}_2$  aqui sintetizado foram realizadas utilizando uma fonte de laser de  $532\text{ nm}$ , 1% da potência de  $100\text{ mW}$ , grade de  $1800\text{ l.mm}^{-1}$  e a objetiva 50X para a focalizar o filme no qual o diâmetro do *spot* do laser é  $1,18\ \mu\text{m}$ . Foram realizadas 6 acumulações de 20 segundos para a aquisição dos espectros.

#### 4.6.3 Espectroscopia de Fotoluminescência

As medidas foram feitas utilizando o espectrômetro Raman LabRAM HR Evolution (HORIBA) em sua função de fotoluminescência, utilizando um laser de comprimento de onda de  $532\text{ nm}$  de potência de  $100\text{ mW}$ , no qual a potência utilizada foi 1%, grade de  $1800\text{ l.mm}^{-1}$  e a objetiva 100X para a focalizar o filme. Todas as medidas foram realizadas sob condições de pressão e temperatura ambiente e na região espectral compreendida entre  $540$  e  $780\text{ nm}$ . A escolha dessa região de trabalho, é devido ao fato de que abaixo  $540\text{ nm}$  e acima  $780\text{ nm}$ , não foi observado espectro de fotoluminescência. Para a obtenção dos espectros de fotoluminescência, foi utilizado um tempo de aquisição de 10 segundos com 2 acumulações. Este equipamento pertence ao Departamento de Física da Universidade Federal de Lavras - UFLA.

#### 4.6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

Para as análises das micrografias de MEV, foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura LEO EVO 40 XVP do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural da Universidade Federal de Lavras - UFLA. Este microscópio é equipado com sistemas de microanálise de raios X da Bruker, modelo Quantax EDS e Software Espirit. Para as análises EDS não foi necessário realizar o recobrimento das amostras com carbono ou ouro e o feixe de elétrons utilizado para a obtenção das micrografias foi gerado aplicando-se a tensão de  $20\text{ KeV}$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos no processo de produção e caracterização das amostras. As amostras foram produzidas pela técnica de Deposição Química na Fase Vapor. As análises foram realizadas por Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura/EDS e Espectroscopia de Fotoluminescência. Serão apresentadas nesta seção algumas imagens ópticas das amostras crescidas por *CVD*. As demais imagens ópticas referentes as outras regiões dos substratos podem ser vistas no anexo.

### 5.1 Dissulfeto de Molibdênio

Essa seção tem como objetivo apresentar os resultados referente ao crescimento por *CVD* do  $\text{MoS}_2$  e os resultados obtidos pelas técnicas experimentais de caracterização: espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoluminescência, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de energia (EDS).

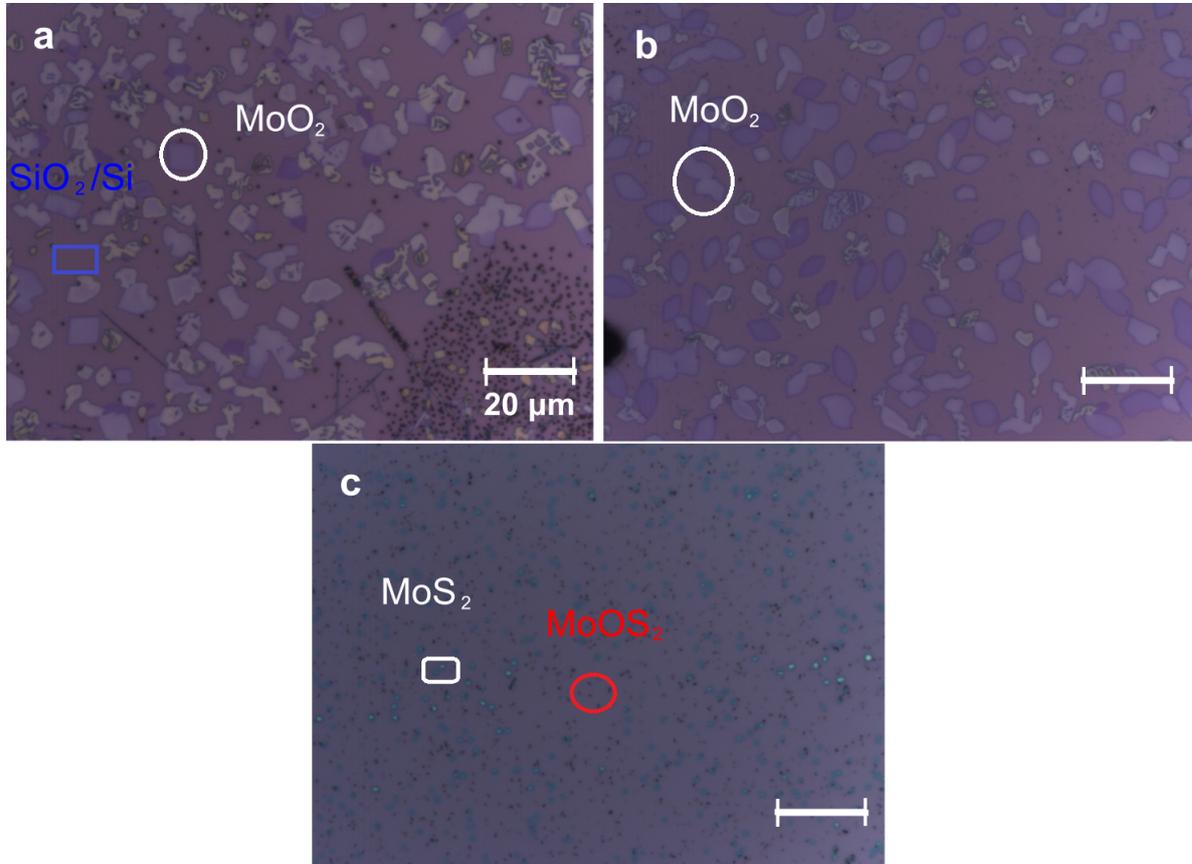
#### 5.1.1 Deposição Química na Fase Vapor

As amostras foram obtidas utilizando as condições de crescimento estabelecidas na seção 4.5 com a variação de alguns parâmetros. A escolha da variação do fluxo de gás de 15 *sccm*/35 *sccm* inicialmente estabelecida na condição *I* da seção 4.5.1, se deve ao fato de que os resultados foram melhores com obtivemos maior exito no crescimento do  $\text{MoS}_2$  em relação a outros fluxos maiores durante a fase de aquecimento. Os resultados apresentados para essa variação de fluxo apresentaram um aumento no tamanho e no número de cristais de  $\text{MoS}_2$  depositados por unidade de área. Além disso, os filmes formados mostraram uma morfologia mais uniforme em comparação com outros fluxos maiores, conforme relata um trabalho anterior usado como referência (LIU et al., 2017). Estes resultados serviram de motivação para utilizarmos o referido fluxo de gás como ponto de partida para o início do trabalho.

Tendo adotado essa variação do fluxo de gás, o próximo passo do trabalho foi o ajuste das distâncias físicas entre o cadinho contendo o reagente precursor (S) e o substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Inicialmente foi realizado teste para a distância padrão de 47 *cm*, conforme sugerido no artigo (LIU et al., 2017) e posteriormente, foram testadas também as distâncias de 40 *cm* e 36 *cm*, conforme os parâmetros estabelecidos na condição *I* da seção 4.5.1.

A figura 5.1 mostra as imagens ópticas das amostras obtidas no crescimento por *CVD* utilizando os parâmetros definidos na condição *I*. Para o substrato que estava a uma distância de 47 *cm* da fonte de S, observamos que a quantidade de  $\text{MoO}_3$  contida no cadinho não foi totalmente consumida durante a síntese e como uma etapa intermediária do processo de crescimento por *CVD*, ocorreu a deposição de cristais de  $\text{MoO}_2$  apenas em uma das extremidades do substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , devido à falta de S na região contendo o  $\text{MoO}_3$ . Isto impossibilitou a ocorrência da reação completa, conforme ilustra a imagem óptica da figura 5.1 a). Para a condição em que a distância entre o substrato e a fonte de S foi de 40 *cm*, observamos que a quantidade do reagente  $\text{MoO}_3$  contida no cadinho foi totalmente consumida durante a síntese e que devido à ausência de S na região, não houve a formação de  $\text{MoS}_2$ , ocorrendo portanto, a deposição de cristais de  $\text{MoO}_2$  em todo o substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , conforme pode ser observado a figura 5.1 b) e que será discutido com mais detalhes na seção 5.2 deste capítulo. Quando a distância entre o substrato e fonte de S foi de 36 *cm*, observamos que a quantidade de  $\text{MoO}_3$  contida no cadinho foi novamente totalmente consumida durante o processo de crescimento, resultando na formação  $\text{MoO}_2$  devido a redução do  $\text{MoO}_3$ . O S sublimado alcançou a região contendo a nuvem gasosa do  $\text{MoO}_3$  e reagiu com a mesma, resultando na formação e deposição do  $\text{MoS}_2$  e oxissulfetos sobre o substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , conforme ilustra a figura 5.1 c). Os pontinhos de contrastes ópticos em azul indicados na figura 5.1 c) representam indícios de formação dos cristais de  $\text{MoS}_2$  e os de contrastes ópticos em preto indicam os oxissulfetos de molibdênio [ $\text{MoOS}_2$ ], conforme indicado na figura 5.1 c). No entanto para a distância de 36 *cm* observamos que o  $\text{MoS}_2$  crescido não apresenta uma estrutura definida, tornando necessário a convergência de alguns parâmetros como, por exemplo, o fluxo de gás ou a distância entre os cadinhos contendo os reagentes. E os oxissulfetos de molibdênio formados podem ser atribuídos ao fato de que a quantidade de enxofre naquela região era insuficiente para que ocorresse a formação do  $\text{MoS}_2$ .

Figura 5.1 – Imagens ópticas das amostras crescidas por *CVD* sobre um substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , utilizando a variação de gás de 15 *sccm*/35 *sccm*. As distâncias entre os cadinhos contendo os reagentes S e  $\text{MoO}_3$  correspondente a cada amostra foram: a) 47 *cm*, b) 40 *cm* e c) 36 *cm*. Cada imagem óptica possui escala correspondente a 20  $\mu\text{m}$ .

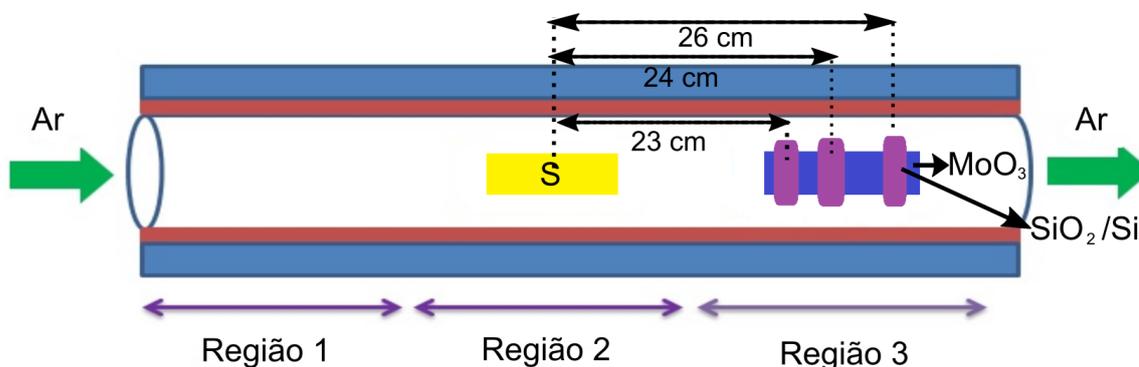


Fonte: Autora (2019).

Portanto, o crescimento por *CVD* utilizando os parâmetros definidos na condição *I* mostraram que as distâncias de 47 *cm* e 40 *cm* foram promissoras para a deposição do  $\text{MoO}_2$  enquanto que a distância de 36 *cm* apresentou resultados melhores para indícios da formação do  $\text{MoS}_2$ .

Com objetivo de obter os cristais de  $\text{MoS}_2$  foi estabelecida a condição *II*, cujos parâmetros foram descritos na seção 4.5.2, na qual mantivemos a variação de fluxo de gás em 15 *sccm*/35 *sccm* e sobre o cadinho contendo o  $\text{MoO}_3$  foram colocados três substratos de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  em diferentes distâncias em relação a fonte de S. As distâncias entre o substrato e a fonte de S foram: 23 *cm*, 24 *cm* e 26 *cm*, como podemos observar na figura 5.2.

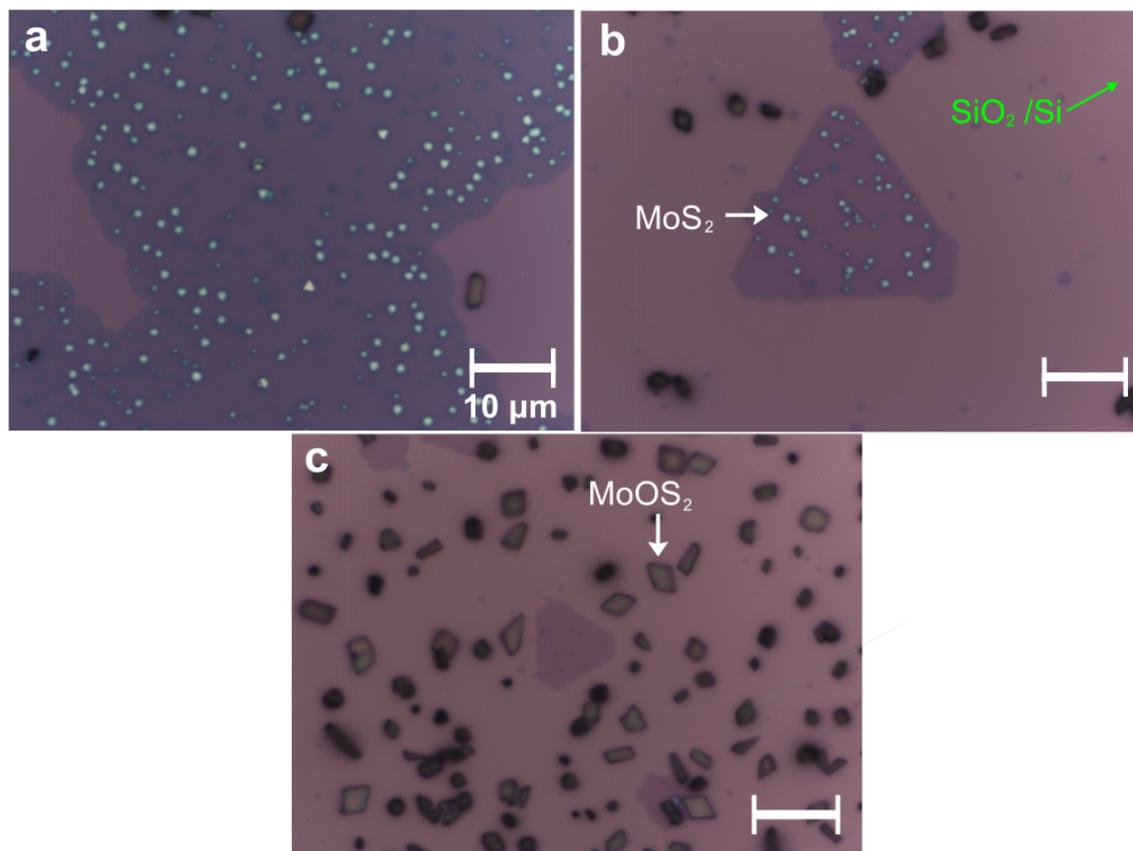
Figura 5.2 – Ilustração esquemática do sistema CVD em que os cadinhos contendo os reagentes S e MoO<sub>3</sub> estão localizados no centro de cada região do forno. E que as distâncias entre os substratos de SiO<sub>2</sub>/Si e a fonte contendo S foram de: 23 cm, 24 cm e 26 cm.



Fonte: Autora (2019).

Na figura 5.3, temos as imagens ópticas das amostras de MoS<sub>2</sub> obtidas utilizando os parâmetros definidos na condição II, na qual podemos observar a formação de filmes de MoS<sub>2</sub> com diferentes morfologias e contrastes ópticos. Na condição em que a distância entre o substrato de SiO<sub>2</sub>/Si e a fonte de S foi de 23 cm, podemos observar a formação de filmes de MoS<sub>2</sub> com características de maior continuidade e com recobrimento uniforme do substrato, mas com crescimento de ilhas triangulares subsequentes, dando origem a multicamadas, conforme podemos visualizar na figura 5.3 a). Para a distância de 24 cm, podemos observar a formação de filmes com morfologias triangulares e algumas ilhas de multicamadas sobrepostas sobre a estas regiões, conforme pode ser visto na figura 5.3 b). Já na distância de 26 cm podemos observar filmes com características morfológicas triangulares de bordas arredondadas. Observamos também que houve formação dos cristais de MoS<sub>2</sub> em densidade menor, ou seja, há um menor número de cristais por unidade de área ao longo do substrato e com formação de outros flocos (ou, conforme geralmente referido em Inglês, *flakes*) de materiais com características de oxissulfetos [MoOS<sub>2</sub>], conforme mostra a figura 5.3 c). Tal hipótese será investigada por espectroscopia Raman na seção 5.2.3.

Figura 5.3 – Imagens ópticas dos filmes de  $\text{MoS}_2$  obtidos no crescimento por CVD sobre um substrato  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  utilizando a variação de gás de 15 *sccm*/35 *sccm*. A distância entre o substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  e a fonte de enxofre foram diferentes: a) 23 *cm*, b) 24 *cm* e c) 26 *cm*. O filme de  $\text{MoS}_2$  é caracterizado pela região contínua de contraste óptico roxo. Já as regiões triangulares de contraste óptico em branco sobre os filmes indica o  $\text{MoS}_2$  na sua densidade volumétrica (*bulk*). Cada imagem óptica possui escala correspondente a 10  $\mu\text{m}$ .



1

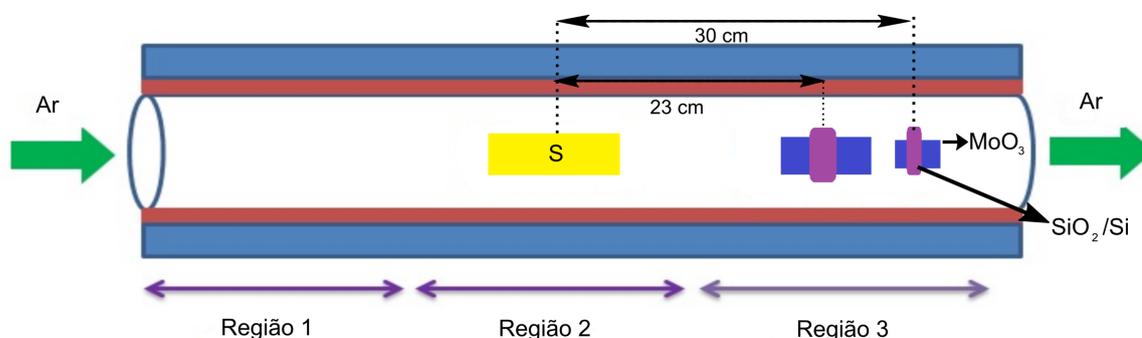
Fonte: Autora (2019).

Desse modo, podemos concluir que os parâmetros estabelecidos na condição *II* mostraram que a distância 23 *cm* foi promissora para a formação de filmes de  $\text{MoS}_2$  com regiões contínuas, fato que pode ser associado à disponibilidade de reagente na região. E que as sobreposições de multicamadas podem estar associadas com o tempo de crescimento, conforme relatado na referência (LIU et al., 2017). A distância de 24 *cm* apresentou melhor resultado para a formação do  $\text{MoS}_2$  de regiões triangulares com sobreposições. E por uma deficiência de S na região, a distância de 26 *cm* foi favorável para a formação do  $\text{MoOS}_2$  numa grande área do substrato, enquanto as regiões triangulares de  $\text{MoS}_2$  foram formadas em menor densidade (ou seja, número de cristais de  $\text{MoS}_2$  por unidade de área).

<sup>1</sup> As imagens ópticas referentes a outras regiões do substrato, utilizando os mesmos parâmetros de crescimento encontra-se na figura 7.1 da seção anexo.

Na tentativa de restringir as ilhas de multicamadas que estavam crescendo sobre os filmes de  $\text{MoS}_2$  depositados e a formação dos *flakes* dos oxissulfetos de molibdênio nas demais regiões do substrato, estabelecemos uma condição *III* com os parâmetros descritos na seção 4.5.3. A figura 5.4, ilustra o sistema experimental utilizado com os parâmetros definidos na condição *III* contendo dois cadinhos com quantidades diferentes de  $\text{MoO}_3$  distribuídos uniformemente ao longo de cada um e com distâncias entre a fonte de S e o substrato de 23 cm e 30 cm.

Figura 5.4 – Ilustração esquemática do sistema CVD contendo um cadinho de S e dois cadinhos de  $\text{MoO}_3$ . Os cadinhos contendo  $\text{MoO}_3$  continham quantidades de reagentes diferentes. Os substratos de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  encontram-se a uma distância 23 cm e 30 cm do cadinho contendo S.

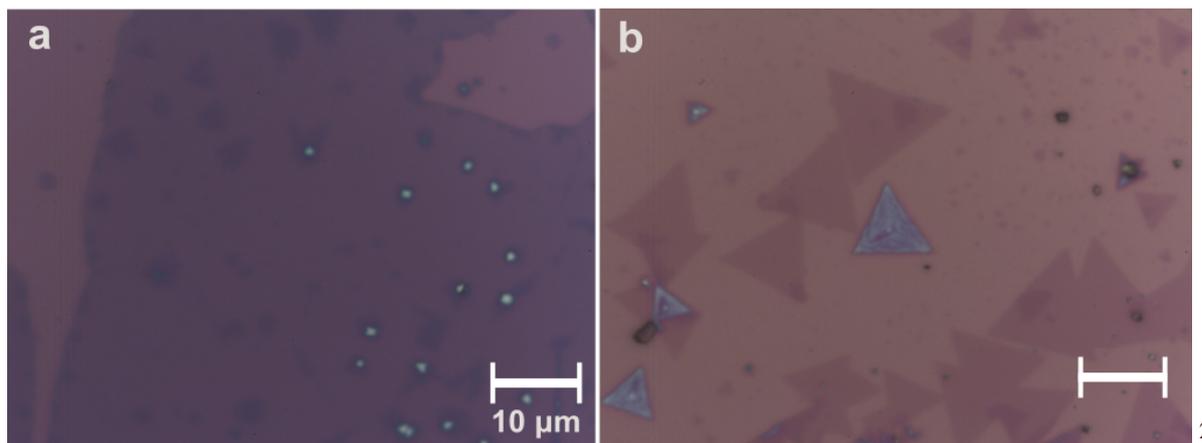


Fonte: Autora (2019).

Utilizando os parâmetros definidos na condição *III* foram obtidos filmes com diferentes morfologias e contrastes ópticos, conforme podemos observar nas amostras da figura 5.5. Na amostra em que a distância entre o substrato e o cadinho contendo S foi de 23 cm foram obtidos filmes de  $\text{MoS}_2$  com regiões contínuas e algumas poucas ilhas de multicamadas sobrepostas, conforme podemos visualizar na figura 5.5 a). As ilhas depositadas sobre o filme são  $\text{MoS}_2$  e o contraste óptico fornece indícios de diferentes números de camadas, o que será investigado por espectroscopia Raman na seção 5.1.2. Podemos observar também que não houve a formação dos oxissulfetos, deixando evidente que a quantidade de enxofre disponível na região era o suficiente para reagir com todo o  $\text{MoO}_3$  sublimado. Já na amostra em que a distância entre o substrato e a fonte de S foi de 30 cm, houve a formação filmes de  $\text{MoS}_2$  na forma triangular, com diferentes contrastes ópticos. Os triângulos formados são equiláteros, de bordas bem definidas e diferentes contraste ópticos, que podem ser associados a diferentes espessuras. Também podemos observar que sobre a superfície dos cristais de  $\text{MoS}_2$  não houve sobreposições de mul-

ticamadas. Nota-se também que as demais regiões do substrato estão limpas sem a deposição dos oxissulfetos de molibdênio, conforme podemos observar na figura 5.5 b).

Figura 5.5 – Imagens ópticas dos filmes de MoS<sub>2</sub> obtidas no crescimento por CVD sobre um substrato de SiO<sub>2</sub>/Si utilizando a variação de fluxo de gás de 20 *sccm*/35 *sccm*. A distância entre o substrato de SiO<sub>2</sub>/Si e a fonte de enxofre foram: a) 23 *cm* e b) 30 *cm*. Cada imagem óptica possui escala correspondente a 10  $\mu\text{m}$ .



Fonte: Autora (2019).

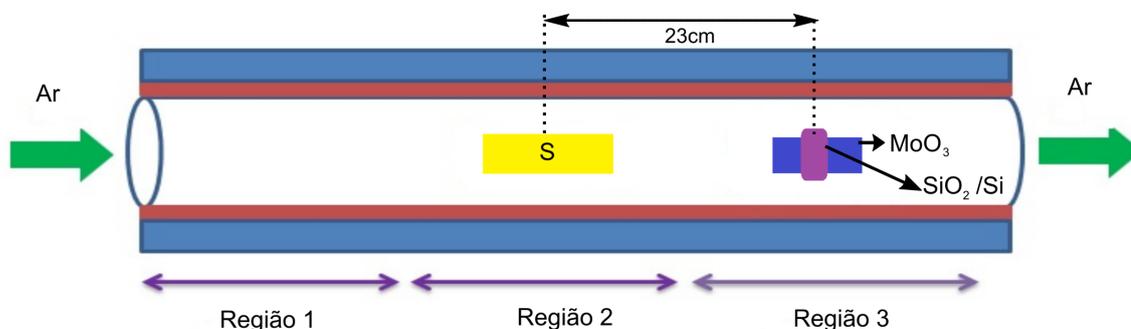
Portanto, podemos concluir que o aumento do fluxo de gás contribuiu para melhoria da qualidade das amostras produzidas. Para a condição da amostra da figura 5.5 a) observamos que os filmes de MoS<sub>2</sub> estão com qualidade melhor, em comparação com a amostra da figura 5.3 a), pois foi possível restringir parcialmente as sobreposições e eliminar a formação dos oxissulfetos. Ressaltamos ainda que para a condição na qual a distância entre o substrato de SiO<sub>2</sub>/Si e a fonte de S foi de 23 *cm*, a variação do fluxo de gás de 20 *sccm*/35 *sccm* e uma quantidade de MoO<sub>3</sub> de 16 *mg*, conforme definida na condição III da seção 4.5.3, apresentou melhores resultados para a formação de filmes contínuos, contínuos, quando comparada à variação do fluxo de 15 *sccm*/35 *sccm* e uma quantidade de MoO<sub>3</sub> de 20 *mg*, conforme definida na condição II da seção 4.5.2. Neste caso, o fluxo de gás maior contribuiu para que a quantidade de vapor do reagente S chegasse até a fonte de MoO<sub>3</sub> e reagisse com a massa gasosa disponível, evitando a ocorrência de outras reações intermediárias como, por exemplo, a formação dos oxissulfetos. E uma quantidade de MoO<sub>3</sub> menor, ou seja 16 *mg*, foi o suficiente para sublimar e reagir com a nuvem gasosa de S que chegou a região, resultando em filmes com menos sobreposições.

<sup>2</sup> As imagens ópticas referentes a outras regiões do substrato, utilizando os mesmos parâmetros de crescimento encontram-se nas figuras 7.2 e 7.3 da seção anexo.

Já para a condição em que a distância entre o cadinho contendo S e o substrato foi de 30 *cm*, conforme parâmetros definidos na condição *II* - (na qual utilizamos a quantidade 3,5 *mg* de  $\text{MoO}_3$  e uma taxa de variação de gás de 20 *sccm*/35 *sccm*) foi perfeita para a formação de cristais triangulares de  $\text{MoS}_2$  de estrutura bem definidas, conforme mostra a figura 5.5 b). Desse modo, podemos concluir que o fluxo de gás foi suficiente para transportar a nuvem gasosa de S até a fonte contendo  $\text{MoO}_3$ , resultando apenas na formação do  $\text{MoS}_2$ . Outro fator importante foi a quantidade do reagente  $\text{MoO}_3$  disponível, a qual influenciou na forma do cristal depositado. Ou seja, para uma quantidade de 16 *mg* de  $\text{MoO}_3$  foram obtidos filmes contínuos de  $\text{MoS}_2$ , enquanto com 3,5 *mg* de  $\text{MoO}_3$  houve a formação de  $\text{MoS}_2$  na forma de triângulos.

Uma condição *IV* foi estabelecida com o objetivo de aumentar o tamanho e o número de cristais por unidade de área, sendo utilizado para a obtenção das amostras os parâmetros definidos na seção 4.5.4. Neste experimento foi utilizado uma variação de fluxo de gás de 10 *sccm*/25 *sccm* e um substrato por rota de síntese, sobreposto à fonte de  $\text{MoO}_3$  com diferentes distâncias em relação à fonte de S. A figura 5.6 mostra o esquemático experimental utilizado.

Figura 5.6 – Ilustração esquemática do sistema *CVD* em que os cadinhos contendo os reagentes S e  $\text{MoO}_3$  estão localizados no centro de cada região do forno. Neste sistema utilizamos apenas um substrato  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  sobre o cadinho contendo o  $\text{MoO}_3$ .

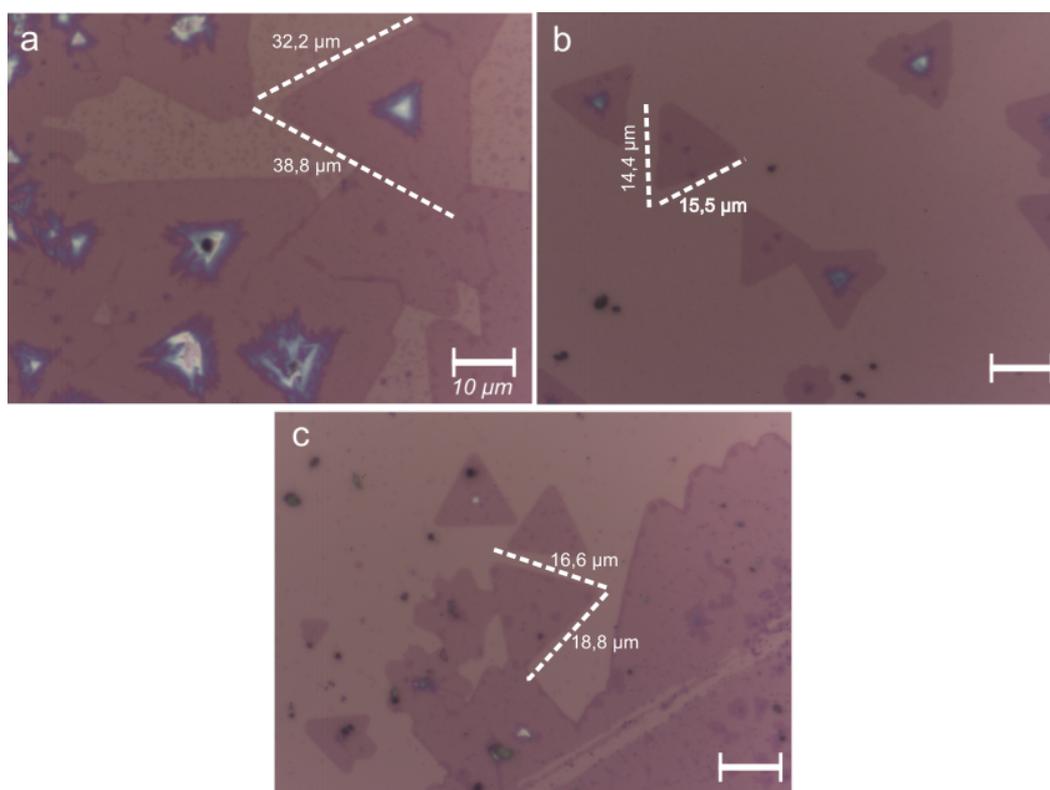


Fonte: Autora (2019).

A figura 5.7 mostra as imagens ópticas dos cristais de  $\text{MoS}_2$  formados com diferentes morfologias e contrastes ópticos, sendo um indicativo de diferentes números de camadas, o que será investigado por espectroscopia Raman na seção 5.1.2. As sínteses foram realizadas nas condições em que as distâncias físicas entre a fonte contendo S e o substrato foram de: 23 *cm*, 25 *cm* e 30 *cm*. Para a distância de 23 *cm*, observamos a formação do  $\text{MoS}_2$  na forma de triangular (área de aproximadamente  $624,7 \mu\text{m}^2$ ) com tendência a transformar-se em um filme contínuo de diferentes contrastes ópticos, indicando diferentes números de camadas. Nota-se

também que não houve a formação de oxissulfetos, conforme pode ser observado na figura 5.7 a). Para a amostra em que a distância entre o cadinho contendo S e o substrato foi de 25 cm, podemos visualizar a formação do MoS<sub>2</sub> de diferentes contrastes ópticos apenas na forma de triângulos (área de aproximadamente de 111,6 μm<sup>2</sup>), com menor número de cristais formados por unidade de área e sem a formação de óxidos ao longo da área do substrato, conforme pode ser observado na figura 5.7 b). Já para a condição em que a distância entre o cadinho contendo S e o substrato foi de 30 cm, podemos observar a formação de filmes de MoS<sub>2</sub> de diferentes morfologias, com regiões triangulares ( área de aproximadamente de 156,0 μm<sup>2</sup>) e filmes contínuos. Observa-se também que não houve a formação de óxidos, conforme pode ser observado na figura 5.7 c).

Figura 5.7 – Imagens ópticas dos filmes de MoS<sub>2</sub> obtidas no crescimento por CVD sobre um substrato de SiO<sub>2</sub>/Si utilizando a variação de fluxo de gás de 10 sccm/25 sccm. A distância entre o substrato de SiO<sub>2</sub>/Si e a fonte de enxofre foram diferentes: a) 23 cm, b) 25 cm e c) 30 cm. Cada imagem óptica possui escala correspondente a 10 μm.



3

Fonte: Autora (2019).

<sup>3</sup> As imagens ópticas referentes a outras regiões do substrato, utilizando os mesmos parâmetros de crescimento encontra-se na figura 7.4 da seção anexo.

Portanto, conclui-se que utilizando os parâmetros estabelecidos na condição *IV*, a distância de 23 *cm* foi favorável para a formação do MoS<sub>2</sub> de diferentes contrastes ópticos com tendência maior para a formação de filmes contínuos. A distância 25 *cm* demonstrou melhores resultados para a formação do MoS<sub>2</sub> na forma de triângulos. Já a distância de 30 *cm* apresentou resultados promissores para a formação de filmes de MoS<sub>2</sub> de diferentes morfologias como, por exemplo, regiões triangulares e filmes contínuos.

#### 5.1.1.1 Conclusões Parciais do Crescimento por CVD

Dentre as diferentes condições experimentais investigadas, aquelas que apresentaram melhores resultados foram os parâmetros estabelecidos na condição *III*, pois possibilitaram a formação de MoS<sub>2</sub> de diferentes morfologias, ou seja, regiões de filme contínuo recobrimo uma extensa área do substrato e regiões triangulares. Os parâmetros definidos na condição *IV*, com as distâncias de 23 *cm* e 30 *cm*, também foram significativos, pois houve a formação do MoS<sub>2</sub> em regiões triangulares, com tendência à formação de filmes contínuos. Nestas duas condições também observamos que não houve a formação do MoOS<sub>2</sub> nas demais área do substrato.

#### 5.1.2 Espectroscopia Raman

As medidas por espectroscopia Raman foram realizadas para identificar e confirmar o número de camadas dos cristais de MoS<sub>2</sub> obtidos no crescimento por CVD, no qual utilizamos os parâmetros definidos pelas condições estabelecidas na seção 4.5. Com isso, iniciamos nossas medidas Raman, a partir das amostras obtidas com os parâmetros definidos na condição *II* da seção 4.5.2 pois, a partir desta condição foram obtidos os melhores cristais de MoS<sub>2</sub>.

A figura 5.8 ilustra os espectros Raman das amostras de MoS<sub>2</sub> obtidas no crescimento por CVD, nos quais podemos observar os dois modos normais de vibração característicos do material, definidos como, E<sub>2g</sub><sup>1</sup> e A<sub>1g</sub>, representados pelos picos observado nos espectros. As medidas foram realizadas em diferentes regiões das amostras obtidas com o substrato localizado a 23 *cm* e 24 *cm* da fonte contendo S. Observa-se um pequeno deslocamento entre os picos conforme o número de camadas é modificado. Esse deslocamento entre os picos, caracteriza aumento na diferença de frequência entre os modos normais de vibração e indica presença de diferentes números de camadas nos filmes de MoS<sub>2</sub>, conforme comentamos na seção 3.2.3. Na tabela 5.1, temos as descrições dos modos normais de vibração (MNV), suas respectivas frequências de vibração ( $\omega_{E_{2g}^1}$  e  $\omega_{A_{1g}}$ ) e as diferenças de frequência ( $\Delta\omega$ ) compreendida entre

os dois modos normais de vibração dos espectros da figura 5.8, obtidos em diferentes regiões das amostras sintetizadas com o substrato localizado a 23 cm e 24 cm da fonte contendo S. A partir dos valores das diferenças de frequência entre os modos normais de vibração em destaque na tabela 5.1, foram realizadas as comparações com os resultados obtidos nas referências (LIU et al., 2017; WANG et al., 2014; WANG et al., 2016; LI; ZHU, 2015) para o MoS<sub>2</sub> crescidos por CVD. Nota-se que os dados estão de acordo com o diagrama referido na seção 3.2.3 correspondente ao MoS<sub>2</sub> esfoliado, conforme pode ser visto em (WANG et al., 2012). Deste modo, foi possível identificar o número de camadas dos filmes sintetizados com o substrato localizado a 23 cm e 24 cm da fonte de S. Foram obtidos filmes de MoS<sub>2</sub> com característica de monocamada, bicamada, tricamada e *bulk*, conforme pode ser conferido nos espectros da figura 5.8.

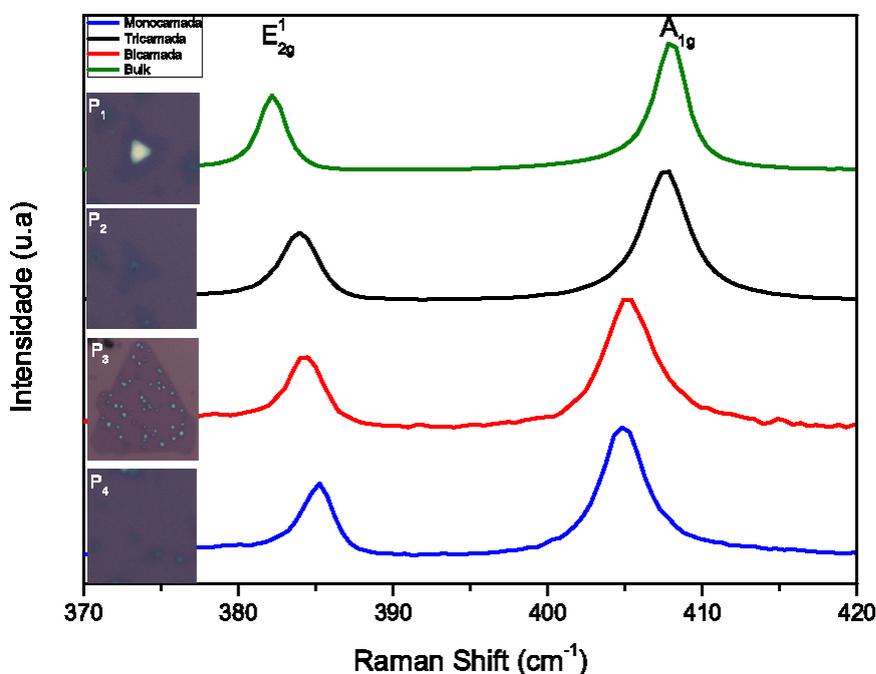
Também foram realizadas medidas por espectroscopia Raman na amostra em que distância entre o substrato e a fonte de S foi de 26 cm, sendo obtidos cristais de MoS<sub>2</sub> com característica de monocamada e bicamada.

Tabela 5.1 – Descrição dos modos normais de vibração e suas respectivas frequências correspondente ao espectro Raman do MoS<sub>2</sub> da figura 5.8.

MNV	$\omega_{E_{2g}^1}$ ( $cm^{-1}$ )	MNV	$\omega_{A_{1g}}$ ( $cm^{-1}$ )	$\Delta\omega = \omega_{A_{1g}} - \omega_{E_{2g}^1}$ ( $cm^{-1}$ )	Nº de camadas
$E_{2g}^1$	385,2	$A_{1g}$	404,8	19,6	Monocamada
$E_{2g}^1$	384,1	$A_{1g}$	405,2	21,1	Bicamada
$E_{2g}^1$	383,9	$A_{1g}$	407,5	23,6	Tricamada
$E_{2g}^1$	382,2	$A_{1g}$	407,9	25,7	<i>Bulk</i>

Fonte: Autora (2019).

Figura 5.8 – Espectro Raman das amostras de MoS<sub>2</sub> utilizando os parâmetros definidos na condição *II* na seção 4.5.2. As imagens ópticas nos *insets* da figura representadas por P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> e P<sub>4</sub>, indicam a amostras na qual a distância o substrato de SiO<sub>2</sub>/Si e a fonte de S foi de 23 *cm*. E imagem óptica representada por P<sub>3</sub> indica a amostra na qual a distância foi 24 *cm*.



Fonte: Autora (2019).

Na figura 5.9, temos os espectros Raman das amostras de MoS<sub>2</sub> obtidas com os parâmetros estabelecidos na condição *III*, conforme descrito na seção 4.5.3, e com a distância entre a fonte de S e o substrato de SiO<sub>2</sub>/Si de 23 *cm*. Podemos observar nos espectros Raman das diferentes regiões da amostra, os dois modos normais de vibração característicos do MoS<sub>2</sub>. Os espectros foram obtidos nas regiões da amostras com diferentes contrastes ópticos, e nos permitem observar o deslocamento entre os picos característicos conforme o contraste da amostras varia. Esse fato nos permite inferir que os diferentes contrastes ópticos presentes na amostra são indicativos de diferentes números de camadas. A tabela 5.2 apresenta a descrição dos modos normais de vibração, com suas respectivas frequências, a diferença de frequência entre eles, e a relação desta com o número de camadas. Os dados experimentais obtidos da diferença de frequência entre esses modos normais de vibração em destaque na tabela, foram comparadas com os dados do diagrama da seção 3.2.3 de uma amostra do MoS<sub>2</sub> esfoliada, conforme pode ser conferida na referência (WANG et al., 2012) e também com os referidos resultados dos espectros Raman para o MoS<sub>2</sub> obtidos por CVD de (WANG et al., 2014). A partir dos dados

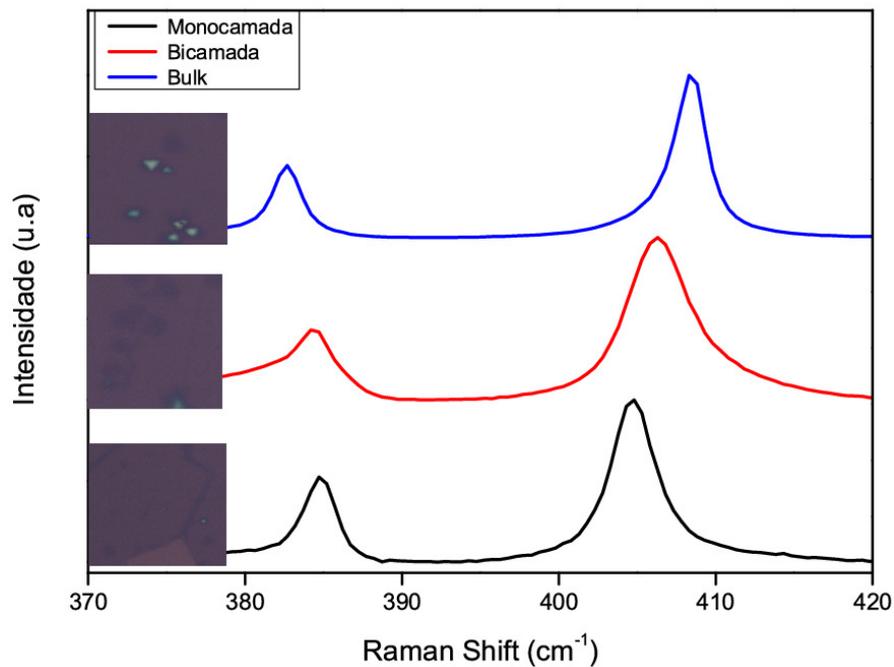
obtidos e análises realizadas, foi possível constatar que os filmes apresentam características de monocamada, bicamada e *bulk*.

Tabela 5.2 – Descrição dos modos normais de vibração e suas respectivas frequências correspondente ao espectro Raman do MoS<sub>2</sub> da figura 5.9.

MNV	$\omega_{E_{2g}^1} (cm^{-1})$	MNV	$\omega_{A_{1g}} (cm^{-1})$	$\Delta\omega = \omega_{A_{1g}} - \omega_{E_{2g}^1} (cm^{-1})$	Nº de camadas
$E_{2g}^1$	384,7	$A_{1g}$	404,6	19,9	Monocamada
$E_{2g}^1$	384,3	$A_{1g}$	406,2	21,9	Bicamada
$E_{2g}^1$	382,7	$A_{1g}$	408,4	25,7	<i>Bulk</i>

Fonte: Autora (2019).

Figura 5.9 – Espectros Raman das amostras de MoS<sub>2</sub> obtidas utilizando os parâmetros definidos na condição III da seção 4.5.3. A distância entre o cadinho contendo S e o substrato de SiO<sub>2</sub>/Si foi de 23 cm. As imagens ópticas nos insets da figura foi extraída da amostra da figura 5.5 a) anteriormente comentadas.



Fonte: Autora (2019).

Também foram realizadas medidas Raman das amostras obtidas conforme parâmetros descritos na condição III da seção 4.5.3 e com o substrato de SiO<sub>2</sub>/Si a 30 cm da fonte de S. Na figura 5.10, temos os espectros Raman do MoS<sub>2</sub> de diferentes regiões da amostra e suas respectivas imagens ópticas. Observa-se um deslocamento entre os modos normais de vibração, conforme os contrastes ópticos das regiões triangulares é modificado. Dessa forma, é possível

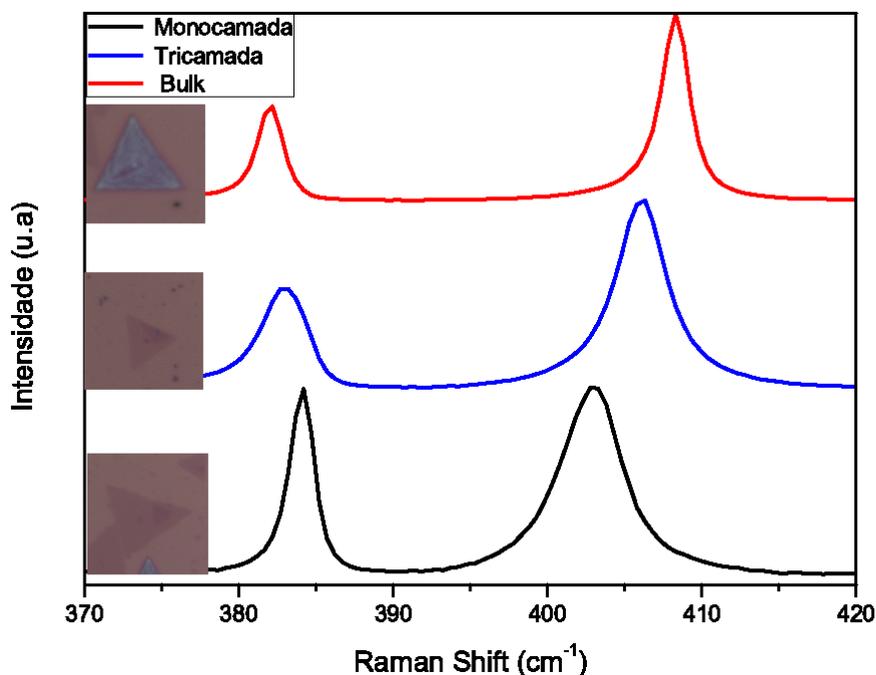
inferir que os diferentes contrastes ópticos das amostras, juntamente com o deslocamento dos picos/modos normais de vibração, são parâmetros que indicam a presença de diferentes camadas nos filmes de MoS<sub>2</sub>. A tabela 5.3 apresenta a descrição dos modos normais de vibração do MoS<sub>2</sub>, as frequências associadas a cada um deles, a diferença de frequência entre esses modos normais de vibração do espectro e sua relação com o número de camadas. A região em destaque da tabela refere-se aos valores experimentais da diferença de frequência de cada espectro Raman, os quais foram comparados com os dados obtidos nas referências (LIU et al., 2017; WANG et al., 2014; WANG et al., 2012). Deste modo, constatou-se que os resultados obtidos apresentaram assinaturas características de monocamada, tricamada, e *bulk*.

Tabela 5.3 – Descrição dos modos normais de vibração e suas respectivas frequências correspondentes ao espectro Raman do MoS<sub>2</sub> da figura 5.10.

MNV	$\omega_{E_{2g}^1} (cm^{-1})$	MNV	$\omega_{A_{1g}} (cm^{-1})$	$\Delta\omega = \omega_{A_{1g}} - \omega_{E_{2g}^1} (cm^{-1})$	Nº de camadas
$E_{2g}^1$	384,1	$A_{1g}$	402,9	18,8	Monocamada
$E_{2g}^1$	383,0	$A_{1g}$	406,0	23,1	Tricamada
$E_{2g}^1$	382,0	$A_{1g}$	408,3	26,3	<i>Bulk</i>

Fonte: Autora (2019).

Figura 5.10 – Espectro Raman das amostras de MoS<sub>2</sub> obtidas utilizando os parâmetros definidos na condição *III* da seção 4.5.3. A distância entre o substrato de SiO<sub>2</sub>/Si e o cadinho contendo S foi de 30 *cm*. As imagens ópticas nos insets da figura foram extraídas da amostras da figura 5.6 b) anteriormente comentadas.



Fonte: Autora (2019).

A figura 5.11 mostra os espectros Raman das amostras de MoS<sub>2</sub> obtidas utilizando os parâmetros definidos na condição *IV* na seção 4.5.4. Observa-se nos espectros, o deslocamento entre os modos normais de vibração característicos, indicando a presença de diferentes números de camadas nos filmes de MoS<sub>2</sub>. A presença de diferentes contrastes ópticos sobre as regiões triangulares também são indícios dessa variação.

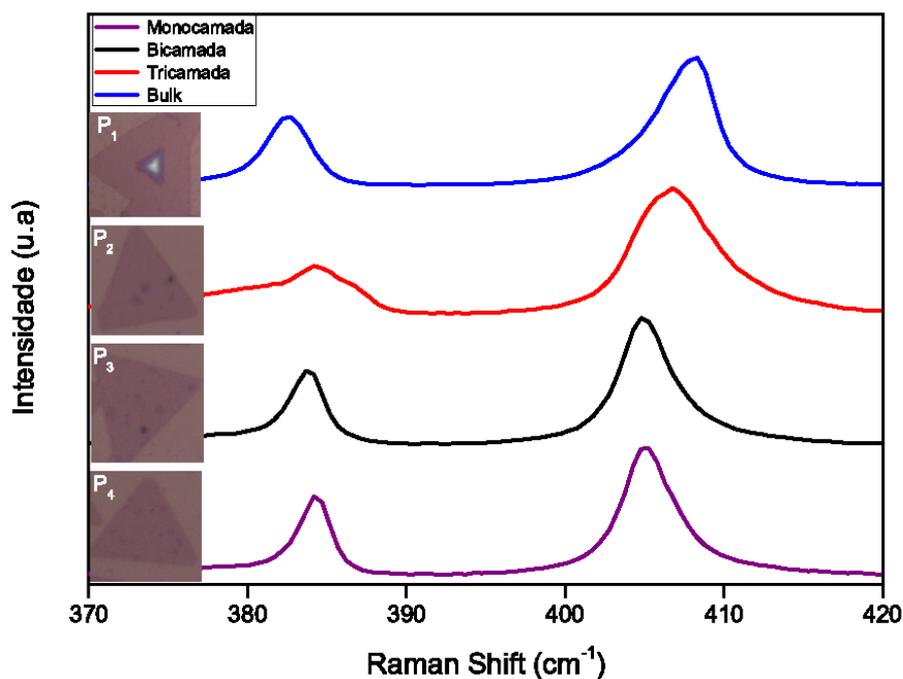
A tabela 5.4, apresenta os modos normais de vibração, suas respectivas frequências e as diferenças de frequências com o número de camadas correspondente. Os resultados experimentais da diferença de frequência em destaque na tabela foram comparados com os dados das referências (LIU et al., 2017; WANG et al., 2014; WANG et al., 2012), demonstrando conformidade entre as informações. Portanto, podemos concluir que foi possível obter filmes com características de monocamada, bicamada, tricamada e *bulk*, para as amostras nas quais a distância entre o substrato de SiO<sub>2</sub>/Si foram de 23 *cm* e 25 *cm*. Já para a amostra cuja a distância de trabalho foi de 30 *cm* obteve-se filmes com característica de monocamada e bicamada. Na figura 5.11 temos representação dos espectros cujas as distância de trabalho foram de 23 *cm* e 30 *cm*.

Tabela 5.4 – Descrição dos modos normais de vibração e suas respectivas frequências correspondente ao espectro Raman do MoS<sub>2</sub> da figura 5.11.

MNV	$\omega_{E_{2g}^1}$ (cm <sup>-1</sup> )	MNV	$\omega_{A_{1g}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\omega = \omega_{A_{1g}} - \omega_{E_{2g}^1}$ (cm <sup>-1</sup> )	Nº de camadas
$E_{2g}^1$	384,2	$A_{1g}$	405,0	20,8	Monocamada
$E_{2g}^1$	383,7	$A_{1g}$	404,9	21,2	Bicamada
$E_{2g}^1$	384,3	$A_{1g}$	407,4	23,1	Tricamada
$E_{2g}^1$	382,4	$A_{1g}$	408,0	25,6	Bulk

Fonte: Autora (2019).

Figura 5.11 – Espectro Raman das amostras de MoS<sub>2</sub> obtidas utilizando os parâmetros definidos na condição IV da seção 4.5.4. As distância entre o substrato de SiO<sub>2</sub>/Si e o cadinho contendo S foram de 23 cm e 30 cm. As imagens ópticas nos *insets* do gráfico representadas por P<sub>1</sub> e P<sub>2</sub> são da amostra na qual a distância entre o substrato de SiO<sub>2</sub>/Si foi de 23 cm. E as imagens ópticas representadas por P<sub>3</sub> e P<sub>4</sub> refere-se a amostra na qual a distância foi de 30 cm.



Fonte: Autora (2019).

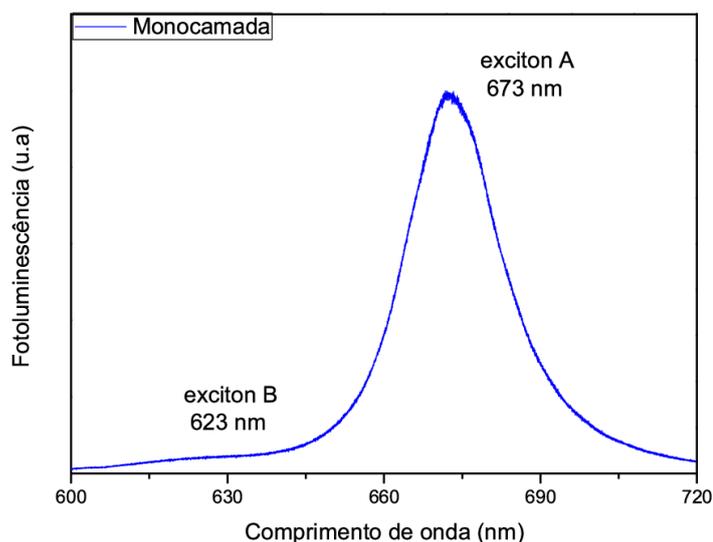
As informações obtidas nas análises por espectroscopia Raman mostraram que em todas as rotas de sínteses realizadas, obtivemos filmes de MoS<sub>2</sub> com diferentes números de camadas, sendo que a monocamada foi confirmada em todas condições.

### 5.1.3 Espectroscopia de Fotoluminescência

Com o objetivo de estudar as propriedades ópticas das amostras de MoS<sub>2</sub> crescidas por CVD sob condições de pressão atmosférica, foram realizadas medidas de espectroscopia de fotoluminescência à temperatura ambiente. Para obtenção das amostras foram utilizados os parâmetros definidos na condição IV da seção 4.5.4, na qual a distância física entre o cadinho contendo S e o substrato de SiO<sub>2</sub>/Si foi de 30 cm. Para concretizar as medidas não houve a necessidade de realizar nenhum tratamento prévio nas amostras.

A figura 5.12 apresenta o espectro de fotoluminescência de uma monocamada de MoS<sub>2</sub>. Observam-se dois picos no espectro, na região compreendida entre 600 e 720 nm, sendo estes associados aos éxcitons A e B, conforme descrito/relatado em (SPLENDIANI et al., 2010). Em nosso experimento, o espectro de fotoluminescência apresentou emissão óptica em aproximadamente 673 nm (1,84 eV), correspondente à transição direta do éxciton A, e em 623 nm (1,99 eV), correspondente à transição direta do éxciton B, para uma monocamada de MoS<sub>2</sub>. Estes resultados experimentais estão de acordo com Withanage et. al. (WITHANAGE et al., 2018).

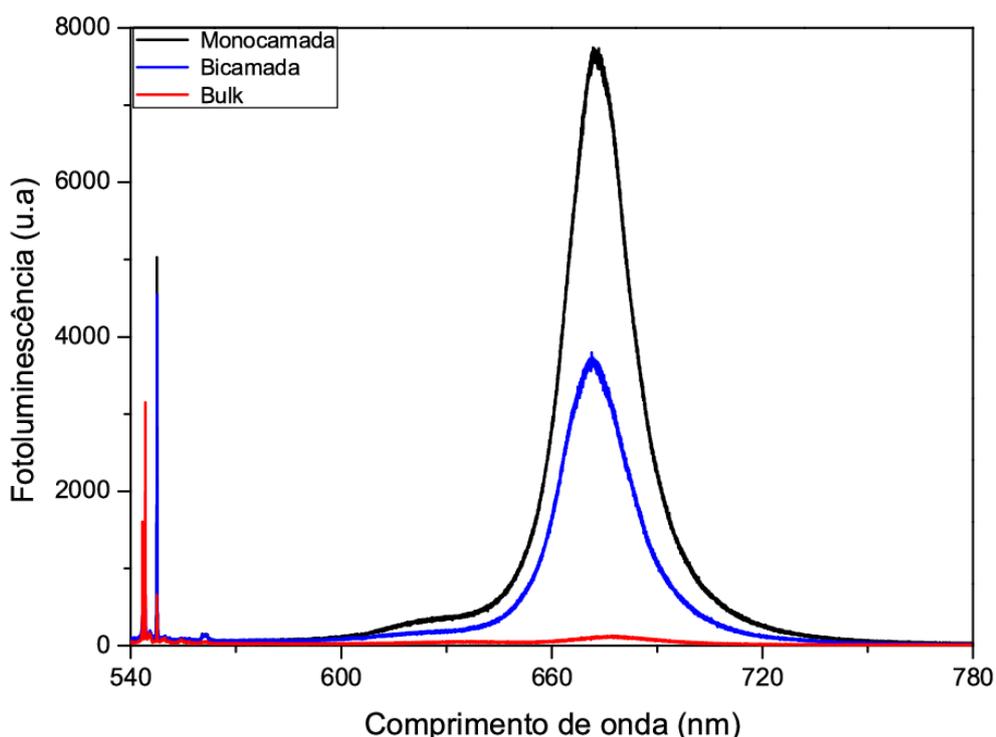
Figura 5.12 – Espectro de fotoluminescência de uma monocamada de MoS<sub>2</sub> no qual podemos observar os éxcitons A e B. O espectro está normalizado com a intensidade do pico mais intenso de fotoluminescência.



As medidas de fotoluminescência foram realizadas em cristais de MoS<sub>2</sub> com diferentes números de camadas, conforme confirmado pelas análises por espectroscopia Raman da figura 5.11. A figura 5.13 mostra os espectros de fotoluminescência para uma monocamada, bicamada e um *bulk* de MoS<sub>2</sub>. Nota-se nos espectros da figura 5.13 que os picos Raman do MoS<sub>2</sub> e

do silício também estão presentes, na região compreendida entre 540 e 570 nm. Observa-se que a intensidade do sinal de fotoluminescência da monocamada é maior do que o sinal de fotoluminescência da bicamada, que por sua vez é mais intenso do que o do *bulk*, conforme consta na literatura (SPLENDIANI et al., 2010). Com isso, conclui-se que a fotoluminescência depende do número de camadas do MoS<sub>2</sub>, ou seja, à medida que o número de camadas diminui a intensidade do sinal de fotoluminescência aumenta,

Figura 5.13 – Espectro de fotoluminescência para filmes de MoS<sub>2</sub> com diferentes números de camadas.



Fonte: Autora (2019).

Essa divergência comportamento entre os picos de fotoluminescência do MoS<sub>2</sub> obtido experimentalmente é coerente com os valores teóricos, e pode ser associado a transição do *gap* de energia direto para indireto, conforme o número de camadas varia de monocamada para *bulk*, conforme relatado em (SPLENDIANI et al., 2010).

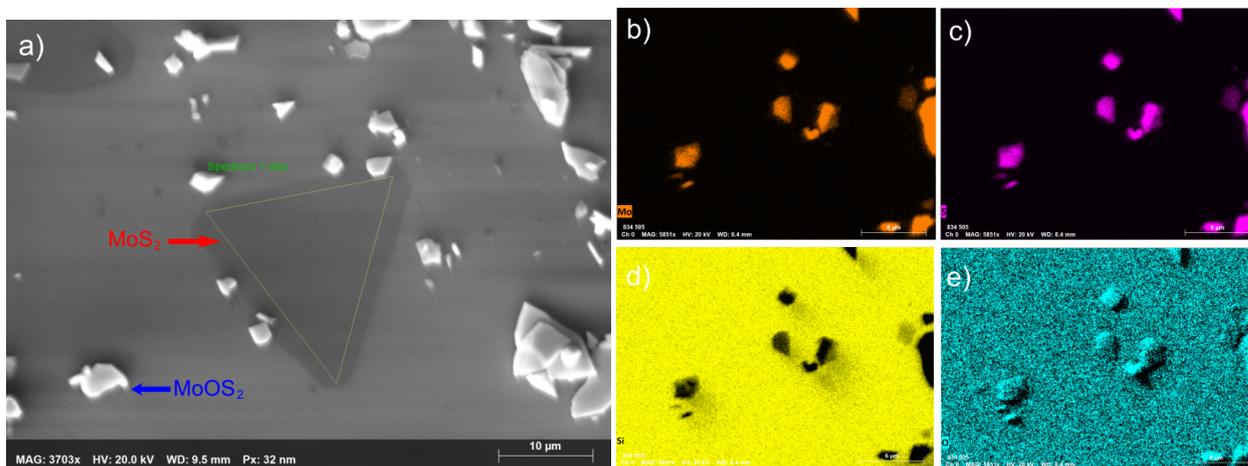
#### 5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura/EDS

No intuito de analisar a morfologia das amostras de MoS<sub>2</sub> e a proporção dos reagentes contidos nas mesmas, foram realizadas medidas de MEV e EDS. As amostras não necessitaram de nenhum tipo de recobrimento ou tratamento tanto para obtenção das micrografias quanto para o EDS. A figura 5.14 a) apresenta a micrografia MEV e as figuras 5.14 b), c), d), e) representam

o mapeamento das composições dos elementos químicos molibdênio (Mo), enxofre (S), silício (Si) e oxigênio (O), respectivamente. O silício e o oxigênio aparecem no mapeamento das demais composições químicas, devido à sua presença no substrato de depósito ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ).

Na síntese para a obtenção da amostra foram utilizados os parâmetros estabelecidos na condição *I* na qual a variação do fluxo de gás foi  $15 \text{ sccm}/35 \text{ sccm}$ , a distância entre os cadinhos contendo os reagentes foi de  $24 \text{ cm}$  e a quantidade de  $\text{MoO}_3$  foi de  $20 \text{ mg}$  e de S foi de  $1 \text{ g}$ . A região triangular da figura 5.14 a) corresponde ao filme de  $\text{MoS}_2$  de uma única camada, conforme constatado pelo espectro Raman da figura 5.8 da seção 5.1.2, nota-se a uniformidade do filme formado e a presença de extremidades arredondadas na área triangular. Os *flakes* de contraste óptico em branco são os oxissulfetos de molibdênio [ $\text{MoOS}_2$ ], confirmados por espectroscopia Raman na seção 5.2.3. O mapeamento das composições química mostra que as concentrações de Mo e S estão mais visíveis fora da região triangular, ou seja, nos *flakes* de [ $\text{MoOS}_2$ ], conforme mostra as figuras 5.14 b) e c). As figuras 5.14 d) e e) representam o silício (Si) e o oxigênio (O) presentes no substrato de depósito do material ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ).

Figura 5.14 – Micrografia MEV da amostra de  $\text{MoS}_2$  e o mapeamento das composições químicas contidas na amostra. a) Micrografia MEV do  $\text{MoS}_2$ . b) Imagem do mapeamento do elemento químico Mo. c) Imagem do mapeamento do elemento químico S. d) Imagem do mapeamento do elemento químico Si. e) Imagem do mapeamento do elemento químico O.

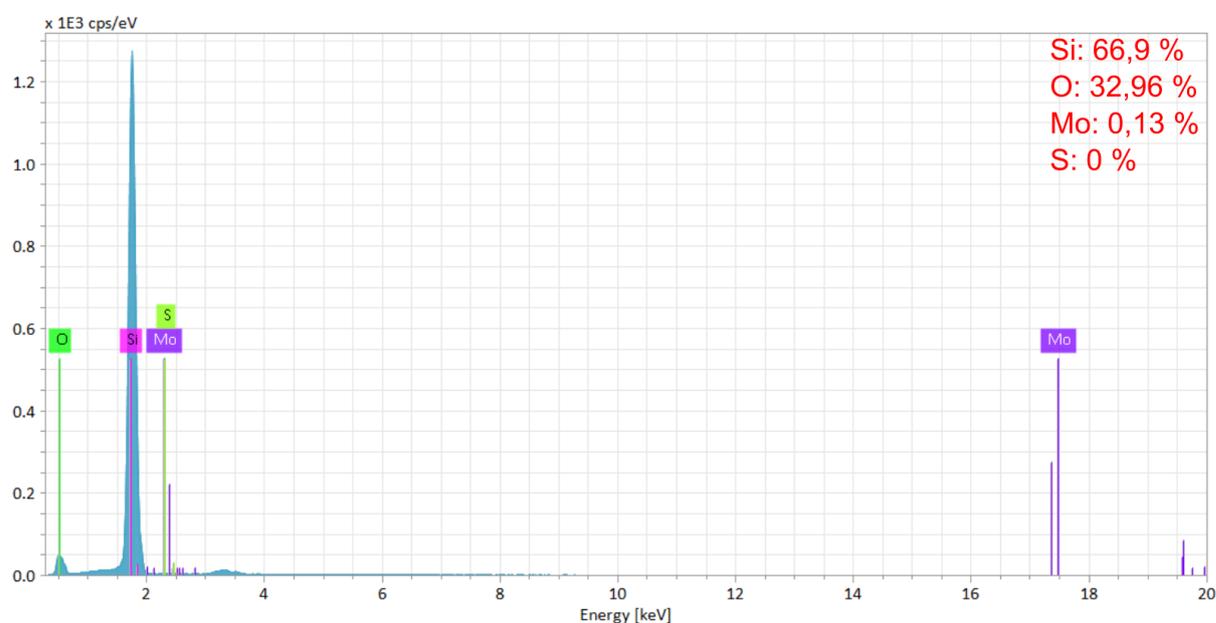


Fonte: Autora (2019).

Na figura 5.15 temos um espectro de EDS da região triangular destacada na figura 5.14 a) sobre a monocamada de  $\text{MoS}_2$ , no qual podemos visualizar as proporções das composições químicas dos reagentes presentes na amostra. As porcentagens dos elementos químicos contidos na região triangular foram: 66,9% de Si, 32,96% de O, 0,13% de Mo e 0% de S. Estes resultados mostraram que a proporção de Mo para S foram bem inferiores aos demais compo-

nentes presentes na amostra. As composições químicas obtidas na literatura para amostra de  $\text{MoS}_2$  foram de 37,5% para o Mo e 62,49% para o S, mostrando uma distribuição uniforme na região selecionada, conforme a referência (WANG et al., 2017). Essa divergência entre os resultados referidos em (WANG et al., 2017) com os obtidos experimentalmente pode ser justificada pelo fato do filme de  $\text{MoS}_2$  ser uma monocamada. Neste caso, quando o feixe de elétrons varre a amostra, os raios-X detectados em maior percentual são referentes ao substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , devido à sua espessura ser de 285 nm, enquanto a espessura de uma camada atômica do  $\text{MoS}_2$  é de 0,65 nm, conforme relatado por (LI et al., 2012).

Figura 5.15 – Espectro de energia dispersiva para a monocamada de  $\text{MoS}_2$ .



Fonte: Autora (2019).

## 5.2 Dióxido de Molibdênio

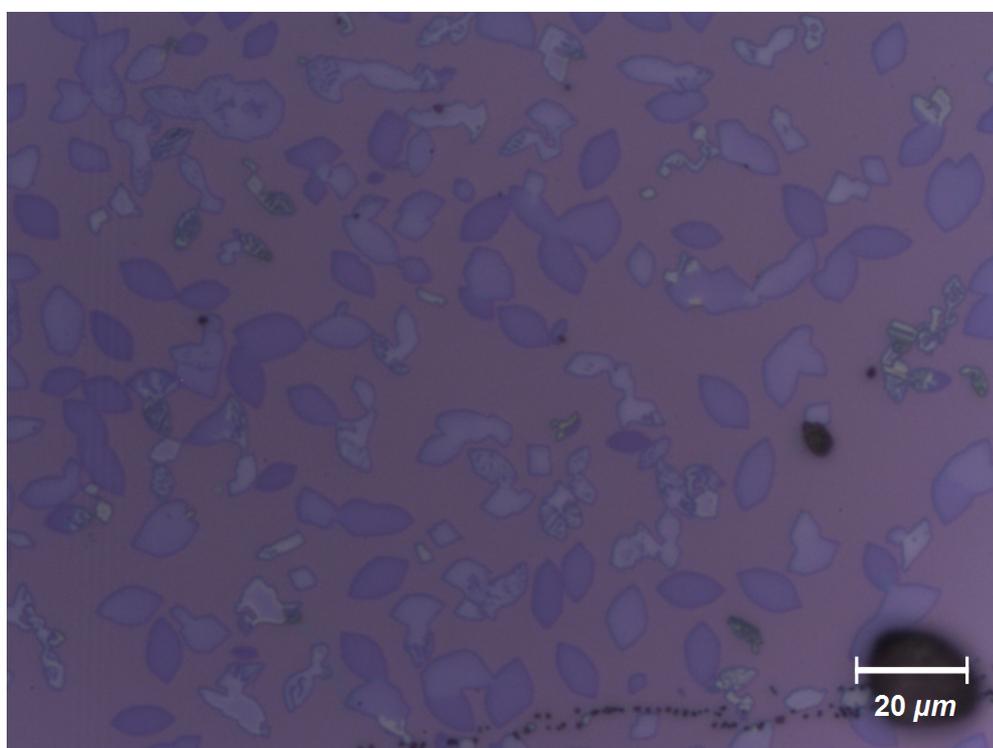
Esta seção está destinada aos resultados referentes ao crescimento do  $\text{MoO}_2$  durante a síntese por *CVD* e aos resultados das análises dos espectros desse composto, obtidos por espectroscopia Raman.

### 5.2.1 Deposição Química de Fase Vapor

No processo de deposição química de fase vapor, foi possível obter amostras com característica de  $\text{MoO}_2$ . Para a obtenção dessas amostras, foi utilizado um fluxo de gás de 15 *sccm*

durante o processo de aquecimento dos reagentes e após 48 minutos, o fluxo de gás foi alterado para 35 *sccm*, sendo mantido até que o forno fosse resfriado atingindo a temperatura de 30 °C. A distância física entre a fonte de S e a fonte de MoO<sub>3</sub> foi de 40 *cm*. A quantidade de MoO<sub>3</sub> foi 19,9 *mg* e de S foi de 0,8 *g*, conforme os parâmetros descritos na condição I da seção 4.5.1. A figura 5.16 mostra a amostra obtida com o emprego da técnica. Neste caso, o vapor de S auxilia na redução do MoO<sub>3</sub>, para formar o subóxido MoO<sub>3-x</sub>, ou seja, cada oxigênio liberado da reação liga-se ao S formando o SO<sub>2</sub>, conforme foi descrito na seção 3.1. A temperatura de fusão do S é de aproximadamente 113 °C (BROWN et al., 2005).

Figura 5.16 – Imagem óptica dos filmes de MoO<sub>2</sub> obtidos por CVD. É possível observar cristais com diferentes morfologias.



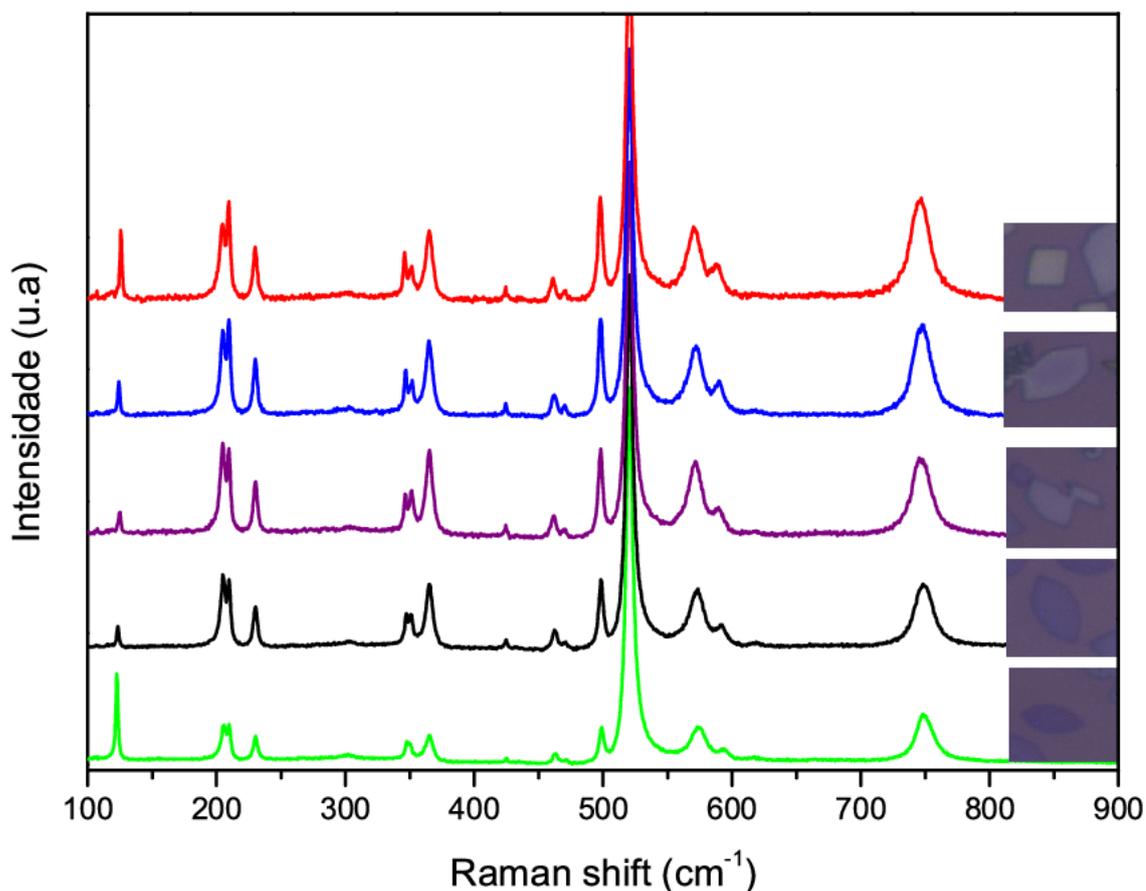
Fonte: Autora (2019).

Podemos observar na imagem óptica da figura 5.16 filmes com diferentes morfologias e contrastes ópticos, o que pode ser um indicativo de números de camadas diferentes. A formação dos cristais de MoO<sub>2</sub> no crescimento do MoS<sub>2</sub> por CVD é resultante da sublimação do MoO<sub>3</sub> - que ocorre entre as faixas de temperaturas de 450 - 650 °C, com posterior redução devido ao aquecimento durante a síntese. Portanto, como a distância física entre os cadinhos contendo os reagentes era grande para que o fluxo de gás utilizado conseguisse transportar enxofre suficiente até a fonte de MoO<sub>3</sub>, o resultado foi o depósito do MoO<sub>2</sub> devido à indisponibilidade de enxofre na região, conforme descrito na referência (SINGH; MOUN; SINGH, 2019).

### 5.2.2 Espectroscopia Raman

A figura 5.17 mostra os espectros Raman do  $\text{MoO}_2$  crescidos por *CVD* devido ao processo no qual o reagente precursor  $\text{MoO}_3$  é reduzido em função do aquecimento. Os espectros obtidos experimentalmente nos fornecem a informações dos picos centrados nos seguintes valores: 124; 208; 230; 347; 365,8; 461; 498,3; 569,6; 589,4; 746,7  $\text{cm}^{-1}$ . Esses resultados estão de acordo com os dados relatados na literatura para o  $\text{MoO}_2$ , em que os picos encontrados estão localizados nas regiões de 125; 208; 229; 348; 364; 470; 497; 574; 589; 747  $\text{cm}^{-1}$  (LI et al., 2016). Dessa forma, aqui identificamos os cristais obtidos na síntese como sendo  $\text{MoO}_2$ . O deslocamento Raman a 521,02  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao substrato de silício recoberto por cristais de  $\text{MoO}_2$ . Outra informação que podemos visualizar nos espectros são os picos de diferentes intensidades, características que podem ser associadas a diferentes números de camadas dos cristais de  $\text{MoO}_2$ , conforme é relatado por (GUO et al., 2017). Os picos nas regiões de 589,6  $\text{cm}^{-1}$  e 746,7  $\text{cm}^{-1}$  em nossos resultados podem ser atribuídos à frequência vibração dos grupos Mo-O (*I*) e Mo-O (*II*) na rede do cristal, e os autores dessa referência (GUO et al., 2017) não deixam explícito qual a posição dos referidos oxigênios na célula unitária do material. Enquanto os demais picos Raman, não foram atribuídos ao tipo de vibração que representam na rede cristalina do  $\text{MoO}_2$  (KUMARI et al., 2007). O pico em 124  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído à uma oxifase ( $\text{MoO}_{3-x}$ ) do  $\text{MoO}_3$ , a qual indica uma etapa cujo processo de oxidação está incompleto, conforme indicado na referência (CAMACHO-LÓPEZ et al., 2011).

Figura 5.17 – Espectros Raman dos filmes de MoO<sub>2</sub> obtidos por deposição química de fase vapor. Podemos observar espectros com diferentes diferentes intensidades.

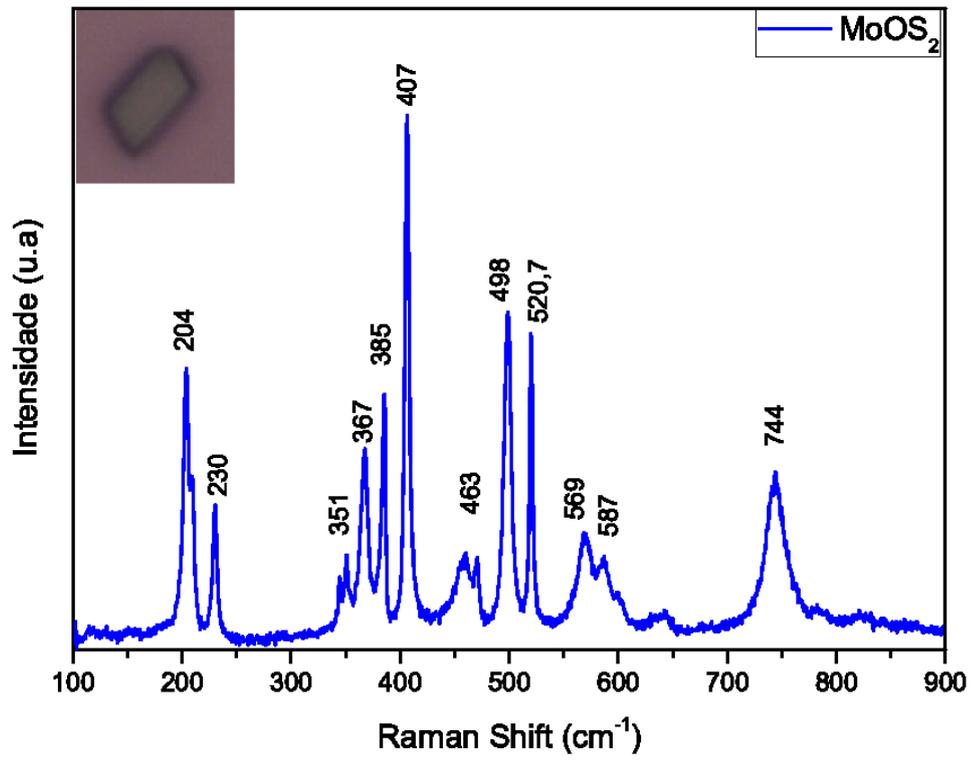


Fonte: Autora (2019).

### 5.2.3 Oxissulfeto de Molibdênio

A reação entre o MoO<sub>3</sub> e o S em uma atmosfera inerte de Ar, sob condição de pressão e temperatura controlada, pode resultar na formação de outros produtos intermediários como, por exemplo, o dióxido de molibdênio [MoO<sub>2</sub>] e o oxissulfeto de molibdênio [MoOS<sub>2</sub>], conforme discutido na seção 3.1.

A figura 5.18 mostra o espectro Raman do MoOS<sub>2</sub>, o qual é uma oxifase do MoS<sub>2</sub>, ou seja, uma fase incompleta do MoS<sub>2</sub> (SINGH; MOUN; SINGH, 2019). Os modos normais de vibração representados pelos picos em 204, 230, 351, 367, 463, 498, 569, 587, 744 cm<sup>-1</sup>, correspondem à assinatura Raman do MoO<sub>2</sub>. Os picos em 385, 407 cm<sup>-1</sup>, referem-se uma bicamada do MoS<sub>2</sub>. Portanto o espectro Raman do MoOS<sub>2</sub> é um material que possui na sua composição química o MoO<sub>2</sub> e MoS<sub>2</sub>, conforme pode ser observado em (LI et al., 2014). E o pico em 520,7 cm<sup>-1</sup> é característico do silício.

Figura 5.18 – Espectro Raman dos filmes de oxissulfeto de molibdênio [MoOS<sub>2</sub>].

Fonte: Autora (2019).

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

O desenvolvimento da nanotecnologia tem despertado grande interesse nos pesquisadores em explorar novas classes de nanomateriais (2D), tanto teórico quanto experimentalmente. Neste contexto, podemos destacar a família dos dicalcogenetos de metais de transição, que são materiais promissores para aplicação em dispositivos optoeletrônicos. No entanto, há uma necessidade de aperfeiçoar a metodologia para a produção deste materiais em camadas únicas, sob a forma de filmes com grandes dimensões (escala de *mm*). Neste trabalho, realizamos o crescimento do MoS<sub>2</sub> pelo método de *CVD* e a caracterização das amostras, utilizando diferentes técnicas.

O crescimento do MoS<sub>2</sub> por *CVD* mostrou-se bastante desafiador, pois é necessário ter um bom controle dos parâmetros que influenciam no crescimento. Por exemplo, neste trabalho tentamos convergir os parâmetros: fluxo de gás transportador, distância física entre os cadinhos contendo os reagentes e quantidade do reagente MoO<sub>3</sub>. Dentre os parâmetros trabalhados, constatamos que a quantidade do reagente MoO<sub>3</sub> influenciou no tamanho dos cristais formados, de modo que para uma concentração maior de MoO<sub>3</sub>, notamos a formação de filmes de MoS<sub>2</sub>, e para uma concentração menor, a formação de triângulos. O fluxo de gás teve influência no transporte da concentração de S que chegava até a fonte de MoO<sub>3</sub>, de modo que para uma concentração de S menor, a reação ocorreu com etapas intermediárias, resultando na formação de outros tipos de materiais. A distância física entre os cadinhos contendo os reagentes também interferiu na reação, pois quando utilizamos um fluxo de gás de 15 *sccm*/35 *sccm* e a distância de 40 *cm* ocorreu a formação do MoO<sub>2</sub>. Neste caso, houve a redução parcial do MoO<sub>3</sub>, mas como a distância entre os os reagentes era muito grande, o fluxo empregado não foi suficiente para conduzir enxofre até a fonte de MoO<sub>3</sub> e permitir que a reação desejada ocorresse, deste modo, houve apenas a deposição dos cristais de MoO<sub>2</sub> de diferentes contrastes ópticos.

As análises dos resultados de MoS<sub>2</sub> pelas diferentes técnicas de caracterização nos possibilitaram a identificar o número de camadas, a morfologia do filme e suas propriedades ópticas. Por exemplo, as análises por espectroscopia Raman, mostraram indícios de que foi possível obter filmes com diferentes espessuras nas diferentes rotas de síntese. Os filmes depositados apresentaram características de monocamada, bicamada, tricamada e *bulk*. No entanto, a monocamada foi a espessura preferencial e predominante em todas as rotas de sínteses. Pelas análises por espectroscopia de fotoluminescência foi possível observar as transições de *gap* direto para o indireto, quando o número de camadas do filme muda da monocamada para o *bulk*.

A micrografia MEV do MoS<sub>2</sub>, demonstrou uma uniformidade na região triangular de bordas definidas.

A técnica de espectroscopia Raman nos possibilitou a identificar os cristais de MoO<sub>2</sub>, por meio das características dos picos Raman com indícios de diferentes espessuras. Observamos também que todos os espectros foram semelhantes, no qual os picos apresentados pelos cristais foram todos atribuídos ao MoO<sub>2</sub>, não sendo identificado a presença de nenhum outro composto na amostra.

Como perspectivas para a continuação deste trabalho, pretende-se aperfeiçoar o aparato experimental, a fim de eliminar possíveis perdas de gás durante o processo de crescimento. Também será necessário convergir melhor os parâmetros que interferem no crescimento por *CVD*. De posse dos parâmetros bem ajustados, será possível obter filmes com área da ordem de centímetros. Aperfeiçoando as condições experimentais será possível avançar nas pesquisas como, por exemplo, realizar o crescimento de heteroestruturas com outros materiais como WS<sub>2</sub>. Pretende-se também, realizar testes com outros reagentes precursores que não sejam material oxigenado para a obtenção do MoS<sub>2</sub>.

## REFERÊNCIAS

- ALENCAR, R. S. **Propriedades Vibracionais de Nanotubos de Carbono de Parede Tripla**. Tese (Dissertação de Mestrado), 2012.
- AMARA, I. B.; SALEM, E. B.; JAZIRI, S. Optoelectronic response and excitonic properties of monolayer mos<sub>2</sub>. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 120, n. 5, p. 051707, 2016.
- AUBORN, J.; BARBERIO, Y. Lithium intercalation cells without metallic lithium MoO<sub>2</sub>/LiCoO<sub>2</sub> and WO<sub>2</sub>/LiCoO<sub>2</sub>. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 134, p. 638–641, 1987.
- BERNARDI, M. et al. Optical and electronic properties of two-dimensional layered materials. **Nanophotonics**, De Gruyter Open, v. 6, n. 2, p. 479–493, 2017.
- BOLAND, J. B. et al. Liquid phase exfoliation of moo 2 nanosheets for lithium ion battery applications. **Nanoscale Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 4, p. 1560–1570, 2019.
- BROWN, T. L. et al. **Química: a ciencia central**. [S.l.]: Pearson Prentice Hall, 2005.
- CABANA, J. et al. Beyond intercalation-based li-ion batteries: the state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 22, n. 35, p. E170–E192, 2010.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, 8ª Edição**. [S.l.: s.n.], 2013.
- CAMACHO-LÓPEZ, M. et al. Micro-raman study of the m-MoO<sub>2</sub> to  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> transformation induced by cw-laser irradiation. **Optical Materials**, Elsevier, v. 33, n. 3, p. 480–484, 2011.
- CHEN, J. et al. Chemical vapor deposition of high-quality large-sized MoS<sub>2</sub> crystals on silicon dioxide substrates. **Advanced Science**, Wiley Online Library, v. 3, n. 8, p. 1500033, 2016.
- CHEN, T. et al. Two-fold anisotropy governs morphological evolution and stress generation in sodiated black phosphorus for sodium ion batteries. **Nano letters**, ACS Publications, v. 17, n. 4, p. 2299–2306, 2017.
- CHHOWALLA, M. et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. **Nature chemistry**, Nature Publishing Group, v. 5, n. 4, p. 263, 2013.
- CHO, B. et al. Charge-transfer-based gas sensing using atomic-layer mos 2. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 5, p. 8052, 2015.
- CHO, B. et al. Chemical sensing of 2d graphene/mos<sub>2</sub> heterostructure device. **ACS applied materials & interfaces**, ACS Publications, v. 7, n. 30, p. 16775–16780, 2015.
- CHOI, W. et al. Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications. **Materials Today**, Elsevier, v. 20, n. 3, p. 116–130, 2017.
- CHURCHILL, H. O.; JARILLO-HERRERO, P. Two-dimensional crystals: Phosphorus joins the family. **Nature Nanotechnology**, Nature Publishing Group, v. 9, n. 5, p. 330, 2014.
- DAHAN, J.; MCKINNON, W. Structure and electrochemistry of Li<sub>x</sub>MoO<sub>2</sub>. **Solid State Ionics**, Elsevier, v. 23, n. 1-2, p. 1–7, 1987.

DAI, Z. et al. Large-area chemical vapor deposited MoS<sub>2</sub> with Transparent Conducting Oxide Contacts toward Fully Transparent 2D Electronics. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 27, n. 41, p. 1703119, 2017.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. [S.l.]: EdiPUCRS, 2007.

DESAI, S. B. et al. Gold-mediated exfoliation of ultralarge optoelectronically-perfect monolayers. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 28, n. 21, p. 4053–4058, 2016.

DIAO, F.; WANG, Y. Transition metal oxide nanostructures: premeditated fabrication and applications in electronic and photonic devices. **Journal of materials science**, Springer, v. 53, n. 6, p. 4334–4359, 2018.

DONG, H.-M. et al. Electronic and optical properties of single-layer MoS<sub>2</sub>. **Frontiers of Physics**, Springer, v. 13, n. 4, p. 137307, 2018.

DOVE, M. T. **Structure and dynamics: an atomic view of materials**. [S.l.]: Oxford University Press, 2003. v. 1.

DUAN, X. et al. Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 409, n. 6816, p. 66, 2001.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica, Editora Campus**. [S.l.: s.n.], 1988.

FAN, J.-H. et al. Resonance raman scattering in bulk 2h-MX<sub>2</sub> (M= Mo, W; X= S, Se) and monolayer MoS<sub>2</sub>. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 115, n. 5, p. 053527, 2014.

FREY, G. L. et al. Raman and resonance raman investigation of MoS<sub>2</sub> nanoparticles. **Physical Review B**, APS, v. 60, n. 4, p. 2883, 1999.

GANATRA, R.; ZHANG, Q. Few-layer MoS<sub>2</sub>: a promising layered semiconductor. **ACS Nano**, ACS Publications, v. 8, n. 5, p. 4074–4099, 2014.

GFROERER, T. H. Photoluminescence in analysis of surfaces and interfaces. **Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation**, Wiley Online Library, 2006.

GONG, C. et al. Electronic and optoelectronic applications based on 2d novel anisotropic transition metal dichalcogenides. **Advanced Science**, Wiley Online Library, v. 4, n. 12, p. 1700231, 2017.

GORDO, V. O. et al. **Estudo experimental de efeitos de spin em heteroestruturas semicondutoras**. Tese (Doutorado), 2015.

GUO, B. et al. Synthesis and lithium storage mechanism of ultrafine MoO<sub>2</sub> nanorods. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 24, n. 3, p. 457–463, 2012.

GUO, Y. et al. Experimental study on an evaporation process to deposit moo2 microflakes. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 687, p. 14–18, 2017.

HAN, S. A.; BHATIA, R.; KIM, S.-W. Synthesis, properties and potential applications of two-dimensional transition metal dichalcogenides. **Nano Convergence**, v. 2, n. 1, p. 17, 2015.

- HERVAL, L. K. S. d. et al. **Engenharia de defeitos em semicondutores de gap largo**. Tese (Doutorado), 2015.
- HU, X. et al. Nanostructured mo-based electrode materials for electrochemical energy storage. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 44, n. 8, p. 2376–2404, 2015.
- HUANG, Y. et al. Two dimensional atomically thin MoS<sub>2</sub> nanosheets and their sensing applications. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 46, p. 19358–19376, 2015.
- JAYAKUMAR, A.; SURENDRANATH, A.; MOHANAN, P. 2d materials for next generation healthcare applications. **International journal of pharmaceutics**, Elsevier, 2018.
- JI, Q. et al. Epitaxial monolayer MoS<sub>2</sub> on mica with novel photoluminescence. **Nano Letters**, ACS Publications, v. 13, n. 8, p. 3870–3877, 2013.
- JONES, A. C.; HITCHMAN, M. L. **Chemical vapour deposition: precursors, processes and applications**. [S.l.]: Royal society of chemistry, 2009.
- KALANTAR-ZADEH, K. et al. Two dimensional and layered transition metal oxides. **Applied Materials Today**, Elsevier, v. 5, p. 73–89, 2016.
- KITTEL, C. **Introdução a Física do Estado Sólido, 8ª edição**. [S.l.: s.n.], 2016.
- KUMARI, L. et al. X-ray diffraction and raman scattering studies on large-area array and nanobranched structure of 1d MoO<sub>2</sub> nanorods. **Nanotechnology**, IOP Publishing, v. 18, n. 11, p. 115717, 2007.
- LASKAR, M. R. et al. Large area single crystal (0001) oriented MoS<sub>2</sub>. **Applied Physics Letters**, AIP, v. 102, n. 25, p. 252108, 2013.
- LATE, D. J. et al. Thermal expansion, anharmonicity and temperature-dependent raman spectra of single-and few-layer MoSe<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>. **ChemPhysChem**, Wiley Online Library, v. 15, n. 8, p. 1592–1598, 2014.
- LEE, C. et al. Anomalous lattice vibrations of single-and few-layer MoS<sub>2</sub>. **ACS Nano**, ACS Publications, v. 4, n. 5, p. 2695–2700, 2010.
- LI, B. et al. Growth of large area few-layer or monolayer mos 2 from controllable moo 3 nanowire nuclei. **Rsc Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 50, p. 26407–26412, 2014.
- LI, H. et al. From bulk to monolayer MoS<sub>2</sub>: evolution of Raman scattering. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 22, n. 7, p. 1385–1390, 2012.
- LI, J. et al. Chemical vapor deposition of ultra-thin molybdenum dioxide nanosheets. **Materials Letters**, Elsevier, v. 174, p. 188–191, 2016.
- LI, L. et al. Black phosphorus field-effect transistors. **Nature Nanotechnology**, Nature Publishing Group, v. 9, n. 5, p. 372, 2014.
- LI, L. H.; CHEN, Y. Atomically thin boron nitride: unique properties and applications. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 26, n. 16, p. 2594–2608, 2016.
- LI, X. et al. Graphene and related two-dimensional materials: Structure-property relationships for electronics and optoelectronics. **Applied Physics Reviews**, AIP Publishing, v. 4, n. 2, p. 021306, 2017.

- LI, X.; ZHU, H. Two-dimensional MoS<sub>2</sub>: Properties, preparation, and applications. **Journal of Materiomics**, Elsevier, v. 1, n. 1, p. 33–44, 2015.
- LIN, Y.; WILLIAMS, T. V.; CONNELL, J. W. Soluble, exfoliated hexagonal boron nitride nanosheets. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, ACS Publications, v. 1, n. 1, p. 277–283, 2009.
- LIU, H. et al. Role of the carrier gas flow rate in monolayer MoS<sub>2</sub> growth by modified chemical vapor deposition. **Nano Research**, Springer, v. 10, n. 2, p. 643–651, 2017.
- LIU, K.-K. et al. Growth of large-area and highly crystalline MoS<sub>2</sub> thin layers on insulating substrates. **Nano Letters**, ACS Publications, v. 12, n. 3, p. 1538–1544, 2012.
- LIU, Q. et al. Ultrathin carbon layer coated MoO<sub>2</sub> nanoparticles for high-performance near-infrared photothermal cancer therapy. **Chemical Communications**, Royal Society of Chemistry, v. 51, n. 49, p. 10054–10057, 2015.
- LV, R. et al. Transition metal dichalcogenides and beyond: synthesis, properties, and applications of single- and few-layer nanosheets. **Accounts of Chemical Research**, ACS Publications, v. 48, n. 1, p. 56–64, 2014.
- MA, J. et al. MoO<sub>2</sub> and graphene heterostructure as promising flexible anodes for lithium-ion batteries. **Carbon**, Elsevier, v. 147, p. 357–363, 2019.
- MALISKA, A. M. Microscopia eletrônica de varredura e microanálise. **UFSC, Santa Catarina**, 2004.
- MARTINS, L. G. P. **High-pressure Raman Study of Graphene: a Spectroscopic Evidence for the Diamond**. Tese (Dissertação de Mestrado) — UFMG, 2015.
- MAXIMIANO, R. V. **Espectroscopia de Campo-Próximo e Sistema Bidimensionais**. Tese (Dissertação de Mestrado) — UFMG, 2012.
- MOREIRA, L. M. Raman spectroscopy of graphene:: probing phonons, electrons and electron-phonon interactions. UFMG, 2009.
- NETO, A. C. et al. The electronic properties of graphene. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 81, n. 1, p. 109, 2009.
- NI, J. et al. Ultrathin MoO<sub>2</sub> nanosheets for superior lithium storage. **Nano Energy**, Elsevier, v. 11, p. 129–135, 2015.
- NOVOSELOV, K. et al. Two-dimensional atomic crystals. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, National Acad Sciences, v. 102, n. 30, p. 10451–10453, 2005.
- NOVOSELOV, K. S. Graphene: materials in the flatland. In: IEEE. **2011 41st European Microwave Conference**. [S.l.], 2011. p. 1–348.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- PARK, J. et al. Thickness modulated MoS<sub>2</sub> grown by chemical vapor deposition for transparent and flexible electronic devices. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 106, n. 1, p. 012104, 2015.

- PAWBAKE, A. S. et al. Large area chemical vapor deposition of monolayer transition metal dichalcogenides and their temperature dependent raman spectroscopy studies. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 5, p. 3008–3018, 2016.
- PEREIRA, A. P. G. Estudo da interação elétron-fônon em nanotubos de carbono por espectroscopia raman ressonante. UFMG, 2009.
- PETER, Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2010.
- PIERSON, H. O. **Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology and applications**. [S.l.]: William Andrew, 1999.
- PU, E. et al. Ultrathin MoO<sub>2</sub> nanosheets with good thermal stability and high conductivity. **AIP Advances**, AIP Publishing, v. 7, n. 2, p. 025015, 2017.
- RADISAVLJEVIC, B. et al. Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors. **Nature Nanotechnology**, Nature Publishing Group, v. 6, n. 3, p. 147, 2011.
- RAJESWARI, J. et al. One-dimensional MoO<sub>2</sub> nanorods for supercapacitor applications. **Electrochemistry Communications**, Elsevier, v. 11, n. 3, p. 572–575, 2009.
- REZENDE, S. M. **Materiais e dispositivos eletrônicos**. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2015.
- RODRIGUES, A. D. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, p. 4309–1, 2012.
- RODRIGUEZ, J. A.; GARCIA, M. F. F. **Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2007.
- SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. [S.l.]: Unesp, 2008.
- SCHWIERZ, F. Graphene transistors. **Nature Nanotechnology**, Nature Publishing Group, v. 5, n. 7, p. 487, 2010.
- SHARMA, D. K. et al. Pressure-dependent large area synthesis and electronic structure of MoS<sub>2</sub>. **Materials Research Bulletin**, Elsevier, v. 97, p. 265–271, 2018.
- SHI, Y. et al. Ordered mesoporous metallic MoO<sub>2</sub> materials with highly reversible lithium storage capacity. **Nano Letters**, ACS Publications, v. 9, n. 12, p. 4215–4220, 2009.
- SHI, Y. et al. van der waals epitaxy of MoS<sub>2</sub> layers using graphene as growth templates. **Nano Letters**, ACS Publications, v. 12, n. 6, p. 2784–2791, 2012.
- SINGH, A.; MOUN, M.; SINGH, R. Effect of different precursors on cvd growth of molybdenum disulfide. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 782, p. 772–779, 2019.
- SMITH, J. B.; HAGAMAN, D.; JI, H.-F. Growth of 2d black phosphorus film from chemical vapor deposition. **Nanotechnology**, IOP Publishing, v. 27, n. 21, p. 215602, 2016.
- SPLENDIANI, A. et al. Emerging photoluminescence in monolayer MoS<sub>2</sub>. **Nano Letters**, ACS Publications, v. 10, n. 4, p. 1271–1275, 2010.

SUN, B. et al. Large-area flexible photodetector based on atomically thin mos<sub>2</sub>/graphene film. **Materials & Design**, Elsevier, v. 154, p. 1–7, 2018.

SUN, Y. et al. Porous carbon-modified mno disks prepared by a microwave-polyol process and their superior lithium-ion storage properties. **Journal of Materials Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 22, n. 36, p. 19190–19195, 2012.

TAN, C. et al. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials. **Chemical Reviews**, ACS Publications, v. 117, n. 9, p. 6225–6331, 2017.

TRUNG, T. N.; KAMAND, F. Z. et al. Elucidating the mechanism for the chemical vapor deposition growth of vertical moo<sub>2</sub>/mos<sub>2</sub> flakes toward photoelectrochemical applications. **Applied Surface Science**, Elsevier, p. 144551, 2019.

VERBLE, J.; WIETING, T. Lattice mode degeneracy in MoS<sub>2</sub> and Other Layer Compounds. **Physical Review Letters**, APS, v. 25, n. 6, p. 362, 1970.

VOGEL, E. M.; ROBINSON, J. A. Two-dimensional layered transition-metal dichalcogenides for versatile properties and applications. **MRS Bulletin**, Cambridge University Press, v. 40, n. 7, p. 558–563, 2015.

WANG, K.-K. et al. Vapor growth and photoconductive property of single-crystalline MoO<sub>3</sub> nanosheets. **Materials Letters**, Elsevier, v. 102, p. 8–11, 2013.

WANG, Q. H. et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. **Nature Nanotechnology**, Nature Publishing Group, v. 7, n. 11, p. 699, 2012.

WANG, S. et al. Substrate control for large area continuous films of monolayer MoS<sub>2</sub> by atmospheric pressure chemical vapor deposition. **Nanotechnology**, IOP Publishing, v. 27, n. 8, p. 085604, 2016.

WANG, S. et al. Shape evolution of monolayer MoS<sub>2</sub> crystals grown by chemical vapor deposition. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 26, n. 22, p. 6371–6379, 2014.

WANG, W. et al. Effect of mo concentration on shape and size of monolayer MoS<sub>2</sub> crystals by chemical vapor deposition. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 50, n. 39, p. 395501, 2017.

WANG, X. et al. Controlled synthesis of highly crystalline MoS<sub>2</sub> flakes by chemical vapor deposition. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 135, n. 14, p. 5304–5307, 2013.

WINDOM, B. C.; SAWYER, W.; HAHN, D. W. A raman spectroscopic study of MoS<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub>: applications to tribological systems. **Tribology Letters**, Springer, v. 42, n. 3, p. 301–310, 2011.

WITHANAGE, S. S. et al. Uniform vapor-pressure-based chemical vapor deposition growth of MoS<sub>2</sub> Using MoO<sub>3</sub> Thin Film as a Precursor for Coevaporation. **ACS Omega**, ACS Publications, v. 3, n. 12, p. 18943–18949, 2018.

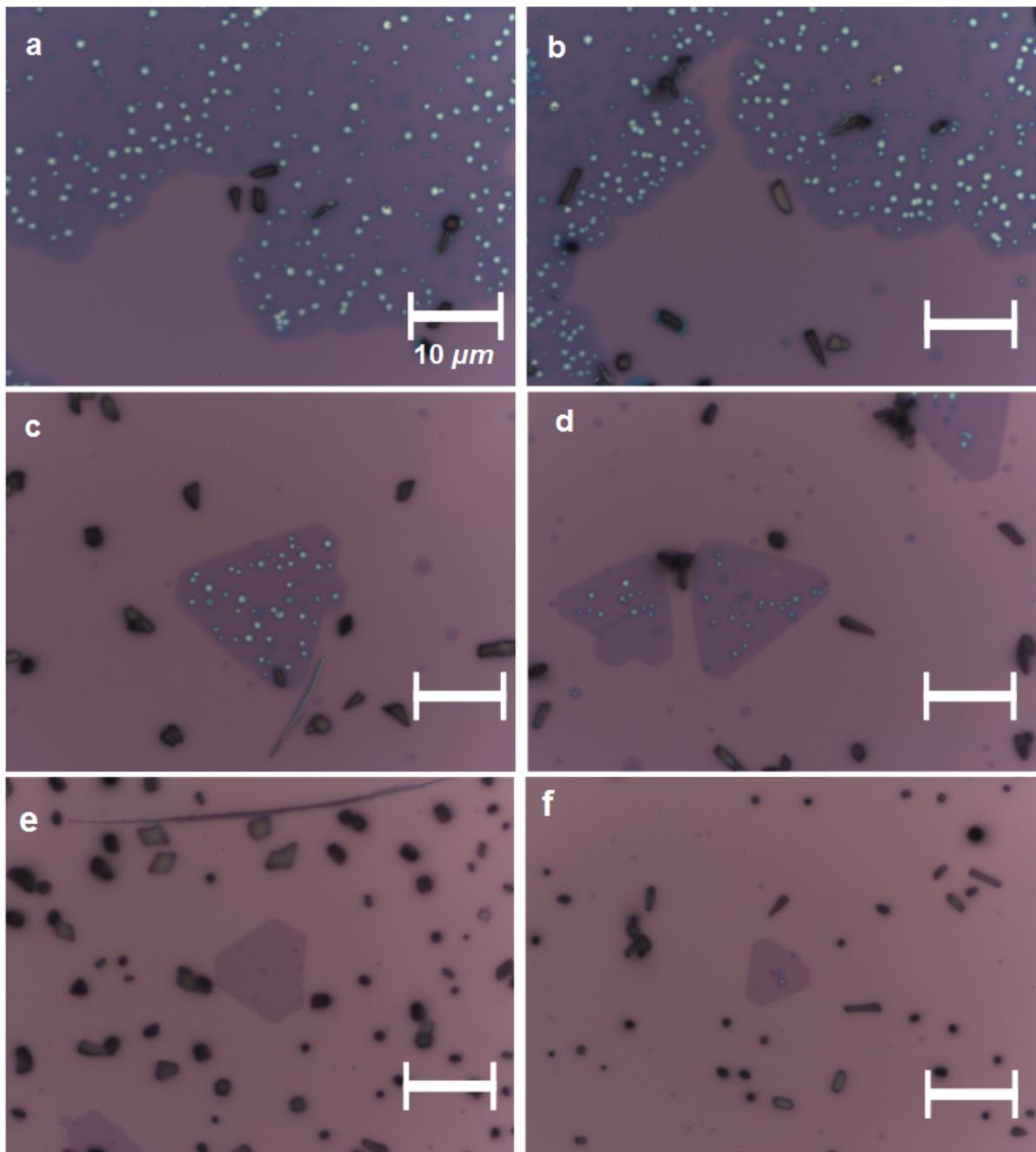
WU, S. et al. The morphological control of MoS<sub>2</sub> films using a simple model under chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 666, p. 150–155, 2018.

- XIA, C. et al. Anomalous Li storage capability in atomically thin two-dimensional sheets of nonlayered MoO<sub>2</sub>. **Nano Letters**, ACS Publications, v. 18, n. 2, p. 1506–1515, 2018.
- XIANG, Z. et al. Preparation and photoelectric properties of semiconductor MoO<sub>2</sub> micro/nanospheres with wide bandgap. **Ceramics International**, Elsevier, v. 41, n. 1, p. 977–981, 2015.
- XIE, Y. et al. Controllable growth of monolayer MoS<sub>2</sub> by chemical vapor deposition via close MoO<sub>2</sub> precursor for electrical and optical applications. **Nanotechnology**, IOP Publishing, v. 28, n. 8, p. 084001, 2017.
- YAN, L. et al. MoS<sub>2</sub>-dna and MoS<sub>2</sub> based sensors. **RSC Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 38, p. 23573–23582, 2017.
- YANG, L. et al. Tremella-like molybdenum dioxide consisting of nanosheets as an anode material for lithium ion battery. **Electrochemistry Communications**, Elsevier, v. 10, n. 1, p. 118–122, 2008.
- YANKOWITZ, M. et al. van der waals heterostructures combining graphene and hexagonal boron nitride. **Nature Reviews Physics**, Nature Publishing Group, p. 1, 2019.
- YE, M. et al. Recent advancement on the optical properties of two-dimensional molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) thin films. In: MULTIDISCIPLINARY DIGITAL PUBLISHING INSTITUTE. **Photonics**. [S.l.], 2015. v. 2, n. 1, p. 288–307.
- YEH, N.-C. et al. Nanoscale strain engineering of graphene and graphene-based devices. **Acta Mechanica Sinica**, Springer, v. 32, n. 3, p. 497–509, 2016.
- ZHAN, Y. et al. Large-area vapor-phase growth and characterization of MoS<sub>2</sub> atomic layers on a SiO<sub>2</sub> substrate. **Small**, Wiley Online Library, v. 8, n. 7, p. 966–971, 2012.
- ZHANG, G. et al. Two-dimensional layered MoS<sub>2</sub>: rational design, properties and electrochemical applications. **Energy & Environmental Science**, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 4, p. 1190–1209, 2016.
- ZHENG, Z. et al. Structure and contribution to photocatalytic activity of the interfaces in nanofibers with mixed anatase and TiO<sub>2</sub> (b) phases. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Elsevier, v. 316, n. 1-2, p. 75–82, 2010.
- ZHOU, E. et al. MoO<sub>2</sub> nanoparticles grown on carbon fibers as anode materials for lithium-ion batteries. **Ceramics International**, Elsevier, v. 43, n. 1, p. 760–765, 2017.

## 7 ANEXOS

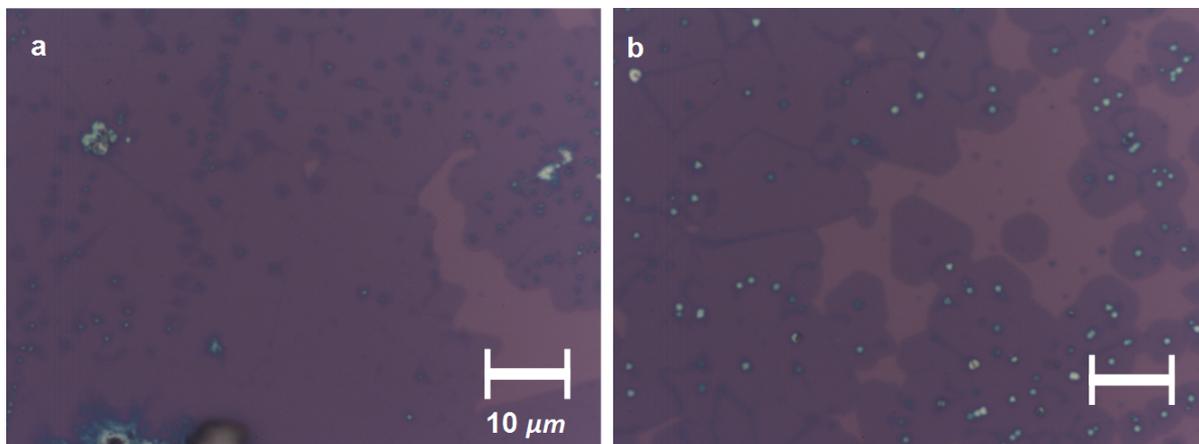
Nesta seção temos, as imagens ópticas das amostras de MoS<sub>2</sub> crescido por *CVD* referentes as outras regiões do substrato.

Figura 7.1 – Imagens ópticas dos filmes de MoS<sub>2</sub> obtidos no crescimento por *CVD* sobre um substrato SiO<sub>2</sub>/Si. A distância entre o substrato de SiO<sub>2</sub>/Si e a fonte de enxofre foram diferentes: a) e b) 23 cm, c) e d) 24 cm, e) e f) 26 cm. Cada imagem óptica possui escala correspondente a 10 μm.



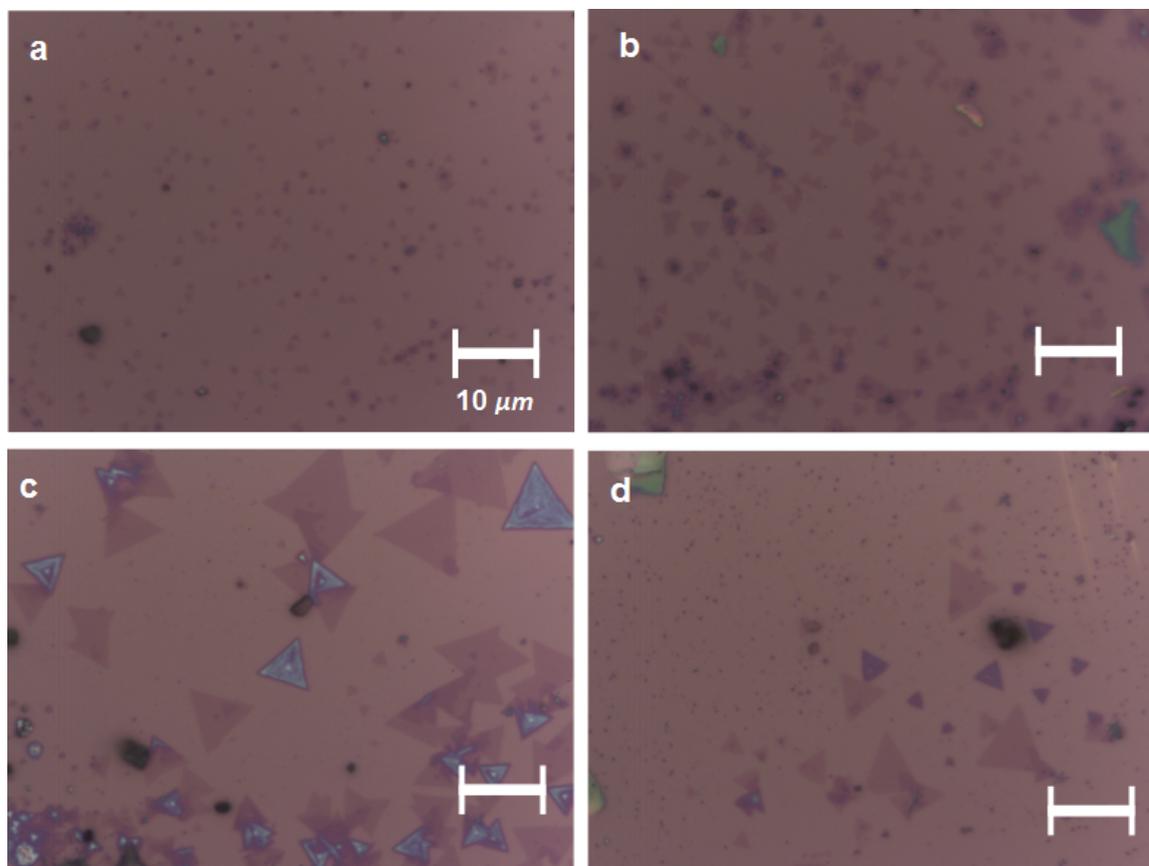
Fonte: Autora (2019).

Figura 7.2 – Imagens ópticas dos filmes de MoS<sub>2</sub> obtida no crescimento por CVD sobre um substrato de SiO<sub>2</sub>/Si. A variação do fluxo de gás utilizada foi de 20 *sccm*/35 *sccm*. A distância entre o substrato de SiO<sub>2</sub>/Si e a fonte de enxofre foi de 23 *cm*. Cada imagem óptica possui escala correspondente a 10  $\mu$ m.



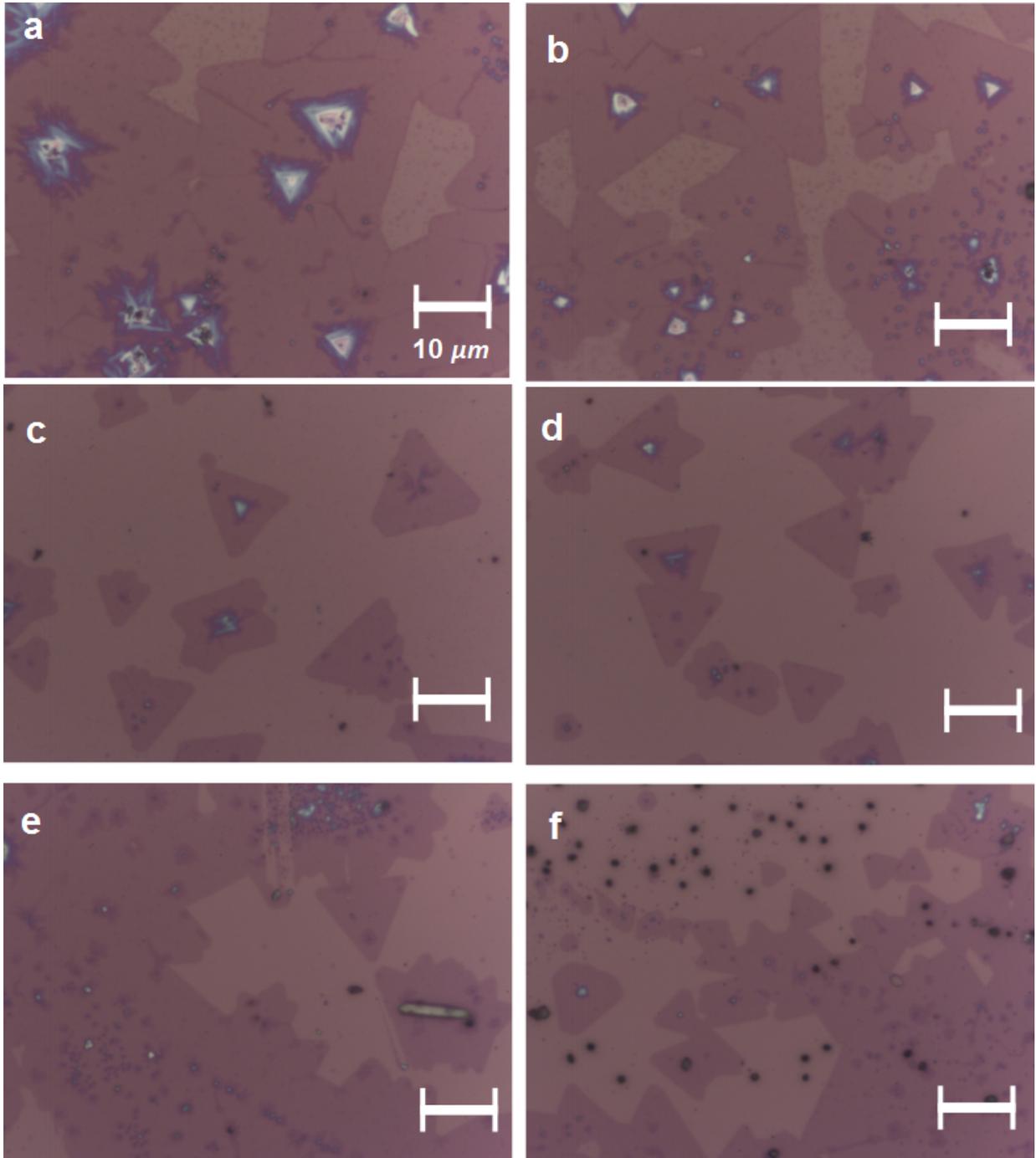
Fonte: Autora (2019).

Figura 7.3 – Imagens ópticas dos filmes de MoS<sub>2</sub> obtidas no crescimento por CVD sobre um substrato de SiO<sub>2</sub>/Si. A distância entre o cadinho contendo S e o substrato de SiO<sub>2</sub>/Si foi de 30 *cm*. A variação do fluxo de gás utilizada foram: a) e b) 10 *sccm*/25 *sccm*. c) e d) 20 *sccm*/35 *sccm*. Cada imagem óptica possui escala correspondente a 10  $\mu$ m.



Fonte: Autora (2019).

Figura 7.4 – Imagens ópticas dos filmes de MoS<sub>2</sub> obtidos no crescimento por CVD sobre um substrato de SiO<sub>2</sub>/Si. A variação de fluxo de gás utilizada foi de 10 *sccm*/25 *sccm*. A distância entre o substrato de SiO<sub>2</sub>/Si e a fonte de enxofre foram diferentes: a) e b) 23 *cm*, c) e d) 25 *cm*, e) e f) 30 *cm*. Cada imagem óptica possui escala correspondente a 10  $\mu\text{m}$ .



Fonte: Autora (2019).