

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

LEANDRO ÁVILA

Síntese e caracterização de filmes de dicalcogenetos de metais de transição

Juiz de Fora
2023

LEANDRO ÁVILA

Síntese e caracterização de filmes de dicalcogenetos de metais de transição

Dissertação apresentada ao departamento de física da universidade federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Física.

Orientador(a): Prof.(a) Dr.(a) Indhira Oliveira Maciel

Coorientador: Prof. Dr. Benjamin Fragneaud

Juiz de Fora

2023

LEANDRO ÁVILA

“Síntese e caracterização de filmes de dicalcogenetos de metais de transição”

Dissertação apresentada ao departamento de física da universidade federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Física.

Aprovada em 27) de novembro de 2023.

BANCA EXAMINADORA

Profª. Dra. Indhira Oliveira Maciel
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Benjamin Fragneaud
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Wallon Anderson Tadaiesky Nogueira
Universidade Federal de Juiz de Fora

Dedico este trabalho a minha família e amigos que me apoiaram e me incentivaram durante toda a minha jornada.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de começar agradecendo a minha mãe, Lucimar, por sempre me dar apoio e fazer de tudo para que nunca tenha me faltado nada essencial em minha vida. Agradeço por ter feito tudo que estava a seu alcance e ter me passado valiosas lições de caráter que me possibilitaram ser quem eu sou hoje.

Agradeço a minha irmã Viviane, por sempre estar ao meu lado e cuidar de mim com tanto carinho. Agradeço por todos os telefonemas que me ouviu e me acalentou com suas palavras, sempre torcendo por mim e pelo meu sucesso.

Não posso deixar de agradecer a minha tia, Luiza Helena, por não só me apoiar, mas cuidar de mim praticamente como um filho. Sempre servindo de exemplo, não só profissionalmente, mas como uma pessoa formidável. Definitivamente não estaria onde estou hoje se não fosse pelo seu apoio, ao qual serei eternamente grato.

Agradeço do fundo do meu coração a cada um de meus amigos que estiveram ao meu lado durante esse processo, me ouvindo, me fazendo dar boas risadas e me dando forças para que eu pudesse sempre me levantar e ir à luta. Em especial ao meu querido amigo Vitor, o qual sempre me proporcionou conversas incríveis e esclarecedoras, não só sobre mim, mas sobre a vida e o mundo que nos cerca. Devo minha gratidão também a minha grande amiga Duda, por toda a inspiração diária e todos os momentos em que me arrancou as mais sinceras risadas diante quaisquer frustrações pelas quais ambos estivéssemos passando.

Agradeço ao meu falecido pai, que infelizmente partiu muito cedo e não pôde estar comigo em diversos momentos, mas com o pouco tempo que pude ter ao seu lado aprendi lições que nunca esquecerei, que carregarei em meu coração e passarei adiante para meus filhos um dia. Obrigado pai, por ter sido o melhor pai que eu poderia ter!

Agradeço a toda equipe do Laboratório de síntese e caracterização de nanomateriais. Especialmente a Indhira, minha orientadora por todos os ensinamentos e paciência. Ao professor Benjamin por todo o conhecimento compartilhado e a imensa boa vontade. Ao Wellerson, Alaor e Letícia, por terem me ensinado praticamente todos os procedimentos experimentais que utilizei na produção desse trabalho e por todas as demais orientações.

Finalmente, agradeço à Universidade Federal de Juiz de Fora, ao departamento de Física, à CNPQ e a todos os demais envolvidos na minha trajetória.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o estudo de filmes de materiais conhecidos como dicalcogenetos de metais de transição. Inicialmente o intuito foi encontrar os melhores parâmetros de síntese para obtenção de filmes contínuos e com cobertura total do substrato, utilizando o método de CVD (*Chemical Vapor Deposition* – Deposição química a vapor).

Os filmes de dicalcogenetos de metais de transição (TMDs, na sigla em inglês) têm ganhado destaque na comunidade científica devido à sua importância e potencial tecnológico. Esses filmes exibem uma variedade de propriedades eletrônicas excepcionais, como semicondutores, com um *gap* ajustável, podem ser utilizados em dispositivos eletrônicos de alta velocidade e baixo consumo de energia, em sua produção podem ser feitos de forma que sejam finos e flexíveis, tornando-os capazes de serem usados em telas flexíveis, células solares transparentes e outros dispositivos portáteis.

Posteriormente, as amostras obtidas passaram pelo processo de caracterização. Foram feitas medidas de espectroscopia Raman e de microscopia eletrônica de varredura RAMAN e MEV. Com os resultados das medidas, pudemos estudar os parâmetros de síntese de MoS_2 e MoSe_2 a fim de obter filmes contínuos e com uma boa qualidade cristalina para posterior uso em dispositivos eletrônicos.

Palavras-chave: Física de matéria condensada, nanociência, nanomateriais, materiais bidimensionais, Espectroscopia Raman, Deposição química a vapor, filmes de TMDs, MoS_2 , MoSe_2 .

ABSTRACT

This work aimed to study films of materials known as transition metal dichalcogenides (TMDs). Initially, the goal was to find the best synthesis parameters for obtaining monolayer films using the Chemical Vapor Deposition (CVD) method.

Transition metal dichalcogenide films have gained prominence in the scientific community due to their importance and technological potential. These films exhibit a variety of exceptional electronic properties, such as being semiconductors with an adjustable bandgap. They can be used in high-speed and low-power electronic devices. In their production, they can be made thin and flexible, making them suitable for use in flexible displays, transparent solar cells, and other portable devices.

After synthesis, the obtained samples underwent a characterization process. Raman spectroscopy and scanning electron microscopy measurements were performed. With the results of these measurements, we were able to study the synthesis parameters of MoS₂ and MoSe₂ in order to obtain continuous films with good crystal quality for further use in electronic devices.

Keywords: Condensed matter physics, nanoscience, nanomaterials, two-dimensional materials, Raman spectroscopy, Chemical Vapor Deposition, TMD films, MoS₂, MoSe₂.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 – Tabela periódica com os metais de transição e calcogênios destacados.....15
- Figura 2 – Em (a): Representação de uma camada estrutural de MX_2 . Em verde tem-se o átomo de metal de transição, em laranja o calcogênio. Em (b): Os tipos de coordenação, trigonal prismática e octaédrica.....17
- Figura 3 – Esquemas dos polítipos estruturais de TMDs. Em (d) e (e) são representadas as vistas superiores de 1T e 2H. Os triângulos amarelos marcam o posicionamento dos calcogênios em uma camada.....19
- Figura 4 – Coordenação de átomos de metal de transição para politipos de TMDs. Em (a) trigonais prismáticos, em (b) octaédricos. Em (c), (d) e (e) as vistas superiores e laterais das células unitárias primitivas dos *bulks* de TMDs. Os losangos pretos marcam a célula unitária na vista superior, e os retângulos vermelhos as marcam na vista lateral.....20
- Figura 5 – Representação dos orbitais atômicos *d*.....22
- Figura 6 – (a) Mudança no valor do *gap* (eV) em função do número de camadas: em círculos pretos o *gap* entre ponto K, em quadrados vermelhos o *gap* entre ponto Γ e o ponto K e em losangos verdes o *gap* entre ponto Γ e ponto Λ . (b) Primeira zona de Brillouin com pontos de alta simetria representados, além do ponto Λ23
- Figura 7 – Estruturas de banda para (a) bulk, (b) bicamada (2L – bi-layer) e (c) monocamada (1L- monolayer) de MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 e WSe_2 . As setas

	indicam as transições de gap fundamental, direto (vermelho) ou indireto (azul).....	24
Figura 8	– PL de MoS ₂ para monocamada e bicamada (a). PL normalizada de MoS ₂ de 1 a 6 camadas (b). Com os éxcitons indicados em A, B e I.....	27
Figura 9	– Espectro de fotoluminescência de MoSe ₂ de amostra monocamada, com três camadas e bulk. A mudança na natureza do gap leva a mudanças na intensidade do sinal já com duas camadas.....	28
Figura 10	– Esquemas de um éxciton (a) e de um trion (b), onde “e” representa um elétron e “h” um buraco (do inglês <i>hole</i>).....	29
Figura 11	– Esquemas de interação da luz com a matéria. No diagrama de transições quânticas, as setas em verde representam a luz incidente. E _R é a energia do fóton espalhado de Rayleigh, E _S é energia espalhada Stokes, E _{AS} é a energia espalhada anti-Stokes, e E _{vib} representa a energia de transição vibracional molecular (ou cristalina).....	30
Figura 12	– Representação dos modos vibracionais Raman ativos para TMDs com simetrias 2H e 1T.....	31
Figura 13	– Espectro Raman de amostra de MoS ₂ tridimensional com a representação do modo vibracional de cada pico de primeira ordem.....	32
Figura 14	– (a), (b) e (c) são imagens de microscopia ótica dos materiais produzidos com a variação da quantidade molar dos reagentes (S:Mo). Em (a): S:Mo é de 3:1. Em (b): de 7:1. Em (c): 200:1. Em (d) tem-se o espectro Raman com laser de 532 nm de cada uma das amostras.....	39

Figura 15	– Imagens de microscopia óptica de cristais de MoS ₂ obtidas variando a razão entre NaNO ₃ e MoO ₃ no precursor. Todas as imagens possuem escalas de 10 µm.....	40
Figura 16	– (a) Esquema detalhado da ação do KBr na deposição de material no substrato por VLS. (b) Esquema da interação do sal por VSS e VLS na deposição de material no substrato.....	42
Figura 17	– Fotografia do aparato experimental para sínteses. (a) Fornos abertos com tubo de quartzo. (b) Sistema de controle de fluxos de gás utilizados na síntese. (c) Fornos utilizados e o fluxo de gás indicado em vermelho. (d) Forno 1 aberto com calcogênios posicionados. (e) Calcogeneto em pó (Se). (f) Substratos posicionados no forno 2.....	44
Figura 18	– Imagens de microscopia óptica das sínteses B (a) e C (b).....	46
Figura 19	– Imagens de microscopia óptica das sínteses B (a) e C (b) em regiões que apresentam pequenas deposições de filmes.....	46
Figura 20	– Imagens de microscopia óptica das sínteses de MoSe ₂ com KBr. Em (a) trata-se da síntese E com 2 mg de KBr e 2 mg de MoO ₃ . Em (b) trata-se da síntese F com 3 mg de KBr e 2 mg de MoO ₃	48
Figura 21	– Imagens de microscopia óptica de MoS ₂ sintetizado a 650°C (a) e MoSe ₂ sintetizado a 750°C (b).....	51
Figura 22	– Imagens de microscopia eletrônica de varredura de MoS ₂ sintetizado a 650°C com fluxo de 3sccm de H ₂ com proporção de 2: 2 de KBr e MoO ₃ em diferentes escalas. As imagens (a), (b), (c) e (d) são diferentes regiões de uma mesma amostra.....	53
Figura 23	– Imagens de microscopia eletrônica de varredura de MoSe ₂ sintetizado a 850°C com fluxo de 3sccm de H ₂ com proporção de 2:2 de KBr e MoO ₃ em diferentes escalas. As imagens (a), (b), (c) e (d) são diferentes regiões de uma mesma amostra.	54
Figura 24	– Picos relacionados aos modos vibracionais A _{1g} e E _{2g} do MoS ₂ e suas vibrações associadas.....	55

Figura 25	– Imagem Raman exibindo a divisão de banda E_{2g} – A_{1g} e espectros Raman normalizados de MoS_2 monocamada e multicamada destacando a diferença entre as distâncias dos picos em amostras com diferente número de camadas.....	56
Figura 26	– Espectros Raman de $MoSe_2$ <i>bulk</i> , poucas camadas e monocamada. Os espectros estão deslocados verticalmente para maior clareza.....	57
Figura 27	– Microscopia óptica de filme de MoS_2 sintetizado por 12 min, com 3 sccm de H_2 , com 2 mg de KBr.....	58
Figura 28	– Espectro Raman do filme de MoS_2 referente a Figura 27.....	59
Figura 29	– Imagem de microscopia óptica de filme de MoS_2 com espectro Raman de cada um dos pontos (laranja, azul e verde) e as distâncias entre os picos A_{1g} e E_{2g}	59
Figura 30	– Imagem de microscopia óptica de filme de $MoSe_2$ produzido com 2 mg de KBr, 3 sccm de H_2 e 15 min de síntese com espectro Raman de cada um dos pontos (laranja e azul).....	60
Figura 31	– Espectro Raman de cada um dos pontos (laranja e azul) com zoom no pico A_{1g} e o deslocamento para esquerda do ponto azul (região de menor número de camadas) em relação ao ponto laranja (região de maior número de camadas).....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Características eletrônicas de diferentes TMDs.....	16
Tabela 2	– Frequências dos modos Raman ativos 2H para MoS ₂ e MoSe ₂	32
Tabela 3	– Parâmetros utilizados na síntese de MoS ₂	45
Tabela 4	– Parâmetros utilizados na síntese de MoSe ₂ com KBr.....	47
Tabela 5	– Parâmetros utilizados na síntese de MoSe ₂ com NaNO ₃	48

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO (TMD).....	14
2.1	ESTRUTURA DOS TMDs.....	17
2.2	PROPRIEDADES DOS TMDs.....	21
2.2.1	<i>Propriedades eletrônicas.....</i>	<i>21</i>
2.2.2	<i>Propriedades ópticas.....</i>	<i>26</i>
2.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN	29
3	SÍNTESE DE TMDs.....	34
3.1	MÉTODO DE DEPOSIÇÃO QUÍMICA A VAPOR.....	35
3.2	PAPEL DOS SAIS NA SÍNTESE.....	41
3.3	MONTAGEM EXPERIMENTAL DO SISTEMA CVD.....	43
4	RESULTADOS	45
4.1	OTIMIZAÇÃO DA QUANTIDADE DE REAGENTES.....	45
4.2	DIFERENTES SAIS E SUAS PROPORÇÕES.....	47
4.3	TEMPERATURA.....	50
4.4	VARIAÇÃO DO FLUXO DE H ₂	51
4.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	52
4.6	ANÁLISE RAMAN.....	54
4.6.1	<i>Determinação do número de camadas.....</i>	<i>55</i>
4.6.2	<i>Raman dos filmes crescidos.....</i>	<i>57</i>
5	CONCLUSÃO	61
	REFERÊNCIAS.....	64

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os avanços tecnológicos nas indústrias de semicondutores e nanotecnologia têm impulsionado a importância dos materiais bidimensionais. Entre esses materiais, destaca-se o grafeno, baseado em carbono, que tem sido objeto de extensivas pesquisas nas últimas décadas. O grafeno, inicialmente teorizado em 1954, foi experimentalmente obtido por meio de esfoliação mecânica em 2004 (1).

Uma propriedade fundamental dessa camada única é a alta mobilidade de portadores de carga, tornando o grafeno indispensável em aplicações eletrônicas, como sensores, sistemas de armazenamento de energia, tintas condutivas para dispositivos flexíveis, entre outros. No entanto, devido à sua natureza condutora, a aplicação do grafeno na fabricação de dispositivos optoeletrônicos é bastante limitada (42).

Os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) são materiais inorgânicos que já eram mencionados na literatura, como é o caso do dissulfeto de molibdênio, cuja estrutura cristalina foi descrita no início do século XX (1). Esses materiais têm sido utilizados há algum tempo na indústria, encontrando aplicações consolidadas como lubrificantes sólidos, por exemplo. No entanto, foi no início da década de 2010 que os TMDs começaram a receber uma atenção significativa por parte da comunidade científica (16).

Os TMDs possuem propriedades físicas e químicas distintas que os tornam conhecidos como a nova geração do grafeno, uma vez que surgem como uma solução para superar as limitações encontradas em suas aplicações. Essas características intrínsecas dos TMDs são raras ou difíceis de serem encontradas em outros materiais bidimensionais (3).

Os dicalcogenetos de metais de transição são semicondutores que geralmente apresentam uma variação no tipo de gap. Em sua forma tridimensional, eles possuem um gap indireto, enquanto uma monocamada de TMD possui um gap direto (52). Apesar de serem semicondutores, os TMDs podem assumir características isolantes ou metálicas, dependendo de sua composição e estrutura (53). Além disso, os TMDs apresentam propriedades especiais decorrentes de sua geometria de ligação e do baixo efeito de blindagem entre as camadas atômicas. Isso resulta em interações Coulombianas intensas entre as cargas, levando a efeitos excitônicos significativos (54).

Quanto à síntese desses materiais, tanto o grafeno quanto os TMDs podem ser obtidos por meio da esfoliação mecânica de seus respectivos materiais tridimensionais. No entanto, para estudos voltados para a aplicação das monocamadas em tecnologia, é necessário controlar a pureza, forma e tamanho dos cristais. Para isso, um método amplamente utilizado é o crescimento por deposição química a vapor (CVD, do inglês *chemical vapor deposition*). Através do ajuste de parâmetros, como temperatura e quantidade dos precursores, essa técnica possibilita a obtenção de cristais de alta qualidade e com dimensões consideráveis (42).

Alguns dispositivos onde os TMDs podem ser aplicados são: Transistores de efeito de campo (FET) (9), Led branco com alta eficiência (10), células solares com grande eficácia (11,12), sensores (13), biosensores (14) e etc.

Temos como objetivo neste trabalho estudar propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e fonônicas dos TMDs a base de molibdênio. Para isso, utilizamos o método de CVD para crescer monocamadas de MoS_2 e MoSe_2 sobre um substrato de Si/SiO_2 dentro de um sistema de fornos com temperaturas e atmosferas controladas.

Após o processo de síntese, essas monocamadas foram caracterizadas por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia Raman, a fim de visualizar aspectos como a deposição no substrato e a continuidade.

2. DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Os dicalcogenetos de metais de transição, usualmente referidos como TMDs (sigla em inglês para, *transition metal dichalcogenides*) são materiais inorgânicos que apresentam a fórmula MX_2 , sendo M um elemento pertencente ao grupo de metais de transição da tabela periódica (Figura 1) e X um elemento pertencente ao grupo dos calcogênios (3).

Figura 1 – Tabela periódica com os metais de transição e calcogênios destacados.

H	MX ₂ M = metal de transição X = calcogênio																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

MX_2
M = metal de transição
X = calcogênio

Fonte: Retirado de (15).

Os TMDs são estudados desde meados de 1920 (2), porém foi após o ano de 2010, quando as descobertas sobre grafeno de Novoselov e Geim foram contempladas com o prêmio Nobel, que tanto o grafeno, quanto os TMDs voltam ao foco das pesquisas dos grupos de ciências dos materiais (1). Atualmente há grandes avanços tecnológicos nas áreas de eletrônica, processamento e armazenamento de dados, detecção de sinal, comunicação e armazenamento de energia (3). Nessas áreas o grafeno e outros materiais bidimensionais têm sido protagonistas nos estudos e descobertas, isso devido às suas excepcionais propriedades físicas, o grafeno por exemplo tem alta mobilidade eletrônica à temperatura ambiente e grande condutividade térmica na faixa de ~3080–5150 W/mK. Embora o grafeno tenha muitas propriedades aproveitáveis para a eletrônica, a ausência de *gap* entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) impede algumas aplicações, particularmente em dispositivos de comutação (3).

As estruturas dos TMDs bidimensionais se assemelham à estrutura do grafeno, possuindo interações de van der Waals (vdW) entre camadas adjacentes. As forças de vdW nos TMDs embora sejam fracas, são suficientes para manter as camadas unidas e são essenciais na evolução de estrutura de bandas (4).

Um dos grandes fatores que impulsionaram as pesquisas sobre esses materiais foi a descoberta do *gap* direto na monocamada do MoS₂, fazendo com que os pesquisadores buscassem esse efeito em outros materiais da mesma classe (5,6).

Materiais que apresentam *gap* direto são de grande interesse para as áreas de nanoeletrônica e nano-optoeletrônica (7,8), por possuírem uma baixa corrente de vazamento e alta mobilidade de portadores de carga. Variando o número de camadas de um TMD, pode-se obter variações nos *gaps* do material, o que permite aplicações diversas em diferentes tecnologias.

Podem existir cerca de sessenta tipos de TMDs, considerando as possíveis combinações de átomos metálicos e calcogênios, a maioria deles (mais de 60%) apresentam a estrutura de camadas (17). Diferentes TMDs possuem diferentes propriedades físicas, que podem ser observadas na tabela 1.

Tabela 1 - Características eletrônicas de diferentes TMDs.

Grupo	M	X	Propriedades
4	Ti, Hf, Zr	S, Se, Te	Semicondutor
5	V, Nb, T	S, Se, Te	Metais/semi-metais Supercondutor
6	Mo, W	S, Se, Te	Sulfetos e selenetos são semicondutores Teluretos são semi-metálicos
7	Tc, Re	S, Se, Te	Semicondutor
10	Pd, Pt	S, Se, Te	Sulfetos e selenetos são semicondutores Teluretos são metálicos PdTe ₂ é supercondutor

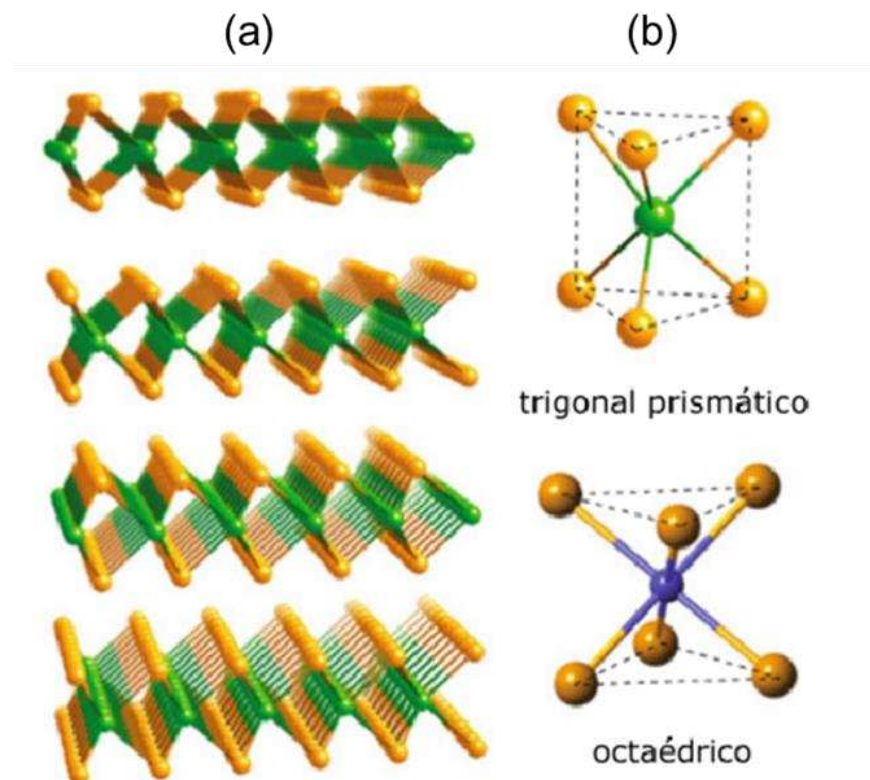
Fonte: Adaptada de (19).

A Tabela 1 contém os diferentes elementos que podem compor um TMD, de acordo com os grupos de metais de transição existentes da tabela periódica. Observa-se, pela Tabela, que diferentes elementos formam TMDs com características eletrônicas distintas.

2.1 ESTRUTURA DOS TMDs

Os TMDs apresentam a fórmula química MX_2 e essas ligações químicas se dão na forma $X - M - X$. Cada camada do material tem três átomos de espessura, então para uma camada de TMD tem-se um calcogeneto, ligado a um átomo de metal, ligado novamente a um calcogeneto. Dentro de uma camada as ligações atômicas são covalentes, enquanto as ligações entre camadas são por interações vdW. Essa estrutura tem formato trigonal como apresentado na Figura 2. As camadas de TMD são constituídas por três planos atômicos, com espessura de 6-7Å, com um plano hexagonal empacotado de átomos de metal entre dois planos de calcogênios (15).

Figura 2 – Em (a): Representação de uma camada estrutural de MX_2 . Em verde tem-se o átomo de metal de transição, em laranja o calcogênio. Em (b): Os tipos de coordenação, trigonal prismática e octaédrica.

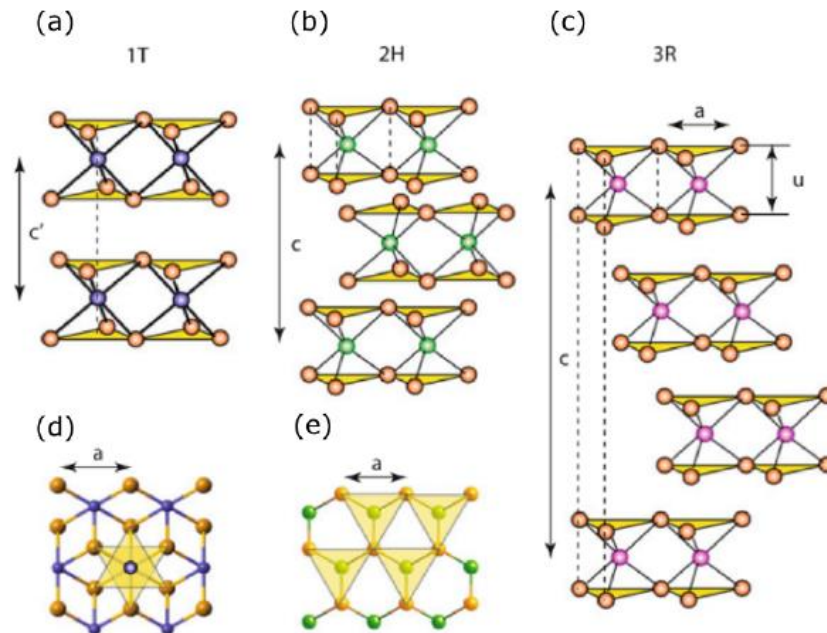


Fonte: Adaptada de (15).

Devido à estrutura em camadas que os TMDs apresentam, a maioria de suas propriedades é anisotrópica, ou seja, as propriedades físicas ao longo dos planos das camadas atômicas e as propriedades fora deles são substancialmente diferentes. A figura 2 mostra as duas coordenações locais possíveis para os metais de transição, trigonal prismática e octaédrica, isso se dá pela disposição dos átomos de TMD (16). Quando há o empilhamento de várias dessas tri-camadas atômicas unidas entre si por forças vdW, tem-se o material tridimensional.

As diferentes geometrias de ligação geram diferentes propriedades, na forma trigonal prismática o triângulo formado pelos calcogênios tem alinhamento direto com os átomos do plano inferior, ou seja, os átomos de dois planos adjacentes estão exatamente um acima do outro, como pode ser observado na Figura 3. Esse alinhamento já não é observado na geometria octaédrica (16). TMDs tridimensionais possuem majoritariamente três politipos: 1T, 2H e 3R. Os números representam o número de camadas da célula unitária e as letras informam a simetria, sendo T de trigonal, H de Hexagonal e R de Romboédrica (15). Na figura 4 observam-se os polimorfos em diferentes perspectivas. Essas variações na coordenação do metal podem levar a grandes diferenças nas propriedades dos TMDs bidimensionais. A forma 1T apresenta comportamento metálico, com orbitais d parcialmente preenchidos, as formas 2H e 3R comportam-se como semicondutores, com orbitais d plenamente preenchidos (67). O material *bulk* é construído a partir do empilhamento dessas monocamadas 1H (coordenação trigonal prismática) e 1T (coordenação octaédrica).

Figura 3 – Esquemas dos polítipos estruturais de TMDs. Em (d) e (e) são representadas as vistas superiores de 1T e 2H. Os triângulos amarelos marcam o posicionamento dos calcogênios em uma camada.



Fonte: Adaptada de (15).

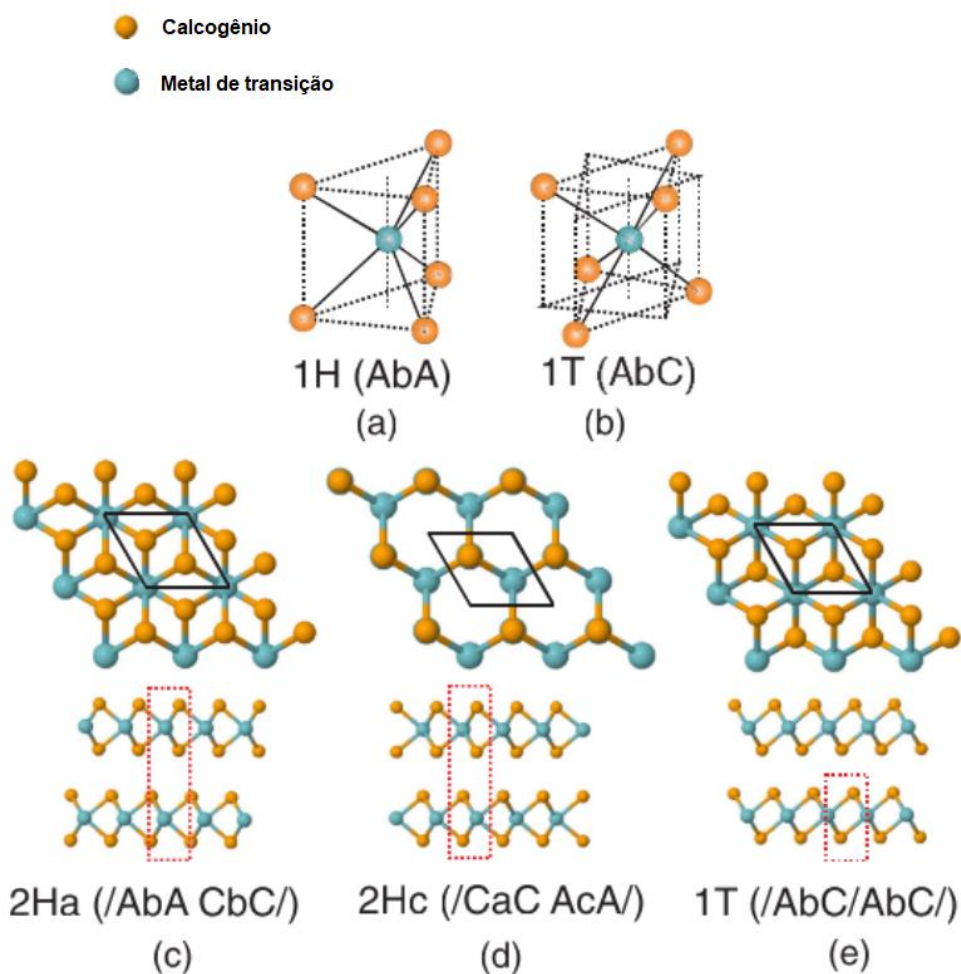
Para as monocamadas de TMDs (e também para os de poucas camadas) há apenas as fases trigonal prismática e octaédrica (15). Na simetria trigonal são necessárias duas camadas para formar a célula unitária do cristal. Na octaédrica é necessária somente uma camada.

Cada politipo tem uma monocamada (com três planos atômicos) que constitui a unidade básica de um material 2D. Sendo assim, o *bulk* é formado a partir do empilhamento dessas unidades de monocamada, nomeadas 1H (trigonal prismática ou coordenação AbA) e 1T (coordenação octaédrica ou AbC). Na figura 4 observam-se as células unitárias nos planos das monocamadas para as configurações: 2H_a, 2H_c e 1T. Em *bulks*, onde há simetria translacional fora do plano, as vistas laterais das células unitárias são marcadas em vermelho. A célula unitária primitiva dos polítipos 2H_a ou 2H_c compreende seis átomos: dois átomos de metal de transição e quatro calcogenetos na coordenação prismática trigonal ilustrada em 4 (a). O politipo 1T, mostrado em 4 (e), tem três átomos. Na coordenação octaédrica ilustrada em 4 (b), compreendendo dois calcogenetos e um átomo de metal de transição.

Um mesmo TMD pode apresentar polimorfos distintos, como o MoS_2 que, quando sintetizado, pode se cristalizar na fase 3R e na natureza é comumente encontrado na fase 2H. Há casos em que numa mesma amostra de TMD são encontrados diferentes polimorfos, o que pode ser útil em aplicações eletrônicas com uma junção 2H - 1T, por exemplo (20).

Figura 4 – Coordenação de átomos de metal de transição para politipos de TMDs.

Em (a) trigonais prismáticos, em (b) octaédricos. Em (c), (d) e (e) as vistas superiores e laterais das células unitárias primitivas dos *bulks* de TMDs. Os losangos pretos marcam a célula unitária na vista superior, e os retângulos vermelhos as marcam na vista lateral.



Fonte: Adaptada de (15).

2.2 PROPRIEDADES DOS TMDs

2.2.1 Propriedades eletrônicas

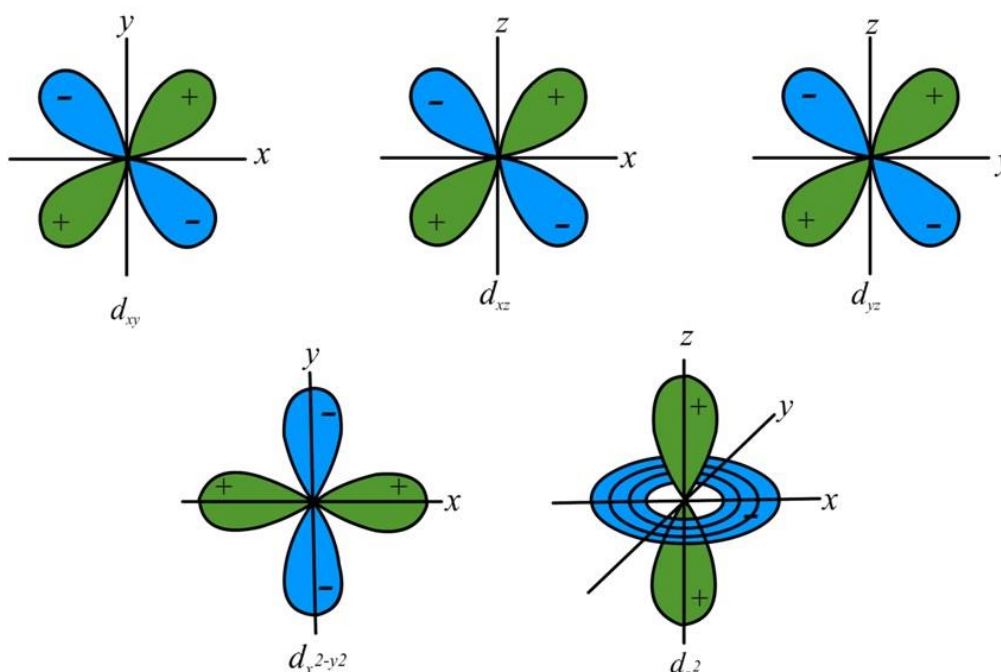
A distribuição eletrônica dos calcogênios apresenta na sua camada de valência uma configuração do tipo ns^2p^4 , sendo n o nível de energia do orbital atômico. Essa configuração pode ser reescrita como $n s^2p_x^1p_y^1p_z^2$, ou seja, existem dois orbitais p com elétrons desemparelhados e um orbital cheio. O par de elétrons desse orbital é chamado de par solitário (PS) e, em geral, não participa das ligações covalentes. É de se esperar que esses átomos realizem duas ligações covalentes em moléculas e demais estruturas e, nesse caso, os elétrons pertencentes aos PS das camadas s e p permanecem inertes. Porém os orbitais eletrônicos da camada de valência dos calcogênios podem se hibridizar permitindo um maior número de ligações. Essa hibridização pode ocorrer tanto com o orbital $n d$ vazio, como no caso do hexafluoreto de enxofre (SF_6) (onde ocorre uma hibridização do tipo sp^3d^2); quanto com o orbital $n s$, formando uma hibridização do tipo sp^3 , que ocorre nos TMDs. Nesse caso, cada calcogênio realiza três ligações e os elétrons de um PS delimitam a superfície das camadas, gerando as interações de van der Waals entre elas. Já a distribuição eletrônica dos metais de transição apresenta, geralmente, os últimos orbitais ocupados pertencentes à camada d com configuração do tipo $ns^2 (n - 1)d^x$, onde x varia de um até dez (21).

Nos TMDs são os orbitais d do átomo de metal que fazem parte das ligações químicas, ditando assim a estrutura cristalina do material de acordo com a geometria de ligação com os átomos de calcogênios e outras propriedades físicas (16).

A Figura 5 ilustra os orbitais d do átomo metálico que compõe os TMDs, são esses orbitais os responsáveis pelas ligações químicas. O metal de transição é determinante para a estrutura cristalina do material, devido à geometria de ligação com os átomos de calcogênios. Os orbitais d têm o número quântico secundário ou azimutal $l = 2$, o que significa que eles têm dois nós angulares e podem assumir cinco formas diferentes: d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ (22). Cada orbital d pode comportar até dois elétrons, com spins opostos. Os orbitais d são encontrados nos níveis de energia a partir do terceiro ($n = 3$). Na Figura 5, cada orbital d é representado por dois lobos de cores diferentes (azul e verde), que indicam as fases positiva e negativa da função de onda do elétron. Os lobos estão dispostos em torno dos eixos x , y e z , formando

ângulos de 90° ou 45° entre si, dependendo do orbital. Os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} são chamados de orbitais d puros, pois são simétricos em relação aos planos xy , xz e yz . O orbital d_{z^2} tem uma forma alongada ao longo do eixo z , com um anel ao redor do plano xy . O orbital $d_{x^2-y^2}$ tem quatro lobos dispostos nos quadrantes do plano xy , formando ângulos de 45° com os eixos x e y (22).

Figura 5 - Representação dos orbitais atômicos d .



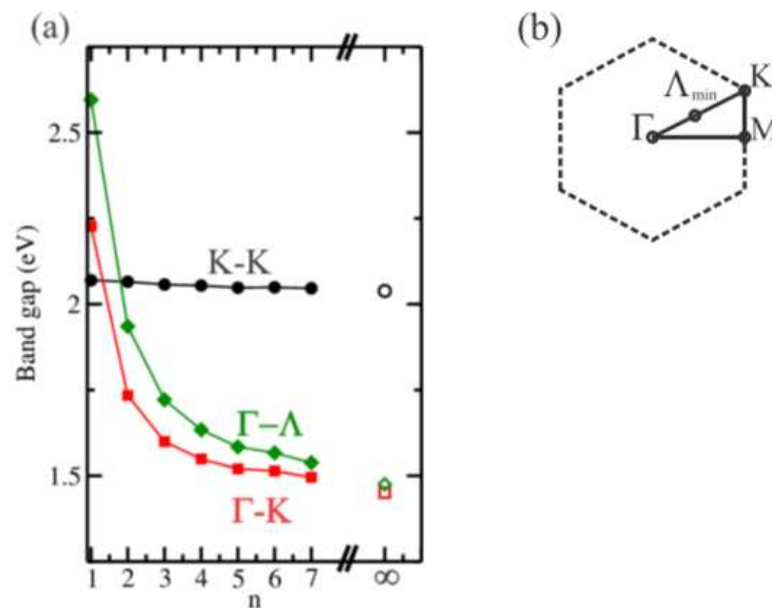
Fonte: Retirada de (22).

É possível obter através de cálculos teóricos, informações de elétrons em camadas específicas do material. Para MoS_2 , foi mostrado que a banda de valência e de condução são formadas pela hibridização dos orbitais d do metal e p dos calcogênios (17).

A estrutura de banda eletrônica dos TMDs apresenta similaridades: quando *bulk* são, em geral, semicondutores de *gap* indireto. O valor desse *gap* tende a aumentar com a diminuição do número de camadas e uma monocamada desses materiais apresenta *gap* direto (16). Na Figura 6 (a) o gráfico mostra a variação do *gap* em função do número de camadas de dissulfeto de molibdênio. A Figura 6 (b) mostra a primeira zona de Brillouin do MoS_2 , que trata-se de uma região no espaço

recíproco onde estão localizados os vetores de onda da rede cristalina. A primeira zona de Brillouin é definida como a célula unitária do espaço recíproco. Os pontos de alta simetria representados são os pontos K, Γ e M, que são pontos especiais na zona de Brillouin onde ocorrem mudanças na estrutura de bandas do material. O ponto K corresponde ao centro de uma das faces hexagonais da zona de Brillouin, o ponto Γ corresponde à origem do espaço recíproco e o ponto M corresponde ao centro de uma das arestas da zona de Brillouin. Esses pontos são importantes para caracterizar as propriedades ópticas e eletrônicas do MoS₂, pois neles ocorrem as transições entre as bandas de valência e de condução (16).

Figura 6 - (a) Mudança no valor do *gap* (eV) em função do número de camadas: em círculos pretos o *gap* entre ponto K, em quadrados vermelhos o *gap* entre ponto Γ e o ponto K e em losangos verdes o *gap* entre ponto Γ e ponto Λ . (b) Primeira zona de Brillouin com pontos de alta simetria representados, além do ponto Λ .

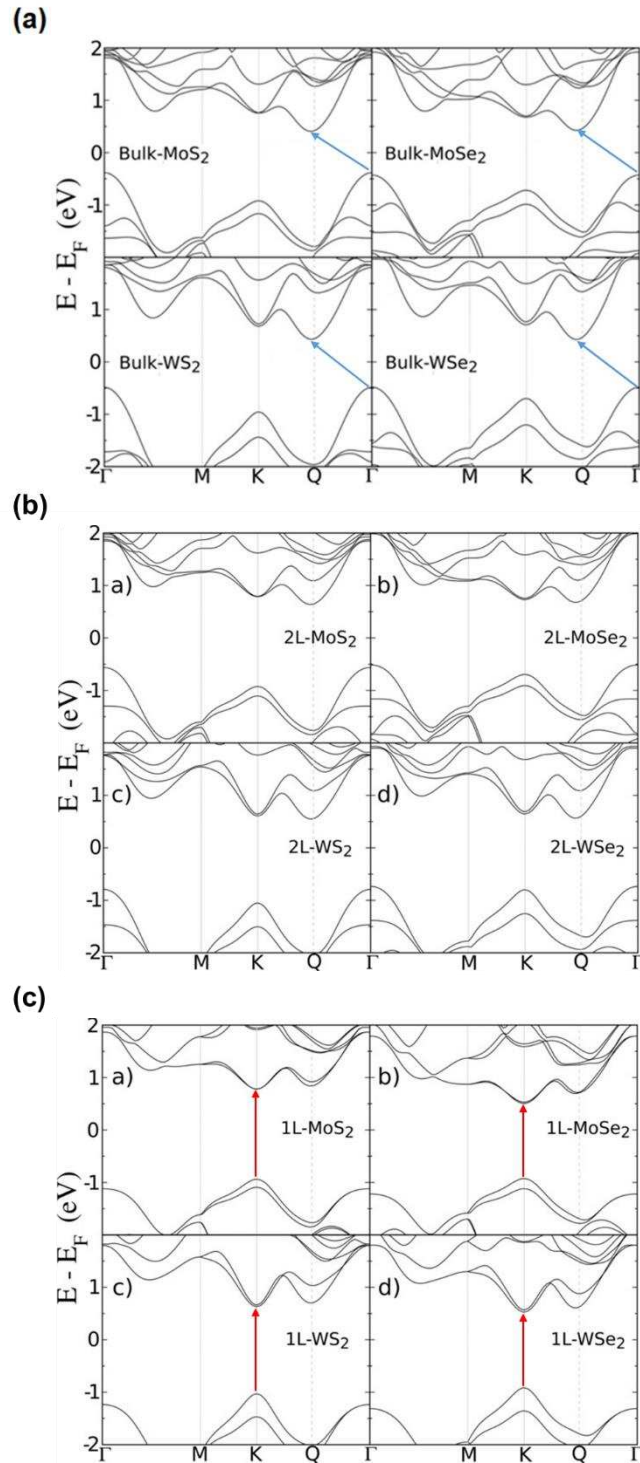


Fonte: Adaptado de (15) e (16).

A estrutura de bandas para MoS₂, MoSe₂, WS₂ e WSe₂ nas versões *bulk* e monocamada podem ser vistas na Figura 7. As diferenças na estrutura de banda com

a variação do número de camadas ocorre devido a um confinamento quântico que gera mudanças na hibridização dos orbitais (16).

Figura 7 - Estruturas de banda para (a) *bulk*, (b) bicamada (2L – *bi-layer*) e (c) monocamada (1L- *monolayer*) de MoS₂, MoSe₂, WS₂ e WSe₂. As setas indicam as transições de *gap* fundamental, direto (vermelho) ou indireto (azul).



Fonte: Adaptado de (38).

Essa alteração no *gap* do material com a quantidade de camadas afeta as possibilidades de aplicações tecnológicas. Normalmente é utilizado um semicondutor com *gap* direto em dispositivos optoeletrônicos, por conta deles apresentarem uma alta eficiência na formação de pares elétron-buraco ou na sua recombinação (23) e posterior emissão radiativa. Dessa forma, dispositivos que usam destes materiais mostram coeficientes de absorção maiores que, por exemplo, aqueles que utilizam semicondutor com *gap* indireto sob fotoexcitação (24). Isso pode ser um problema para TMDs com duas ou mais camadas, mas foi mostrado que esses nanomateriais podem apresentar *gap* direto quando aplicada tensão mecânica neles (25). Essas mudanças nas propriedades e nos valores do *gap* dos TMDs possibilitaram a utilização deles em FETs com alta mobilidade de cargas (26), dispositivos com FETs usando MoS₂ na sua fabricação possibilitaram o uso em circuitos com alta performance (27). Alta mobilidade é importante tanto na eletrônica quanto em outras áreas como dispositivos de rádio-frequência.

Já foi observado experimentalmente que o aumento no *gap* e sua conversão de indireto para direto altera a posição do pico de fotoluminescência para energias mais altas. Além disso, também há um grande aumento na intensidade da fotoluminescência (28,29).

Quando o *gap* de energia de um material semicondutor é aumentado e sua conversão ocorre de indireta para direta, isso significa que a diferença de energia entre os estados fundamental e excitado diminui e os elétrons podem realizar transições mais facilmente (16). Esse aumento no *gap* e a conversão de indireto para direto têm duas consequências principais nas propriedades de fotoluminescência do material. A primeira consequência é a alteração na frequência da fotoluminescência para energias mais altas. A fotoluminescência é a emissão de luz por um material após a absorção de energia, e a posição do pico de fotoluminescência está relacionada à energia dos fótons emitidos. Quando o *gap* de energia aumenta, a energia dos fótons emitidos também aumenta, resultando em um deslocamento do pico de fotoluminescência. A segunda consequência é o grande aumento na intensidade da fotoluminescência. Com o aumento do *gap* de energia e a conversão de indireto para direto, os elétrons podem realizar transições mais eficientemente entre os estados fundamental e excitado (28,29). Isso leva a uma maior probabilidade de emissão de fótons e, portanto, a um aumento na intensidade da fotoluminescência (15).

Essas observações experimentais são importantes porque fornecem informações sobre as propriedades ópticas dos materiais semicondutores e como elas podem ser modificadas. Essas alterações podem ter aplicações em dispositivos optoeletrônicos, como lasers, fotodetectores e células solares, nos quais a eficiência da conversão de energia luminosa em eletricidade é um fator crucial (26,27).

2.2.2 Propriedades ópticas

A fotoluminescência é um processo no qual um átomo ou molécula absorve um fóton proveniente de alguma radiação incidente no espectro da luz visível, como um laser. Com isso, os elétrons do material vão do seu estado fundamental para algum estado excitado de maior energia. Após retornar ao seu estado energético normal, o elétron emite um fóton durante esse processo de decaimento (16).

Um éxciton é uma entidade quase-partícula que surge da interação entre um elétron e um buraco em um material semicondutor. Quando um elétron na BV é excitado para a BC, deixa para trás um "buraco" na BV. O elétron excitado e o buraco resultante têm cargas opostas e, portanto, são atraídos um pelo outro por uma interação coulombiana. O éxciton é uma espécie de par elétron-buraco ligado, onde a energia do elétron excitado é transferida para o buraco. Esse par eletricamente neutro pode se mover pelo material, carregando energia e contribuindo para várias propriedades óticas e eletrônicas (28).

É importante destacar a distinção entre *gap* eletrônico e *gap* ótico. O termo "*bandgap*" geralmente se refere à diferença de energia entre o nível mais alto da banda de valência (BV) e o nível mais baixo da banda de condução (BC). Essa diferença pode ser determinada tanto por medidas elétricas quanto óticas (15). Os *gaps* determinados a partir dos dois tipos de medições são geralmente diferentes por causa do efeito excitônico. O *gap*, quando determinado por meio de medições elétricas, é definido como a soma das energias necessárias para separar um elétron de um buraco no sistema e permitir que essas partículas se movam através do sistema como uma corrente elétrica. Por outro lado, em medições óticas, a absorção de um fóton resulta na criação simultânea de um elétron na banda de valência e um buraco na banda de condução. Essas partículas podem se combinar por meio da interação coulombiana para formar um éxciton (15). Isso implica que, em medições óticas, o *gap*

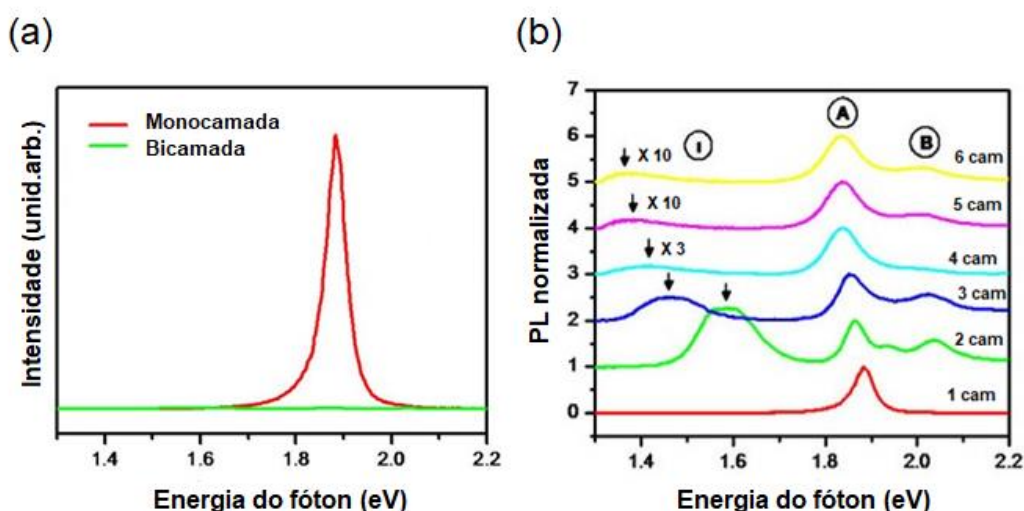
corresponde à energia necessária para gerar um éxciton (conhecido como *gap* ótico). A diferença entre os *gaps* eletrônico e ótico representa a energia de ligação do éxciton.

Enquanto nos semicondutores convencionais, como o GaAs, a energia de ligação do éxciton é tipicamente da ordem de 10 meV, nos TMDs essa energia de ligação é de uma ordem de grandeza maior, tornando-a importante na caracterização desses materiais (30).

A transição na natureza do *gap* pode ser comprovada por meio de técnicas espectroscópicas, como a fotoluminescência (PL, sigla em inglês para *photoluminescence*) (31).

A Figura 8 apresenta os espectros de PL de MoS₂ para amostras com diferentes números de camadas. Nela observa-se a diferença de intensidade da PL, sendo a monocamada muito mais intensa que a bicamada.

Figura 8 – PL de MoS₂ para monocamada e bicamada (a). PL normalizada de MoS₂ de 1 a 6 camadas (b). Com os éxcitons indicados em A, B e I.

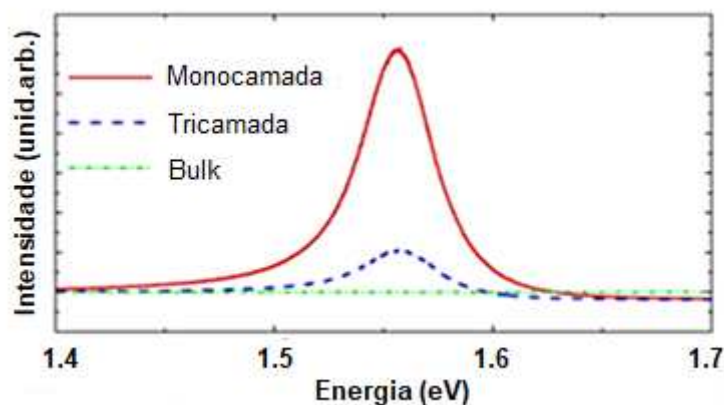


Fonte: Adaptado de (28).

Ainda na Figura 8 (b) os picos A, B e I para o MoS₂. Eles correspondem aos éxcitons do material. O pico I corresponde ao *gap* indireto e sua energia varia de acordo com a quantidade de camadas.

Na Figura 9 pode ser visto o espectro de PL para o MoSe₂, e nele observam-se os efeitos já discutidos com bastante clareza.

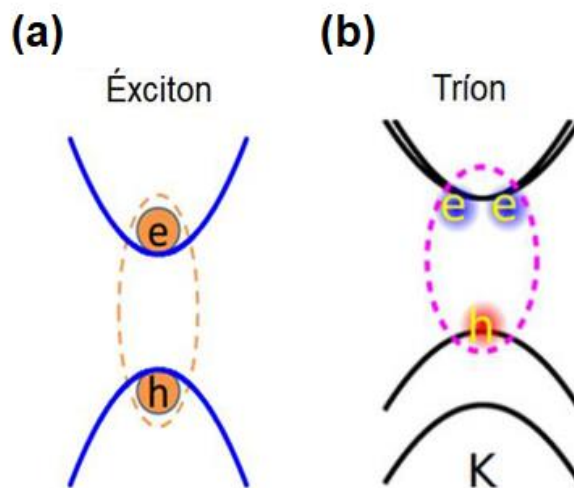
Figura 9 - Espectro de fotoluminescência de MoSe₂ de amostra monocamada, com três camadas e *bulk*. A mudança na natureza do gap leva a mudanças na intensidade do sinal já com duas camadas.



Fonte: Adaptado de (32).

Além dos éxcitons mais simples (pares elétron-buraco), outros estados são possíveis de ocorrer nos TMDs. Entre esses estados, existem os tríons, um tipo de éxciton, que são estados ligados formados pela interação de três partículas e podem ter carga negativa ou positiva (33,34). Essas partículas são os elétrons e os buracos que se formam durante a excitação desses semicondutores. Assim, os tríons são vistos como éxcitons carregados. Quando há um elétron a mais, tem-se um tríon negativo, e quando há um excesso de buraco, tem-se um tríon positivo (35). Na literatura, existem estudos que demonstram a existência de tríons em diferentes TMDs, como MoS₂, MoSe₂ e WS₂. A investigação desses tríons possibilita sua aplicação em optoeletrônica, incluindo o uso em LEDs, bem como em circuitos eletrônicos (36,37). A figura 10 apresenta um esquema de um éxciton e de um tríon.

Figura 10 – Esquemas de um éxciton (a) e de um tríon (b), onde “e” representa um elétron e “h” um buraco (do inglês *hole*).



Fonte: Adaptado de (16).

2.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica amplamente empregada na análise da estrutura de sólidos e moléculas, fornecendo informações valiosas sobre suas propriedades vibracionais (59).

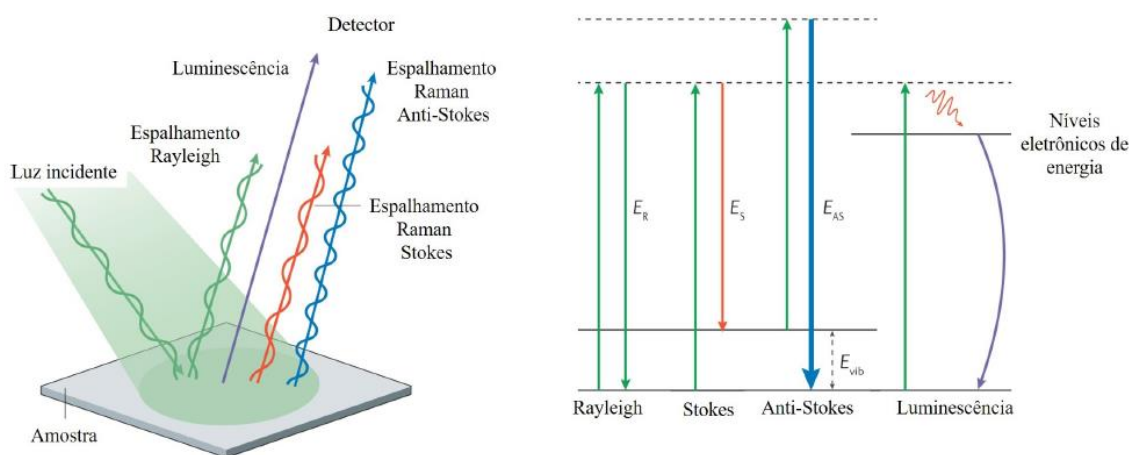
Quando a radiação eletromagnética interage com um meio, uma parte significativa é absorvida ou transmitida, enquanto uma pequena fração é espalhada em várias direções. Esse espalhamento pode ocorrer de duas formas: espalhamento elástico, conhecido como espalhamento Rayleigh, no qual a radiação espalhada tem a mesma energia (portanto, a mesma frequência) da radiação incidente; ou espalhamento inelástico, no qual a radiação espalhada possui frequência diferente. O espalhamento inelástico, associado às vibrações moleculares ou fônons num cristal, é denominado efeito Raman. Dessa forma, o efeito Raman refere-se ao espalhamento inelástico da radiação eletromagnética devido às vibrações dos átomos, sendo causado por fatores como vibrações atômicas no meio ou flutuações na densidade de carga em semicondutores (16,59). Um espectro Raman de um material mostra um gráfico da intensidade da luz espalhada em função da diferença entre a frequência da

radiação incidente pela espalhada. Essa diferença é o deslocamento Raman, que comumente é dado em número de onda (cm^{-1}) (42).

O processo de espalhamento Raman envolve a criação ou aniquilação de fônons, que são os quanta associados às vibrações dos átomos de um material. Quando ocorre a criação de um fônon durante a interação da radiação com o material, o processo é chamado de Stokes do espalhamento Raman. Por outro lado, quando ocorre a aniquilação de um fônon, o processo é denominado anti-Stokes. Dessa forma, o espalhamento Raman pode resultar tanto na absorção de energia (processo Stokes) quanto na liberação de energia (processo anti-Stokes) por meio das interações com os fônons do material (16).

A Figura 11 ilustra os esquemas de transições quânticas para os diferentes tipos de espalhamentos. Embora tanto a espectroscopia Raman quanto a fotoluminescência sejam técnicas baseadas na interação da radiação com a matéria, elas se concentram em aspectos diferentes. Na espectroscopia Raman, o interesse reside no estudo dos modos de vibração (fônons) do material, enquanto na fotoluminescência, o foco está na emissão de radiação pelo material.

Figura 11 – Esquemas de interação da luz com a matéria. No diagrama de transições quânticas, as setas em verde representam a luz incidente. E_R é a energia do fóton espalhado de Rayleigh, E_S é energia espalhada Stokes, E_{AS} é a energia espalhada anti-Stokes, e E_{vib} representa a energia de transição vibracional molecular (ou cristalina).



Fonte: Retirado de (42).

A espectroscopia Raman emergiu como a técnica principal para caracterizar uma variedade de materiais estruturados em camadas atômicas, como TMDs (Materiais Bidimensionais de Transição), grafeno, hBN (nitreto de boro hexagonal), entre outros. Uma das razões por trás disso se dá pelo fato de ser uma técnica não destrutiva e que não requer preparação de amostra.

Os modos normais de vibração de um cristal são classificados por meio de representações de grupo de ponto, que são determinadas pelo grupo de simetria ao qual o material pertence. Nos TMDs, a simetria varia de acordo com o empilhamento, estrutura e número de camadas, o que resulta em uma alteração na representação do grupo de ponto (61).

Para TMDs multicamadas com simetria 2H existem 18 modos vibracionais no centro da ZB (15,31,42):

$$\Gamma_{2H} = A_{1g} + 2A_{2u} + 2B_{2g} + B_{1u} + E_{1g} + 2E_{1u} + 2E_{2g} + 2\nu E_{2u}$$

Esses modos vibracionais estão representados na Figura 12. As frequências Raman desses modos são mostradas na Tabela 2 para MoS₂ e MoSe₂. Desses modos, apenas três são ativos em Raman: A_{1g}, E_{1g} e E_{2g} (31). Os TMDs que possuem simetria 1T apresentam nove modos vibracionais. No ponto Γ , essas vibrações são escritas como (31):

$$\Gamma_{1T} = A_{1g} + 2A_{2u} + E_g + 2E_u$$

Figura 12 - Representação dos modos vibracionais Raman ativos para TMDs com simetrias 2H e 1T.

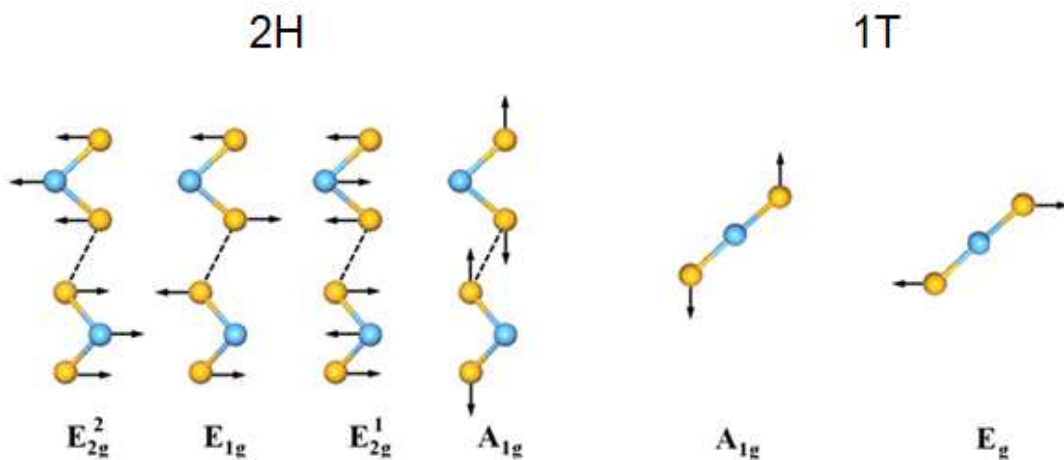


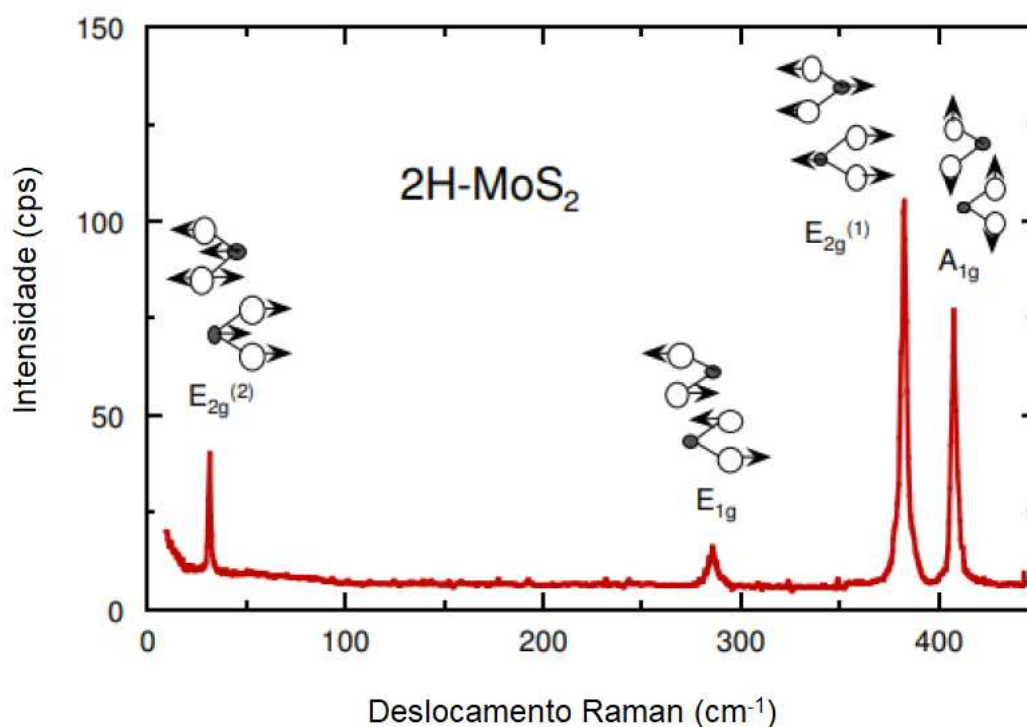
Tabela 2 – Frequências dos modos Raman ativos 2H para MoS₂ e MoSe₂.

Modo Vibracional	MoS ₂ (cm ⁻¹)	MoSe ₂ (cm ⁻¹)
A _{1g}	~409	~243
E _{2g} ²	~383	~283
E _{1g}	~287	~169
E _{2g} ¹	~34	~27

Fonte: Adaptado de (17).

Dessa forma, um espectro padrão de 2H-TMDs apresenta quatro picos de primeira ordem (logo, vibrações próximas ao centro da primeira zona de Brillouin) e pode ser visto na Figura 13, que mostra qual o modo de vibração associado para uma amostra de MoS₂.

Figura 13 - Espectro Raman de amostra de MoS₂ tridimensional com a representação do modo vibracional de cada pico de primeira ordem.



Fonte: Adaptado de (16).

Para os TMDs com poucas camadas, os quais possuem simetrias distintas do estado *bulk*, os picos Raman são designados com uma nomenclatura diferente. Especificamente, para monocamadas (1L), as vibrações no ponto Γ são decompostas usando as representações do grupo de ponto D_{3h} . Sendo que somente os modos A'_1 , E'' e E' são ativos em Raman.

$$\Gamma_{1L} = 2A''_2 + A'_1 + 2E' + E''$$

Para bicamadas (2L) tem-se a seguinte representação do grupo de ponto D_{3d} :

$$\Gamma_{2L} = 3A_{1g} + 2A_{2u} + 3E_g + 3E_u$$

Os modos Raman ativos na configuração que usamos (*backscattering*) são A_{1g} e E_g .

Apesar de receberem diferentes nomenclaturas, os modos Raman ativos tanto na versão *bulk* quanto nas versões com poucas camadas são basicamente devidos às mesmas vibrações (16). Por exemplo, os modos A_{1g} e A'_1 representam vibrações que ocorrem fora do plano dos átomos, enquanto os modos E_{2g} , E_g e E' representam vibrações que ocorrem no plano dos átomos que compõem o material.

Como resultado, o espectro típico de TMDs com poucas camadas, fora da ressonância, é bastante similar ao do material em estado *bulk*. A diferença está na posição dos picos de primeira ordem, como E_{2g} e A_{1g} no estado *bulk*, que são designados como A'_1 e E' quando o número de camadas é ímpar, e A_{1g} e E_g quando o número de camadas é par. Esses picos sofrem alterações em suas posições com variações no número de camadas. Esperaríamos que ambos os picos se deslocassem para energias de fônons menores à medida que o número de camadas aumentasse, devido à supressão das vibrações atômicas pelas interações de van der Waals entre os planos de calcogênio. No entanto, a realidade não é essa. Enquanto o pico A_{1g} (A'_1) segue esse comportamento, o pico E_{2g} (E'/E_g) tem sua posição deslocada para o lado contrário (maiores energias) (39,58,60). Devido ao comportamento não usual dos picos no espectro Raman, é possível utilizar essa técnica para determinar o número de camadas do material. No entanto, quando os materiais estão em escala nanométrica, eles podem ser influenciados pelo ambiente, incluindo interações com o substrato, umidade local e potência do laser durante a medição, entre outros fatores. Esses aspectos podem alterar as posições dos picos Raman. Portanto, embora o espectro Raman forneça uma estimativa razoável da variação do número de camadas,

é necessário utilizar outras técnicas para uma determinação mais precisa dessa característica (58).

3. SÍNTESE DE TMDs

A estrutura dos materiais dos TMDs está diretamente associada às suas propriedades, podendo ser influenciada pela variação na espessura, morfologia, presença de defeitos, tamanho do cristal e outros fatores (39). Dada essa relação, a produção dos TMDs e como ela é feita determina as propriedades físicas do material. Quando produzidos em alta qualidade com ausência de defeitos, faz com que aumente a mobilidade dos portadores de carga, resultado de interesse para a fabricação de dispositivos optoeletrônicos (40). No entanto, estruturas com defeitos também possuem aplicação, já que os defeitos da estrutura cristalina também geram mudanças nas propriedades físicas. Estruturas com quantidade de defeitos controlados do tipo zero dimensionais são de interesse para a informação quântica, pois a concentração de defeitos pode alterar a razão da intensidade da emissão dos éxcitons dos TMDs (41).

Atualmente existem dois métodos de síntese para a fabricação dos TMDs, o *top-down* (de cima para baixo) e o *bottom-up* (de baixo para cima). No processo *top-down* o ponto de partida é de um material com grande número de camadas (*bulk*) e são retiradas um número de camadas até obter-se a quantidade desejada. Isso pode ser feito através da esfoliação mecânica do material, já que os TMDs têm uma estrutura laminar que se mantém ligadas por uma interação fraca (vdW) (42). A técnica de esfoliação costuma ser feita de forma manual com uso de uma fita adesiva apropriada. A fita não só descama o material como o transfere para outra superfície e dependendo da forma com a qual a esfoliação é realizada, é possível obter substratos com monocamadas ou poucas camadas de TMD. Embora a técnica de esfoliação mecânica seja amplamente utilizada, a mesma não é viável para produção em larga escala (17). Já o processo *bottom-up* consiste em realizar o crescimento gradativo do material desejado sob um substrato, ou seja, é feita a cobertura do substrato com as camadas de TMDs pouco a pouco. Um exemplo de *bottom-up* é o método CVD (*Chemical vapor deposition* – Deposição química a vapor), método que viabiliza a produção em larga escala de TMDs, com a possibilidade de se obter material que cubra áreas maiores. Para a realização desse trabalho, foi utilizado o método CVD

para a síntese de MoS_2 e MoSe_2 , com o objetivo de entender os parâmetros de síntese para obtenção de filmes contínuos de TMDs para aplicação em dispositivos eletrônicos.

Na seção a respeito de métodos experimentais, mais detalhes sobre a síntese CVD serão apresentados.

3.1 MÉTODO DE DEPOSIÇÃO QUÍMICA A VAPOR

Os TMDs têm se destacado como um campo de estudo devido aos benefícios de suas propriedades eletrônicas e optoeletrônicas. Até o momento, um dos principais desafios na pesquisa desses materiais tem sido a síntese, que precisa ser feita em larga escala e de forma controlada (15). O método CVD é de suma importância para a produção de materiais bidimensionais como o grafeno, nanotubos de carbono, TMDs e suas heteroestruturas (42). Como já foi discutido anteriormente, as propriedades físicas de um TMD são diretamente influenciadas pelas suas características estruturais. Por conta disso, a síntese de um TMD precisa ser assertiva, para que possam ser produzidos diferentes TMDs com propriedades distintas para as diversas aplicações tecnológicas. Através do CVD é possível tanto o crescimento de amostras com características físicas específicas, como a produção em larga escala, com o controle de tamanho e alta qualidade (16).

O processo de crescimento de um TMD por deposição química a vapor consiste na ruptura de moléculas precursoras, que se apresentam na fase vapor, em um ambiente com condições controladas em altas temperaturas (na maioria das vezes acima de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$) (16). Ocorrem interações das moléculas nesse meio, gerando a deposição do material alvo em um substrato adequado. O crescimento é influenciado por alguns parâmetros fundamentais, como o tipo de precursor, temperatura, pressão, fluxo de gás, mecanismos de nucleação e substrato (42). O método apresenta uma grande quantidade de vantagens, o que o faz ser amplamente utilizado pela comunidade científica. Algumas dessas vantagens são: custo relativamente baixo, boa qualidade em revestimentos de superfícies 2D e 3D, boa taxa de deposição, montagem experimental relativamente simples e boa parte das deposições não exigem alto vácuo para serem feitas. Em contrapartida, são poucas as desvantagens, que são: altas temperaturas, dependendo dos reagentes utilizados pode haver toxicidade, dificuldade para elaboração de modelos teóricos para o processo de

crescimento, devido aos reagentes se apresentarem no estado gasoso em altas temperaturas (um sistema com muitos graus de liberdade e bem caótico) (15).

Para melhor elaboração do processo de crescimento, o mesmo pode ser dividido em etapas, que serão descritas a seguir no texto:

1ª Etapa: Ocorre a fusão e evaporação dos reagentes escolhidos, que atuam como precursores. Para isso são utilizados fornos capazes de atingir altas temperaturas com boa taxa de controle;

2ª Etapa: Através da passagem de um gás inerte, são transportados os reagentes em direção à zona de reação;

3ª Etapa: Os gases produzidos pela evaporação dos reagentes se espalham pela zona de reação, formando substâncias reativas intermediárias e subprodutos gasosos;

4ª Etapa: Contato dos gases produzidos com o substrato aquecido;

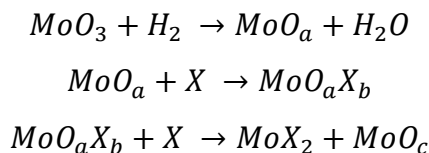
5ª Etapa: O material é depositado na superfície do substrato, que gera o surgimento de sítios ou ilhas de átomos após a nucleação;

6ª Etapa: Pode ocorrer a formação de materiais como monocristais, policristais isolados ou como filmes que cobrem todo o substrato ou boa parte dele, isso quando os subprodutos gasosos da reação são removidos da zona de reação da superfície.

A pureza dos precursores é importante para evitar contaminantes e reações indesejadas na síntese de materiais bidimensionais, e o tipo de precursor depende do material específico a ser sintetizado (42). Sínteses de grafeno, por exemplo, normalmente fazem o uso de CH_4 . Essa escolha é conveniente pois facilita o controle de fluxo de gás, que é determinante para a morfologia das amostras. Quando o objeto de interesse são os TMDs, precursores sólidos costumam ser utilizados. Para esse trabalho o metal de transição utilizado foi o molibdênio, servindo como fonte o MoO_3 . Enquanto enxofre (S) e selênio (Se) em pó foram utilizados como fontes de calcogeneto. A evaporação desses reagentes gera os subprodutos na zona de reação que reagem com os vapores de S ou Se para formarem os TMDs (MoS_2 ou MoSe_2) no substrato de silício coberto com óxido de silício (Si/SiO_2). Outros gases também são introduzidos na atmosfera de síntese para auxiliar no processo de redução do óxido. Nas sínteses de MoX_2 ($\text{X} = \text{S}$ ou Se) os gases presentes são o Argônio (Ar) e o hidrogênio (H_2), sendo o Ar o gás inerte e o H_2 um agente redutor (3).

Na produção de MoX_2 as reações químicas que ocorrem durante a síntese são demonstradas abaixo. Essas reações ocorrem buscando uma

sulfurização/selenização completa do MoO_3 . Também podem ocorrer outras reações, formando outros tipos de óxidos de Mo e outros óxidos sulfonados/selenizados, respectivamente MoO_{3-x} e $\text{MoO}_{3-a}\text{X}_b$, onde “a” pode assumir os valores: 0,1,2 e 3; e “b” pode assumir os valores: 0,1 e 2 (43).



A técnica apresenta desafios devido à sensibilidade do crescimento, onde pequenas alterações nas condições podem impactar o resultado da síntese. Existem várias condições interconectadas, como o tempo de crescimento, que influencia o tamanho e a densidade dos cristais formados no substrato (44). Quanto maior o tempo, maior a deposição (tamanho e cobertura dos cristais depositados no substrato). O tratamento, qualidade e limpeza do substrato podem influenciar na quantidade de sítios de nucleação dos cristais. Caso se queira monocristais maiores, é necessário controlar a quantidade desses sítios (15). Por conta disso a definição dos parâmetros de síntese CVD é fundamental para a produção de TMDs, visto que cada parâmetro afeta uma futura propriedade eletrônica do material desejado. Pequenas alterações nos parâmetros do ambiente da síntese têm impacto direto na estequiometria das reações químicas do processo. A temperatura e a concentração dos precursores na atmosfera do sistema são cruciais na obtenção dos TMDs desejados. A temperatura é a responsável pela evaporação do enxofre e selênio, assim como no MoO_3 , é um parâmetro que pode afetar a reação química dos reagentes e a taxa de deposição dos produtos formados no substrato (16,42,45). Pequenas variações na temperatura escolhida para o crescimento no sistema podem gerar mudanças relevantes nos resultados finais. E como as espécies intermediárias (como MO_aX_b e MoO_z) geradas no processo de síntese são estáveis, mudanças na pressão parcial dos gases de calcogênios podem favorecer a formação destas espécies.

O substrato é a superfície onde o material é depositado no processo de CVD, e o material de que ele é feito também é relevante para o resultado das sínteses. Substratos catalíticos de níquel e cobre são frequentemente empregados para auxiliar no crescimento de monocamadas de grafeno devido às suas solubilidades distintas

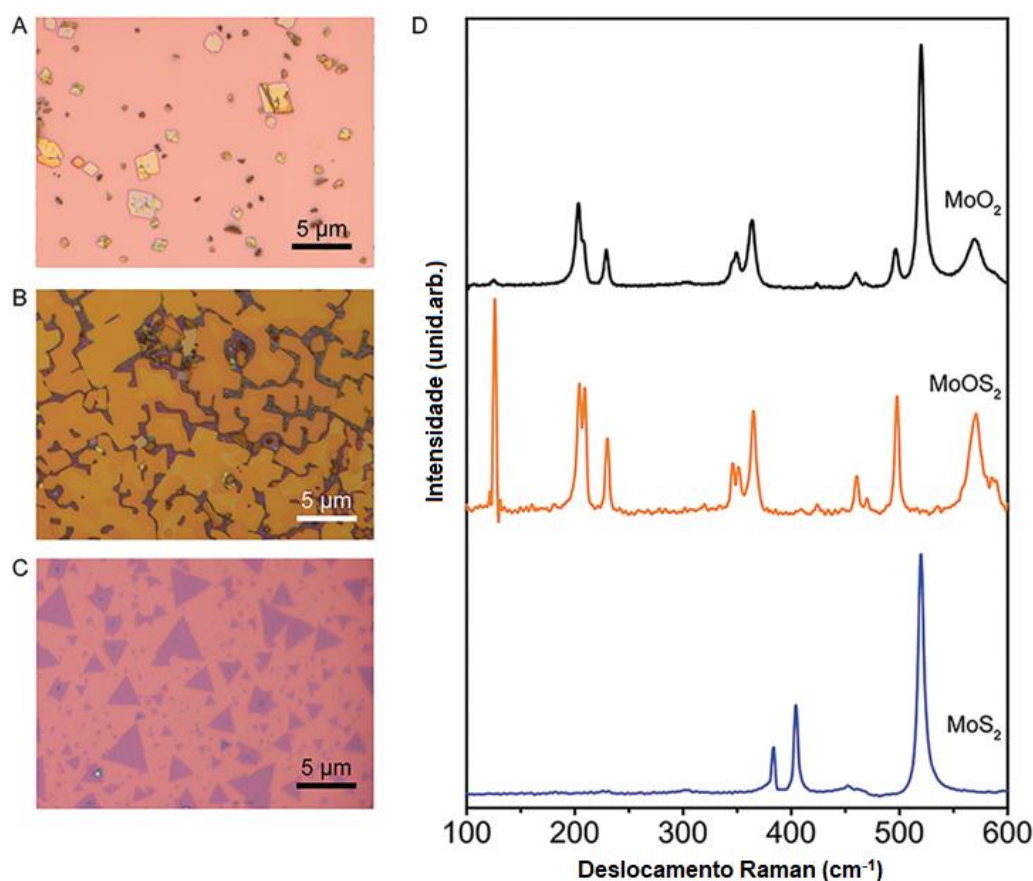
com o carbono. Por outro lado, substratos inertes como mica e poliamida são utilizados para o crescimento de TMDs (46,47). Na fabricação de dispositivos eletrônicos, é comum a escolha de Si/SiO₂ como substrato.

A pressão da atmosfera de síntese no CVD também é um parâmetro que afeta o comportamento do fluxo de gás quanto a evaporação dos precursores. Em pressões baixas, o fluxo e a velocidade aumentam, enquanto a concentração do precursor diminui. Isso resulta em uma reação mais controlável, facilitando o crescimento de filmes contínuos de TMDs devido à baixa concentração e alta velocidade de massa do precursor (48).

No crescimento de materiais bidimensionais, os fluxos de gás transportador e redutor desempenham um papel crucial no controle da densidade de nucleação. Além de transportarem os precursores para o local de deposição, esses gases também auxiliam na redução dos óxidos de metais de transição em subprodutos, que reagem com o vapor de calcogeneto para formar os TMDs (42).

A Figura 14 apresenta as mudanças na amostra de acordo com a variação da quantidade de vapor de enxofre durante a síntese. A variação foi feita através da mudança na proporção entre as quantidades de enxofre e molibdênio (S:Mo). Quando há escassez de calcogênio na zona de reação, a produção de óxidos de molibdênio é predominante no substrato, estes óxidos apresentam pequenas formas poligonais, como pode ser visto na Figura 14 (a). Por outro lado, quando há mais enxofre surgem cristais maiores e alaranjados, representados na Figura 14 (b). E no excesso de S durante a síntese, o resultado é que pode ser visto em 14 (c), cristais triangulares de MoS₂. Ainda na Figura 14, são apresentados os espectros Raman de cada uma dessas amostras, que deixa ainda mais claro as consequências das mudanças de proporção dos reagentes na síntese. O substrato utilizado para a síntese de todas as amostras neste trabalho foi óxido de silício.

Figura 14 – (a), (b) e (c) são imagens de microscopia ótica dos materiais produzidos com a variação da quantidade molar dos reagentes (S:Mo). Em (a): S:Mo é de 3:1. Em (b): de 7:1. Em (c): 200:1. Em (d) tem-se o espectro Raman com laser de 532 nm de cada uma das amostras.



Fonte: Adaptado de (43).

Além da interconexão dos parâmetros de síntese, há também a variação na montagem experimental para cada sistema CVD. Por exemplo, o uso de fornos separados para cada precursor permite um controle mais preciso da pressão parcial de cada um deles, já que as temperaturas das diferentes regiões são controladas separadamente.

A utilização de reagentes sólidos torna mais difícil o controle das taxas de sublimação e difusão. Porém, já existem alguns estudos que indicam que sais podem reagir com os precursores de óxidos metálicos para gerar produtos intermediários que diminuem os pontos de fusão desses reagentes, facilitando assim a sublimação do metal e acelerando o processo de nucleação (42,49,50,51). A Figura 15 apresenta os

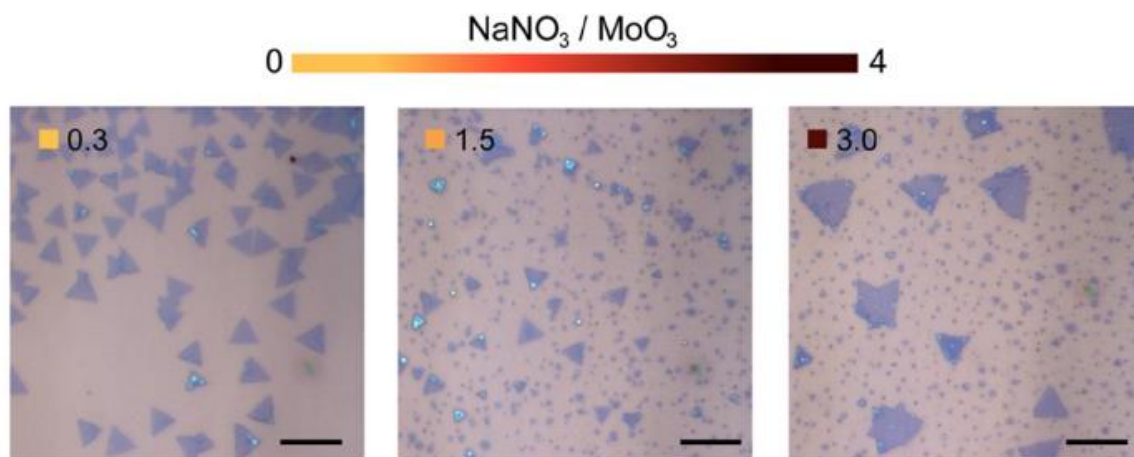
diferentes resultados obtidos através da variação de concentração de NaNO_3 em uma síntese de MoS_2 .

Durante o processo de síntese por CVD, os sais podem ser utilizados como precursores para a formação dos TMDs. Esses sais geralmente contêm os elementos metálicos de transição e os calcogênios necessários para a formação dos TMDs desejados. Os sais são escolhidos de forma a serem facilmente volatilizados a temperaturas adequadas para a deposição química de vapor (55).

Uma vez que os sais são volatilizados, eles são transportados para uma superfície de crescimento, onde ocorre a decomposição térmica dos sais. Esse processo libera os elementos metálicos de transição e os calcogênios, que se reorganizam e se condensam para formar as camadas atômicas dos TMDs (56). Além disso, os sais também podem ser utilizados como agentes de dopagem durante a síntese dos TMDs. A adição controlada de certos íons dopantes aos sais permite a introdução de impurezas controladas nas camadas dos TMDs, modificando assim suas propriedades eletrônicas e ópticas (55,56).

Portanto, os sais desempenham um papel fundamental na síntese de TMDs por CVD, fornecendo os precursores químicos necessários para a formação dos materiais desejados e permitindo a dopagem controlada para ajustar suas propriedades.

Figura 15 - Imagens de microscopia óptica de cristais de MoS_2 obtidas variando a razão entre NaNO_3 e MoO_3 no precursor. Todas as imagens possuem escalas de 10 μm .



Fonte: Retirado de (42)

3.2 - PAPEL DOS SAIS NA SÍNTESE

A síntese de materiais bidimensionais, como o dissulfeto de molibdênio (MoS_2) e o disseleneto de molibdênio (MoSe_2), utilizando o método CVD, é uma abordagem eficaz para obter camadas finas desses materiais com propriedades específicas. A adição de sais desempenha um papel crucial nesse processo, influenciando a morfologia, a espessura e as propriedades do material resultante (56).

O método CVD envolve a decomposição química de precursores gasosos na superfície de um substrato, levando à deposição controlada do material desejado. A adição de sais durante o processo CVD desempenha vários papéis:

- **Controle da Estequiometria:** A quantidade e a proporção dos sais adicionados podem ser ajustadas para controlar a estequiometria do material produzido. Isso é crucial para garantir que a composição química da camada depositada seja a desejada.
- **Influência na Morfologia e Espessura:** A adição de sais pode afetar a morfologia e a espessura das camadas depositadas. Parâmetros como temperatura, pressão e taxa de fluxo dos precursores podem ser ajustados por meio da presença ou ausência de determinados sais.
- **Melhoria da Qualidade Cristalina:** A adição de sais pode contribuir para a melhoria da qualidade cristalina das camadas formadas. Isso é vital para obter propriedades eletrônicas desejadas, especialmente em aplicações como dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos.

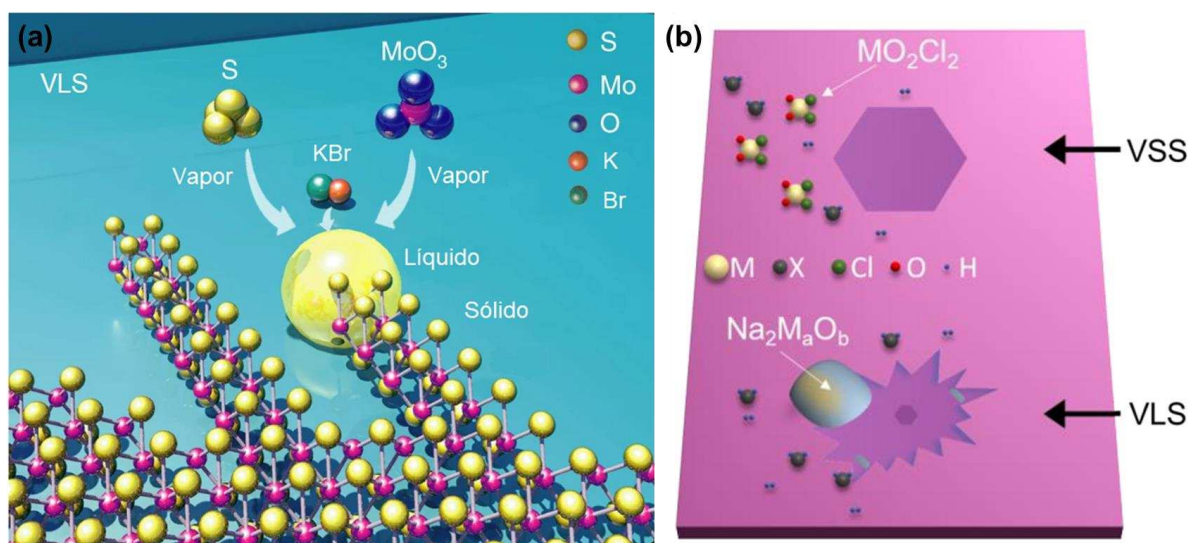
Os pontos acima citados são fundamentais para a produção de camadas bidimensionais de alta qualidade com propriedades específicas para diversas aplicações tecnológicas (49).

Os modos VLS (*Vapor-Liquid-Solid*) e VSS (*Vapor-Solid-Solid*) são processos que ocorrem durante a síntese por deposição química de vapor quando certos catalisadores são adicionados. A adição de KBr (brometo de potássio) é uma estratégia comum para promover esses modos em sínteses específicas (49,56). Vamos detalhar cada um desses modos. No modo VLS, um catalisador líquido é formado a partir da reação entre o precursor gasoso e o catalisador sólido no substrato. Este catalisador líquido atua como uma fase de crescimento para o material

desejado. No modo VSS, a reação ocorre diretamente entre o precursor gasoso e o catalisador sólido, sem a formação de uma fase líquida intermediária. O material cresce diretamente a partir da superfície do catalisador sólido (55,56).

A adição de KBr pode influenciar o modo VLS, fornecendo um ambiente propício para a formação de um líquido catalítico. O bromo liberado do KBr pode reagir com o catalisador sólido, formando um composto líquido que serve como local de nucleação para o crescimento do material desejado. A adição de KBr também pode afetar a formação do catalisador sólido, promovendo a formação de partículas catalíticas apropriadas para o crescimento do material desejado. O bromo do KBr pode reagir com o catalisador, alterando suas propriedades e favorecendo o modo VSS. Os dois modos são representados na Figura 16.

Figura 16 – (a) Esquema detalhado da ação do KBr na deposição de material no substrato por VLS. (b) Esquema da interação do sal por VSS e VLS na deposição de material no substrato.



Fonte: Adaptada de (63,64).

Em resumo, a adição de KBr ou outros sais na síntese por CVD pode modular os modos VLS e VSS, proporcionando um controle mais refinado sobre o processo de crescimento, a morfologia e as propriedades do material desejado.

3.3 MONTAGEM EXPERIMENTAL DO SISTEMA CVD

O sistema CVD possui diversas variações quando se trata de sua montagem experimental, cada uma delas possui diferentes técnicas ou objetivos de síntese. Esse tópico irá descrever a montagem adotada no Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais, no departamento de física da Universidade Federal de Juiz de Fora.

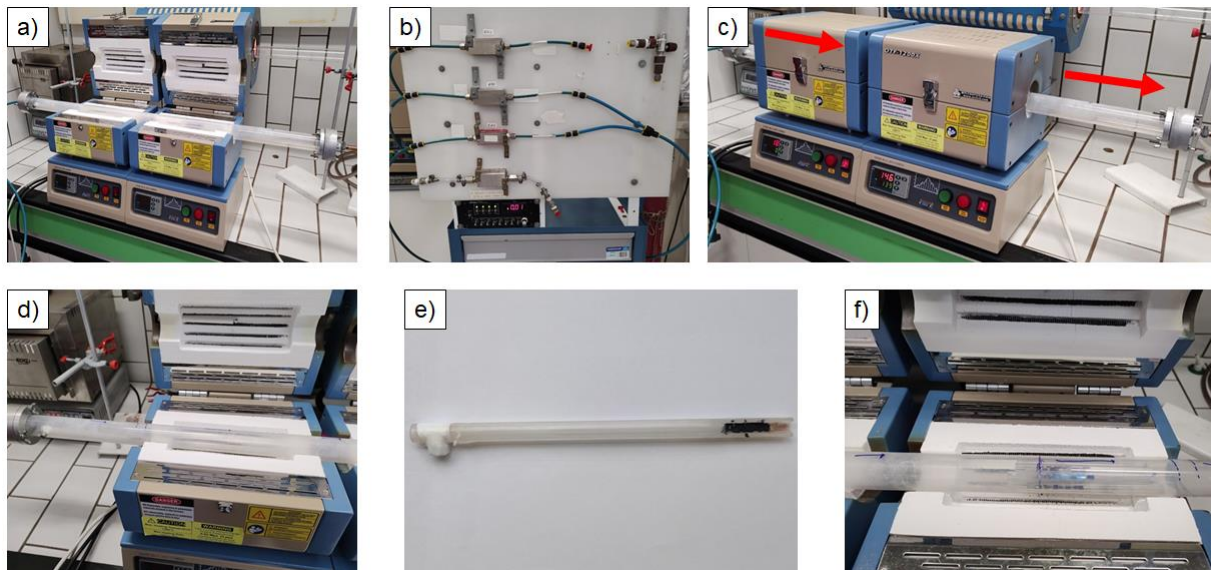
Como já foi visto no tópico anterior, para a realização de uma síntese de TMD utilizando CVD são necessárias altas temperaturas, fluxos de gases, reagentes e substratos. Para o controle de temperatura do sistema, são utilizados dois fornos. O primeiro forno é responsável pela evaporação do calcogeneto em pó (S,Se). Já o segundo é responsável pela temperatura da zona de reação e deposição do material desejado. A síntese ocorre sob pressão atmosférica, e no interior do tubo reator passam dois gases: argônio (Ar) e hidrogênio (H_2). O Ar é utilizado de maneira ininterrupta durante todo o processo, desde o início, para garantir que a atmosfera no interior do tubo esteja sem oxigênio e qualquer outra substância indesejada (como água) Para isso, o tubo fica cerca de quinze a vinte minutos com fluxo exclusivo de argônio ligado, se mantendo até o aquecimento do ambiente de crescimento até a temperatura de síntese. Durante a síntese, o Ar carrega as moléculas dos precursores até onde é realizada a deposição do material (no centro do segundo forno). O fluxo de H_2 é acionado somente quando o primeiro forno alcança a temperatura adequada para que os precursores comecem a realizar as devidas reações químicas. Nessa etapa, o sistema se mantém a uma temperatura constante durante o crescimento dos TMDs. O H_2 reduz o óxido de metal sob a temperatura do segundo forno durante um tempo determinado e é desligado para que ocorra o resfriamento do sistema. Para a manutenção dos fluxos de gases, é utilizado um sistema de controle com fluxímetros, responsáveis pela atmosfera interna do tubo. Todo o aparato experimental citado pode ser observado na Figura 17.

Como dito anteriormente, o primeiro forno (forno 1) desempenha a função de evaporar os calcogênios. Após a medição da quantidade adequada, os reagentes em pó são transferidos para pequenos tubos de quartzo, que são inseridos no forno usando ímãs (apresentados na Figura 17-d) quando a temperatura ideal é alcançada. Essa abordagem permite controlar o momento preciso em que a reação entre os precursores se inicia e termina. Na segunda zona de aquecimento (forno 2), é

realizada a evaporação do óxido metálico misturado com o catalisador a ser utilizado, e a deposição dos materiais crescidos.

Uma solução com quantidade ideal de massa (óxido e sal), é colocada em um substrato de Si/SiO₂. O substrato que porta a mistura é colocado em um tubo menor de quartzo, com diâmetro interno aproximado de 0,57 cm, acompanhado por outros substratos de silício, que por sua vez exercem o papel de superfície de deposição durante a síntese. Dentro do tubo maior de quartzo podem ser colocados cerca de cinco pequenos tubos, que por sua vez costumam ter cerca de cinco substratos de silício para o crescimento dos TMDs. Durante toda a síntese esses pequenos tubos se localizam na zona de reação (forno 2).

Figura 17 – Fotografia do aparato experimental para sínteses. (a) Fornos abertos com tubo de quartzo. (b) Sistema de controle de fluxos de gás utilizados na síntese. (c) Fornos utilizados e o fluxo de gás indicado em vermelho. (d) Forno 1 aberto com calcogênios posicionados. (e) Calcogeneto em pó (Se). (f) Substratos posicionados no forno 2.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4. RESULTADOS

No LSCN (Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais), a montagem experimental do método CVD descrita anteriormente tem sido amplamente utilizada por alunos de diferentes níveis acadêmicos, desde graduandos até pós-doutorandos, ao longo dos últimos anos. Com o uso frequente do sistema, ocorreram várias alterações e aprimoramentos para chegar à sua forma atual.

Devido ao extenso período de utilização, alguns parâmetros para a síntese de TMDs e seus resultados correspondentes já eram conhecidos. Como mencionado anteriormente, o objetivo deste trabalho foi obter parâmetros para o crescimento de filmes contínuos. Para alcançar esse objetivo, alguns parâmetros foram modificados, enquanto outros foram mantidos constantes durante as várias sínteses. O fluxo de argônio foi mantido em 0,33 L/min, equivalente a 330 sccm (*standard cubic centimeters per minute* ou cm³/min). A quantidade de reagentes precursores, tempo de síntese e diferentes sais foram parâmetros testados.

4.1 OTIMIZAÇÃO DA QUANTIDADE DE REAGENTES

As proporções dos reagentes utilizadas em uma síntese resultam em diferentes morfologias. Para obter filmes no substrato, é necessário ter uma taxa de deposição adequada. Os resultados em relação à variação da quantidade de reagentes nas sínteses de MoS₂ estão apresentados na Tabela 3. Nessa tabela, F1 representa o forno 1 e F2 representa o forno 2. O tempo de síntese adotado para a Tabela 3 foi de quinze minutos. Isso significa que quando o forno 2 atinge a temperatura desejada (800°C), o enxofre é inserido no forno 1, iniciando assim o processo de síntese.

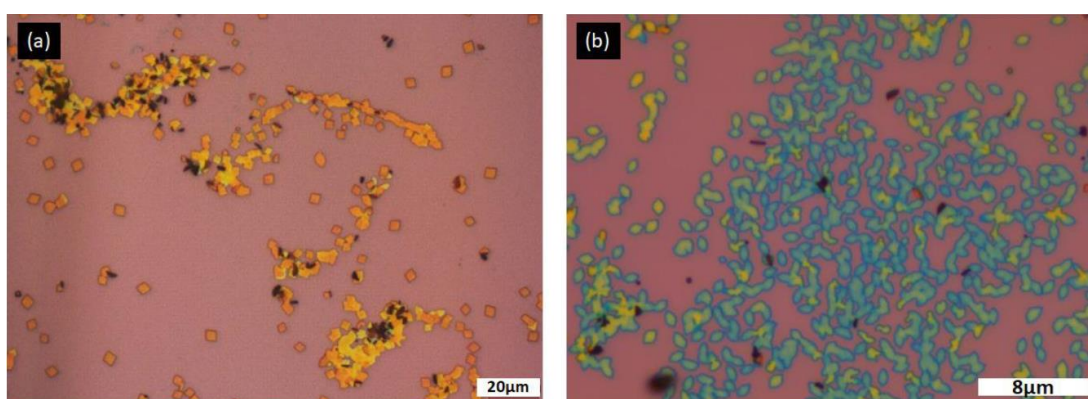
Tabela 3 – Parâmetros utilizados na síntese de MoS₂.

Síntese	S (mg)	MoO ₃ (mg)	Temperatura F1 (°C)	Temperatura F2 (°C)
A	160	4	250	800
B	240	4	250	800
C	400	2	250	800

Fonte: Elaborada pelos integrantes do LSCN.

A síntese A não obteve bons resultados. Já as sínteses B e C apresentaram grande formação de estruturas com formato e coloração que são típicas dos materiais intermediários que são formados durante o processo de redução do MoO_3 (16). Analisando a Figura 18, é possível notar a diferença das deposições das sínteses A e B. Embora o resultado ainda não seja o desejado, constata-se que a quantidade de enxofre é insuficiente ou há excesso de molibdênio evaporado.

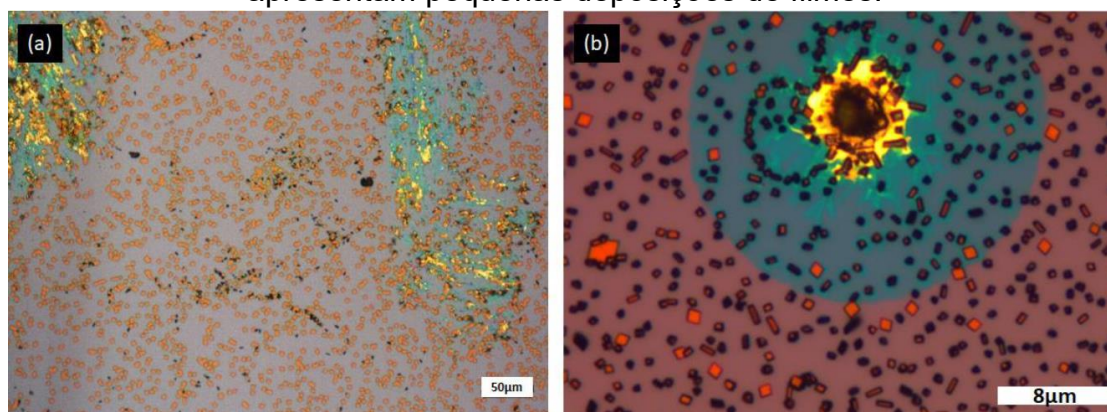
Figura 18 – Imagens de microscopia óptica das sínteses B (a) e C (b).



Fonte: Retirado de (16).

Ainda nas sínteses B e C são encontradas regiões com crescimento de filmes (Figura 19), porém os filmes encontrados cobrem pequenas áreas e estão cercados de impurezas.

Figura 19 - Imagens de microscopia óptica das sínteses B (a) e C (b) em regiões que apresentam pequenas deposições de filmes.



Fonte: Retirado de (16).

Portanto, optamos por utilizar 400 mg de enxofre e 2 mg de trióxido de molibdênio (MoO_3) para as sínteses seguintes, considerando a temperatura de crescimento obtida a partir de literatura especializada. Em seguida, foi necessário otimizar esse parâmetro para o sistema CVD do laboratório.

Para as sínteses de MoSe_2 , a melhor quantidade de selênio testada foi de 200 mg, mantendo os 2 mg de trióxido de molibdênio.

4.2 DIFERENTES SAIS E SUAS PROPORÇÕES

Os sais têm papel fundamental nas sínteses de TMDs. Diferentes sais e proporções foram testados em diversas sínteses para otimizar a deposição de filmes. Os sais testados no laboratório foram: KBr, NaNO_3 , NaCl, KCl. A Tabela 4 contém dados das sínteses de MoSe_2 com diferentes concentrações de KBr. Em todas as sínteses (D, E, F e G) a duração foi de quinze minutos.

Tabela 4 – Parâmetros utilizados na síntese de MoSe_2 com KBr.

Síntese	Se (mg)	MoO_3 (mg)	KBr (mg)
D	200	2	1
E	200	2	2
F	200	2	3
G	200	1	2

Fonte: Elaborada pelos integrantes do LSCN.

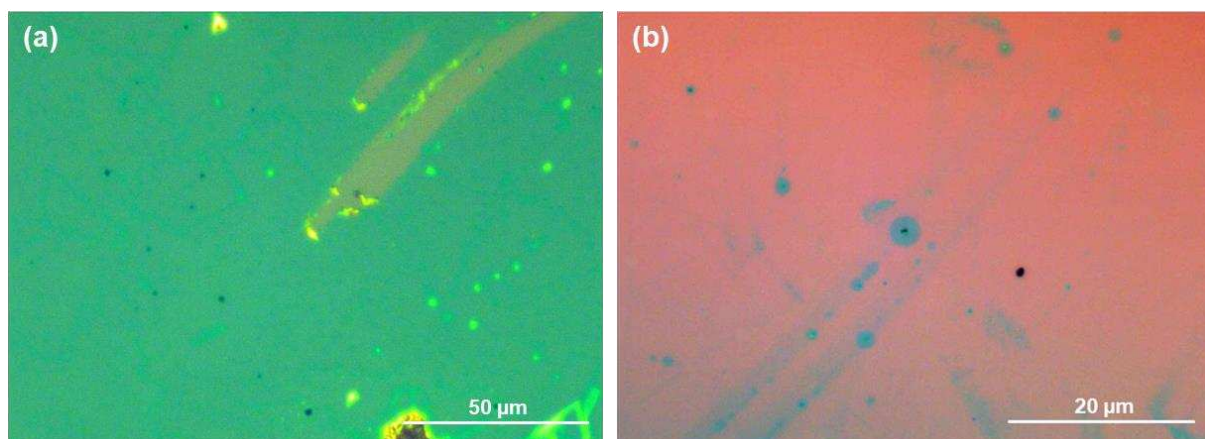
A síntese D, cuja proporção de óxido e sal é 2:1, as amostras tiveram baixa taxa de deposição e muito material indesejado (óxido e demais impurezas) espalhado por todos os substratos.

Na síntese E (2:2), foi possível identificar regiões com deposição de filmes, principalmente nas bordas do substrato. Também foram observadas impurezas dispersas, cuja origem não foi determinada com precisão, podendo ser provenientes do sal, do óxido ou do manuseio durante a montagem dos tubos de síntese.

Na síntese F (2:3) houve crescimento de cristais amorfos e algumas pequenas regiões de formato indefinido.

A síntese G (1:2) se mostrou bem semelhante à E, porém com menos impurezas. A Figura 20 apresenta algumas dessas imagens de microscopia óptica.

Figura 20 – Imagens de microscopia óptica das sínteses de MoSe_2 com KBr. Em (a) trata-se da síntese E com 2 mg de KBr e 2 mg de MoO_3 . Em (b) trata-se da síntese F com 3 mg de KBr e 2 mg de MoO_3 .



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A Tabela 5 contém dados das sínteses de MoSe_2 com diferentes concentrações de NaNO_3 . Em todas as sínteses (D, E, F e G) a duração foi de quinze minutos e as temperaturas utilizadas foram de 420°C no forno 1 e 750°C no forno 2.

Tabela 5 – Parâmetros utilizados na síntese de MoSe_2 com NaNO_3 .

Síntese	Fluxo H_2 (sccm)	MoO_3 (mg)	NaNO_3 (mg)
H	3	2	1
I	3	2	2
J	6	2	1
K	6	2	2

Fonte: Elaborada pelos integrantes do LSCN.

Utilizando NaNO_3 para sínteses de MoSe_2 foram testadas apenas duas proporções, porém outros parâmetros foram variados (Fluxo de H_2 e tempo de síntese).

Na síntese H utilizando 3 sccm (*Standard Cubic Centimeters per Minute* – Centímetros cúbicos padrão por minuto) de H_2 os resultados predominantes foram o crescimento de triângulos. Essa síntese foi testada diversas vezes, em algumas ocasiões surgiram filmes, porém não foi um resultado consistente.

Na síntese I, utilizando mesmo fluxo de H_2 que na síntese H, foram obtidos filmes.

Na síntese J, utilizando um fluxo de 6 sccm o resultado obtido também não foi de filmes, e a morfologia do material depositado foi de estrelas e com pouca deposição no substrato.

Na síntese K foram encontradas diversas morfologias, dentre elas estrelas, triângulos e formas dendríticas, porém não houve crescimento de filme.

Ao longo do projeto, diversas sínteses foram realizadas não somente pelo autor, mas também por outros membros do laboratório. Boa parte dos sais que foram mencionados acima estiveram presentes em sínteses que resultaram em filme, porém quando testados outras vezes não mostraram resultados constantes. O sal que apresentou resultados mais consistentes nas formações de filmes foi o KBr.

Mesmo utilizando os sais com mais consistência ainda surgem obstáculos para a produção de filmes, um deles é a contaminação. Ao realizar sínteses de materiais na escala nanométrica, é essencial considerar a presença de impurezas e contaminantes. Essas impurezas podem surgir durante o processo de síntese, afetando as propriedades e o desempenho dos materiais resultantes. No caso da síntese de TMDs pelo método CVD, as impurezas podem incluir partículas estranhas, gases residuais, reagentes não totalmente purificados e outros subprodutos indesejados. A presença de impurezas pode comprometer as propriedades desejadas do TMD, como sua estrutura cristalina, morfologia, estabilidade e resposta elétrica. Portanto, é de extrema importância adotar medidas rigorosas de controle de qualidade e purificação durante a síntese de TMD por CVD. Isso inclui a seleção cuidadosa de reagentes de alta pureza, otimização dos parâmetros de síntese, uso de técnicas de limpeza e caracterização avançadas para garantir a qualidade dos materiais produzidos. Por diversas sínteses foram comprometidas por esses fatores. Portanto foi necessário encontrar a origem das contaminações e tomar as devidas medidas

para contorná-las. Após muito tempo de uso os tubos de quartzo utilizados para as sínteses são limpos com uma mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico (água régia). Além disso, alguns dos reagentes utilizados foram renovados.

Embora o sal KBr tenha sido o mais utilizado na realização desse trabalho, outros sais mostram-se promissores para o mesmo objetivo (síntese de filmes de poucas camadas). Porém não foram mais aproveitados por questões de disponibilidade e praticidade. O KBr além de apresentar bons resultados também é um dos sais mais abundantes do LSCN.

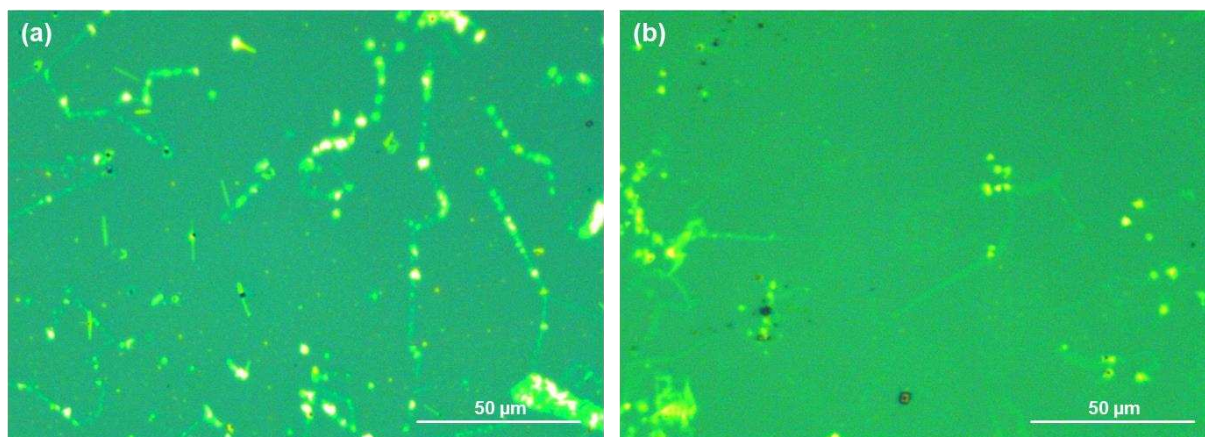
4.3 TEMPERATURA

Durante a síntese por CVD, a variação de temperatura desempenha um papel crucial na formação e crescimento dos TMDs. A temperatura é cuidadosamente ajustada para criar as condições ideais que favorecem a reação química entre os precursores gasosos e a superfície do substrato.

A temperatura de crescimento afeta diretamente a taxa de reação, a morfologia, a espessura e a qualidade estrutural dos TMDs formados. É necessário encontrar um equilíbrio delicado entre a temperatura baixa o suficiente para permitir uma reação química controlada e a temperatura alta o suficiente para promover a nucleação e o crescimento adequados dos cristais.

Nesse trabalho as temperaturas utilizadas no forno 1 foram 250°C para o dissulfeto de molibdênio (MoS_2) e 420°C para o disseleneto de molibdênio (MoSe_2). Essas temperaturas estão relacionadas com a vaporização dos reagentes utilizados. Já a temperatura do forno 2 é relacionada com o processo de síntese. Nas sínteses de MoS_2 a temperatura adotada para o forno 2 foi de 650°C. Utilizando esse valor foram obtidos filmes e também outros resultados. Nas sínteses de MoSe_2 foram testadas as temperaturas de 750°C e 850°C, ambas se mostraram favoráveis para a obtenção de filmes.

Figura 21 – Imagens de microscopia óptica de MoS₂ sintetizado a 650°C (a) e MoSe₂ sintetizado a 750°C (b).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A Figura 21 apresenta imagens de microscopia óptica de duas amostras de filme de TMD com boa deposição na amostra, embora ambos não sejam completamente homogêneos, ou seja, apresentam diferentes números de camadas em diferentes regiões, não apresentam falhas (regiões sem deposição de material). A diferença no número de camadas pode ser observada através da mudança nos tons de verde.

4.4 VARIAÇÃO DO FLUXO DE H₂

No método CVD, os precursores gasosos são introduzidos na câmara de reação, onde ocorre a interação química com a superfície do substrato. O fluxo de gás, ou seja, a taxa de fornecimento dos precursores gasosos, desempenha um papel crítico na taxa de reação e no crescimento controlado dos TMDs (10).

Um fluxo de gás inadequado pode resultar em crescimento não uniforme, formação de aglomerados indesejados, falta de aderência ao substrato ou mesmo a formação de fases não desejadas (40).

Portanto, é crucial ajustar e controlar com precisão o fluxo de gás durante a síntese de TMDs por CVD. Isso envolve otimizar a taxa de fornecimento dos precursores gasosos, ajustar as proporções adequadas dos precursores e utilizar

técnicas de controle avançadas, como reguladores de fluxo e válvulas de dosagem, para garantir uma distribuição uniforme e estável do gás na câmara de reação (40).

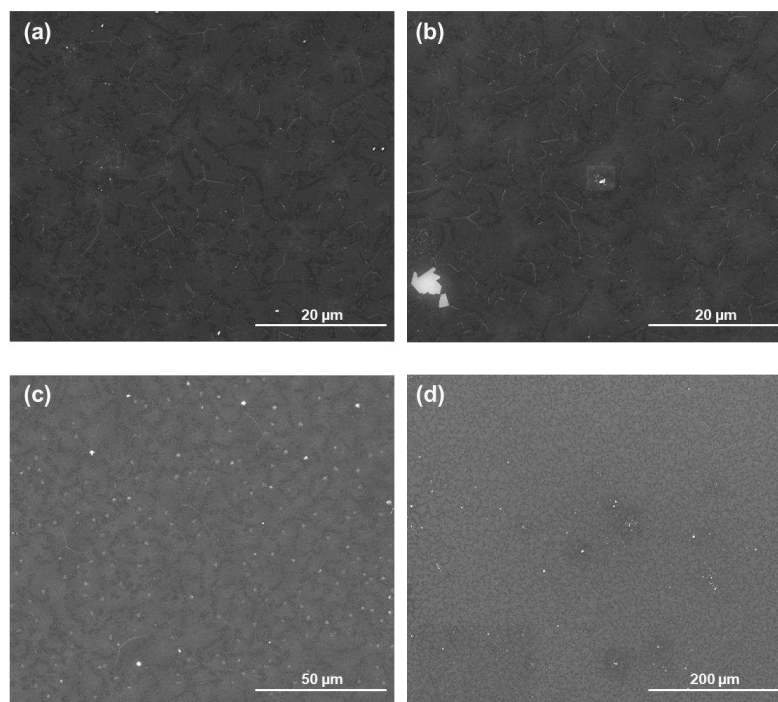
Para esse trabalho, o fluxo de argônio foi mantido em 0.33 L/min, já o fluxo de H_2 foi variado com os seguintes valores testados: 03 sccm, 07 sccm e 10 sccm. Filmes foram obtidos principalmente com os valores de 3 sccm, 6 sccm (tanto para MoS_2 quanto para $MoSe_2$).

4.5 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma poderosa técnica de caracterização usada para investigar a estrutura e morfologia de materiais na escala micro e nanométrica. É amplamente utilizada na caracterização de TMDs devido à sua capacidade de fornecer informações detalhadas sobre as propriedades desses materiais. Na MEV, um feixe de elétrons é direcionado para a superfície da amostra, resultando na emissão de elétrons secundários, elétrons retroespalhados e sinais de raios-X característicos. Esses sinais são detectados e usados para criar uma imagem detalhada da amostra, revelando informações sobre a topografia e morfologia do material.

Para a caracterização de TMDs, a MEV pode fornecer informações sobre a morfologia e a estrutura dos materiais. Ela pode revelar a presença de camadas individuais de TMDs, a espessura das camadas, a rugosidade da superfície e a presença de defeitos. A Figura 22 e a Figura 23 apresentam respectivamente a MEV de amostras de MoS_2 e $MoSe_2$.

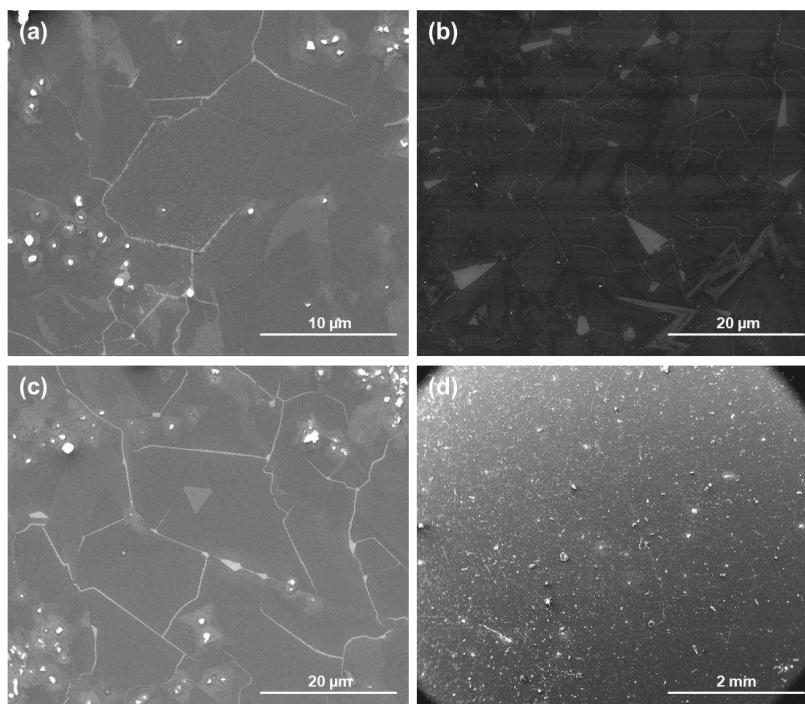
Figura 22 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de MoS₂ sintetizado a 650°C com fluxo de 3sccm de H₂ com proporção de 2: 2 de KBr e MoO₃ em diferentes escalas. As imagens (a), (b), (c) e (d) são diferentes regiões de uma mesma amostra.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Observando a MEV apresentada na Figura 22 nota-se pequenas manchas brancas nas imagens. Quando analisadas com atenção podemos distingui-las entre falhas (pedaços do substrato sem deposição de material) e relevos (impurezas sob a amostra, podendo ser restos de sal, óxido ou até mesmo poeira). A Figura 22- a, b, c e d são referentes a mesma amostra, em diferentes regiões e com diferentes aproximações.

Figura 23 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de MoSe₂ sintetizado a 850°C com fluxo de 3sccm de H₂ com proporção de 2:2 de KBr e MoO₃ em diferentes escalas. As imagens (a), (b), (c) e (d) são diferentes regiões de uma mesma amostra.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Nas imagens apresentadas na Figura 23 observamos um aspecto diferente da Figura 22. A Figura 23 apresenta um filme com mais falhas, mais impurezas e menos homogêneo. Porém, mesmo com mais rachaduras e menos purezas, ainda é possível observar que há uma grande cobertura do substrato. Além das características já mencionadas, especificamente na Figura 23 (c) é notável a presença de triângulos de TMD, então foi uma síntese que não ocorreu o crescimento apenas de filmes.

4.6 - ANÁLISE RAMAN

A espectroscopia Raman desempenha um papel crucial na caracterização de materiais bidimensionais como os TMDs. Essa técnica permite identificar modos vibracionais específicos associados às ligações entre átomos nos TMDs. Esses modos fornecem informações detalhadas sobre a estrutura atômica e a simetria das

camadas. A espectroscopia Raman é sensível a interações moleculares, incluindo interações entre camadas em TMDs empilhados. Isso é crucial para entender as propriedades intercamadas e os efeitos da empilhamento em propriedades eletrônicas e ópticas.

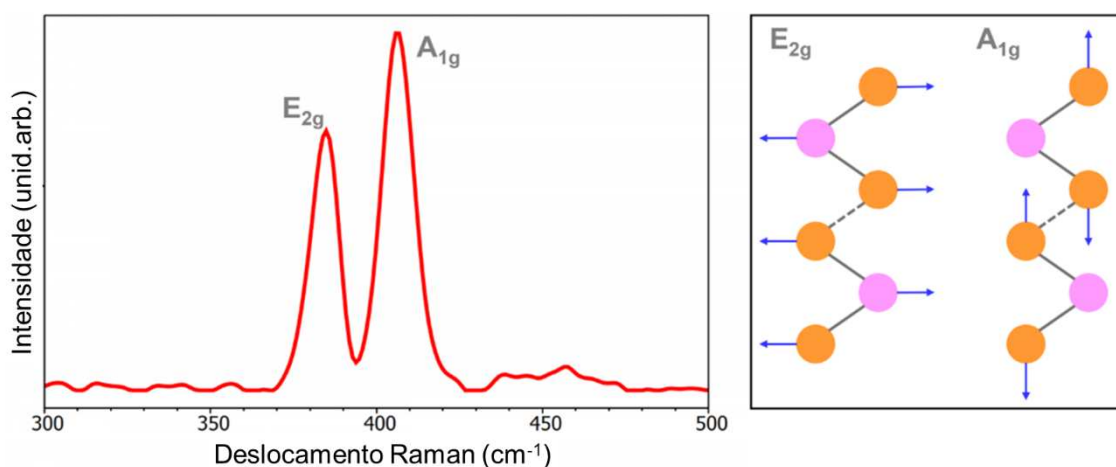
No LSCN as amostras de TMD são sintetizadas em substratos de Si/SiO₂. Então as medidas Raman aparecem sempre com os picos do Si, a não ser que a amostra seja muito espessa. Por conta disso, o pico principal do Si (521 cm⁻¹) é utilizado para fazer o ajuste do espectro.

4.6.1 Determinação do número de camadas

A espectroscopia Raman é uma ferramenta poderosa para determinar o número de camadas em amostras de dissulfeto de molibdênio e disseleneto de molibdênio. Cada camada de TMD possui modos vibracionais específicos associados às vibrações atômicas em suas estruturas. O número de camadas influencia o número e a posição dos picos Raman.

Para o MoS₂, a determinação do número de camadas pode ser obtida através da observação da distância entre os modos vibracionais E_{2g} e A_{1g}, mostrados na Figura 24.

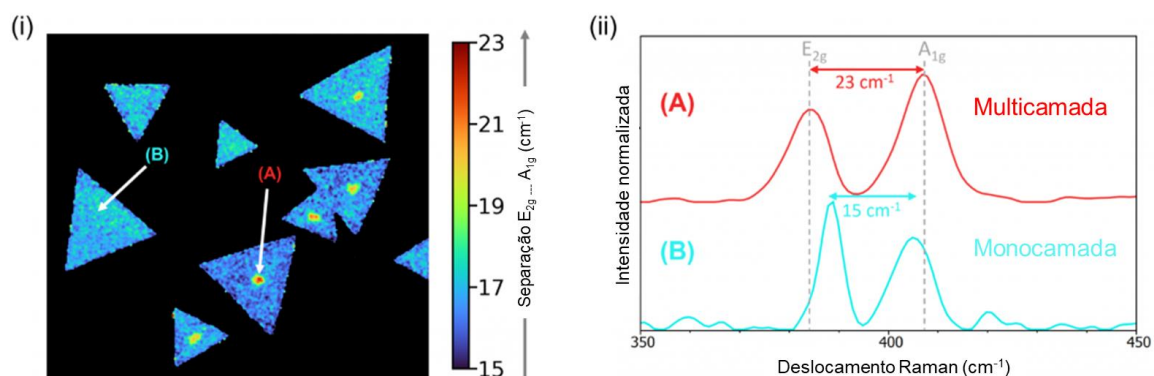
Figura 24 – Picos relacionados aos modos vibracionais A_{1g} e E_{2g} do MoS₂ e suas vibrações associadas.



Fonte: Adaptado de (60).

Quando a distância entre esses dois picos é menor do que 20 cm^{-1} trata-se de um material monocamada. O aumento dessa distância indica maior número de camadas de material. Esse comportamento pode ser melhor observado analisando a Figura 25.

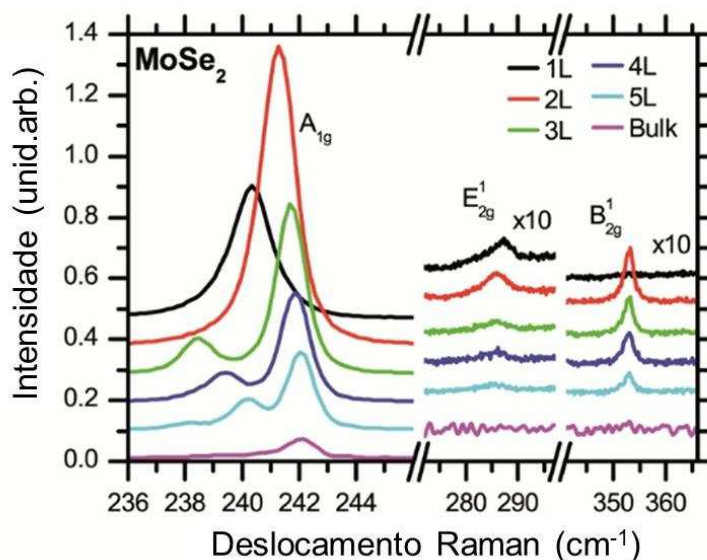
Figura 25 – Imagem Raman exibindo a divisão de banda E_{2g} – A_{1g} e espectros Raman normalizados de MoS_2 monocamada e multicamada destacando a diferença entre as distâncias dos picos em amostras com diferente número de camadas.



Fonte: Adaptado de (65).

Já para amostras de MoSe_2 a análise do número de camadas se dá pelo deslocamento do espectro Raman do pico referente ao modo vibracional A_{1g} , se desloca para a direita com o aumento de número de camadas, assim como sua PL. Esse comportamento pode ser observado na Figura 26.

Figura 26 – Espectros Raman de MoSe₂ *bulk*, poucas camadas e monocamada. Os espectros estão deslocados verticalmente para maior clareza.



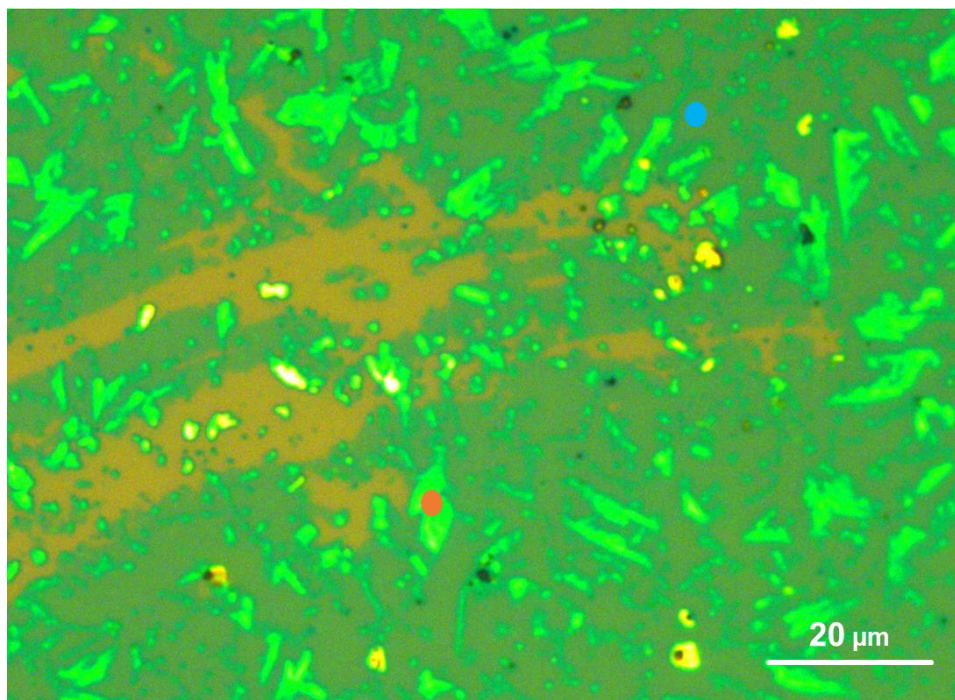
Fonte: Adaptado de (66).

4.6.2 Raman dos filmes crescidos

A análise dos espectros Raman dos filmes de TMDs crescidos nesse trabalho permitiu que determinássemos o número e a diferença no número de camadas entre regiões nas amostras. Ao estudar os resultados de cada amostra, foi possível alcançar os melhores parâmetros para a síntese de filmes contínuos e homogêneos.

Na Figura 27, observa-se uma imagem de microscopia óptica de um filme de MoS₂ sintetizado durante 12 minutos, com 2 mg de KBr e fluxo de hidrogênio de 3 sccm. Os dois pontos, laranja e azul, representam os locais onde foram realizadas as medições do espectrômetro Raman. Esses pontos foram escolhidos por se tratarem de regiões com diferentes tonalidades, o que é um indicativo visual da diferença no número de camadas da amostra. É possível notar que a região em que o ponto azul se situa apresenta tom de verde mais opaco, enquanto o ponto laranja está localizado em uma região de verde mais claro e brilhante. Esses aspectos indicam que o número de camadas é maior na região do ponto laranja.

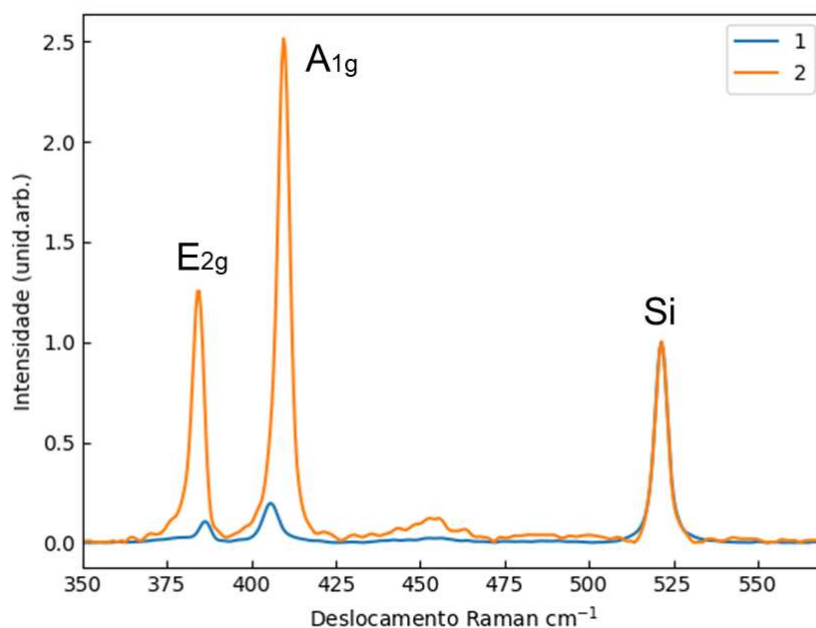
Figura 27 – Microscopia óptica de filme de MoS₂ sintetizado por 12 min, com 3 sccm de H₂, com 2 mg de KBr.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Com a Figura 28, confirma-se a análise visual realizada na Figura 27. Analisando o espectro Raman dos dois pontos, observa-se que a distância entre os picos A_{1g} e E_{2g} no ponto laranja é maior em comparação com o ponto azul. No caso dessa amostra nenhum dos pontos apresenta uma região de monocamada, para isso, a distância entre os dois picos deveria ser inferior a 20,5 cm⁻¹. A intensidade dos picos A_{1g} e E_{2g} em relação ao pico do silício também indica que o número de camadas é maior no ponto laranja.

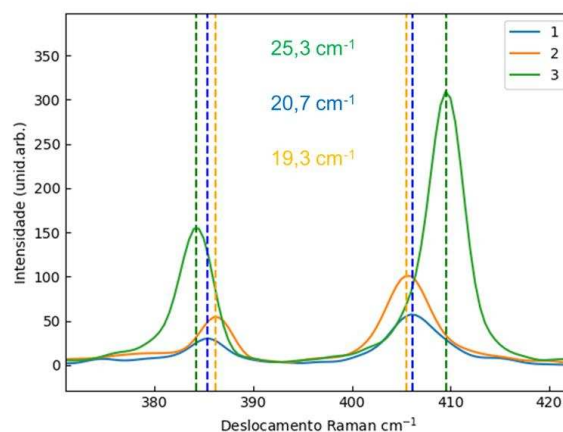
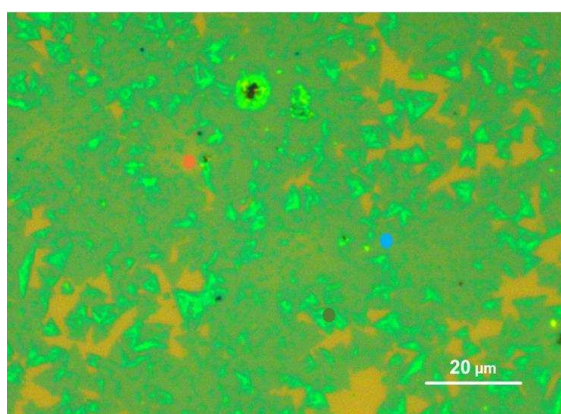
Figura 28 – Espectro Raman do filme de MoS₂ referente a Figura 27.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A Figura 29 apresenta as respectivas distâncias entre picos de três regiões com diferentes números de camadas. Conclui-se que apenas a região do ponto laranja trata-se de uma monocamada de MoS₂.

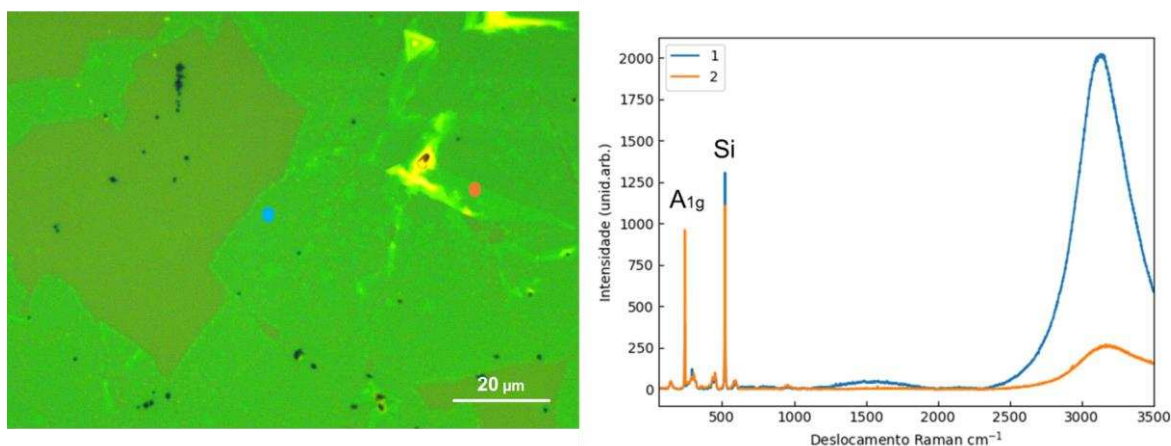
Figura 29 – Imagem de microscopia óptica de filme de MoS₂ com espectro Raman de cada um dos pontos (laranja, azul e verde) e as distâncias entre os picos A_{1g} e E_{2g}.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

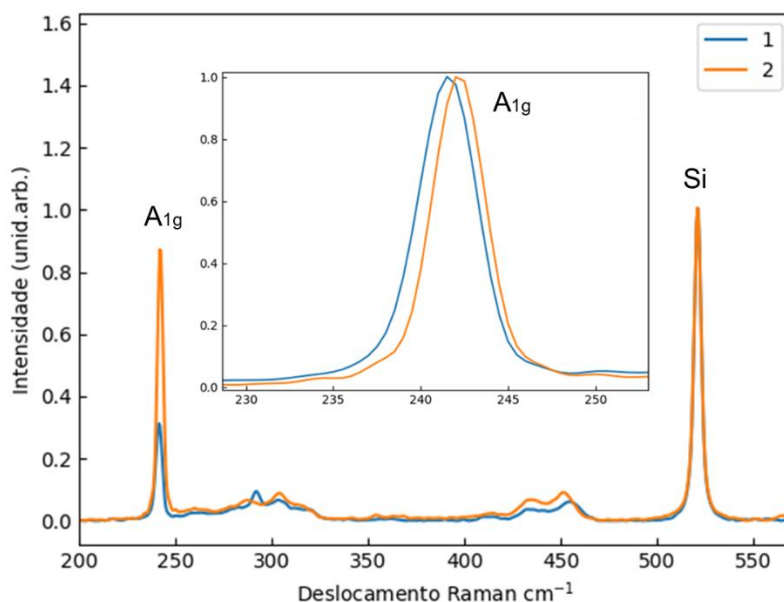
Para os filmes de MoSe_2 a análise não é tão simples em comparação com a do MoS_2 . O espectro Raman dos filmes de MoSe_2 não tem nenhum aspecto que seja definitivo para dizer exatamente o número de camadas, nem mesmo a monocamada, porém ainda há comportamentos que indicam por comparação, maior ou menor número de camadas entre regiões. Assim como para o MoS_2 , a razão de intensidade entre o pico A_{1g} e o pico do silício indicam se uma região apresenta maior ou menor número de camadas do que outra, além disso, quanto menor o número de camadas de material, mais para esquerda é deslocado o espectro, outro fator que serve como indicativo é a intensidade da PL em relação ao pico do silício, quanto maior a PL menor o número de camadas. Todos esses detalhes foram observados experimentalmente por membros do LSCN, na literatura existem diversas outras análises para esses materiais, que nem sempre são compatíveis com nossos resultados. Na Figura 30 e na Figura 31 é possível notar os comportamentos citados nos espectros juntamente com a imagem de microscopia óptica das regiões de TMD.

Figura 30 – Imagem de microscopia óptica de filme de MoSe_2 produzido com 2 mg de KBr, 3 sccm de H_2 e 15 min de síntese com espectro Raman de cada um dos pontos (laranja e azul).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 31 – Espectro Raman de cada um dos pontos (laranja e azul) com zoom no pico A_{1g} e o deslocamento para esquerda do ponto azul (região de menor número de camadas) em relação ao ponto laranja (região de maior número de camadas).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

5 CONCLUSÃO

Nesta dissertação foram estudadas as principais características dos dicalcogenetos de metais transição, com foco na produção de filmes de dissulfeto de molibdênio (MoS_2) e disseleneto de molibdênio (MoSe_2). Foram utilizadas técnicas de síntese e caracterização destes materiais. O objetivo central do trabalho foi encontrar parâmetros favoráveis para crescimento de filmes homogêneos e contínuos.

Inicialmente foi preciso adquirir conhecimentos na literatura a respeito dos métodos que seriam utilizados no trabalho. Posteriormente foi necessário aprender a manusear todos os equipamentos envolvidos no processo de síntese e caracterização de TMDs. Diversas atividades laboratoriais foram exercidas durante todo o processo, como higienização de aparatos e ferramentas, pesagem de reagentes, operação de equipamentos e por fim leitura de resultados.

O método CVD é um processo versátil e eficiente para o crescimento de TMDs. Ele permite a produção de materiais de alta qualidade com controle preciso das

propriedades estruturais e morfológicas. O uso desse método contribui para o avanço das aplicações em eletrônica, optoeletrônica e outros campos relacionados às propriedades únicas dos TMDs. Vários obstáculos surgiram no processo de síntese dos materiais desejados, sendo a contaminação do sistema um fator recorrente. Lidar com isto foi enriquecedor para minha formação como físico experimental.

Após o processo de síntese, é necessária a caracterização dos materiais produzidos. A espectroscopia Raman é uma técnica valiosa para a caracterização de TMDs e desempenha um papel crucial na investigação das propriedades estruturais e vibracionais desses materiais. No caso dos TMDs, a espectroscopia Raman pode fornecer informações sobre a estrutura cristalina, a presença de defeitos, as vibrações das ligações químicas e a interação entre camadas.

Além disso, a espectroscopia Raman é uma técnica não invasiva e pode ser realizada em amostras na forma de filmes finos ou camadas atômicas de TMDs. Isso é especialmente importante, pois permite a caracterização direta dos TMDs em sua forma desejada, sem a necessidade de processamentos adicionais que possam afetar as propriedades do material.

Os resultados finais de todo o processo de síntese e caracterização mostraram que a produção de filmes pode ser feita com diversos parâmetros, sendo alguns deles melhores para a produção de monocamadas ou multicamadas.

O tempo de síntese para a obtenção de filmes encontra-se no intervalo de 10 a 15 minutos, em amostras crescidas por 10 minutos foram obtidos filmes com menor número de camadas e até monocamada, porém com pouca cobertura do substrato. Realizando a síntese durante 15 minutos foram obtidos filmes com boa deposição do substrato, porém com muita variação no número de camadas ao longo do substrato e número elevado de camadas (*bulk*). Filmes sintetizados com o tempo de 12 minutos apresentaram bom equilíbrio entre continuidade e homogeneidade.

O fluxo de hidrogênio utilizado nas sínteses mostrou melhores resultado na faixa de 3 sccm a 6 sccm. Um dos meus objetivos futuros é testar os valores de 1 sccm, 2 sccm e 3 sccm, já que baixos fluxos de H_2 apresentaram bons resultados, gerando filmes com poucas impurezas. Fluxos mais altos que 6 sccm mostraram-se mais eficazes para o crescimento de outras morfologias.

Como mencionado anteriormente, o sal que apresentou melhores resultados foi o KBr. Ele foi capaz de produzir filmes em diferentes proporções com MoO_3 (2:2, 2:1, 1:2), porém ainda pretendo testar outros sais, possivelmente variando o

tratamento dos sais antes da síntese, realizando procedimentos para retirar a umidade ou misturando com MoO_3 de diferentes formas.

Atualmente, sabemos como produzir filmes de MoSe_2 e MoS_2 no LSCN e a próxima etapa será realizar medidas elétricas nesses filmes e estudar suas propriedades físicas, nos permitindo entender as possíveis aplicações tecnológicas possivelmente em eletrônica e optoeletrônica.

REFERÊNCIAS

1. Novoselov KS, Geim AK, Morozov S v., Jiang D, Zhang Y, Dubonos S v., et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* [Internet]. 2004 Oct 22;306(5696):666–9. Available from: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1102896>
2. Dickinson RG, Pauling L. THE CRYSTAL STRUCTURE OF MOLYBDENITE. *Journal of the American Chemical Society* [Internet]. 1923 Jun 1;45(6):1466–71. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01659a020>
3. Aras, F. G., Yilmaz, A., Tasdelen, H. G., Ozden, A., Ay, F., Perkgoz, N. K., & Yeltik, A. (2022). A review on recent advances of chemical vapor deposition technique for monolayer transition metal dichalcogenides (MX₂: Mo, W; S, Se, Te). In *Materials Science in Semiconductor Processing* (Vol. 148). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106829>
4. P. Ci, Y. Chen, J. Kang, R. Suzuki, H.S. Choe, J. Suh, C. Ko, T. Park, K. Shen, Y. Iwasa, S. Tongay, J.W. Ager, L.-W. Wang, J. Wu, Quantifying van der Waals interactions in layered transition metal dichalcogenides from pressure-enhanced valence band splitting, *Nano Lett.* 17 (2017) 4982–4988, <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b02159>.
5. Zi, Y. *et al.* Reversible direct-indirect band transition in alloying TMDs heterostructures via band engineering. *J. Phys. Condens. Matter* **31**, (2019).
6. Mak, K. F., Xiao, D. & Shan, J. Light–valley interactions in 2D semiconductors. *Nat. Photonics* **12**, 451–460 (2018).
7. Lv, R. *et al.* Transition metal dichalcogenides and beyond: Synthesis, properties, and applications of single- and few-layer nanosheets. *Acc. Chem. Res.* **48**, 56–64 (2015).
8. Baugher, B. W. H., Churchill, H. O. H., Yang, Y. & Jarillo-Herrero, P. Optoelectronic devices based on electrically tunable p-n diodes in a monolayer dichalcogenide. *Nat. Nanotechnol.* **9**, 262–267 (2014).
9. Ovchinnikov D, Allain A, Huang YS, Dumcenco D, Kis A. Electrical transport properties of single-layer WS₂. *ACS Nano*. 2014 Aug 26;8(8):8174–81.
10. Nikam RD, Sonawane PA, Sankar R, Chen YT. Epitaxial growth of vertically stacked p-MoS₂/n-MoS₂ heterostructures by chemical vapor deposition for light emitting devices. *Nano Energy*. 2017 Feb 1;32:454–62.
11. Wang F, Wang Z, Xu K, Wang F, Wang Q, Huang Y, et al. Tunable GaTe-MoS₂ van der Waals p-n Junctions with Novel Optoelectronic Performance. *Nano Letters*. 2015 Nov 11;15(11):7558–66.

12. Memaran S, Pradhan NR, Lu Z, Rhodes D, Ludwig J, Zhou Q, et al. Pronounced Photovoltaic Response from Multilayered Transition-Metal Dichalcogenides PN-Junctions. *Nano Letters*. 2015 Nov 11;15(11):7532–8.
13. Liu B, Chen L, Liu G, Abbas AN, Fathi M, Zhou C. High-performance chemical sensing using Schottky-contacted chemical vapor deposition grown monolayer MoS₂ transistors. *ACS Nano*. 2014 May 27;8(5):5304–14.
14. Naylor CH, Kybert NJ, Schneier C, Xi J, Romero G, Saven JG, et al. Scalable Production of Molybdenum Disulfide Based Biosensors. *ACS Nano*. 2016 Jun 28;10(6):6173–9.
15. Cardoso F, Maia O, de Fora J. Síntese por CVD do Disseleneto de Molibdênio (MoSe₂) e quantificação de defeitos estruturais por espectroscopia Raman. 2021.
16. Ramos W, de For a J. Crescimento e Caracterização de Heteroestruturas de Dicalcogenetos de Metais de Transição. 2022.
17. Kolobov A v., Tominaga J. Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides. Vol. 239, *Chemical Modelling*. 2016. 1–545 p.
18. J. A. Wilson, e A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* 18, 193 (1969); J. A. Wilson, F. J. DiSalvo e S. Mahajan, *Adv. Phys.* 24, 117 (1975).
19. Chhowalla, M., et al.; The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature Chem*, 2013, v. 5, p. 263-275.
20. Saito R, Tatsumi Y, Huang S, Ling X, Dresselhaus MS. Raman spectroscopy of transition metal dichalcogenides. Vol. 28, *Journal of Physics Condensed Matter*. Institute of Physics Publishing; 2016.
21. Atkins PW, Jones L. *Chemical Principles: The Quest for Insight*. 5th ed. New York: W. H. Freeman; 2010.
22. Departamento de Química-UFMG, Notas de aula de Química Geral, orbitais atômicos. Aula 19. 22 de agosto de 2012. (http://zeus.qui.ufmg.br/~qgeral/?attachment_id=617).
23. Ashcroft NW, Mermin ND. *Solid State Physics*. 1°. New York: Saunders College Publishing; 1976.
24. Lopez-Sanchez O, Lembke D, Kayci M, Radenovic A, Kis A. Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂. *Nature Nanotechnology*. 2013;8(7):497–501.
25. Desai SB, Seol G, Kang JS, Fang H, Battaglia C, Kapadia R, et al. Strain-induced indirect to direct bandgap transition in multilayer WSe₂. *Nano Letters*. 2014 Aug 13;14(8):4592–7.

26. Lembke D, Bertolazzi S, Kis A. Single-layer MoS₂ electronics. *Accounts of Chemical Research*. 2015 Jan 20;48(1):100–10.
27. Yu L, El-Damak D, Radhakrishna U, Ling X, Zubair A, Lin Y, et al. Design, Modeling, and Fabrication of Chemical Vapor Deposition Grown MoS₂ Circuits with E-Mode FETs for Large-Area Electronics. *Nano Letters*. 2016 Oct 12;16(10):6349–56.
28. Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J. & Heinz, T. F. Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor. *Phys. Rev. Lett.* 105, (2010).
29. Ruppert, C., Aslan, O. B. & Heinz, T. F. Optical properties and band gap of single- and few-layer MoTe₂ crystals. *Nano Lett.* 14, 6231–6236 (2014).
30. Chernikov, A. et al. Exciton binding energy and nonhydrogenic Rydberg series in monolayer WS₂. *Phys. Rev. Lett.* 113, 1–5 (2014).
31. Zhang X, Qiao XF, Shi W, Wu J bin, Jiang DS, Tan PH. Phonon and Raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material. Vol. 44, *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry; 2015. p. 2757–85.
32. Tongay S, Zhou J, Ataca C, Lo K, Matthews TS, Li J, et al. Thermally driven crossover from indirect toward direct bandgap in 2D Semiconductors: MoSe₂ versus MoS₂. *Nano Letters*. 2012 Nov 14;12(11):5576–80.
33. Kylänpää I, Komsa HP. Binding energies of exciton complexes in transition metal dichalcogenide monolayers and effect of dielectric environment. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2015 Nov 16;92(20).
34. Wang G, Chernikov A, Glazov MM, Heinz TF, Marie X, Amand T, et al. Colloquium: Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides. *Reviews of Modern Physics*. 2018 Apr 4;90(2).
35. Van der Donck M, Zarenia M, Peeters FM. Excitons, trions, and biexcitons in transition-metal dichalcogenides: Magnetic-field dependence. *Physical Review B*. 2018 May 7;97(19).
36. Ross JS, Wu S, Yu H, Ghimire NJ, Jones AM, Aivazian G, et al. Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor. *Nature Communications*. 2013;4.
37. High AA, Novitskaya EE, Butov L v., Hanson M, Gossard AC. Control of exciton fluxes in an excitonic integrated circuit. *Science*. 2008 Jul 11;321(5886):229–31.
38. Roldán R, Silva-Guillén JA, López-Sancho MP, Guinea F, Cappelluti E, Ordejón P. Electronic properties of single-layer and multilayer transition metal

- dichalcogenides MX_2 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ and $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$). *Annalen der Physik*. 2014;526(9–10):347–57.
39. Wang QH, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman JN, Strano MS. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. Vol. 7, *Nature Nanotechnology*. Nature Publishing Group; 2012. p. 699–712.
 40. Z. Cai, B. Liu, X. Zou, and H.-M. Cheng, “Chemical vapor deposition growth and applications of two-dimensional materials and their heterostructures,” *Chemical reviews*, vol. 118, no. 13, pp. 6091–6133, 2018.
 41. Y.-M. He, G. Clark, J. R. Schaibley, Y. He, M.-C. Chen, Y.-J. Wei, X. Ding, Q. Zhang, W. Yao, X. Xu, et al., “Single quantum emitters in monolayer semiconductors,” *Nature nanotechnology*, vol. 10, no. 6, pp. 497–502, 2015.
 42. Ildefonso, Letícia. Síntese por CVD de WS_2 e WSe_2 e quantificação de defeitos estruturais via Espectroscopias Raman e de Fotoluminescência / Letícia Mara Vieira Ildefonso. – 2023.
 43. Pondick J v., Woods JM, Xing J, Zhou Y, Cha JJ. Stepwise Sulfurization from MoO_3 to MoS_2 via Chemical Vapor Deposition. *ACS Applied Nano Materials*. 2018;1(10):5655–61.
 44. Yang, P. et al. Batch production of 6-inch uniform monolayer molybdenum disulfide catalyzed by sodium in glass. *Nat. Commun*. 9, 1–10 (2018).
 45. Li B, Gong Y, Hu Z, Brunetto G, Yang Y, Ye G, et al. Solid-Vapor Reaction Growth of Transition-Metal Dichalcogenide Monolayers. *Angewandte Chemie*. 2016 Aug 26;128(36):10814–9.
 46. Y. Gong, B. Li, G. Ye, S. Yang, X. Zou, S. Lei, Z. Jin, E. Bianco, S. Vinod, B. I. Yakobson, et al., “Direct growth of mos_2 single crystals on polyimide substrates,” *2D Materials*, vol. 4, no. 2, p. 021028, 2017.
 47. Q. Ji, Y. Zhang, T. Gao, Y. Zhang, D. Ma, M. Liu, Y. Chen, X. Qiao, P.-H. Tan, M. Kan, et al., “Epitaxial monolayer mos_2 on mica with novel photoluminescence,” *Nano letters*, vol. 13, no. 8, pp. 3870–3877, 2013.
 48. A. L. Elías, N. Perea-López, A. Castro-Beltrán, A. Berkdemir, R. Lv, S. Feng, A. D. Long, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Endo, et al., “Controlled synthesis and transfer of large-area ws_2 sheets: from single layer to few layers,” *ACS nano*, vol. 7, no. 6, pp. 5235–5242, 2013.
 49. S. H. Safeer, M. V. Moutinho, A. R. Barreto, B. S. Archanjo, O. G. Pandoli, M. Cremona, M. E. Huguenin Maia da Costa, F. L. Freire, and V. Carozo, “Sodium-mediated low temperature synthesis of monolayers of molybdenum disulfide for nanoscale optoelectronic devices,” *ACS Applied Nano Materials*, vol. 4, no. 4, pp. 4172–4180, 2021.

50. X. Ling, Y.-H. Lee, Y. Lin, W. Fang, L. Yu, M. S. Dresselhaus, and J. Kong, "Role of the seeding promoter in mos2 growth by chemical vapor deposition," *Nano letters*, vol. 14, no. 2, pp. 464–472, 2014.
51. Y. Li, S. Hao, J. G. Distefano, A. A. Murthy, E. D. Hanson, Y. Xu, C. Wolverton, X. Chen, and V. P. Dravid, "Site-specific positioning and patterning of mos2 monolayers: The role of au seeding," *ACS nano*, vol. 12, no. 9, pp. 8970–8976, 2018.
52. Ataca C, Şahin H, Ciraci S. Stable, single-layer MX₂ transition-metal oxides and dichalcogenides in a honeycomb-like structure. *Journal of Physical Chemistry C*. 2012 Apr 26;116(16):8983–99.
53. Miró P, Audiffred M, Heine T. An atlas of two-dimensional materials. Vol. 43, *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry; 2014. p. 6537–54.
54. Ramasubramaniam A. Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2012 Sep 6;86(11).
55. Kim H, Ovchinnikov D, Deiana D, Unuchek D, Kis A. Suppressing Nucleation in Metal-Organic Chemical Vapor Deposition of MoS₂ Monolayers by Alkali Metal Halides. *Nano Lett*. 2017 Aug 9;17(8):5056-5063. doi: 10.1021/acs.nanolett.7b02311. Epub 2017 Jul 18. PMID: 28700239.
56. Lei, J., Xie, Y., Kutana, A., Bets, K. v, & Yakobson, B. I. (2022). Salt-Assisted MoS₂ Growth: Molecular Mechanisms from the First Principles. *Journal of the American Chemical Society*, 144(16), 7497–7503. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c02497>
57. Tongay, S., Zhou, J., Ataca, C., Lo, K., Matthews, T. S., Li, J., Grossman, J. C., & Wu, J. (2012). Thermally Driven Crossover from Indirect toward Direct Bandgap in 2D Semiconductors: MoSe₂ versus MoS₂. *Nano Letters*, 12(11), 5576–5580. <https://doi.org/10.1021/nl302584w>
58. Lee, C., Yan, H., Brus, L. E., Heinz, T. F., Hone, J., & Ryu, S. (2010). Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS₂. *ACS Nano*, 4(5), 2695–2700. <https://doi.org/10.1021/nn1003937>
59. M. Calandra, "Chemically exfoliated single-layer mos 2: Stability, lattice dynamics, and catalytic adsorption from first principles," *Physical Review B*, vol. 88, no. 24, p. 245428, 2013.
60. S. Mosca, C. Conti, N. Stone, and P. Matousek, "Spatially offset raman spectroscopy," *Nature Reviews Methods Primers*, vol. 1, no. 1, pp. 1–16, 2021.
61. J. Ribeiro-Soares, R. Almeida, E. B. Barros, P. T. Araujo, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, and A. Jorio, "Group theory analysis of phonons in two-dimensional transition metal dichalcogenides," *Physical Review B*, vol. 90, no. 11, p. 115438, 2014.

62. Contrast and Raman spectroscopy study of single- and few-layered charge density wave material: 2H-TaSe₂ - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: https://www.researchgate.net/figure/Vibrational-modes-for-one-phonon-processes-A-single-layer-structure-corresponds-to-a_fig4_256448864.
63. Li, S., Lin, Y. C., Zhao, W., Wu, J., Wang, Z., Hu, Z., Shen, Y., Tang, D. M., Wang, J., Zhang, Q., Zhu, H., Chu, L., Zhao, W., Liu, C., Sun, Z., Taniguchi, T., Osada, M., Chen, W., Xu, Q. H., ... Eda, G. (2018). Vapour-liquid-solid growth of monolayer MoS₂ nanoribbons. *Nature Materials*, 17(6), 535–542. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0055-z>.
64. Rasouli, H. R., Mehmood, N., Çakiroğlu, O., & Serkan Kasirga, T. (2019). Real time optical observation and control of atomically thin transition metal dichalcogenide synthesis. *Nanoscale*, 11(15), 7317–7323. <https://doi.org/10.1039/c9nr00614a>.
65. S. Golovynskiy et al., Exciton and trion in few-layer MoS₂: Thickness- and temperature-dependent photoluminescence, *Appl. Surf. Sci.* 515 (2020).
66. Philipp Tonndorf, Robert Schmidt, Philipp Böttger, Xiao Zhang, Janna Börner, Andreas Liebig, Manfred Albrecht, Christian Kloc, Ovidiu Gordan, Dietrich R. T. Zahn, Steffen Michaelis de Vasconcellos, and Rudolf Bratschitsch, "Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂," *Opt. Express* 21, 4908-4916 (2013).
67. N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Física do estado sólido*. Cengage Learning, 2011.