

Universidade Federal de Ouro Preto

Instituto de Ciências Exatas e Biológicas

Programa de Pós-Graduação em Ciências:
Física de Materiais (FIMAT)

Dissertação

**Crescimento e caracterização
de dissulfeto de molibdênio
bidimensional por deposição
química na fase vapor**

Vinícius Fonseca Alves

Ouro Preto
2022



UFOP

VINICIUS FONSECA ALVES

**CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE DISSULFETO DE
MOLIBDÊNIO BIDIMENSIONAL POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA NA
FASE VAPOR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física de Materiais – FIMAT da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadora: Dr^a. Ive Silvestre de Almeida
Coorientadora: Dr^a. Ana Paula Moreira Barboza

Ouro Preto – MG
2022

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

A474c Alves, Vinicius Fonseca.
Crescimento e caracterização de dissulfeto de molibdênio bidimensional por deposição química na fase vapor. [manuscrito] / Vinicius Fonseca Alves. - 2022.
83 f.: il.: color., gráf., tab..

Orientadora: Profa. Dra. Ive Almeida.
Coorientadora: Profa. Dra. Ana Paula Barboza.
Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro Preto. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Física de Materiais.

1. Nanomateriais 2D. 2. Dissulfeto de Molibdênio (MoS₂). 3. Deposição Química em Fase Vapor (CVD). 4. Microscopia de Varredura por Sonda (SPM). I. Almeida, Ive. II. Barboza, Ana Paula. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU 501:620

Bibliotecário(a) Responsável: Luciana De Oliveira - SIAPE: 1.937.800



FOLHA DE APROVAÇÃO

Vinícius Fonseca Alves

Crescimento e caracterização de Dissulfeto de Molibdênio Bidimensional por deposição química na fase vapor

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de Mestre

Aprovada em 27 de outubro de 2022.

Membros da banca

Dra. Ive Silvestre de Almeida - Orientadora (Universidade Federal de Ouro Preto)
Dr. Matheus Josué de Souza Matos - (Universidade Federal de Ouro Preto)
Dra. Natália Pereira Rezende - (Universidade Federal de Minas Gerais)

Ive Silvestre de Almeida, orientadora do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito no Repositório Institucional da UFOP em 21/12/2022.



Documento assinado eletronicamente por **Mariana Cristina Moreira Souza**, ASSISTENTE EM ADMINISTRACAO, em 21/12/2022, às 08:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ive Silvestre de Almeida**, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR, em 02/01/2023, às 14:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0448975** e o código CRC **B59F6A74**.

Dedico esse trabalho a Deus, que se mostrou criador, que foi criativo. Seu fôlego de vida em mim me foi sustento e me deu coragem para questionar realidades e propor sempre um novo mundo de possibilidades.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por me proporcionar perseverança durante toda a minha vida.

Aos meus pais Vanise de Fátima Fonseca e Rodrigo Alves pelo apoio e incentivo que serviram de alicerce para as minhas realizações.

À minha namorada Tamires da Silva Cipriano pelo seu amor incondicional e por compreender minha dedicação ao trabalho.

A minha orientadora Ive Silvestre de Almeida pelo incentivo, apoio, conselhos e dedicação dada durante todo o processo.

A minha coorientadora Ana Paula Moreira Barboza pelo empenho, paciência e instrução ao longo do trabalho.

Aos colaboradores Prof. Fernando Gabriel da Silva Araújo, Dra. Daniele Ferreira, Dr. Geovani Resende e Prof. Luciano Moura pela parceria, contribuição e assistência.

A todos os meus amigos dos laboratórios de Síntese e Caracterização de Nanomateriais e de Microscopia que compartilharam dos inúmeros desafios que enfrentamos, sempre com o espírito colaborativo. Em especial Atália Júlio Benedito, Rafael Antônio Ferreira Martins, Wflander Martins de Souza e Joel Neto Bispo de Sales.

Agradeço a Universidade Federal de Ouro Preto, à PROPPI, ao FIMAT, todos os professores das Instituições envolvidas e das agências de fomento pela excelência e qualidade.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

E por fim, agradeço a mim mesmo, por perseverar durante essa caminhada seguindo meus ideais.

Resumo

Os nanomateriais têm despertado o interesse em diversos campos de pesquisa devido às suas excelentes propriedades e potencialidade de aplicações. Esses materiais possuem no mínimo uma dimensão em escala nanométrica e podem ser obtidos de diferentes maneiras: esfoliação mecânica ou química diretamente de um mineral, ou podem ser sintetizados diretamente sobre substratos específicos. Neste trabalho visamos estabelecer as condições adequadas à síntese de poucas camadas de dissulfeto de molibdênio (MoS_2), utilizando a técnica de deposição química em fase vapor, mais conhecida como CVD. Há vários estudos sobre o crescimento de MoS_2 , porém cada sistema necessita de seus próprios parâmetros, sendo necessário a adaptação dos mesmos para a produção de flocos de qualidade. A proposta envolve o estudo da síntese deste nanomaterial desde a escolha dos precursores (e parâmetros relevantes no processo), à caracterização óptica, elétrica e mecânica do mesmo. Para isso serão utilizadas técnicas de processamento de amostras, técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda como Microscopia de Força Atômica e Microscopia de Força Lateral (caracterizações mecânicas), além da Microscopia de Força Elétrica (caracterização elétrica) e Espectroscopia Raman para averiguação da qualidade e número de camadas dos flocos crescidos.

Palavras-Chave: Nanomateriais 2D, Dissulfeto de Molibdênio (MoS_2), Deposição Química em Fase Vapor (CVD), Microscopia de Varredura por Sonda (SPM).

Abstract

Nanomaterials have aroused interest in several fields of research due to their excellent properties and potential for applications. These materials have at least one dimension on the nanometric scale and can be obtained in different ways: mechanical or chemical exfoliation directly from a mineral, or they can be synthesized directly on specific substrates. In this work we aim to establish the appropriate conditions for the synthesis of a few layers of molybdenum disulfide (MoS_2), using the technique of chemical vapor deposition, better known as CVD. There are several studies on the growth of MoS_2 , but each system requires its own parameters, being necessary to adapt them to produce high-quality flakes. The proposal involves the study of MoS_2 synthesis from the choice of precursors and relevant parameters in the process to its optical, electrical, and mechanical characterization. For this aim will be used sample processing techniques, Scanning Probe Microscopy techniques such as Atomic Force Microscopy and Lateral Force Microscopy (mechanical characterizations), in addition to Electric Force Microscopy (electrical characterization) and Raman Spectroscopy to check the quality and number of layers.

Keywords: 2D nanomaterials, Molybdenum disulfide (MoS_2), Chemical Vapor Deposition (CVD), Scanning Probe Microscopy (SPM).

Sumário

1. Introdução.....	10
Referências Bibliográficas	13
2.1 Propriedades gerais de Dicalcogenetos de Metais de Transição (TMDs)	15
2.2 Principais métodos de obtenção de monocamadas de TMDs.....	17
2.2.1 Esfoliação mecânica.....	18
2.2.2 Esfoliação em fase líquida	19
2.2.3 Deposição química em fase vapor (CVD)	20
2.3 Características gerais de dissulfeto de molibdênio - <i>bulk</i> e monocamada de MoS₂ ...	21
2.3.1 Polítipos de MoS ₂	22
2.3.2 Aplicações de nanoestruturas de MoS ₂	25
A- (Bio)sensores e dispositivos (opto)eletrônicos	25
B- Catalisadores	26
C- Lubrificantes.....	27
Referências Bibliográficas	28
3.1 – Deposição Química em Fase Vapor (CVD).....	33
3.1.1 Crescimento de MoS ₂ por CVD – Parâmetros típicos	34
3.2 Técnicas de caracterização	36
3.2.1 Microscopia de Varredura por Sonda	36
3.2.1.1 Microscopia de Força Atômica	38
3.2.1.2 Microscopia de Força Lateral.....	42
3.2.1.3 Microscopia de Força Elétrica.....	42
3.2.2 Espectroscopia Raman	47
3.2.2.1 Interação da luz com a matéria.....	48
3.2.2.2 Espectroscopia Raman em MoS ₂	49
4.1 – Preparação dos substratos	55
4.2 – Descrição dos equipamentos e materiais utilizados.....	55
4.2.1 - Descrição detalhada do forno CVD.....	55
4.2.2 – Setup experimental geral para a síntese de MoS ₂ CVD.....	57
4.2.3 – Detalhes experimentais das análises por SPM.....	59
4.3 – Rotas de síntese de MoS₂ e discussão dos resultados.....	59
4.3.1 – Rota I – Ressulfurização única	59
4.3.1.1 – Caracterização das amostras por Microscopia ótica e Espectroscopia Raman ..	60
4.3.1.2 – Análise de Microscopia de Varredura por Sonda.....	66
4.3.2 – Rota II – Tripla ressulfurização	70

4.3.2.1 – Caracterização das amostras por Microscopia ótica e Espectroscopia Raman ..	71
4.3.2.1 – Análise de Microscopia de Varredura por Sonda.....	74
4.3.3 – Rota III – Alteração da configuração dos substratos	75
4.3.3.1 – Caracterização das amostras por Microscopia ótica e Espectroscopia Raman ..	76
4.3.3.2 – Análise de Microscopia de Varredura por Sonda.....	77
Referências bibliográficas	79
5. Conclusões e perspectivas	82

1. Introdução

Atualmente nos deparamos com dispositivos eletrônicos cada vez mais sofisticados, compactos e com melhores desempenhos, como é o caso de dispositivos de armazenamento e processamento [1]. Dentre os elementos responsáveis por essa evolução tecnológica estão os nanomateriais, assim denominados por possuírem ao menos uma dimensão em escala nanométrica ($1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$). Apesar dessa definição, um nanomaterial não se limita a esse número, mas sim à mudança de suas propriedades quando comparadas às em escala macroscópica, devido ao seu tamanho reduzido e aumento da área superficial [2].

A depender do número de dimensões em escala nanométrica, os nanomateriais podem ser classificados em zero dimensionais (0D) como nanopartículas, unidimensionais (1D) como nanotubos de carbono, bidimensionais (2D) como o grafeno e a monocamada de dissulfeto de molibdênio e tridimensionais (3D) como nanocompósitos [3].

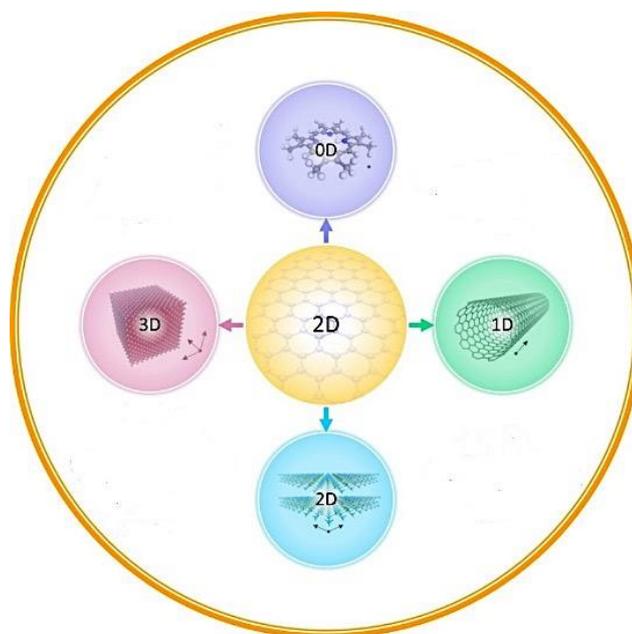


Figura 1: Representação esquemática de uma visão geral de materiais nanoestruturados 0D, 1D, 2D e 3D. Figura adaptada da referência [4].

Essas distinções resultam em características únicas provenientes do efeito de confinamento quântico em razão das dimensões em nanoescala, o que permite ajustar as propriedades elétricas, ópticas e magnéticas do material em relação ao *bulk* [3]. Por exemplo, o MoS_2 possui um *gap* de energia indireto ($\sim 1,3 \text{ eV}$) em sua forma *bulk* e *gap* de energia direto ($\sim 1,8 \text{ eV}$) para uma monocamada, causando alterações em suas características elétricas e ópticas [5]. Além disso, a elevada razão área/volume também modifica as propriedades dos

Introdução

nanomateriais. Dessa forma, a grande área superficial apresenta muitos átomos capazes de interagir mais intensamente com o ambiente externo, transformando um material a princípio inerte (na escala macroscópica), em reativo (na escala nanométrica), como por exemplo partículas de magnetita, que alteram seu ponto de fusão, sua reatividade, e cor na escala nanométrica [6].

Dentre os nanomateriais citados, os bidimensionais se destacam pela facilidade de serem obtidos a partir da esfoliação de diversos sólidos lamelares, possibilitando acompanhar a evolução de suas propriedades ao saírem do *bulk* para poucas camadas de espessura nanométrica. Os nanomateriais 2D possuem um grande número de famílias, mas, neste trabalho, destacaremos a família dos dicalcogenetos de metais de transição (TMDs - *Transition Metal Dichalcogenides*).

Os TMDs são materiais que apresentam fórmula genérica MX_2 (M é o metal de transição e X é o calcogênio). Possuem uma estrutura lamelar, de forma que a interação entre esses dois elementos se dá por ligações covalentes, mas as interações intercamadas, entre os calcogênios, são mais fracas, possibilitando a esfoliação mecânica. O TMD mais conhecido é o dissulfeto de molibdênio (MoS_2), extraído da molibdenita (mineral bruto). Esse material tem chamado a atenção devido ao fato de apresentar propriedades semicondutoras para a monocamada (fase 1H) - o que possibilita sua aplicação em dispositivos optoeletrônicos - além de ser mecanicamente resistente e com propriedades de lubrificante sólido [7, 8].

A proposta deste trabalho envolve a síntese de monocamadas de MoS_2 , por deposição química em fase vapor (CVD - *Chemical Vapour Deposition*). A escolha do MoS_2 veio do amadurecimento das pesquisas, mostrando tratar-se de um material muito promissor para uma série de aplicações, como por exemplo, em transistores de efeito de campo (FETs), catalisadores, fotodetectores e sensores diversos [9].

A técnica CVD consiste no crescimento do nanomaterial a partir dos seus elementos fundamentais (molibdênio e enxofre), de forma que a síntese ocorra por meio das reações químicas desses componentes em fase gasosa. Este método permite obter produtos em larga escala, além de ser interessante para se produzir heteroestruturas verticais (grafeno/TMDs) e laterais (MoS_2/WS_2) [10]. Logo é necessário, primeiramente, o domínio do crescimento de monocristais de grandes áreas, ou de filmes policristalinos, desse material. Trata-se de um processo desafiador devido ao elevado número de variáveis interligadas que se deve controlar e otimizar, como as diversas possibilidades de promotores, precursores, tempo e energia [10].

Introdução

A análise das estruturas de MoS₂ produzidas será feita por técnicas de Microscopia ótica, Microscopia de Varredura por Sonda e Espectroscopia Raman.

Esta dissertação estará organizada da seguinte forma: no Capítulo 2 será apresentado uma revisão bibliográfica dos dicalcogenetos de metais de transição bidimensionais (2D), mais precisamente do dissulfeto de molibdênio (MoS₂), de forma a abordar suas propriedades, estrutura, métodos de síntese e aplicações.

No Capítulo 3 serão abordados os princípios fundamentais das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho: Microscopia de Força Atômica (AFM), Microscopia de Força Lateral (LFM), Microscopia de Força de Elétrica (EFM) e Espectroscopia Raman.

No Capítulo 4 serão apresentados os detalhes experimentais e discutidos os resultados obtidos para a síntese de estruturas de MoS₂. Por fim, serão apresentadas as conclusões e perspectivas deste trabalho.

Referências Bibliográficas

- 1 – Chhowalla, M.; Shin, H. S.; Eda, G., Li, L. J.; Loh, K. P.; Zhang, H. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature chemistry*. **5**. 4. 263. 2013.
- 2 – Zarbin, A. J. Química de (nano) materiais. *Química Nova*. **30**. 6. 1469. 2007.
- 3 – Jacobi, M. M. O admirável mundo nano: Nanociência e nanotecnologia. *Organometallics*. **15**. 9. 2923. 2014.
- 4 – Bag, A.; LEE, N. E. Gas sensing with heterostructures based on two-dimensional nanostructured materials: a review. *Journal of Materials Chemistry C*. **7**. 43. 13367. 2019.
- 5 – Martins, J. A. Aplicação e caracterização de poucas camadas de Dissulfeto de Molibidênio na produção de transistores de efeito de campo. Dissertação. UFMG. 2012.
- 6 – Scopel, E. Síntese de nanopartículas de magnetita e incorporação em matriz de acetato de celulose para preparação de nanocompósitos poliméricos. Monografia. UFES. 2016.
- 7 – Arantes, J. T. Material híbrido poderá superar o grafeno em várias aplicações. Agência FAPESP. Disponível em: <https://agencia.fapesp.br/material-hibrido-podera-superar-o-grafeno-em-varias-aplicacoes>. Acesso em 22 de fevereiro de 2021.
- 8 – Rodriguez, C. L. C. Dissulfeto de molibidênio (MoS₂) bidimensional como carga para matrizes poliméricas. Tese. UPM-SP. 2020.
- 9 – Zhang, W.; Zhang, P.; Su, Z.; Wei, G. Synthesis and sensor applications of MoS₂-based nanocomposites. *Nanoscale*. **7**. 44. 18364. 2015.
- 10 – Cai, Z.; Liu, B.; Zou, X.; Cheng, H. M. Chemical vapor deposition growth and applications of two-dimensional materials and their heterostructures. *Chemical reviews*. **118**. 13. 6091. 2018.

Capítulo 2 – Dicalcogenetos de Metais de Transição

Neste Capítulo serão apresentadas as propriedades gerais dos materiais classificados como dicalcogenetos de metais de transição, com ênfase ao Dissulfeto de Molibdênio.

2.1 Propriedades gerais de Dicalcogenetos de Metais de Transição (TMDs)

Os TMDs são materiais que possuem a fórmula química geral MX_2^1 , em que M é um átomo de metal de transição (Mo, W, Nb, Re, Ni, Pd ou V) e X é um átomo de calcogênio (S, Se ou Te), o que possibilita uma variedade de combinações, resultando em mais de 40 diferentes compostos [1].

Os metais de transição são elementos da tabela periódica localizados nos grupos de 3 a 12. Conforme a definição da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), esses metais são definidos como elementos cujo átomo possui um subnível d incompleto ou que possam vir a formar cátions com um subnível d incompleto [2]. Existem elementos específicos em meio a esses grupos que, no entanto, constituem os TMDs com estrutura lamelar apenas na presença de um determinado calcogênio, destacados parcialmente na figura 1. Por exemplo, o NiS_2 tem uma estrutura de pirita, mas o $NiTe_2$ é um composto em camadas [1].

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

MX_2
M = Metal de transição
X = Calcogênio

Figura 1: Elementos que compõem as famílias dos TMDs, em que os destacados em cor laranja representam os calcogênios e os outros são os metais de transição [1].

Sabe-se que metais possuem propriedades como: alto ponto de fusão (1455°C – 3422°C), formam ligas entre si, possuem estados de oxidação variados, atividade catalítica e alta condutividade elétrica (da ordem de centenas de $(\Omega\text{m})^{-1}$), dado que os elétrons no orbital d são fracamente ligados ao núcleo [4, 5].

Os calcogênios, por sua vez, são elementos da tabela periódica pertencentes ao grupo 16. Em geral são elementos ametais, ou seja, com a tendência de ganhar elétrons e formar ânions, favorecendo a formação de compostos moleculares (ligações covalentes) e iônicos

1 - Exceto para casos em que a razão atômica é de 2:3 (camada quintupla M_2X_3) e de dicalcogenetos de metais com razão 1:1 metal (MX) [6].

(ligação iônica). A posição desse grupo na tabela periódica nos indica algumas propriedades em comum: pequeno raio atômico (~88pm – 123pm), elevada energia de ionização (~9,01 eV – 10,36 eV) e eletronegatividade (~2,1 – 2,5), subníveis *s* e *p* completos (2 e 6 elétrons, respectivamente) e 6 elétrons de valência [3].

Os TMDs são considerados sólidos lamelares, constituídos de camadas que interagem pelas forças de van der Waals. As ligações metal – calcogênio, por sua vez, são covalentes [7]. Uma monocamada de TMD é composta por três camadas atômicas, de modo que a camada de metal permaneça entre duas camadas de calcogênio (X – M – X), totalizando aproximadamente a espessura de 0,621Å por monocamada [44], no caso do MoS₂, como mostrado na Figura 2.

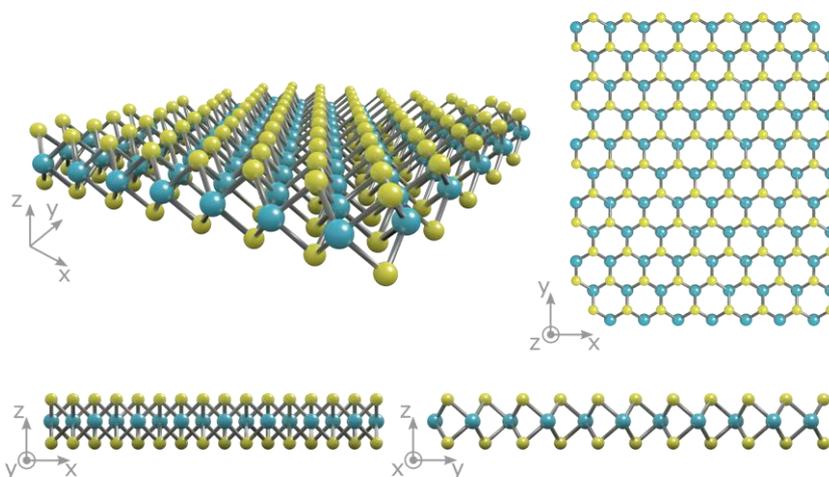


Figura 2: Estrutura cristalina em diferentes ângulos de observação de uma monocamada de MoS₂ mostrando uma camada de átomos de molibdênio (azul) entre duas camadas de átomos de enxofre (amarelo) [8].

A coordenação metálica dos TMDs lamelares, isto é, a maneira como os átomos de calcogênios estão ligados ao átomo metálico central, é geralmente trigonal prismática/hexagonal - também representada como 1H (Fig. 3a) ou octaédrica - também representada como 1T (Fig. 3b). As legendas AbA e AbC na figura 3 correspondem à sequência de empilhamento dos átomos na camada. As letras maiúsculas e minúsculas representam, respectivamente, os elementos calcogênio e o metal de transição. É importante ressaltar que, uma vez que uma única camada de TMD pode apresentar duas fases distintas, os sólidos (*bulk*) de TMDs se mostram com grande variedade de politipos e, por consequência, há também uma variedade de características associadas a eles [1].

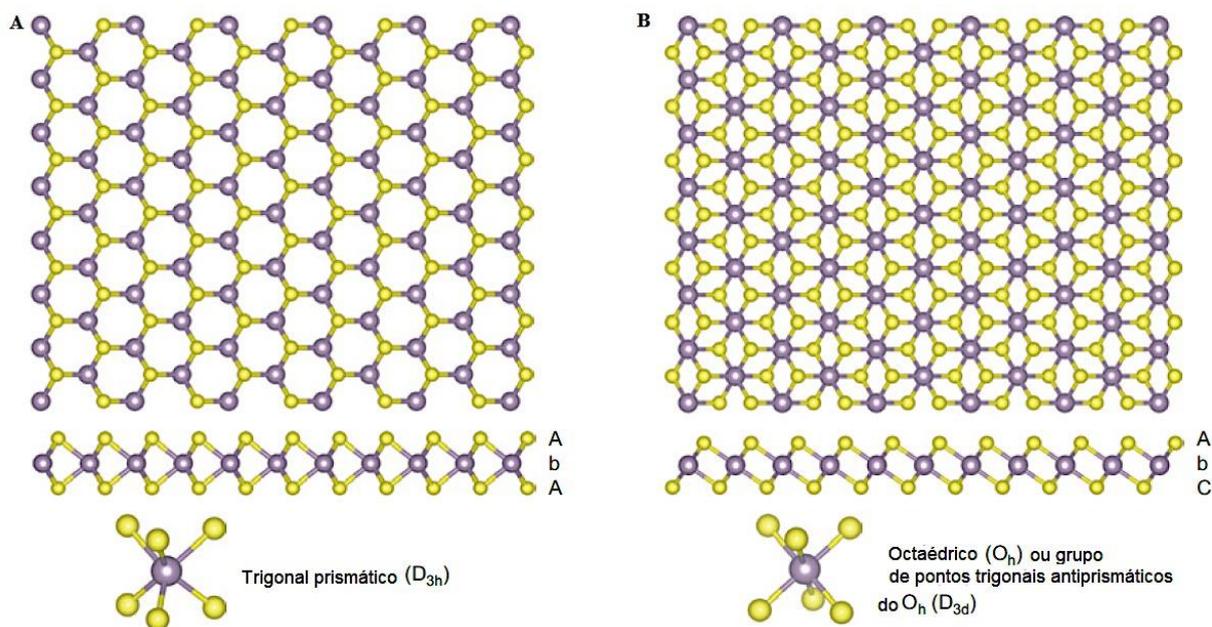


Figura 3: Representação em monocamadas das fases (a) trigonal prismática/hexagonal e (b) octaédrica dos TMDs. Figura adaptada da referência [1].

Em virtude das diferentes coordenações metálicas e da flexibilidade de preenchimento dos orbitais d (característica presente nos metais de transição), os TMDs têm vasta potencialidade de uso no campo eletrônico. Por exemplo, a condutividade metálica surge quando tais orbitais d não ligantes estão parcialmente preenchidos, enquanto as características semicondutoras se manifestam quando a banda d não ligante está totalmente preenchida. Neste contexto, TMDs podem ser isolantes, como é o caso do HfS_2 ; semicondutores como MoS_2 e WS_2 ; semimetais como WTe_2 e TiSe_2 ou metálicos como NbS_2 e VSe_2 [1]. As monocamadas desses materiais conservam essas características e desenvolvem outras, como propriedades ópticas, mecânicas e a otimização das elétricas, devido aos efeitos do confinamento quântico [9, 10]. Por todos esses aspectos, os TMDs revelaram ser importantes materiais no meio científico, abrindo as portas para estudos dos materiais 2D inorgânicos.

2.2 Principais métodos de obtenção de monocamadas de TMDs

Há uma diversidade de técnicas e maneiras de obtenção de monocamadas de TMDs, tais como: esfoliação mecânica, química, método de evaporação a laser, decomposição térmica ou termólise, método de co-precipitação e método Sol-gel, entre outras [12]. Nesta seção serão brevemente descritas as técnicas mais comumente utilizadas: esfoliação mecânica, esfoliação em fase líquida, e deposição química na fase vapor (CVD).

2.2.1 Esfoliação mecânica

A esfoliação mecânica consiste em utilizar uma fita adesiva para separar as camadas de materiais lamelares. A figura 4 ilustra a utilização deste método para a obtenção de monocamadas de TMDs. Basicamente, parte do cristal de TMD é depositada em um pedaço de fita adesiva, de forma que o plano do cristal fique paralelo à fita. Então, o lado oposto da fita é colocado no topo do cristal de modo que se tenha um “sanduiche fita/cristal/fita” (Fig. 4a). Logo após, ambos os pedaços de fita são separados, e esse processo é repetido diversas vezes até extrair poucas camadas do material como mostrado na parte (b) da figura 4. Em sequência, a fita é pressionada contra um substrato específico, onde serão transferidos os flocos para obtenção da monocamada (Fig. 4c). Por fim são feitas caracterizações como, por exemplo, a caracterização óptica ou utilizando técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda (SPM) com o objetivo de analisar morfológica e mecanicamente a qualidade dos flocos (Fig. 4d) [7]. Na figura 4 são apresentados alguns flocos nanométricos obtidos por esfoliação mecânica do dissulfeto de molibdênio (MoS_2), caracterizados por microscopia óptica (A - D) e AFM (E - H), que são técnicas fundamentais para estudos de nanomateriais [13].

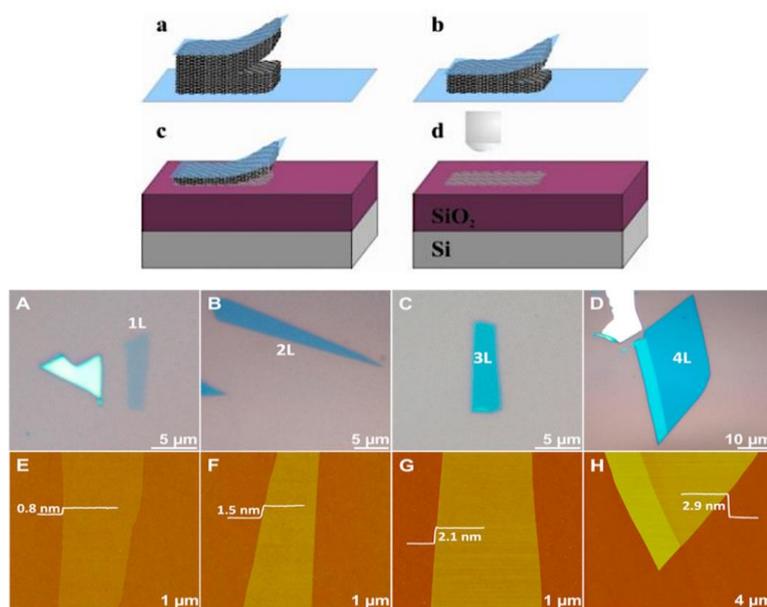


Figura 4: Processo de esfoliação mecânica. Um floco espesso é esfoliado (a) e afinado por múltiplas clivagens (b), utilizando uma fita adesiva. As clivagens finais ocorrem durante a transferência para a superfície do substrato (SiO_2/Si 300 nm) (c), alcançando uma amostra ultrafina (d). Microscopia óptica (A – D) e imagens de AFM (E – H) identificando o número de camadas dos flocos: monocamada (1L; A e E), camada dupla (2L; B e F), camada tripla (3L; C e G) e camada quádrupla (4L; D e H) de nanofolhas de MoS_2 . Figuras adaptadas de 11 e 13.

Embora a técnica de esfoliação mecânica apresente algumas vantagens, por exemplo, alta qualidade do cristal e superfície limpa, há diversas desvantagens que limitam sua aplicação

atualmente. Primeiro, baixo rendimento e coexistência entre mono e poucas camadas. Uma segunda desvantagem é a lenta produção se comparada a outros métodos, como crescimento por CVD e métodos baseados em soluções. Terceiro, o controle da morfologia do nanomaterial, pois como o processo é feito manualmente, é difícil ter precisão, controlabilidade ou reprodutibilidade utilizando essa técnica. Dessa forma este procedimento não supre as demandas necessárias para várias aplicações práticas, alto rendimento (produção em grandes áreas) e produção em larga escala [14].

2.2.2 Esfoliação em fase líquida

Outro método para obtenção de um maior número de monocamadas de TMDs é a sonicação das estruturas de multicamadas em soluções que podem incluir surfactantes e polímeros [15].

A esfoliação em fase líquida consiste em utilizar, primeiramente, uma fonte de ultrassom, com o objetivo de fornecer energia ao sistema para romper as ligações entre as camadas do sólido lamelar de interesse. A segunda parte do método é a centrifugação, com o intuito de separar o material que foi segregado. Dessa forma obtemos monocamadas ou poucas camadas do material no solvente desejado [7], conforme a figura abaixo.

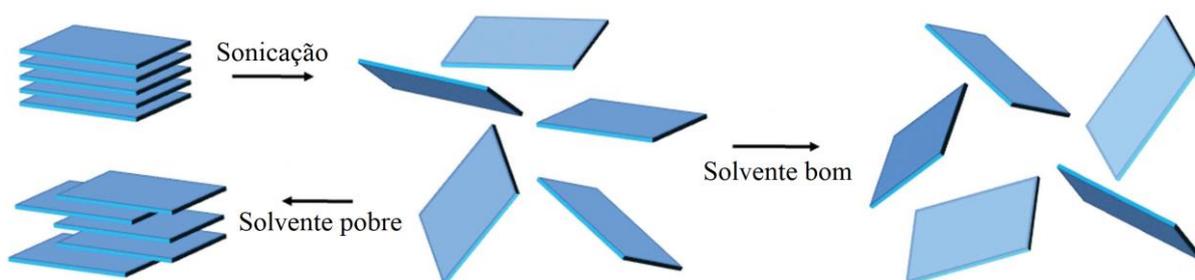


Figura 5: Esfoliação assistida por sonicação. O cristal em camadas é colocado em banho ultrassônico em um solvente, resultando em esfoliação e formação de nanofolhas [15].

As ondas ultrassônicas podem ser produzidas por meio de ponteira (a energia é transmitida de forma direta à amostra) ou banho (a energia é transmitida de forma indireta para a amostra, passando primeiramente para o meio). Estas ondas criam bolhas de cavitação (bolhas de vapor/gás imersas em fase líquida) que ao se romperem geram a energia necessária para quebrar as ligações de Van der Waals [7].

A Figura 6 apresenta um fluxograma dos processos envolvidos nesta técnica.

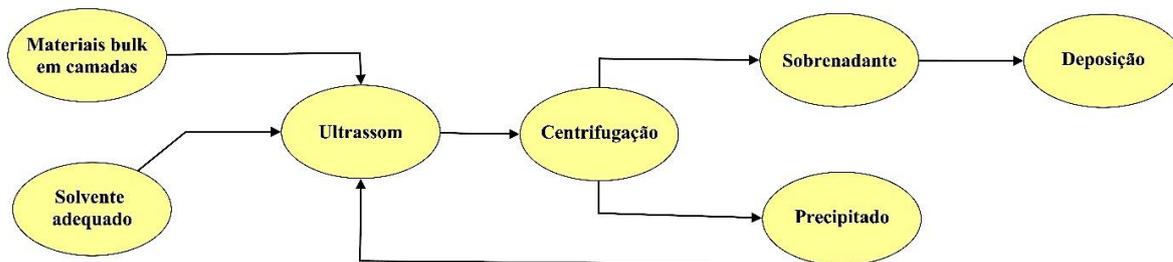


Figura 6: Fluxograma ilustrando os procedimentos da técnica de esfoliação em fase líquida. Figura adaptada da referência [7].

A escolha do solvente a ser utilizado é muito importante para o resultado final, ou seja, para uma esfoliação eficiente. Dessa forma a característica mais importante do solvente é ter a tensão superficial próxima à do material a ser esfoliado, pois o material deve permanecer estável na superfície do solvente. Dito isso, o solvente mais adequado aos TMDs é o N-Metil-2 pirrolidona (NMP), pois tem a tensão superficial em torno de 40 mJ/m², resultado encontrado por meio de estudos realizados no MoS₂ e WS₂. Essa esfoliação foi tomada como uma alternativa eficiente para a obtenção de materiais bidimensionais em larga escala. Entretanto, como toda técnica, há algumas desvantagens em aplicá-la, como a utilização de ponteiras de alta potência ultrassônica que pode ocasionar defeitos aos TMDs, além da dispersão ser pouco homogênea, devido à ponteira atuar em uma região limitada. Na esfoliação por banho ultrassônico, a dispersão melhora consideravelmente, de modo a apresentar uma eficiência relevante, porém o tempo para alcançar esses resultados é muito longo [7].

2.2.3 Deposição química em fase vapor (CVD)

A deposição química em fase vapor é um método *bottom-up* de crescimento de materiais que envolve a separação e/ou reação química de reagentes gasosos em um ambiente controlado, conhecido como forno CVD [14]. Basicamente, o processo pode ser dividido em três etapas: sublimação, difusão e reação. Na sublimação, os precursores reagentes, que podem se apresentar, inicialmente, em qualquer fase (sólida, líquida, gasosa) [16, 17], são aquecidos, causando a decomposição e sublimação dos constituintes. Em um segundo momento os elementos em fase gasosa se difundem e são transportados pelos gases inertes carreadores (geralmente argônio) até a superfície do substrato. Finalmente, ocorre a reação de síntese que resulta no material sólido depositado sobre a superfície de um substrato [18].

A técnica CVD traz algumas vantagens: *i)* a capacidade de produzir materiais altamente densos, puros, uniformes, com boa adesão e taxas de deposição razoavelmente altas; *ii)* controle da estrutura do cristal, da morfologia da superfície e da orientação dos produtos e *iii)* flexibilidade de utilizar uma ampla gama de precursores químicos [19, 20]. Apesar disso, também existem desvantagens, que envolvem *i)* os perigos causados pelo uso de gases precursores tóxicos, corrosivos, inflamáveis e/ou explosivos; *ii)* dificuldade de síntese de materiais multicomponentes com estequiometria bem controlada usando precursores de fontes múltiplas (uma vez que diferentes precursores têm diferentes taxas de vaporização); *iii)* o uso de forno e/ou sistema de vácuo mais sofisticado por variantes de CVD, como CVD de baixa pressão ou ultra alto vácuo que tendem a aumentar o custo de produção [16].

Neste projeto o objetivo é o desenvolvimento de uma metodologia de crescimento de dissulfeto de molibdênio (MoS_2) utilizando o método CVD, no Departamento de Física da UFOP, preferencialmente buscando a síntese de monocamada. Pode-se dizer que trata-se de um procedimento inédito na UFOP e complexo, pois depende do controle de muitas variáveis, como a posição dos reagentes no interior do forno em relação ao substrato, proporção dos reagentes, tempo de crescimento, fluxo de gases carreadores, controle da pressão e temperatura de vaporização de cada reagente e escolha do substrato. A falta de controle desses padrões causará reações e produtos indesejados [18]. A seção 3.1.1 do capítulo de técnicas empregadas trata exclusivamente desta metodologia de crescimento, oferecendo ao leitor mais detalhes da técnica.

2.3 Características gerais de dissulfeto de molibdênio - *bulk* e monocamada de MoS_2

O MoS_2 , como já mencionado, é um material pertencente à família dos dicalcogenetos de metais de transição (TMDs), sendo o mais estudado até então em decorrência das interessantes propriedades eletrônicas, ópticas e mecânicas de sua monocamada. Tal nanomaterial apresenta uma mobilidade de carga de 10 a 130 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, *band gap* de ~1,8 eV para a monocamada (fase H) e módulo de Young e tensão de ruptura de 270 GPa e 25 – 33%, respectivamente. Além disso, sua disponibilidade na natureza é abundante, sob a forma de molibdenita (Fig.7) [21-23].



Figura 7: Cristal de molibdenita [24].

O MoS_2 pertence à família dos TMDs lamelares, ou seja, sua estrutura macroscópica é constituída de monocamadas bidimensionais (S-Mo-S) empilhadas, como ilustrado na figura 2, com os átomos de molibdênio representados em azul e os de enxofre em amarelo. Como já citado, essas camadas interagem fracamente entre si, por forças de van der Waals, enquanto a interação entre Mo e S ocorre por meio de ligações covalentes [25]. A fraca interação intercamadas permite que elas deslizem umas sobre as outras, facilitando o cisalhamento ao longo do plano basal dos cristais permitindo a esfoliação [26].

2.3.1 Polítipos de MoS_2

Assim como para outros TMDs, uma monocamada de MoS_2 exibe diferentes polítipos, isto é, cristaliza-se em diferentes estruturas a depender de como os átomos de enxofre estão organizados em relação à camada de átomos de molibdênio, como ilustrado na figura 8. As fases mais comuns são identificadas como hexagonal ou trigonal prismática (1H) de característica semicondutora, octaédrica ou tetragonal (1T) de característica metálica e octaédrica distorcida (1T') por sua vez, semimetálica [28].

Dependendo de como ocorre o empilhamento dessas monocamadas, formando multicamadas, ficam definidos os polítipos de MoS_2 identificados como 2H e 3R, em que a letra refere-se à estrutura cristalina anteriormente discutida, considerando também a estrutura romboédrica (R), como ilustrado na figura 9. Dentre esses polítipos, o mais encontrado na natureza, ou seja, na sua forma mais estável é composto por 2H com menos de 3% de 3R. [26].

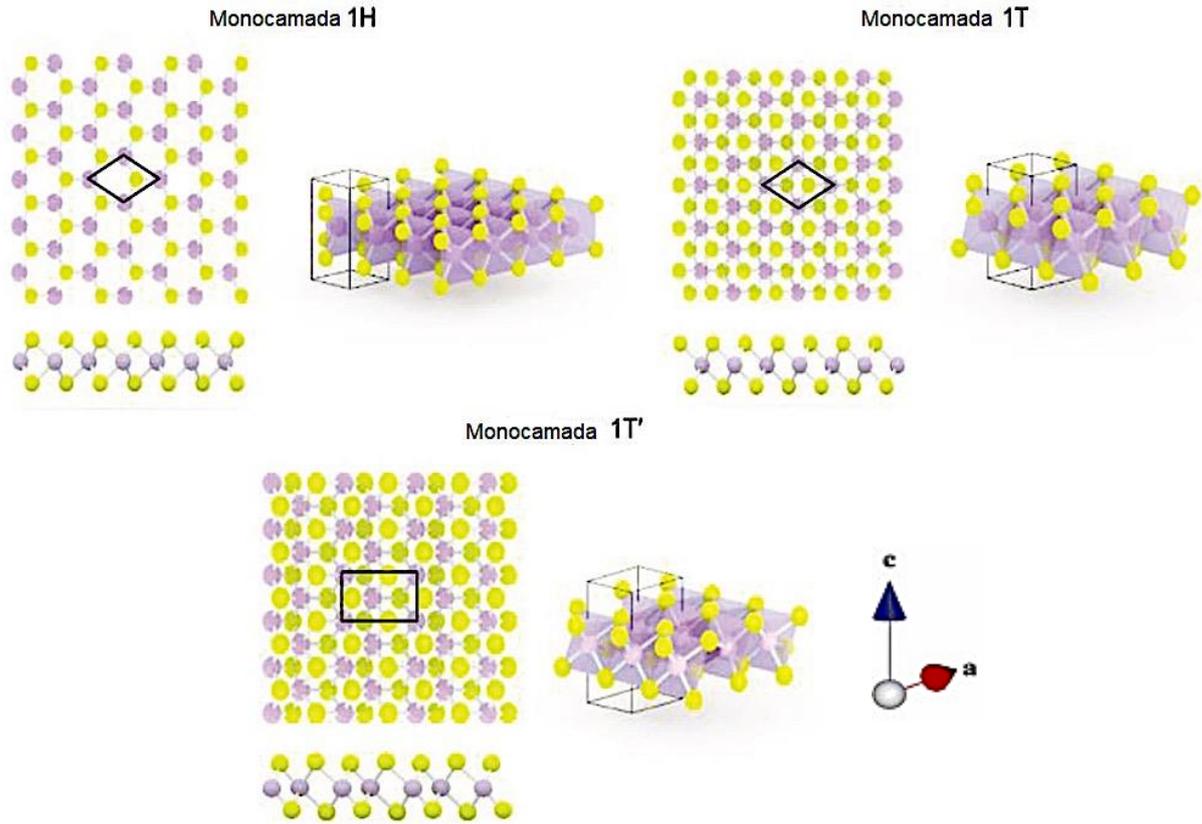


Figura 8: Estruturas atômicas de vários polimorfos do MoS₂. Modelos atômicos de monocamada 1H, 1T, 1T', respectivamente. Figura adaptada da referência [28].

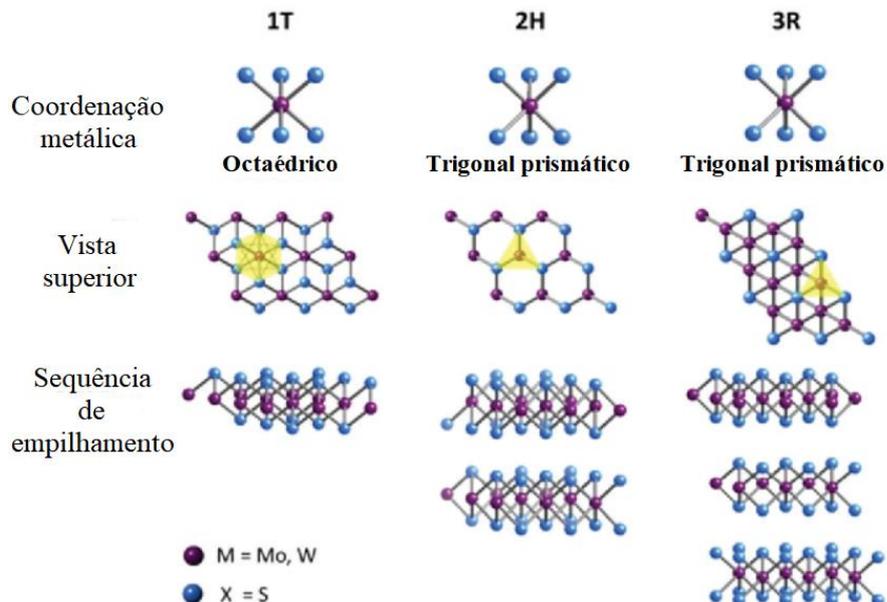


Figura 9: Coordenadas metálicas e sequências de empilhamento da unidade estrutural dos TMDs. Figura adaptada da referência [30].

A estrutura 2H-MoS₂ é o politipo mais estável do MoS₂, apresentando uma rede de Bravais hexagonal com os seguintes parâmetros de rede: $a = 3,15 \text{ \AA}$, $c = 12,30 \text{ \AA}$ e empilhamento do tipo AA'. Exibe uma propriedade semicondutora do tipo-N com mobilidade de portador de carga da ordem de $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Embora o 2H-MoS₂ tenha características semicondutoras, pode ser convertido em metálico a temperaturas acima de 800°C sob altas pressões. Além disso, a propriedade semicondutora pode ser convertida em supercondutora, quando submetido ao processo de dopagem por Rb (Rubídio) usando o processo de intercalação a baixas temperaturas [26, 29].

O 3R-MoS₂ também é uma forma estável e semicondutora do dissulfeto de molibdênio. Sua célula unitária contém três camadas S-Mo-S alternadas com uma coordenação prismática trigonal e os seguintes parâmetros de rede: $a = 3,17 \text{ \AA}$, $c = 18,38 \text{ \AA}$, seguindo um empilhamento ABC. O polimorfo 3R se transforma no polimorfo 2H após aquecimento. Os cristais 3R-MoS₂ exibem propriedades ópticas não lineares devido quebra de simetria de inversão, resultando em possíveis aplicações em dispositivos ópticos não lineares [31]. Ambos os politipos são utilizados como lubrificantes sólidos [31, 32].

A mudança no *gap* de energia do MoS₂ (fase H) à medida em que o número de camadas é reduzido está mostrada na Figura 10. Este comportamento é consequência dos efeitos de confinamento quântico, interações intercamadas e efeitos Coulombianos de longo alcance. Para o *bulk* há um *gap* de energia indireto de ~1,3 eV e para a monocamada um *gap* direto de ~1,8 eV (fase H), levando a uma forte fotoluminescência [26].

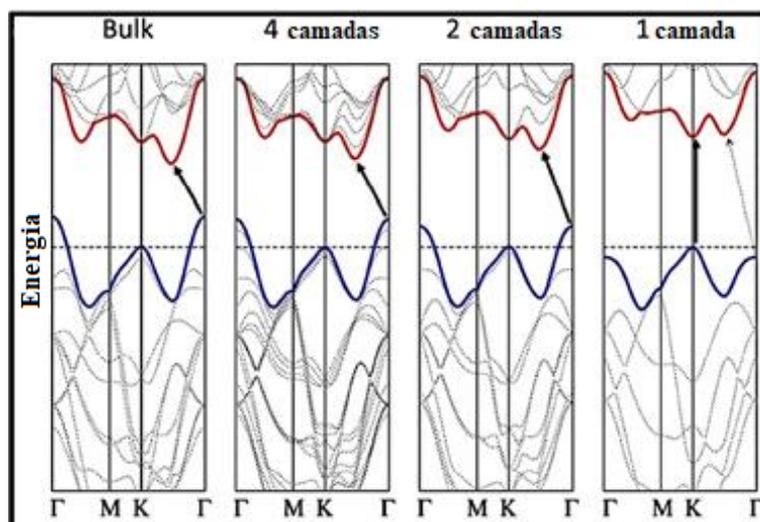


Figure 10: Evolução do *gap* de energia para o MoS₂ em função do número de camadas. A estrutura eletrônica do MoS₂ *bulk* e monocamada foi previamente investigada empregando a teoria do funcional de densidade com aproximação de gradiente generalizado usando o pacote *Quantum Espresso*. Figura adaptada da referência [26].

Experimentalmente, a identificação do número de camadas da estrutura de MoS₂ obtida é comumente feita por Espectroscopia Raman, a partir da investigação de dois picos Raman típicos – E_{2g}^1 e A_{1g} – que indicam os modos vibracionais dos átomos de enxofre no plano e fora do plano, respectivamente. Para a monocamada a separação entre os picos é de aproximadamente 18 a 20 cm⁻¹ [27]. Mais detalhes da técnica podem ser encontrados no próximo capítulo.

2.3.2 Aplicações de nanoestruturas de MoS₂

Conforme visto, o MoS₂ apresenta interessantes propriedades ópticas, elétricas e tribológicas [26], o que proporciona uma alta adaptabilidade para diferentes áreas de aplicação como sensores [33], dispositivos optoeletrônicos [33], catalisadores [26] e lubrificantes [32]. Algumas dessas aplicações estão exemplificadas abaixo.

A- (Bio)sensores e dispositivos (opto)eletrônicos

Devido à estrutura ultrafina do MoS₂ bidimensional, os portadores de carga ficam confinados ao plano de espessura atômica, o que implica em uma sensibilidade ao ambiente que o cerca. Além disso, sua biocompatibilidade, grande área superficial, transparência, boa resistência mecânica e flexibilidade fazem deste material um promissor candidato à aplicação em (bio)sensores diversos, incluindo estruturas de transistor de efeito de campo (FET) [33], como ilustrado na figura 11, em que a superfície do nanomaterial foi funcionalizada com moléculas receptoras a fim de detectar moléculas alvo. [26, 33].

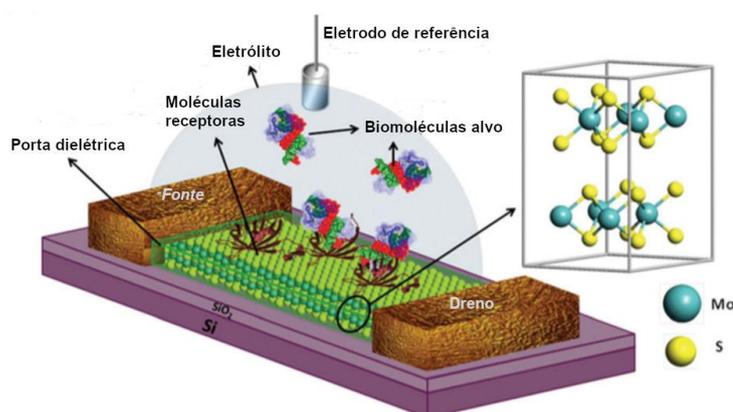


Figura 11: Diagrama esquemático do biossensor FET baseado em MoS₂. A camada dielétrica que cobre o canal de MoS₂ é funcionalizada com receptores para a captura seletiva de biomoléculas alvo. Figura adaptada da referência [33].

Além disso, a presença do *gap* direto de energia ($\sim 1,8$ eV) na monocamada faz com que o MoS₂ tenha aplicações em fotodetectores, células solares, dispositivos optoeletrônicos de memória, dispositivos emissores de luz, entre outros [34, 35].

B- Catalisadores

A catálise é essencial para a química, pois a grande maioria dos processos químicos industriais são fundamentados nela. Na catálise heterogênea o catalisador está em um estado físico diferente dos reagentes e produtos que compõem a reação, de forma a gerar um sistema com duas ou mais fases. Para a realização de um processo catalítico é necessário que o material apresente alta atividade, seletividade e estabilidade. Neste contexto, TMDs bidimensionais têm chamado a atenção, com destaque ao MoS₂, que vem sendo utilizado em catálise heterogênea convencional, eletrocatalise e fotocatalise [36-38].

A redução do MoS₂ *bulk* para uma única camada, permite um maior controle sobre as propriedades estruturais e eletrônicas do MoS₂, e pode oferecer grandes vantagens à atividade catalítica. Essa redução de espessura, que leva ao aumento da área superficial, pode acarretar um aumento no número de centros ativos, além do *gap* direto facilitar a transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução, o que pode provocar aumento da condutividade elétrica e da atividade eletrocatalítica, assim como servir à fotocatalise. Exemplos de processos catalíticos envolvendo MoS₂ nanoestruturado incluem: quebra da água e redução de N₂ para amônia por fotocatalise, hidrodessulfurização e reação de evolução de hidrogênio por eletrocatalise [38].

Um inconveniente relacionado ao uso de MoS₂ como catalisador é que o número de sítios ativos muitas vezes é limitado às bordas das estruturas [39]. Dessa forma tem-se buscado a implementação de materiais compósitos e híbridos com base no MoS₂ (como por exemplo heteroestruturas grafeno-MoS₂) e em combinação com outros átomos individuais (como dopantes N e P), aglomerados de metal ou nanopartículas, como uma estratégia para a modulação da estrutura eletrônica do MoS₂ e aumento do número e da atividade de sítios catalisadores [38, 40, 41]. Exemplos de processos catalíticos envolvendo estruturas híbridas de MoS₂ incluem: reação de evolução de hidrogênio e reações de redução de oxigênio e nitroto por eletrocatalise [38].

C- Lubrificantes

O MoS₂ é considerado um excelente lubrificante sólido, com enorme potencial de aplicação sobretudo em ambientes espaciais, incluindo veículos, satélites, telescópios e antenas que podem operar em condições extremas, como em temperaturas que podem variar de -200°C a 250°C. Neste contexto, o MoS₂ é uma boa escolha por conservar suas propriedades lubrificantes mesmo em temperaturas criogênicas e em ultra alto vácuo, além de poder ser depositado de forma bastante homogênea, garantindo estabilidade de operação.

O MoS₂ apresenta a vantagem de operar bem em vácuo, em contraste ao concorrente grafite, que, por sua vez, necessita de pressão de vapor de água suficiente para garantir o poder lubrificante. Por outro lado, as propriedades lubrificantes do MoS₂ se deterioram na presença de umidade, o que tem gerado grande interesse na tentativa de melhorar essa deficiência [32].

Quando são comparadas as propriedades tribológicas de estruturas nanométricas de grafeno e MoS₂, a literatura diverge quanto à melhor performance [42, 43]. Estas observações nos motivam a investigar, também, as propriedades tribológicas das estruturas de MoS₂ sintetizadas pelo método de CVD, utilizando a técnica de Microscopia de Varredura por Sonda, descrita no próximo capítulo.

Referências Bibliográficas

- 1 – Chhowalla, M.; Shin, H. S.; Eda, G.; Li, L. J.; Loh, K. P.; Zhang, H. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature chemistry*. **5**. 4. 263. 2013.
- 2 – McNaught, A. D.; Wilkinson, A. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. *Blackwell Scientific Publications, Oxford*. 1997.
- 3 – Lopes, D. D. Calcogênio; Manual da química. Disponível em: <https://www.manualdaquimica.com/quimica-geral/calcoegenios.htm>. Acesso em 19 de julho de 2020.
- 4 – Metais de transição; Tabela periódica completa. Disponível em: <https://www.tabelaperiodicacompleta.com/metais-de-transicao/>. Acesso em 19 de julho de 2020.
- 5 – Helmenstine, A. M. Transition Metals and the Properties of the Element Group; thoughtco. Disponível em: <https://www.thoughtco.com/transition-metals-606664>. Acesso em 2 de janeiro de 2021.
- 6 – Choi, W.; Choudhary, N.; Han, G. H.; Park, J.; Akinwande D.; Lee, Y. H. Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications. *Materials Today*. **20**. 3. 116. 2017.
- 7 – Daminelli, L. M. Obtenção e caracterização de Heteroestruturas Bidimensionais (2D/2D) construídas a partir de materiais Dicalcogenetos de metais de transição. Dissertação. UNILA. 2019.
- 8 – Molybdenum Disulfide (MoS₂): Theory & Applications; Ossila. Disponível em: <https://www.ossila.com/pages/molybdenum-disulfide-mos2>. Acesso 2 de janeiro de 2021.
- 9 – Gordon, R. A.; Yang, D.; Crozier, E. D.; Jiang, D. T.; Frindt, R. F. Structures of exfoliated single layers of WS₂, MoS₂, and MoSe₂ in aqueous suspension. *Physical Review B*. **65**. 12. 125407. 2002.
- 10 – Kuc, A.; Zibouche, N.; Heine, T. Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS₂. *Physical Review B*. **83**. 24. 245213. 2011.
- 11 – Cansan, A.; Marini, D.; Panazzolo, E.; Gobbi, G.; Franco, V. C. Projeto de produção do grafeno por microesfoliação mecânica do grafite pirolítico fortemente orientado. FSG. Projeto. 2015.
- 12 – Kolahalam, L. A.; Viswanath, I. K.; Diwakar, B. S.; Govindh, B.; Reddy, V.; Murthy, Y. L. N. Review on nanomaterials: synthesis and applications. *Materials Today: Proceedings*. **18**. 2182. 2019.

- 13 – Li, H.; Wu, J.; Yin, Z.; Zhang, H. Preparation and applications of mechanically exfoliated single-layer and multilayer MoS₂ and WSe₂ nanosheets. *Accounts of chemical research*. **47**. 4. 1067. 2014.
- 14 – Tan, C.; Cao, X.; Wu, X. J.; He, Q.; Yang, J.; Zhang, X.; Chen, J.; Zhao, W.; Han, S.; Nam, G. H.; Sindoro, M.; Zhang, H. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials. *Chemical reviews*. **117**. 9. 6225. 2017.
- 15 – Nicolosi, V.; Chhowalla, M.; Kanatzidis, M. G.; Strano, M. S.; Coleman, J. N. Liquid exfoliation of layered materials. *Science*. **340**. 6139. 2013.
- 16 – Choy, K. L. Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in materials science*. **48**. 2. 57. 2003.
- 17 – Rodríguez, J. A.; Fernández-García, M. Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials. *John Wiley & Sons*. 2007.
- 18 – Bernardo, E. C. Síntese por deposição química de fase vapor e caracterização estrutural do dissulfeto de molibdênio. Dissertação. UFLA. 2019.
- 19 – Cai, Z.; Liu, B.; Zou, X.; Cheng, H. M. Chemical vapor deposition growth and applications of two-dimensional materials and their heterostructures. *Chemical reviews*. **118**. 13. 6091. 2018.
- 20 – Zavabeti, A.; Jannat, A.; Zhong, L.; Haidry, A. A.; Yao, Z.; Ou, J. Z. Two-dimensional materials in large-areas: Synthesis, properties and applications. *Nano-Micro Letters*. **12**. 1. 1. 2020.
- 21 – Rodriguez, C. L. C. Dissulfeto de Molibdênio (MoS₂) bidimensional como carga para matrizes poliméricas. Tese. UPM-SP. 2020.
- 22 – Martins, J. A. Aplicação e caracterização de poucas camadas de dissulfeto de molibdênio na produção de transistores de efeito de campo. Dissertação. UFMG. 2012.
- 23 – Consoni, D. R. Estudo do processo de obtenção de dissulfeto de molibdênio por plasma DC. Dissertação. UFSC. 2008.
- 24 – Descouens, D. Molibdenita; Wikipédia. Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Molibdenite>. Acesso em 17 de julho de 2020.
- 25 – Fraga, A. L. S. Nanoestruturas de dissulfeto de molibdênio: síntese e caracterização para produção de hidrogênio. Dissertação. UFRGS 2017.
- 26 – Krishnan, U.; Kaur, M.; Singh, K.; Kumar, M.; Kumar, A. A synoptic review of MoS₂: Synthesis to applications. *Superlattices and Microstructures*. **128**. 274. 2019.
- 27 – Li, X.; Zhu, H. Two-dimensional MoS₂: Properties, preparation, and applications. *Journal of Materiomics*. **1**. 1. 33. 2015.

- 28 – Zhao, X.; Ning, S.; Fu, W.; Pennycook, S. J.; Loh, K. P. Differentiating polymorphs in molybdenum disulfide via electron microscopy. *Advanced Materials*. **30**. 47. 1802397. 2018.
- 29 – Somoano, R. B.; Hadek, V.; Rembaum, A. Superconductivity in intercalated molybdenum disulfide. *American Institute of Physics*. **4**. 1. 243. 1972.
- 30 – Toh, R. J.; Sofer, Z.; Luxa, J.; Sedmidubský, D.; Pumera, M. 3R phase of MoS₂ and WS₂ outperforms the corresponding 2H phase for hydrogen evolution. *Chemical Communications*. **53**. 21. 3054. 2017.
- 31 – Shi, J.; Yu, P.; Liu, F.; He, P.; Wang, R.; Qin, L.; Zhou, J.; Li, X.; Zhou, J.; Sui, X.; Zhang, S.; Zhang, Y.; Zhang, Q.; Sum, T. C.; Qiu, X.; Liu, Z.; Liu, X. 3R MoS₂ with broken inversion symmetry: a promising ultrathin nonlinear optical device. *Advanced Materials*. **29**. 30. 1701486. 2017.
- 32 – Vazirisereshk, M. R.; Martini, A.; Strubbe, D. A.; Baykara, M. Z. Solid lubrication with MoS₂: a review. *Lubricants*. **7**. 7. 57. 2019.
- 33 – Zhang, W.; Zhang, P.; Su, Z.; Wei, G. Synthesis and sensor applications of MoS₂-based nanocomposites. *Nanoscale*. **7**. 44. 18364. 2015.
- 34 – Tsai, M. L.; Su, S. H.; Chang, J. K.; Tsai, D. S.; Chen, C. H.; Wu, C. I.; Li, L. J.; Chen, L. J.; He, J. H. Monolayer MoS₂ heterojunction solar cells. *ACS Nano*. **8**. 8. 8317. 2014.
- 35 – Yang, X.; Li, B. Monolayer MoS₂ for nanoscale photonics. *Nanophotonics*. **9**. 7. 1557. 2020.
- 36 – Tanaka, F. L. Revisão dos métodos alternativos à hidrodessulfurização do diesel: desafios e perspectivas. Monografia. UFTPR. 2018.
- 37 – Reação de Evolução do Hidrogênio; LNLS. Disponível em: <https://www.lnls.cnpem.br/novos-catalisadores-para-producao-de-hidrogenio/>. Acesso em 22 de fevereiro de 2021.
- 38 – Mao, J.; Wang, Y.; Zheng, Z.; Deng, D. The rise of two-dimensional MoS₂ for catalysis. *Frontiers Physics*. **13**. 138118. 2018.
- 39 – Voiry, D.; Salehi, M.; Silva, R.; Fujita, T.; Chen, M.; Asefa, T.; Shenoy, V. B.; Goki Eda, G.; Chhowalla, M. Conducting MoS₂ nanosheets as catalysts for hydrogen evolution reaction. *Nano letters*. **13**. 12. 6222. 2013.
- 40 – Liang, Y.; Li, Y.; Wang, H.; Dai, H. Strongly coupled inorganic/nanocarbon hybrid materials for advanced electrocatalysis. *Journal of the American Chemical Society*. **135**. 6. 2013. 2013.
- 41 – Wu, Z. S.; Yang, S.; Sun, Y.; Parvez, K.; Feng, X.; Müllen, K. 3D nitrogen-doped graphene aerogel-supported Fe₃O₄ nanoparticles as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Journal of the American Chemical Society*. **134**. 22. 9082. 2012.

42 – Cho, D. H.; Jung, J.; Kim, C.; Lee, J.; Oh, S. D.; Kim, K. S.; Lee, C. Comparison of frictional properties of CVD-grown MoS₂ and graphene films under dry sliding conditions. *Nanomaterials*. **9**. 2. 293. 2019.

43 – Vazirisereshk, M. R.; Ye, H.; Ye, Z.; Otero-de-la-Roza, A.; Zhao, M. Q.; Gao, Z.; Johnson, A. T. C.; Johnson, E. R.; Carpick, R. W.; Martini, A. Origin of nanoscale friction contrast between supported graphene, MoS₂, and a graphene/MoS₂ heterostructure. *Nano letters*. **19**. 8. 5496. 2019.

44 - Molina-Sanchez, A.; Hummer, K.; & Wirtz, L. Vibrational and optical properties of MoS₂: From monolayer to bulk. *Surface Science Reports*. **70**. 4. 554. 2015.

Capítulo 3 – Técnicas Experimentais Empregadas

Neste Capítulo serão apresentadas as principais técnicas empregadas no processo de crescimento e caracterização das amostras estudadas.

3.1 – Deposição Química em Fase Vapor (CVD)

A deposição química em fase vapor é uma técnica *bottom-up* de crescimento de materiais, que permite controlar a morfologia, cristalinidade e defeitos das estruturas produzidas. Nesta técnica, materiais gasosos reagem na fase vapor e/ou na superfície do substrato, formando os produtos sólidos desejados que ficam depositados sobre o substrato em questão [1]. Esse processo está simplificado na Figura 1: basicamente, os gases escolhidos fluem para o interior de um tubo de quartzo colocado em um forno de temperatura controlável. Dentro do tubo ocorrem as reações entre os elementos desejados e os gases carreadores são responsáveis por promover a eliminação dos vapores residuais através da exaustão do sistema.

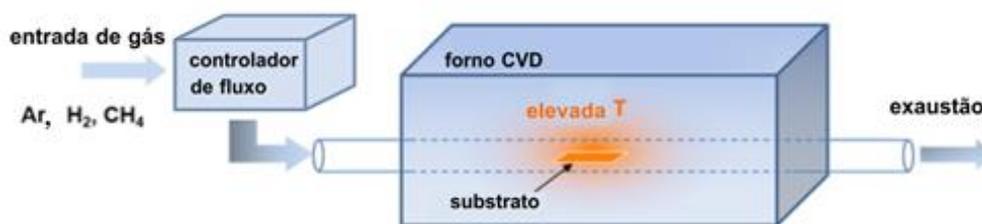


Figura 1: Diagrama esquemático do forno CVD para a síntese de nanomateriais [2].

O método de crescimento CVD baseia-se no controle de quatro parâmetros principais: precursores, substrato, temperatura e pressão, cujas correlações são responsáveis pelo tamanho, morfologia, fase, entre outros aspectos que estão diretamente atrelados às propriedades dos materiais 2D sintetizados [3].

Os precursores no processo CVD atuam como reagentes, ou seja, eles são compostos que contêm os elementos ou moléculas que serão a base de construção do produto desejado e podem se encontrar, originalmente, em fase sólida, líquida ou gasosa. Como os precursores reagem em fase gasosa, eles passam por dois tipos de reações, sendo elas: reações de decomposição térmica e reações de síntese química [4].

O substrato é o local em que o material é depositado no processo CVD e pode atuar como catalisador para o crescimento de alguns materiais 2D, como é o caso do grafeno que é crescido geralmente em uma folha de cobre ou níquel [1, 3].

A temperatura é um importante parâmetro que afeta as reações químicas dos precursores na fase gasosa. Por exemplo: a taxa de deposição de produtos no substrato e influência na regulação do crescimento lateral versus crescimento vertical, o que afeta a composição e

uniformidade do produto desejado e, conseqüentemente, as propriedades do material desenvolvido [5].

A técnica CVD pode ser realizada em baixa e alta pressão ($\sim 1 \times 10^{-5}$ ou 760 torr). No primeiro modo temos um maior controle durante o processo de formação do nanomaterial devido à utilização de uma bomba de vácuo, que tem a função de controlar os gases em excesso que são gerados por meio de reações intermediárias. À alta pressão não temos a presença da bomba. Neste caso, se não houver uma razão favorável entre a quantidade de precursores haverá maior probabilidade de produzir nanomateriais de múltiplas camadas [1].

A vantagem do método CVD é a sua capacidade de fabricar monocamadas de grandes áreas ($\sim \text{cm}^2$) e a possibilidade de controlar os parâmetros durante a síntese. As desvantagens do método são: as elevadas temperaturas, interdependência entre parâmetros, risco de vazamentos, exigência de gases de alta pureza e relativa lentidão do processo, o que encarece a produção. Embora esses sejam pontos que requerem atenção, a técnica CVD é considerada uma das que apresentam melhor custo-benefício na síntese de nanofilmes e nanoestruturas.

3.1.1 Crescimento de MoS_2 por CVD – Parâmetros típicos

Diversos métodos CVD foram desenvolvidos para a produção de materiais 2D em larga escala incluindo diferentes processos para crescer MoS_2 . Tipicamente, são utilizadas três diferentes fontes de molibdênio: solução de tiomolibdato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4]$, molibdênio elementar e pó de trióxido de molibdênio (MoO_3) [6].

A *termólise da solução de tiomolibdato de amônio* é uma abordagem que, geralmente, fornece multicamadas de MoS_2 com alta controlabilidade [7] e utiliza tipicamente substratos de safira ou SiO_2 , associados ao crescimento de grãos maiores. Geralmente, a solução de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ é depositada no substrato por *dip-coating*, seguindo para os processos de aquecimento. Foi relatado que essa solução se decompõe em MoS_3 (eq. 1) na presença de N_2 , a temperaturas de aproximadamente $120^\circ\text{C} - 360^\circ\text{C}$. O trissulfeto de molibdênio (MoS_3) gerado se converte em dissulfeto de molibdênio (MoS_2), em temperaturas superiores a 800°C , como mostrado nas equações abaixo [8]:



Além dessas decomposições, também foi relatado outro método, de modo que o tiomolibdato de amônio se converte em MoS₂ (eq. 3) na presença de H₂, à temperatura de 425°C [8].



A figura 2a mostra uma imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para uma multicamada de MoS₂, obtida por Xu e co-autores utilizando tiomolibdato de amônia como precursor [11].

A *sulfurização do molibdênio* é outro método de produção de mono ou poucas camadas de MoS₂, com dimensões que podem alcançar até 2 nm de espessura e ~0,8 cm² de área. Essas medidas podem variar de acordo com a dimensão da camada de molibdênio (espessura ~1–5 nm) e dos substratos utilizados, respectivamente [7]. Esse processo consiste em se utilizar uma fina camada de molibdênio pré-depositada em um substrato por evaporação de feixe de elétrons, por exemplo. Essa camada de Mo é então exposta à atmosfera de enxofre (em forno tubular) e o crescimento de estruturas de MoS₂ ocorre a uma temperatura típica de 750°C. O crescimento local de MoS₂ no substrato de SiO₂ pode produzir camadas atômicas, contínuas, uniformes, de fácil transferência e disponíveis para caracterizações adicionais, bem como para fabricação de dispositivos [9].

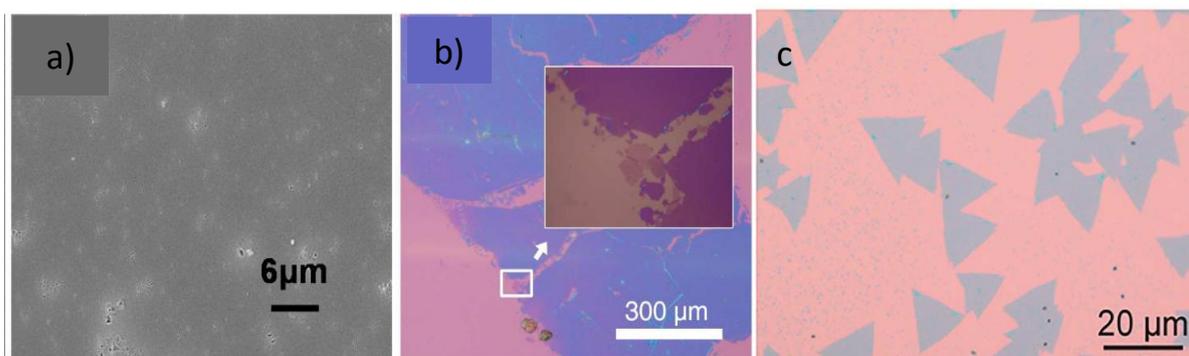
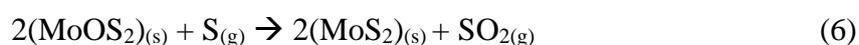
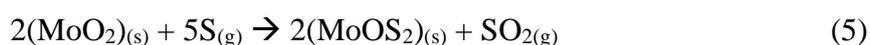
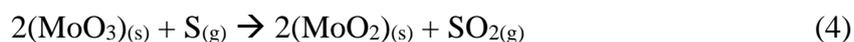


Figura 2: (a) Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para uma multicamada de MoS₂ obtida utilizando tiomolibdato de amônia como precursor [23]. (b) Imagem de microscopia óptica de MoS₂ obtida utilizando Mo elementar como precursor. O *inset* da figura mostra uma imagem de MoS₂ da monocamada na região central, apresentando um contraste mais claro que as multicamadas. [24] (c) Imagem de microscopia óptica de monocamadas de cristais triangulares MoS₂ obtidas utilizando MoO₃ como precursor. Algumas pequenas regiões sobre os triângulos, em tonalidade mais azul escura, indicam o início do crescimento de multicamadas em alguns cristais [11].

A figura 2b mostra uma imagem de microscopia óptica de MoS₂ obtida por Zhan e colaboradores utilizando Mo elementar como precursor. O *inset* da figura mostra uma imagem

de MoS₂ de uma monocamada na região central, caracterizada pela tonalidade mais clara na imagem.

Outro método utilizado é a *sulfurização do trióxido de molibdênio (MoO₃)*, mostrado na figura 2c. Trata-se de um método que permite a produção de filmes contínuos de MoS₂ em monocamadas, bicamadas e poucas camadas com dimensões que vão até 0,72 nm de espessura e milímetros de dimensões laterais [10]. Esse processo comumente utiliza como substrato o dióxido de silício (SiO₂) e consiste no aquecimento *via* forno CVD do trióxido de molibdênio e enxofre (S), ambos em pó [10]. O forno é tipicamente aquecido até 800°C, geralmente em atmosfera controlada de argônio (Ar), de modo que o MoO₃ começa a reagir com o vapor de enxofre (S) e, assim inicia-se o processo de redução, resultando no MoS₂ [11]. As equações 4 – 6 abaixo, descrevem as etapas das reações intermediárias de sulfurização:



Note que a remoção de um oxigênio do MoOS₂ produz MoS₂. Uma vez que ambas as espécies intermediárias são estáveis, a sulfurização incompleta levará à formação de MoO₂ ou MoOS₂ sólido. A figura 2c mostra uma imagem de microscopia óptica de monocamadas de cristais triangulares de MoS₂, obtidas utilizando MoO₃ como precursor por Pondick e co-autores. Alguns pequenos pontos azuis sobre o triângulo, indicam o início do crescimento de multicamadas em alguns cristais [11].

3.2 Técnicas de caracterização

3.2.1 Microscopia de Varredura por Sonda

A análise de superfícies de materiais em escala atômica e/ou molecular foi possível após o desenvolvimento de técnicas (e equipamentos) como o Microscópio de Varredura por Sonda (SPM – *Scanning Probe Microscopy*) [12]. Trata-se de um microscópio capaz de fornecer informações sobre morfologia, dureza, visco-elasticidade e, ainda, propriedades magnéticas e

elétricas. Existe também a possibilidade de manipular física e quimicamente o material a ser estudado [13].

A Microscopia de Varredura por Sonda é um nome que resume uma gama de técnicas que utilizam uma sonda mecânica como ferramenta de detecção de algumas grandezas físicas para estudar propriedades de superfícies. Podemos citar a Microscopia de Força Atômica (AFM), a Microscopia de Varredura por Tunelamento (STM), Microscopia de Força Magnética (MFM), Microscopia de Força Elétrica (EFM), Microscopia de Força Lateral (LFM), Espectroscopia de Força, dentre outras [14].

O princípio de operação do SPM é comum a todas as técnicas. A figura 3 apresenta, esquematicamente, os principais elementos comuns a todo microscópio de varredura por sonda. São eles: sonda mecânica (A); *scanner* piezoelétrico (B); mecanismo de monitoração da interação sonda-amostra (C); sistema de posicionamento preliminar da sonda sobre a amostra (D) e computador que controla todo o sistema (E) [13, 30].

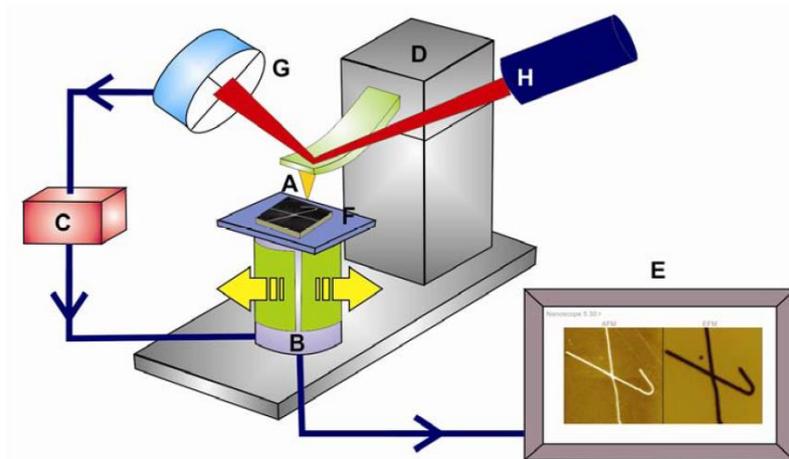


Figura 3: Representação esquemática dos elementos comuns a todos os Microscópios de Varredura por Sonda [13].

O princípio de funcionamento do SPM pode ser descrito da seguinte forma: a sonda mecânica (A) é posicionada a cerca de 0,1 nm a 10 nm da superfície da amostra (F) a ser analisada e, como a extremidade da sonda tem aproximadamente 10 nm, a interação entre elas se torna altamente localizada. O *scanner* piezoelétrico (B) movimenta lateralmente a amostra em relação à sonda, descrevendo um padrão de varredura. Um mecanismo de monitoração (C) detecta a variação da interação sonda-amostra, durante a varredura, por meio da mudança de posição do laser (H) em um fotodetector (G) e esta informação é passada a um sistema de realimentação que controla a posição vertical da sonda. Todo o processo é controlado e monitorado por um computador (E) que movimenta o *scanner*, recebe os dados e os converte,

formando a imagem da amostra. Com o objetivo de posicionar a sonda sobre uma determinada região da amostra, o sistema possui um mecanismo de aproximação manual (D) [13, 15, 30].

3.2.1.1 Microscopia de Força Atômica

A Microscopia de Força Atômica é uma técnica capaz de fornecer informações relacionadas à superfície do material, com excelente precisão. Seu funcionamento envolve a medida da força entre a ponta e a amostra. A sonda, de aproximadamente 100 Å de diâmetro, está fixada na extremidade livre de uma alavanca (*cantilever*) altamente flexível que apresenta comprimento entre 100 e 200 µm. Essa flexibilidade é essencial para a detecção das forças sonda-amostra ao longo de toda varredura, de forma a tornar possível a deflexão da alavanca e, conseqüentemente, formar o mapa topográfico da amostra. O processo mais utilizado para se obter imagens topográficas nesse equipamento advém da conservação da força aplicada sobre a amostra durante toda a varredura, de modo a determinar inicialmente um valor do sinal que deve ser permanentemente observado pelo detector. O computador é o responsável por essa etapa, controlando o *scanner* piezoelétrico verticalmente, de forma a manter a força/sinal no valor inicialmente determinado. Assim, a variação de altura no *scanner* corresponde exatamente à variação topográfica na amostra [13, 14, 16].

As forças que contribuem para a deflexão da alavanca são as chamadas forças de van der Waals, que podem ser tanto atrativas quanto repulsivas. Um modelo utilizando o potencial de Lennard-Jones permite a identificação dos regimes de interação sonda-amostra em função da distância entre elas, conforme mostra a figura 4.

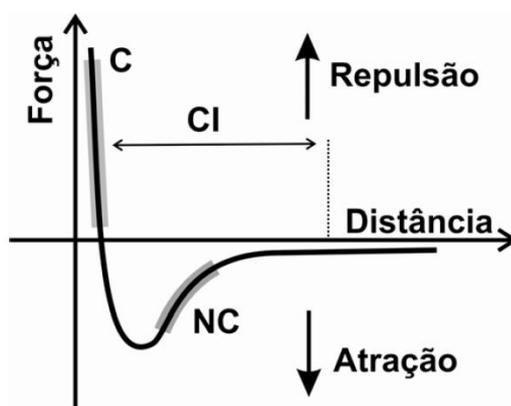


Figura 4: Curva esquemática mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas e sua relação com os modos de operação do AFM [13]. C - Modo Contato, CI- Modo Contato Intermitente e NC - Modo Não Contato.

A longas distâncias ($> 1 \mu\text{m}$) não existe nenhuma interação entre a ponta e a amostra. Conforme a sonda se aproxima da amostra ($\leq 50 \text{ nm}$), forças tipicamente atrativas (van der

Waals) começam a agir. Como mostra a figura 4, essa força aumenta com a proximidade da sonda, até que a distância sonda-amostra seja da ordem da distância interatômica (~0,5 nm). A partir deste ponto, forças repulsivas começam a predominar, pois as nuvens eletrônicas advindas das últimas camadas dos átomos da sonda e da amostra interagem entre si, ou seja, forças eletrostáticas. Nesse momento, diz-se que a sonda está em “contato físico” com a superfície da amostra [13, 14].

Conforme o caráter da interação, atrativo ou repulsivo, pode-se definir alguns modos de operação na técnica de AFM, a saber: Contato (C), onde a interação sonda-amostra é repulsiva; Não-Contato (NC), com interação atrativa; e Contato Intermitente (CI), onde o regime ora é atrativo, ora é repulsivo. Tais modos podem ser identificados na figura 4. A escolha da utilização de cada modo depende das características da superfície da amostra e das propriedades que se está interessado em analisar [13].

Modo Contato

No modo Contato a sonda é colocada em contato físico com a amostra. Nesse caso, a força de interação é repulsiva e permite obter imagens com altíssima resolução a nível atômico. Entretanto, o atrito entre a sonda e a amostra pode danificar a superfície caso ela seja macia, produzindo uma imagem distorcida da mesma [13].

Nesse modo, a sonda desliza sobre a superfície da amostra e a alavanca sofre deflexões que dependem da morfologia da superfície durante a varredura. São utilizadas, em geral, sondas de constante elástica baixa (0.01N/m a 1.0N/m) [14].

Para regular a força de referência, adotada pelo sistema de realimentação/operador do microscópio, o feixe de laser refletido pela superfície alavanca deve atingir o centro do fotodetector mostrado na figura 5a que, por sua vez, é composto por quatro quadrantes. Enquanto a sonda percorre a superfície, a alavanca deflete ao longo da morfologia do material e como resultado, o feixe do laser refletido no fotodetector se movimenta verticalmente. As partes (b) e (c) da figura 5 ilustram o procedimento citado acima: a parte (b) exemplifica um cenário em que a sonda atinge uma parte mais alta da amostra, de maneira a provocar a deflexão da alavanca, deslocando o laser para o quadrante superior. Em contrapartida, na parte (c) temos uma situação em que a sonda atinge a parte mais baixa da amostra, de modo a provocar uma nova deflexão na alavanca, deslocando o laser para a região inferior. Em suma, ambos os processos são controlados pelo sistema de realimentação do AFM que, por sua vez, usará o sinal recebido do fotodetector para determinar o sinal a ser enviado ao *scanner*, de modo a

encolhê-lo ou dilatá-lo, visando manter a força de interação sonda-amostra em seu valor de referência [13, 14, 16].

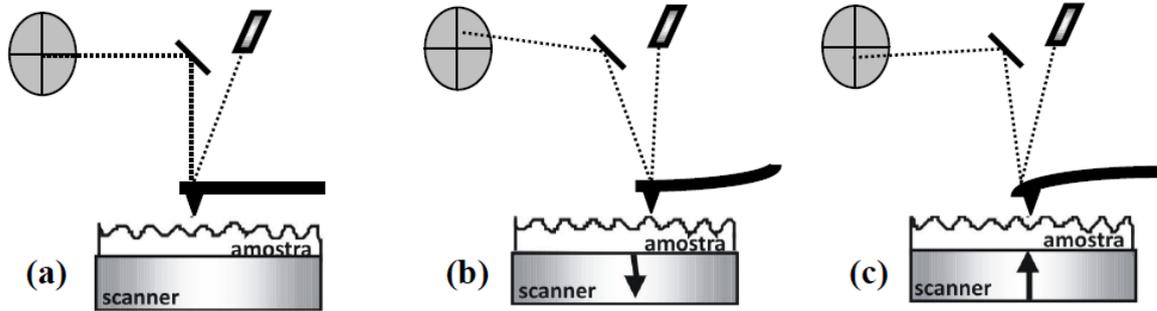


Figura 5: Representação esquemática que ilustra o comportamento da alavanca e do feixe de laser em função da posição de referência. Em que (a) é definida a força de referência, (b) é a força interação maior que a de referência e (c) é a força de interação menor que a de referência [14].

Em meio à análise do material no modo contato, é comum encontrar uma fina camada de água em sua superfície e a presença dessa camada gera outros tipos de forças, como as forças capilares, além da existência das forças exercidas pela própria alavanca sobre a amostra. A força capilar surge quando a água passa ao redor da ponta, criando uma forte força de atração ($\sim 10^{-8}$ N) que mantém a ponta em contato com a superfície. A magnitude da força capilar depende da separação ponta-amostra. A magnitude e o sinal (repulsivo ou atrativo) da força da alavanca dependem, por sua vez, da deflexão da mesma e de sua constante de mola [16].

Modo Não Contato

O modo não contato (NC) do AFM opera no regime atrativo. Nesse modo a distância entre a sonda e a amostra é da ordem de 1 a 10 nm e apresenta a vantagem de não danificar a amostra, pois em princípio, não há contato físico com a sonda. Porém, o aumento da distância sonda-amostra resulta em uma resolução limitada a essa separação [13].

No decorrer da varredura, no modo NC, a sonda oscila com uma determinada frequência sobre a camada de contaminação, não tocando a superfície da amostra. Esse processo utiliza o sistema de realimentação para conservar a distância sonda-amostra constante em um regime no qual a força é atrativa, além de manter/monitorar uma frequência próxima à frequência de ressonância (tipicamente de 100 a 400 kHz) ou a amplitude de oscilação da alavanca ao longo da varredura, mantendo-as como referência para identificar pontos altos e baixos da amostra. As alavancas são normalmente constituídas de silício, de forma a apresentarem constantes

elásticas altas, por volta de 20 N/m a 100 N/m. Esse modo de operação é adequado para analisar amostras macias e elásticas, pois as forças de interação são muito fracas ($\sim 10^{-12}$ N) [13, 14, 16].

Modo Contato Intermitente

O modo contato intermitente (CI) une as principais vantagens dos modos Contato e Não-Contato, porém a ponta está mais próxima da amostra (comparada ao modo NC) e o atrito é reduzido de forma significativa (comparado ao modo C). Assim consegue-se altas resoluções (~ 1 nm) sem o problema de deformação da amostra. Nesse processo, o sistema de realimentação mantém constante a frequência de ressonância da sonda e o fotodetector pode monitorar tanto essa frequência quanto a amplitude de oscilação [13, 14].

Antes do processo de varredura define-se uma amplitude de referência, que é mantida pelo sistema de realimentação. No momento em que a sonda oscila livremente, sua amplitude chega a ser da ordem de 20 nm. Ao aproximar a sonda da amostra há uma redução da amplitude provocada pela interação sonda-amostra, como mostra a figura 6 [14].

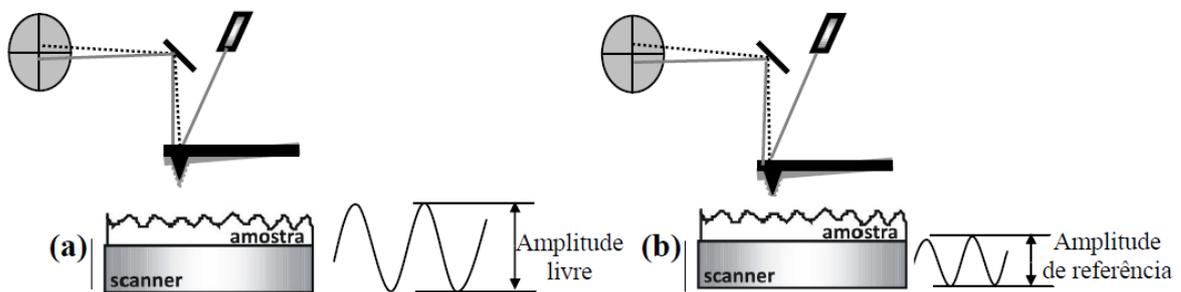


Figura 6: Representação esquemática do modo de operação contato intermitente. O processo de oscilação (a) longe e (b) próximo a amostra durante a varredura [14].

Durante o processo de varredura, a amplitude varia de acordo com a morfologia da superfície da amostra e, como no modo NC, o sistema de realimentação mantém essa amplitude constante pois, se a força de interação aumenta, a amplitude de oscilação diminui e vice-versa, com o objetivo de preservar a amplitude de referência. Esse procedimento acontece por meio da dilatação ou compressão do *scanner* gerando, por fim, a imagem topográfica da amostra [13].

Neste trabalho utilizaremos os modos C e CI para caracterizar morfológica e mecanicamente as amostras de MoS₂.

3.2.1.2 Microscopia de Força Lateral

A Microscopia de Força Lateral (LFM – *Lateral Force Microscopy*) é uma técnica ligada ao AFM operando no modo contato. A diferença está basicamente no fato de que, além de se monitorar a deflexão da sonda, monitora-se também sua torção. Essa técnica apresenta imagens que indicam as variações de atrito na superfície do material [13, 16].

Neste modo, a sonda percorre a superfície da amostra numa direção perpendicular ao eixo da alavanca, isto é, a sonda varre lateralmente a amostra como representado na figura 7. A deflexão da alavanca é proveniente de duas fontes: mudanças no atrito entre a superfície e a ponta e mudanças na inclinação da amostra. Para separar um efeito do outro, as imagens LFM e AFM devem ser coletadas simultaneamente. Dessa forma, mesmo se a superfície da amostra for extremamente plana, identificada na imagem de AFM, mas composta de materiais distintos, a LFM irá detectar, como mostra a figura 7, pois diferentes materiais possuem diferentes coeficientes de atrito em relação à sonda [13, 16].

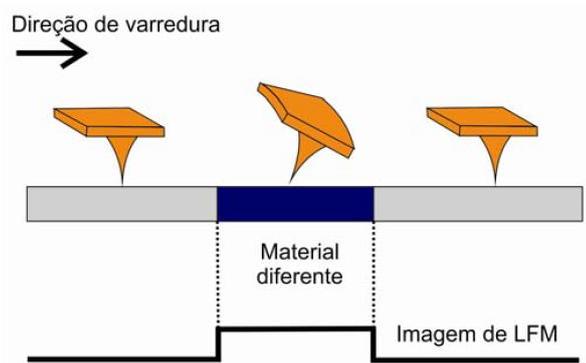


Figura 7: Princípio de funcionamento da técnica LFM [13].

Essa técnica será empregada para analisar qualitativamente os flocos de MoS₂ crescidos pelas diferentes rotas.

3.2.1.3 Microscopia de Força Elétrica

A Microscopia de Força Elétrica necessita que a sonda, alavanca e o substrato sejam condutores. Essa técnica é conhecida como técnica de duas passagens. Na primeira passagem a sonda varre a amostra, em sua frequência natural ω_0 , no modo Contato Intermitente, de modo a fornecer a imagem topográfica da amostra. A sonda é então elevada a uma altura que deve ser superior a 10 nm em relação à superfície e, neste momento, é aplicada uma diferença de potencial entre a sonda e a amostra. O caminho da varredura é, então, repetido, mas, dessa vez,

são monitoradas interações elétricas, capazes de alterar a frequência ou fase de oscilação da alavanca durante a processo. A figura 8 ilustra esquematicamente esse processo [13, 17].

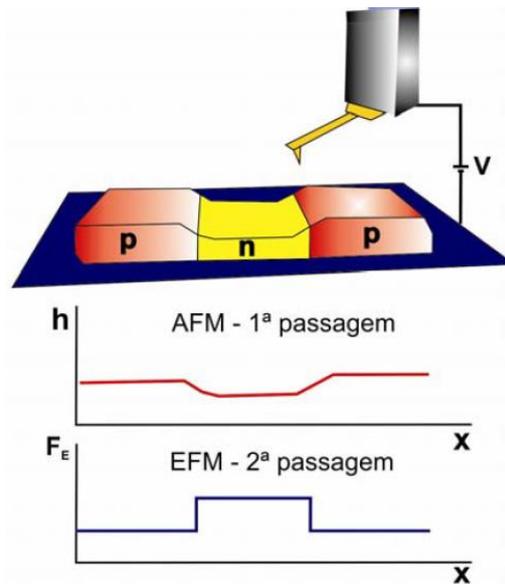


Figura 8: Representação do princípio de funcionamento da técnica EFM [13].

A técnica de EFM pode ser dividida em três regimes distintos, baseados na separação entre a sonda e a amostra, são eles: longo alcance, intermediário e curto alcance [18].

No regime de longo alcance a sonda está a uma distância entre 10 e 50 nm da amostra. Nesse modo as forças eletrostáticas predominam e, por consequência, são as responsáveis por fornecerem informações significativas. Durante o procedimento, a sonda pode permanecer estática (detecção da deflexão) ou oscilando (detecção dinâmica). O método dinâmico proporciona uma medida com maior sensibilidade. A amplitude de oscilação é, geralmente, muito menor que a separação entre a sonda e a superfície, permitindo uma extração relativamente fácil, a partir dos dados experimentais, do gradiente de força (para a alavanca movimentada mecanicamente) ou da força (para a alavanca movimentada eletrostaticamente). Para tal, é necessário apenas que sejam conhecidas as propriedades da alavanca como, por exemplo, sua constante elástica e a sensibilidade do conjunto alavanca/fotodetector. A informação quantitativa das propriedades da superfície, por meio dos resultados do gradiente de força é complexa, devido à necessidade de integrar a exata morfologia da alavanca e da sonda na conta, principalmente para grandes separações sonda-amostra [13, 17].

O segundo regime operacional de EFM é caracterizado por uma distância sonda amostra relativamente pequena (<10 nm), mas a contribuição de forças eletrostáticas ainda domina sobre as interações de van der Waals. Neste regime a sonda pode operar no modo não-contato estático (monitora-se a deflexão) ou pode oscilar. Diferentemente do regime de longo alcance, a

amplitude de oscilação é comparável à separação sonda-amostra e a ponta pode tocar a superfície tornando a extração, a partir do sinal dos dados de força ou gradiente, mais difícil. Neste caso, transferências de carga entre a sonda e a amostra e forças eletrostáticas contribuem para detecção do sinal. Contudo a sonda pode, usualmente, ser aproximada por modelos geométricos simples, porque a parte perto da superfície exerce maior contribuição para o sinal de força [13, 18].

No regime de curto alcance a sonda está em contato com a superfície da amostra e, neste modo, a força de van der Waals se sobressai sobre as forças eletrostáticas. Neste contexto, a sonda pode ser utilizada com um medidor local de capacitância (SCM - *Scanning Capacitance Microscopy*) ou resistividade (SSRM - *Scanning Spreading Resistance Microscopy*). A diferença de potencial aplicada à sonda pode induzir respostas piezoelétricas, juntamente com modificações mecânicas ou físicas na superfície [17, 18].

Análise do sinal elétrico

A equação utilizada para identificar a variação da frequência de oscilação de uma sonda é [13]:

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2k} \frac{\partial F}{\partial z}, \quad (7)$$

em que ω_0 é a frequência natural de oscilação da alavanca, k é a sua constante elástica e $\partial F/\partial z$ o gradiente de força elétrica, na direção de oscilação da alavanca.

Normalmente, aplica-se uma tensão alternada (AC – $V_1 \sin(\omega t)$) e/ou uma contínua (DC – V_0) entre a sonda e a amostra para obter as medidas elétricas no SPM. Considerando um potencial qualquer $\varphi(x,y)$ para a superfície da amostra, a diferença de potencial ponta-amostra será dada por:

$$V = V_0 + V_1 \sin(\omega t) - \varphi(x, y) \quad (8)$$

Sob essa tensão (V) e a capacitância do sistema (C), a energia armazenada (E) será dada por:

$$E = \frac{C(z)V^2}{2} \quad (9)$$

Portanto a força elétrica de interação entre a ponta e a amostra pode ser representada da seguinte forma:

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}E \quad (10)$$

Como a ponta oscila na direção z, a força elétrica será analisada somente nesta componente:

$$F_z = \frac{\partial E}{\partial z} = -\frac{1}{2}V^2 \frac{\partial C}{\partial z} = -\frac{1}{2}[V_0 - \varphi(x, y) + V_1 \sin(\omega t)]^2 \frac{\partial C}{\partial z} \quad (11)$$

ou:

$$F_z = -\frac{1}{2} \left\{ [V_0 - \varphi(x, y)]^2 + 2[V_0 - \varphi(x, y)]V_1 \sin(\omega t) + \frac{1}{2}V_1^2[1 + \cos 2\omega t] \right\} \frac{\partial C}{\partial z}. \quad (12)$$

Da equação acima (12), nota-se que a força de interação é composta pela soma de três componentes:

- Uma componente que não oscila:

$$F_{z(\omega=0)} = -\frac{1}{2} \left\{ [V_0 - \varphi(x, y)]^2 + \frac{1}{2}V^2 \right\} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (13)$$

- Uma componente que oscila em ω :

$$F_{z(\omega)} = -\{(V_1 - \varphi(x, y)) \cdot V_1 \sin(\omega t)\} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (14)$$

- E um que oscila em 2ω :

$$F_{z(2\omega)} = -\left\{ \frac{1}{4}V_1^2 \cos(2\omega t) \right\} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (15)$$

Da equação (11), podemos escrever

$$\frac{\partial F}{\partial z} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 C(z)}{\partial z^2} V^2 \quad (16)$$

Caso haja cargas permanentes (q) na amostra a força é expressa da seguinte forma:

$$F = \frac{qq_s}{4\pi\epsilon_0 z^2} - \frac{1}{2} \frac{dC}{dz} V^2 \quad (17)$$

Em que q_s é a carga na sonda induzida por q , sendo descrita por:

$$q_s = -q + CV \quad (18)$$

Logo, substituindo (18) em (17):

$$F = \frac{q(-q + CV)}{4\pi\epsilon_0 z^2} - \frac{1}{2} \frac{dC}{dz} V^2 \quad (19)$$

A figura 9 representa, de forma esquemática, a distribuição das cargas na sonda induzidas por q , em uma situação de aproximação plano-esfera considerando a sonda condutora.

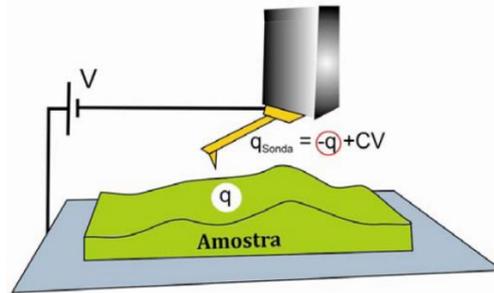


Figura 9: Representação esquemática da distribuição de carga na sonda (q_s) e na amostra (ambas condutoras) em um processo de varredura no EFM [13].

Tomando a derivada da equação (19) e substituindo em (7) tem-se:

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2k} \left[\frac{q^2}{2\pi\epsilon_0 z^3} + \frac{qV}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\partial C / \partial z}{z^2} - \frac{2C}{z^3} \right) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} V^2 \right] \quad (20)$$

É possível escrever a equação (20) em termos da variação de fase, logo:

$$\Delta\varphi = -\frac{Q}{k} \left[\frac{q^2}{2\pi\epsilon_0 z^3} + \frac{qV}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\partial C / \partial z}{z^2} - \frac{2C}{z^3} \right) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} V^2 \right] \quad (21)$$

Em (21) é possível identificar a relação direta entre o sinal medido a partir da imagem de EFM ($\Delta\varphi$) e a carga existente na superfície da amostra (q).

3.2.2 Espectroscopia Raman

O físico indiano C. V. Raman observou, em 1923, o espalhamento de um feixe de luz monocromático ao incidir em um meio material. O resultado desse experimento foi o espalhamento da luz, de forma a gerar uma banda central, conhecida como radiação Rayleigh, de mesma frequência (ω) que a luz incidente e duas novas bandas laterais com frequência simétricas menores e maiores ($\omega - \omega_1, \omega - \omega_2, \omega - \omega_3, \dots, \omega + \omega_1, \omega + \omega_2, \omega + \omega_3, \dots$) como ilustra a figura 10 [13, 19].

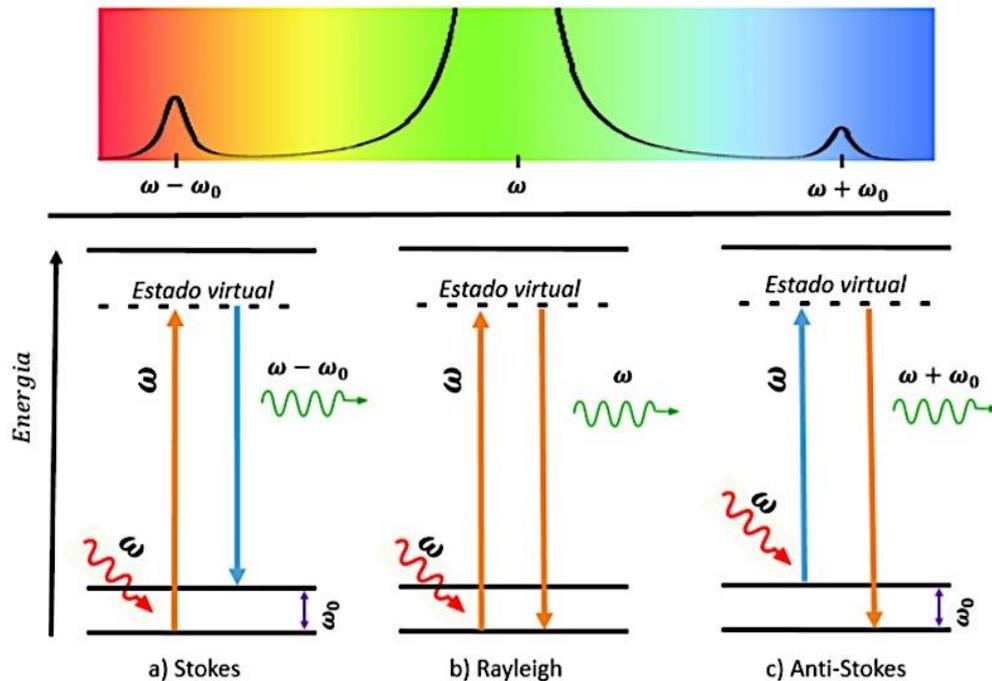


Figura 10: Esquema do espectro Raman. (a) espalhamento inelástico Raman Stokes, (b) espalhamento elástico Rayleigh, (c) espalhamento inelástico Raman Anti-Stokes [19].

A luz com frequência inicial ω sofre um espalhamento elástico (Rayleigh) e dois espalhamentos inelásticos com frequências $\omega - \omega_0$ (chamado espalhamento Stokes) e $\omega + \omega_0$ (chamado espalhamento anti-Stokes), sendo ω_0 a frequência do fônon criado (ou destruído) durante o processo de espalhamento, conforme o painel inferior da figura 10.

3.2.2.1 Interação da luz com a matéria

A espectroscopia Raman é extremamente importante no campo de caracterização de materiais, visto que é uma técnica eficiente e, em geral, não destrutiva. O processo de espalhamento Raman está relacionado ao ganho (anti-Stokes) ou perda (Stokes) de energia dos fótons ao incidirem no material, dessa forma fônons são destruídos ou criados, respectivamente. A diferença de energia entre os fótons está associada à propriedade vibracional individual de cada material [13].

O espalhamento Raman pode ser tratado quanticamente. Para tal, é necessário que o material esteja em um estado vibracional inicial, $\psi_0 = |i,0\rangle$, em que “i” se refere ao estado vibracional dos átomos (número de fônons) e “0” se refere ao estado fundamental dos elétrons. No momento em que o fóton incidente (de energia = $\hbar\omega_0$) interage com o elétron da amostra elevando-o a um nível excitado “a”, o *estado quântico virtual* se torna $\psi_a = |i,a\rangle$ e logo após, o elétron retorna ao estado fundamental “0” emitindo um fóton. Esse fóton é o fundamento do espalhamento Raman pois, é a partir dele, que os resultados são obtidos. Dessa forma, se a energia do fóton emitido for a mesma que a energia do fóton incidente, ocorre o espalhamento elástico ou Rayleigh. No entanto, se a energia do fóton for maior, o elétron excitado interagiu com o material, antes de decair, levando o material a um estado vibracional inferior, $\psi_{i-1} = |i-1,0\rangle$, logo um fônon será destruído. Se por outro lado, a energia do fóton espalhado for menor, significa que, antes de decair, o elétron excitado interagiu com o meio material e a diferença de energia foi absorvida pelo meio, excitando o material a um estado vibracional superior descrito por $\psi_{i+1} = |i+1,0\rangle$. Neste caso, um fônon foi criado. Em qualquer caso, a diferença entre as energias incidente e espalhada corresponde a níveis distintos de energia vibracional para o material analisado, possibilitando um entendimento sobre sua estrutura [20-22].

Como todo processo de espalhamento, o processo Raman deve satisfazer a conservação de energia e momento. Logo,

$$E_{\text{Espalhado}} = E_{\text{Incidente}} \pm E_{\text{Fônon}} \quad (21)$$

e

$$\vec{K}_{\text{Espalhado}} = \vec{K}_{\text{Incidente}} + \vec{q}_{\text{Fônon}} \quad (22)$$

em que a equação (21) está relacionada às energias e a (22) aos vetores de onda do fóton espalhado, incidente e do fônon, respectivamente. O sinal de adição (+) está associado à

destruição do fônon (anti-Stokes) e o sinal de subtração (-) está associado à criação do fônon (Stokes). A criação e destruição desses fônons no processo de espalhamento dá origem às diversas linhas Stokes e anti-Stokes no espectro Raman do material.

3.2.2.2 Espectroscopia Raman em MoS₂

A qualidade das camadas de dissulfeto de molibdênio (MoS₂) pode ser determinada a partir da análise espectral dos picos Raman, como mostra a figura 11a.

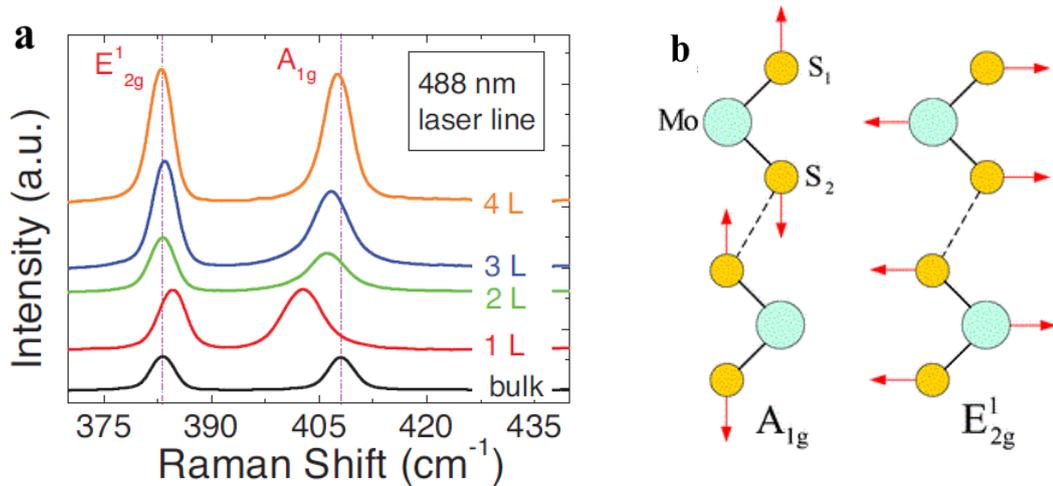


Figura 11: (a) Espectros Raman das camadas de MoS₂ [29] e (b) modos de vibração do MoS₂ referentes aos picos da espectroscopia Raman [31].

Os picos localizados em torno de 383 cm⁻¹ a 408 cm⁻¹ confirmam o crescimento de camadas de MoS₂. O pico em torno de 383 cm⁻¹ é atribuído ao modo E_{2g}¹, que surge da vibração oposta dos átomos de S em relação ao átomo de Mo. O pico em 408 cm⁻¹ é atribuído ao modo A_{1g}, que está associado com a vibração fora do plano dos átomos de S em direções opostas [25, 26]. O modo Raman A_{1g} é deslocado para o vermelho quando o número de camadas diminui, enquanto o modo E_{2g}¹ é deslocado para o azul com a diminuição do número das camadas. Portanto, a diferença de energia entre os modos vibracionais no plano (A_{1g}) e fora do plano (E_{2g}¹) nos espectros Raman se eleva com o aumento da espessura do material e é usado como ferramenta para identificar o número de camadas de MoS₂, no caso de poucas camadas (<10 camadas) [27, 28]. Dessa forma, as seguintes diferenças de 18 a 20cm⁻¹, 22 cm⁻¹, 25 cm⁻¹, estão associadas à monocamada, bicamada e *bulk* de MoS₂ respectivamente [29]. A direção oposta de movimentação dos picos característicos pode ser explicada pelo acoplamento intercamadas

Capítulo 3 – Técnicas Experimentais Empregadas

de van der Waals e também pode ser atribuído a interações coulombinas e possíveis mudanças induzidas por empilhamento da ligação intracamada [32].

Referências Bibliográficas

- 1 – Cai, Z.; Liu, B.; Zou, X.; Cheng, H. M.; Chemical vapor deposition growth and applications of two-dimensional materials and their heterostructures.; *Chemical reviews*. **118**. 13. 6091. 2018.
- 2 – Nano-material Synthesis; S Lab Rensselaer. Disponível em: <https://sufeishi.weebly.com/nano-material-synthesis.html>. Acesso em 31 de julho de 2020.
- 3 – Saeed, M.; Alshammari, Y.; Majeed, S. A.; Al-Nasrallah, E.; Chemical Vapour Deposition of Graphene Synthesis, Characterisation, and Applications: A Review. *Molecules*. **25**, 17, 3856, 2020.
- 4 – Jones, A. C.; Hitchman, M. L.; Chemical vapour deposition: precursors, processes and applications. *Royal society of chemistry*. 2009.
- 5 – Pierson, H. O.; Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology and applications. *William Andrew*, 1999.
- 6 – Krishnan, U.; Kaur, M.; Singh, K.; Kumar, M.; Kumar, A. A synoptic review of MoS₂: Synthesis to applications. *Superlattices and Microstructures*. **128**. 274. 2019.
- 7 – Li, X.; Zhu, H. Two-dimensional MoS₂: Properties, preparation, and applications. *Journal of Materiomics*. **1**. 1. 33. 2015.
- 8 – Liu, K. K.; Zhang, W.; Lee, Y. H.; Lin, Y. C.; Chang, M. T.; Su, C. Y.; Chang, C. S.; Li, H.; Shi, Y.; Zhang, H.; Lai, C. S.; Li, L. J. Growth of large-area and highly crystalline MoS₂ thin layers on insulating substrates. *Nano letters*. **12**. 3. 1538. 2012.
- 9 – Zhan, Y.; Liu, Z.; Najmaei, S.; Ajayan, P. M.; Lou, J. Large-area vapor-phase growth and characterization of MoS₂ atomic layers on a SiO₂ substrate. *Small*. **8**. 7. 966. 2012.
- 10 – Lee, Y. H.; Zhang, X. Q.; Zhang, W.; Chang, M. T.; Lin, C. T.; Chang, K. D.; Yu, Y. C.; Wang, J. T. W.; Chang, C. S.; Li, L. J.; Lin, T. W. Synthesis of large-area MoS₂ atomic layers with chemical vapor deposition. *Advanced materials*. **24**. 17. 2320. 2012.
- 11 – Pondick, J. V.; Woods, J. M.; Xing, J.; Zhou, Y.; Cha, J. J. Stepwise sulfurization from MoO₃ to MoS₂ via chemical vapor deposition. *ACS Applied Nano Materials*. **1**. 10. 5655. 2018.
- 12 – Galembeck, F.; Costa, C. A.; Burgo, T. A.; Bernardes, J. S.; Gouveia, R. F. Microscopia de sondas: uma caixa de ferramentas da nanotecnologia. *Ciência e Cultura*. **65**. 3. 37. 2013.
- 13 – Barboza, A. P. M. Propriedades eletromecânicas de nanoestruturas por microscopia de varredura por sonda. Tese. UFMG. 2012.
- 14 – Pinto, E. S.; Nanolitografia por Microscopia de Varredura por Sonda. Dissertação. UFMG. 2005.

- 15 – V. L. Mironov.; Fundamentals of Scanning Probe Microscopy. *Nizhniy Novgorod*. 2004.
- 16 – R. Howland, L. Benatar. A Practical Guide: To Scanning Probe Microscopy. *Park Scientific Instruments*. 1996.
- 17 – Teixeira, A. B.; Algumas Técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda Utilizadas para a Caracterização Elétrica de Dispositivos Semicondutores. Monografia. UFMG. 2009.
- 18 – Bonnell, D. A.; Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy, *Wiley-VCH*, New York, EUA. 2001.
- 19 – Gómez, L. K. S.; Desenvolvimento e aplicações da técnica espectroscopia Raman anti-Stokes coerente multiplex. Dissertação. UFMG. 2018.
- 20 – Almeida, M. R. de.; Espectroscopia Raman e quimiometria como ferramentas analíticas para química forense e paleontologia. Tese. UNICAMP. 2015.
- 21 – Sabino, A. S.; Espectroscopia Raman em Cristais de L-Valina Deuterada e L-Isoleucina sob altas pressões. Tese. UFC. 2010.
- 22 – Ribeiro, H. B.; Espectroscopia raman em materiais bidimensionais. Tese. UPM-SP. 2017.
- 23 - Y.Y.Xua; C.Yanga; S.Z.Jianga; B.Y.Mana; M.Liua; C.S.Chena; C.Zhanga; Z.C.Suna; H.W.Qiua; H.S.Lic; D.J.Fengd; J.X.Zhang. Layer-controlled large area MoS₂ layers grown on mica substrate for surface-enhanced Raman scattering. *Applied Surface Science* **357**. 1708. 2015.
- 24 - Yongjie Zhan, Zheng Liu, Sina Najmaei, Pulickel M. Ajayan and Jun Lou. Large-Area Vapor-Phase Growth and Characterization of MoS₂ on SiO₂. *Small* **8**. 7. 966. 2012.
- 25 – Li, H.; Zhang, Q.; Yap, C. C. R.; Tay, B. K.; Edwin, T. H. T.; Olivier, A.; Baillargeat, D. From bulk to monolayer MoS₂: evolution of Raman scattering. *Advanced Functional Materials*. **22**. 7. 1385. 2012.
- 26 – Zhang, X.; Han, W. P.; Wu, J. B.; Milana, S.; Lu, Y.; Li, Q. Q.; Ferrari, A. C.; Tan, P. H. Raman spectroscopy of shear and layer breathing modes in multilayer MoS₂. *Physical Review B*. **87**. 11. 115413. 2013.
- 27 – Liu, K. K.; Zhang, W.; Lee, Y. H.; Lin, Y. C.; Chang, M. T.; Su, C. Y.; Chang, C. S.; Li, H.; Shi, Y.; Zhang, H.; Lai, C. S.; Li, L. J. Growth of large-area and highly crystalline MoS₂ thin layers on insulating substrates. *Nano letters*. **12**. 3. 1538. 2012.
- 28 – Ji, Q.; Zhang, Y.; Gao, T.; Zhang, Y.; Ma, D.; Liu M.; Chen, Y.; Qiao, X.; Tan, P. Q.; Kan, M.; Fengll, J.; Sun, Q.; Liu, Z. Epitaxial monolayer MoS₂ on mica with novel photoluminescence. *Nano letters*. **13**. 8. 3870. 2013.

29 – Li, H.; Zhang, Q.; Yap, C. C. R.; Tay, B. K.; Edwin, T. H. T.; Olivier, A.; & Baillargeat, D.; From bulk to monolayer MoS₂: evolution of Raman scattering. *Advanced Functional Materials*. **22**. 7. 1385. 2012.

30 – Neves, B. R. A.; Vilela, J. M. C.; Andrade, M. S. Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução. *Cerâmica*. **44**. 212. 1998.

31 – Cheng, Y.; Zhu, Z., & Schwingenschlögl, U. Role of interlayer coupling in ultra thin MoS₂. *RSC advances*. **2**. 20. 7798. 2012.

32 – Lee, C.; Yan, H.; Brus, L. E.; Heinz, T. F.; Hone, J.; & Ryu, S. Anomalous lattice vibrations of single-and few-layer MoS₂. *ACS nano*. **4**. 5. 2695. 2010.

Capítulo 4 – Resultados Experimentais e Discussões

Neste Capítulo serão apresentados os resultados experimentais e discussões sobre o processo de obtenção do Dissulfeto de Molibdênio utilizando o método CVD.

Neste capítulo serão mostrados os resultados alcançados no processo de produção e caracterização das amostras de MoS₂, sintetizadas pela técnica de Deposição Química na Fase Vapor (CVD). As análises foram realizadas por Microscopia Ótica, Microscopia de Força Atômica, Microscopia de Força Lateral, Microscopia de Força Elétrica e Espectroscopia Raman.

4.1 – Preparação dos substratos

Para este trabalho utilizou-se silício dopado (Si), coberto por uma camada de dióxido de silício (SiO₂) de 300 nm de espessura, termicamente crescida. As amostras tinham, em média, 1 cm² de área. Antes do crescimento, os substratos foram submetidos ao protocolo padrão para limpeza de semicondutores. Inicialmente foram imersos em acetona, em seguida em álcool isopropílico, sempre em banhos ultrassônicos de 10 minutos. Posteriormente foram secos com um jato de gás nitrogênio e transferidos para porta amostras.

Antes de cada processo de crescimento, também foi feita a limpeza do tubo de quartzo e das barcas dos reagentes, que ocorreu aquecendo-os até 900°C em atmosfera ambiente com o tubo aberto.

4.2 – Descrição dos equipamentos e materiais utilizados

4.2.1 - Descrição detalhada do forno CVD

O processo de produção das amostras de MoS₂ consistiu em utilizar o aparato experimental ilustrado na figura 1a. Utilizou-se um forno tubular modelo AN1031, composto pelos seguintes componentes: tubo de quartzo horizontal de 61 mm de diâmetro externo e unidade de programação e controle de temperatura (Fig. 1b). Trata-se de um forno de zona única de aquecimento, ou seja, apenas a temperatura na região central é controlada e as demais são modificadas em função da distância das barcas em relação à resistência. Essa resistência elétrica é constituída por uma liga FeCrAl enrolado em espiral, podendo alcançar temperaturas de 100°C a 1100°C e potência nominal de 1700 W. Como parte independente do forno foi utilizado um rotâmetro (fluxômetro de bola) acoplado à extremidade do tubo, com o objetivo de controlar o fluxo de gás carreador (argônio), em unidades de centímetros cúbicos padrão por minuto (sccm) (Fig. 1c).



Figura 1: (a) Forno CVD e o tubo de quartzo utilizado para a síntese do MoS₂. Em (b) temos o controlador de temperatura junto a (1) unidade de programação e (2) estrutura de suporte e retorta. Em (c) vemos o fluxômetro.

Como já mencionado, a síntese de MoS₂ CVD se baseia na inserção e organização dos materiais precursores (Mo e S) e substratos em um forno tubular, com a programação das devidas configurações de aquecimento com o objetivo de provocar a reação dos mesmos em fase gasosa e por fim, formarem o produto desejado, que será depositado sobre a superfície do substrato de SiO₂/Si.

Como o forno CVD é de zona única, ou seja, tem apenas uma resistência elétrica central, isso faz com que tenhamos o controle da temperatura apenas da região central. Logo, é necessário realizar o mapa de temperaturas com o objetivo de identificar o perfil térmico do forno. Nesse sentido, utilizamos um termopar e medimos as temperaturas e distâncias necessárias para o processo, como identificado no perfil térmico abaixo, com destaque para duas regiões principais: *i*) zona quente (região central) e *ii*) zona fria (extremidade esquerda do tubo) como mostrado na figura 2. É importante dizer que a temperatura da zona fria, de ~ 200°C é suficiente para evaporar o enxofre.

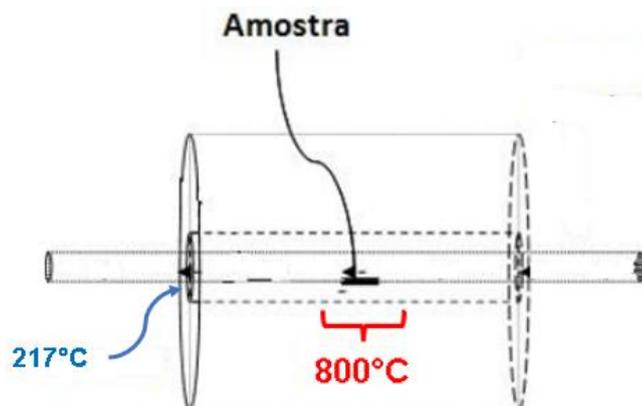


Figura 2: Representação do perfil térmico do forno referente às posições do MoO₃ e do substrato (T~ 800°C – zona quente) e do enxofre (T ~ 217°C – zona fria) no processo de crescimento [11].

Após a síntese, as amostras foram mapeadas por microscopia ótica a fim de identificar regiões promissoras para a caracterização mais detalhada de flocos de MoS₂, incluindo Espectroscopia Raman e Microscopia de Varredura por Sonda.

4.2.2 – *Setup experimental geral para a síntese de MoS₂ CVD*

As amostras de MoS₂ foram sintetizadas pelo método CVD em pressão atmosférica. Os reagentes precursores – pós de MoO₃ (óxido de molibdênio IV > 99,5% - Sigma Aldrich) e de enxofre (> 99% - Sigma Aldrich) foram pesados e acomodados em suas respectivas barcas de alumina (previamente limpas). Em seguida essas barcas foram posicionadas no interior do tubo de quartzo, dentro do qual foi liberado um fluxo de gás argônio (ultra puro 5.0). Na figura 3 podemos observar uma representação esquemática da disposição dos elementos no experimento.

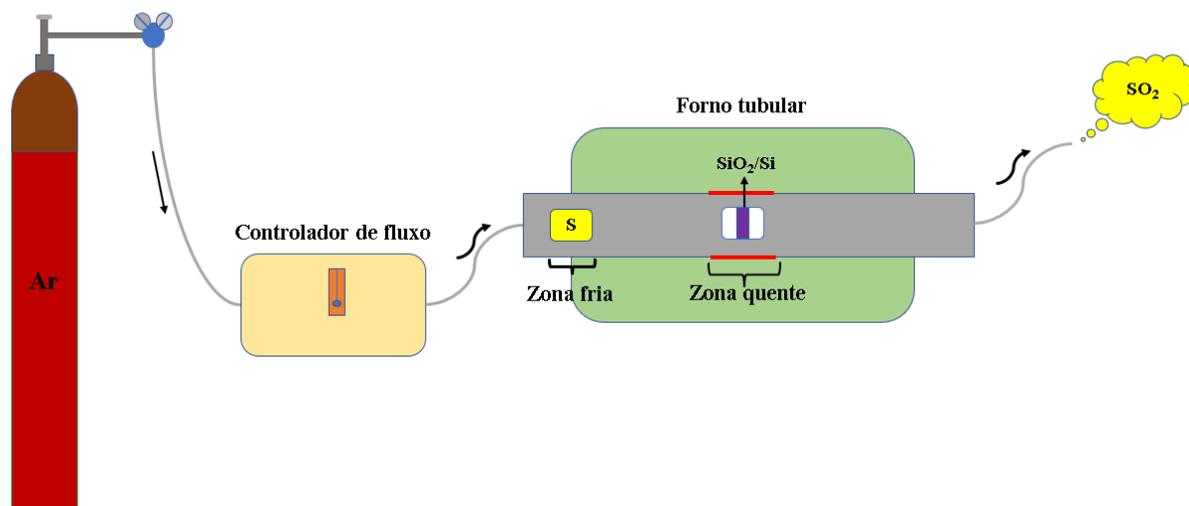


Figura 3: Ilustração esquemática do sistema de crescimento CVD utilizado e vista superior da região interna do tubo de quartzo.

O substrato de SiO₂ foi posicionado sobre a fonte de pó de MoO₃ com a face orientada para baixo e o enxofre foi posicionado na região mais fria, próximo à entrada de gás argônio. O argônio, denominado gás de transporte ou arraste, tem a função de transportar os reagentes no estado gasoso e os subprodutos, originados das reações entre os precursores, a altas temperaturas. Assim, diferentes compostos se depositam sobre o substrato à pressão atmosférica e os gases tais como SO₂, gerados na redução do MoO₃, saem pelo sistema de exaustão.

A purga do tubo foi realizada antes de iniciar o processo de aquecimento dos reagentes, com um fluxo de gás argônio (Ar) de 180 sccm, durante 20 minutos, para retirar os gases

provenientes da atmosfera. Em seguida iniciou-se o processo de síntese: diminuiu-se o fluxo de Ar para 50 sccm e as rampas de temperatura do forno foram programadas conforme mostrado na figura 4. A temperatura da região do MoO₃ foi elevada de 21°C a 300°C à taxa de 7,5°C/min. O enxofre iniciou seu processo de aquecimento junto ao MoO₃, pois o forno é de zona única. O último aquecimento programado na região central alcançou 800°C à taxa de 15°C/min, e tal temperatura foi mantida por 15 minutos até o desligamento do forno. A barca de enxofre permaneceu posicionada a 21 cm do centro do MoO₃ durante todo o processo, de forma que sua temperatura atingiu um máximo de 217°C, quando a região central do forno estava a 800°C. Essa configuração resultou na evaporação completa do MoO₃ e do S ao fim do processo, pois a temperatura de evaporação do enxofre é de ~150°C e do MoO₃ é de ~550°C.

O processo de resfriamento ocorreu, naturalmente, até a temperatura de 130°C, em cerca de 3 horas e 30 minutos. Nesse momento cessou-se o fluxo de gás Ar e seguiu-se o procedimento de abertura do sistema e retirada da amostra.

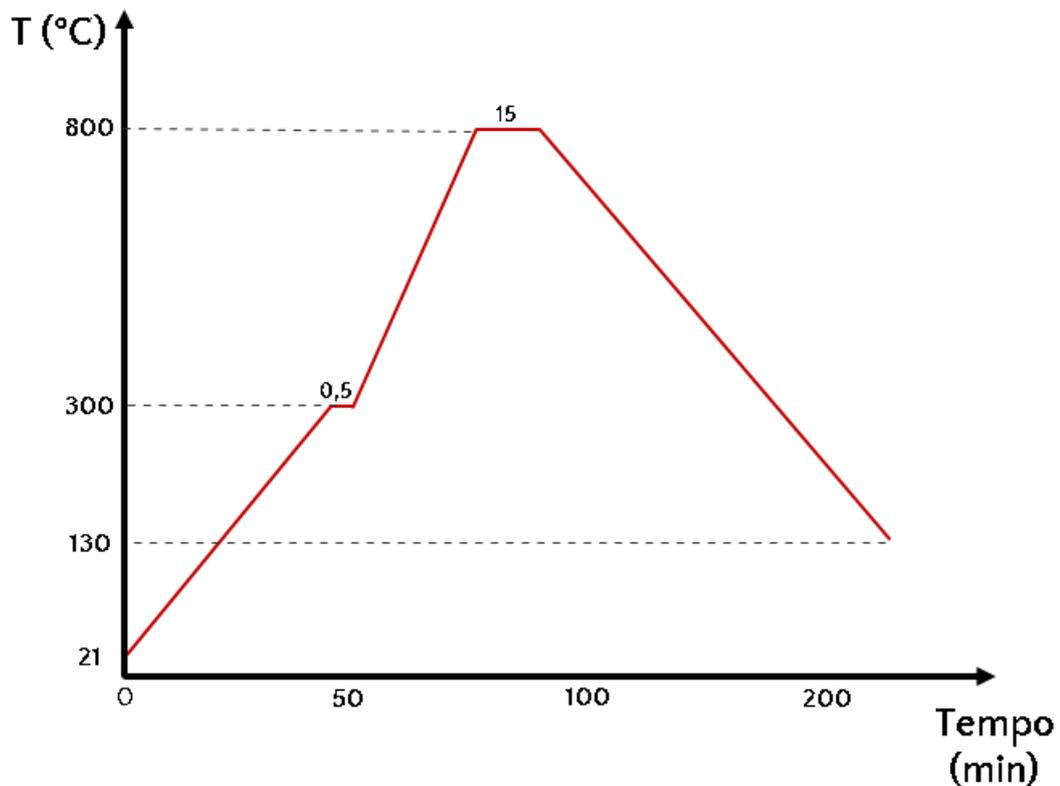


Figura 4: Gráfico ilustrando a rampa de aquecimento do precursor MoO₃.

4.2.3 – Detalhes experimentais das análises por SPM

As amostras foram caracterizadas no SPM em umidade ambiente (~ 50 %), utilizando o Microscópio modelo XE7, da *Park Instruments*. Medidas morfológicas, elétricas e tribológicas foram feitas utilizando a sonda XSC11/Pt da MikroMash. Trata-se de uma sonda de silício, dopado tipo-n, revestida de platina, com constante de força ~ 7 N/m, raio de ~ 30 nm e frequência de ressonância de ~ 155 kHz. Algumas outras medidas morfológicas foram feitas pela sonda NSG01/Pt, novamente de silício, dopado tipo-n, e cobertura de platina com constante de força ~ 5,1 N/m, raio de ~ 35 nm e frequência de ressonância de ~ 150 kHz.

4.3 – Rotas de síntese de MoS₂ e discussão dos resultados

A produção das amostras de MoS₂ foi realizada seguindo três diferentes rotas de síntese, nas quais variamos os seguintes parâmetros: número de resulfurizações e posição dos substratos.

4.3.1 – Rota I – Resulfurização única

O primeiro padrão de síntese descrito nessa dissertação basicamente investigou o efeito da presença de enxofre na síntese de MoS₂ e de compostos intermediários, utilizando pós de MoO₃ e S como precursores.

A rota I de síntese foi desenvolvida em duas etapas: *i*) em um primeiro momento houve o processo que denominamos aqui de “crescimento” - que originalmente buscou a obtenção direta de monocamadas de MoS₂ mas que, devido à escassez local de enxofre, levou apenas à produção de flocos de MoO₂ e/ou MoOS₂, ou seja, foram produzidos apenas compostos intermediários; *ii*) Na segunda etapa, chamada **ressulfurização**, a amostra foi colocada novamente no forno, na presença apenas de enxofre, com o objetivo de evoluir a síntese, reduzindo os compostos intermediários ali presentes. Esse procedimento também levou à formação de compostos intermediários e, finalmente MoS₂, mono e multicamadas, como será detalhado em breve. Os parâmetros utilizados para o crescimento e a resulfurização constam na tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros do crescimento e ressulfurização de MoS₂ referentes à rota I.

	Crescimento	Ressulfurização 1
Reagentes	MoO ₃ S	S
Massa dos reagentes (mg)	1,1 350,0	2000,0
Fluxo de argônio (sccm)	50,0	40,0
Rampas de temperaturas (°C)	T _{amb} a 300 (7,5 °C/min) 300 a 800 (15 °C/min)	T _{amb} a 650 (15 °C/min) 650 a 700 (10 °C/min)
Tempo na temperatura máxima (min)	15	15

No processo de ressulfurização, as barcas de MoO₃ (vazia) e S foram mantidas a ~ 20 cm de distância entre si. A amostra, acomodada com a face espelhada para cima, sobre uma barca de alumina, foi colocada inicialmente 5 cm à esquerda da região central, zona quente do forno (ver figura 3) durante todo o período da 1ª rampa de temperatura (T = 650°C), t = 42 minutos. Ao fim da primeira rampa, o tubo foi movimentado 5 cm para a direita, de forma que a amostra se posicionasse no centro da zona quente e o enxofre alcançasse a temperatura de ~173°C. Posteriormente foi concluída a segunda rampa em 5 minutos e a temperatura de 700°C foi mantida por 15 minutos. Por fim, o tubo foi novamente movimentado para a direita (~ 5 cm), com o intuito de deixar a amostra se resfriar em uma região mais fria e o enxofre numa região mais quente, para que evaporasse completamente.

4.3.1.1 – Caracterização das amostras por Microscopia ótica e Espectroscopia Raman

Os espectros e mapas Raman aqui mostrados foram obtidos em colaboração com a pós doutoranda Daniele Ferreira, na época afiliada ao Laboratório de Caracterização e Processamento de Nanomateriais do DEFIS/UFMG (LCPNano), com o Prof. Luciano de Moura Guimarães, do DEFIS/UFV e com o pós doutorando Geovani Resende do DEFIS/UFMG.

A figura 5 mostra uma imagem típica de microscopia ótica da amostra após a etapa “crescimento” descrita na tabela 1. Basicamente, o que se nota, majoritariamente, é a presença de estruturas romboédricas truncadas (amarelas) com uma estreita borda azulada. Estruturas muito semelhantes encontradas na literatura são identificadas como o composto intermediário MoO_2 e/ou uma superposição das fases MoO_2 e MoOS_2 [1,2].

Este comportamento é atribuído a uma sulfurização incompleta do MoO_3 , como pode ser visto pela equação 1 [1]:

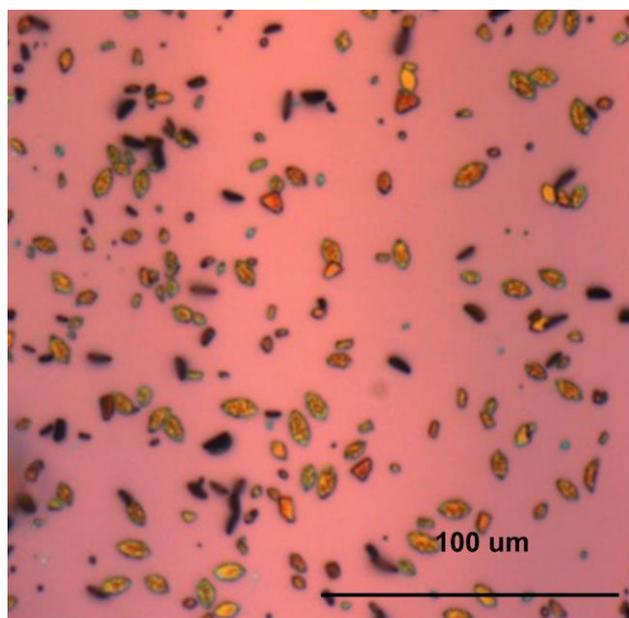
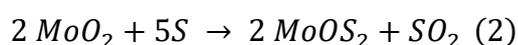


Figura 5: Imagem típica de microscopia ótica após o processo de “crescimento” descrito na tabela 1, via rota I.

Como indicado, o enxofre vaporizado se liga ao oxigênio para formar gás SO_2 , mas devido a uma baixa razão molar S:Mo local, há majoritariamente a formação dos compostos cristalinos intermediários MoO_2 e MoOS_2 sólidos no substrato. Neste contexto, a realização de uma etapa adicional de sulfurização, aqui denominada de “ressulfurização”, foi a tentativa natural de se obter a evolução das equações 1 e 2.

As figuras 6a e 6b mostram imagens típicas de microscopia ótica das amostras após passarem pelo processo de ressulfurização descrito na tabela 1.

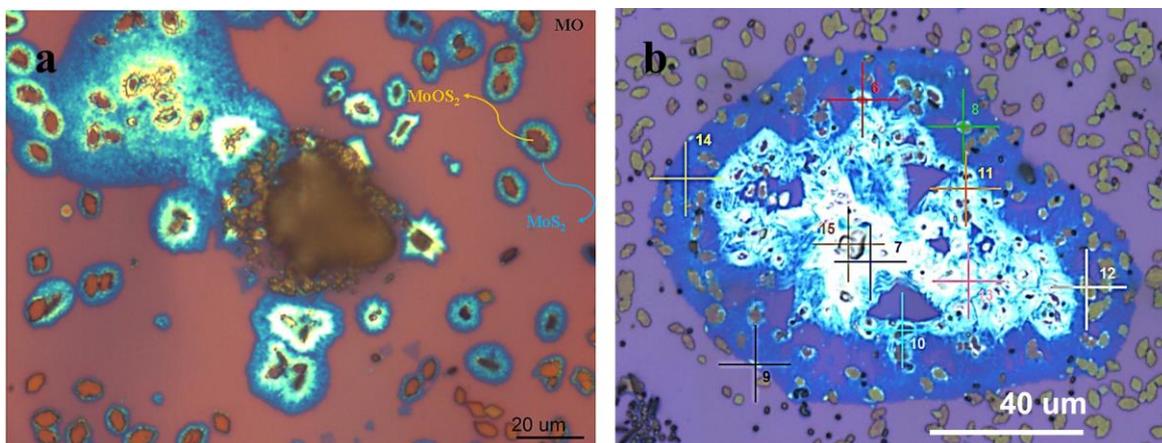


Figura 6: Imagens típicas de microscopia ótica para amostras sintetizadas via rota I. Em a) e b) as imagens foram obtidas após a etapa de “ressulfurização”.

Nota-se que a existência dos cristais romboédricos ainda é expressiva, mas ocorre a formação de “nuvens” azuis esverdeadas em torno deles que muitas vezes culminam na formação de grandes estruturas circulares azuis. Para os pontos 6-15 identificados na figura 6b foram obtidos espectros Raman, mostrados nas figuras 7a e 7b. Para tanto foi utilizado um laser de comprimento de onda 532 nm, 1 mW de potência e grade de 1800 linhas/mm.

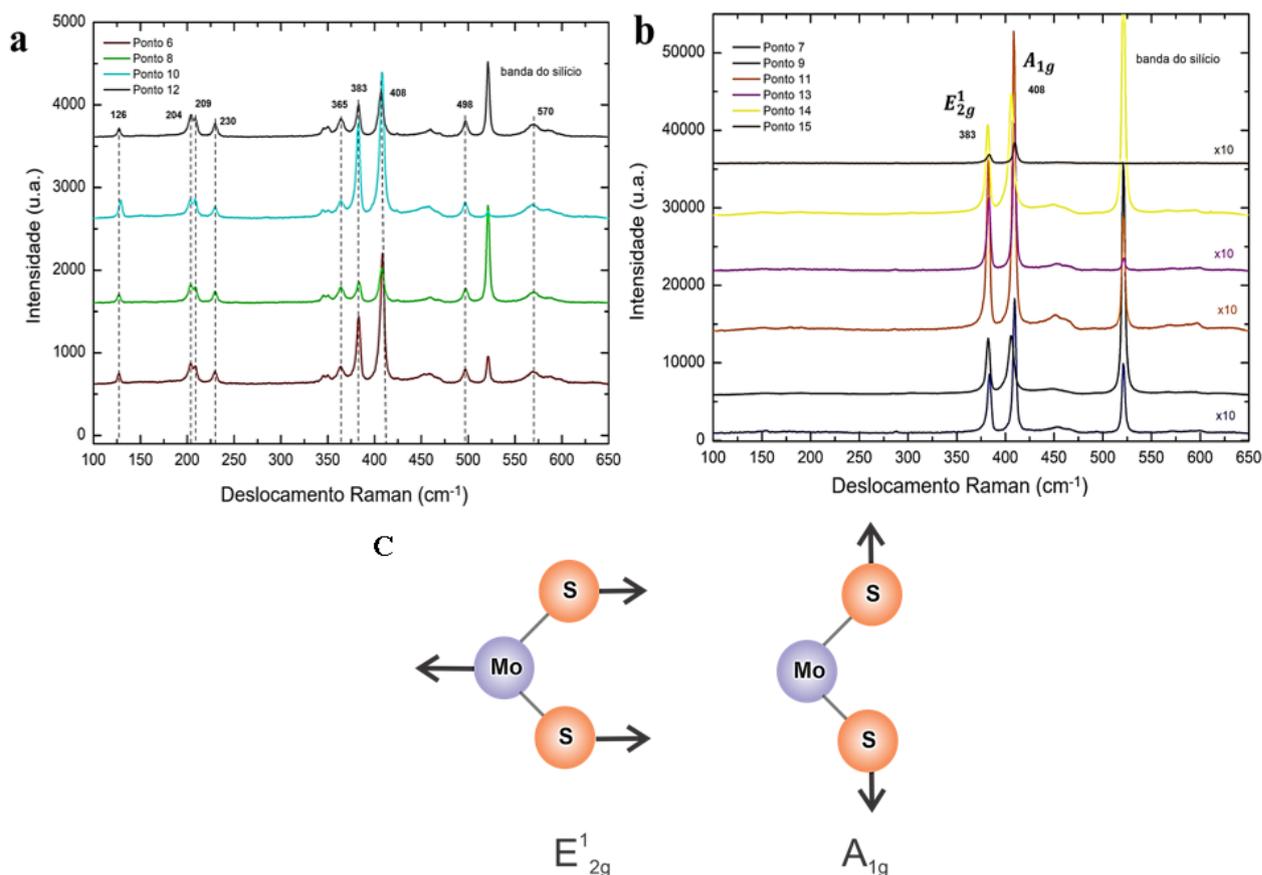


Figura 7:(a-b) Espectros Raman para os pontos 6-15 indicados na figura 6b. Em (c) está mostrado, esquematicamente, as vibrações dos átomos na estrutura responsáveis pelos picos localizados em aproximadamente 383 cm^{-1} e 408 cm^{-1} .

Note que os espectros dos pontos 6, 8, 10 e 12 foram obtidos em cristais muito semelhantes aos da figura 5. A presença dos picos em 204 , 230 e 570 cm^{-1} são referentes ao modo vibracional Mo-O e estão presentes nas fases MoO_2 e MoOS_2 [1]. A presença dos picos em aproximadamente 126 e 209 cm^{-1} é uma assinatura diferencial da existência do oxissulfeto de molibdênio: MoOS_2 , como previsto na equação (2). Estes últimos picos estão associados à vibração Mo-S na fase de oxissulfeto [1]. Outros picos como em 365 e 498 cm^{-1} são também encontrados em ambos os compostos intermediários: MoO_2 e MoOS_2 . Além disso, é possível perceber que nas regiões onde há presença de MoOS_2 e MoO_2 há sobreposição das bandas em 383 cm^{-1} e 408 cm^{-1} , referentes à presença de MoS_2 *bulk*. Isso pode ser decorrência do processo de crescimento CVD em que há inicialmente formação de um ponto de nucleação em torno do qual há crescimento da fase desejada (MoS_2).

Por sua vez, os espectros associados aos pontos ímpares (Fig. 7b) possuem como característica principal os picos localizados em aproximadamente 383 cm^{-1} , 408 cm^{-1} e 453 cm^{-1} correspondendo a regiões de MoS_2 *bulk*.

Conforme já discutido na seção Espectroscopia Raman em MoS₂, os dois picos localizados em aproximadamente 383 cm⁻¹ e 408 cm⁻¹ são denominados E_{2g}¹ e A_{1g}, respectivamente [3, 4]. O modo E_{2g}¹ no plano resulta da vibração oposta de dois átomos de enxofre em relação ao átomo de molibdênio, enquanto o modo A_{1g} está associado à vibração fora do plano de átomos de enxofre, em direções opostas como mostrado na figura 7c. Além disso, as posições das frequências de pico dos modos E_{2g}¹ e A_{1g} podem ser usadas para identificar o número de camadas de MoS₂ de amostras finas. De modo geral, à medida em que o número de camadas diminui, duas características principais são observadas: *i*) o pico E_{2g}¹ sofre deslocamento para maiores frequências e *ii*) o pico A_{1g} sofre deslocamentos para menores frequências. Dessa forma, é útil ter em mente que a separação entre os picos E_{2g}¹ e A_{1g} será de aproximadamente 18-20 cm⁻¹ para uma monocamada de MoS₂, aproximadamente 22 cm⁻¹ para bicamadas e cerca de 25 cm⁻¹ para o *bulk* [4].

Neste contexto, a observação direta de espécies de MoOS₂ e de MoS₂ revelam um mecanismo de síntese em que os oxissulfetos podem servir como cristais intermediários que são sulfurizados para formarem MoS₂. Dessa forma, é necessário manter uma atmosfera com excesso de enxofre para que a sulfurização completa do MoO₃ seja alcançada [1].

Esse processo de ressulfurização também ocasionou finalmente a formação de estruturas de MoS₂ de poucas camadas, incluindo monocamadas como mostrado na figura 8a.

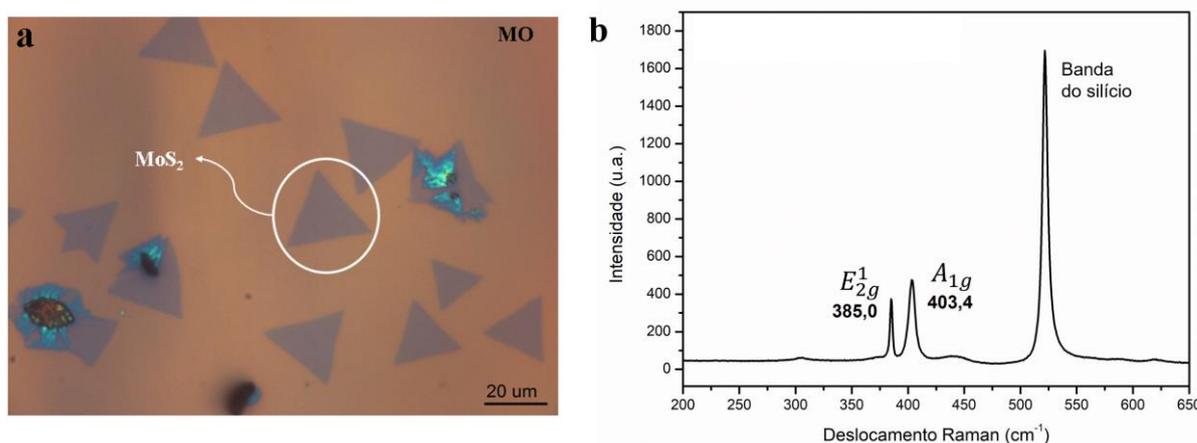


Figura 8: (a) Imagem ótica de flocos triangulares de monocamadas de MoS₂ e (b) espectro Raman referente a esta amostra.

Em 8b é mostrado o espectro Raman típico dessa região da amostra, também obtido com um laser de 532 nm, comprovando a existência das monocamadas.

A fim de avaliar a homogeneidade de algumas estruturas obtidas, foram realizados mapas hiperespectrais referentes às fases MoO₂ e/ou MoOS₂ e à fase MoS₂ utilizando um laser de 532 nm, potência de 1 mW e grade de 1800 linhas/mm. O mapa Raman foi construído a

partir da intensidade das bandas em torno de 126 cm^{-1} , associada à vibração Mo-S na fase MoOS_2 (cor azul nos mapas hiperespectrais); em 230 cm^{-1} , referente ao modo vibracional Mo-O das fases MoO_2 (verde) (também presente em MoOS_2). A banda em torno de 408 cm^{-1} está associada ao modo vibracional A_{1g} do MoS_2 (vermelho). A partir da construção dos mapas Raman, selecionamos espectros em pontos aleatórios nas regiões mapeadas apresentadas em verde, azul e vermelho, como mostrado na figura 9.

A imagem (b) da figura 9 é construída a partir da combinação (superposição) dos filtros para os picos destacados em (c), e os diferentes tons para uma mesma cor estão relacionadas às intensidades dos picos. Para o filtro referente ao pico 408 cm^{-1} , por exemplo, ao qual foi atribuída a cor vermelha: na região de vermelho mais vivo o pico é mais intenso do que na região de vermelho escuro. Para as regiões em azul no mapa, há certamente a presença de MoOS_2 , uma vez que este pico em 126 cm^{-1} é exclusivo para esta fase. Para as regiões em verde no mapa, as conclusões não são tão diretas e há possivelmente a mistura das duas fases intermediárias MoO_2 e MoOS_2 .

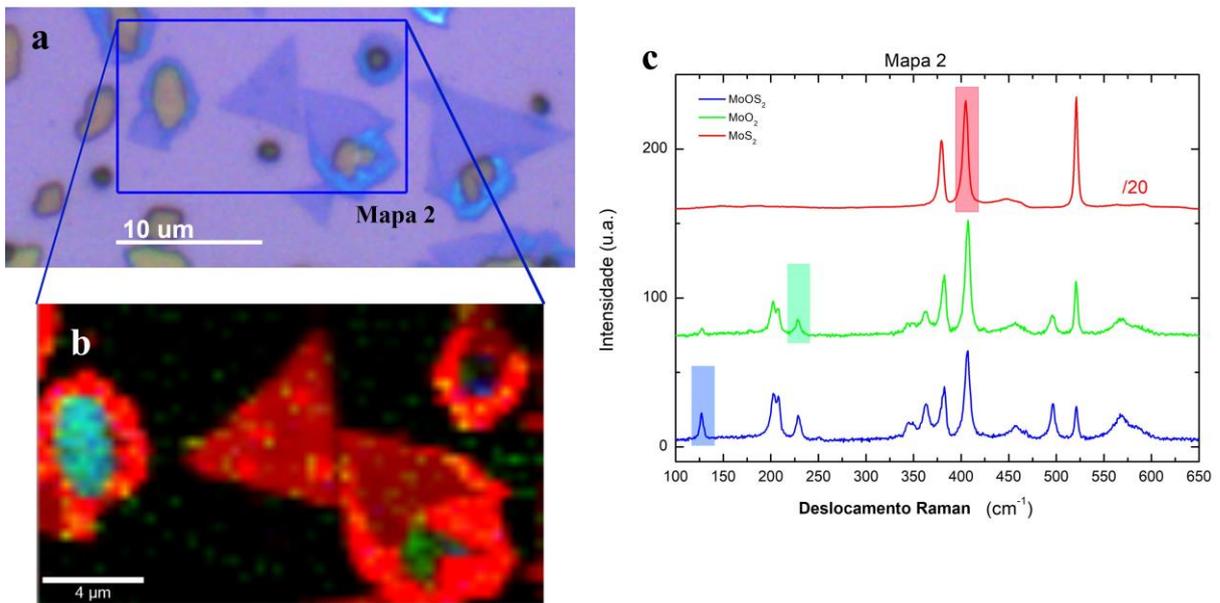


Figura 9: a) Imagem ótica obtida para uma região da amostra feita via rota I. b) Mapa hiperespectral reconstruído a partir das intensidades das bandas em 126 cm^{-1} (azul), 230 cm^{-1} (azul) e 408 cm^{-1} (vermelho) da região demarcada “Mapa 2” em a). c) Espectros Raman obtidos nas regiões de predominância de cada fase.

Além disso, pelos espectros apresentados na figura 9c, é possível perceber que nas regiões onde há presença de MoOS_2 e possível MoO_2 há sobreposição das bandas em 383 cm^{-1} , 408 cm^{-1} e 453 cm^{-1} , referentes à presença de MoS_2 . Isso pode ser decorrência do processo de crescimento CVD, onde há inicialmente formação de um ponto de nucleação em torno do qual há crescimento da fase desejada (MoS_2). Este mesmo comportamento é observado em

outras regiões mapeadas. Neste contexto podemos dizer que nas regiões em cinza (ou marrom) mais escuras no mapa, localizadas bem nas bordas dos centros de nucleação, há uma mistura das três fases.

Na figura 10a é mostrada a microscopia ótica de um floco triangular isolado obtido pela rota I. Em (b) tem-se o mapa hiperespectral reconstruído a partir da intensidade da banda em 408 cm^{-1} da região demarcada “Mapa 4” na figura. A amostra é homogênea, mas há duas pequenas regiões onde o pico é mais intenso, identificadas pelo contraste mais claro. Em (c) encontram-se os espectros Raman obtidos para dois pontos da região. Nota-se que para o contraste laranja majoritário, a separação entre os picos é de aproximadamente 20 cm^{-1} , correspondendo a uma monocamada de MoS_2 , enquanto o contraste mais claro corresponde a uma região de bicamada de MoS_2 , com separação entre os picos de aproximadamente 22 cm^{-1} .

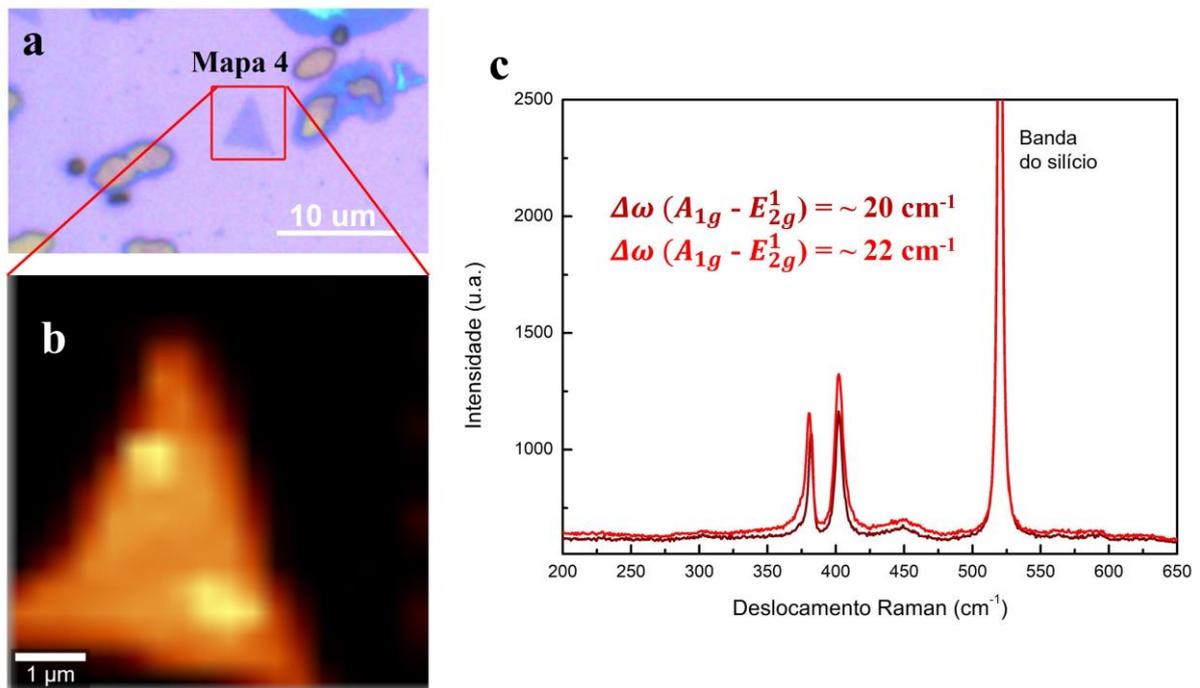


Figura 10: a) Imagem ótica obtida para uma região da amostra feita via rota I. b) Mapa hiperespectral reconstruído a partir da intensidade das bandas em 408 cm^{-1} da região demarcada “Mapa 4” na figura. c) Espectro Raman obtido na região do “Mapa 4”.

4.3.1.2 – Análise de Microscopia de Varredura por Sonda

As imagens de SPM aqui mostradas foram obtidas em condições ambientes. As análises foram feitas no Nano Lab – UFOP, coordenado pelo profs. Fernando Gabriel Araújo e Ana Paula Barboza do Departamento de Física da UFOP.

As partes (a) e (b) da figura 11 mostram imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) de uma região onde é possível observar 2 flocos de MoS_2 . A análise mostra a geometria

típica do MoS₂ sintetizado pela técnica CVD, que é uma forma triangular [5]. Qualitativamente as cores estão associadas às alturas: os tons mais claros estão relacionados a áreas mais altas e os mais escuros a áreas mais baixas. Ambas as espessuras médias estão em torno 1,2 nm, e a literatura mostra que a monocamada está em ~ 0,75 nm [6] o que indica que esses flocos podem ser monocamadas, levando-se em consideração a rugosidade do SiO₂. A definição complementar sobre o número de camadas é obtida por Espectroscopia Raman, descrita na seção anterior.

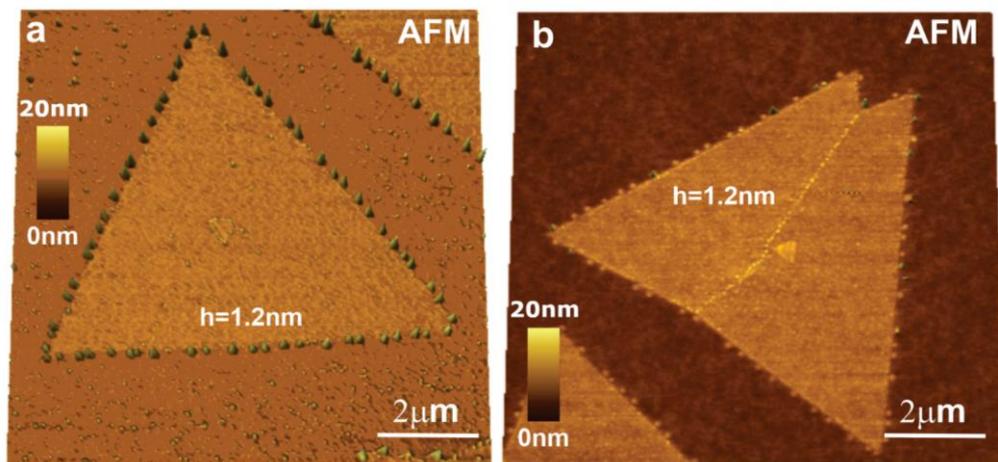


Figura 11: (a-b) Caracterização morfológica de flocos de dissulfeto de molibdênio por Microscopia de Força Atômica (AFM).

Como é possível notar, as bordas dos flocos apresentam vários pontos circulares, de alturas variadas ($20 \text{ nm} > h > 2 \text{ nm}$), correspondendo a nanopartículas e/ou nanobastões. Na literatura já foram observadas nanopartículas e nanobastões de ($\text{MoO}_x \text{S}_{2-y}$, $y \geq x$) ao fim da síntese por CVD [7].

Durante a análise morfológica dos flocos, além da relação cor/altura, foi possível identificar a presença de estruturas comuns, localizadas no centro do floco com um formato também triangular e com um tom mais claro, de modo a confirmar sua maior espessura. A existência dessas regiões centrais mais altas é comumente reportada na literatura e pode ser associada a um modelo de crescimento em que os centros de nucleação dos cristais são multicamadas de MoS₂. Essa condição é tipicamente encontrada em sínteses a temperaturas mais altas ($> 775^\circ\text{C}$) e com maior concentração local dos precursores [7,8]. Neste contexto é interessante observar uma linha de nanopartículas ao longo de todo o floco da figura 11b, indicando a presença de um contorno de grão, confirmando a policristalinidade do MoS₂ sintetizado por deposição química em fase vapor.

Como mencionado na seção 3.2.1.3, é possível usar técnicas de SPM para fazer caracterizações elétricas. Aqui, usamos a Microscopia de Força Elétrica (EFM) para caracterizar flocos de MoS₂ depositados sobre a superfície do substrato (SiO₂/Si). Ao fim do processo são obtidas imagens topográficas e elétricas. As imagens elétricas estão relacionadas à variação do sinal de fase de oscilação da sonda, durante a medida elétrica: $\Delta\phi$, descrito na equação 21, do Capítulo 3.

$$\Delta\phi = -\frac{Q}{k} \left[\frac{q^2}{2\pi\epsilon_0 z^3} + \frac{qV}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\partial C}{\partial z} - \frac{2C}{z^3} \right) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} V^2 \right]$$

Neste caso, as partes escuras das imagens de EFM apresentam o $\Delta\phi < 0$, indicando uma polarização maior do MoS₂ em relação ao substrato independente da tensão (positiva ou negativa) (Fig. 12 a e c) [9]. Nesta amostra foi investigada a homogeneidade dos flocos mediante polarização elétrica. Na ausência de tensão não é observado nenhum sinal elétrico na amostra, indicando que ela está livre de cargas permanentes (descarregada) (Fig. 12b).

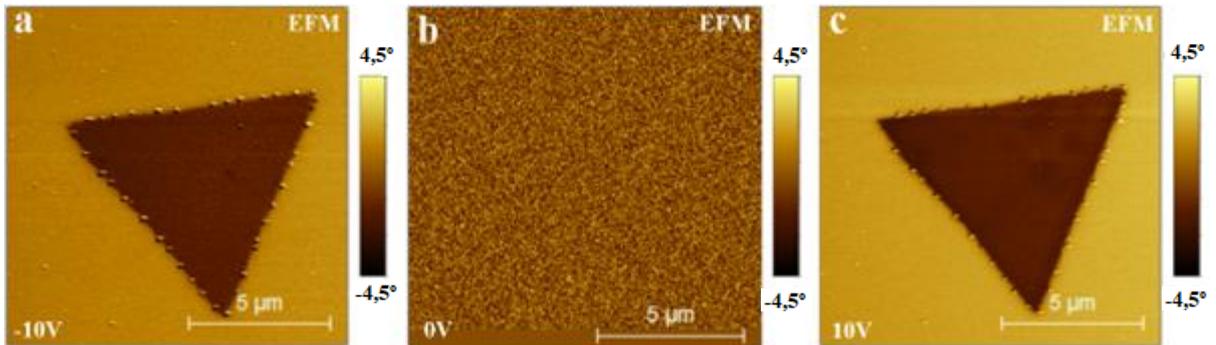


Figura 12: Imagens de EFM da amostra com: a) $V_{\text{EFM}} = -10\text{V}$, b) $V_{\text{EFM}} = 0\text{V}$ e c) $V_{\text{EFM}} = 10\text{V}$ referentes a amostra sintetizada com os parâmetros da rota I.

Por meio das imagens de EFM geradas é possível extrair os valores dos sinais elétricos obtidos em função da tensão aplicada. Da equação 21 observa-se que, na ausência de cargas permanentes na amostra ($q = 0\text{ C}$) a variação do sinal de fase é proporcional ao quadrado da tensão elétrica aplicada durante a segunda passagem (medida de EFM). Nesse caso espera-se um comportamento parabólico entre $\Delta\phi$ e V_{EFM} como observado na figura 13. A parábola apresenta uma assimetria, em que é possível observar um maior sinal elétrico para tensões positivas, indicando que o MoS₂ produzido está, aparentemente, dopado tipo-N. Este resultado pode ser devido a vacâncias de enxofre, provenientes das altas temperaturas utilizadas nesse método de síntese, conforme descrito por J. You e colaboradores na referência [15].

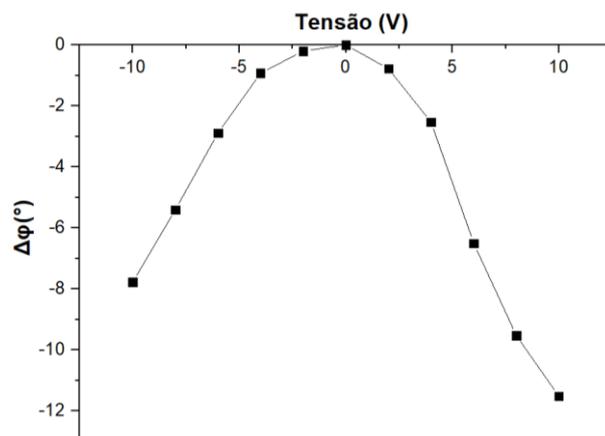


Figura 13: Gráfico de sinal elétrico em função da tensão de polarização, aplicada na sonda (V_{EFM}), obtido por meio da técnica EFM referente ao MoS_2 sintetizado via rota I.

Na seção 3.2.1.2, foi mencionada outra técnica que pode ser feita utilizando o SPM para caracterizações tribológicas da amostra. Essa técnica é denominada Microscopia de Força Lateral (LFM). Tais medidas foram utilizadas aqui para caracterizar, novamente, a homogeneidade (dessa vez mecânica) dos flocos de MoS_2 depositados sobre substrato (SiO_2/Si). A LFM permite a identificação de materiais diferentes, pois promovem torções diferentes da alavanca durante a medida [10]. Ao final do procedimento são obtidas imagens tribológicas (atrito) e topográficas, como mostrado na figura 14.

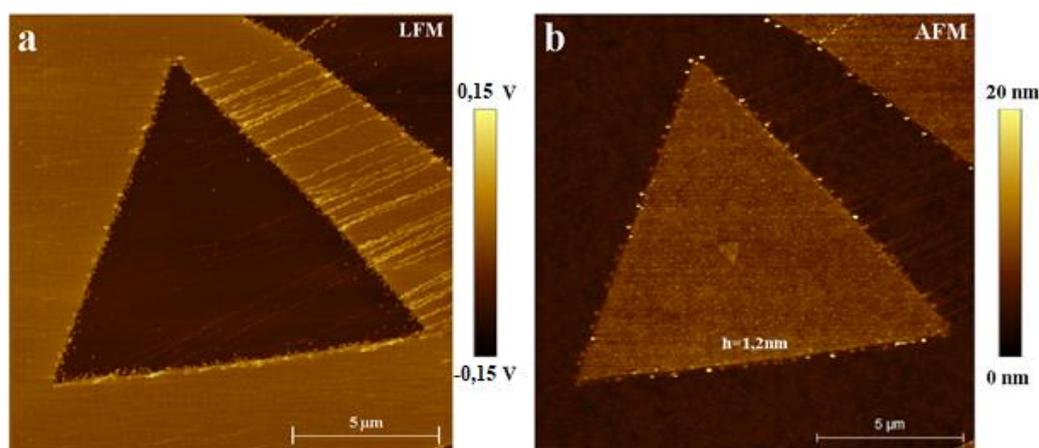


Figura 14: (a) Imagem de LFM e (b) AFM realizada em um floco com os parâmetros do Rota I.

O atrito do MoS_2 foi medido e comparado qualitativamente. A figura 14 apresenta nitidamente um menor atrito entre sonda- MoS_2 se comparado a sonda- SiO_2 , como mostrado pelo triângulo em tom escuro cercado pelo substrato em tom claro. Este resultado é esperado uma vez que o MoS_2 é conhecido por ser um excelente lubrificante sólido [14]. Nota-se a presença de linhas na lateral direita da imagem, decorrentes possivelmente, do arrasto das

nanopartículas que estão nas bordas do floco. Vale lembrar que a medida de LFM é feita em modo contato e, portanto, a interação entre a sonda e a amostra pode induzir modificações permanentes na superfície.

4.3.2 – Rota II – Tripla resulfurização

Nesta rota de crescimento foi mantida a ideia central de resulfurização da rota I, com o objetivo de reduzir os flocos de MoO₂ e MoOS₂ produzidos. Nesta tentativa, foram alterados os parâmetros de crescimento e resulfurização e implementamos mais duas resulfurizações, como mostrado na tabela 2. Logo, a rota II é constituída de 4 etapas: 1 crescimento e 3 resulfurizações.

Tabela 2: Parâmetros do crescimento de MoS₂ referentes a rota II.

	Crescimento	Resulfurização 1	Resulfurização 2	Resulfurização 3
Reagentes	MoO ₃ S	S	S	S
Massa dos reagentes (mg)	2,0 400,0	4000,0	6000,0	6000,0
Fluxo de crescimento (sccm)	40,0	75,0	60,0	60,0
Rampas de temperaturas (°C)	T _{amb} a 300 (7,5°C/min) 300 a 800 (15°C/min)	T _{amb} a 650 (15°C/min) 650 a 700 (10°C/min)	T _{amb} a 600 (15°C/min) 600 a 700 (10°C/min)	T _{amb} a 600 (15°C/min) 600 a 700 (10°C/min)
Tempo na temperatura máxima (min)	15	15	15	15

Neste experimento a barca de alumina com enxofre foi trocada por um recipiente de quartzo, pois a quantidade de massa utilizada dos reagentes excedia os seus limites de acomodação. A orientação da amostra permaneceu a mesma em todas as etapas, sempre com a face espelhada voltada para o pó de MoO₃.

Como já mencionado, no método descrito pela rota I foram obtidos os primeiros triângulos de MoS₂, porém isso aconteceu apenas em uma região pequena da amostra. Neste contexto, buscou-se otimizar o processo e foi estabelecida a rota II como tentativa.

4.3.2.1 – Caracterização das amostras por Microscopia ótica e Espectroscopia Raman

Na etapa inicial de crescimento observou-se a formação padrão das estruturas romboédricas amarelas já mencionadas, como mostrado na figura 15a. A figura 15b mostra uma região da mesma amostra após a primeira ressulfurização. Como era esperado e já havia sido observado na rota I, a primeira ressulfurização levou ao aparecimento das regiões em tons de verde e azul. Embora não tenham sido realizadas medidas de Raman nessa etapa, tais contrastes óticos sugerem a presença de uma superposição das fases MoO₂ e MoOS₂ e de multicamadas de MoS₂. Na extremidade direita da grande estrutura mostrada em (b), destacada pelos círculos em vermelho, já é possível identificar também a presença de estruturas triangulares, correspondentes a poucas camadas de MoS₂. A figura 15c é uma imagem da mesma região de (b), tomada após a segunda ressulfurização.

Nitidamente a ação do enxofre (e temperatura) provocou dois efeitos interessantes: um deles foi a já esperada continuação da sulfuração de estruturas mais espessas (amareladas) de MoS₂, originando regiões menos espessas e azuladas, como pode ser confirmado pela análise das regiões destacadas pelos círculos em azul em (b) e (c). Outro aspecto mais interessante é que o processo de ressulfurização provocou também uma espécie de esfoliação química do MoS₂, claramente observado para as regiões azuladas e menos espessas. As estruturas triangulares mostradas nos círculos vermelhos em (b), por exemplo, desapareceram em (c). Acreditamos que o melhor entendimento desse fenômeno será primordial para compreender e caracterizar por completo a evolução morfológica das amostras após sucessivas ressulfurações. Por enquanto, apenas apontamos esse efeito de forma mais descritiva.

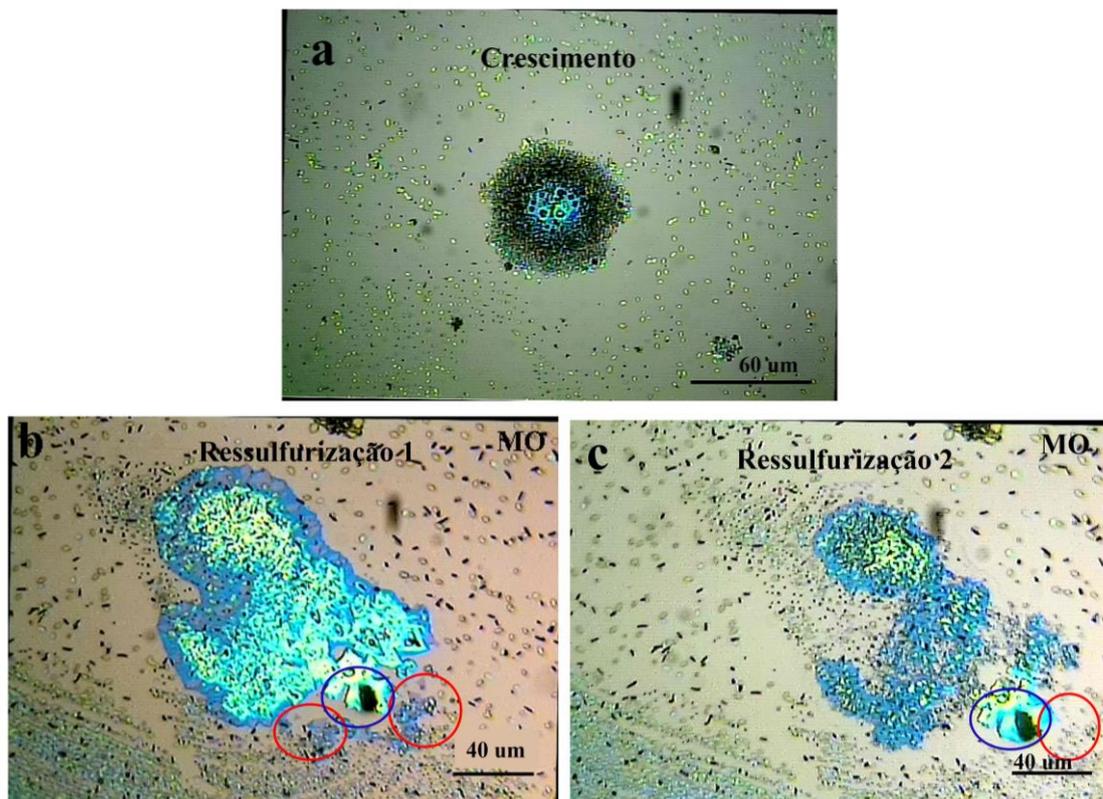


Figura 15: a) Imagens microscopia ótica referentes ao crescimento utilizando a Rota II b) primeira ressulfurização c) segunda ressulfurização.

As figuras 16a-c e 16d-f mostram imagens de microscopia ótica de uma amostra após a segunda (R2) e terceira ressulfurizações (R3), respectivamente. Embora não sejam um antes e depois da mesma região, esses são aspectos bem representativos do que muda com o aumento das ressulfurizações. A segunda ressulfurização claramente levou à formação de inúmeras macroestruturas circulares por todo o substrato, com um centro bastante espesso de MoS_2 (amarelo pelo contraste ótico) e uma periferia menos espessa, resultando na formação de um tapete de MoS_2 arroxeadado, como mostrado em (a) e (b). Em (b) e (c) é possível também visualizar que a individualização dos triângulos de poucas camadas ocorre da periferia para o centro. Esse aspecto é ainda mais evidente após a terceira ressulfurização (R3). As imagens sugerem que a atmosfera de enxofre age “lapidando” os triângulos continuamente, de modo que os mais periféricos vão se tornando menores enquanto os mais internos vão sendo individualizados.

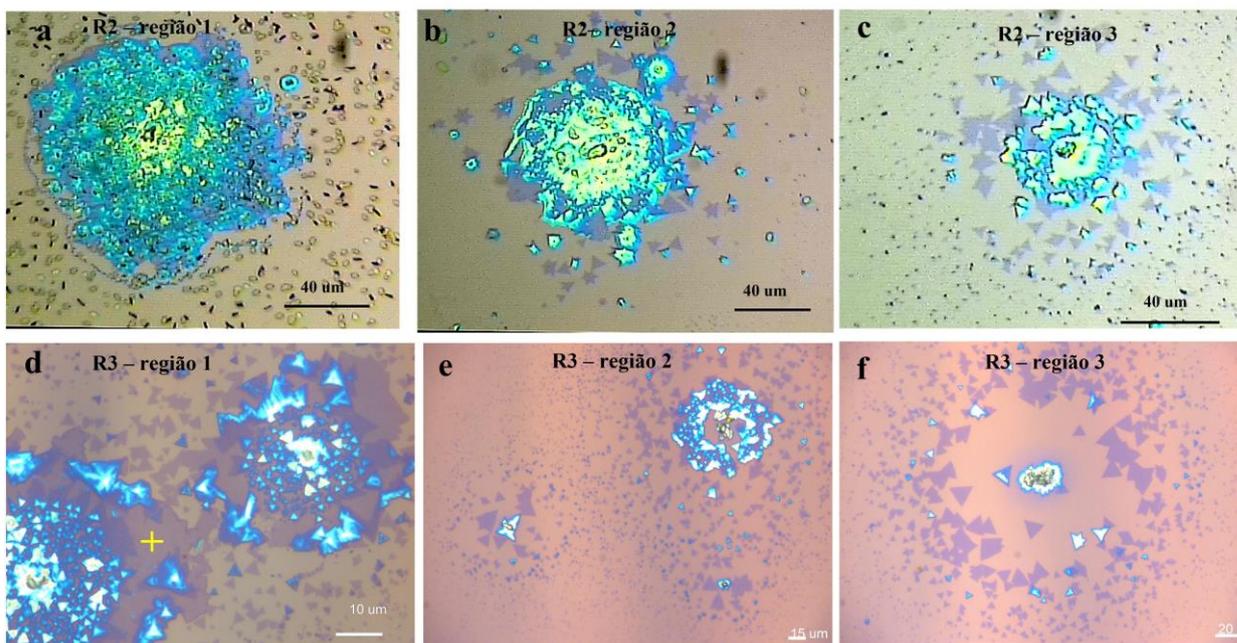


Figura 16: Imagens de microscopia ótica para diferentes regiões de uma mesma amostra após a segunda (a-c) e terceira (d-f) resulfurizações.

A figura 17 mostra o espectro Raman da região destacada em amarelo na imagem (d) da figura 16, obtido com um laser de 532 nm. A separação entre os picos, de $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ caracteriza uma região de monocamada de MoS_2 .

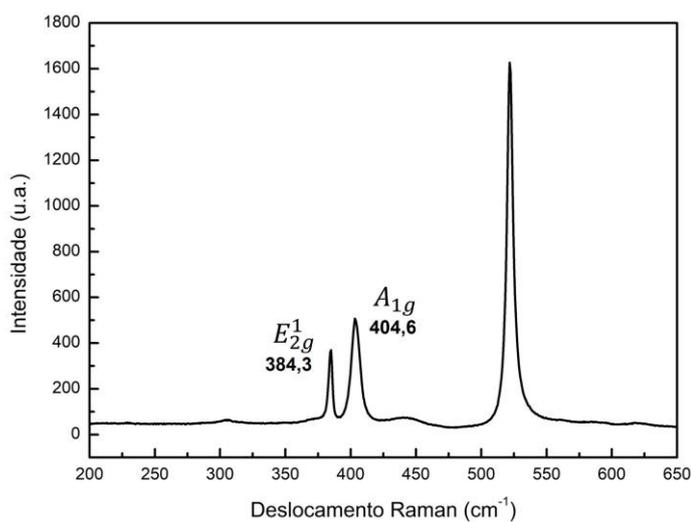


Figura 17: Espectro Raman obtido para a região da amostra indicada na figura 15d. A separação entre os picos $>20 \text{ cm}^{-1}$ caracteriza uma região de bicamada de MoS_2 .

4.3.2.1 – Análise de Microscopia de Varredura por Sonda

A figura 18 representa três regiões do substrato onde é possível observar flocos finos de MoS₂. Na análise por AFM foi observada a geometria típica triangular do MoS₂ sintetizado via CVD [5]. Nesta rota de crescimento foi observado que os flocos são mais espessos que os da rota anterior e não apresentaram partículas nas bordas, no entanto essas partículas se concentraram na superfície do MoS₂. É possível notar a existência de defeitos nos flocos produzidos que não foram observados na rota I, como pequenos buracos que se distribuem tanto no substrato quanto nos flocos (Fig. 18a – b).

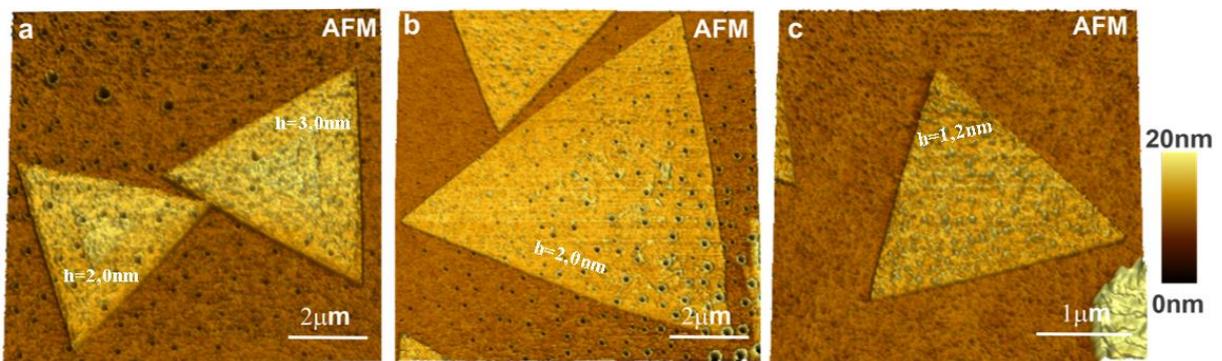


Figura 18: Imagens de AFM referente aos diferentes flocos produzidos na Rota II de crescimento em que temos: a-c) MoS₂ multicamadas com impurezas na superfície e defeitos no substrato.

Também foi analisado que houve variação da espessura dos flocos em relação à distância do centro das macroestruturas circulares. Os flocos da figura 18a estavam localizados mais próximos ao centro da amostra e foram constatadas espessuras maiores (cerca de 2 a 3 nm) e até mesmo o crescimento de camada adicional de MoS₂. Ao medir os flocos da figura 18b localizados em uma região intermediária, a espessura diminuiu (2 nm) e não houve síntese de uma camada adicional como no primeiro caso. O floco mais distante medido está na figura 18c, e reduziu ainda mais a espessura (~ 1,2 nm), fortalecendo assim a hipótese sugerida anteriormente de que a esfoliação química do MoS₂ vai reduzindo a espessura do material depositado da periferia para o centro do círculo.

Finalmente, os parâmetros utilizados na rota II mostraram que a terceira ressulfurização foi essencial para a grande quantidade dos flocos triangulares de MoS₂ formados, fato que pode estar relacionado à grande disponibilidade de enxofre na região de síntese.

4.3.3 – Rota III – Alteração da configuração dos substratos

Na tentativa de otimizar o método de crescimento e restringir os compostos intermediários, estabelecemos a rota III. A etapa de crescimento foi realizada mantendo todos os parâmetros da rota I (Tabela 3), com a exceção da disposição e orientação do substrato. A figura 19 ilustra o sistema experimental utilizado contendo dois substratos empilhados em que o inferior ficou com a face espelhada voltada para cima e o superior com a face voltada para baixo. Este *setup* de crescimento foi adaptado do trabalho proposto por Zhang e colaboradores [11].

Tabela 3: Parâmetros do crescimento de MoS₂ referentes a rota III.

	Crescimento
Reagentes	MoO ₃ S
Massa dos reagentes (mg)	2,0 350,0
Fluxo de crescimento (sccm)	40,0
Rampas de temperaturas (°C)	T _{amb} a 300 (7,5°C/min) 300 a 800 (15°C/min)
Tempo na temperatura máxima (min)	15

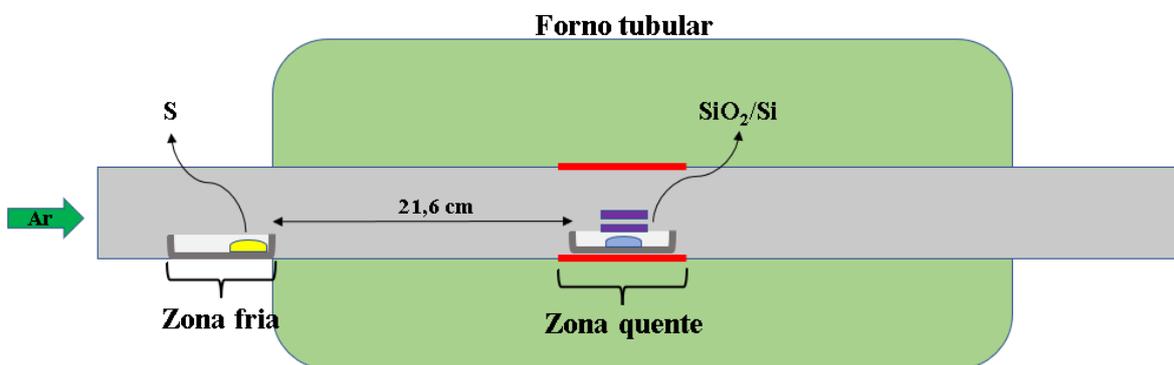


Figura 19: Configuração do forno utilizado na rota de crescimento III.

A ideia foi criar um espaço confinado para a deposição dos materiais, o que em muito contribuiu para regular a razão molar local Mo/S nos substratos, reduzindo a formação de

compostos intermediários. Essa alteração no sistema favoreceu a formação de grandes flocos de MoS₂, mostrando que é possível obtê-los sem a necessidade da ressulfurização.

4.3.3.1 – Caracterização das amostras por Microscopia ótica e Espectroscopia Raman

As figuras 20a e 20e mostram imagens típicas de microscopia ótica de baixa magnificação de diferentes amostras, indicando uma porção dos substratos com vários flocos de MoS₂. Diferentemente das rotas anteriores, não há o aparecimento de estruturas de contraste amarelado e verde intensos, típicas de regiões muito espessas de MoS₂. Já as figuras 20b-d e 20f-g destacam alguns flocos das regiões anteriores, respectivamente.

Com os parâmetros mostrados na tabela 3 foram obtidos flocos finos de MoS₂ com grandes dimensões laterais alcançando de 25 a 30 μm e diferentes morfologias, de modo a formarem triângulos truncados e equiláteros de bordas bem definidas. Nas amostras há diferentes contrastes ópticos na superfície das monocamadas, indicando haver pequenas bicamadas sobrepostas às mesmas, além do centro de nucleação, ponto mais elevado responsável pelo crescimento por auto sementeira [8, 12, 13].

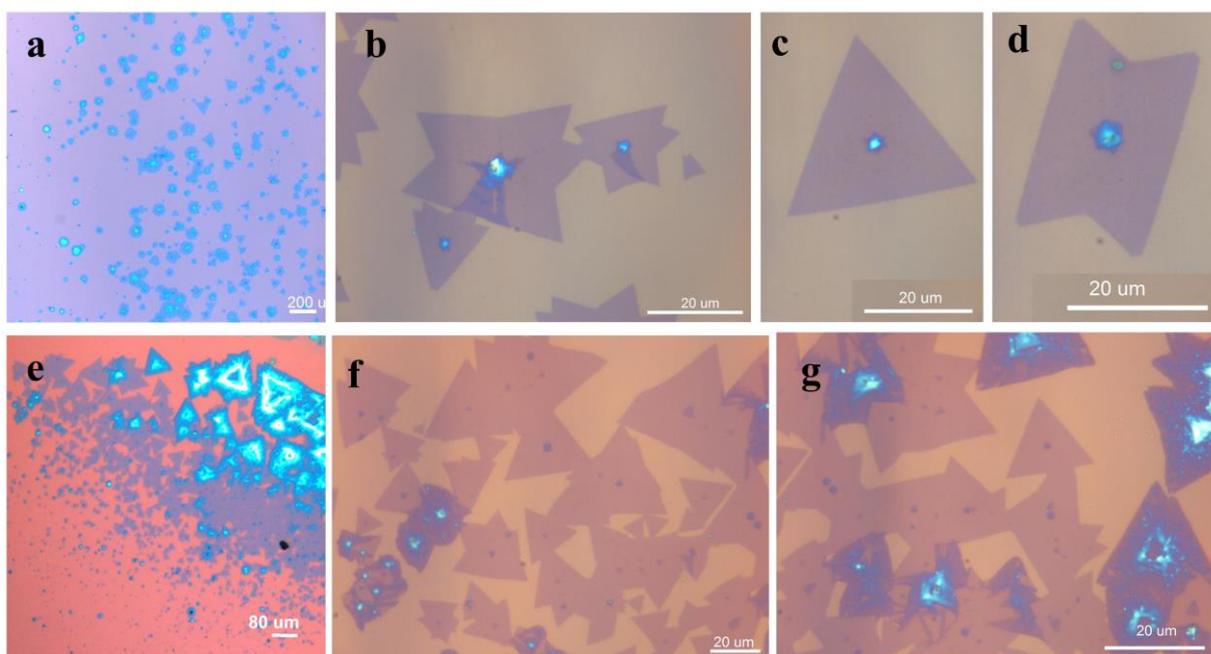


Figura 20: Imagens de microscopia ótica referentes à rota III para duas diferentes amostras. De a-d imagens da primeira amostra e de e-g da segunda amostra.

Na figura 21b é mostrado o espectro Raman obtido com um laser de 532 nm para o ponto mostrado em (a). Este é o espectro típico para as amostras obtidas, indicando a existência de monocamadas de MoS₂.

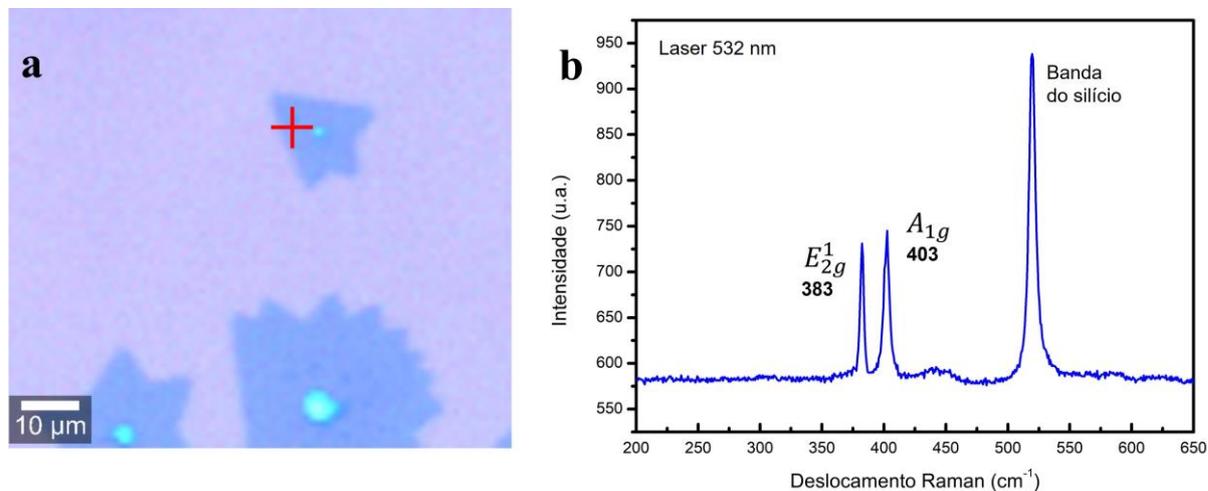


Figura 21: a) Imagem ótica obtida em uma região da amostra feita via rota III. b) Espectro Raman obtido na região indicada em (a).

4.3.3.2 – Análise de Microscopia de Varredura por Sonda

A figura 22 representa duas regiões do substrato onde é possível observar 2 flocos de MoS₂. Na análise por AFM observam-se duas geometrias para os flocos de MoS₂: triângulo “normal” (Fig. 22a) e o truncado (Fig. 22b). Observou-se que os flocos têm espessuras próximas àquelas obtidas na rota II ($h \sim 1$ nm) e suas partículas residuais se encontram mais próximas às bordas de modo que as superfícies do MoS₂ permaneceram limpas.

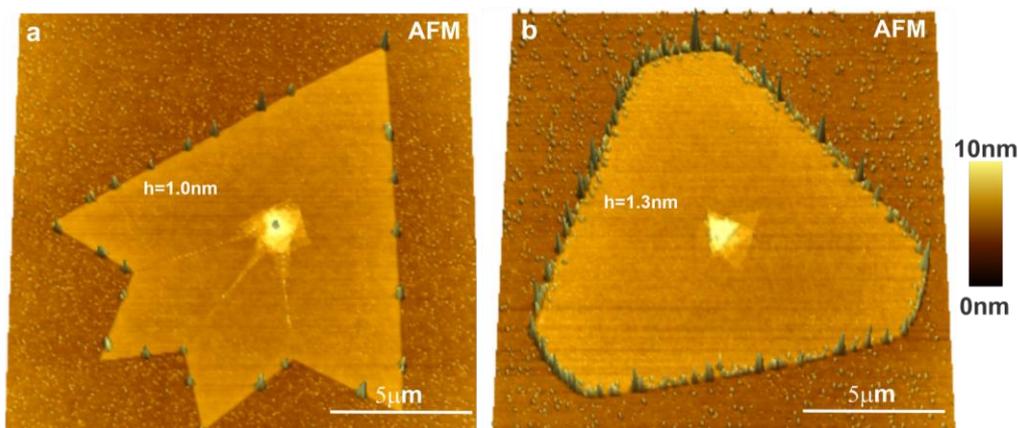


Figura 22: Imagens de AFM de flocos de MoS₂ obtidos pela Rota III de crescimento. Nota-se a formação de flocos com geometrias diferentes (a) pontas definidas e (b) truncadas.

Dessa forma, a rota III se mostrou a mais eficiente até o momento, devido à síntese de flocos de MoS₂ com maior área superficial, sem a necessidade de ressulfurização das amostras. Além disso, há a produção simultânea de duas amostras por síntese, pois os triângulos são observados em ambos os substratos (inferior e superior). Logo, tudo indica que esse método restringiu a entrada dos gases reagentes, por meio dos substratos empilhados o que fez com que a razão molar local entre os precursores fosse a mais próxima do ideal para sintetizar o MoS₂.

Dentre as rotas citadas, a rota III se tornou o método mais interessante, com isso decidimos investigar um pouco mais e assim alteramos a temperatura máxima final de síntese, de modo a utilizar: 700°C, 750°C e 830°C com o intuito de verificar o que aconteceria com os flocos de MoS₂. Na temperatura de 700°C foram formados flocos triangulares com bordas definidas, porém houve a formação de muitas nanoestruturas de multicamadas de MoS₂ depositadas na superfície (Fig. 23a). Na temperatura de 750°C foi observado que as nanopartículas se restringiram sobretudo às bordas dos flocos, porém os triângulos apresentaram bordas mais arredondadas, além da presença de outras camadas sobre mesmo (Fig. 23b). Na temperatura de 830°C identificou-se a formação predominante de triângulos truncados com bordas definidas e amostras muito limpas. A caracterização de AFM e Raman indica que estamos lidando com monocamadas MoS₂ de boa qualidade, devido à homogeneidade da superfície de floco e bordas bem definidas, além de apresentar um número considerável de cristais por unidade de área em toda a superfície do substrato (Fig. 23c).

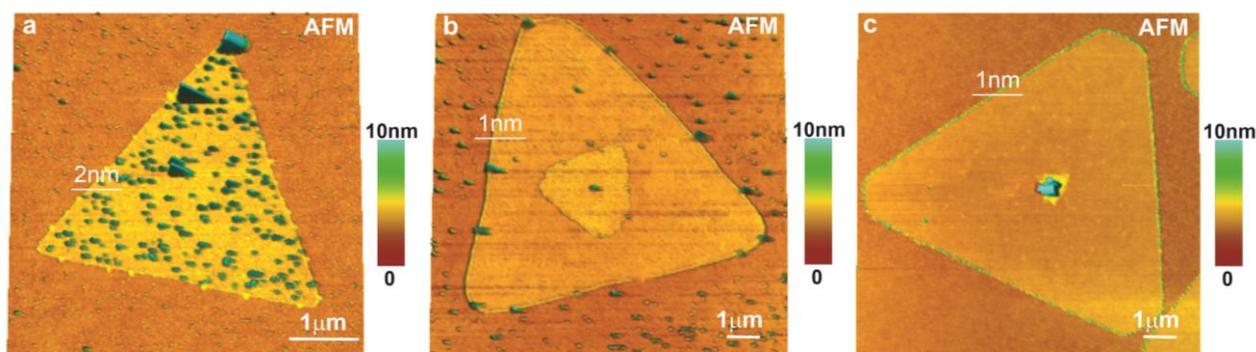


Figura 23: Efeito da variação de temperatura na morfologia de flocos de MoS₂ obtidos utilizando a Rota III. Imagens de AFM de amostras crescidas a) T= 700°C, b) T= 750°C e c) T= 830°C.

Referências bibliográficas

- 1 – Pondick, J. V.; Woods, J. M.; Xing, J.; Zhou, Y., & Cha, J. J.; Stepwise sulfurization from MoO₃ to MoS₂ via chemical vapor deposition. *ACS Applied Nano Materials*. **1**. 10. 5655. 2018.
- 2 – Hyun, C. M.; Choi, J. H.; Lee, S. W.; Park, J. H.; Lee, K. T.; & Ahn, J. H.; Synthesis mechanism of MoS₂ layered crystals by chemical vapor deposition using MoO₃ and sulfur powders. *Journal of Alloys and Compounds*. **765**. 380. 2018.
- 3 – Najmaei, S.; Liu, Z.; Ajayan, P. M.; Lou, J.; Thermal effects on the characteristic Raman spectrum of molybdenum disulfide (MoS₂) of varying thicknesses. *Applied Physics Letters*. **100**. 1. 013106. 2012.
- 4 – Li, H.; Zhang, Q.; Yap, C. C. R.; Tay, B. K.; Edwin, T. H. T.; Olivier, A.; & Baillargeat, D.; From bulk to monolayer MoS₂: evolution of Raman scattering. *Advanced Functional Materials*. **22**. 7. 1385. 2012.
- 5 – Wang, S.; Rong, Y.; Fan, Y.; Pacios, M.; Bhaskaran, H.; He, K.; & Warner, J. H.; Shape evolution of monolayer MoS₂ crystals grown by chemical vapor deposition. *Chemistry of Materials*. **26**. 22. 6371. 2014.
- 6 - Yang, X.; & Li, B.; Monolayer MoS₂ for nanoscale photonics. *Nanophotonics*. **9**. 7. 1557. 2020.
- 7- Zhu, D.; Shu, H.; Jiang, F.; Lv, D.; Asokan, V.; Omar, O.; Yuan, J.; Zhang, Z.; Jin, C.; Capture the growth kinetics of CVD growth of two-dimensional MoS₂. *npj 2D Materials and Applications*. **1**. 1. 1. 2017.
- 8 – Zhou, D.; Shu, H.; Hu, C.; Jiang, L.; Liang, P.; & Chen, X. Unveiling the growth mechanism of MoS₂ with chemical vapor deposition: from two-dimensional planar nucleation to self-seeding nucleation. *Crystal Growth & Design*. **18**. 2. 1012. 2018.
- 9 – Beato, F. R. G.; Caracterização de Nanoestruturas de Sulfeto de Chumbo por Microscopia de Varredura por Sonda. Dissertação. UFOP 2020.
- 10 – DeGregorio, Z.; Chemical Vapor Deposition Growth of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides and Related Heterostructures. Dissertação. University of Minnesota. 2018.
- 11 – Zhang, X.; Nan, H.; Xiao, S.; Wan, X.; Ni, Z.; Gu, X., & Ostrikov, K.; Shape-uniform, high-quality monolayered MoS₂ crystals for gate-tunable photoluminescence. *ACS applied materials & interfaces*. **9**. 48. 42121. 2017.
- 12 – You, J.; Hossain, M. D.; & Luo, Z.; Synthesis of 2D transition metal dichalcogenides by chemical vapor deposition with controlled layer number and morphology. *Nano Convergence*. **5**. 1. 1. 2018.

13 – Hyun, C. M.; Choi, J. H.; Lee, S. W.; Park, J. H.; Lee, K. T.; & Ahn, J. H.; Synthesis mechanism of MoS₂ layered crystals by chemical vapor deposition using MoO₃ and sulfur powders. *Journal of Alloys and Compounds*. **765**. 380. 2018.

14 – Torrel, S. Chemical vapor deposition growth of molybdenum disulfide and its nanoscale tribological correlation with Raman spectroscopy. Rutgers The State University of New Jersey-New Brunswick. 2017.

15 - Liu, M.; Shi, J.; Li, Y.; Zhou, X.; Ma, D.; Qi, Y.; Zhang, Y.; & Liu, Z. Temperature-triggered sulfur vacancy evolution in monolayer MoS₂/graphene heterostructures. *Small*. **13**. 40. 1602967. 2017.

Capítulo 5 – Conclusões e Perspectivas

A seguir serão apresentadas as conclusões e perspectivas deste projeto.

5. Conclusões e perspectivas

Este trabalho implementou a técnica CVD no departamento de física da UFOP, possibilitando a produção de outros materiais, além do MoS₂. Com o amadurecimento da pesquisa foi desenvolvido 3 rotas de crescimento, de modo a obter evoluções distintas das amostras para cada rota empregada.

O crescimento do MoS₂ utilizando o método de Deposição Química na fase vapor (CVD) mostrou-se bem complexo, pois é preciso ter o controle dos diversos parâmetros que influenciam o processo. Neste trabalho focou-se na análise de diferentes rotas de síntese de MoS₂, alterando os parâmetros: número de resulfurizações e configuração dos substratos.

Notou-se que os primeiros crescimentos (rota I) geraram muitos compostos intermediários, resultando na formação de outros tipos de materiais: MoO₂ e MoOS₂. Neste contexto, a resulfurização foi necessária para obter os primeiros flocos finos de MoS₂, porém em baixa densidade sobre o substrato. O desenvolvimento de uma rota II, com três resulfurizações, forneceu uma maior quantidade de flocos, porém com alguns defeitos e impurezas em sua superfície. O método aqui descrito como Rota III, utilizando substratos empilhados se mostrou o mais eficiente, de modo a formar grandes flocos com boa qualidade e espessura de monocamada, sem necessidade de resulfurização.

Análises das amostras utilizando Espectroscopia Raman foi de suma importância, pois nos ajudou a entender a evolução da síntese, desde a formação de compostos intermediários de MoO₂ e MoOS₂ às monocamadas de MoS₂. Além disso, identificamos que os flocos finos triangulares de MoS₂ foram, em sua maioria, monocamadas.

As medidas de SPM foram o suporte indispensável para o estudo das amostras, com a identificação da morfologia (AFM), qualidade elétrica (EFM) e tribológica (LFM) da superfície dos flocos mais finos.

O uso dessas técnicas possibilitou identificar características típicas de cada rota de crescimento e que os flocos sintetizados eram de boa qualidade e limpos.

Os próximos passos deste trabalho envolvem alguns enfoques:

- Escolha de uma rota para a variação sistemática dos parâmetros de temperatura, fluxo de gás carreador, razão molar global Mo:S e tempo de crescimento para melhor entendimento da influência de cada parâmetro na síntese e otimização do processo.
- Estudo da influência da temperatura e da atmosfera de enxofre no processo de individualização dos flocos triangulares de MoS₂. A partir daí teremos mais clareza sobre o modelo de crescimento que explica a formação das amostras produzidas.

Capítulo 4 – Conclusões e perspectivas

- Transferência de monocamadas crescidas para uma configuração suspensa, a fim de avaliarmos as propriedades mecânicas dos flocos.

