

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA – INSTITUTO DE QUÍMICA – INSTITUTO DE INFORMÁTICA
– ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MICROELETRÔNICA – PGMICRO

DHERYCK SCHWENDLER CABEDA

**Sulfurização de filmes de WO_3 visando à obtenção do material
semicondutor bidimensional WS_2 .**

Porto Alegre
2021

DHERYCK SCHWENDLER CABEDA

Sulfurização de filmes de WO_3 visando à obtenção do material semicondutor
bidimensional WS_2 .

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre em Microeletrônica

Orientador:

Professor Doutor Cláudio Radtke

Porto Alegre

2021

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, por me conceder as oportunidades, sabedoria e paciência para seguir em frente.

Aos professores Cláudio, pela excelente orientação, dedicação e ajuda prestadas, bem como por me aceitar como orientando permitindo meu ingresso no programa de Mestrado, e Gabriel por contribuir para meu ingresso no programa.

Aos colegas de laboratório, em especial ao Guilherme e Louise, que dispuseram de seu tempo para me auxiliar com as técnicas de medição.

Ao professor Henri, pela disposição do Laboratório de Microeletrônica, para realização do processo de oxidação.

Aos técnicos, professores e responsáveis do Laboratório de Implantação Iônica e do Laboratório de Conformação nanométrica, que tornaram possível a realização de medidas por feixe de íons e a deposição de filmes por sputtering.

E principalmente à minha família, meu pai, minha mãe e minha Irmã, que sempre me apoiaram em tudo que fiz, me incentivaram quando optei por voltar ao mundo acadêmico e tornaram possível meu ingresso no programa de pós-graduação, fazendo dessa caminhada muito mais agradável.

Obrigado por acreditarem em mim.

RESUMO

Este trabalho investiga o processo de crescimento de WS_2 a partir da sulfurização de um filme de WO_3 depositado, via sputtering, sobre óxido de silício (SiO_2). Serão discutidas e demonstradas diferentes configurações de parâmetros do processo de sulfurização tais como crescimento sob presença apenas de Ar como gás de arraste e crescimento sob presença de Ar/ H_2 . Também será buscada a otimização de alguns parâmetros do processo como controle de espessura e número de camadas via tempo de deposição por sputtering, tempo de duração e temperatura de set-point (SP). As diferentes configurações de sulfurização permitiram obter diferentes formações de WS_2 , como formações triangulares e também filmes, sendo possível assim determinar qual processo é mais indicado para um crescimento reproduzível e em larga escala. Foram usadas técnicas de análise por feixe de íons, como espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), para indicar a presença dos elementos como W e S e determinação de suas quantidades. Técnicas como espectrometria Raman e espectroscopia eletrônica para análise química (XPS), foram usadas para indicar que esses elementos estavam presentes na amostra sob a forma de WS_2 . A partir do método empregado foi possível obter um processo de sulfurização, reproduzível, que gera um crescimento de WS_2 uniforme em larga escala, sem perda de W, com conversão total do WO_3 em sulfeto, em uma temperatura e tempo de processo muito menores que os mostrados até então na literatura. O processo também possibilita o controle do número de camadas do material formado, através da quantidade de W depositada por sputtering.

Palavras-chave: Dissulfeto de Tungstênio. Dicalcogeneto de Metal de Transição. Material Monocamada. Semicondutor Bidimensional. Análise por feixe de íons.

ABSTRACT

The subject of this work is the study of the WS₂ growth process, by sulfurization of a sputter-deposited WO₃ film, on silicon oxide (SiO₂). The influence of different growth parameters will be discussed and demonstrated, such as growth using pure Ar as carrier gas and using an Ar/H₂ mixture. Optimization of these parameters will also be performed, such as initial oxide thickness, sulfurization time and temperature. Different sulfurization configurations result in different WS₂ products, such as triangular crystals and continuous films, making it possible to determine which process is most suitable for reproducible and large-scale growth. Ion beam analysis techniques were used, such as Rutherford backscattering spectrometry (RBS), to determine the amount of W and S. Raman spectrometry and X-Ray photoelectron spectroscopies (XPS), were used to investigate the formation of WS₂. It was possible to develop a reproducible sulfurization process, which yields an uniform growth of WS₂, without loss of W, with total conversion of WO₃ to sulfide, at a temperature and process time much lower than those reported in the literature. This process also enable the control of the number of layers, by the initial amount of W deposited by sputtering.

Keywords: Tungsten Disulfide. Transition Metal Dichalcogenides. Monolayer Material. Bidimensional Semiconductor. Ion Beam Analysis.

LISTA DE FIGURAS

<p>Fig. 1 - Diagrama mostrando as formas alotrópicas do C. Em três dimensões, a célula unitária do diamante é mostrada. Grafeno bidimensional consiste em uma folha de átomos de C dispostos em uma rede hexagonal. Nanotubos de C são folhas de grafeno enroladas formando estruturas unidimensionais com diâmetros na escala do nanômetro. O Fulereo e outras moléculas orgânicas podem ser considerados sistemas de carbono de dimensão zero. Obtida da ref. [5].....</p>	16
<p>Figura 2 - Vista superior, frontal e coordenação do átomo metálico de TMDs. Adaptado de ref. [6].....</p>	18
<p>Figura 3 - Diagrama de bandas de energia de TMDs evidenciando a progressiva população dos níveis d conforme a mudança do metal utilizado. Adaptado de ref.[6].....</p>	18
<p>Figura 4–Esquema de um reator para crescimento de WS₂ por CVD. Adaptado de ref. [8].....</p>	20
<p>Figura 5 – Formações triangulares monocamadas de WS₂ e suas respectivas imagens de fotoluminescência em espectroscopia Raman, Adaptado de ref. [10].....</p>	20
<p>Figura 6 – Monocamadas de WS₂ crescidas por CVD e suas imagens de fluorescência. Adaptado de ref. [11].</p>	21
<p>Figura 7 – Variação no crescimento de WS₂ para tempos de crescimento de 3 (a), 5 (c) e 10 (e) minutos. Adaptado de ref. [12].....</p>	21
<p>Figura 8 – Variação no crescimento de WS₂ para proporções de H₂/Ar de 1/24 (a), 1/19 (b) e 1/12,5 (c). Adaptado de ref. [12].....</p>	22
<p>Figura 9 – Variação no crescimento de WS₂ para temperaturas de 800 (a), 850 (b), 900 (c) e 950 °C (d), espessura do filme de WO₃ de 1 (e), 3 (f) e 5 nm (g), fluxo de H₂ de 3 (h), 5 (i) e 10 sccm (j). Adaptado de ref. [13].....</p>	22
<p>Figura 10 – Estrutura do transistor monocamada de MoS₂. Seção transversal do dispositivo (cima) e esquema tridimensional do dispositivo (baixo). Adaptado de ref. [20].....</p>	24

Figura 11 – Processador de 1-bit fabricado com MoS ₂ 2D. Adaptado de ref. [22].....	25
Figura 12 – Origem dos espectros Raman. Em (a) são mostradas as excitações causadas pela incidência de radiação. Em (b) é mostrado o resultado gráfico dos espalhamentos Stokes, Anti-Stokes e Rayleigh. Obtida de ref. [27].....	29
Figura 13 – (a) Espectro Raman de baixo número de onda para estruturas de WS ₂ com laser de 488 nm. (b) Presença do pico E ² _{2g} com laser de 514,5 nm e comparação com os espectros de 488 nm e 647 nm. Obtida de ref. [28].....	30
Figura 14 – (a) Divisão do pico A _{1g} em função do número de camadas. (b) Dependência do pico A _{1g} com o comprimento de onda do laser. Obtida de ref. [28].....	30
Figura 15 - (a) Dependência do ombro característico do pico em função do comprimento de onda do laser usado. (b) Espectro característico para mono, bi, tri e multicamada ajustado com Lorenziana. (c) Proporção da intensidade dos picos A _{1g} e distância entre eles em função do número de camadas. Adaptado de ref. [28].....	31
Figura 16 – (a – c) Superfície irradiada por fótons de diferentes comprimentos de onda. (d) Esquemático representando a emissão de um fotoelétron do material irradiado. Retirado de ref. [30].....	32
Figura 17 – Espectro modelo de XPS para amostra de WS ₂ crescida sobre SiO ₂	35
Figura 18 – Espectro modelo de XPS da região do nível 4f do W.....	35
Figura 19 – Espectro XPS da região do nível 1s do C, usado para calibração.....	36
Figura 20 – Espectro modelo de XPS da região do nível 4f do W com ajuste de curva.....	37
Figura 21 – Acelerador Tandetron de 3 MV presente no Laboratório de Implantação Iônica na UFRGS.....	38
Figura 22 – Esquema geral dos componentes de um Acelerador de íons. Obtida de ref. [31].....	39
Figura 23 – Layout geral do acelerador Tandetron 3MV. Obtida de ref. [32].....	40
Figura 24 – Esquemático do espectro de energia, obtido com RBS, para o espalhamento de ⁴ He, em um ângulo de 140°, por uma superfície contendo Ag, Si e O. Adaptado de ref. [30].....	42

Figura 25 – Modelo de gráfico RBS para WS ₂ crescido sobre SiO ₂	44
Figura 26 – Modelo de gráfico RBS para Bi crescido sobre.....	46
Figura 27 – Ambiente para realização da limpeza RCA na sala limpa da UFRGS. Obtida de ref. [37].....	48
Figura 28 – reação de formação do grupo carbonila. Obtida de ref. [34].....	48
Figura 29 – Crescimento da camada de óxido sobre Si em função da temperatura e do tempo. (a) atmosfera de oxigênio. (b) atmosfera de vapor de água. Obtida de ref. [35].....	50
Figura 30. Forno para oxidação do Si, presente na sala limpa do laboratório de microeletrônica da UFRGS. Obtida de ref. [37].....	51
Figura 31 – Equipamento ATC Orion – 8 UHV da empresa AJA usado para deposição de filmes via sputtering. Obtida de ref. [40].....	52
Figura 32 – Amostra após cada uma das etapas preparatórias. Em (a) a amostra de Si pós limpezas RCA. Em (b) a amostra após o processo de oxidação. Finalmente em (c) a amostra oxidada após processo de sputtering.....	55
Figura 33 – Forno industrial para realização do processo de sulfurização.....	55
Figura 34 – Perfis de temperatura do forno e da fita térmica para configuração 1 de sulfurização.	57
Figura 35 – Imagens de formações de WS ₂ , após processo de sulfurização na configuração 1, obtidas com microscopia óptica. Em (a), (b) e (c) amostras da condição C do sputtering. Em (d), (e) e (f), amostras da condição B do sputtering.....	58
Figura 36 – Espectros de RBS das amostras feitas usando a configuração 1 da sulfurização. Em (a) espectro da amostra da condição C, em (b) espectro da amostra da condição B.....	59
Figura 37 – Região do nível 4f do espectro de XPS da amostra da condição B de sputtering, na configuração 1 de sulfurização. No interior do gráfico são colocadas as características das funções utilizadas para o ajuste de componentes aos dados experimentais.....	60
Figura 38 – Espectro Raman para a amostra da condição B do sputtering sulfurizada na configuração 1.....	61

- Figura 39 – Espectros de RBS das amostras das condições E (a) e G (b) do sputtering submetidas ao aquecimento do forno sem a presença de S.....62
- Figura 40 – Perfis de temperatura do forno e da fita térmica para configuração 1 de sulfurização com atraso do S.....64
- Figura 41 – Formação de filme de WS_2 em amostra da condição B do sputtering, feita na configuração 1 de sulfurização com um atraso de 10 minutos do SP em relação à sublimação do S. Em (a) ampliação de 5x. Em (b) ampliação de 10x. Em (c) falhas circulares em ampliação de 20x.....64
- Figura 42 – Filmes de WS_2 para amostras feitas na configuração 1 de sulfurização com atraso do SP do forno. Em (a), (b) e (c), amostras da condição B do sputtering com atrasos de 7, 5 e 3 minutos, respectivamente. Em (d), falha circular no filme da amostra da condição B. Em (e), amostra da condição A com atraso de 10 minutos.....65
- Figura 43 – Região do nível 4f do espectro de XPS da amostra da condição B do sputtering feita na configuração 1 de sulfurização com atraso de 3 minutos. No interior do gráfico são colocadas as características das funções utilizadas para o ajuste de componentes aos dados experimentais.....66
- Figura 44 – Espectros Raman para amostras da condição B do sputtering sulfurizadas na configuração 1. Em (a), amostra feita com atraso do SP de 7 minutos. Em (b), amostra feita com atraso de 3 minutos.....66
- Figura 45 – Gráfico mostrando a perda de W das amostras feitas sem o atraso do SP. Os pontos vermelhos correspondem às amostras da condição C do sputtering enquanto os pontos pretos às amostras da condição B. A legenda na figura exhibe as quantidades iniciais de W que haviam nas amostras enquanto que o eixo y exhibe a quantidade final de W após a sulfurização.....68
- Figura 46 - Gráfico mostrando a perda de W das amostras feitas com o atraso do SP. A linha tracejada vermelha representa a quantidade inicial de W que havia nas amostras. Cada ponto vermelho representa uma amostra feita no processo com atraso do S, sendo que o eixo x indica o tempo do atraso naquela amostra e o eixo y indica a quantidade final de W após o processo...68
- Figura 47 – Formações de filmes de WS_2 em amostras feitas na configuração 2 de sulfurização. Em (a) e (b), amostra da condição B de sputtering. Em (c) e (d) amostras da condição A.....70
- Figura 48 – Região do nível 4f do espectro de XPS da amostra da condição B do sputtering feita na configuração 2 de sulfurização. No interior do gráfico são colocadas as características das funções utilizadas para o ajuste de componentes aos dados experimentais.....71

Figura 49 – Espectros de RBS para as amostras feitas na configuração 2 de sulfurização. Em (a) amostra da condição B do sputtering. Em (b) amostra da condição A do sputtering.....	71
Figura 50 – Estrutura cristalina da monocamada dos TMDs. Em (a), rede completa contendo átomos metálicos (W ou MoS ₂) e S. Em (b), rede contendo apenas os átomos metálicos (W ou MoS ₂). Obtida de ref. [45].....	73
Figura 51 – Estrutura geométrica da célula unitária do W na rede cristalina do WS ₂ . A estrutura é na forma hexagonal, sendo um átomo de W em cada vértice e um no centro. L é o parâmetro de rede.....	74
Figura 52 – Filmes de WS ₂ crescido usando a configuração 2 da sulfurização. Amostra da condição D do sputtering em (a) e em (e), da condição E em (b), condição F em (c), condição G em (d) e por fim em (f) uma falha com formato circular na amostra da condição D.....	77
Figura 53 – Região do nível 4f do espectro de XPS das amostras sulfurizadas na configuração 2. No interior do gráfico são colocadas as características das funções utilizadas para o ajuste de componentes aos dados experimentais.....	78
Figura 54 – Espectros Raman para amostra sulfurizadas na configuração 2. Em (a), (b), (c) e (d) amostras das condições G, F, E e D do sputtering, respectivamente.....	79
Figura 55 – Relação entre a quantidade de W nas amostras sulfurizadas com a configuração 2 antes e depois do processo.....	80
Figura 56 – Perfis de temperatura para configuração 3 de sulfurização, com atraso do S, mostrando o decréscimo sucessivo que será feito no tempo do processo.....	81
Figura 57 – amostras da condição G do sputtering feitas na configuração 3 de sulfurização. Em (a), (b), (c), (d), (e) e (f) amostras do processo de 10, 5, 3, 2, 1 e 0 minutos respectivamente.....	82
Figura 36 – Espectros de RBS das amostras feitas usando a configuração 1 da sulfurização. Em (a) espectro da amostra da condição C, em (b) espectro da amostra da condição B.....	70
Figura 58 – Região do nível 4f do espectro de XPS das amostras sulfurizadas na configuração 3. Em (a) e (b) amostras com tempo de atraso de 10 e 0 minutos, respectivamente. No interior do gráfico são colocadas as características das funções utilizadas para o ajuste de componentes aos dados experimentais.....	83
Figura 59 – Espectro Raman para amostra sulfurizadas na configuração 3 com tempo de processo de 0 minutos.....	83
Figura 60 – amostras da condição G do sputtering feitas na configuração 4 de sulfurização. Em (a), (b), (c), (d) e (e) amostras feitas nas temperaturas de 750, 700, 600, 550 e 450°C respectivamente.....	85

- Figura 61 – Região do nível 4f do espectro de XPS das amostras sulfurizadas na configuração 4. Em (a) e (b) amostras com temperatura de 750 e 600°C respectivamente. No interior do gráfico são colocadas as características das funções utilizadas para o ajuste de componentes aos dados experimentais.....86
- Figura 62 – Região do nível 4f do espectro de XPS da amostra sulfurizada na configuração 4, na temperatura de 550°C. No interior do gráfico são colocadas as características das funções utilizadas para o ajuste de componentes aos dados experimentais.....86
- Figura 63 – Região do nível 4f do espectro de XPS da amostra sulfurizada na configuração 4, na temperatura de 450°C. No interior do gráfico são colocadas as características das funções utilizadas para o ajuste de componentes aos dados experimentais.....87
- Figura 64 – Espectros Raman para amostras da condição G, sulfurizadas na configuração 4. Em (a), (b) e (c), amostras feitas nas temperaturas de 750, 550 e 450 °C.....88
- Figura 65 – Conversão do WO_3 em WS_2 ilustrada através do espectro XPS. Em baixo, apenas os picos do WO_3 para a amostra feita na menor temperatura. No meio, picos referentes ao composto intermediário $W_xO_yS_z$. Em cima, picos referentes ao WS_2 para amostras feitas a partir de 600 °C.....89

LISTA DE TABELAS

Tabela I - Comparação entre as propriedades de materiais à base de carbono com outros materiais semicondutores ^[5]	17
Tabela II – Parâmetros de deposição para o processo de sputtering.....	53
Tabela III – Parâmetros das diferentes condições do processo de deposição por sputtering.....	54
Tabela IV – Configuração 1 dos parâmetros do processo de sulfurização.....	58
Tabela V – Quantidades de W encontradas nas amostras sulfurizadas na configuração 1.....	61
Tabela VI – Quantidades de W encontradas nas amostras feitas para teste de sublimação de W.....	63
Tabela VII – Dados medidos para amostras feitas na configuração 1 de sulfurização e com atraso do SP do forno em relação à sublimação do S.....	67
Tabela VIII – Configuração 2 dos parâmetros do processo de sulfurização.....	69
Tabela IX – Dados medidos para amostras das condições A e B, feitas na configuração 2 de sulfurização.....	72
Tabela X – Dados medidos para amostras das condições D até H, feitas na configuração 2 de sulfurização.....	78
Tabela XI – Configuração 3 dos parâmetros do processo de sulfurização.....	81
Tabela XII – Dados medidos para amostras feitas na configuração 3 de sulfurização.....	84
Tabela XIII – Configuração 4 dos parâmetros do processo de sulfurização.....	84
Tabela XIV – Dados medidos para amostras feitas na configuração 4 de sulfurização.....	88

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM – Microscopia de Força Atômica

ALD – Deposição de camada atômica

CI – Circuito Integrado

CVD – Deposição química por vapores

ESCA - Espectroscopia eletrônica para análise química

IR – Infravermelho.

PMMA - Polimetilmetacrilato

RCA - Radio Corporation of America

RBS – Espectrometria por Retroespalhamento Rutherford

SP – Set Point

TMD – Dicalcogeneto de Metal de Transição

SUMÁRIO

1. Introdução	15
2. Técnicas de caracterização.....	28
2.1 Espectroscopia Raman	28
2.2 Espectroscopia eletrônica para análise química	31
2.2.1 Introdução à técnica.....	31
2.2.2 Contexto histórico	32
2.2.3 Informações obtidas com XPS	33
2.2.4 Princípio da técnica: o Efeito Fotoelétrico	33
2.2.5 Parâmetros utilizados no ajuste do nível 4f.....	34
2.3 Análise por feixe de íons.....	38
2.3.1 Aceleradores	38
2.3.2 Retroespalhamento Rutherford.....	40
2.3.2.1 O processo de espalhamento	41
2.3.2.2 Cinemática das colisões	41
2.3.2.3 Potenciais de Interação e Seção de Choque	43
2.3.2.4 Procedimento para obtenção das densidades areais de W e S.....	44
3. Metodologia de preparo das amostras	47
3.1 Limpeza RCA	47
3.2 Oxidação	49
3.3 Sputtering	51
3.4 Processo de sulfurização	54
4. Resultados obtidos	57
4.1 Momento de entrada do S é crucial para a obtenção de WS₂.....	57
4.2 Presença de H₂ no gás de arraste promove um crescimento maior e mais uniforme de WS₂.....	69
4.3 Variação nos parâmetros do processo permite o crescimento de WS₂ em menor tempo e temperatura	80
5. Discussão dos resultados e conclusão	90
Referências.....	95

1. INTRODUÇÃO

A indústria eletrônica cresceu rapidamente nas últimas cinco décadas. Tal crescimento deve-se, em grande parte, a uma verdadeira revolução ocorrida no ramo de microeletrônica. No início da década de sessenta, os dispositivos mais avançados continham alguns poucos transistores (unidade básica de um circuito integrado) e circuitos contendo integração em alta escala de dispositivos não existiam. Computadores digitais eram grandes, lentos e extremamente caros. Atualmente, computadores extremamente rápidos e baratos são fabricados baseados em circuitos contendo bilhões de transistores. Além desse fato, circuitos eletrônicos incorporaram-se no nosso cotidiano, sendo encontrados em carros, uso doméstico, meios de comunicação e tantas outras aplicações [1].

Durante esse avanço da microeletrônica, o material base mais utilizado foi o silício (Si), que além de servir como substrato para os circuitos integrados, que são a base da tecnologia digital, também é usado em células solares, sensores químicos e detectores de radiação tal como infravermelha. O motivo pelo qual o silício foi por tanto tempo o material mais utilizado é principalmente o óxido que se forma em sua superfície (SiO_2), o qual passiva quimicamente a superfície do substrato e forma uma interface praticamente livre de defeitos além de ser resistente a altas temperaturas [2]. Entretanto, à medida que a tecnologia foi avançando, fez-se necessária a utilização de novos materiais alternativos ao SiO_2 como dielétrico [3] e, uma vez que o dielétrico não era mais restrito ao SiO_2 , abriram-se possibilidades para a utilização de outros materiais base para fabricação de dispositivos eletrônicos. Alguns materiais semicondutores possuem propriedades intrínsecas ainda melhores que as do Si, como por exemplo o germânio (Ge), em que os portadores de carga possuem uma mobilidade cerca de três vezes maior que naquele, permitindo a construção de dispositivos ainda mais rápidos. Dessa forma, a continuação dos avanços na fabricação dos dispositivos vê uma outra possibilidade além da simples redução das dimensões do dispositivo, a qual encontra dificuldades cada vez maiores à medida que as dimensões vão ficando cada vez menores.

Além dos materiais semicondutores com maior mobilidade, materiais nano estruturados de carbono (C) também têm sido investigados, principalmente após as primeiras sínteses de grafeno em laboratório. Além do C ser um dos elementos mais abundantes na natureza, é extremamente versátil em escala nanoscópica, podendo assumir estruturas de zero a três dimensões como mostrado na figura 1. O grafite é uma das formas alotrópicas do C e consiste em planos de C com orbitais sp^2 e ligações sigma e pi. Quando isolamos uma única folha de grafite temos o material conhecido por grafeno, que seria então uma monocamada de carbono,

que é considerado um condutor ideal, com banda proibida nula, que possui alta mobilidade dos portadores se comparado a outros semicondutores (Tabela I) e alta condutividade térmica, que permitiria a fabricação de dispositivos que dissipam de forma mais eficiente sua energia do que os atuais que usam contatos de cobre [4].

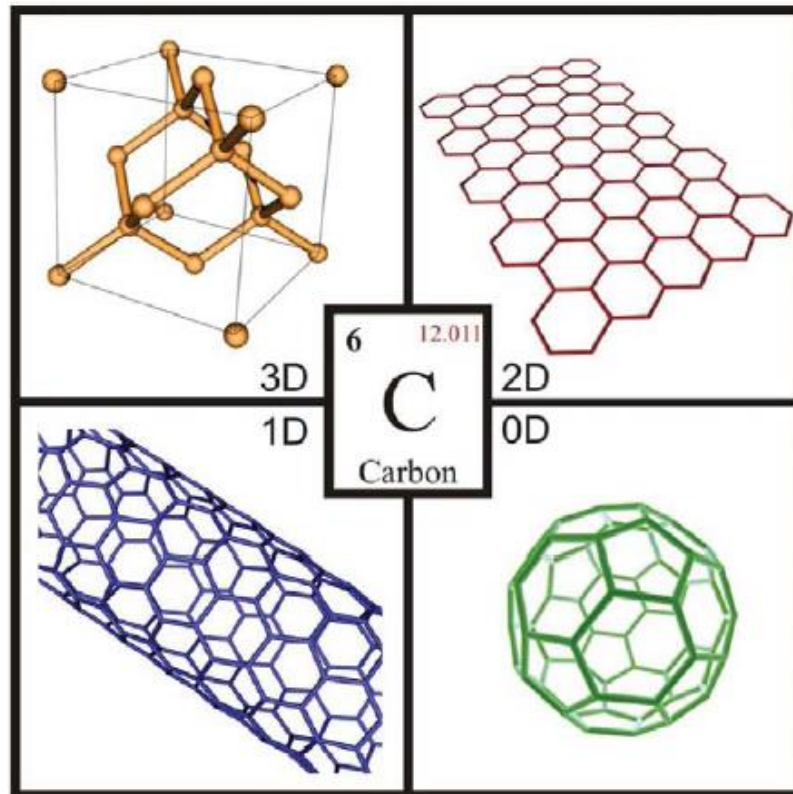


Fig. 1 - Diagrama mostrando as formas alotrópicas do C. Em três dimensões, a célula unitária do diamante é mostrada. Grafeno bidimensional consiste em uma folha de átomos de C dispostos em uma rede hexagonal. Nanotubos de C são folhas de grafeno enroladas formando estruturas unidimensionais com diâmetros na escala do nanômetro. O Fulereno e outras moléculas orgânicas podem ser considerados sistemas de carbono de dimensão zero. Obtida da ref. [5].

Os avanços na síntese do grafeno e nas técnicas de produção de camadas ultrafinas do mesmo incentivaram a pesquisa de outros materiais bidimensionais (2D). Entre eles se encontram os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs, do inglês transition metal dichalcogenides) que possuem comportamento semiconductor e são naturalmente abundantes [6].

Tabela I - Comparação entre as propriedades de materiais à base de carbono com outros materiais semicondutores. Obtida da ref. [5].

Material	Mobilidade eletrônica ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	Banda proibida (eV)	Condutividade térmica ($\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
Si	1600	1,12	1,5
Ge	3900	0,66	0,6
Diamante	2200	5,45	22
Nanotubos de carbono	1×10^5	0 até 1	30
Grafeno	1×10^4 até 2×10^5	0	40

Tais compostos apresentam fórmula geral MX_2 , onde M é um metal dos grupos 4 a 10 e X, um calcogênio. Esses materiais podem variar desde isolantes, como o HfS_2 até materiais metálicos como NbS_2 e VS_2 , passando por semicondutores tais como MoS_2 e WS_2 , sendo que alguns TMDs na forma bulk podem apresentar alguns fenômenos de baixa temperatura como supercondutividade. A esfoliação da superfície desses materiais permite obter monocamada ou algumas poucas camadas as quais preservam as propriedades de sua forma bulk e adquirem novas características devido aos efeitos de confinamento. As propriedades dos TMDs vêm sendo investigadas nas mais diferentes áreas como eletrodos de dispositivos de armazenamento de energia, eletrocatalise para a produção de hidrogênio e materiais de alto desempenho para dispositivos optoeletrônicos flexíveis [6].

Cada camada de TMD possui cerca de 6-7 Å e é composta por uma monocamada de átomos metálicos, organizados em estruturas hexagonais, que fica entre duas camadas adjacentes dos átomos de calcogênio, conforme é exibido na figura 2. As ligações entre o metal e o calcogênio são predominantemente covalentes, enquanto que entre as monocamadas de TMDs prevalecem forças do tipo Van der Waals, o que permite a fácil clivagem ao longo da superfície do TMD.

Os átomos metálicos fornecem 4 elétrons para a ocupação dos estados de ligação formados no TMD, de forma que o estado de oxidação do metal e do calcogênio são, respectivamente, +4 e -2. O par de elétrons do calcogênio compõe a superfície das camadas, as quais não apresentam ligações pendentes. Essa última característica torna tais camadas estáveis em relação à exposição ao ambiente. Os átomos metálicos podem ser tanto coordenados na forma trigonal prismática quanto octaédrica, como mostrado na figura 2. Dependendo da combinação metal/calcogênio, um dos tipos de coordenação é termodinamicamente favorecido.

Dessa maneira, as monocamadas de TMDs apresentam dois tipos de “forma polimórfica”: a trigonal prismática (1H) e a octaédrica (1T). A primeira pertence ao grupo pontual D_{3h} , enquanto a segunda, ao grupo O_h .

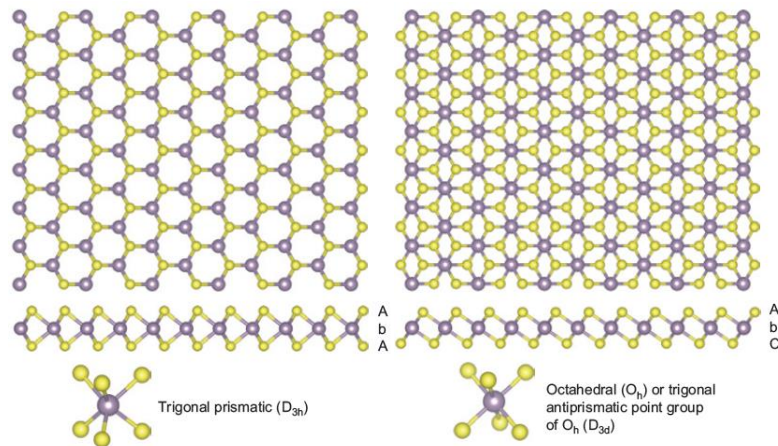


Figura 2 - Vista superior, frontal e coordenação do átomo metálico de TMDs. Adaptado de ref. [6].

A estrutura eletrônica dos TMDs depende fortemente da coordenação do metal de transição e do número de elétrons d . Em ambas as fases (1H e 1T), as bandas d antiligantes dos TMDs estão localizadas na banda proibida formada entre a banda ligante (σ) e antiligante (σ^*) das ligações metal-calcogênio conforme a figura 3. Metais de transição na coordenação octaédrica formam dois orbitais degenerados, os quais acomodam os elétrons d dos TMDs. Já para o caso trigonal prismático, os orbitais dividem-se em três. A diversidade de propriedades eletrônicas dos TMDs tem origem na população progressiva das bandas d antiligantes por metais do grupo 4 ao 10. A influência do calcogênio na estrutura eletrônica do TMD é muito menos pronunciada em comparação ao metal. Mesmo assim, aumentando-se o número atômico do calcogênio, diminui-se a largura da banda proibida do TMD resultante.

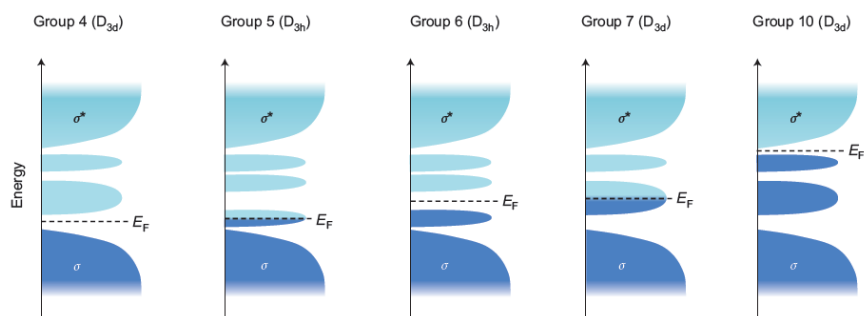


Figura 3 - Diagrama de bandas de energia de TMDs evidenciando a progressiva população dos níveis d conforme a mudança do metal utilizado. Adaptado de ref. [6].

Assim como no caso do grafeno, a obtenção de monocamadas de TMDs é extremamente importante na definição das propriedades do material. Exemplo de tal comportamento é o caso do sulfeto de molibdênio (MoS_2). Esse material na forma *bulk* apresenta um comportamento semicondutor com banda proibida indireta de aproximadamente 1 eV, enquanto que uma monocamada do mesmo material tem comportamento semicondutor com banda direta com um aumento em torno de 50% de sua banda proibida. Tal mudança resulta em uma resposta fotoluminescente muito mais pronunciada no caso da monocamada. Dessa forma, torna-se fundamental a obtenção de monocamadas de TMDs [6].

Diversas técnicas já foram utilizadas visando à esfoliação de monocamadas 2D de TMDs. Dentre elas, a esfoliação mecânica utilizando fita adesiva (assim como utilizado no caso do grafeno) resulta em monocamadas que são utilizadas em pesquisa básica. Em aplicações onde maiores quantidades de material são necessárias, como em armazenamento de energia, catálise e sensores, utiliza-se a esfoliação líquida na qual os TMDs são submetidos à ultrassom em algum tipo de solvente específico. Recentemente esse último método tem sido usado para fabricar monocamadas de inúmeros materiais diferentes, tais como: MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , NbSe_2 , TaSe_2 , NiTe_2 , MoTe_2 , h-BN e Bi_2Te_3 [7].

Em aplicações onde são necessárias monocamadas de TMDs de grandes áreas, a técnica de deposição química por vapores (CVD, do inglês *chemical vapour deposition*) é a mais promissora, uma vez que as técnicas anteriormente citadas resultam em ilhas de material aleatoriamente distribuídas ou filmes com grande variação de espessura. No caso do WS_2 , o processo típico consiste basicamente na sublimação de óxido de molibdênio (WO_3), cujo vapor é arrastado por um fluxo de gás (argônio ou nitrogênio) até a superfície de um substrato. Esse processo é realizado em um ambiente de alta temperatura rico em enxofre (S), o qual também é sublimado durante o processo.

Processos de CVD com variações, como a deposição prévia do metal na amostra ao invés de sua sublimação simultânea com o S, também são encontrados. Em 2013, Elias, Lopez e colaboradores [8] demonstraram a síntese em larga área ($\sim \text{cm}^2$) de WS_2 mono, bi e algumas camadas. Primeiro eles depositaram o filme de óxido de tungstênio sobre SiO_2/Si pelo processo de sputtering e somente então sulfurizaram a amostra pelo processo de CVD, que pode ser exemplificado na figura 4, seguido de uma submersão em uma solução de HF para que pudessem transferir o filme de WS_2 entre diferentes substratos.

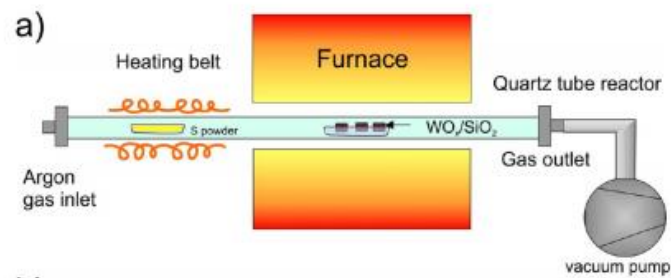


Figura 4–Esquema de um reator para crescimento de WS₂ por CVD. Adaptado de ref. [8].

Em 2014, Orofeú, Suzuki e colaboradores [9] conseguiram um crescimento de WS₂ e MoS₂ com controle do número de camadas a partir do controle da espessura do filme de W e Mo, os quais foram depositados por sputtering sobre óxido de magnésio (MgO). A espessura do filme inicial do metal pode ser controlada a partir do tempo de deposição do sputtering e, por sua vez, influencia na espessura do material final após a sulfurização. Quanto mais espesso o filme do metal inicial, maior é o número de camadas de TMD após a sulfurização. Já em 2016, Tanemura e colaboradores [10] conseguiram sintetizar WS₂ através do uso de hexacloreto de tungstênio (WCl₆) como precursor. O WCl₆ é solubilizado e então pingado sobre uma amostra de SiO₂ que em seguida vai para o forno para um processo de CVD.

Normalmente, as formações cristalinas dos TMDs resultantes da sulfurização, como MoS₂ e WS₂, tendem a se formar em blocos hexagonais ou triangulares, em decorrência de sua morfologia cristalina, conforme pode ser visto nas figuras 5 e 6. Embora o WS₂ tenha uma estrutura similar à do MoS₂, ele exibe uma fotoluminescência mais forte [10, 11]. Tal característica pode ser observada como uma resposta fotoluminescente à incidência de laser em espectroscopia Raman conforme pode ser conferido nas figuras 5 e 6 também. Dessa forma, as formações triangulares e com resposta fotoluminescente são, respectivamente, indícios de formação de TMD cristalino e monocamada.

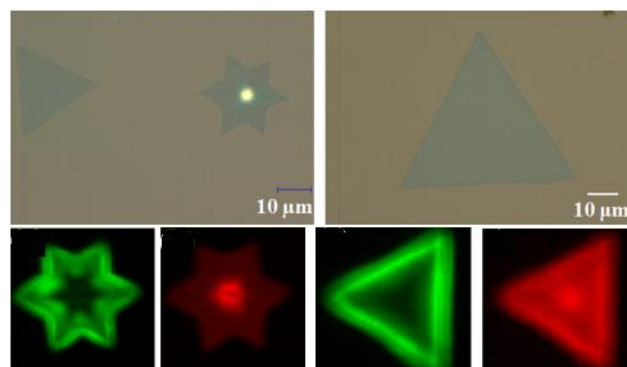


Figura 5 – Formações triangulares monocamadas de WS₂ e suas respectivas imagens de fotoluminescência em espectroscopia Raman, Adaptado de ref. [10].

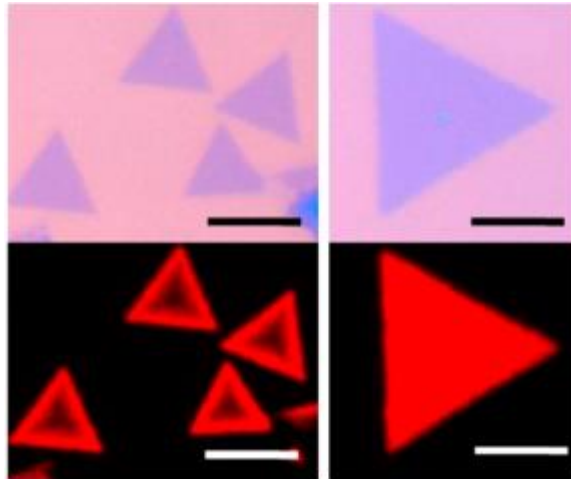


Figura 6 – Monocamadas de WS_2 crescidas por CVD e suas imagens de fluorescência. Adaptado de ref. [11].

Os efeitos do hidrogênio (H) também vêm sendo pesquisados no crescimento de WS_2 via CVD [12, 13, 14, 15]. Sheng e colaboradores [12] demonstraram como uma adição controlada de hidrogênio no processo de CVD pode levar ao crescimento de um filme monocamada e uniforme, na escala de centímetros, sem a necessidade de preparação especial de substrato ou sistemas de vácuo e baixa pressão. Através do controle e otimização de alguns parâmetros, tais como tempo de crescimento, temperatura, quantidade de precursores e proporção H_2/Ar no gás de arraste, foi possível obter WS_2 que varia desde ilhas de formação monocristalina até monocamadas policristalinas de larga área. A figura 7 exibe a diferença na formação de WS_2 mudando-se o tempo de crescimento e foi observado que o tempo de 3 minutos foi o que propiciou monocamadas mais uniformes, sendo então o tempo escolhido para os crescimentos com H_2 . A figura 8 exibe o resultado do crescimento de WS_2 com H_2 , com tempo de crescimento de 3 min, mudando-se a razão H_2/Ar e foi observado que uma razão intermediária leva a formação de um filme mais uniforme e menos rugoso. Tanto as imagens da figura 7 quanto da 8 são oriundas de microscopia ótica.

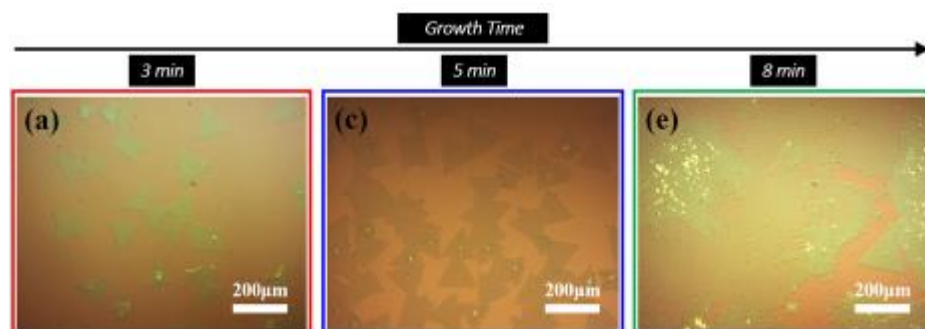


Figura 7 – Variação no crescimento de WS_2 para tempos de crescimento de 3 (a), 5 (c) e 10 (e) minutos.

Adaptado de ref. [12].

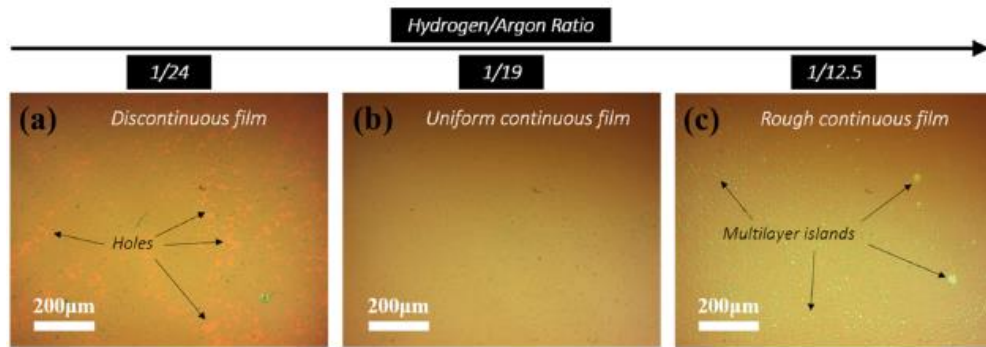


Figura 8 – Variação no crescimento de WS_2 para proporções de H_2/Ar de 1/24 (a), 1/19 (b) e 1/12,5 (c). Adaptado de ref. [12].

Jiajun Chen e colaboradores [13] fizeram um processo semelhante e escolheram como parâmetros para variação a espessura do filme inicial de WO_3 , o fluxo de H_2 e a temperatura de crescimento. Em seu processo, verificaram que a temperatura de $950^\circ C$ produzia o material menos rugoso e mais cristalino, verificado pelas formações triangulares.

Na sequência, testaram diferentes espessuras para o filme de WO_3 em processo a $950^\circ C$ e observaram que um filme de 5 nm propicia a formação do material cristalino e mais uniforme. Tendo definido esses dois parâmetros, foi então testado o fluxo de H_2 que variou de 3 a 10 sccm e constataram que quanto maior o fluxo, maiores eram as formações triangulares obtidas, sendo que em 10 sccm o material crescido ocupava todo o espaço disponível, uma lâmina de Si inteira. Esses resultados podem ser observados na figura 9.

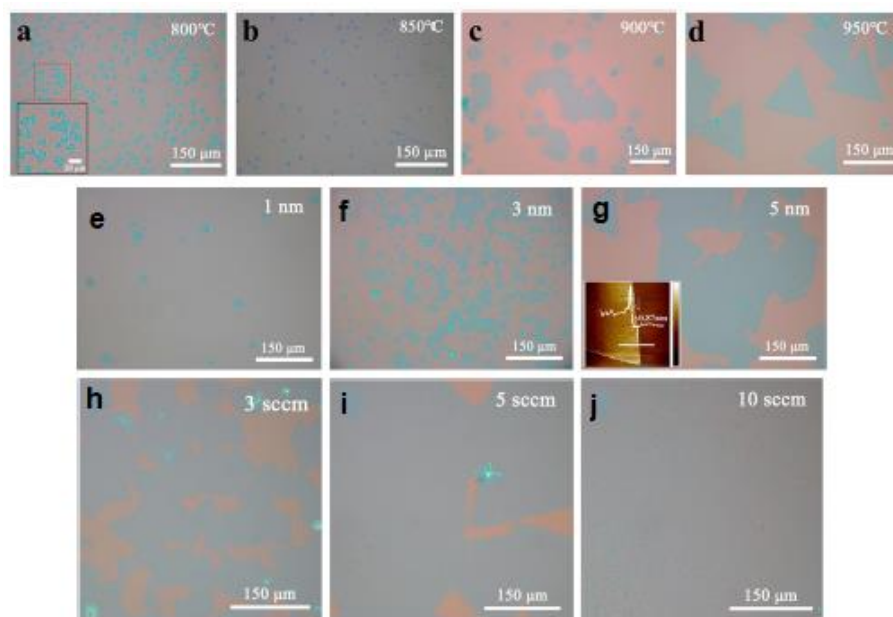
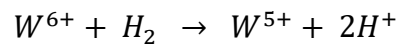


Figura 9 – Variação no crescimento de WS_2 para temperaturas de 800 (a), 850 (b), 900 (c) e $950^\circ C$ (d), espessura do filme de WO_3 de 1 (e), 3 (f) e 5 nm (g), fluxo de H_2 de 3 (h), 5 (i) e 10 sccm (j). Adaptado de ref. [13].

Pelos resultados, percebe-se que o H_2 parece ter um papel facilitador na reação de sulfurização, tornando viável o crescimento de material cristalino, e até monocamada, em larga área, o que é de suma importância para que seja possível uma aplicação industrial. De acordo com o reportado na literatura [13], o motivo do H_2 promover essa facilidade no crescimento do cristal se encontra no fato dele causar uma redução no estado de oxidação dos íons W do WO_3 . É sabido que os íons W^{5+} desempenham um papel importante no crescimento do WS_2 uma vez que se combinam mais facilmente ao S. Porém, nos filmes de WO_3 , os íons W^{6+} é que predominam mesmo a altas temperaturas e mesmo aumentando o tempo de crescimento. Quando o H_2 é introduzido, ele reage com os íons W^{6+} presentes no WO_3 através da seguinte reação:



Com a adição de H_2 , cada vez mais íons W^{6+} vão sendo convertidos em W^{5+} , o que propicia uma grande e densa distribuição de W^{5+} entre o substrato e o WO_3 , o que gera como resultado WS_2 em maiores áreas, podendo até cobrir lâminas de Si inteiras [13].

Além do H_2 , outros aditivos ao processo também parecem ter um efeito positivo no crescimento de WS_2 , como por exemplo o sódio (Na), que tem se mostrado um bom catalisador para o processo, facilitando a reação de sulfurização e promovendo o crescimento de cristais em grande área. Hang Liu e colaboradores [16], modificaram o processo de CVD inserindo uma etapa, antes da sulfurização no forno, na qual é depositada, via spin-coating, sobre o SiO_2 , uma solução de Na_2WO_4 que em seguida é pré-aquecida para ficar na forma fundida para somente então ser levada à etapa de sulfurização por CVD. Com o precursor na forma líquida, há a vantagem de uma distribuição mais uniforme do material, o que é de suma importância para o crescimento em larga área, e também há o benefício de não ocorrer os aglomerados de material que são vistos como ilhas multicamadas no microscópio. Como resultado, obtiveram um filme WS_2 monocamada que cobre quase inteiramente um wafer de 2 polegadas de diâmetro e cujo processo de sulfurização foi feito dentro de aproximadamente 2 minutos, um tempo muito menor que o normalmente reportado, que pode variar de 30 minutos a uma hora.

Já Changyong Lan e colaboradores [17] utilizaram como precursor uma folha de W, que foi previamente mergulhada em uma solução de NaOH por 5 minutos e então levada ao CVD. Esse método levou à formação de cristais (triângulos) de até 550 μm , que é um valor bem acima das formações encontradas sem o uso de Na como catalisador. Outras variações de CVD com o uso de Na também são encontradas tais como o uso de NaCl junto com WO_3 em pó [18], o

que também leva a formações triangulares, ou ainda o uso de um substrato de vidro, no lugar da wafer, que já contém sódio [19].

Apesar das dificuldades que ainda precisam ser superadas na formação de materiais 2D, alguns avanços, em termos de fabricação de dispositivos, já vêm sendo feitos e alguns dispositivos já puderam ser construídos usando TMDs e outros materiais 2D. Um dispositivo pioneiro foi um transistor monocamada obtido por Kis e colaboradores [20]. Primeiramente foi feita a esfoliação de MoS_2 até o nível monocamada, para então o material ser transferido para uma superfície de SiO_2 . Na sequência, os contatos foram depositados por um processo de litografia por feixe de elétrons seguida de uma deposição de eletrodos de ouro. Esse transistor apresentou uma mobilidade de aproximadamente $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, o qual é um valor bem abaixo do reportado para a mobilidade do MoS_2 , a qual pode variar de $200\text{-}500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ em temperatura ambiente. Visando a melhoria da mobilidade do dispositivo, uma fina camada de HfO_2 foi depositada por deposição química de monocamada (ALD, do inglês atomic layer deposition) formando a estrutura final do dispositivo, conforme apresentada na figura 10, configurando então um transistor com uma mobilidade de cerca de $200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (o HfO_2 parece agir como um reforço para a mobilidade do material), tendo o substrato um caráter tipo-n e uma razão on/off de corrente da ordem de 10^8 .

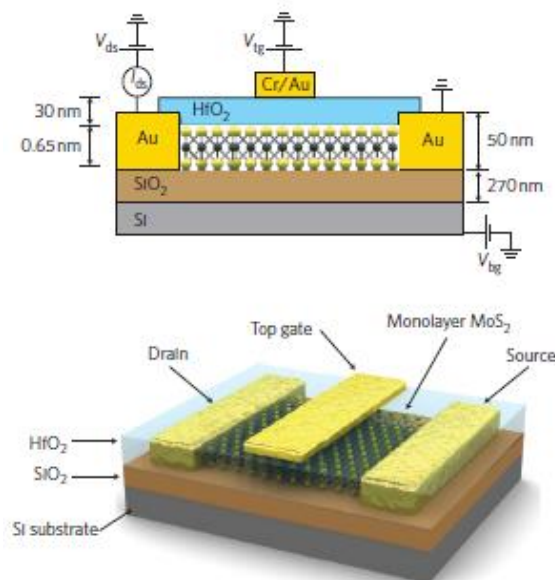


Figura 10 – Estrutura do transistor monocamada de MoS_2 . Seção transversal do dispositivo (cima) e esquema tridimensional do dispositivo (baixo). Adaptado de ref. [20].

Na sequência, o mesmo grupo, utilizando-se do mesmo processo, fabricou um circuito integrado, com transistores monocamadas de MoS_2 , capaz de executar operações lógicas

simples como NOT e NOR [21]. Desde então, outros CIs feitos de materiais 2D, principalmente MoS₂, vêm sendo reportados, inclusive um processador de 1-bit feito de MoS₂ constituído de 115 transistores, capaz de executar programas previamente armazenados em memória externa, realizar operações lógicas e se comunicar com periféricos, além de ser escalonável para um dispositivo multi-bit [22]. O dispositivo pode ser conferido na figura 11.

Os avanços não se limitam apenas aos TMDs. Muitas pesquisas têm sido realizadas com grafeno também. Avanços recentes demonstraram que transistores de grafeno possuem um ganho na frequência da corrente de cerca de 400 – 500 GHz, fazendo deles mais rápidos do que qualquer dispositivo usado atualmente na indústria e perfeitos para comunicação RF levando, em 2013, Han, Garcia e colaboradores a sintetizarem um CI funcional de comunicação RF usando grafeno [23].

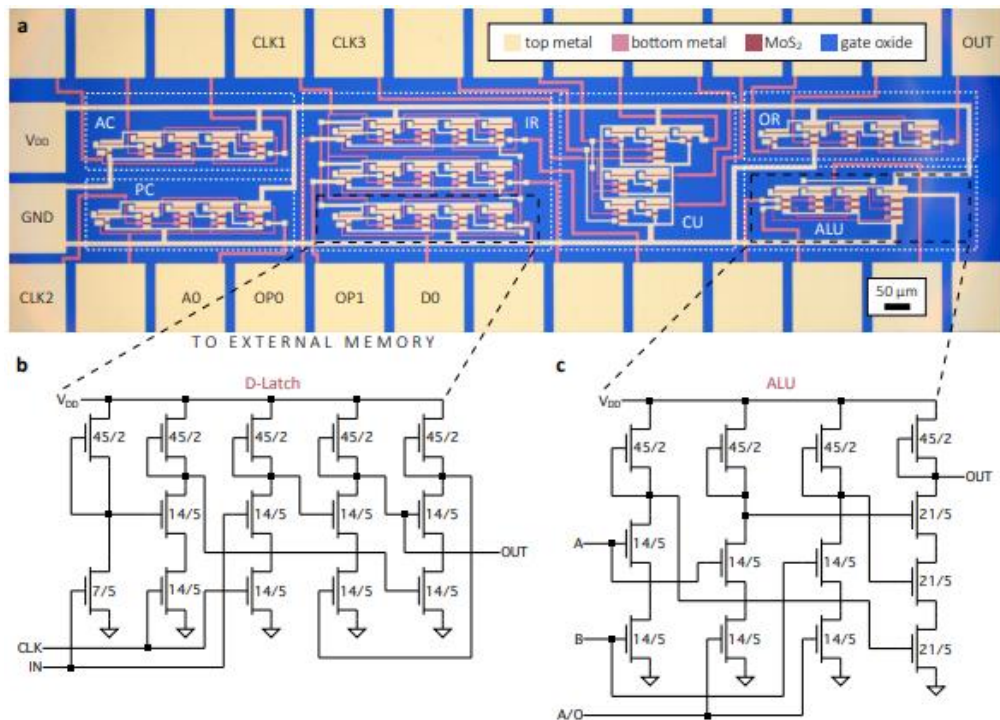


Figura 11 – Processador de 1-bit fabricado com MoS₂ 2D. Adaptado de ref. [22].

Dispositivos feitos a partir de WS₂ monocamada também vêm sendo reportados e as técnicas empregadas na sua fabricação são as mais variadas. Já foi reportado transistor de WS₂ cujo material foi originalmente crescido em substrato de safira para em seguida ser transferido para um substrato de SiO₂, resultando em um transistor tipo-n com razão on/off na ordem de 10⁵ e com mobilidade de 4,1 cm²V⁻¹s⁻¹, que é um valor maior do que a média encontrada em materiais crescidos a partir de CVD convencional ou ALD [24]. Também já foi demonstrada

uma matriz inteira de transistores feitos em todo o espaço disponível de uma wafer de WS_2 , crescido a partir de CVD com adição de H_2 , que apresentaram uma mobilidade ainda maior de $8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, indicando uma possível melhoria de qualidade no material quando crescido com ajuda de H_2 [13].

Também já foi constatado que transistores feitos com dielétrico high-K adquirem um reforço de mobilidade, como pode ser conferido no caso do HfO_2 citado anteriormente e também como já foi demonstrado em crescimento de WS_2 com uma fina camada de Al_2O_3 crescido entre o TMD e o SiO_2 . O dielétrico combinado com passivação química por tiol parece reduzir a densidade de impurezas e defeitos, que funcionam como armadilhas para as cargas, aumentando a mobilidade, que chegou a um valor recorde de $83 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ em temperatura ambiente e $337 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ em baixa temperatura [25].

Como já comentado anteriormente, os TMDs em geral apresentam resposta fotoluminescente muito mais pronunciadas quando estão na forma monocamada. Para alguns materiais como o MoS_2 , a emissão parece aumentar com a diminuição controlada do número de camadas. Tais propriedades fazem dos TMDs muito promissores em aplicações optoeletrônicas, levando a diversas pesquisas para desenvolvimento de dispositivos fotônicos com TMDs, como, por exemplo, o fotodetector híbrido, fabricado a partir de uma heteroestrutura de grafeno com WS_2 , sendo que ambos os materiais foram sintetizados individualmente por CVD e na sequência foram transferidos, com auxílio de PMMA, para um mesmo substrato [26]. O resultado foi um dispositivo com uma grande área de absorção ótica (superior a $1 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$) capaz de gerar uma fotocorrente de $3,16 \text{ uA}$ para a incidência de luz verde de 550 nm de comprimento de onda.

Apesar dos inúmeros avanços que já foram feitos na fabricação de TMDs e demais materiais 2D, ainda há muitos obstáculos para se superar até que uma aplicação industrial em larga escala seja possível. Em casos como exfoliação mecânica ou líquida, a qualidade do material obtido é boa, porém o material obtido fica na forma de pequenos aglomerados ou grãos e não de forma contínua (como um filme) sobre a amostra. Nos processos convencionais de CVD, a qualidade do material obtido é baixa, embora se consiga crescer o material de forma mais uniforme e em áreas maiores, apesar de ainda serem observadas falhas e estruturas multicamadas sobre o substrato.

Processos de CVD com incremento de H_2 ou catalisadores como Na, permitem um crescimento ainda maior e mais uniforme, mas as técnicas usadas são inúmeras e ainda não há uma padronização do processo, sendo que cada caso reportado possui uma combinação de parâmetros e maquinário específicos para aquela situação. É sobre esse cenário que se insere o

presente trabalho, onde o objetivo é estudar o papel de diferentes precursores e catalisadores, como o H_2 , no crescimento de WS_2 , bem como o efeito da variação dos diferentes parâmetros do processo como temperatura, espessura inicial do filme de WO_3 e tempo de crescimento. Dessa forma, seria possível adaptar qualquer processo para a formação de um material 2D com as características desejadas, como um filme uniforme e em larga escala.

2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de análise de superfície baseada no fenômeno de que o comprimento de onda de uma fração da radiação espalhada por um grupo de moléculas é diferente do comprimento de onda do feixe incidente. Dessa forma, é possível obter informações sobre a estrutura química de um determinado material, o que levou essa técnica a ser utilizada na caracterização de materiais.

A técnica é baseada no efeito Raman, que foi observado pela primeira vez pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman, o qual recebeu, em 1930, o prêmio Nobel pela descoberta e estudo sistemático do fenômeno [27].

A técnica atua na investigação dos modos vibracionais irradiando uma amostra com um potente laser de radiação monocromática visível ou IR próximo. Durante a irradiação, um espectrômetro, geralmente em um ângulo de 90° , faz a medida da radiação espalhada. A irradiação gera um momento de dipolo induzido na molécula por causa do campo elétrico da radiação. Uma molécula que esteja no nível vibracional fundamental, ou que já esteja excitada, pode absorver um fóton, cuja energia é calculada pela lei de Planck, e em seguida reemitir um fóton de energia igual ou diferente do incidido, conforme esquemático da figura 12. Quando a frequência da radiação espalhada é menor que a incidida, evidenciando que parte da energia foi absorvida pela molécula fazendo com que essa “adquira” um estado de energia maior que o fundamental, ela é chamada de espalhamento Stokes. As moléculas que já estão em um estado vibracional excitado podem emitir radiação inelasticamente e então retornar a um estado fundamental de vibração fazendo com que a radiação espalhada tenha frequência maior que a incidida. Esse tipo de espalhamento é denominado Anti-Stokes.

Também é possível que o espalhamento seja do tipo elástico, no qual a radiação emitida tenha frequência igual à incidida. Nesse caso a interação recebe o nome de espalhamento Rayleigh.

Com relação aos TMDs, a espectroscopia Raman pode não apenas ser usada para identificar o material em si como também pode ser usada para diferenciar TMD monocamada de poucas camadas ou Bulk [28, 29].

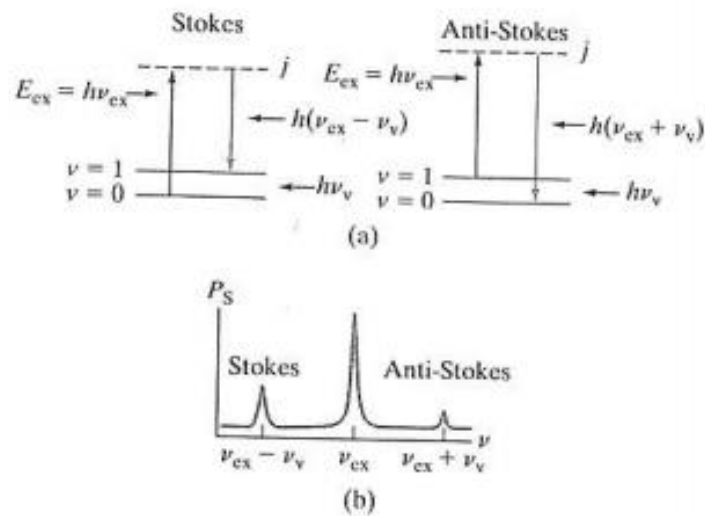


Figura 12 – Origem dos espectros Raman. Em (a) são mostradas as excitações causadas pela incidência de radiação. Em (b) é mostrado o resultado gráfico dos espalhamentos Stokes, Anti-Stokes e Rayleigh. Obtida de ref. [27].

De acordo com os estudos e medições realizados por Barbosa e colaboradores [28], espectroscopia Raman, com um pequeno comprimento de onda, pode diferenciar estruturas monocamadas de estruturas com poucas camadas através dos modos vibracionais longitudinal (*shear*) e transversal (*breathing*), que aparecem apenas no caso de amostras monocamada. Conforme mostrado na figura 13 (a), esses modos não são visíveis em estruturas multicamadas, o que evidencia que eles sofrem um desvio para o vermelho para além da escala do medidor. Também é possível observar o desvio para o vermelho progressivo do modo transversal para estruturas bi e poucas camadas quando as amostras são excitadas com um laser de 488 nm.

Dependendo do comprimento de onda do laser usado, como por exemplo um laser de 514,5 nm, é possível observar o aparecimento do pico E_{2g}^2 , figura 13(b), independentemente do número de camadas, o que pode levar a crer que se trata de uma amostra multicamada. Porém, medições realizadas com lasers de outros comprimentos de onda excluem essa possibilidade.

Embora muitas análises acerca do número de camadas sejam feitas mediante o deslocamento entre os picos E_{2g} e A_{1g} , é possível que as posições desses picos sejam afetadas por fatores como defeitos, impurezas e dopantes [28], fazendo com que esse método de análise não seja totalmente confiável.

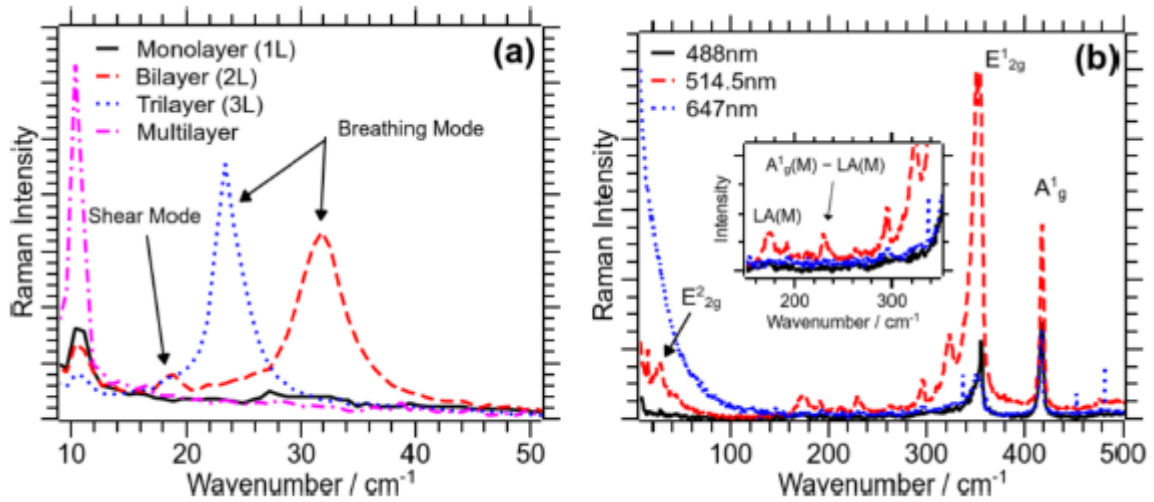


Figura 13 – (a) Espectro Raman de baixo número de onda para estruturas de WS_2 com laser de 488 nm. (b) Presença do pico E^2_{2g} com laser de 514,5 nm e comparação com os espectros de 488 nm e 647 nm. Obtida de ref. [28].

A figura 14 (a) mostra o espectro Raman, para um laser de comprimento de onda de 633nm, de estruturas WS_2 mono, bi, tri e algumas camadas. Nessa figura é evidenciada a divisão do pico A_{1g} devido às interações que ocorrem entre as camadas do material por causa do empilhamento das mesmas. É possível observar que a intensidade da proporção A_{1g}/A^*_{1g} aumenta conforme o número de camadas também aumenta.

A figura 14 (b) exibe a dependência que o pico A^*_{1g} tem com o comprimento de onda do laser usado, mostrando que, em estruturas bicamadas por exemplo, a divisão do pico A_{1g} ocorre apenas com excitação causada por lasers de energia próxima à energia de *band-gap*.

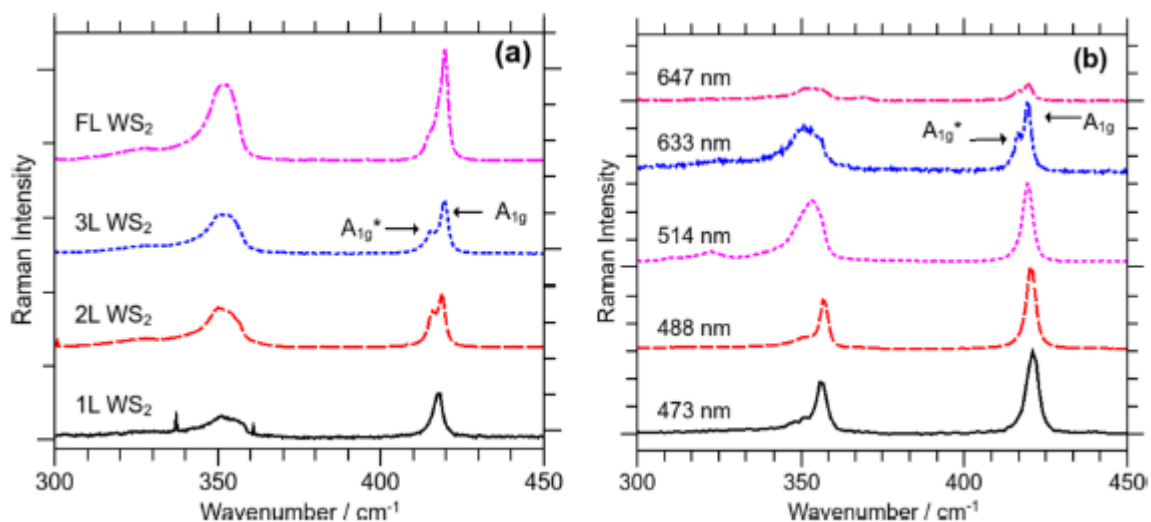


Figura 14 – (a) Divisão do pico A_{1g} em função do número de camadas. (b) Dependência do pico A_{1g} com o comprimento de onda do laser. Obtida de ref. [28].

A figura 15 (a) exibe um ombro característico que aparece no pico A^*_{1g} quando a amostra é excitada com laser de comprimento de onda de 633 nm, mostrando que essa característica depende da energia do laser incidente.

Já a figura 15 (b) mostra o espectro ajustado com uma Lorenziana e com a presença de um terceiro pico entre os principais A_{1g} e A^*_{1g} no caso de amostra com algumas camadas (mais que três).

Por fim, a figura 15 (c) evidencia a diferença de intensidade dos picos e a distância entre eles (em termos de número de onda) em função do número de camadas, dando uma boa referência de como caracterizar amostras de WS_2 através da espectroscopia Raman.

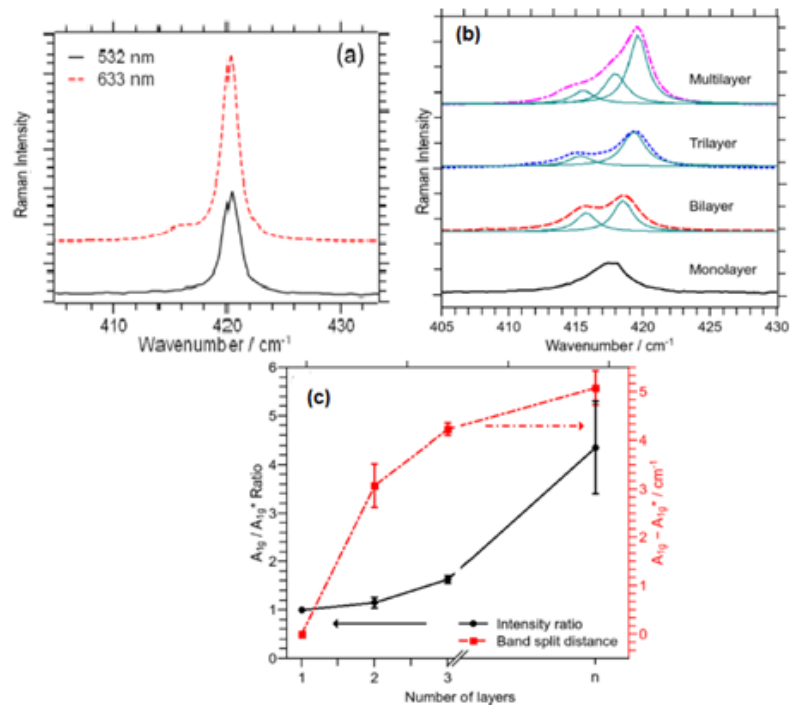


Figura 15 - (a) Dependência do ombro característico do pico em função do comprimento de onda do laser usado. (b) Espectro característico para mono, bi, tri e multicamada ajustado com Lorenziana. (c) Proporção da intensidade dos picos A_{1g} e distância entre eles em função do número de camadas. Adaptado de ref. [28].

2.2 Espectroscopia eletrônica para análise química

2.2.1 Introdução à técnica

A espectroscopia eletrônica para análise química, do inglês ESCA – Electron Spectroscopy for chemical analysis, também conhecida como XPS (do inglês – X-Ray

photoelectron spectroscopy), é uma técnica que faz a detecção dos elétrons ejetados de uma superfície. A amostra é colocada em vácuo e irradiada por fótons. Uma ilustração básica da experiência pode ser conferida na figura 16.

Os fotoelétrons emitidos dos átomos irradiados são separados de acordo com sua energia e contados. A energia depende do ambiente atômico e molecular enquanto a contagem é relacionada à concentração do átomo emissor na amostra.

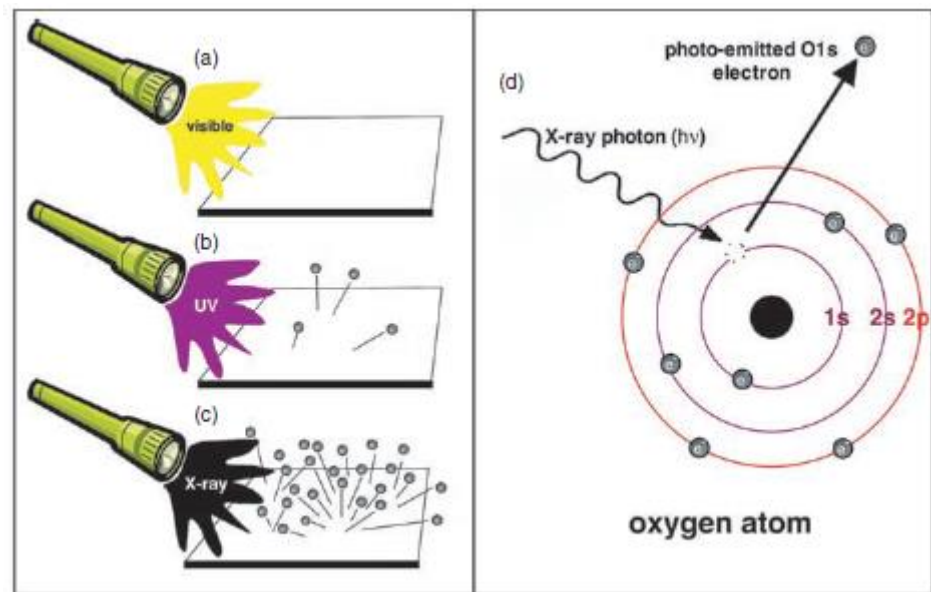


Figura 16 – (a – c) Superfície irradiada por fótons de diferentes comprimentos de onda. (d) Esquemático representando a emissão de um fotoelétron do material irradiado. Retirado de ref. [30].

2.2.2 Contexto histórico

O desenvolvimento da técnica de XPS está relacionada às descobertas revolucionárias que ocorreram na Física no final do século 19 e começo do século 20. Por volta de 1880, Hertz percebeu que contatos metálicos expostos à luz possuíam mais facilidade para emitir faíscas. Posteriormente, em 1888, Hallwachs observou que amostras de zinco carregadas negativamente perdiam essa carga quando eram expostas à luz UV, porém as amostras carregadas positivamente não eram afetadas [30].

Em 1899, Thompson observou que elétrons eram emitidos de amostras de zinco expostos à luz. Finalmente, em 1905, Einstein, usando a ideia de quantização de Planck, desenvolvida em 1900 e que rendeu um prêmio Nobel a esse em 1918, explicou os fenômenos citados acima. Sua conclusão era a de que fótons de luz colidiam com os elétrons do átomo

transferindo sua energia, sem perdas, e ejetando o elétron. Pela correta explicação do chamado efeito fotoelétrico, Einstein recebeu, em 1921, o prêmio Nobel.

Em 1914, Robinson e Rawlinson, estudando a foto emissão de amostras de ouro irradiadas com raios-X e usando detecção fotográfica, observaram a distribuição de energia dos elétrons emitidos e, apesar das fontes instáveis de raios-X e dos precários sistemas de vácuos da época, publicaram um espectro de foto-emissão do ouro. Em 1951, Steinhardt e Serfass aplicaram pela primeira vez o XPS como uma ferramenta analítica. Finalmente, entre os anos 1950 e 1960, Kai Siegbahn desenvolveu a instrumentação e a teoria usadas hoje na aplicação da técnica, recebendo em 1981 o prêmio Nobel pelo feito.

2.2.3 Informações obtidas com XPS

XPS é um método capaz de prover diferentes informações sobre a amostra analisada. É capaz de identificar todos os elementos, com exceção do H e do He, presentes em concentrações maiores que 0,1% e determinar a composição elementar aproximada da superfície. É capaz também de prover informações sobre o ambiente molecular, como estado de oxidação e átomos ligados covalentemente, bem como provê informações sobre estruturas aromáticas ou insaturadas [30].

A técnica funciona como uma “Impressão digital” do material fazendo a identificação dos orbitais de ligação.

2.2.4 Princípio da técnica: o Efeito Fotoelétrico

Quando um fóton é irradiado sobre um átomo, um dos seguintes três eventos pode ocorrer:

- Atravessar o átomo sem interação;
- Ser espalhado pelo átomo, implicando perda parcial de energia;
- Interagir com um orbital eletrônico transferindo toda sua energia e fazendo um elétron ser emitido (caso de maior importância nesse estudo).

É importante observar que no efeito fotoelétrico nenhum elétron é ejetado, independentemente da intensidade da iluminação, a não ser que a frequência da excitação seja

igual ou maior que um limite característico de cada elemento. Uma vez que a frequência limite seja ultrapassada, o número de elétrons ejetados será diretamente proporcional à intensidade da iluminação.

A energia cinética dos fotoelétrons é diretamente e linearmente proporcional à frequência dos fótons incidentes. O processo de fotoemissão ocorre extremamente rápido – da ordem de 10^{-6} s.

A física básica desse fenômeno pode ser descrita pela equação de Einstein.

$$E_B = hf - E_C \quad (1)$$

Sendo E_B a energia de ligação do elétron no átomo, geralmente medida em eV, hf a energia da fonte de raio X, que é um valor já conhecido e E_C a energia cinética do elétron emitido.

A energia de ligação é relacionada à atração das cargas negativas (elétrons) e positivas (núcleo). Quanto mais perto do núcleo, maior a atração sentida pelo elétron e, portanto, maior a energia de ligação. Ela pode mudar de acordo com o átomo em questão e em razão de outros átomos ligados àquele. Diferentes isótopos possuem um número diferente de nêutrons no núcleo, mas a mesma quantidade de prótons (mesma carga positiva) e, portanto, mudar o isótopo não altera a energia de ligação [30].

Outras ligações mais fracas entre átomos, como ligações de hidrogênio, não alteram a distribuição eletrônica suficientemente. Assim, as alterações vistas nas energias de ligação são associadas com ligações covalentes ou iônicas entre átomos. As alterações são chamadas de *binding energy shift* ou *chemical shift*.

Para gases, a energia de ligação em um dado orbital é idêntica à energia de ionização ou primeiro potencial de ionização daquele elétron. Já nos sólidos, a influência da superfície é sentida e energia adicional deve ser acrescida para remover um elétron de lá. Essa energia extra é chamada de “função trabalho” [30].

2.2.5 Parâmetros utilizados no ajuste do nível W 4f.

A seguir é apresentado, na figura 17, um espectro de XPS, contendo a identificação de alguns elementos presente, para uma amostra de WS_2 crescido sobre SiO_2 . No eixo x está a energia de ligação enquanto o eixo y representa o número de contagens.

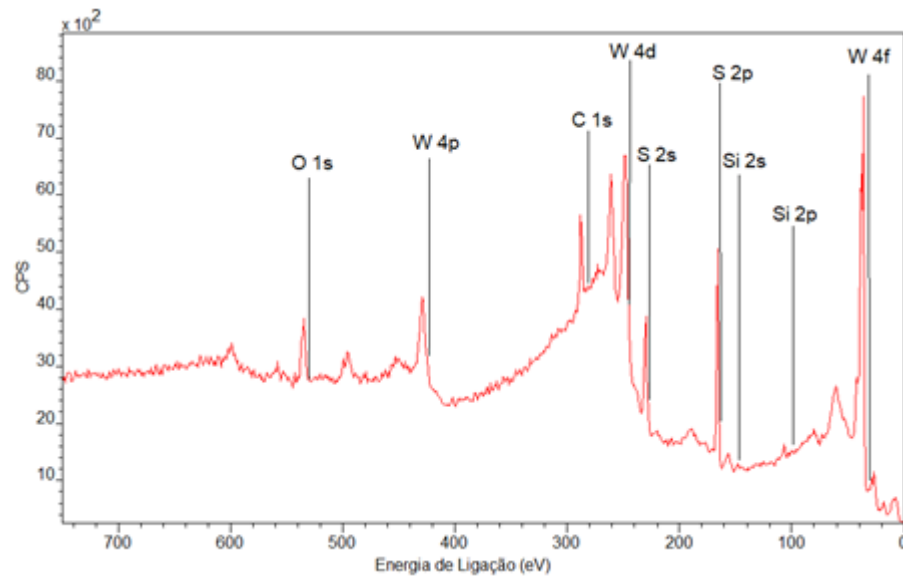


Figura 17 – Espectro modelo de XPS para amostra de WS_2 crescida sobre SiO_2 .

Adquirindo o espectro de alta resolução do nível W 4f, obtemos o espectro mostrado na figura 18.

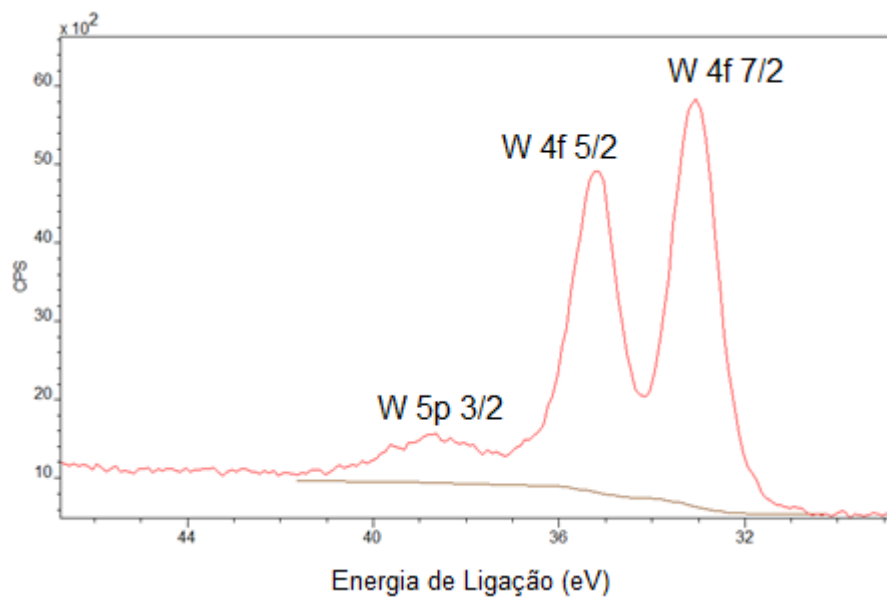


Figura 18 – Espectro modelo de XPS da região do nível 4f do W.

Para se obter o valor correto da posição em energia do material analisado, é necessário fazer a calibração da posição dos picos dos espectros das figuras anteriores. Para isso, é necessário o uso de uma ferramenta computacional para fazer o ajuste de uma função sobre o sinal do C 1s. O software utilizado nesse trabalho, para os ajustes, foi o CasaXPS.

A figura a seguir mostra o espectro de alta resolução do nível C 1s. Sabe-se da literatura que esse nível possui posição em energia de 285 eV. Dessa forma, é necessário verificar o valor

encontrado para a posição desse pico na amostra e desloca-lo, através do software, para a posição de 285 eV. A diferença deslocada é o mesmo valor que será deslocado em todos os demais picos do espectro, colocando-os na posição correta, finalizando assim a calibração.

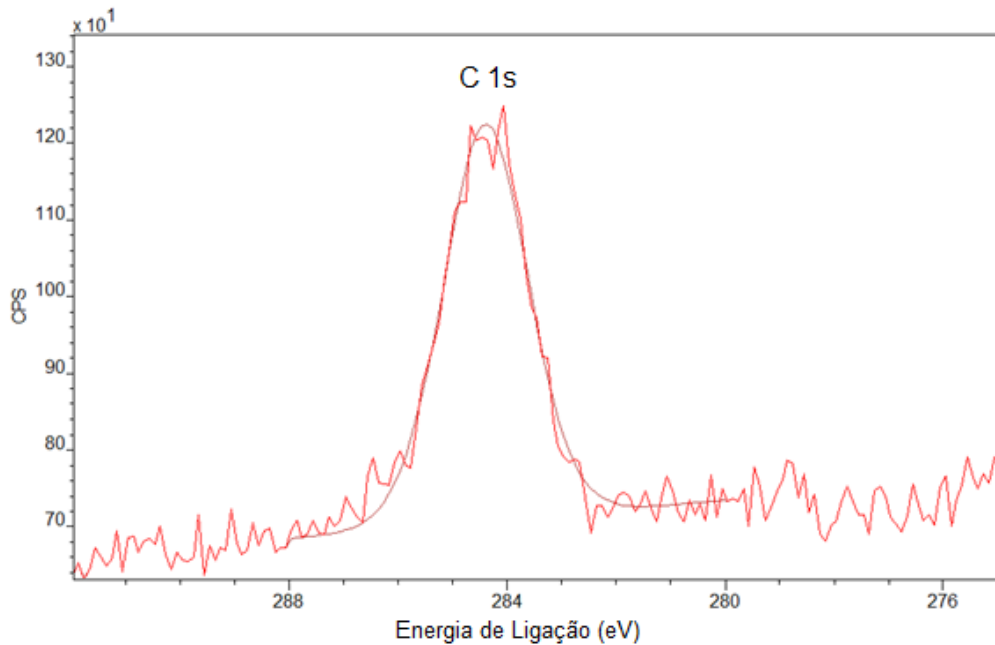


Figura 19 – Espectro XPS da região do nível 1s do C, usado para calibração.

Feito a calibração, é necessário fazer o ajuste de curva sobre o sinal do material analisado. Para tanto, é necessário saber, além da função a ser utilizada para a curva, a proporção entre as áreas de ambos os picos. Diferente do que poderia ser esperado, no nível 4f observamos um par de picos, o que evidencia que nesse nível são detectados elétrons com duas possíveis energias de ligação.

No XPS, todos os orbitais, exceto o s, exibem um sinal contendo uma estrutura de par de picos. Esse fenômeno encontra sua explicação em um princípio da mecânica quântica conhecido como *spin-orbit coupling*. Os picos dos fotoelétrons são rotulados de acordo com o número quântico do nível no qual o elétron se originou. Os níveis no XPS usam a nomenclatura nlj onde n é o número quântico principal, l é o momento angular (0, 1, 2, 3 denotados s, p, d, f) e j é o momento total do elétron dado por $j = l + s$, sendo que s é o spin. Como o spin pode ter valor $\pm \frac{1}{2}$, cada nível $l \geq 1$ possui dois subníveis que possuem uma diferença de energia que recebe o nome de *spin-orbit coupling* [30]. Dessa forma, em cada orbital há dois valores de energia que os elétrons desse nível podem ter e, dessa forma, é observado um par de picos no sinal de qualquer nível que não seja o s.

A proporção das áreas do par é determinada pela multiplicidade do nível correspondente, ou seja, o número de diferentes combinações de spin que podem originar o j total, dado por $2j + 1$. Assim, para o nível $4f$, temos que $l = 3$ e j pode ser $5/2$ ou $7/2$ e o número de diferentes combinações pode ser 6 ou 8, isso é, 6 elétrons no nível $4f_{5/2}$ e 8 elétrons no nível $4f_{7/2}$ o que gera uma proporção de 3:4 entre esses dois níveis que é a proporção entre as áreas dos picos [30].

Tendo o conhecimento dessa proporção entre as áreas e a distância entre os picos, é possível ser feito o ajuste de uma curva para a calibração de energia dos picos. Após feito o ajuste o espectro de XPS fica conforme exibido a seguir na figura 20.

Nessa figura é possível observar o par de picos do sinal do W $4f$ (os dois picos maiores). Seguindo a nomenclatura nlj mostrada anteriormente, esse nível então corresponde ao número quântico principal 4, momento angular $l=3$ (correspondente ao nível f) e momento total j $7/2$ ($3 + 1/2$) ou $5/2$ ($3 - 1/2$).

O pico menor, que aparece à esquerda do par W $4f$, é um dos picos do par do sinal do W $5p$ que nesse caso é o W $5p$ $3/2$. Seu par está posicionado mais à esquerda no eixo x .

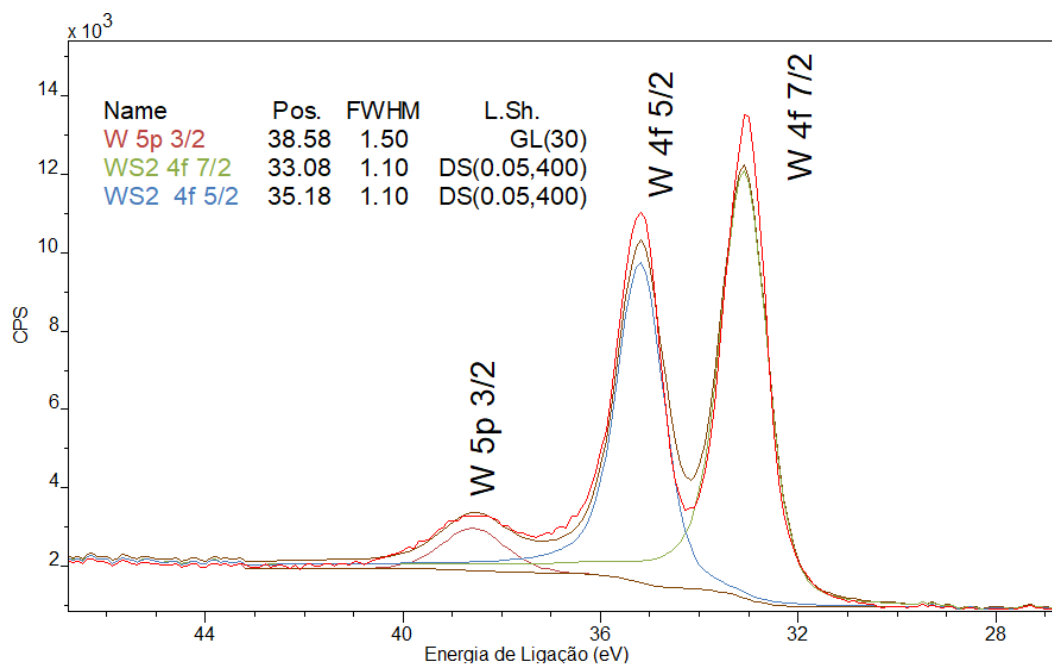


Figura 20 – Espectro modelo de XPS da região do nível $4f$ do W com ajuste de curva.

Na legenda interna da figura 20, é possível visualizar alguns dos parâmetros utilizados no ajuste da curva sendo que na primeira coluna temos o valor da posição em energia do pico (Pos).

Na segunda coluna se encontra o valor do FWHM (full width at half maximum) que basicamente é o valor da largura do pico em sua meia altura. Juntamente com a posição em energia, o FWHM é outro fator utilizado na identificação do material sobre a amostra analisada. Normalmente, para o XPS, os mais variados materiais já possuem seus picos com posições em energia e larguras tabelados. Mesmo que em um determinado espectro, seja identificado um pico com uma posição em energia correspondente a um valor já tabelado de determinado material, caso a largura do pico no espectro seja maior que a largura tabelada para esse material puro, isso pode significar que há a presença de mais um par de picos nessa região de energia, o que sugere mais um ambiente químico, indicando a presença de outro composto.

Na terceira coluna temos o nome das funções utilizadas para o ajuste de curva sobre o pico. DS é um perfil de curva conhecido por Doniach-Sunji, usada para ajuste de sinais assimétricos, enquanto que GL (30) é uma combinação entre uma Gaussiana (30%) e uma Lorenziana (70%).

Na quarta e última coluna temos a porcentagem que cada área ocupa. Observando os valores de cada área, verifica-se que a proporção está de fato em $\frac{3}{4}$.

2.3 Análise por feixe de íons

2.3.1 Aceleradores

Para realizar medidas das amostras desse trabalho, foi utilizado o acelerador Tandetron de 3 MV, pertencente ao Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS, o qual pode ser visto na figura 21.



Figura 21 – Acelerador Tandetron de 3 MV presente no Laboratório de Implantação Iônica na UFRGS.

As linhas de feixes dos aceleradores para implantação iônica contêm um grupo geral de componentes que podem ser visualizados na figura 22. O primeiro segmento da linha de um acelerador contém a chamada fonte de íons responsável por gerar os íons de determinado elemento a ser usado no feixe. A fonte fica localizada próxima a um par de eletrodos polarizados, responsáveis por aplicar um potencial de extração dos íons para a linha do feixe. A seleção de íons pela massa é feita através da passagem do feixe por uma região de campo magnético com apenas uma saída restringida pelo efeito do campo, na qual conseguem passar apenas íons que possuem um determinado produto entre massa e a razão velocidade/carga. Assim, é possível selecionar o íon desejado para o feixe mediante modificação do campo magnético. Os íons que foram selecionados são acelerados por um potencial adicional passando através da coluna de aceleração e finalmente atingem a superfície da amostra na câmara de varredura de amostras [31].

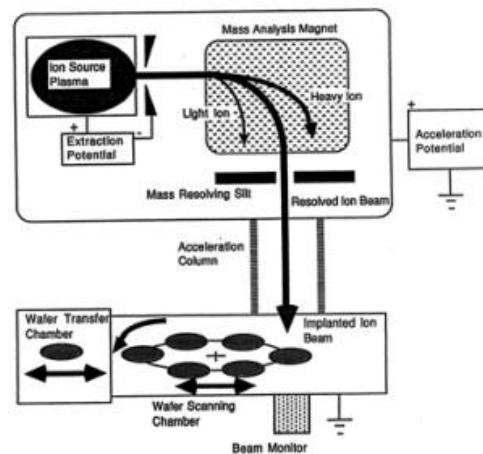


Figura 22 – Esquema geral dos componentes de um Acelerador de íons. Obtida de ref. [31].

O acelerador na coluna de aceleração é um gerador do tipo Tandatron em formato de T, conforme pode ser visto no layout do acelerador exibido na figura 23, com dois sistemas de *stripping* usando gás [32]. Os *strippers* são um sistema adicional do tandatron 3MV que permitem aos feixes terem energias maiores. Os íons gerados na fonte de íons possuem carga negativa. Ao interagir com o gás, eles perdem elétrons, ficando carregados positivamente e, como o terminal na coluna de aceleração é positivo, são repelidos pela coluna de aceleração em direção à amostra. A energia final do feixe fica sendo:

$$E = (q_i + q_f)V_i \quad (8)$$

Sendo q_i e q_f as cargas do íon antes de passar pelo *stripper* e a carga final do íon, respectivamente, e V_i a tensão aplicada pelos eletrodos. Por isso o acelerador Tandatron possibilita a obtenção de feixes com maior energia mesmo aplicando a mesma tensão, uma vez que nos aceleradores comuns a energia seria dada apenas por $E = qV$ [33].

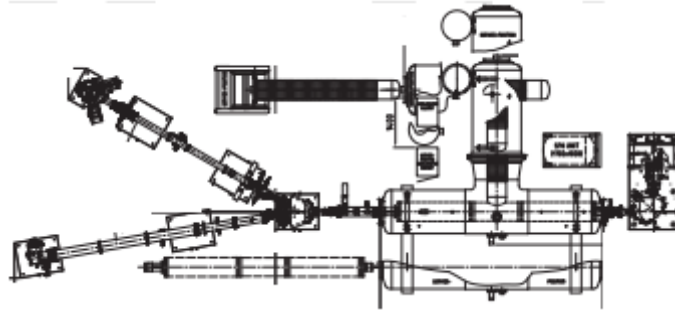


Figura 23 – Layout geral do acelerador Tandatron 3MV. Obtida de ref. [32].

A câmara da amostra é equipada com suporte para diversas amostras com controle de movimento em 4 eixos, detector de partículas carregadas, entre outros equipamentos eletrônicos [32].

Os detectores usados para íons como H^+ (prótons) e partículas α (He^{+2}) são de barreira de Si, que basicamente é uma junção semelhante à junção PN chamada de Barreira Schottky, que é feita entre o Si e uma camada de metal, onde é aplicada uma tensão reversa [33]. O íon atinge a zona de depleção da junção Schottky e promove elétrons dessa para a banda de condução formando pares elétron-lacuna que na sequência são varridos pelo campo elétrico dessa região formando pulsos de corrente. Quanto mais pares elétron-lacuna forem criados, mais pulsos são gerados. A quantidade de pares formados depende da energia do íon incidente. Assim, estabelece-se uma relação entre energia do íon detectado e corrente.

O tipo de íon usado no acelerado para o presente trabalho foi He^+ . A energia selecionada foi 2 MeV enquanto que a corrente foi ajustada no valor de 20 nA.

2.3.2 Retroespalhamento Rutherford

A chamada Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford, do inglês RBS – Rutherford Backscattering Spectrometry, é uma técnica de análise que permite determinar composição química, estequiometria e distribuição de acordo com a profundidade. Em resumo, a técnica consiste na análise de um feixe de íons que foi retroespalhado ao incidir na superfície

de uma amostra. Como as energias envolvidas no feixe são de alto valor – de KeV até MeV – o processo pode ser analisado sob a ótica da mecânica de colisões clássicas. A seguir, será descrita, de forma resumida, a física básica envolvida nos processos de espalhamento para melhor compreensão da técnica de RBS.

2.3.2.1 O processo de espalhamento

Um aspecto importante das técnicas de análise para processos envolvendo espalhamento de íons é o de que o espalhamento pode ser visto como uma sequência de colisões clássicas de dois corpos [30]. Isso é possível uma vez que efeitos quânticos são desprezíveis para ângulos de espalhamento maiores que o ângulo crítico de Bohr θ_c , que é determinado pela razão entre o comprimento de onda de De Broglie λ e a distância de aproximação r_0 . O valor crítico dessa razão fica bem abaixo dos valores usados nos laboratórios. Os efeitos de difração de estruturas cristalinas periódicas também são desprezíveis, uma vez que $\lambda \gg d$, sendo esse o parâmetro de rede do cristal.

Levando em conta ainda as possíveis influências das vibrações térmicas da rede cristalina, sabe-se que as energias dos fônons são da ordem de 0,03 eV, o qual é um valor muito pequeno se comparado às energias dos íons, fazendo com que essas vibrações sejam indetectáveis nos espectros de energia. Dessa forma, pode ser considerado que os íons se chocam com uma estrutura rígida de átomos distribuídos em suas posições ideais na rede cristalina [30].

2.3.2.2 Cinemática das colisões

Considerando uma colisão entre dois corpos de massas M_1 e M_2 , temos que M_1 possui uma energia cinética E_0 enquanto M_2 está inicialmente em repouso. Da conservação de energia e momento, a energia das partículas pode ser calculada em função dos ângulos de espalhamento θ_1 (associado à M_1) e θ_2 (associado à M_2), conforme expresso a seguir [30]:

$$\frac{E_1}{E_0} = K \quad (9)$$

Sendo K chamado de fator cinemático:

$$K = \left(\frac{\cos\theta_1 \pm (A^2 - \sin^2\theta_1)^{1/2}}{1+A} \right)^2 \quad (10)$$

K depende apenas da razão de massas $A = M_2/M_1$ e do ângulo de espalhamento. A expressão para o átomo-alvo fica:

$$\frac{E_2}{E_0} = \frac{4A}{(1+A)^2} \cos^2\theta_2 \quad (11)$$

A figura 24 exibe um esquema com o espectro de energia, obtido com RBS, para um espalhamento de ${}^4\text{He}$, em um ângulo de 140° , por uma amostra contendo ${}^{108}\text{Ag}$, ${}^{28}\text{Si}$ e ${}^{16}\text{O}$. As setas indicam a posição do pico de acordo com a equação (10).

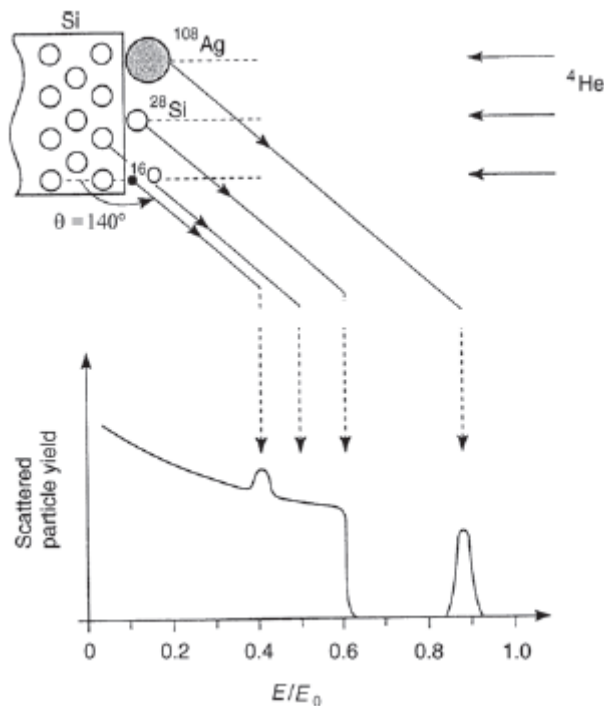


Figura 24 – Esquemático do espectro de energia, obtido com RBS, para o espalhamento de ${}^4\text{He}$, em um ângulo de 140° , por uma superfície contendo Ag, Si e O. Adaptado de ref. [30].

O espectro de energia também pode ser transformado em espectro de massa através da equação (10) e a resolução de massa pode ser calculada da seguinte forma:

$$\frac{M_2}{\Delta M_2} = \frac{E}{\Delta E} \frac{A + \sin^2\theta_1 - \cos\theta_1(A^2 - \sin^2\theta_1)^{1/2}}{A^2 - \sin^2\theta_1 + \cos\theta_1(A^2 - \sin^2\theta_1)^{1/2}} \quad (12)$$

Que para o caso especial de $\theta = 90^\circ$:

$$\frac{M_2}{\Delta M_2} = \frac{E}{\Delta E} \frac{2A}{A^2 - 1} \quad (13)$$

Pela equação (12) pode-se inferir que a resolução de massa é melhor para grandes ângulos de espalhamento e para íons e átomos-alvo de massas iguais ou próximas. Assim, a massa M_1 precisa ser seleccionada de acordo com a importância da resolução de massa no processo. O ângulo de espalhamento usado no acelerador no presente trabalho foi de 165° .

2.3.2.3 Potenciais de Interação e Seção de Choque

A cinemática discutida anteriormente produz as posições dos picos no espectro de energia. A intensidade do pico, que é a probabilidade do espalhamento ocorrer em uma certa região angular e de intervalo de energia, é dada por uma seção de choque do espalhamento, a qual é determinada pelo potencial de interação.

Considerando a conservação do momento angular, podemos obter uma relação entre o ângulo de espalhamento e o parâmetro de impacto p , que é dada pela chamada integral de espalhamento:

$$\theta = \pi - 2 \int_{r_0}^{\infty} \frac{p \, dr}{r^2 \left(1 - \frac{p^2}{r^2} + \frac{V(r)}{E_r}\right)^{1/2}} \quad (14)$$

Onde $E_r = E_0 M_2 / (M_1 + M_2)$ é a chamada energia relativa.

Uma solução analítica da equação (14) é possível considerando o potencial de Coulomb, dado por:

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \quad (15)$$

Em que Z_1 e Z_2 são os números atômicos do projétil e do átomo-alvo, respectivamente, enquanto e é a carga elementar. A solução para a equação (14), levando em conta o potencial descrito em (15), é conhecida como seção de choque do espalhamento Rutherford:

$$(d\sigma/d\Omega)_c = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_r \sin^2 \frac{\theta_c}{2}}\right)^2 \quad (16)$$

A qual é válida para sistemas laboratoriais para os casos $M_1 \ll M_2$. A fórmula geral para os sistemas em laboratórios é dada por:

$$(d\sigma/d\Omega)_c = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_r \sin^2 \frac{\theta_c}{2}}\right)^2 \frac{[(1 - \sin^2 \frac{\theta}{A^2})^{1/2} + \cos\theta]^2}{(1 - \sin^2 \frac{\theta}{A^2})^{1/2}} \quad (17)$$

2.3.2.4 Procedimento para obtenção das densidades areais de W e S.

A seguir, é apresentado, na figura 25, um exemplo de gráfico RBS, contendo alguns elementos presentes sobre uma amostra com WS_2 crescido sobre SiO_2 .

No eixo x do gráfico temos a energia do íon detectado, que serve como uma “assinatura” para cada material ou elemento, enquanto no eixo y é exibida a contagem de íons detectados com aquela energia. Assim, à medida que íons com essa determinada energia, ou um valor próximo, são detectados, vai ocorrendo a formação dos picos observados no gráfico acima e, como o tamanho do pico depende do número de íons contados, conclui-se que quanto maior o pico ou quanto maior for sua área, maior será a quantidade do elemento, correspondente àquela faixa de energia, presente sobre a amostra.

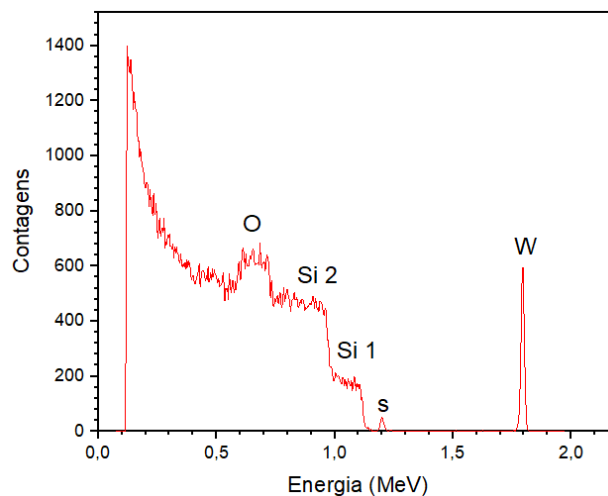


Figura 25 – Modelo de gráfico RBS para WS_2 crescido sobre SiO_2 .

No gráfico podemos observar, conforme identificado, a presença de um pico maior, correspondente ao W, um pico menor correspondente ao S e uma série de degraus à esquerda, que está relacionado ao Si, sendo que Si 1 corresponde ao silício presente na parte mais superficial da amostra enquanto que Si 2 está relacionado ao silício mais próximo à interface entre o óxido e o substrato puro. No meio dos degraus do Si é possível observar um sinal de degraus mais elevado, que corresponde ao O.

Como se trata do material WS₂, o esperado poderia ser que o pico de S fosse maior que o de W, entretanto, são dois fatores que influenciam no tamanho e proporção dos picos: o primeiro é de fato a proporção entre os elementos. O segundo é a seção de choque do elemento em questão, explicada na seção anterior, que pode ser entendida como a probabilidade de ocorrer o espalhamento nessa faixa de energia. Como o W é um átomo de raio atômico maior que o S, sua seção de choque é maior que a desse, o que faz com que seja mais fácil os íons interagirem e serem espalhados pelo W do que pelo S, por isso o pico do W aparece maior mesmo esse elemento estando em menor proporção.

O pico do Si aparece em degraus pois ele está presente em diferentes níveis de profundidade, sob a forma de SiO₂ e logo abaixo na forma pura. Como o SiO₂ possui uma espessura considerável, os íons que colidem com os átomos de Si da superfície do óxido sofrem menos colisões, no trajeto até chegar ao detector, do que os que colidem com os átomos de Si presentes na interface entre o Si puro e o óxido. Assim, para cada nível de profundidade do óxido, detectamos um íon com energia diferente. Como resultado, ocorre a formação de degraus, conforme mostrado no gráfico, para os materiais que presentes em espessura maior. Para o W e o S, observamos picos finos pois a espessura do WS₂ é muito fina (da ordem de poucos nanômetros) se comparada com a do SiO₂.

Para se estimar a quantidade de um elemento presente sobre a amostra, é necessário se obter a área do pico do determinado elemento e comparar, através de uma proporção linear, com a área de um pico de outro elemento, cuja quantidade já deverá ser conhecida previamente, presente em outra amostra -uma amostra que é usada de referência.

A amostra referência usada nesse trabalho foi um substrato de Si monocristalino no qual foi implantado Bismuto (Bi), sendo que a quantidade desse material presente é de aproximadamente $14,9 \times 10^{15}$ átomos/cm². Um gráfico RBS modelo dessa amostra pode ser visualizado a seguir na figura 26.

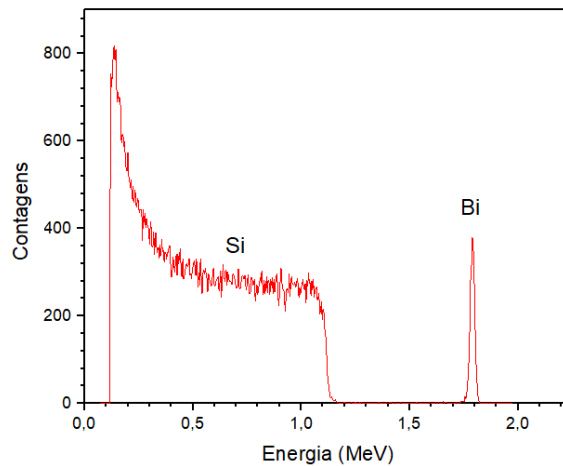


Figura 26 – Modelo de gráfico RBS para Bi crescendo sobre.

Entretanto, conforme citado anteriormente, diferentes amostras podem ser medidas com diferentes cargas e diferentes elementos possuem diferentes seções de choque, o que influencia no tamanho dos picos e suas áreas. Assim, se usássemos diretamente o valor da área obtida no pico, não teríamos uma estimativa correta. Para tanto, é necessário normalizar o valor das áreas dos picos tanto da amostra de WS_2 , quanto da amostra referência. Essa normalização é feita dividindo-se o valor da área do pico pela carga usada na medição e pela seção de choque do elemento desse pico. Após ter esse valor normalizado, tanto para o pico do material a ser investigado, quanto para o pico do material da amostra referência, que já possui uma quantidade conhecida, pode ser feita então a proporção linear para se obter a quantidade do material presente na amostra investigada. Podemos fazer a comparação tanto para o pico normalizado de W quanto para o de S, o que nos dará suas respectivas quantidades e conseqüentemente a proporção entre esses elementos.

A área dos picos pode ser obtida de duas maneiras. Uma forma é fazer o ajuste de uma curva gaussiana sobre o pico, o que dará o valor da área coberta pela gaussiana que coincide com a área do pico. Um segundo método é a integração ponto-a-ponto da região onde está presente o pico, o que retorna como resultado a área dessa região. Qualquer dos métodos pode ser realizado com o auxílio de uma ferramenta computacional, sendo que nesse trabalho o software utilizado foi o Origin e o método escolhido para obtenção da área foi o da integração.

3. METODOLOGIA DE PREPARO DAS AMOSTRAS

Para o presente trabalho, foram usadas lâminas de Si de orientação [100] e dopadas tipo p. Antes do processo de sulfurização, a amostra de Si precisa passar por alguns processos preparatórios que são: limpeza de substrato, oxidação para crescimento do filme de SiO₂ sobre Si, sendo esses dois processos realizados na sala limpa, e finalmente o processo de sputtering para crescimento de filme de WO₃ sobre o SiO₂/Si. A seguir esses processos serão descritos em mais detalhes.

3.1 Limpeza RCA

O processo mais conhecido e usado para limpeza de substratos de Si, seja na indústria ou em laboratórios, é o chamado processo RCA, desenvolvido em 1965 por Werner Kern na empresa RCA (do inglês, Radio Corporation of America). O processo foi desenvolvido com a finalidade específica de limpeza de lâminas de Si para fabricação de dispositivos eletrônicos [34, 35].

O processo é realizado em um ambiente específico para manipulação de produtos químicos presente na Sala Limpa do laboratório de microeletrônica da UFRGS, figura 27, e contém 5 etapas: remoção de compostos orgânicos, remoção de metais e materiais orgânicos, remoção de compostos alcalinos e íons metálicos, remoção de óxido com limpeza HF e finalmente a secagem [36].

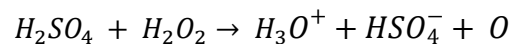
A remoção de compostos orgânicos, etapa 1, é realizada com uma solução conhecida como “Piranha”. A solução é composta de H₂SO₄ (ácido sulfúrico) e H₂O₂ (água oxigenada) na proporção de 4 para 1, respectivamente. A amostra é deixada imersa na solução aquecida a 120 °C por 10 minutos. Após esse tempo, a amostra é retirada e lavada extensivamente em água deionizada.

A preparação da solução piranha exige que se adicione a água oxigenada ao ácido sulfúrico e não o contrário. A solução é altamente exotérmica com temperatura que pode chegar a 100 °C. Esse aumento súbito de temperatura pode ocasionalmente levar a ebulições que despejam solução para fora do recipiente ou ainda podem ocasionar explosões caso a concentração da água oxigenada esteja superior a 50% em termos de volume.



Figura 27 – Ambiente para realização da limpeza RCA na sala limpa da UFRGS. Obtida de ref. [37].

Na solução piranha ocorre um processo de desidratação energeticamente favorável do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) de modo a formar íons hidrônio, íons bissulfato e oxigênio atômico, conforme a reação a seguir:



O oxigênio atômico faz com que a solução piranha dissolva carbono elementar. As estáveis ligações de carbono são rompidas mediante a substituição de um carbono por um oxigênio atômico, formando um grupo carbonila [34].

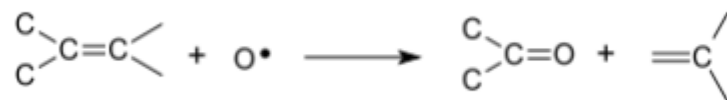


Figura 28 – reação de formação do grupo carbonila. Obtida de ref. [34].

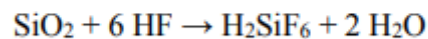
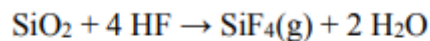
A partir da reação exibida na figura 28, inicia-se uma reação em cadeia onde a primeira reação com o oxigênio inicia uma sequência de quebras das ligações ao redor, o que permite uma série de outras reações que começam a afetar os átomos de carbono já não mais estáveis.

A remoção de metais e materiais orgânicos, etapa 2, é específica para remoção de metais na superfície do Si. A amostra é imersa em uma solução de H_2O (deionizada) com NH_4OH e H_2O_2 na proporção de 4:1:1, respectivamente. A solução é aquecida a uma temperatura de 80°C

e a imersão dura 10 minutos. Após a retirada da solução, a amostra é lavada em água deionizada por 5 minutos [34.36].

A etapa 3, remoção de compostos alcalinos e íons metálicos, consiste de um banho em solução de H₂O (deionizada) com HCl e H₂O₂ na proporção de 4:1:1, respectivamente. A solução é aquecida a 80°C e a imersão dura 10 minutos. Tal como na etapa anterior, a amostra é novamente lavada com água deionizada por 5 minutos.

A remoção do óxido nativo, etapa 4, tem como objetivo eliminar a fina camada de óxido que se forma naturalmente na superfície do Si, inclusive podendo se formar entre as etapas anteriores. A etapa consiste em um banho rápido em solução de H₂O com HF na proporção de 10:1, respectivamente, por poucos segundos, tipicamente de 15 a 30. Para a secagem, a amostra é deixada em temperatura ambiente por alguns segundos. A dissolução do óxido ocorre porque a superfície do Si é passivada com o hidrogênio através da exposição ao HF. As reações envolvidas entre o ácido fluorídrico e o dióxido de silício podem ser verificadas a seguir [34].



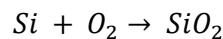
Por fim, a secagem, etapa 5, é feita para se remover resíduos de água presentes na superfície do Si, pois se evaporasse naturalmente permaneceriam resíduos na superfície da amostra. Nesse caso, é usado gás nitrogênio (N₂) para a secagem forçada. Para segurar a amostra é usada uma pinça que também foi previamente seca com N₂.

3.2 Oxidação

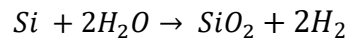
A oxidação tem como objetivo o crescimento de uma camada isolante sobre o substrato que serve para proteger o mesmo, total ou parcialmente, durante processos como dopagem, corrosão e deposição de filmes. Na indústria, o óxido mais comum é o óxido de silício, SiO₂, pois ele é um óxido natural que pode crescer na superfície do substrato mediante oxidação do mesmo. Como já comentado anteriormente, ele também passiva quimicamente a superfície do substrato e forma uma interface livre de defeitos além de ser resistente a altas temperaturas [2]. A formação da camada de óxido é importante para se delimitar áreas sobre as quais se deseja realizar os processos de fabricação, tais como implantação ou deposição de metais. Se não fosse pela proteção da camada de óxido, não seria possível realizar os processos de fabricação de

forma seletiva sobre o wafer e o processo planar de fabricação, tal como conhecemos não seria viável [38].

O crescimento do SiO_2 é realizado através de um processo de oxidação térmica da lâmina de silício. A temperatura dos fornos tipicamente varia entre 900 e 1200 °C, em uma atmosfera que contenha oxigênio puro ou vapor de água. A essa temperatura, o oxigênio chega até a superfície do Si e reage com esse para a formação do SiO_2 através da reação abaixo para o oxigênio puro:



Ou através da seguinte reação para o vapor de água:



A figura 29 exibe um gráfico mostra a espessura da camada de óxido sobre o Si em função do tempo e temperatura, para ambos os casos, vapor de água e oxigênio puro.

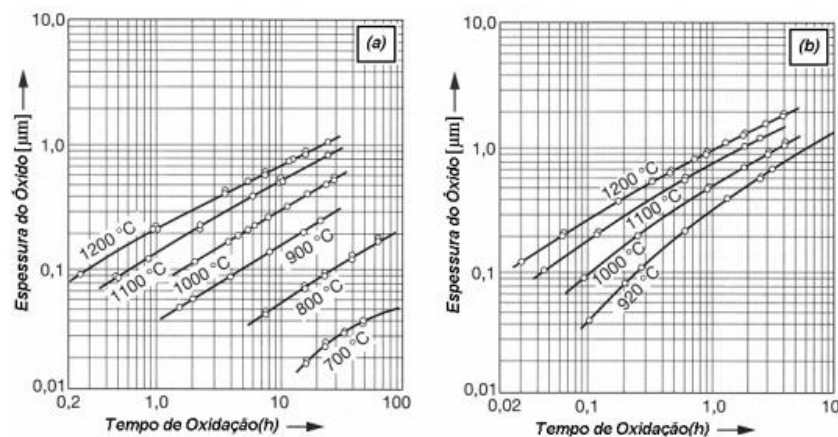


Figura 29 – Crescimento da camada de óxido sobre Si em função da temperatura e do tempo. (a) atmosfera de oxigênio. (b) atmosfera de vapor de água. Obtida de ref. [35].

Para oxidação das amostras do presente trabalho usou-se o forno de oxidação úmida presente na sala limpa do laboratório de microeletrônica da UFRGS, o qual pode ser visto na figura 30. O óxido obtido com o processo possui uma espessura variando entre 280 e 300nm.

Foi escolhida essa espessura pois de acordo com a literatura, é nessa faixa que é observado o maior contraste entre o substrato (SiO_2) e o material formado sobre ele, facilitando

a visualização do material crescido. Nesse processo as lâminas de Si foram submetidas a uma temperatura de aproximadamente 1200 °C por cerca de 5 horas.



Figura 30. Forno para oxidação do Si, presente na sala limpa do laboratório de microeletrônica da UFRGS. Obtida de ref. [37].

3.3 Sputtering

O Sputtering é uma técnica de deposição de filmes através da ejeção de átomos do material que se queira depositar sobre a amostra. A ejeção desses átomos acontece por meio do bombardeamento de partículas energizadas sobre um alvo, feito do mesmo material a ser depositado [39]. Uma forma de medir a taxa de desgaste do alvo é através do parâmetro Y , que representa o rendimento do processo. Uma equação encontrada na literatura para o cálculo de Y é apresentada a seguir:

$$Y = \frac{3}{4\pi^2} \alpha \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \frac{E}{U_s} \quad (23)$$

Sendo E a energia do projétil a atingir o alvo (geralmente um íon) e M_1 e M_2 sendo as massas do íon ejetado e do átomo da superfície do alvo. U_s é a energia de ligação da superfície do alvo enquanto α é um parâmetro adimensional que depende da razão das massas e da energia do íon. A interpretação da equação (23) mostra que um íon “ejetado” sobre a superfície transfere seu momento ao átomo do alvo, explicando o termo $4M_1M_2/(M_1 + M_2)^2$. Para arrancar o átomo do

alvo, o momento transferido precisa romper a barreira da superfície representada pelo parâmetro U_s . Dessa forma, é esperado de fato que haja uma relação inversamente proporcional entre Y e U_s , pois quanto maior a energia de ligação da superfície do alvo, menos átomos são arrancados da superfície [39].

O sputtering das amostras do presente trabalho foi realizado na máquina ATC Orion – 8 UHV, da empresa AJA, presente no laboratório de conformação nanométrica na UFRGS, a qual pode ser visualizada na figura 31. Para o processo, foi utilizado um alvo de tungstênio (W). Como o objetivo era a deposição de filmes de óxido de tungstênio WO_3 , pois essa estequiometria é a amplamente utilizada na literatura [8, 14, 15], foi introduzido gás O_2 na câmara. A espessura final do filme pode ser controlada através do tempo de deposição e também pela potência da máquina durante a execução. A tabela II exhibe os variados parâmetros usados no processo do sputtering.



Figura 31 – Equipamento ATC Orion – 8 UHV da empresa AJA usado para deposição de filmes via sputtering.

Obtida de ref. [40].

No processo, foram feitas no total 7 condições diferentes de deposição, sendo que cada uma dessas condições possui sua própria configuração de parâmetros tais como potência, fluxo de Ar e O_2 e tempos de deposição. Essas diferentes condições podem ser observadas na tabela III, na qual também é possível verificar a quantidade aproximada de átomos de W por centímetro quadrado, presente nas amostras.

Tabela II – Parâmetros de deposição para o processo de sputtering.

Parâmetro	Valor
Alvo	W
Substrato	SiO ₂ /Si
Tempo de deposição	10, 20, 30, 40 ou 100 s
Temperatura	Ambiente
Fonte	DC pulsada
Frequência	5 KHz
Potência da fonte	50 ou 70 W
Pressão	3 mtorr
Fluxo de Ar	20 sccm
Fluxo de O ₂	2 sccm

Essas quantidades de átomos, bem como a estequiometria do filme depositado, foram medidas através da técnica de RBS descrita anteriormente no capítulo 2. Para ser possível medir adequadamente a quantidade de oxigênio, foi necessário fazer deposições de sputtering sobre amostras de carbono, pois se fosse sobre SiO₂ haveria o degrau de picos do Si aparecendo na mesma região do pico de O, o que comprometeria a análise da quantidade desse elemento. Dessa forma, antes de serem depositadas as 7 condições citadas, foi necessário uma série de deposições sobre amostras de C seguidas de medições em RBS até encontrar o conjunto de parâmetros do sputtering que fornecia a estequiometria WO₃.

O motivo da potência ter mudado para 70 W nas deposições posteriores foi porque inicialmente era possível operar o equipamento ATC Orion do sputtering com uma potência mínima de 50 W. Porém, por razões técnicas, em um determinado momento não era mais viável operar com essa potência, sendo possível, a partir de então, apenas operar com uma potência mínima de 70 W.

Tabela III – Parâmetros das diferentes condições do processo de deposição por sputtering. As incertezas experimentais associadas aos dados da coluna 6 são da ordem de $\pm 5\%$.

Condição	Potência (W)	Fluxo de Ar (sccm)	Fluxo de O ₂ (sccm)	Tempo de deposição (s)	Quantidade de W (10^{15} átomos/cm ²)
A	50	20	2	20	3,4
B	50	20	2	40	7,5
C	50	20	2	100	18,6
D	70	20	2	10	2,5
E	70	20	2	20	4,9
F	70	20	2	30	7,5
G	70	20	2	40	9,7

3.4 Processo de sulfurização.

A figura 32 mostra as etapas pelas quais a amostra passou através dos processos de deposição de material descritos nas seções anteriores (oxidação e sputtering). Após o processo de sulfurização da amostra, que será descrito nessa seção, espera-se teoricamente que a camada de WO₃ seja convertida em uma camada de WS₂.

Tendo as amostras prontas após o sputtering, elas são levadas ao forno industrial, presente no Laboratório de Traçagens Isotópicas (LTI) da UFRGS, o qual pode ser conferido na figura 33, para ser realizado o processo de sulfurização. Nesse processo, a amostra de WO₃/SiO₂ é levada até o interior do forno (aproximadamente no centro) por dentro do tubo de quartzo.

O enxofre (S) é depositado em um cadinho que por sua vez é colocado por dentro do tubo de quartzo até cerca de 15 cm da entrada do forno. A região do tubo na qual está o cadinho de S é coberta externamente por uma fita térmica que provê o aquecimento do S.

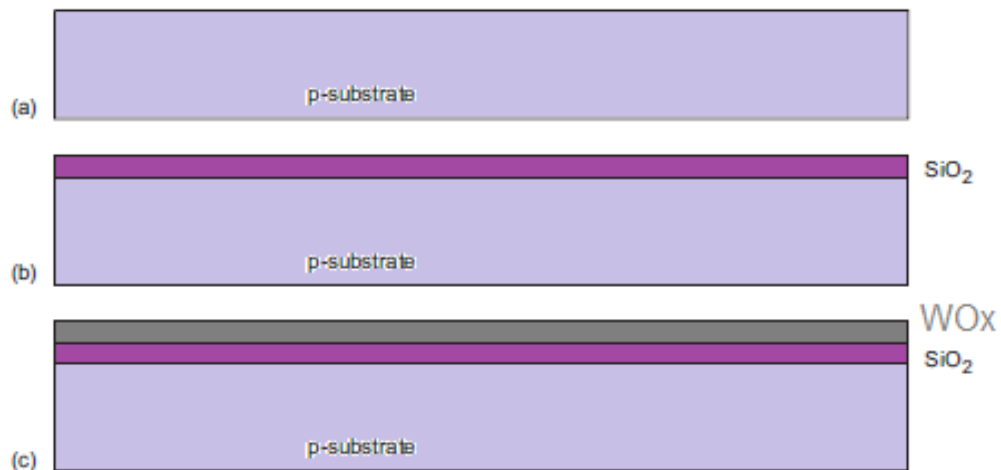


Figura 32 – Amostra após cada uma das etapas preparatórias. Em (a) a amostra de Si pós limpezas RCA. Em (b) a amostra após o processo de oxidação. Finalmente em (c) a amostra oxidada após processo de sputtering.

Na entrada do forno, antes do tubo de quartzo, está presente o medidor de fluxo, pelo qual passará o gás de arraste que poderá ser Ar ou uma mistura de Ar/H₂. A ideia nesse processo de sulfurização é de que enquanto a amostra é aquecida pelo forno, o S que está sendo aquecido pela fita vai evaporando e posteriormente sendo deslocado pelo gás de arraste através do tubo. Quando o S evaporado passa pela região onde se encontra a amostra, a sulfurização ocorre, sendo os átomos de O removidos da superfície do WO₃ e dando lugar aos átomos de S formando assim o material WS₂.

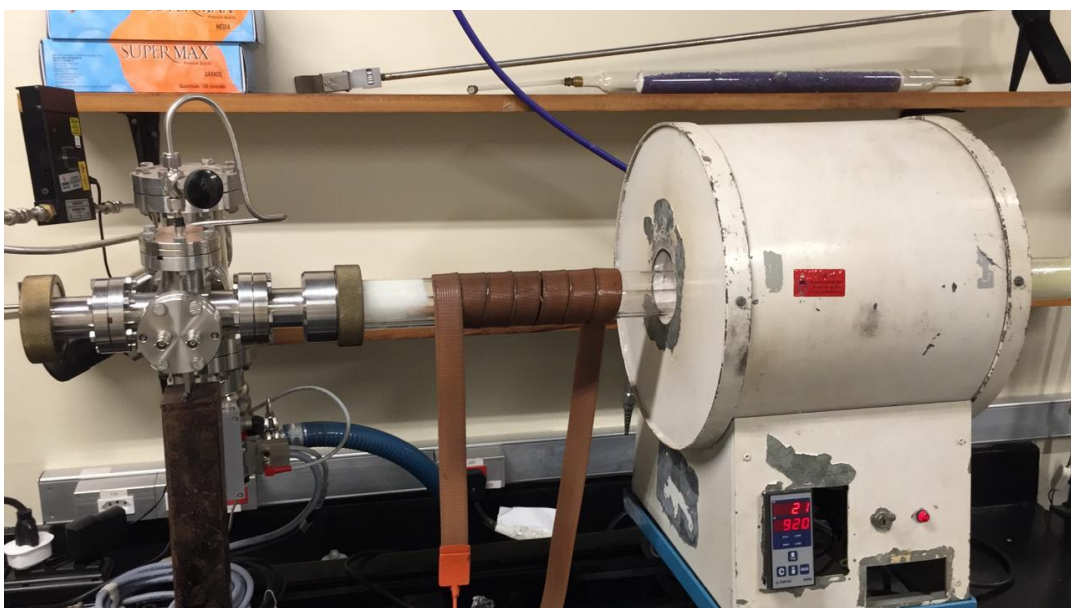


Figura 33 – Forno industrial para realização do processo de sulfurização.

O processo de sulfurização descrito aqui, é muito semelhante ao processo conhecido por CVD na literatura. Entretanto, em um CVD convencional, todos os materiais depositados sobre a amostra estão inicialmente fora dessa, normalmente em um cadinho à parte que fica em outra região do forno submetida a uma temperatura diferente da temperatura da região da amostra. No processo de sulfurização aqui descrito, o WO_3 já está inicialmente depositado sobre a amostra, através do sputtering, sendo o processo no forno feito apenas para convertê-lo para sulfeto. Por essa razão, se resolveu chamar o processo apenas de sulfurização.

Durante esse processo a pressão é mantida em nível atmosférico. Entretanto, antes de ligar os equipamentos, é feito um vácuo no interior do tubo, por cerca de 5 minutos, para em seguida ser iniciado o fluxo do gás de arraste, até que seja estabelecida pressão atmosférica novamente, para somente então ser iniciado o processo.

4. RESULTADOS OBTIDOS

4.1 Momento de entrada do S é crucial para a obtenção de WS₂

Inicialmente o objetivo do trabalho estava centrado na obtenção de triângulos monocamadas para então, após obtido sucesso em alguma configuração de parâmetros, otimizar as variáveis envolvidas, como tempo de crescimento e quantidade dos precursores, de modo a se obter um processo mais eficiente. Para tanto, foi escolhida uma primeira configuração (configuração 1) de parâmetros para o processo de sulfurização, que pode ser conferida na tabela IV, baseada em informações de processo disponíveis em [8, 10, 14].

Nessa configuração 1 foram usadas amostras das condições B e C de sputtering (mostradas na tabela III), sendo que, conforme perfis de temperatura demonstrados na figura 34, a fita térmica que provê o aquecimento do S foi ligada de modo que o instante da sevaporação do S coincidissem com o momento em que o forno chegasse na temperatura escolhida previamente, ou set-point (SP), que nesse caso é de 800 °C.

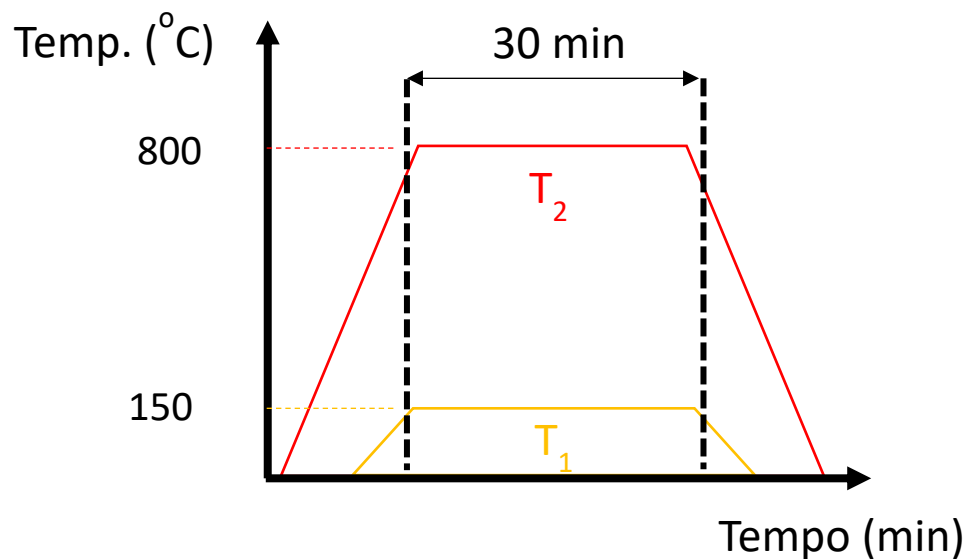


Figura 34 – Perfis de temperatura do forno e da fita térmica para configuração 1 de sulfurização.

Do momento em que é ligado, o forno leva aproximadamente 8 minutos para chegar em seu SP e, após atingido essa temperatura juntamente com a evaporação do S, os equipamentos ficam ligados por 30 minutos, que é o tempo do processo, sendo que durante esse tempo as temperaturas permanecem constantes. Após passado os 30 minutos, o forno e fita são desligados e aguarda-se até que a temperatura interna no tubo esteja suficientemente baixa para poder se retirar a amostra.

Tabela IV – Configuração 1 dos parâmetros do processo de sulfurização.

Parâmetro	Valor
Gás de arraste	Ar
Fluxo de Gás	290 sccm
Temperatura inicial	Ambiente
Temperatura do forno	800 °C
Temperatura da Fita	140 ~ 150 °C
Tempo de crescimento	30 min
Pressão	Atmosférica
Quantidade de S	~ 2,5 g

Tendo sido realizados os crescimentos nas condições citadas, foram obtidas imagens com microscopia óptica das amostras, as quais podem ser visualizadas na figura 35. Podemos ver uma diferença considerável nas formações das amostras que vieram de um tempo de deposição de 100 s do sputtering em comparação às que vieram de um tempo de deposição de 40 s. As primeiras possuíam grandes aglomerados de materiais, em formas arredondadas, e espaçados entre si, sendo que esses espaços normalmente eram preenchidos por formações menores que em alguns casos se aproximavam das formações triangulares. Já nas últimas amostras (tempo de deposição de 40 s), podemos ver que as formações são consideravelmente menores e já não são mais de formato arredondado, mas sim de formas triangulares, sendo que ainda é possível observar alguns aglomerados em coloração azul, que provavelmente são regiões onde houve formação de WS_2 em maior quantidade.

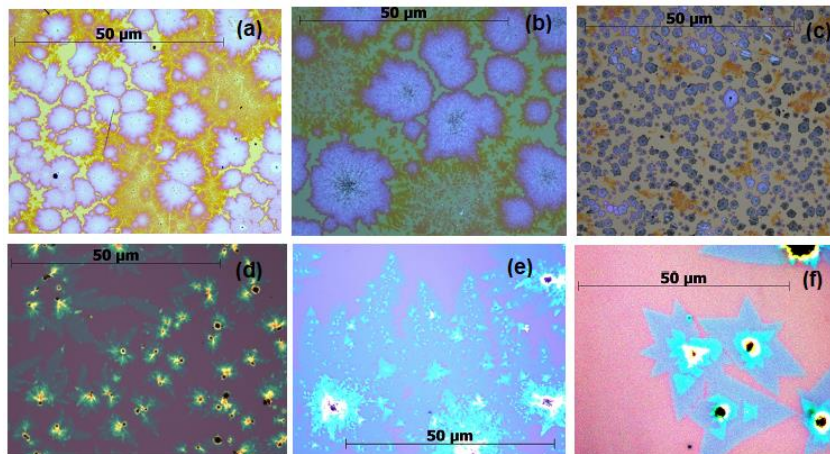


Figura 35 – Imagens de formações de WS_2 , após processo de sulfurização na configuração 1, obtidas com microscopia óptica. Em (a), (b) e (c) amostras da condição C do sputtering. Em (d), (e) e (f), amostras da condição B do sputtering.

Na sequência foram realizadas medidas de RBS sobre as amostras para verificar a quantidade de átomos de W presentes sobre cada uma. Os espectros obtidos com as medições podem ser visualizados na figura 36, na qual é possível observar os picos referentes ao W e ao S, mostrando assim que há a presença desses dois elementos sobre a superfície das amostras de ambas as condições. Para as amostras da condição C, a quantidade de W ficou próxima de $6,3 \times 10^{15}$ átomos/cm². Já para as amostras da condição B, a quantidade de W medida foi de aproximadamente $1,6 \times 10^{14}$ átomos/cm² (ver tabela V).

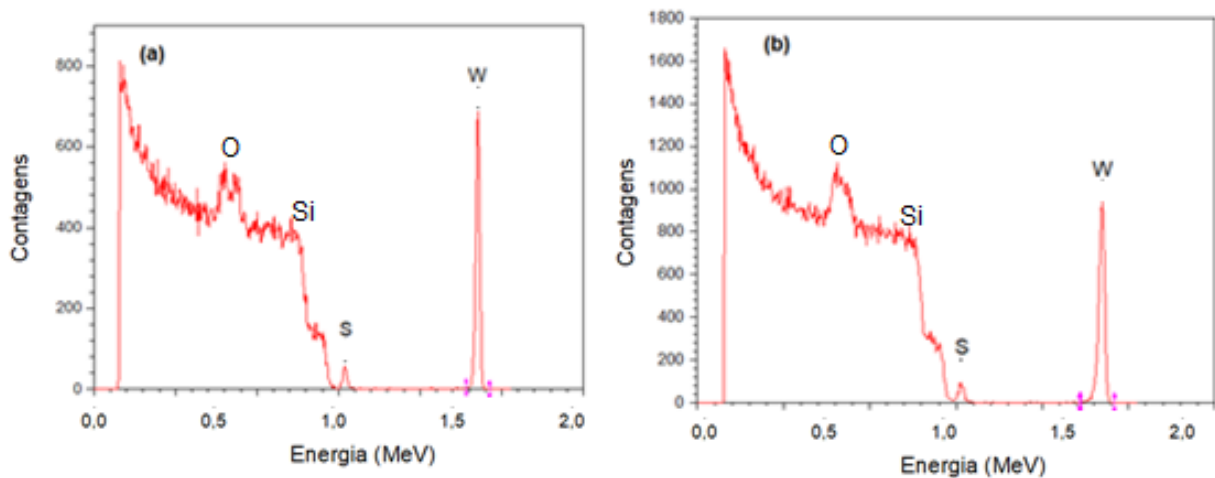


Figura 36 – Espectros de RBS das amostras feitas usando a configuração 1 da sulfurização. Em (a) espectro da amostra da condição C, em (b) espectro da amostra da condição B.

Para confirmar que o W e S encontrados nas amostras estavam de fato ligados na forma de WS₂, foram realizadas medidas de XPS sobre essas amostras. A figura 37 exhibe o espectro específico do sinal de W medido sobre a mesma amostra de 40 s de deposição de sputtering. É possível observar pela figura que o pico do sinal de W se encontra no valor 32,7 eV o qual é coerente com o encontrado na literatura para energia de ligação do WS₂^[41].

Para as amostras da condição C (dados não mostrados), os espectros de XPS formados foram muito semelhantes ao exibido na figura 37, contendo o mesmo sinal de W com posições em energia dos picos do sinal de W semelhantes ao encontrado para amostras da condição B.

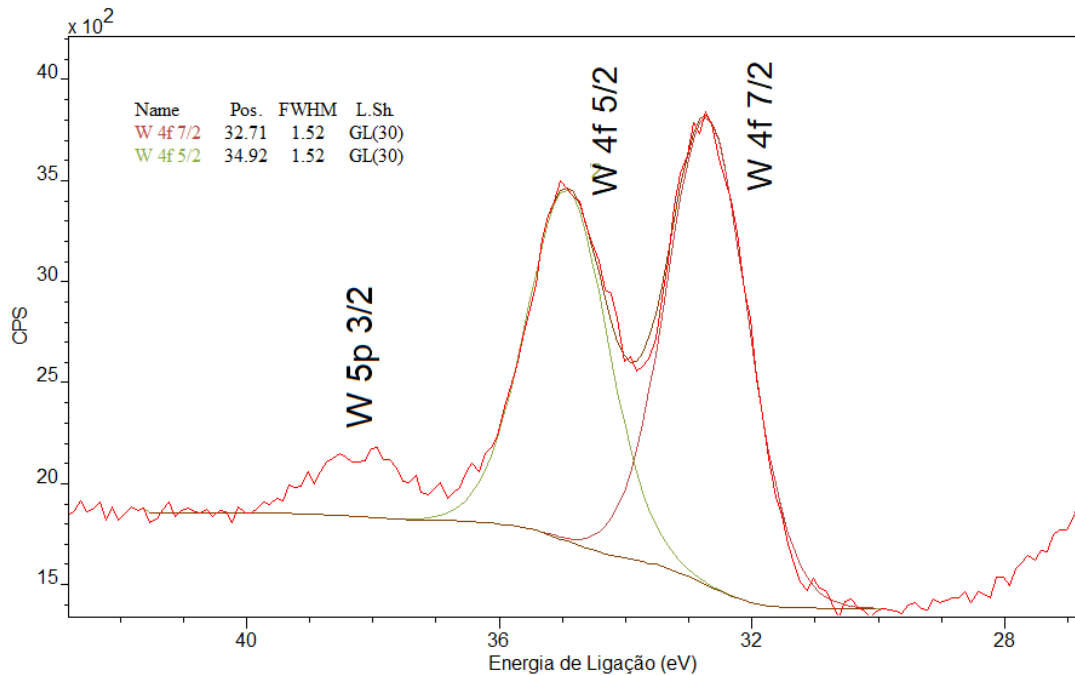


Figura 37 – Região do nível 4f do espectro de XPS da amostra da condição B de sputtering, na configuração 1 de sulfurização. No interior do gráfico são colocadas as características das funções utilizadas para o ajuste de componentes aos dados experimentais.

Conforme mostrado na figura 38 a seguir, medidas de espectroscopia Raman realizadas nessa amostra, revelaram os picos A^1_g no valor de $417,3 \text{ cm}^{-1}$ e E^1_{2g} no valor de $351,1 \text{ cm}^{-1}$, compatível com os resultados mostrados na literatura para o WS_2 cristalino [28].

As medidas feitas sobre as amostras das condições B e C do sputtering, feitas na configuração 1 da sulfurização, mostram a presença de W e S sobre suas superfícies, bem como mostram, através do XPS, que esses elementos estão ligados na forma de WS_2 . Observando a tabela V, percebe-se que as amostras sulfurizadas na configuração 1 apresentaram uma perda considerável de W durante o processo. Comparando com as quantidades originais de W, exibidas na tabela III, verifica-se que as amostras da condição B do sputtering chegam a perder aproximadamente até $6,92 \times 10^{15} \text{ átomos/cm}^2$, ou seja, a maior parte de W que havia sobre a amostra foi removida. Para as amostras da condição C, a quantidade perdida de W chega até $1,8 \times 10^{16} \text{ átomos/cm}^2$, o que representa cerca de 96,8% de perda. Até esse momento, acreditava-se que essa perda era creditada aos átomos de W que não conseguiram reagir com o S, devido a esse não estar presente em quantidade suficiente, e acabavam evaporando.

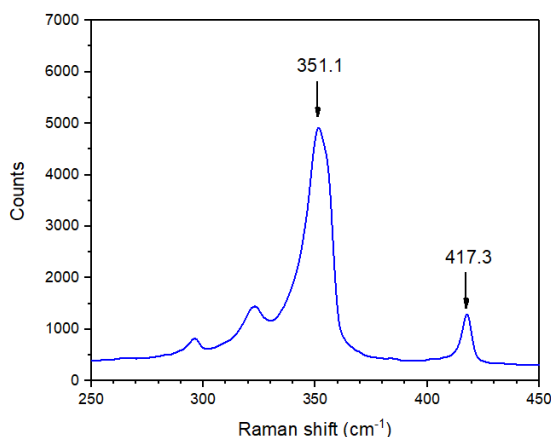


Figura 38 – Espectro Raman para a amostra da condição B do sputtering sulfurizada na configuração 1.

Para verificar a reprodutibilidade do processo utilizado até então, foram feitas novas amostras, nas mesmas condições que as feitas anteriormente, para observar se o resultado obtido seria o mesmo. Inicialmente, foi possível obter algumas amostras que mostraram resultados muito semelhantes aos anteriores, isso é, com formações triangulares, presença de W e S detectada em RBS e sinal de W de XPS com valor energético do pico condizente com WS_2 .

Tabela V – Quantidade de W encontrada nas amostras sulfurizadas na configuração 1. As incertezas experimentais associadas aos dados da coluna 3 são da ordem de $\pm 5\%$.

Condição de sputtering	Sublimação do S em relação ao SP do forno	Quantidade de W (10^{14} átomos/cm ²)
B	Antes	1,8
B	Simultâneo	1,6
B	Depois	0,8
C	Antes	6,3
C	Simultâneo	6,3
C	Depois	5,9

Entretanto, dando continuidade ao processo de sulfurização, começaram a aparecer amostras, feitas nas mesmas condições das mostradas na figura 35, que não apresentavam formação alguma sobre sua superfície, permanecendo visível apenas o substrato de SiO_2 . Ao se realizar medidas de espectroscopia Raman sobre essas manchas, não foi detectado nenhum pico correspondente ao WS_2 , mostrando de fato que essas manchas não eram formações do material cristalino. Ao se realizar XPS e RBS sobre essas amostras tão pouco se detectou a presença de W ou de S sobre elas. Dessa forma, as medições deixaram evidente que não apenas não houve

a formação do WS_2 cristalino, como também o W que havia originalmente na amostra de WO_3 foi removido da superfície.

Diante da dificuldade encontrada em se reproduzir as amostras da configuração 1 da sulfurização, pensou-se que o W evaporava, devido à temperatura do forno, quando não havia S em quantidade suficiente para reagir e formar o WS_2 . Entretanto, a temperatura do forno nesse processo é de no máximo $800\text{ }^\circ\text{C}$ enquanto que o ponto de fusão do WO_3 é de aproximadamente $1470\text{ }^\circ\text{C}$ [42]. Para se verificar se o W se mantinha presente mesmo após ser submetido à alta temperatura do forno, foram feitas algumas amostras, usando o mesmo forno e os mesmos parâmetros da configuração 1 da sulfurização, porém sem a presença do S, de modo que a amostra estaria submetida à temperatura do forno, mas sem a passagem do S junto com o gás de arraste. Nesse processo foram usadas amostras das condições E e G do sputtering, cuja principal diferença em relação às amostras da condição B é a potência, que passou a ser de 70 W devido a motivos técnicos de operação da máquina do sputtering.

Esse processo foi feito diversas vezes, mas com uma temperatura diferente para cada amostra, sendo que isso foi feito tanto para amostras de WO_3 da condição E do sputtering quanto para amostras da condição G. A figura 39 exibe os espectros de RBS para essas últimas amostras, sendo um para as da condição E do sputtering e outro para as da condição G. É possível verificar nos espectros o pico referente ao W, assim como nos espectros obtidos anteriormente, indicando a presença desse elemento sobre a amostra mesmo após essa ter passado pelo processo em alta temperatura, o que era esperado dado o alto ponto de fusão e evaporação do WO_3 .

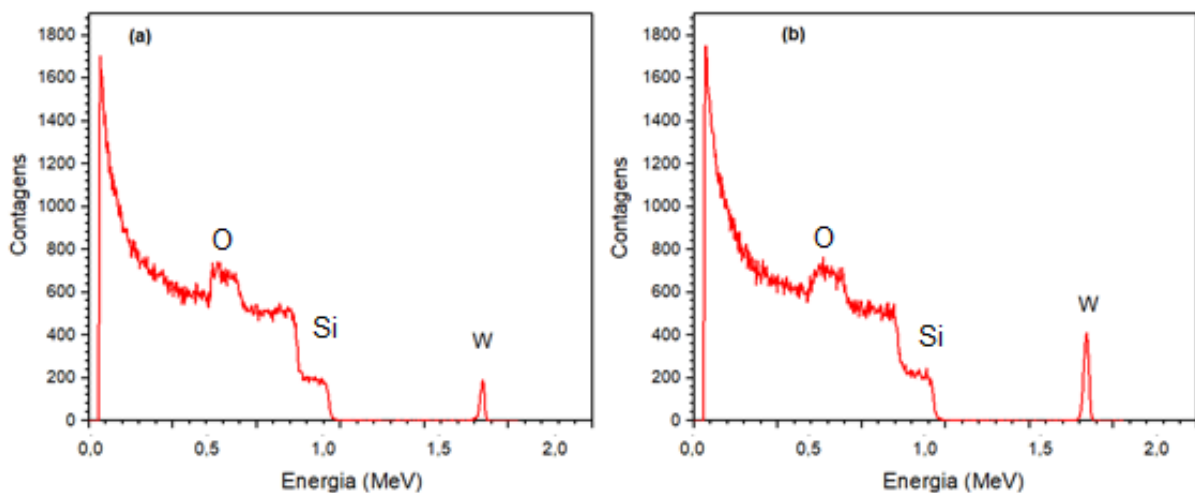


Figura 39 – Espectros de RBS das amostras das condições E (a) e G (b) do sputtering submetidas ao aquecimento do forno sem a presença de S.

A tabela VI exibe as quantidades de W, detectadas por RBS, sobre essas amostras. É possível observar pela tabela que as quantidades de W, após o processo, são praticamente as mesmas, independente da temperatura que tenha sido realizado o processo. Além disso, essas quantidades são praticamente iguais às quantidades encontradas originalmente nas amostras de WO₃ antes de realizada qualquer sulfurização (ver tabela III).

Tabela VI – Quantidades de W encontradas nas amostras feitas para teste de sublimação de W. As incertezas experimentais associadas aos dados das colunas 2 e 4 são da ordem de $\pm 5\%$.

Condição E do sputtering		Condição G do sputtering	
T (°C)	Quantidade de W (10 ¹⁵ atm/cm ²)	T (°C)	Quantidade de W (10 ¹⁶ atm/cm ²)
450	5,1	450	1,8
500	4,6	500	1,1
550	5,1	550	1,1
600	4,9	600	1,1
650	4,5	650	1,1
750	4,5	750	1,0

Tendo percebido então que não era a temperatura o fator que resultava na perda de W nas tentativas falhas de reprodutibilidade, pensou-se que essa perda estava relacionada de alguma forma à quantidade de S disponível sobre a amostra no momento em que ela chegava na temperatura propícia para reação, dado que foi mostrado anteriormente que as amostras cuja sublimação do S acontece antes apresentaram maior formação de WS₂.

A ideia era que caso a quantidade disponível de S na atmosfera do forno fosse insuficiente, a amostra não formava o WS₂ quando chegava na temperatura de reação. Para se verificar essa hipótese, foi testado o efeito que o instante da entrada do S pode causar sobre a formação do material, porém dessa vez os processos seriam arranjados para que o S evaporasse vários minutos antes do SP do forno, fazendo com que houvesse uma atmosfera rica em S sobre a amostra no momento que essa começasse a reagir, conforme pode ser conferido no esquema ilustrativo da figura 40.

Seguindo essa nova ideia, foram feitas no total mais 8 amostras sendo 4 da condição B e 4 da condição A do sputtering. Dentro de uma mesma condição, em cada uma das 4 amostras, foi usado um tempo diferente para o atraso do SP do forno em relação à sublimação do S. Os tempos escolhidos para esse atraso foram de 3, 5, 7 e 10 minutos.

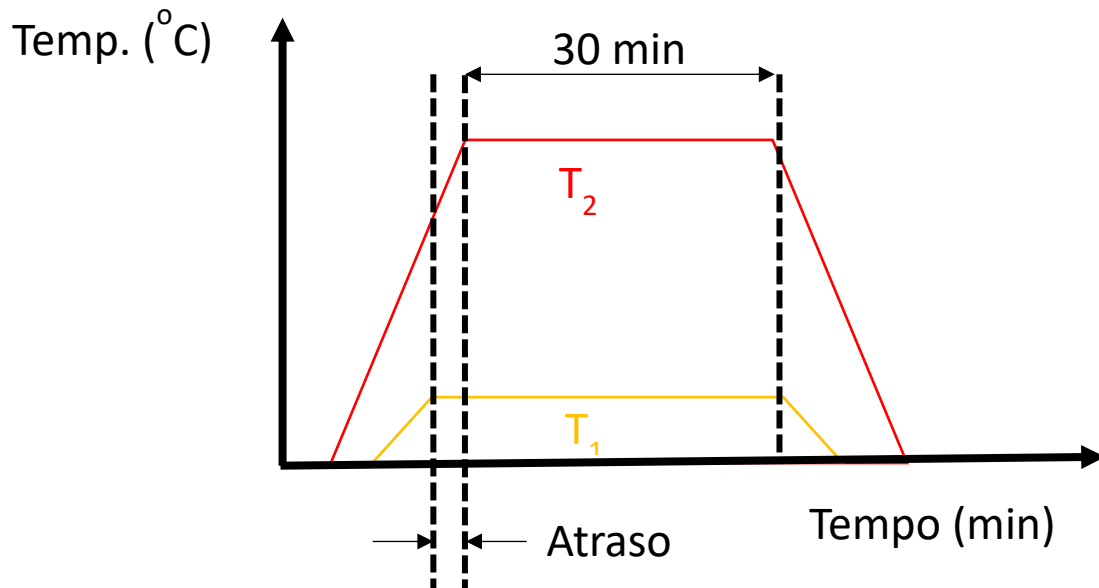


Figura 40 – Perfis de temperatura do forno e da fita térmica para configuração 1 de sulfurização com atraso do S.

Inicialmente foi feita uma amostra da condição B com um atraso de 10 minutos. O resultado, que pode ser visualizado na figura 41, foi uma formação completa de material sobre toda a superfície da amostra praticamente, caracterizando um filme do material formado. Em algumas regiões ao longo desse filme era possível observar algumas falhas em formato circular, uma região em que não houve formação do material (ou em que houve má formação) e na qual é possível ver o substrato de SiO_2 , sendo que algumas possuíam pequenas concentrações de material na região central do círculo.

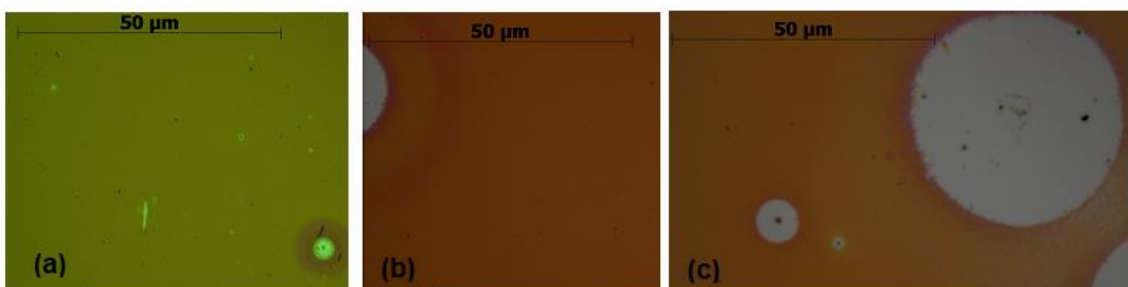


Figura 41 – Formação de filme de WS_2 em amostra da condição B do sputtering, feita na configuração 1 de sulfurização com um atraso de 10 minutos do SP em relação à sublimação do S. Em (a) ampliação de 5x. Em (b) ampliação de 10x. Em (c) falhas circulares em ampliação de 20x.

Na sequência foram feitas mais duas amostras da condição B de sputtering, sendo uma com atraso de 7 minutos e outra com atraso de 5 minutos. Ambas apresentaram também a formação de um filme contínuo ao longo de toda a superfície com algumas poucas falhas circulares em regiões aleatórias do filme. Para finalizar as amostras da condição B com atraso, foi feita mais uma, com atraso de 3 minutos dessa vez, que apresentou não um filme, mas

diversas formações semelhantes às da figura 35, sendo que algumas dessas formações também tinham formatos triangulares. As imagens dessas amostras também podem ser visualizadas na figura 42.

Por fim, foram feitas amostras da condição A do sputtering usando o atraso do SP em relação à sublimação do S. As amostras da condição A feitas com atrasos de 3, 5 e 7 minutos não apresentaram formação de material ao se observar no microscópio e as medidas feitas com RBS e XPS tão pouco revelaram presença de W ou S sobre as amostras. Já a amostra da condição A feita com atraso de 10 minutos apresentou a formação do filme de WS_2 ao longo da amostra, figura 42-e, sendo que dessa vez o filme apresentava uma formação mais tênue nas regiões mais próximas das bordas, onde era possível ver o substrato por debaixo do filme.

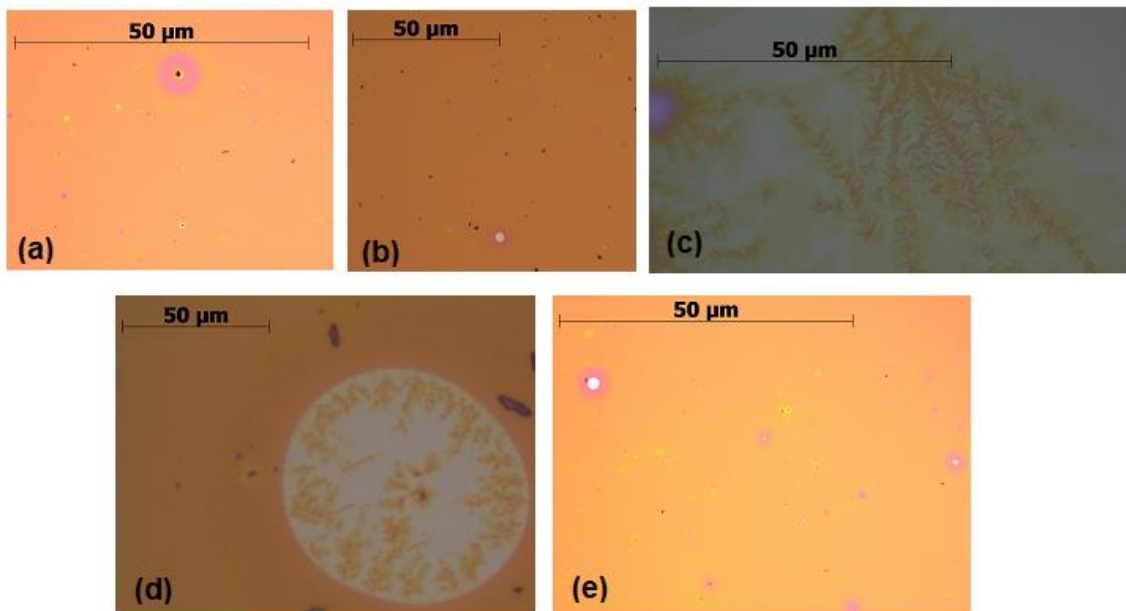


Figura 42 –Filmes de WS_2 para amostras feitas na configuração 1 de sulfurização com atraso do SP do forno. Em (a), (b) e (c), amostras da condição B do sputtering com atrasos de 7, 5 e 3 minutos, respectivamente. Em (d), falha circular no filme da amostra da condição B. Em (e), amostra da condição A com atraso de 10 minutos.

As medidas de RBS para essas amostras feitas com o atraso do SP em relação à sublimação do S, revelam um espectro muito semelhante ao exibido anteriormente na figura 36, contendo os picos de W e S, sendo que as quantidades de W constam na tabela VII.

A figura 43 apresenta o espectro de XPS da amostra da condição B feita com atraso de 3 minutos, no qual é possível observar o pico referente ao W que apresenta a posição em energia de 32,54 eV, sendo compatível com a energia de ligação conhecida para o WS_2 .

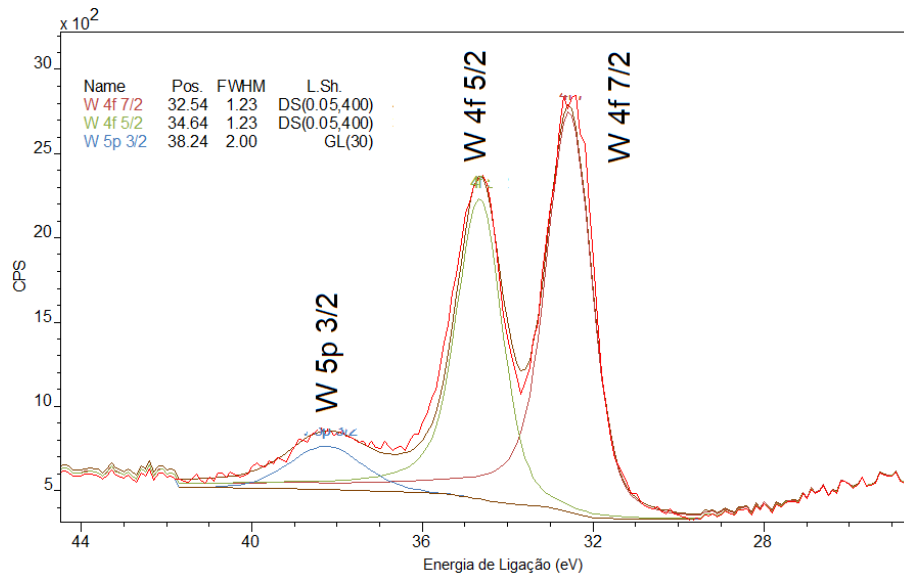


Figura 43 – Região do nível 4f do espectro de XPS da amostra da condição B do sputtering feita na configuração 1 de sulfurização com atraso de 3 minutos. No interior do gráfico são colocadas as características das funções utilizadas para o ajuste de componentes aos dados experimentais.

Também foram realizadas medidas de espectroscopia Raman sobre essas amostras feitas com o atraso do SP, sendo que os espectros das amostras da condição B com atraso de 7 e 3 minutos podem ser visualizados na figura 44, juntamente com os valores dos picos A^1_g e E^1_{2g} cujas posições em energia se aproximam dos valores mostrados anteriormente.

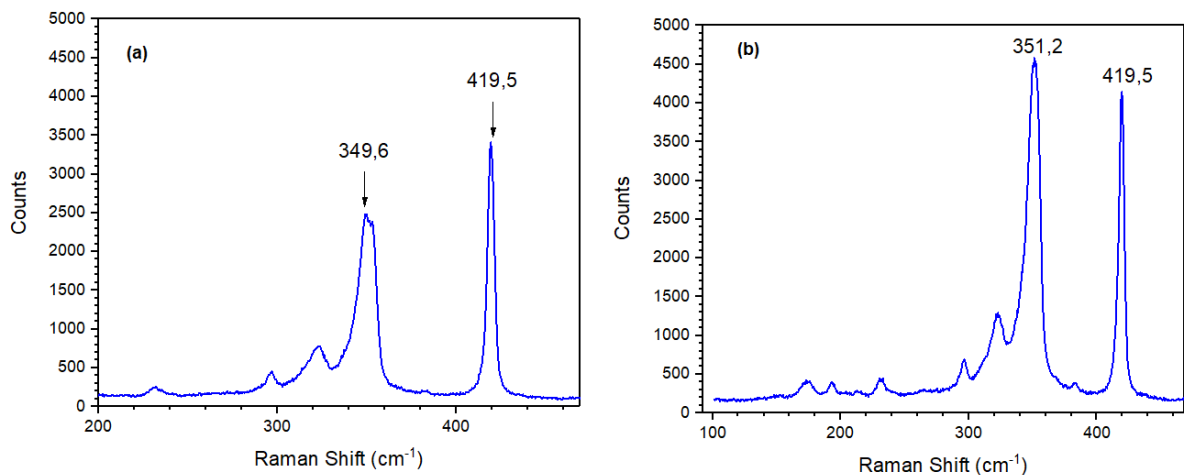


Figura 44 – Espectros Raman para amostras da condição B do sputtering sulfurizadas na configuração 1. Em (a), amostra feita com atraso do SP de 7 minutos. Em (b), amostra feita com atraso de 3 minutos.

Assim, os resultados obtidos com XPS, RBS e Raman mostram que essas formações em forma de filme se tratam de fato de WS_2 na forma cristalina.

Tabela VII – Dados das amostras feitas na configuração 1 de sulfurização, com atraso do SP do forno em relação à sublimação do S. As incertezas experimentais associadas aos dados da coluna 2 são da ordem de $\pm 5\%$.

Condição de sputtering	Quantidade de W (10^{15} átomos/cm ²)	Proporção S/W	Atraso (minutos)
A	3,5	1,8	10
B	6,4	1,7	3
B	7,5	1,7	5
B	7,0	1,8	7
B	6,5	1,8	10

O fato mais notável das amostras feitas com o atraso do S é que as quantidades de W se mantiveram praticamente as mesmas dessa vez. Comparando as quantidades exibidas na tabela III com as mostradas na tabela VII, verifica-se que a perda de W foi de no máximo 15%, evidenciando que no processo com atraso do SP, em relação à sublimação do S, a perda de W é muito menor, sendo que quase todo o WO_3 original é convertido em sulfeto.

A figura 45 exibe um diagrama que evidencia a perda de W das amostras feitas sem atraso. Os pontos pretos correspondem às amostras da condição B do sputtering, enquanto os vermelhos às amostras da condição C. Também é possível ver a quantidade inicial de W que havia nas amostras.

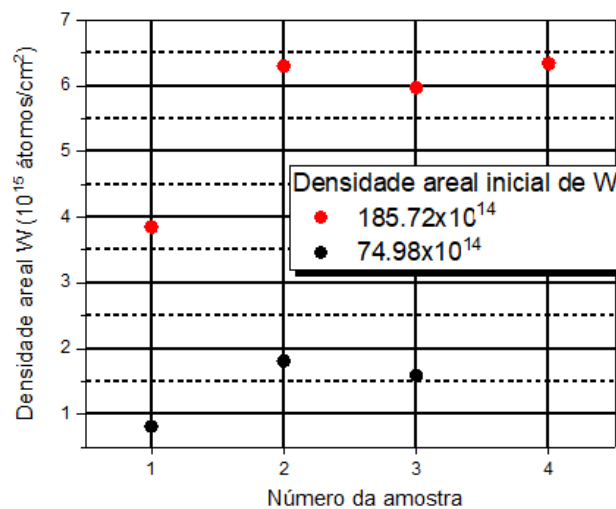


Figura 45 – Gráfico mostrando a perda de W das amostras feitas sem o atraso do SP. Os pontos vermelhos correspondem às amostras da condição C do sputtering enquanto os pontos pretos às amostras da condição B. A legenda na figura exibe as quantidades iniciais de W que haviam nas amostras enquanto que o eixo y exibe a quantidade final de W após a sulfurização.

Já a figura 46 exibe um diagrama das amostras que foram feitas com atraso (representadas pelos pontos vermelhos), cujas quantidades finais de W se aproximam da quantidade inicial (representada pela linha vermelha tracejada). A figura exibe a quantidade de W da amostra em função do tempo de atraso ao qual ela foi submetida.

Assim, fica ilustrado como o processo com atraso do S é mais eficiente, em termos de crescimento de material, em relação a um processo sem o atraso. Dessa forma, com as amostras feitas na configuração 1 de sulfurização, ficou evidenciado o papel que o instante da sublimação do S tem na formação do WS_2 . Quanto antes o S evaporar, em relação ao momento que o forno atinge seu SP, maior será a formação de material obtida.

Além disso, diferente das primeiras amostras feitas na configuração 1 de sulfurização, que não tinham o atraso do SP em relação à sublimação do S, essas amostras feitas com o atraso são reproduzíveis. Praticamente todos os processos feitos usando a configuração 1 com atraso resultaram em formações de WS_2 , e em sua maioria formações próximas de filmes. Para as amostras da condição A do sputtering, que possuem menor quantidade inicial de W, apenas a amostra com atraso de 10 minutos resultou em formação de material.

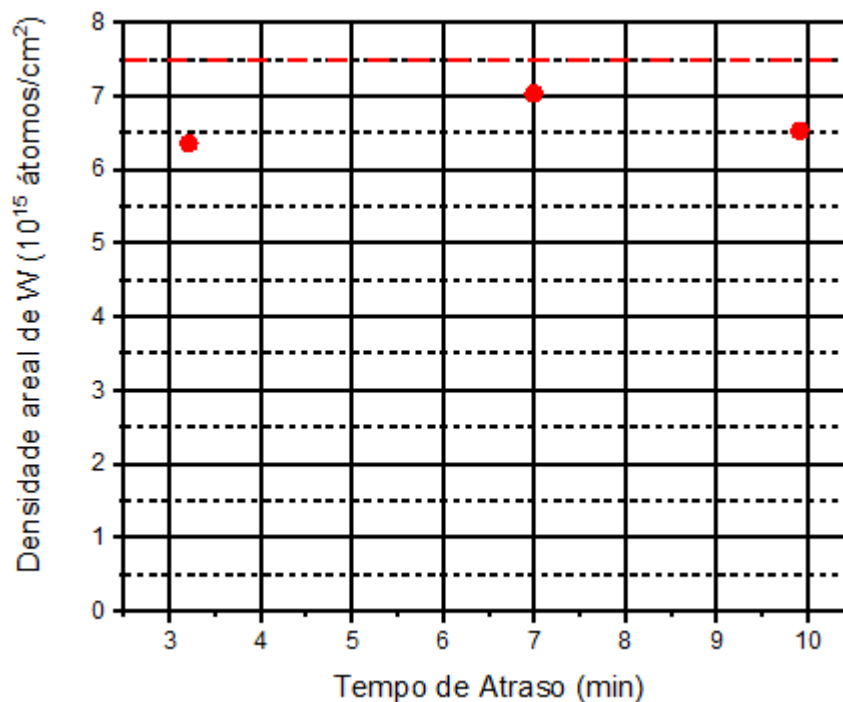


Figura 46 - Gráfico mostrando a perda de W das amostras feitas com o atraso do SP. A linha tracejada vermelha representa a quantidade inicial de W que havia nas amostras. Cada ponto vermelho representa uma amostra feita no processo com atraso do S, sendo que o eixo x indica o tempo do atraso naquela amostra e o eixo y indica a quantidade final de W após o processo.

Esses fatos corroboram a hipótese de que o S precisa estar em quantidade suficiente, na região da amostra, para que a sulfurização ocorra, o que pode explicar o fato do processo feito sem atraso do SP não ser rum processo com boa reprodutibilidade.

4.2 Presença de H₂ no gás de arraste promove um crescimento maior e mais uniforme de WS₂.

Tendo observado os efeitos que o instante de sublimação do S pode causar na formação de WS₂ sobre as amostras, resolveu-se testar os efeitos que o H₂, baseado nas informações disponíveis em [12, 13], pode exercer na reação. Dessa forma, uma nova configuração de sulfurização foi adotada, chamada de configuração 2, cujos parâmetros constam na tabela VIII. Nessa configuração, o gás de arraste, que na configuração 1 era apenas Ar, é substituído por uma mistura de Ar e H₂.

Tabela VIII – Configuração 2 dos parâmetros do processo de sulfurização.

Parâmetro	Valor
Gás de arraste	Ar/H ₂
Fluxo de Gás	400 sccm
Temperatura inicial	Ambiente
Temperatura do forno	800°C
Temperatura da Fita	140 ~ 150 °C
Tempo de crescimento	30min
Pressão	Atmosférica
Quantidade de S	~ 2,5g

De início foram feitas amostras das condições A e B do sputtering sendo que dessa vez, a sublimação do S ocorreu apenas ao mesmo tempo que o forno chega no seu SP. Estando prontas as amostras citadas, observou-se primeiramente que o resultado, visto em microscópio, foi muito diferente dos obtidos na seção anterior, onde as formações eram principalmente aglomerados, ou ilhas, de material espalhados em pontos aleatórios sobre a superfície.

Na configuração 2 de sulfurização, com hidrogênio, o resultado obtido foi a formação de um filme sobre praticamente toda a amostra. Nessa nova formação não é mais possível observar formações triangulares ou aglomerados de material espalhado, mas sim uma formação

contínua e uniforme que cobre todos os cantos das amostras, inclusive as bordas, tal como pode ser visto na figura 47.

Essas formações se assemelham aos filmes encontrados nas amostras da configuração 1 de sulfurização feitas com atraso, exibidas na seção anterior, sugerindo assim que o H_2 promove um efeito semelhante a uma atmosfera rica em S, pois nesse processo, mesmo sem ter havido o atraso para deixar o S evaporando por mais tempo, foi observada uma conversão total do WO_3 em WS_2 sobre toda a amostra.

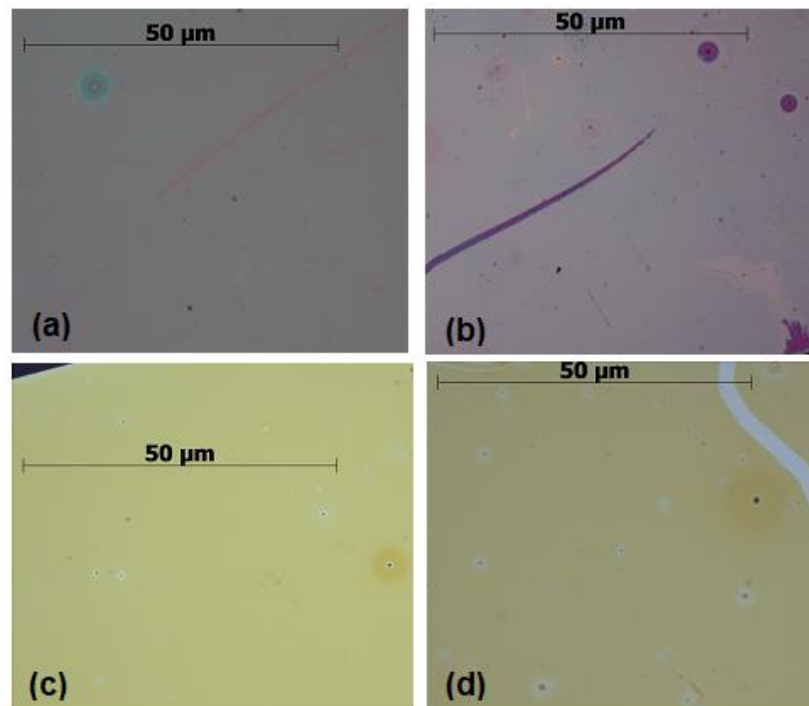


Figura 47 – Formações de filmes de WS_2 em amostras feitas na configuração 2 de sulfurização. Em (a) e (b), amostra da condição B de sputtering. Em (c) e (d) amostras da condição A.

Embora a formação seja de aspecto uniforme, em algumas regiões ao longo do filme é possível encontrar falhas, que podem ser vistas como aberturas ou “buracos” em sua formação. Muitas dessas falhas possuem uma abertura de formato esférico, semelhante às falhas encontradas anteriormente nas figuras 41 e 42. Nas regiões onde existem falhas ou má formação do material é possível ver o contraste entre a cor do SiO_2 , que é roxo (condição B) ou dourado (condição A), e a cor do WS_2 , que é azul (condição B) ou bege (condição A).

A figura a seguir mostra o espectro de XPS para a amostra da condição B do sputtering feita com configuração 2 de sulfurização. Nessa imagem é possível observar o pico referente ao W, que exibe um valor de 33,6 eV, compatível com os valores apresentados para energia de ligação do WS_2 .

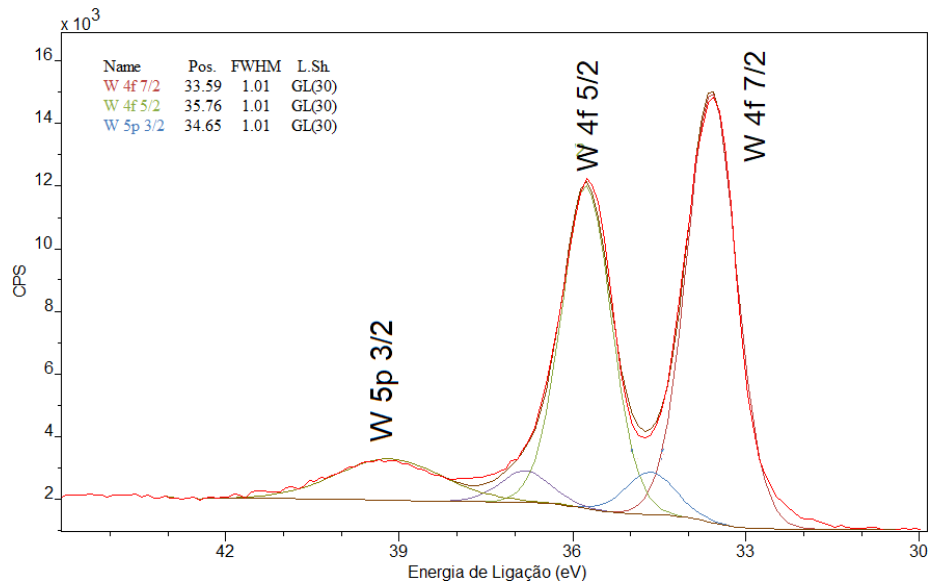


Figura 48 – Região do nível 4f do espectro de XPS da amostra da condição B do sputtering feita na configuração 2 de sulfurização. No interior do gráfico são colocadas as características das funções utilizadas para o ajuste de componentes aos dados experimentais.

A seguir, são mostrados também os espectros de RBS obtidos para essas duas amostras feitas na configuração 2 da sulfurização. Como esperado, a amostra da condição B do sputtering (que possui uma quantidade original maior de W) apresentou um pico de W maior em relação à amostra da condição A, mesmo após o processo de sulfurização.

A quantidade de W, medida por RBS, encontrada nas amostras da condição B do sputtering, após sulfurização na configuração 2, foram de aproximadamente $7,43 \times 10^{15}$ átomos/cm², enquanto que na amostra da condição A foi medida uma quantidade de aproximadamente $3,5 \times 10^{15}$ átomos/cm².

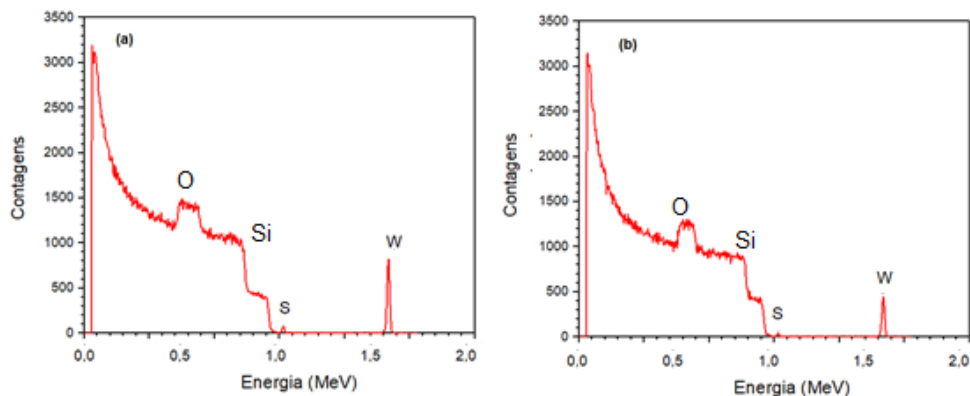


Figura 49 – Espectros de RBS para as amostras feitas na configuração 2 de sulfurização. Em (a) amostra da condição B do sputtering. Em (b) amostra da condição A do sputtering.

Essas quantidades são praticamente as mesmas que essas amostras possuíam no estágio pré-sulfurização (ver tabela III), mostrando que, durante o processo de sulfurização com hidrogênio não se perdeu W, sendo esse convertido em sulfeto praticamente em sua totalidade.

A tabela IX compila as informações obtidas, através das medições, para essas duas amostras feitas na configuração 2 de sulfurização.

Tabela IX – Dados medidos para amostras da condição A e B, feitas na configuração 2 de sulfurização. As incertezas experimentais associadas aos dados da coluna 2 são da ordem de $\pm 5\%$.

Condição de sputtering	Quantidade de W (10^{15} atm/cm ²)	Energia de ligação do W 4f 7/2 (eV)	Proporção S/W	Nº de monocamadas estimado
A	3,5	32,9	2,2	3
B	7,5	33,5	1,9	6

A tabela IX mostra também a proporção de S para W, medida também em RBS, que em ambos os casos se aproxima de 2 para 1, conforme esperado para o WS₂. É possível ver também na tabela uma estimativa do número de monocamadas de WS₂ formadas sobre a amostra.

Para se fazer essa estimativa, é necessário considerarmos um modelo com duas aproximações. A primeira é que o material está uniformemente distribuído, em todas as direções, ao longo do filme. Essa suposição é adotada para amostras cujos resultados de formação se assemelham aos exibidos anteriormente na figura 47, pois uma vez que as amostras possuem um filme uniforme em toda a sua superfície (visto em microscópio), é razoável supor que a quantidade de átomos por centímetro quadrado, medida com RBS, seja aproximadamente uniforme ao longo do filme.

A segunda aproximação é a de que os tamanhos dos átomos de O e de S são desprezíveis frente ao tamanho do átomo de W. Essa suposição leva à consequência de que o espaço, onde há massa, na rede cristalina de WS₂, ou no filme amorfo de WO₃, é ocupado praticamente por W, sendo que o espaço ocupado pelos demais átomos é muito menor, sendo praticamente desprezível. Essa aproximação pode ser assumida como válida quando verificamos que a densidade do WO₃, que é de 7,2g/cm³, é muito próxima da do WS₂, que é de 7,5 g/cm³ [43, 44].

Como a densidade é a medida da massa por volume, o fato delas possuírem valores muito próximos, somado ao fato de que ambos os materiais, WO₃ e WS₂, possuem um único átomo de W cada em sua estequiometria, indica que a maior parte do espaço, preenchido por massa, nesses materiais se dá de fato pelo W. O mesmo se repete como a massa molar dos

materiais. Para o WS_2 , a massa molar é de 248 g/mol, enquanto que para o WO_3 , a massa molar é de 231,8 g/mol [43, 44]. Dessa forma, como uma aproximação, os cálculos para estimativa do número de camadas, e espessura do material, podem ser feitos, para o caso do WS_2 e WO_3 , baseando-se apenas na quantidade de W, que nesse caso é medida com RBS.

Feitas as suposições da distribuição uniforme do material e do espaço ocupado por W, é necessário também conhecer a estrutura geométrica do cristal de WS_2 , e como é a distribuição dos átomos na monocamada, a qual é exibida na figura 2 e na figura 50 a seguir. A estrutura cristalina de uma monocamada de TMD é composta por um átomo metálico ligado a outros dois átomos calcogênios. Os átomos ficam dispostos em uma estrutura hexagonal sendo que os átomos metálicos se encontram em uma camada intermediária entre duas camadas de átomos calcogênios.

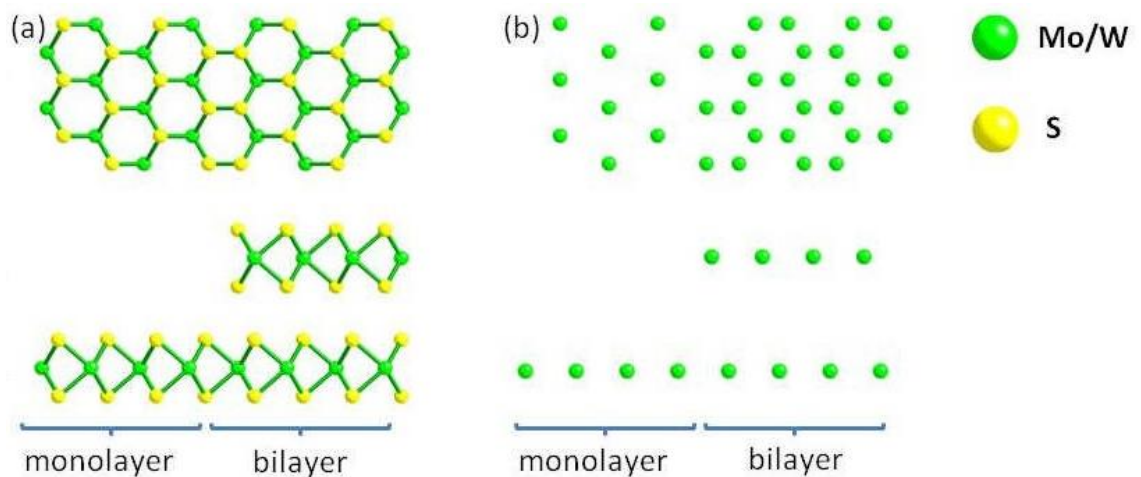


Figura 50 – Estrutura cristalina da monocamada dos TMDs. Em (a), rede completa contendo átomos metálicos (W ou MoS_2) e S. Em (b), rede contendo apenas os átomos metálicos (W ou MoS_2). Obtida de ref. [45].

Considerando então o átomo metálico como o W e o calcogênio como o S, se removêssemos os átomos de S da rede do WS_2 ficaríamos apenas com os átomos de W, conforme exibido na figura 50-b, também dispostos de uma forma hexagonal. Observando atentamente, verifica-se que a célula unitária do W, na rede do WS_2 , é formada por um hexágono, como na figura 51, contendo um átomo de W em cada vértice e mais um no centro, obtendo assim a célula unitária do W dentro do cristal de WS_2 .

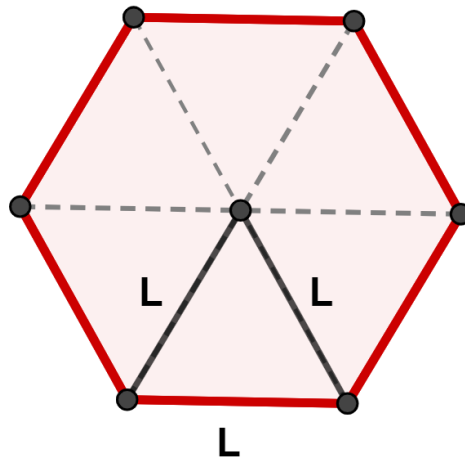


Figura 51 – Estrutura geométrica da célula unitária do W na rede cristalina do WS_2 . A estrutura é na forma hexagonal, sendo um átomo de W em cada vértice e um no centro. L é o parâmetro de rede.

Na célula unitária, L é conhecido como parâmetro de rede, que no caso da célula de W, presente em WS_2 , possui um valor de 0,315 nm [46]. Considerando o hexágono da célula unitária como regular, ele é composto por seis triângulos equiláteros cuja área é dada por:

$$A = \frac{L^2\sqrt{3}}{4} \quad (24)$$

Considerando que os átomos de W dos vértices também fazem parte de outros dois hexágonos vizinhos, e que o átomo central de W está dividido entre os seis triângulos, podemos considerar que um único triângulo desse hexágono possui dois sextos (vértices), mais um sexto (central) de W, o que dá um total de meio átomo de W por triângulo. Se considerarmos então a área de 4 triângulos do hexágono, teremos, baseado na equação (24) e no parâmetro de rede L já conhecido, uma área de 0,17 nm² com um total de dois átomos de W. Dessa forma podemos, por proporcionalidade, verificar qual seria a quantidade de W presente em 1 cm² (mesma unidade das medidas de RBS), ficando da seguinte forma:

$$\frac{0,17nm^2}{1cm^2} = \frac{2}{W} \quad (25)$$

$$W = 1,16 \times 10^{15} \frac{\text{átomos}}{cm^2}$$

Essa é então a quantidade estimada de átomos de W, por centímetro quadrado, em uma monocamada de WS₂. Para sabermos qual a altura (ou espessura) correspondente a essa ou qualquer outra quantidade de W, nesse material, procede-se da seguinte forma.

Inicialmente, levamos em consideração a densidade μ , dada em g/cm³, e a massa molar M, dada em g/mol, do material em questão. Sabendo que a molécula do material possui x átomos, e que um mol possui $6,02 \times 10^{23}$ átomos, temos que:

$$\frac{M}{\mu} = \frac{x \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{N} \quad (26)$$

No caso da equação (26), tanto M quanto μ correspondem apenas à massa em gramas, sem levar em consideração o fator por mol ou por centímetro cúbico. Dessa forma, N é dado em número de átomos e corresponde de fato ao número de átomos total presentes em μ gramas, que é equivalente a um centímetro cúbico do material.

Assim, como um centímetro cúbico do material em questão corresponde a N átomos totais, podemos dizer que um centímetro de espessura do material corresponde a N átomos totais por centímetro quadrado, da seguinte forma:

$$1 \text{ cm}^3 \text{ Material} \equiv N \text{ átomos} \quad (27)$$

$$1 \text{ cm Material} \equiv N \frac{\text{átomos}}{\text{cm}^2} \quad (28)$$

Considerando ainda as aproximações feitas anteriormente, levaremos em consideração apenas os átomos de W presentes no material, que tanto para WS₂ quanto para WO₃, estão presentes em uma quantidade $(1/x) \cdot N$, sendo x igual a três ou quatro (quantidades de átomos presentes no WS₂ e no WO₃ respectivamente). Dessa forma podemos deixar a equação (28) apenas em função do número de átomos de W do material:

$$1 \text{ cm Material} = 10^{-2} \text{ m Material} \equiv \frac{1}{x} \cdot N \frac{\text{átomos de w}}{\text{cm}^2} \quad (29)$$

Ou ainda:

$$10^{-9} \text{ m Material} = 1 \text{ nm Material} \equiv \frac{1}{x} \cdot N \cdot 10^{-7} \frac{\text{átomos de w}}{\text{cm}^2} \quad (29)$$

Substituindo a equação (26) em (29), ficamos com:

$$1 \text{ nm Material} \equiv \frac{\mu \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{M} \cdot 10^{-7} \frac{\text{átomos de } w}{\text{cm}^2} \quad (30)$$

Que é nossa expressão final para calcular a quantidade de átomos de W por centímetro quadrado em uma dimensão de 1 nm do material em questão. Levando em consideração a aproximação da distribuição uniforme do material, essa dimensão também vale para altura. Dessa forma, a equação (30) nos dá a quantidade de átomos de W, por centímetro quadrado, em uma altura de 1 nanômetro.

Com a equação (30), é possível calcularmos a quantidade de W, por centímetro quadrado, em um nanômetro de WO_3 ou de WS_2 . Para o primeiro, cuja massa molar é de $M = 231,84 \text{ g/mol}$ e a densidade é de $\mu = 7,16 \text{ g/cm}^3$, calculamos que:

$$1 \text{ nm } \text{WO}_3 \equiv 1,86 \cdot 10^{15} \frac{\text{átomos de } w}{\text{cm}^2}$$

Para o WS_2 , cuja massa molar é de $M = 247,98 \text{ g/mol}$ e a densidade é de $\mu = 7,5 \text{ g/cm}^3$, chegamos em:

$$1 \text{ nm } \text{WS}_2 \equiv 1,82 \cdot 10^{15} \frac{\text{átomos de } w}{\text{cm}^2}$$

Sabendo, pela equação (25) que uma monocamada de WS_2 possui aproximadamente $1,16 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$, podemos comparar com o resultado obtido acima para WS_2 da seguinte forma:

$$\frac{1 \text{ nm } \text{WS}_2}{h} = \frac{1,82 \cdot 10^{15} \left[\frac{\text{W}}{\text{cm}^2} \right]}{1,16 \cdot 10^{15} \left[\frac{\text{W}}{\text{cm}^2} \right]} \quad (31)$$

Onde h é a altura da monocamada de WS_2 , que possui então um valor de:

$$h = 0,64 \text{ nm}$$

Esse valor encontrado para h é compatível com a altura da monocamada de WS_2 encontrada na literatura, que se aproxima de 0,7 nm [47], confirmando assim a validade do modelo e aproximações usados para a estimativa.

Na sequência, foram feitas, com a configuração 2 da sulfurização, amostras das condições D, E, F e G do sputtering, a fim de se verificar se o resultado obtido seria semelhante em amostras que vieram de um sputtering de 70 W de potência. Para essas amostras, o S sublimou simultaneamente com o instante em que o forno chegou no seu SP. As imagens, tiradas em microscópio, dessas amostras podem ser verificadas na figura 52, na qual é possível perceber uma formação muito semelhante às primeiras amostras feitas na configuração 2, ou seja, um filme uniforme de WS_2 em toda a superfície da amostra.

Também foram realizadas medidas de RBS e XPS sobre essas amostras, sendo que as primeiras (dados não mostrados) exibiram espectros com pico de S e W muito semelhantes aos mostrados anteriormente na figura 49.

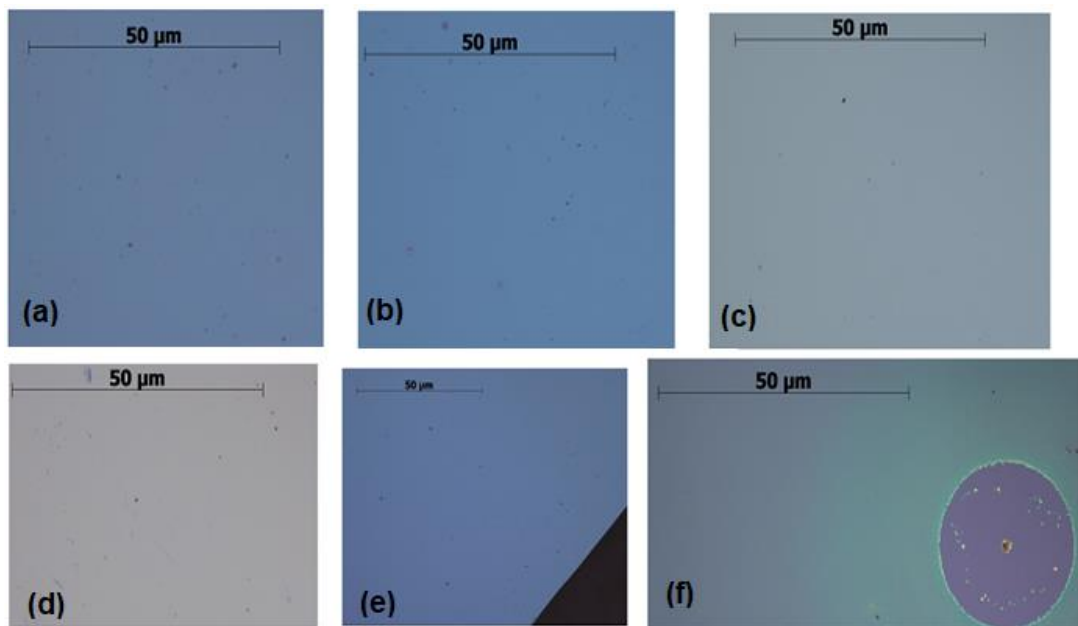


Figura 52 – Filmes de WS_2 crescido usando a configuração 2 da sulfurização. Amostra da condição D do sputtering em (a) e em (e), da condição E em (b), condição F em (c), condição G em (d) e por fim em (f) uma falha com formato circular na amostra da condição D.

As medidas de XPS, das amostras das condições D e G, mostradas a seguir na figura 53, revelaram picos de W com posições em energia de 32,61 e 33,16 eV, respectivamente. As demais amostras (espectro não mostrado) também revelaram os picos de W com energias de ligação próximas das mostradas.

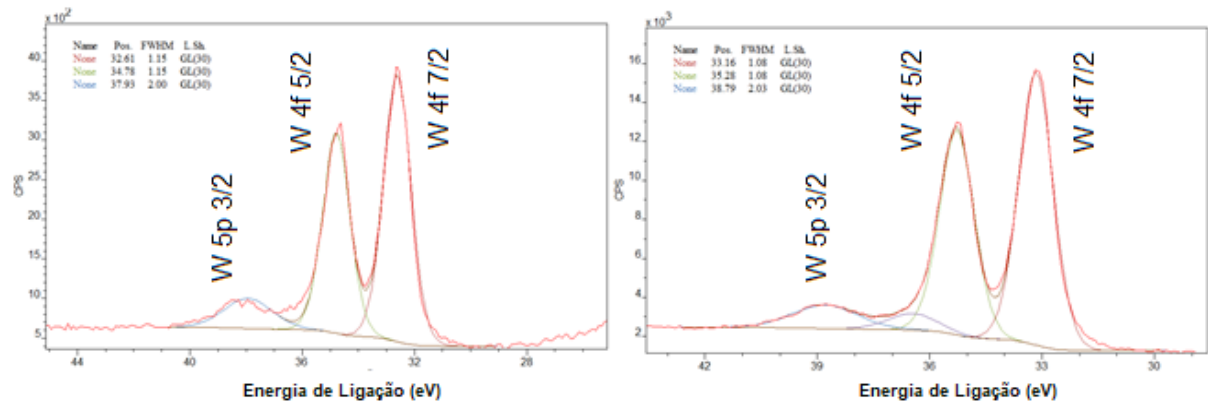


Figura 53 – Região do nível 4f do espectro de XPS das amostras sulfurizadas na configuração 2. No interior do gráfico são colocadas as características das funções utilizadas para o ajuste de componentes aos dados experimentais.

Os dados medidos para as amostras das condições D até H do sputtering, na configuração 2 de sulfurização, podem ser vistos compilados na tabela X, mostrada a seguir.

Tabela X – Dados medidos para amostras da condição D até H, feitas na configuração 2 de sulfurização. As incertezas experimentais associadas aos dados da coluna 2 são da ordem de $\pm 5\%$.

Condição de sputtering	Quantidade de W (10^{15} átomos/cm ²)	Energia de ligação do W 4f 7/2 (eV)	Proporção S/W	Nº de monocamadas estimado	Tempo de deposição no sputtering (s)
D	2,5	32,6	2,9	2	10
E	4,9	33,2	1,9	4	20
F	7,6	33,2	2,8	6	30
G	9,7	33,2	2,1	8	40

As quantidades de monocamadas na tabela X, foram estimadas com o modelo apresentado anteriormente. Observando a quantidade de monocamadas dessas mesmas amostras, verifica-se que a da condição G possui o dobro da amostra da condição E e o quádruplo da amostra da condição D, estabelecendo assim uma relação linear. Essa relação mostra que a quantidade de camadas de WS₂ que crescerá na amostra, pode ser controlada pelo tempo de deposição no processo de sputtering, que também está relacionado de forma linear, conforme pode ser constatado ao se observar a tabela X.

Também foram feitas medidas Raman sobre as amostras feitas na configuração 2 de sulfurização, cujos espectros podem ser conferidos a seguir na figura 54.

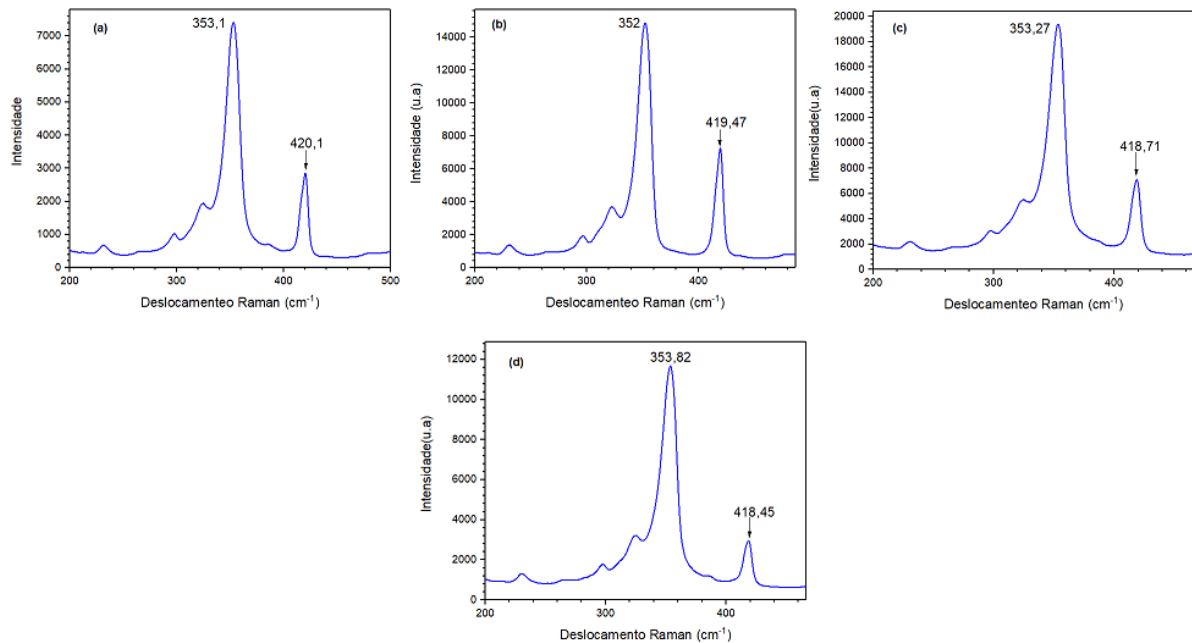


Figura 54 – Espectros Raman para amostra sulfurizadas na configuração 2. Em (a), (b), (c) e (d) amostras das condições G, F, E e D do sputtering, respectivamente.

Dessa forma, com as amostras feitas na configuração 2 de sulfurização, ficou evidenciado o papel que H_2 tem na formação do WS_2 . Diferente da configuração 1, na qual o gás de arraste era apenas Ar, as amostras feitas com H_2 no gás de arraste promovem uma conversão em massa de todo o WO_3 em WS_2 , o que pode ser constatado comparando quantidades de W presentes nas tabelas III e X. Além de manter a quantidade de W praticamente igual, efeito semelhante ao observado nas amostras feitas com o atraso do SP na seção anterior, a formação do material é caracterizada como um filme homogêneo, apesar de algumas falhas ao longo da superfície, mostrando que a formação do material, nesse caso, é muito mais uniforme do que as obtidas com a configuração 1 de sulfurização.

A figura 55 a seguir mostra a relação da quantidade de W presente nas amostras antes da sulfurização com a quantidade observada após o processo. Caso as quantidades fossem idênticas, o esperado era que o gráfico fosse uma reta. Observando a figura vemos que a maioria dos pontos pretos (que representam as amostras feitas na configuração 2 de sulfurização) se encaixa na reta ou próximo a ela, ilustrando dessa forma como esse processo promove uma conversão quase que total do óxido em sulfeto.

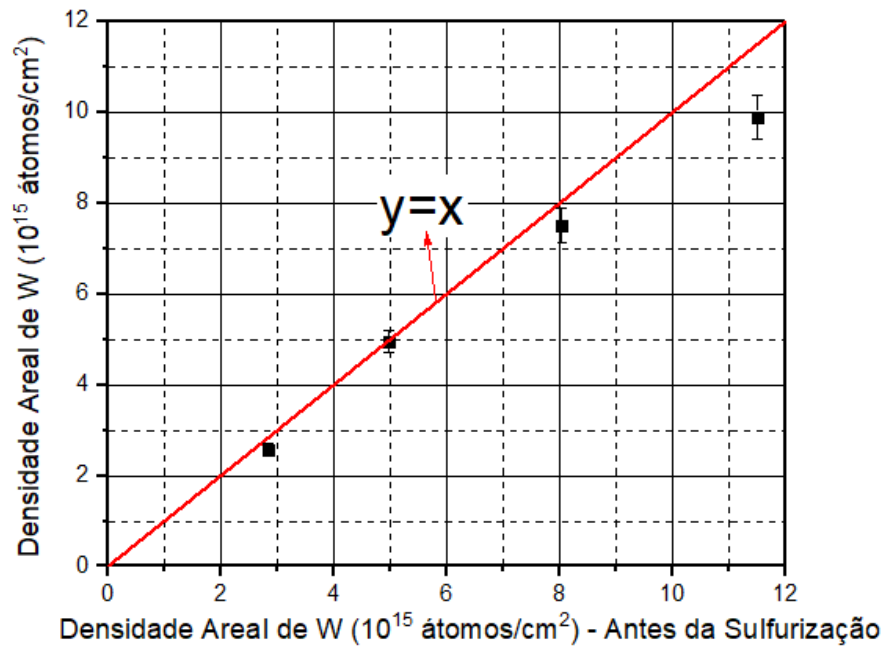


Figura 55 – Relação entre a quantidade de W nas amostras sulfurizadas com a configuração 2 antes e depois do processo.

Além disso, esse processo é totalmente reprodutível, apresentando sempre os mesmos resultados, diferente do processo feito com a configuração 1 de sulfurização, que em algumas ocasiões gerava amostras com formações de WS_2 , mas em outras apresentava amostras sem formação alguma e muitas vezes com perda de W.

4.3 Variação nos parâmetros do processo permite o crescimento de WS_2 em menor tempo e temperatura

Tendo observado, no processo de sulfurização com a configuração 2, o efeito que a introdução de H_2 no gás de arraste promove no crescimento de WS_2 , decidiu-se tentar otimizar alguns parâmetros dessa configuração de modo a se obter resultados semelhantes, mas com melhores condições de processo, como por exemplo menor temperatura e menor tempo de processo.

Inicialmente, baseado nas informações disponíveis em [12], optou-se por reduzir o tempo do processo de sulfurização, conforme perfis de temperatura mostrado na figura 56, e ver qual efeito isso teria na formação do material. Dessa forma, definimos a configuração 3 de sulfurização, cujos parâmetros podem ser vistos na tabela XI.

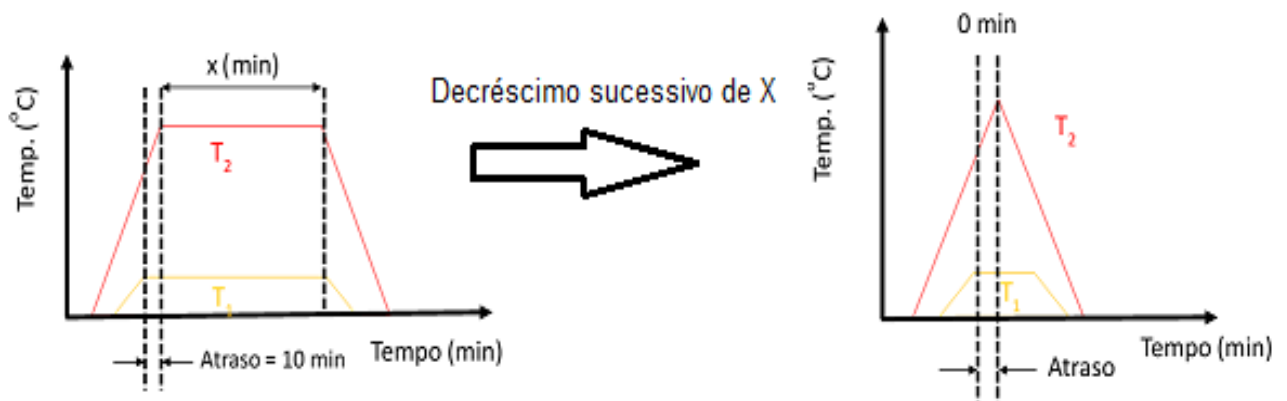


Figura 56 – Perfis de temperatura para configuração 3 de sulfurização, com atraso do S, mostrando o decréscimo sucessivo que será feito no tempo do processo.

Conforme pode ser visto na tabela, o tempo do processo pode ser de 10, 5, 3, 2, 1 ou 0 minutos, sendo que para cada tempo foi feita uma amostra. No caso do tempo de 0 minuto, quando o forno chegou no SP (800 °C), ele foi desligado e o processo encerrado. Assim, o tempo de 0 minuto significa apenas que a amostra não fica exposta à temperatura de SP por nenhum instante, sendo retirada no momento que essa condição é atingida.

Tabela XI – Configuração 3 dos parâmetros do processo de sulfurização.

Parâmetro	Valor
Gás de arraste	Ar/H ₂
Fluxo de Gás	400 sccm
Temperatura inicial	Ambiente
Temperatura do forno	800 °C
Temperatura da Fita	140 ~ 150 °C
Tempo de crescimento	10, 5, 3, 2, 1 ou 0 min
Pressão	Atmosférica
Quantidade de S	~ 2,5 g

A figura 57 a seguir mostra as imagens de microscopia obtidas para as 6 amostras feitas com essa configuração e esses tempos, sendo que essas amostras são todas da condição G do sputtering. Além disso, baseado nos resultados obtidos na seção 4.2, o processo foi feito de modo que o S sublimou 10 minutos antes do forno chegar no SP.

Observando a figura 57, pode-se ver que todas as amostras apresentaram um filme uniforme sobre toda a superfície como resultado. Além disso, diferente das amostras

sulfurizadas na configuração 2, essas amostras feitas em tempos menores apresentaram uma quantidade de falhas muito menor, sendo tais falhas quase inexistentes nessas amostras.

Assim verifica-se que, quando expostas por menos tempo à alta temperatura do forno, o resultado obtido é mais uniforme, sugerindo que o tempo de 30 minutos utilizado anteriormente pode ser um tempo excessivo e gerar danos no material já formado no interior do forno, devido à exposição à alta temperatura por um tempo prolongado.

Os espectros de RBS dessas amostras (dados não mostrados) se assemelham aos obtidos, na figura 49, para as amostras sulfurizadas na configuração 2, sendo que as quantidades de W presente nas superfícies podem ser verificadas na tabela XII.

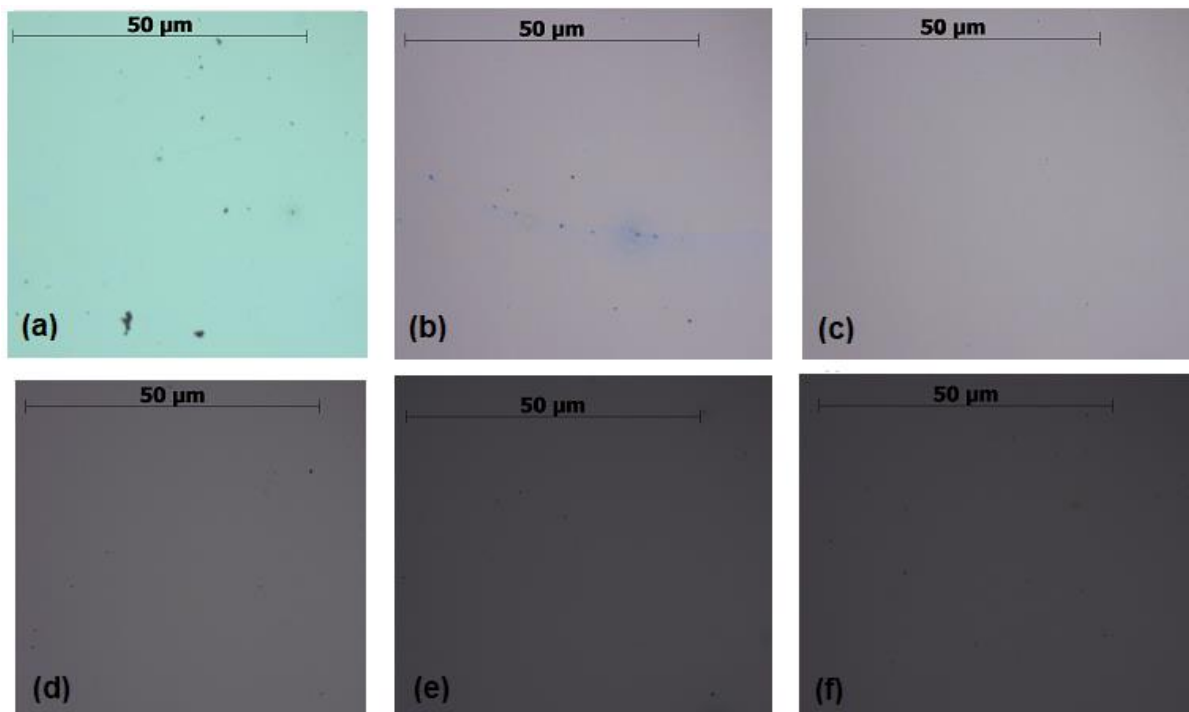


Figura 57 – amostras da condição G do sputtering feitas na configuração 3 de sulfurização. Em (a), (b), (c), (d), (e) e (f) amostras do processo de 10, 5, 3, 2, 1 e 0 minutos respectivamente.

A figura 58 a seguir exibe os espectros de XPS encontrados nas amostras feitas nos tempos de 10 e 0 minutos. As demais amostras também apresentaram um espectro muito semelhante, para o sinal do W 4f, sendo que os valores das energias de ligação dos picos constam na tabela XII.

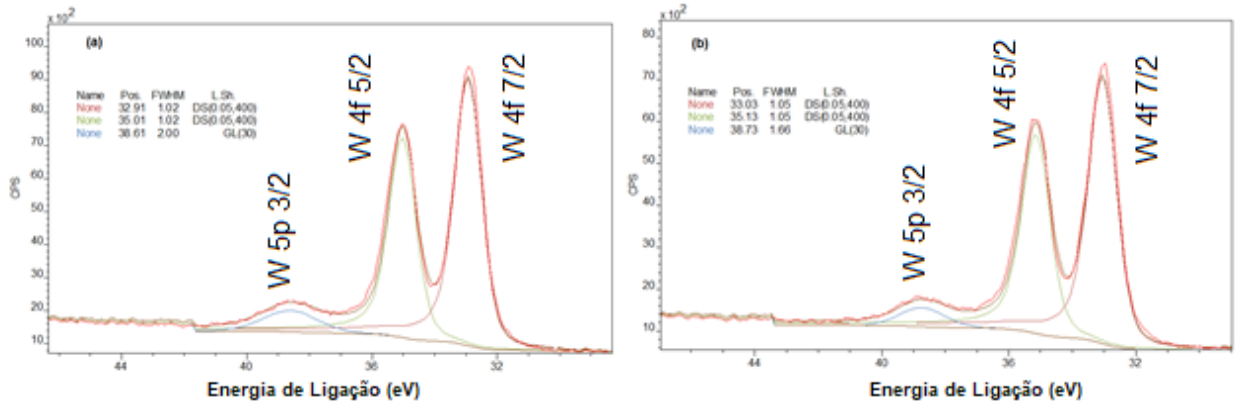


Figura 58 – Região do nível 4f do espectro de XPS das amostras sulfurizadas na configuração 3. Em (a) e (b) amostras com tempo de atraso de 10 e 0 minutos, respectivamente. No interior do gráfico são colocadas as características das funções utilizadas para o ajuste de componentes aos dados experimentais.

Também foram feitas medidas Raman sobre as amostras feitas na configuração 3 de sulfurização. O espectro da amostra com tempo de processo de 0 minuto pode ser conferido a seguir na figura 59.

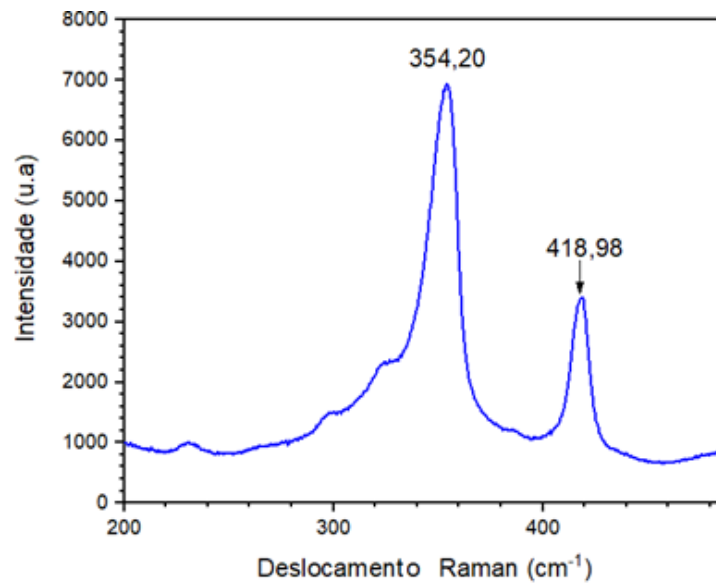


Figura 59 – Espectro Raman para amostra sulfurizadas na configuração 3 com tempo de processo de 0 minutos.

Tendo verificado que foi possível promover o crescimento de WS_2 em forma de filme em um tempo de processo de 0 minuto, foi razoável supor que o WS_2 se formava em uma temperatura menor que $800\text{ }^\circ\text{C}$, pelo menos na presença de H_2 , já que quando o forno chegava nessa temperatura ele era imediatamente desligado, sugerindo que o material já havia se formado antes desse instante.

Tabela XII – Dados medidos para amostras feitas na configuração 3 de sulfurização. As incertezas experimentais associadas aos dados da coluna 3 são da ordem de $\pm 5\%$.

Condição de sputtering	Tempo de processo (min)	Quantidade de W (10^{15} átomos/cm ²)	Energia de ligação do W (eV)	Proporção S/W
G	0	9,8	33,0	1,4
G	1	9,7	33,0	1,4
G	2	11,0	33,0	2,0
G	3	9,1	32,9	1,3
G	5	9,3	32,9	2,8
G	10	9,7	32,9	2,1

Dessa forma, optou-se por continuar a otimização do processo pela temperatura, mantendo o tempo do processo em 0 minutos, reduzindo-a até encontrar a temperatura na qual não é mais possível promover o crescimento de WS₂, dessa forma obteríamos a menor temperatura possível para formação do material na presença de H₂.

Assim, foi definida a configuração 4 da sulfurização, cujos dados podem ser vistos na tabela XIII. Nessa configuração verifica-se que o tempo de processo é de 0 minuto, ou seja, quando o forno atinge seu SP ele é imediatamente desligado encerrando todo o processo. A temperatura nesse processo é variável, sendo que para a primeira amostra feita nessa configuração foi escolhida uma temperatura de aproximadamente 750 °C e para as amostras seguintes as temperaturas escolhidas foram de 700, 600, 550 e 450 °C.

Tabela XIII – Configuração 4 dos parâmetros do processo de sulfurização.

Parâmetro	Valor
Gás de arraste	Ar/H ₂
Fluxo de Gás	400 sccm
Temperatura inicial	Ambiente
Temperatura do forno	750, 700, 600, 550 e 450 °C
Temperatura da Fita	140 ~ 150 °C
Tempo de crescimento	0 min
Pressão	Atmosférica
Quantidade de S	~ 2,5 g

A figura 60 a seguir mostra os resultados obtidos para as 5 amostras feitas com a configuração 4 e as diferentes temperaturas, sendo que essas amostras são todas da condição G do sputtering. Além disso, seguindo os resultados anteriores, foi mantido o atraso do S em 10 minutos.

Pela figura, observa-se que todas as amostras novamente apresentaram um filme uniforme sobre toda a superfície. Também não foram verificadas falhas circulares ou má formações do material sobre essas amostras, corroborando novamente o fato de que a exposição a uma temperatura muito alta por tempo prolongado pode danificar o filme formado.

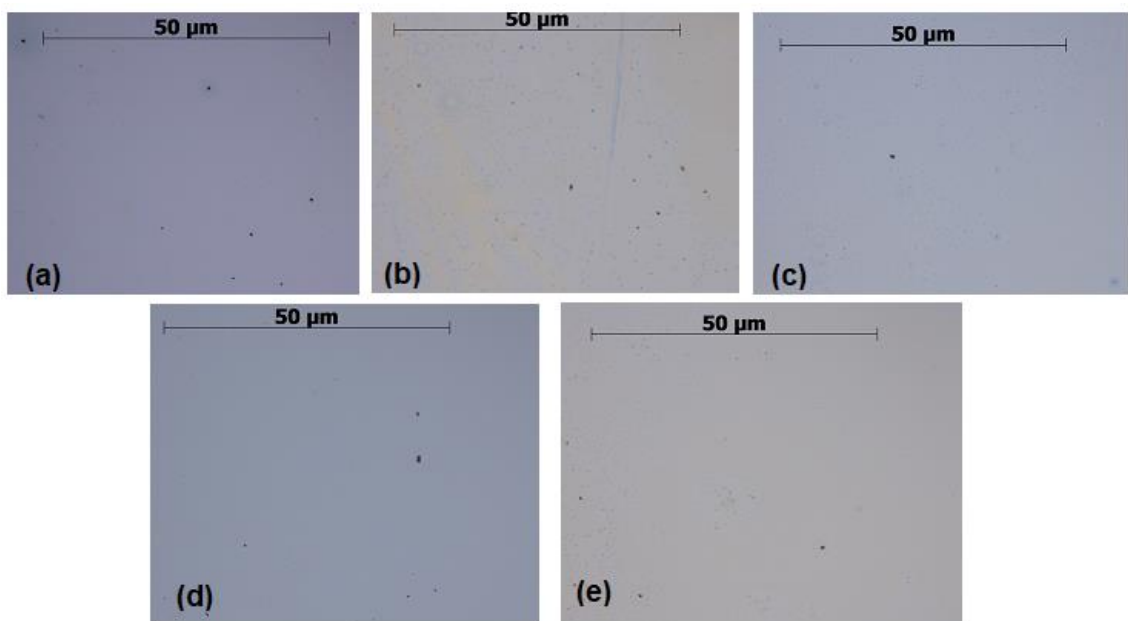


Figura 60 – amostras da condição G do sputtering feitas na configuração 4 de sulfurização. Em (a), (b), (c), (d) e (e) amostras feitas nas temperaturas de 750, 700, 600, 550 e 450°C respectivamente.

Aparentemente, analisando a figura 60, parece ter havido formação do material em todas as amostras. Para verificar tal fato, foram analisados os espectros de XPS das amostras, sendo que para as feitas na temperatura de 750 e 600 °C, o espectro de XPS revelou os picos de W nos valores de 33,1 e 32,9 eV respectivamente, conforme pode ser visto na figura 61 a seguir. Para as amostras feitas a 750 e 700 °C as medidas de RBS retornaram quantidades de W de $9,2 \times 10^{15}$ e $9,1 \times 10^{15}$ átomos/cm² respectivamente.

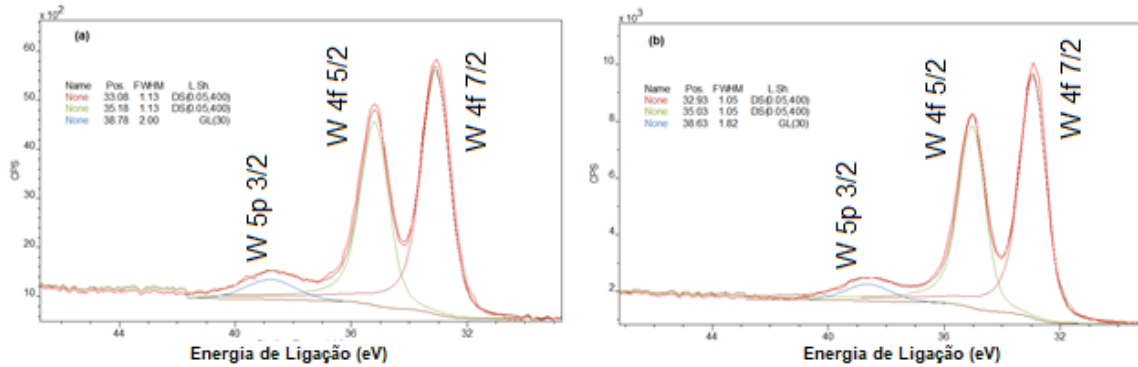


Figura 61 – Região do nível 4f do espectro de XPS das amostras sulfurizadas na configuração 4. Em (a) e (b) amostras com temperatura de 750 e 600°C respectivamente. No interior do gráfico são colocadas as características das funções utilizadas para o ajuste de componentes aos dados experimentais.

Analisando o espectro da amostra feita na temperatura de 550 °C porém, é verificado que além do par de picos relacionados ao W, no valor de 33,1 eV, que caracteriza o material WS_2 , aparece um terceiro pico no valor de 36,1 eV caracterizando o material WO_3 , conforme pode ser visto na figura 62. Assim, para a amostra feita na temperatura de 550°C, além da presença de WS_2 , também é encontrado o WO_3 , sugerindo que nessa temperatura o óxido ainda não foi completamente convertido em sulfeto, mas apenas de forma parcial, estando presente então na forma de um composto intermediário que podemos chamar de oxi-sulfeto, representado por $W_xO_yS_z$.

No ajuste realizado para esse espectro da amostra feita a 550°C, aparecem os referentes ao $W_xO_yS_z$ sendo um o $W_xO_yS_z$ 7/2, cujo valor é de 34,77eV, e o $W_xO_yS_z$ 5/2 no valor de 36,87 eV.

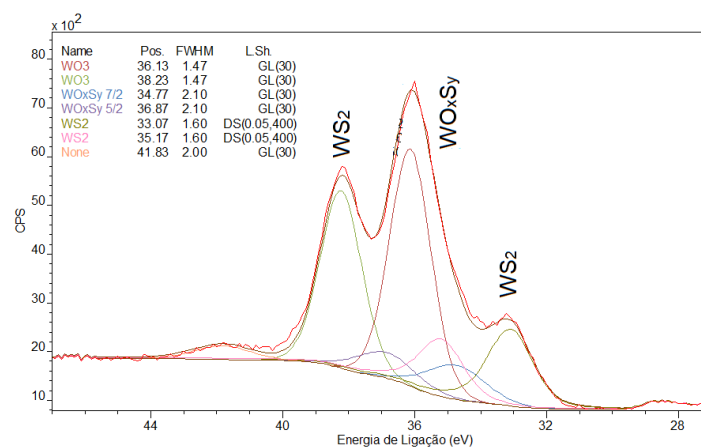


Figura 62 – Região do nível 4f do espectro de XPS da amostra sulfurizada na configuração 4, na temperatura de 550°C. No interior do gráfico são colocadas as características das funções utilizadas para o ajuste de componentes aos dados experimentais.

Por fim, foi analisado o espectro da amostra sulfurizada na configuração 4 com temperatura de 450°C. Nesse espectro aparecem apenas dois picos novamente para o W, conforme figura 63, porém a energia de ligação do pico dessa vez foi de 36,18 eV e o outro de 38,28 eV, um valor compatível com o WO_3 , sendo que não foi observado nenhum pico referente ao WS_2 , descartando assim a presença desse composto sobre essa última amostra.

Esse fato corrobora o resultado encontrado para a amostra feita em 550°C, na qual foi detectada presença do oxi-sulfeto. Em temperaturas até aproximadamente 450°C, observamos apenas o óxido ainda não convertido, em temperaturas entre 500 e 600°C se começa a detectar a presença do sulfeto junto ao óxido, mostrando que nessa faixa de temperatura começa a sulfurização de fato, na presença de H_2 . A partir de 600 °C aproximadamente encontramos praticamente todo o óxido convertido em sulfeto.

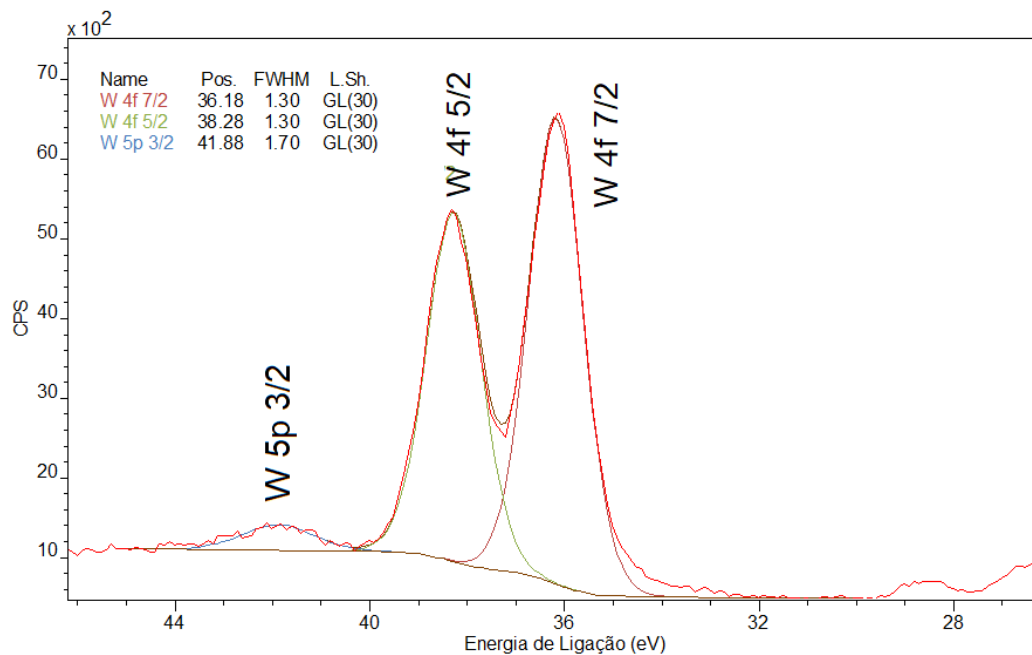


Figura 63 – Região do nível 4f do espectro de XPS da amostra sulfurizada na configuração 4, na temperatura de 450°C. No interior do gráfico são colocadas as características das funções utilizadas para o ajuste de componentes aos dados experimentais.

A figura 64 mostra ainda os espectros Raman sobre as amostras feitas na configuração 4 de sulfurização para as diferentes temperaturas.

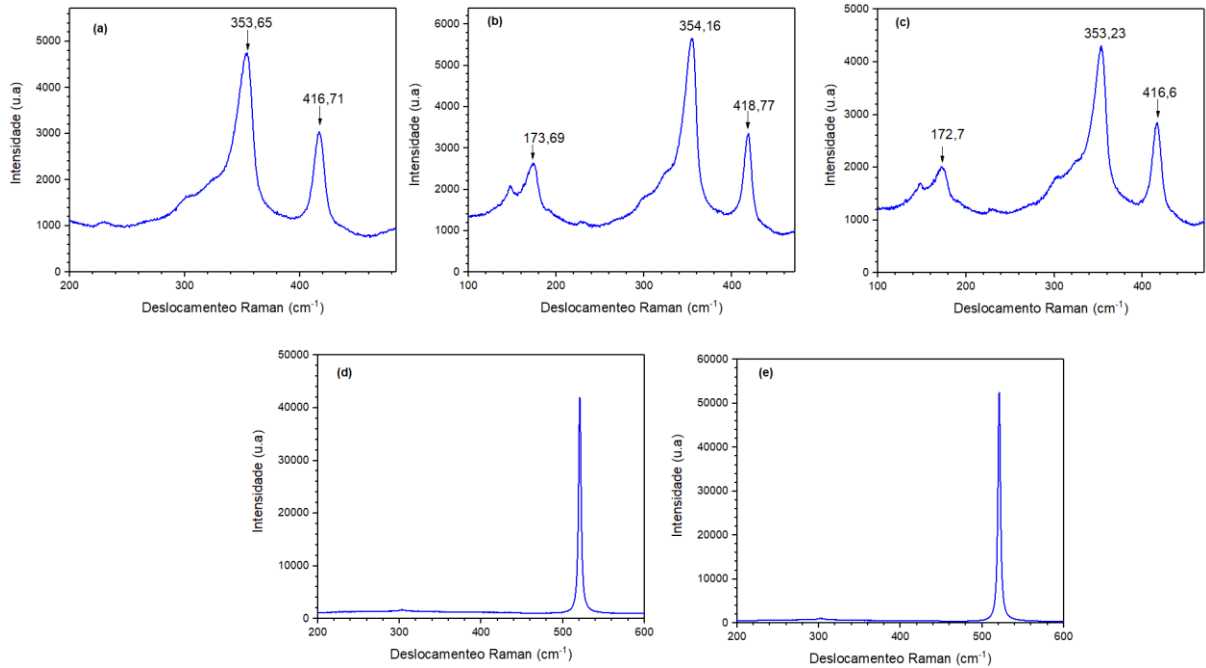


Figura 64 – Espectros Raman para amostras da condição G, sulfurizadas na configuração 4. Em (a), (b) e (c), amostras feitas nas temperaturas de 750, 550 e 450 °C.

Conforme pode ser visto nos espectros Raman, as amostras feitas nas temperaturas de 550 e 450°C não apresentaram os picos referentes ao WS_2 cristalino, corroborando o fato de que na amostra de 550 °C houve apenas a formação do oxi-sulfeto ($W_xO_yS_z$) intermediário e na amostra de 450 °C há apenas a presença do WO_3 ainda não convertido, uma vez que nessas duas é observado apenas o pico referente ao Si. A tabela XIV a seguir compila os dados para as amostras sulfurizadas na configuração 4.

Tabela XIV – Dados medidos para amostras feitas na configuração 4 de sulfurização.

Condição de sputtering	Temperatura do processo (°C)	Energia de ligação do W 4f 7/2 (eV)	Tipo de formação
G	750	33,1	WS_2 poli cristalino
G	700	32,8	WS_2 poli cristalino
G	600	32,9	WS_2 poli cristalino
G	550	34,8	Oxi-Sulfeto $W_xO_yS_z$
G	450	36,2	Óxido WO_3

A figura 65 a seguir ilustra melhor a conversão do WO_3 em WS_2 , passando pelo estágio intermediário $\text{W}_x\text{O}_y\text{S}_z$.

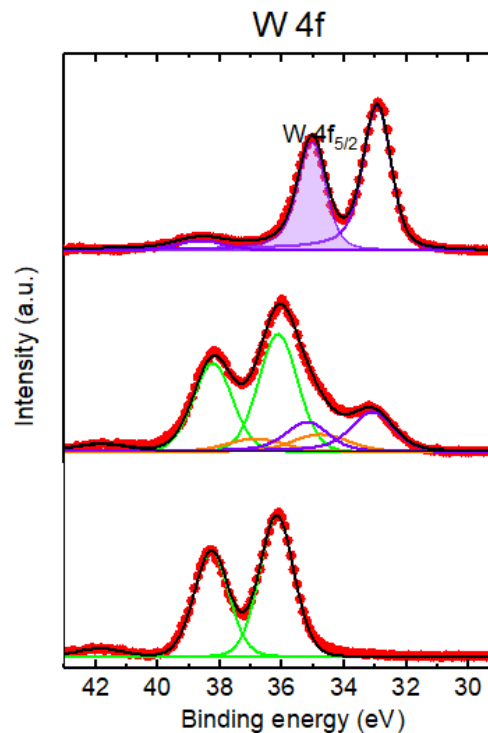


Figura 65 – Conversão do WO_3 em WS_2 ilustrada através do espectro XPS. Em baixo, apenas os picos do WO_3 para a amostra feita na menor temperatura. No meio, picos referentes ao composto intermediário $\text{W}_x\text{O}_y\text{S}_z$. Em cima, picos referentes ao WS_2 para amostras feitas a partir de 600 °C.

Na figura 65, a temperatura aumenta no sentido do eixo y, ilustrando então um óxido ainda não convertido em temperaturas menores (450 °C), um composto intermediário $\text{W}_x\text{O}_y\text{S}_z$ em temperaturas intermediárias (550 °C) e o WS_2 totalmente convertido nas temperaturas maiores (aproximadamente 600 °C em diante).

Através das configurações 3 e 4 de sulfurização, com a redução gradativa de tempo de processo e de temperatura, verificou-se que o WS_2 formado também cresce na forma de um filme uniforme, com a característica de possuir muito menos falhas que as amostras feitas na configuração 2 de sulfurização. Além disso, foi possível obter WS_2 em temperaturas e tempos de processos consideravelmente menores que os mostrados até então na literatura, sem a necessidade de deixar as amostras expostas por tempo prolongado (vários minutos) à temperatura do processo, sendo necessário apenas esperar que esse SP seja atingido para em seguida retirar a amostra do forno e encerrar o processo.

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÃO

Na presente dissertação, foram abordados diferentes aspectos sobre o crescimento do WS_2 . O objetivo inicial era a obtenção de monocamadas desse material. Para isso, foram adotados parâmetros disponíveis na literatura como temperatura, tempo de processo e método de crescimento, que nesse caso foi uma adaptação do CVD a qual chamamos apenas de sulfurização. Tais parâmetros inicialmente resultaram em formações de WS_2 (verificado por RBS, XPS e Raman) em formatos aproximadamente triangulares, semelhantes aos mostrados na literatura. Além disso, também foi verificado nessa etapa inicial que quanto mais W é depositado sobre a amostra inicialmente (um parâmetro que pode ser controlado pelo tempo de deposição no sputtering), maior é a quantidade de formações de WS_2 ao longo da superfície da amostra.

Entretanto, tais formações não eram uniformemente distribuídas ao longo da superfície, mas sim crescidas em regiões aleatórias e não eram necessariamente monocamadas. Nas regiões mais próximas das bordas dos triângulos era observada formações mais tênues e próximas da monocamada, enquanto que nas partes centrais dos triângulos haviam formações com aspecto mais aglomerado, sugerindo WS_2 na forma de material bulk nessa parte. Isso sugeria que as formações obtidas com o processo convencional de sulfurização, descrito na literatura, não possuíam uma altura (espessura) constante, além do fato de não crescerem uniformemente ao longo da amostra.

Além disso, as amostras feitas nesse primeiro processo de sulfurização (configuração 1) apresentavam uma perda significativa de W (quase 97%), o que levou à hipótese de que o WO_3 evaporava, quando atingida a temperatura de SP, caso não houvesse S em uma concentração suficiente na fase gasosa nesse momento. Entretanto essa hipótese logo foi descartada, pois foi verificado que a temperatura usada no forno (800 °C) era consideravelmente menor que a temperatura de fusão do WO_3 , além de que medidas feitas com RBS revelaram que amostras submetidas à temperatura de 800 °C no forno, sem a presença de S, mantinham sua quantidade de W igual à quantidade inicial.

Esse processo convencional também não se mostrou reprodutível, pois apesar de algumas amostras terem apresentado formações do WS_2 , muitas outras tentativas falharam, não apresentando nenhuma formação sobre a superfície e, quando submetidas às medidas de XPS e RBS, era verificado que o W havia sido removido do substrato, estando apenas o SiO_2 restante na superfície.

Para tentar contornar essas desvantagens, ainda dentro do processo convencional, foi feito o chamado atraso do SP do forno em relação à evaporação do S, baseado na hipótese de que quanto antes esse evaporasse, maior era o número de formações obtidas. Para isso, foram feitas amostras semelhantes às primeiras, porém com a evaporação do S ocorrendo bem antes, mais especificamente nos tempos de 3, 5, 7 e 10 minutos. Para essas tentativas foram usadas amostras que vieram de tempos de deposição no sputtering de 20 (condição A) e 40 (condição B) segundos. Para as amostras da condição B, o atraso de 3 minutos gerou diversas formações triangulares semelhantes às obtidas anteriormente, enquanto que as feitas sob os demais tempos de atraso apresentaram a formação de um filme uniforme (apesar de algumas falhas presentes na superfície) ao longo de toda a superfície da amostra. Já para as amostras da condição A, apenas a feita sob atraso de 10 minutos gerou o filme como resultado, sendo que as demais não apresentaram formação alguma, além de terem sofrido perda de W. Além disso, também se verificou que esse processo com atraso era reproduzível, além de não apresentar perda de W nas amostras nas quais houve sucesso no crescimento, corroborando a ideia de que a quantidade de S presente no momento que o forno atinge o SP é determinante para o sucesso do crescimento de WS_2 .

Na sequência, foi estudado o processo sob a influência de H_2 junto ao gás de arraste (Ar/H_2). Nesse processo (configuração 2) foram usadas, inicialmente, amostras das mesmas condições de sputtering (A e B) que as usadas na etapa anterior e o resultado foi muito semelhante às primeiras, apresentando a formação de filme uniforme sobre toda a superfície da amostra, com algumas poucas falhas (de formato semelhante às amostras do processo anterior com atraso) e com quantidades de W praticamente iguais às que havia nas amostras antes da sulfurização, mostrando que o H_2 promove um efeito muito semelhante ao atraso do SP, em relação à sublimação do S, usado na etapa anterior.

Nessa altura do trabalho, o objetivo já não era mais o de simplesmente se obter monocamadas de WS_2 , mas sim investigar quais parâmetros do processo poderiam ser usados e otimizados a fim de se obter a melhor formação possível do material e de uma forma que fosse reproduzível. Tampouco o objetivo agora era o de obter formações triangulares, pois o resultado do processo usando i) o atraso do SP e ii) Ar/H_2 como gás de arraste resultaram em filmes uniformes em toda a superfície do substrato, um resultado muito mais interessante para uma aplicação industrial em larga escala.

Dando sequência às amostras do processo com H_2 , também foram feitas amostras com tempos de deposição de 30, 20 e 10 segundos no sputtering. Essas também tiveram como resultado o filme uniforme de WS_2 , além de terem as quantidades de W praticamente iguais ao

estágio pré-sulfurização. Também foi observado que as quantidades de W resultantes eram linearmente proporcionais ao tempo de deposição no sputtering, o que, juntamente com considerações químicas e físicas sobre o WS_2 , levou ao desenvolvimento de um modelo para estimar o número de monocamadas crescidas sobre a amostra com base na quantidade de W medida sobre a mesma, sendo que a validade desse modelo foi corroborada após ele ser usado para estimar a espessura de uma monocamada, dando um resultado próximo do mostrado na literatura.

Na etapa final do trabalho, seguindo o objetivo de otimizar os parâmetros do processo para melhor formação do WS_2 , foi dada continuidade no processo com uso de H_2 , porém inicialmente reduzindo o tempo de processo, que originalmente era de 30 minutos, para se descobrir o tempo mínimo necessário para a formação do material. Surpreendentemente foi observado que mesmo uma amostra feita com tempo de processo de 0 minuto (quando chegava na temperatura de SP o processo era imediatamente encerrado) apresentava formação completa de filme de WS_2 sobre a amostra. Não apenas isso, mas o filme formado nesses tempos menores possuía uma quantidade muito menor de falhas, o que mostrou que a exposição à alta temperatura por um tempo prolongado, além de ser desnecessária, pode ainda ser prejudicial ao filme, gerando as falhas que eram observadas nas amostras das etapas anteriores.

Tendo visto que o filme se formava mesmo a um tempo de 0 minutos, concluiu-se que o material se formava a uma temperatura menor que $800^\circ C$, SP original da sulfurização, e, portanto, se resolveu otimizar a temperatura do processo, diminuindo-a gradativamente em cada amostra e mantendo o tempo de processo em 0 minuto.

Como resultado, descobriu-se que era possível crescer um filme de WS_2 em temperaturas pouco menores que $600^\circ C$, em um tempo de 0 minuto e praticamente sem falhas ou má formações ao longo do filme, com a vantagem de ser um processo totalmente reprodutível, o qual foi, o melhor resultado obtido até então. Já para temperaturas entre 500 e $550^\circ C$ o resultado observado sobre a amostra foi a presença tanto de WS_2 quanto de WO_3 , mostrando assim que nessa faixa de temperatura a conversão do óxido para sulfeto ainda não havia acontecido por completo, estando então o material numa forma intermediária que chamamos de oxi-sulfeto, representada por $W_xO_yS_z$. Finalmente, para temperaturas próximas de $450^\circ C$ foi observada apenas a presença de WO_3 , significando que nessa temperatura ainda não havia começado a conversão do óxido para sulfeto.

A hipótese da formação do composto intermediário $W_xO_yS_z$ é capaz de explicar os fenômenos observados nos processos realizados nesse trabalho. Considerando que esse composto é mais instável e volátil que o WS_2 e que o WO_3 , a temperatura para sua evaporação

seria menor que a do WO_3 e menor que a temperatura de SP do forno. Dessa forma, as amostras realizadas sob a configuração 1 de sulfurização (na primeira etapa do trabalho) sem o atraso do SP, não eram 100% reprodutíveis e apresentavam perda de W, pois uma vez que não havia o atraso do SP, a quantidade de S sublimado no momento em que o forno chegava na temperatura de reação era suficiente apenas para a conversão intermediária do óxido, ou seja, transformava o óxido em oxi-sulfeto, mas não era suficiente para terminar a conversão do oxi-sulfeto em sulfeto, e como a conversão não era completa, o oxi-sulfeto formado, que ficou exposto à alta temperatura do forno, acabava evaporando devido a sua baixa temperatura de fusão e ebulição, explicando assim a perda de W e a não reprodutibilidade do processo.

Já para o processo feito com configuração 1 juntamente ao atraso do SP, a quantidade de S sublimada no momento em que o forno atingia a temperatura de reação era muito maior, sendo o suficiente para converter o óxido para oxi-sulfeto e em seguida para sulfeto antes da sublimação.

Para as amostras feitas com H_2 no gás de arraste, os resultados observados podem ser explicados com base na ideia de que o hidrogênio, como explicado anteriormente no capítulo 1, reduz o estado de oxidação do W de W^{+6} para W^{+5} , que desempenha um papel muito mais importante na sulfurização, facilitando a reação com o S. Dessa forma, mesmo sem o atraso, a pouca quantidade de S que evaporou no momento que o forno atingiu o SP já era suficiente para fazer a conversão do óxido em oxi-sulfeto e posteriormente desse para sulfeto, sem dar tempo do $W_xO_yS_z$ evaporar.

No caso das amostras feitas nas configurações 3 e 4 de sulfurização (com os tempos e temperaturas decrescentes), o sucesso da formação do material, mesmo à temperatura e tempos menores, se dá devido à utilização do atraso do SP combinado com o uso do H_2 no gás de arraste, promovendo o efeito de ambos combinados, sendo que para as amostras sulfurizadas nas temperaturas de 550 e 450 °C, não se observou a conversão completa para sulfeto devido ao fator temperatura, que ainda era muito baixa para promover a reação de sulfurização, sendo suficiente para no máximo gerar o oxi-sulfeto.

A hipótese da formação do $W_xO_yS_z$ é corroborada pelas medidas de XPS realizadas sob as amostras feitas na configuração 4 de sulfurização. Uma vez que as medidas revelaram a presença apenas de óxido nas temperaturas mais baixas, presença de óxido, oxissulfeto e de sulfeto em temperaturas intermediárias (ver figuras 63 e 66) e presença apenas de sulfeto nas temperaturas mais altas, ficou claro que à medida que a temperatura do processo vai aumentando, o óxido original vai sendo convertido em sulfeto, passando primeiro pelo estágio intermediário $W_xO_yS_z$, conforme foi ilustrado na figura 59, sendo que o material só passa do

estágio intermediário para o estágio final (sulfeto) se houver S em quantidade suficiente ou presença de H_2 para compensar o efeito do atraso do SP.

Assim sendo, foi possível nesse trabalho verificar os parâmetros que influenciam no crescimento de WS_2 , bem como explorá-los até o limite mínimo do necessário para promover a reação, sendo que através desse método foi possível obtermos um processo que permite o crescimento controlado do material, por número de camadas, em larga escala, de forma reprodutível e em tempos e temperatura consideravelmente menores que os mostrados até então na literatura.

Como perspectiva futura para continuidade do trabalho, poderiam continuar sendo investigados parâmetros que influenciam no crescimento de WS_2 , como por exemplo a adição de Na e análise dos efeitos que esse gera na reação, como foi feito para o H_2 . Também se poderia tentar usar os mesmos métodos empregados nesse trabalho para o crescimento de outros TMDs, como por exemplo o MoS_2 , $MoSe_2$ e WSe_2 e inclusive o crescimento de heteroestruturas entre esses materiais.

Referências

- [1] S.A. Campbell, The science and engineering of microelectronic fabrication. **New York: Oxford University Press**, 2001.
- [2] M.L. Green, E.P. Gusev, R. Degraeve, and E.L. Garfunkel. Ultrathin (<4 nm) SiO₂/SiO₂ and Si–O–N gate dielectric layers for silicon microelectronics: Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits. **Journal of Applied Physics**, v. 90, 2057, mai. 2001.
- [3] G.D. Wilk, R.M. Wallace, and J.M. Anthony. High- κ gate dielectrics: Current status and materials properties considerations. **Journal of Applied Physics**, v. 89, 5243, jan. 2001.
- [4] F. Schwierz. Graphene Transistors. **Nature Nanotechnology**, v. 5, p. 487-496, mai. 2010.
- [5] N.P. Guisinger and M.S. Arnold, Beyond Silicon: Carbon-Based Nanotechnology. **MRS Bulletin**, v. 35, p. 273, nov. 2010.
- [6] M. Chhowalla, H.S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K.P. Loh, and H. Zhang. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. **Nature Chemistry**, v. 5, n. 263, p. 75, abr. 2013.
- [7] Coleman, J. N. et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. **Science**, v. 331, p. 568–571, fev. 2011.
- [8] A.L. Elias, N.Perea-Lopez, A. Castro-Beltrán, A. Berkdemir, et al. Controlled synthesis and transfer of large-area WS₂ sheets: from single layer to few layers. **ACS Nano**, v. 7, 5235, jun. 2013.
- [9] C.M Orofeo, S Suzuki, Y Sekine, and H Hibino. Scalable synthesis of layer-controlled WS₂ and MoS₂ sheets by sulfurization of thin metal films. **Applied Physics letters**, v. 105, 083112, ago. 2014.

- [10] B Shi, D Zhou, S Fang, et al. Facile and Controllable Synthesis of Large-Area Monolayer WS₂ Flakes Based on WO₃ Precursor Drop-Casted Substrates by Chemical Vapor Deposition. **Nanomaterials**, v. 9, n. 578, abr. 2019.
- [11] N Peimyoo, J Shang, C Cong, et al. Nonblinking, Intense Two-Dimensional Light Emitter: Monolayer WS₂ Triangles. **ACS Nano**, v. 7, n. 12, 10985–10994, nov. 2013.
- [12] Y Sheng, et al. Hydrogen Addition for Centimeter-Sized Monolayer Tungsten Disulfide Continuous Films by Ambient Pressure Chemical Vapor Deposition. **Chem. Mater**, v. 29, n. 11, 4904–4911, mai. 2017.
- [13] J Chen, K Shao, W Yang, et al. Synthesis of Wafer-Scale Monolayer WS₂ Crystals toward the Application in Integrated Electronic Devices. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 11, 19381–19387, mai. 2019.
- [14] B Yorulmaz, A Özden, C sevik, et al. CVD growth of monolayer WS₂ through controlled seed formation and vapor density. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 93, p. 158–163, abr. 2019.
- [15] Kang, K. N. et al. The growth scale and kinetics of WS₂ monolayers under varying H₂ concentration. **Sci. Rep.**, v. 5, n. 13205, ago. 2015.
- [16] H Liu, et al. Growth of Large-Area Homogeneous Monolayer Transition-Metal Disulfides via a Molten Liquid Intermediate Process. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 12, 13174–13181, fev. 2020.
- [17] C Lan, X Kang, R Wei, et al. Utilizing a NaOH Promoter to Achieve Large Single-Domain Monolayer WS₂ Films via Modified Chemical Vapor Deposition. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 11, n. 38, 35238–35246, ago. 2019.
- [18] F Lan, R Yang, S Hao, et al. Controllable synthesis of millimeter-size single crystal WS₂. **Applied Surface Science**, v. 504, 144378, fev. 2020.

- [19] P Yang, X zou, Z Zhang, et al. Batch production of 6-inch uniform monolayer molybdenum disulfide catalyzed by sodium in glass. **Nature Communication**, v. 9, p. 979, mar. 2018.
- [20] A Kis, et al. Single-layer MoS₂ transistors. **Nature Nanotechnology**, v. 6, p. 147-150, jan. 2011.
- [21] A Kis, et al. Integrated Circuits and Logic Operations Based on Single-Layer MoS₂. **ACS Nano**, v. 5, n. 12, 9934–9938, nov. 2011.
- [22] Wachter, S., Polyushkin, D., Bethge, O. et al. A microprocessor based on a two-dimensional semiconductor. **Nat Commun**, v. 8, n. 14948, abr. 2017.
- [23] Han, S.-J. et al. Graphene radio frequency receiver integrated circuit. **Nat. Commun**, V. 5, n. 3086, jan. 2014.
- [24] Xu, Z.-Q. et al. Synthesis and Transfer of Large-Area Monolayer WS₂ Crystals: Moving Toward the Recyclable Use of Sapphire Substrates. **ACS Nano**, v. 9, n. 6, 6178–6187, mai. 2015.
- [25] Y Cui, et al. High-Performance Monolayer WS₂ Field-Effect Transistors on High- κ Dielectrics. **Adv Mater**, v. 27, 5230-5234, ago. 2015.
- [26] J Park, W lee, T Choi, et al. Layer-Modulated synthesis of uniform tungsten disulfide nanosheet using gas-phase precursors. **Nanoscale**, v. 7, n. 1308, jan. 2015.
- [27] Vickerman, John C, Gilmore, Ian S. **Surface Analysis: The Principal Techniques**. 2 Ed. Wiley, 2009. 686 p.
- [28] Barbosa, A.N. et al. Straightforward identification of monolayer WS₂ structures by Raman spectroscopy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 243, 122599, mar. 2020.
- [29] Berkdemir, A. et al. Identification of individual and few layers of WS₂ using Raman Spectroscopy. **Sci. Rep**, v. 3, n. 1755; abr. 2013.

- [30] Ratner, B.D, Gastner G.D. Elecgron Spectroscopy for Chemical Analysis. In: Vickerman, John C. **Surface Analysis: The Principal Techniques**. 2 Ed. Wiley, 2009. p. 686.
- [31] Susan Felch, M I Current, M C Taylor. Ion implantation for semiconductor devices: the largest use of industrial accelerators. 2013.
- [32] D.G Ghită, M S Dogaru, M M Gugiu, et al. new developments at the tandem accelerators laboratory at ifin-hh. **Proceedings of HIAT**, 2012.
- [33] Copetti, G. **Estabilidade de filmes de GeO_xN_y crescidos termicamente sobre Ge**. 2015. 103 f. Dissertação (mestrado em microeletrônica) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2015.
- [34] Marcondes, André Ricardo; Mello, Carina Barros. Procedimento de limpeza de lâminas de Silício: limpeza padrão RCA. **São José dos Campos: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais**, p. 14, 2015.
- [35] Souza, Benjamin Rodrigues. **Etapas do processo litográfico**. 2008. 103 f. Monografia (especialização em microeletrônica) – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2008.
- [36] Manual rápido: processo de Limpeza química RCA. **Laboratório de Microeletrônica IF-UFRGS**. Porto Alegre. p. 1-2, Disponível em: https://www.if.ufrgs.br/microel/reserva/Manual_RCA.pdf. Acesso em: 08/02/2021.
- [37] Universidade Federal do Rio Grande do Sul. **Laboratório de Microeletrônica If-UFRGS**. Página inicial. Porto Alegre. Disponível em <https://www.if.ufrgs.br/microel/index.html>. Acesso em 08/02/2021.
- [38] Harris, David Money; Weste, Neil H. E. **CMOS VLSI Design: A circuits and system perspective**. 4. Ed. Addison Wesley Longman, 2011. 838 p.

- [39] Depla, D; Mahieu, S; Greene, J.E. Chapter 5. In: Mahieu, S; Greene, J.E. **Sputter deposition process**. 3. Ed. William Andrew Publishing, 2010. 253 – 296 p.
- [40] Universidade Federal do Rio Grande do Sul. **Laboratório de conformação nanométrica**. Página inicial. Porto Alegre. Disponível em http://nanolab.if.ufrgs.br/index.php/P%C3%A1gina_principal. Acesso em 08/02/2021.
- [41] **Thermoscientific XPS simplified**. Página inicial. Disponível em <https://xpssimplified.com/>. Acesso em 24/07/2019.
- [42] Bradford J, Shafiei M, MacLeod J, Motta N. Synthesis and characterization of WS₂/graphene/SiC van der Waals heterostructures via WO₃-x thin film sulfurization. **Sci Rep**, v. 10, n. 17334, out. 2020.
- [43] Wikipédia. **Sulfureto de Tungstênio (IV)**. Disponível em [https://pt.wikipedia.org/wiki/Sulfureto_de_tungst%C3%A9nio_\(IV\)](https://pt.wikipedia.org/wiki/Sulfureto_de_tungst%C3%A9nio_(IV)). Acesso em 01/08/2019.
- [44] Nist. **Tungsten Trioxide**. Disponível em <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1314358&Mask=40&Units=SI>. Acesso em 01/08/2019.
- [45] A Shmeliov et al. Imaging and diffraction characterisation of 2D inorganic nanostructures. **J. Phys.: Conf. Ser**, 371, 012071, 2012.
- [46] WYPYCH, F.; WEBER, Th.; PRINS, R.. Surface defects on 2H-WS₂ detected by scanning tunnelling microscopy. **Quím. Nova [online]**, v. 21, n.1, pp. 5-10, 1998.
- [47] Garcia, Renata Sena da Silva. **Efeitos da Radiação Gama em Monocamadas de Dissulfeto de Molibdênio**. 2017. 54 f. Dissertação (mestrado em física) - Universidade de Brasília. Brasília, 2017.