

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

**Instituto de Química**

Mestrado em Microeletrônica

Lidiane da Silva Pluczinski

**Funcionalização de dissulfeto de molibdênio: Explorando o potencial de líquidos iônicos para modificação e aprimoramento de propriedades de materiais bidimensionais**

Porto Alegre

2023

Lidiane da Silva Pluczinski

**Funcionalização de dissulfeto de molibdênio: Explorando o potencial de Líquidos iônicos para modificação e aprimoramento de propriedades de materiais bidimensionais**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de mestra em Microeletrônica pelo Programa de Pós-graduação em Microeletrônica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Radtke

Porto Alegre

2023

## CIP - Catalogação na Publicação

Pluczinski, Lidiane da Silva  
Funcionalização de dissulfeto de molibdênio:  
Explorando o potencial de líquidos iônicos para  
modificação e aprimoramento de propriedades de  
materiais bidimensionais. / Lidiane da Silva  
Pluczinski. -- 2023.  
80 f.  
Orientador: Claudio Radtke.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do  
Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de  
Pós-Graduação em Microeletrônica, Porto Alegre, BR-RS,  
2023.

1. MoS<sub>2</sub>. 2. Funcionalização. 3. Líquido iônico. 4.  
Encapsulamento. 5. TMD. I. Radtke, Claudio, orient.  
II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os  
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Prof. Carlos André Bulhões Mendes

Vice-Reitora: Prof<sup>a</sup>. Patricia Pranke

Pró-Reitor de Pós-Graduação: Prof. Celso Giannetti Loureiro Chaves

Diretora do Instituto de Informática: Prof<sup>a</sup>. Carla Maria Dal Sasso Freitas

Coordenador do PGMICRO: Prof. Cláudio Radtke

Bibliotecário-chefe do Instituto de Informática: Alexsander Borges Ribeiro

## **FOLHA DE APROVAÇÃO**

Lidiane da Silva Pluczinski

### **Funcionalização de dissulfeto de molibdênio: Explorando o potencial de Líquidos iônicos para modificação e aprimoramento de propriedades de materiais bidimensionais**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de mestra em Microeletrônica pelo Programa de Pós-graduação em Microeletrônica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Radtke

**Aprovada em:** Porto Alegre, 21 de dezembro de 2023.

BANCA EXAMINADORA:

---

Orientador: Professor Doutor Cláudio Radtke  
Programa de Pós-graduação em Microeletrônica/Universidade Federal do Rio Grande do Sul

---

Professor Doutor Marcelo Barbalho Pereira  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

---

Professor Doutor Milton Andre Tumelero  
Programa de Pós-graduação em Microeletrônica/Universidade Federal do Rio Grande do Sul

---

Professor Doutor Ricardo Rego Bordalo Correia  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Aos meus amados pais, pelo amor e apoio  
ao longo dos anos.

## **AGRADECIMENTOS**

Inicialmente, expresso minha gratidão aos meus pais, Darcy e Rosalina, cujo constante estímulo sempre me impulsionou a buscar o que me proporcionasse realização pessoal.

Agradeço ao meu digníssimo, Marcel, pela sua paciência infinita nos momentos mais desafiadores desta jornada até agora. Agradeço pela sua compreensão e pelo carinho constante, elementos que foram fundamentais para que eu não desistisse.

Ao meu amigo de muitos anos, Caio, expresso minha gratidão por sua constante presença nos momentos em que precisei.

Às pessoas que estiveram ao meu lado durante a trajetória do mestrado, expresso minha gratidão a Alexsandro Vieira pelas horas dedicadas, tanto em sala de aula quanto no laboratório, assim como pelo conhecimento adquirido em colaboração. Ao Professor Cláudio Radtke, agradeço pela confiança depositada em mim quando este projeto teve início.

Ao pessoal do laboratório LASIS, Silma Alberton, Dheryck Cabeda, Vitória Cantergi, Gabriel Cruz e Alexandra Soto pelas conversas e auxílio sempre que necessário.

Ao PG Micro por ter me concedido a oportunidade de participar de eventos significativos relacionados à pesquisa.

Por fim, expresso meu agradecimento a todos aqueles que, de alguma forma, integraram essa jornada e contribuíram de maneira significativa para a realização desta pesquisa.

The greatest discoveries often lie not in finding new things, but in seeing familiar things in new ways.

(Alexander Fleming)

## RESUMO

Nos últimos anos, os materiais bidimensionais (2D), com destaque para o dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ), têm ganhado crescente importância na pesquisa em nanotecnologia e ciência dos materiais. O  $\text{MoS}_2$ , composto por um átomo de molibdênio (Mo) entre dois átomos de enxofre (S), apresenta propriedades únicas derivadas de sua estrutura, oferecendo diversas aplicações. A deposição química em fase vapor (CVD) é uma abordagem comum para a síntese, mas enfrenta desafios, levando ao desenvolvimento do CVD via intermediário líquido fundido (ILF). Essa estratégia supera as limitações associadas às baixas pressões de vapor dos sólidos, e permite uma distribuição uniforme no substrato e crescimento autolimitado. Para aprimorar as propriedades do  $\text{MoS}_2$ , funcionalizações com líquidos iônicos (LIs) têm sido aplicadas. Os LIs desempenham um papel crucial na funcionalização e dopagem da superfície do  $\text{MoS}_2$ , sendo essenciais para futuras aplicações em dispositivos eletrônicos. Este estudo teve como objetivo desenvolver um método de encapsulamento para camadas bidimensionais de dicalcogenetos de metais de transição, com ênfase no  $\text{MoS}_2$ , por meio da funcionalização com LIs. O objetivo secundário foi avaliar as alterações eletrônicas resultantes dessa estratégia de encapsulamento. Amostras foram sintetizadas via ILF e CVD, seguidas de funcionalização com LIs, e foram caracterizadas por meio de técnicas de microscopia óptica, espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoluminescência (PL) e Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS). Os resultados da síntese do  $\text{MoS}_2$  por duas rotas indicaram êxito, evidenciado pelas formas triangulares nas imagens de microscopia óptica. A fim de avaliar o impacto do LI na passivação de defeitos do  $\text{MoS}_2$ , foi realizado um estudo utilizando um laser como fonte de excitação em condições ambientes. Os resultados indicaram um aumento na emissão quando as amostras não possuíam o encapsulamento do LI, sugerindo uma possível passivação de defeitos. Este achado demonstra a eficácia da proteção proporcionada pelo LI, visto que não houve um aumento expressivo na emissão após a aplicação do LI. Os dados obtidos sugerem funcionalização do  $\text{MoS}_2$  por LI associada à dopagem do tipo n, com implicações significativas para optoeletrônica. Embora esse estudo contribua para o entendimento do  $\text{MoS}_2$ , ressalta-se que há espaço para futuras pesquisas, enfatizando a importância da abordagem utilizada na ampliação do conhecimento sobre materiais 2D.

**Palavras-chave:**  $\text{MoS}_2$ ; Funcionalização; Líquido iônico; Encapsulamento; TMD.



## ABSTRACT

In recent years, two-dimensional (2D) materials with a focus on molybdenum disulfide ( $\text{MoS}_2$ ), have gained increasing importance in nanotechnology and materials science research.  $\text{MoS}_2$ , composed of one molybdenum (Mo) atom between two sulfur (S) atoms, exhibits unique properties derived from its structure, offering diverse applications. Chemical vapor deposition (CVD) is a common approach for synthesis but faces challenges, leading to the development of liquid intermediate phase (ILF) vapor deposition. This strategy overcomes limitations associated with low vapor pressures of solids, allowing uniform distribution on the substrate and self-limiting growth. To enhance  $\text{MoS}_2$  properties, functionalization with ionic liquids (ILs) has been applied. ILs play a crucial role in functionalization and doping of the  $\text{MoS}_2$  surface, essential for future applications in electronic devices. This study aimed to develop an encapsulation method for 2D layers of transition metal dichalcogenides, with an emphasis on  $\text{MoS}_2$ , through functionalization with ILs. The secondary objective was to evaluate the electronic changes resulting from this encapsulation strategy. Samples were synthesized via ILF and CVD, followed by functionalization with ILs, and were characterized using optical microscopy, Raman spectroscopy, photoluminescence (PL) spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The synthesis results of  $\text{MoS}_2$  by the two routes indicated success, evidenced by triangular shapes in optical microscopy images. To assess the impact of IL on  $\text{MoS}_2$  defect passivation, a study using a laser as an excitation source under ambient conditions was conducted. Results indicated increased emission when samples lacked IL encapsulation, suggesting potential defect passivation. This finding demonstrates the efficacy of IL-provided protection, as there was no significant increase in emission after IL application. The data obtained suggest  $\text{MoS}_2$  functionalization by IL associated with n-type doping, with significant implications for optoelectronics. While this study contributes to  $\text{MoS}_2$  understanding, it underscores the need for future research, emphasizing the importance of the approach used in expanding knowledge about 2D materials.

**Keywords:**  $\text{MoS}_2$ ; Functionalization; Ionic Liquid; Encapsulation; TMD.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estequiometria dos TMDs. ....	20
Figura 2 – MoS <sub>2</sub> .....	20
Figura 3 – Dispersão de energia (energia versus vetor de onda $\kappa$ ) em <i>bulk</i> , 4C, 2C e MC de MoS <sub>2</sub> . ....	21
Figura 4 – Técnicas de síntese do MoS <sub>2</sub> . ....	22
Figura 5 – Esquema do processo de síntese do MoS <sub>2</sub> . ....	23
Figura 6 – Mecanismo de crescimento via intermediário do líquido fundido.....	25
Figura 7 – Aplicações de MoS <sub>2</sub> como sensores. ....	27
Figura 8 – Cargas positivas no MoS <sub>2</sub> causadas pela vacância de S. ....	28
Figura 9 – Mecanismo proposto para passivação de defeitos de MoS <sub>2</sub> . ....	30
Figura 10 – Estruturas químicas dos íons presentes em líquidos iônicos. ....	33
Figura 11 – Métodos de síntese de líquidos iônicos.....	34
Figura 12 – Processos da PL.....	38
Figura 13 – Comparação de espectros de PL para monocamadas, poucas camadas e <i>bulk</i> . ....	39
Figura 14 – Éxciton e trions. ....	39
Figura 15 – Componentes no pico A dependendo da dopagem. ....	40
Figura 16 – Diagrama de energia. ....	41
Figura 17 – Modos vibracionais do MoS <sub>2</sub> . ....	42
Figura 18 – Exemplo de fotoemissão. ....	44
Figura 19 – Estados inicial e final do elétron no orbital 3p. ....	45
Figura 20 – Componentes do estado degenerado. ....	45
Figura 21 – Forno empregado no processo de síntese.....	47
Figura 22 – Esquema de síntese do MoS <sub>2</sub> . ....	48
Figura 23 – Resumo das etapas da síntese via por intermediário líquido fundido.....	49
Figura 24 – Esquema da configuração do forno.....	50
Figura 25 – Forno empregado no processo de síntese.....	50
Figura 26 – Resumo das etapas da síntese via por CVD.....	51
Figura 27 – Estrutura química do BMIMPF <sub>6</sub> . ....	51
Figura 28 – Processo de funcionalização com BMIMPF <sub>6</sub> .....	52
Figura 29 – Microscopia óptica representativa das amostras crescidas via ILF. ....	55

Figura 30 – Microscopia óptica representativa das amostras crescidas via CVD.....	55
Figura 31 – Microscopia óptica representativa das amostras crescidas via ILF evidenciando os triângulos.....	56
Figura 32 – Microscopia óptica representativa das amostras crescidas via CVD evidenciando os triângulos.....	56
Figura 33 – Espectro Raman representativo obtido para as amostras crescidas via ILF. ....	57
Figura 34 – Espectro Raman representativo obtido para as amostras crescidas via CVD. ....	58
Figura 35 – Espetro de XPS <i>survey</i> da amostra crescida via ILF. ....	59
Figura 36 – Espetro de XPS <i>survey</i> da amostra crescida via CVD.....	59
Figura 37 – Região do nível Mo 3d e S 2p do espectro de XPS das amostras crescidas via ILF.....	60
Figura 38 – Região do nível Mo 3d e S 2p do espectro de XPS das amostras crescidas via CVD. ....	61
Figura 39 – Espectro de PL representativo obtido para as amostras crescidas via ILF. ....	62
Figura 40 – Espectro de PL representativo obtido para as amostras crescidas via CVD. ....	62
Figura 41 – Comparativo entres os espectros de PL representativo obtido para as amostras crescidas via ILF e CVD.....	63
Figura 42 – Microscopia óptica representativa das amostras crescidas via ILF após a funcionalização.....	64
Figura 43 – Microscopia óptica representativa das amostras crescidas via CVD após a funcionalização.....	64
Figura 44 – Espectro Raman representativo obtido para as amostras crescidas via ILF. ....	65
Figura 45 – Espectro Raman representativo obtido para as amostras crescidas via CVD. ....	65
Figura 46 – Espectro XPS representativo <i>survey</i> obtido para as amostras crescidas via ILF após a funcionalização.....	66
Figura 47 – Espectro XPS representativo <i>survey</i> obtido para as amostras crescidas via CVD após a funcionalização. ....	66

Figura 48 – Comparativo da região do nível Mo 3d e S 2p do espectro de XPS das amostras crescidas via ILF. ....	67
Figura 49 – Comparativo da região do nível Mo 3d e S 2p do espectro de XPS das amostras crescidas via CVD. ....	68
Figura 50 – Comparativo dos espectros de PL representativo obtido para as amostras crescidas via ILF pós funcionalização. ....	69
Figura 51 – Comparativo dos espectros de PL representativo obtido para as amostras crescidas via CVD pós funcionalização. ....	69
Figura 52 – Espectros de PL obtido para as amostras crescidas via ILF após incidências repetidas do laser. ....	70
Figura 53 – Espectros de PL obtido para as amostras crescidas via CVD após incidências repetidas do laser. ....	70
Figura 54 – Espectros de PL obtido para as amostras crescidas via ILF após incidências repetidas do laser pós funcionalização. ....	71
Figura 55 – Espectros de PL obtido para as amostras crescidas via CVD após incidências repetidas do laser pós funcionalização. ....	71
Figura 56 – Comparativo dos espectros de PL obtido para as amostras crescidas via ILF após incidências repetidas do laser. ....	72
Figura 57 – Comparativo dos espectros de PL obtido para as amostras crescidas via CVD após incidências repetidas do laser. ....	72

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- 1T – Trigonal
- 2C – Bicamada
- 2D – Bidimensional
- 2H – Hexagonal
- 3R – Romboédrico
- 4C – Quatro camadas
- A – Absorção
- ALD – Deposição de camada atômica (do inglês, *Atomic Layer Deposition*)
- BC – Banda de condução
- BE – Energia de ligação (do inglês, *Binding energy*)
- BV – Banda de valência
- CL – Catadoluminescência
- CPS – Contagens por segundo
- CVD – Deposição química em fase vapor (do inglês, *Chemical Vapor Deposition*)
- DFT – Teoria do Funcional da Densidade (do inglês do inglês, *Density functional theory*)
- $E_g$  – Bandgap
- EL – Eletroluminescência
- ESCA – Espectroscopia eletrônica para análise química (do inglês, *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*)
- F – Fluorescência
- FET – Transistor de efeito de campo (do inglês, *Field-Effect Transistor*)
- FRET – Transferência de energia de ressonância de Förster (do inglês, *Förster Resonance Energy Transfer*)
- HER – Reação de Evolução do Hidrogênio (do inglês, *Hydrogen Evolution Reaction*)
- IC – Conversão interna (do inglês, *internal conversion*)
- ILF – Intermediário líquido fundido
- ISC – Cruzamento intersistema (do inglês, *Intersystem Crossing*)
- KE – Energia cinética (do inglês, *kinetic energy*)
- LI – Líquido iônico

MBC – Mínimo da banda de condução  
MBV – Máximo da banda de valência  
MC – Monocamada  
P – Fosforescência  
PA – Para análise  
PL – Fotoluminescência  
PVD – Deposição Física de Vapor (do inglês, *Physical Vapor Deposition*)  
sccm – Centímetros cúbicos padrão por minuto (do inglês, Standard cubic centimetres per minute)  
TMD – Dicalcogenetos de metais de transição (do inglês, *Transition Metal Dichalcogenides*)  
u.a. – Unidade arbitrária  
v/v – Volume/volume  
VLS – Vapor - líquido - sólido  
VS – Vapor - líquido  
X – Éxciton  
X<sup>-</sup> – Trion negativo  
X<sup>+</sup> – Trion positivo  
XPS – Espectroscopia de fotoelétrons de raios - X

## LISTAS DE SÍMBOLOS

% – Por cento

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$  – Sulfeto de dietila

~ – Aproximadamente

Ar – Argônio

BMIMPF<sub>6</sub> – Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio

c – Velocidade da luz

cm – Centímetros

eV – Elétron volts

g – Gramas

gr.mm<sup>-1</sup> – Linhas por milímetro (do inglês, grooves per milimetre)

h – Constante de Planck

H<sub>2</sub> – Gás hidrogênio

H<sub>2</sub>O – Água

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Peróxido de hidrogênio

H<sub>2</sub>S – Ácido sulfídrico

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Ácido sulfúrico

hBN – Nitreto de boro hexagonal

HTFSI – Ácido 1,1,2,2-tetrafluoroetil-1,2-dimetilimidazolidina

$h\nu$  – Energia de fóton

Mo – Molibdênio

Mo(CO)<sub>6</sub> – Hexacarbonila de molibdênio

MoCl<sub>5</sub> – Cloreto de molibdênio V

mol.L<sup>-1</sup> – Mol por litro

MoO<sub>3</sub> – Óxido de molibdênio

MoS<sub>2</sub> – Dissulfeto de molibdênio

mW – Miliwatt

N<sub>2</sub> – Gás nitrogênio

Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> – Molibdato de sódio

nm – Nanômetro

O – Oxigenio

O<sub>2</sub> – Gás oxigênio

O<sub>2</sub> (<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) – Oxigênio singlete

°C – Graus Celsius

°C/min – Graus Celsius por minuto

$\cdot\text{OH}$  – Radical hidroxila

S – Enxofre

s – Segundos

Si – Silício

Si/SiO<sub>2</sub> – Silício com uma camada superficial de óxido

SiO<sub>2</sub> – Óxido de silício

V/V – Volume/volume

Γ – Gama

κ – Kappa

μL – Microlitros

π – Pi



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>18</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>19</b>
3.1	DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO .....	19
3.2	DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO .....	20
<b>3.2.1</b>	<b>Métodos de síntese do MoS<sub>2</sub></b> .....	<b>22</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Aplicações do MoS<sub>2</sub></b> .....	<b>26</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Defeitos e estabilidade do MoS<sub>2</sub></b> .....	<b>27</b>
3.3	LÍQUIDO IÔNICO .....	33
<b>3.3.1</b>	<b>Propriedades dos líquidos iônicos</b> .....	<b>33</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Aplicação de líquidos iônicos</b> .....	<b>34</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Funcionalização dos TMDs com líquido iônico</b> .....	<b>36</b>
3.4	CARACTERIZAÇÃO DO MoS <sub>2</sub> .....	37
<b>3.4.1</b>	<b>Espectroscopia de Fotoluminescência</b> .....	<b>37</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Espectroscopia Raman</b> .....	<b>40</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X</b> .....	<b>43</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>47</b>
4.1	SÍNTESE DO MoS <sub>2</sub> .....	47
<b>4.1.1</b>	<b>Síntese de MoS<sub>2</sub> por intermediário líquido fundido</b> .....	<b>47</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Síntese de MoS<sub>2</sub> por CVD</b> .....	<b>49</b>
4.2	FUNCIONALIZAÇÃO COM O LÍQUIDO IÔNICO .....	51
4.3	CARACTERIZAÇÃO .....	52
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>54</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>74</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>76</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os materiais bidimensionais (2D) têm emergido como protagonistas na pesquisa em nanotecnologia e ciência dos materiais. Isso tem sido impulsionado principalmente pela necessidade de encontrar uma alternativa ao silício (Si), material extremamente utilizado em dispositivos eletrônicos. Entre esses materiais, os chamados dicalcogenetos de metais de transição (TMD), principalmente o dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) ganharam destaque significativo.

O  $\text{MoS}_2$  exibe propriedades únicas decorrentes de sua estrutura 2D, oferecendo uma gama diversificada de aplicações em eletrônica, óptica e até mesmo na área médica. O  $\text{MoS}_2$  é composto por um átomo de molibdênio entre dois átomos de enxofre, resultando em estruturas lamelares que podem ser sintetizadas desde monocamadas até estruturas *bulk*.

O  $\text{MoS}_2$  pode ser produzido por meio de várias abordagens, sendo a deposição química em fase vapor (CVD) a mais comumente adotada. Entretanto, essa técnica enfrenta desafios para a obtenção do material uniformemente distribuído em grandes áreas. Para superar esses obstáculos, foram propostas modificações a técnica de CVD, e uma delas resultou no chamado CVD via intermediário líquido fundido (ILF). Essa abordagem contorna as dificuldades associadas às baixas pressões de vapor dos sólidos, empregando soluções que contêm molibdênio (Mo). Além disso, ela apresenta difusão/migração irrestrita dos precursores, o que resulta em uma distribuição homogênea sobre o substrato. Adicionalmente, essa técnica permite o crescimento de uma monocamada sob um modo de crescimento autolimitado.

Adicionalmente, com o objetivo de aprimorar as características intrínsecas do  $\text{MoS}_2$ , funcionalizações têm sido realizadas empregando líquidos iônicos (LIs). Os LIs, caracterizados por sua natureza fusível, separável e móvel, desempenham um papel crucial ao não só funcionalizar como também dopar a superfície do  $\text{MoS}_2$ . Essas dopagens são de grande relevância para as futuras aplicações em dispositivos, como transistores.

Além de aprimorar as características intrínsecas do material, esses líquidos iônicos atuam como agentes passivantes, formando uma camada protetora sobre o  $\text{MoS}_2$ . Essa camada não apenas contribui para a estabilidade do material, mas também protege contra fatores externos, preservando assim suas propriedades essenciais.

Portanto, o presente estudo abrangeu a definição de TMDs, com ênfase em  $\text{MoS}_2$ , detalhando suas características principais e defeitos, assim como algumas rotas de síntese empregadas. Foram sintetizadas e funcionalizadas amostras, submetidas à caracterização por meio de técnicas como microscopia óptica, espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoluminescência e Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X.

## 2 OBJETIVOS

O presente estudo visa à obtenção de um método de encapsulamento de camadas bidimensionais de dicalcogenetos de metais de transição, focando o estudo no dissulfeto de molibdênio, através da funcionalização com líquido iônico. A utilização desse processo de funcionalização busca conferir características hidrofóbicas à superfície, elevando a estabilidade do dissulfeto de molibdênio em condições ambientais.

Como objetivo secundário, determinar-se-ão as mudanças eletrônicas induzidas por tal estratégia de encapsulamento.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

A descoberta de materiais com novas propriedades possibilitou um avanço tecnológico vertiginoso, suprindo demandas da sociedade e da indústria. Entre os materiais que surgiram como opções para substituir o silício (Si), material onipresente em dispositivos eletrônicos, o grafeno propiciou o desenvolvimento de novas tecnologias e o surgimento de várias linhas de pesquisa.

O grafeno seria uma ótima opção por possuir grande mobilidade de portadores e alta condutividade térmica combinadas com excelente estabilidade química inclusive na escala nanométrica<sup>1</sup>. Entretanto, a ausência de uma banda proibida em sua estrutura eletrônica torna o grafeno inadequado para aplicações lógicas digitais convencionais<sup>1</sup> e dispositivos de conversão de energia.<sup>2</sup>

Graças às metodologias desenvolvidas e rápido progresso na preparação do grafeno, a exploração de outros materiais bidimensionais (2D) começaram. Com estrutura lamelar, os dicalcogenetos de metais de transição (do inglês *transition metal dichalcogenides* - TMDs) se destacaram por alguns serem semicondutores com *bandgaps* variáveis, entre 0,2 a 2,0 eV<sup>3</sup>, e por serem naturalmente abundantes<sup>3</sup>, além de possuírem excelentes propriedades optoeletrônicas<sup>2,4</sup>, promissoras para a fabricação de dispositivos.<sup>5</sup> Outras propriedades notáveis são a alta mobilidade de portadores, polarização de vale e forte interação luz-matéria.<sup>4</sup>

TMDs são compostos com estequiometria  $MX_2$ , na qual M é um metal de transição do grupo 4 a 10 enquanto que X é um calcogênio (grupo 16), figura 1. Consistem em uma camada hexagonal do átomo do metal de transição entre duas camadas formadas por calcogênios. As ligações formadas entre o metal e o calcogênio são covalentes. Já entre as camadas, as forças intermoleculares ocorrentes são as fracas forças de Van der Waals. Devido a essa fraca interação, a clivagem é possível paralelamente à superfície da camada. Assim os TMDs podem se apresentar em *bulk*, com poucas camadas ou monocamada (MC), podendo manter ou alterar suas múltiplas propriedades, por exemplo, isolante, semicondutores, semimetais e metais.<sup>3,6</sup>

Existem cerca de 40 tipos diferentes de TMDs e essa versatilidade oportuniza uma variedade de aplicações tais como uso em catálise, armazenamento de energia, sensores e dispositivos eletrônicos como transistores e circuitos lógicos.<sup>3</sup>

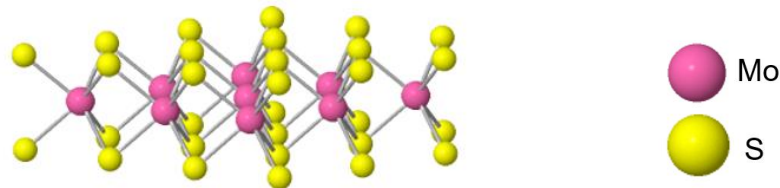
Figura 1 – Estequiometria dos TMDs.

										MX <sub>2</sub> M = Transition metal X = Chalcogen											
H																	He				
Li	Be													B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La - Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac - Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo				

Legenda: Os metais de transição e os três elementos calcogênios que cristalizam predominantemente em estruturas em camadas são destacados na tabela periódica. Destaques parciais para Co, Rh, Ir e Ni indicam que apenas alguns dos dicalcogenetos formam estruturas em camadas. Fonte: Chhowalla et al., 2013.

### 3.2 DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO

Dentre os TMDs, o dissulfeto de molibdênio (MoS<sub>2</sub>), alternativamente ao grafeno, desponta como substituto ao Si por apresentar uma banda proibida, flexibilidade mecânica, estabilidade química e térmica e ausência de ligações pendentes.<sup>1</sup> O MoS<sub>2</sub>, em monocamada, consiste em um átomo de molibdênio entre dois átomos de enxofre, figura 2.

Figura 2 – MoS<sub>2</sub>.

Fonte: Adaptado de Chem tube 3D, 2023. Disponível em: <https://www.chemtube3d.com/ss-mos2/>.

Os TMDs podem apresentar tanto coordenação metálica do tipo trigonal prismática como do tipo octaédrica, sendo que o tipo termodinâmico favorecido depende da combinação entre os metais e os calcogênios, assim como do preenchimento dos elétrons nos orbitais d de valência dos átomos de metais de transição.<sup>7</sup> Há vários polímeros<sup>3, 7</sup> sendo os mais comuns 1T (trigonal), 2H (hexagonal) e 3R (romboédrico), no qual o número indica quantas de unidades Calcogênio – Metal – Calcogênio existem na célula unitária.<sup>3</sup>

Deste modo, o MoS<sub>2</sub> pode ser encontrado com coordenação metálica prismática trigonal na fase 2H, ou então com coordenação metálica octaédrica, na

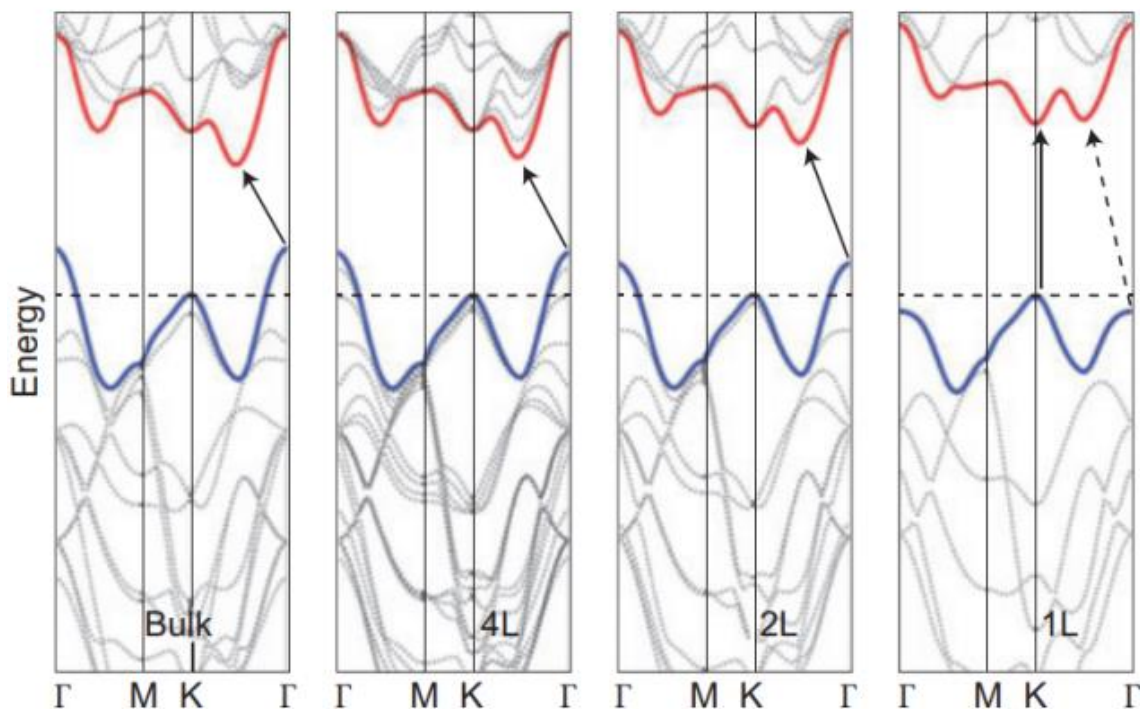
fase 1T. Se na fase 2H, o MoS<sub>2</sub> é um semicondutor e se na fase 1T, o MoS<sub>2</sub> apresenta propriedades metálicas.

O MoS<sub>2</sub> também apresenta um band gap variável dependente da quantidade de camadas que o material dispõe. Em sua forma *bulk*, o MoS<sub>2</sub> apresenta um *gap* indireto (~ 1,2 eV<sup>1,8</sup>), já em monocamada um *gap* direto (~1,8 eV<sup>1,8</sup>); essa transição surge de efeitos de confinamento quântico.<sup>2,3</sup>

A estrutura de banda do MoS<sub>2</sub>, figura 3, pode ser obtida por meio de cálculos teóricos. A partir dela, é possível obter informações adicionais sobre a estrutura eletrônica. Posteriormente, sua estrutura de bandas foi confirmada por absorção óptica, fotoluminescência e espectroscopia de eletroluminescência.<sup>2</sup>

Na figura 3, são apresentadas as estruturas de banda para MoS<sub>2</sub> em sua forma *bulk*, com 4 camadas (4C), bicamada (2C) e monocamada (MC). No material *bulk*, *gap* indireto, o máximo da banda de valência (MBV) está no ponto  $\Gamma$  e um mínimo da banda de condução (MBC) está no ponto médio ao longo das linhas de simetria  $\Gamma - K$ . Já quando em monocamada, MBV e MBC coincidem no ponto K.

Figura 3 – Dispersão de energia (energia versus vetor de onda k) em *bulk*, 4C, 2C e MC de MoS<sub>2</sub>.



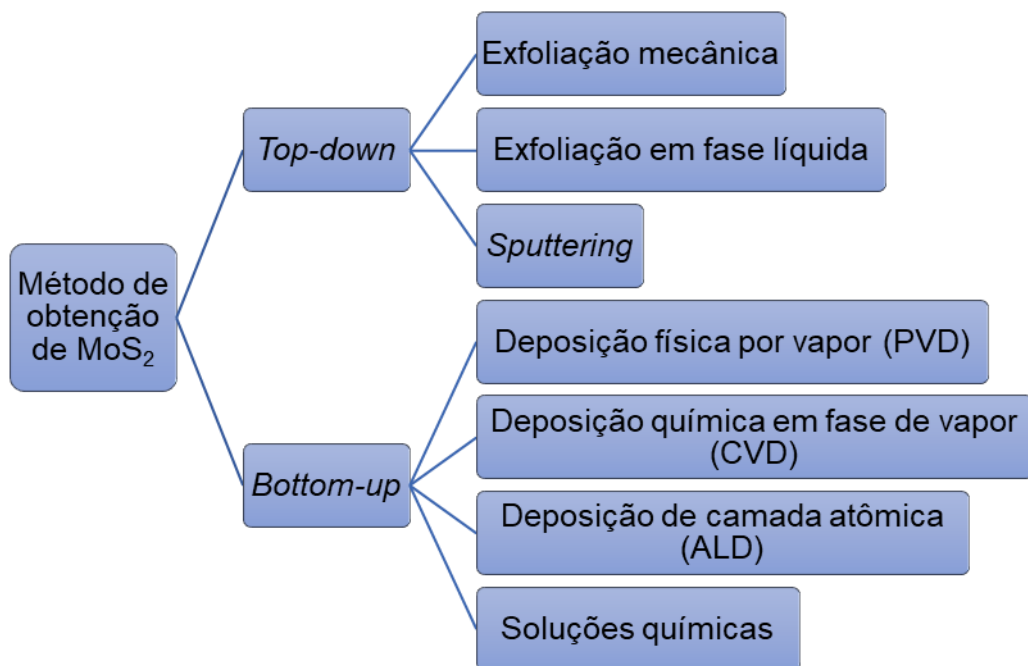
Legenda: A linha tracejada horizontal representa a energia do máximo da banda no ponto K. As linhas vermelhas e azuis representam a borda da banda de condução e de valência, respectivamente. Fonte: Chhowalla *et al.*, 2013.

### 3.2.1 Métodos de síntese do MoS<sub>2</sub>

Há diversas técnicas de obtenção do MoS<sub>2</sub> descritas na literatura. As abordagens realizadas podem ser classificadas em 2 grandes grupos, os métodos *Top-down* e os *Bottom-up*. Alguns exemplos desses métodos estão na figura 4.

Os métodos *Top-down* (em tradução livre, de cima para baixo) têm como princípio remover as camadas do MoS<sub>2</sub> até se obter o número de camadas desejado. A exfoliação é um desses métodos, graças as forças intermoleculares ocorrentes serem as fracas forças de Van der Waals, as quais permitem clivagem paralelamente ao plano.<sup>1</sup> No caso de exfoliação mecânica, uso de uma fita adesiva, tal qual na técnica utilizada na pesquisa sobre grafeno que rendeu o prêmio Nobel, pode ser utilizada, isolando flocos de MoS<sub>2</sub> que podem ser colocados sobre o substrato de interesse. Entretanto esse método rende pouco e é mais aplicável a nível laboratorial.<sup>8</sup> Os métodos *Top-down* ainda englobam exfoliação em fase líquida e *sputtering*, por exemplo. No entanto, esses métodos possuem baixo controle em relação ao tamanho, escalabilidade e alto custo.<sup>8</sup>

Figura 4 – Técnicas de síntese do MoS<sub>2</sub>.



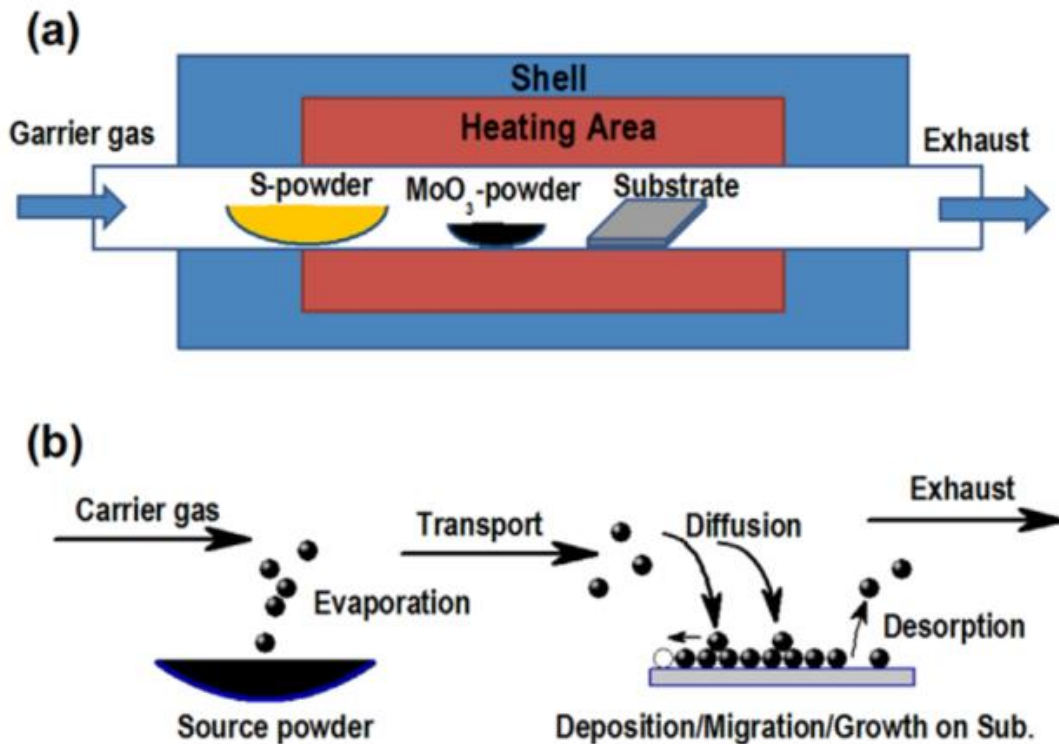
Fonte: Autora.



Já os métodos *Bottom-up* (em tradução livre, de baixo para cima) se baseiam na deposição de camadas do  $\text{MoS}_2$  sobre um substrato de interesse. Dentro desse grupo de técnicas há a deposição química em fase vapor (CVD). A técnica consiste em utilizar precursores sólidos (óxidos metálicos/cloretos), vaporizando-os a uma certa temperatura através de um processo vapor-sólido (VS)<sup>9</sup>, resultando em  $\text{MoS}_2$ , figura 5. Essa técnica permite a produção em massa escalável a baixo custo.<sup>10</sup>

Os precursores sólidos mais utilizados no processo de CVD mais tradicional são o trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) e enxofre (S)<sup>10</sup>, mas há também, na literatura, o uso, por exemplo, de hexacarbonila de molibdênio ( $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ), sulfeto de dietila ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ ), sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), Cloreto de molibdênio (V) ( $\text{MoCl}_5$ ) entre outros.

Figura 5 – Esquema do processo de síntese do  $\text{MoS}_2$ .



Legenda: Na figura a, está ilustrado a tradicional técnica de CVD. Na figura b, mostra as etapas que ocorrem durante esse processo.

Fonte: Adaptado de Liu; Wong; Chi, 2015.

Entretanto a nucleação e o crescimento são extremamente influenciados pelo transporte dos precursores na fase vapor, dificultando a obtenção do material em grandes áreas uniformes.<sup>9, 10</sup> Para contornar esse obstáculo, alterações no clássico CVD começaram a ser propostas.

A utilização de halogenetos de metais alcalinos surgiu a partir da descoberta que esses elementos favorecem o crescimento de TMDs altamente cristalinos em amplas superfícies, a temperaturas moderadas (600 - 800 °C) e sob pressão atmosférica.<sup>10</sup> De modo geral, o MoO<sub>3</sub> reage com os halogenetos de metais alcalinos (M<sub>a</sub>X, M<sub>a</sub> = Na, K; X = F, Cl, Br e I) resultando na formação de Ma - Mo - O em estado líquido e oxihaletos de molibdênio voláteis. Estes últimos possuem temperaturas de fusão inferiores às encontradas no processo de crescimento por CVD.<sup>10</sup> A redução da temperatura de fusão, como observada na formação de oxihaletos de molibdênio voláteis, é uma característica típica de soluções eutéticas e esta proporciona condições favoráveis para o processo.

Os produtos das reações se tornam os precursores para o crescimento do MoS<sub>2</sub>, alterando o processo de crescimento do mecanismo VS para o mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS).<sup>10</sup> Assim o benefício geral dos sais para a síntese de TMDs está na redução da temperatura necessária para o crescimento, mantendo ou mesmo acelerando a velocidade de crescimento.<sup>10</sup> Vale mencionar que não apenas halogenetos de metais alcalinos podem produzir misturas eutéticas, abrindo margem para utilização de outros sais.

Para evitar o problema causado devido às baixas pressões de vapor dos sólidos utilizados, soluções contendo Mo passaram a ser empregadas como precursoras. Para tanto, as soluções foram depositadas sobre o substrato Si/SiO<sub>2</sub> (Silício com uma camada superficial de óxido) por *spin-coating*.<sup>9</sup>

Entretanto, precursores pré-depositados sobre o substrato precisam atender duas condições para que ocorra o crescimento de monocamadas uniformes de grandes áreas. O primeiro é a difusão/migração irrestrita dos precursores para alcançar uma distribuição uniforme no substrato. A outra é o crescimento autolimitado,<sup>9</sup> uma vez que os TMDs não apresentam esse caráter em crescimentos via CVD,<sup>11</sup> assim sendo um desafio controlar a taxa de crescimento vertical-lateral do material.

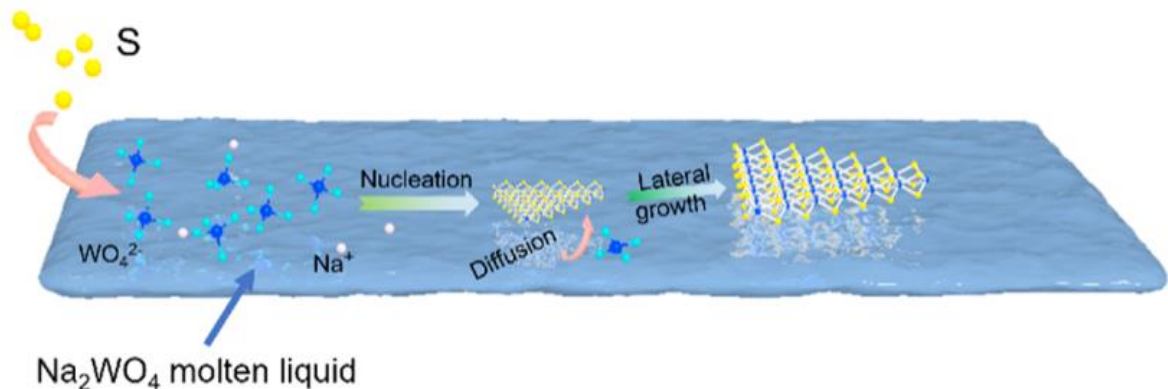
Surge a utilização do chamado intermediário líquido fundido (ILF) no CVD<sup>9</sup>. Este método se baseia na utilização de uma solução contendo Mo, uma vez que os líquidos apresentam menor barreira de migração que sólidos, evitando agregações indesejadas. Além disso, possui um crescimento autodelimitado.

No método do intermediário líquido fundido, uma solução aquosa de molibdato de sódio (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) é depositada por *spin-coating*. Como já mencionado, alguns sais

conseguem promover o crescimento dos TDMs, nesse caso o sódio age reduzindo a barreira energética necessária para o rápido crescimento.<sup>9</sup> Além de que intermediário líquido fundido faz o mecanismo de reação ser o VLS, com baixa energia de reação e absorção rápida do precursor em vapor,<sup>9</sup> no caso o S.

Quando o vapor de S é absorvido na superfície do líquido fundido, formam-se os núcleos de MoS<sub>2</sub> na interface líquido fundido/substrato. Devido à redistribuição uniforme do precursor, o S e o líquido fundido começam a difundir-se lateralmente e a dissolver-se continuamente nos núcleos, processados pelo crescimento epitaxial de uma monocamada sob um modo de crescimento autolimitado.<sup>9</sup> Esse processo está ilustrado na figura 6 para o WS<sub>2</sub>, mas também é aplicável ao MoS<sub>2</sub>.

Figura 6 – Mecanismo de crescimento via intermediário do líquido fundido.



Fonte: Adaptado de Liu *et al.*, 2020.

Pelo uso de soluções como precursor, outro ponto que surge como obstáculo é o substrato utilizado. Os substratos mais utilizados nas sínteses CVD são Si/SiO<sub>2</sub> e safira. O Si/SiO<sub>2</sub> apresenta como benefício um contraste de reflexão óptica entre MoS<sub>2</sub> com diferentes espessuras, e fabricação de transistores de efeito de campo (FETs) back-gate.<sup>11</sup> A principal desvantagem deste substrato é que o SiO<sub>2</sub> é amorfo, o que pode levar a interdifusão de átomos e/ou reações no estado sólido durante o processo de CVD.<sup>11</sup>

Conforme a literatura, a superfície do Si/SiO<sub>2</sub> é fracamente hidrofílica devido à perda de sua hidrofiliçidade com o tempo em razão à crescente presença de contaminantes adsorvidos.<sup>11,12</sup> Com o uso de precursores aquosos, surge a necessidade de um tratamento dessa superfície para o aumento da sua hidrofiliçidade, para que ocorra uniformidade na dispersão do precursor. Este tratamento pode ser

realizado com plasma de oxigênio<sup>11</sup> e/ou com soluções como solução de hidróxido de sódio.<sup>12</sup>

Pode se usar também surfactantes para ajudar na adesão de precursores em substratos de Si/SiO<sub>2</sub>. Por exemplo, o colato de sódio,<sup>13</sup> que além de possuir a função de surfactante, esse composto possui estruturas aromáticas com cátions Na<sup>+</sup>, que agem como promotores de crescimento do MoS<sub>2</sub>.<sup>13</sup>

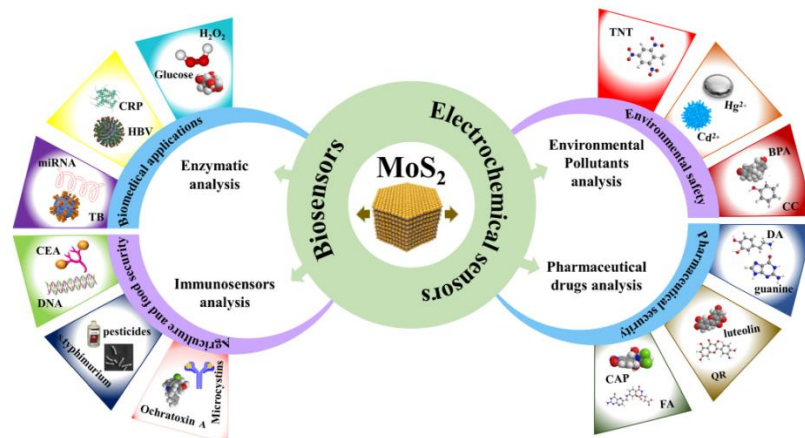
Outro agente que pode auxiliar o crescimento de MoS<sub>2</sub> é a utilização de gás hidrogênio (H<sub>2</sub>) durante o processo de síntese. O H<sub>2</sub> pode desempenhar duas funções no processo sintético agindo como agente redutor do molibdênio e como um decapante químico.<sup>12</sup> Na ausência ou em baixas concentrações de H<sub>2</sub>, pode ocorrer mais formação de multicamadas, já em altas concentrações ocorre a formação de flocos descontínuos de MoS<sub>2</sub> multicamadas, detalhando o efeito de corrosão do hidrogênio. A alta concentração de H<sub>2</sub> promove a rápida vaporização dos precursores e a dessulfurização dos flocos de MoS<sub>2</sub>, o que leva ao crescimento e à corrosão dos flocos, respectivamente.<sup>12</sup> Em concentrações moderadas, a formação de poucas camadas prevalece, pois o efeito de redução, que promove a vaporização do óxido de molibdênio pela formação de subóxidos de molibdênio, é dominante em comparação ao efeito de ataque químico. Isso auxilia no crescimento de monocamada contínua de MoS<sub>2</sub> com menos/nenhuma camada adicional (flocos).<sup>12</sup>

Vale ressaltar que os métodos citados não são exclusivos ao MoS<sub>2</sub>, podendo ser aplicados a outros TMDs, por exemplo WS<sub>2</sub>.

### **3.2.2 Aplicações do MoS<sub>2</sub>**

O MoS<sub>2</sub> tem possibilitado diversas aplicações tecnológicas, abrangendo desde os tradicionais FETs<sup>1,3</sup> até usos mais recentes, como na spintrônica ou valleytrônica.<sup>4, 6, 14</sup> Sua principal aplicação encontra-se na optoeletrônica<sup>1, 5, 14</sup>, destacando-se em áreas como sensores,<sup>3</sup> figura 7, mas também apresenta versatilidade para coletar energia solar,<sup>4, 14</sup> integrar circuitos baseados em transistores para nanoeletrônica de alto desempenho e baixa potência,<sup>1</sup> bem como em dispositivos emissores de luz.<sup>14</sup> A figura 7 ilustra a vasta aplicabilidade do MoS<sub>2</sub> em biosensores nas análises enzimáticas e de imunossensores, assim como em sensores eletroquímicos nas análises de poluição ambiental e drogas farmacêuticas.

Figura 7 – Aplicações de MoS<sub>2</sub> como sensores.



Fonte: Vilian *et al.*, 2019.

O uso também ocorre em aplicações em fototransistores,<sup>14</sup> fotovoltaicas<sup>2, 4</sup> e fotocatalíticas devido à sua forte absorção na faixa espectral solar.<sup>2</sup> A sua aplicação não é restrita a eletrônica e seus derivados. Vale destacar sua aplicação na medicina, pois o MoS<sub>2</sub> demonstrou possível biocompatibilidade em alguns estudos, tornando-o seguro para injeção em humanos. Além de auxiliar na detecção e cura de câncer, e na detecção do Corona vírus.<sup>8</sup> Também pode ser utilizado como lubrificantes e na reação de evolução de hidrogênio. Na sua fase 1T, metálica, tem um ótimo desempenho em eletrocatalise, baterias, supercapacitores.<sup>7</sup>

### 3.2.3 Defeitos e estabilidade do MoS<sub>2</sub>

A existência de imperfeições em qualquer material é algo natural e previsível. Contudo, a existência de determinados defeitos pode ser benéfica em aplicações específicas, como no armazenamento de energia, onde atuam como locais para armazenar carga, retardando os processos de descarga.<sup>6</sup> Ao mesmo tempo, outros defeitos podem ser prejudiciais, afetando diretamente a qualidade do material. No caso de dispositivos que interagem com a luz, os defeitos resultam em recombinações de portadores, diminuindo o caminho livre médio dos portadores fotoinduzidos e, conseqüentemente, impactando negativamente no desempenho do dispositivo.<sup>6</sup>

Um tipo de defeito são as vacâncias. A vacâncias ocorrem quando há a ausência de um átomo em um local específico de uma rede cristalina. Elas são centros ativos de adsorção molecular e funcionalização química.<sup>16</sup> Podem promover processos de dopagem substitucional, formando TMDs híbridos com propriedades diferentes, como monocamadas semicondutoras e magnéticas ou dopadas tipo p ou

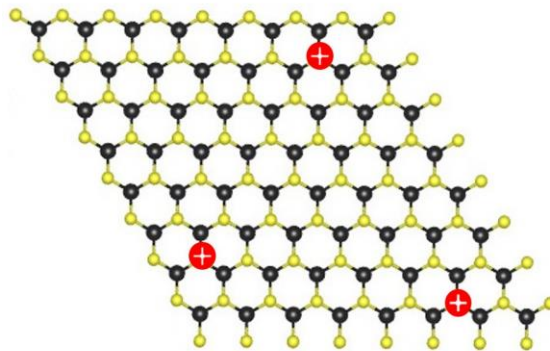
n. Se necessário, defeitos podem ser intencionalmente induzidos por meio de várias técnicas, sendo crucial compreendê-los para avançar na compreensão científica e explorar as possíveis aplicações de materiais 2D.<sup>6</sup>

A maior fonte dos defeitos no MoS<sub>2</sub> é a vacância de S,<sup>17</sup> devido ao fato que, durante o crescimento, os espaços destinados a esse átomo na rede cristalina podem não ser totalmente preenchidos. A vacância de S leva ao aprisionamento e ao decaimento não radioativo, sendo estes os principais defeitos do MoS<sub>2</sub>.<sup>17, 18</sup>

A ausência dos átomos de S resulta no Mo com ligações pendentes. O Mo<sup>+4</sup> não realizando todas as ligações necessárias para sua neutralidade, ocasiona a formação de uma carga positiva local, figura 8. Os elétrons livres do Mo<sup>+4</sup> podem ser excitados termicamente para a BC (banda de condução), encontrando-se em um estado de armadilha de elétrons superficial.<sup>19</sup> Este fato resulta em o nível de Fermi mais próximo à BC, tornando o MoS<sub>2</sub> um material intrinsecamente dopado tipo n.<sup>5, 19</sup>

As vacâncias de S criam estados adicionais de energia dentro do *bandgap* e o excesso de elétrons resulta na formação de quasipartículas chamadas trions, aumentando o número de recombinações não radiativas e redução do efeito de fotoluminescência (PL).<sup>17, 18</sup>

Figura 8 – Cargas positivas no MoS<sub>2</sub> causadas pela vacância de S.



Legenda: Em amarelo os átomos de S e em preto Mo. As cargas positivas estão situadas onde ocorre a vacância de S.

Fonte: Atallah, 2017.

A monocamada de MoS<sub>2</sub> pode ser bastante influenciada pelo substrato através de características como falta de uniformidade estrutural do substrato ou eletrostática, afetando diretamente suas propriedades eletrônicas.<sup>19</sup> Assim outra causa de defeitos no MoS<sub>2</sub> são os defeitos sem carga, sendo mais difíceis de caracterizar. Estes tipos de defeitos são causados por rugas ou bolhas na MC ou estiramento/compressão local na rede cristalina alterando a estrutura da banda criando mínimos locais.<sup>19</sup>

Para que a produção de dispositivos optoeletrônicos ou eletrônicos eficientes sejam feitos a partir de MoS<sub>2</sub> em MC, é necessária a mitigação dos estados de superfície.<sup>2</sup> Existem várias estratégias para mitigar os defeitos presentes no MoS<sub>2</sub> como modificação química, tratamento com plasma de oxigênio, injeção elétrica, e recozimento.<sup>6</sup>

A passivação representa também uma alternativa para reduzir os efeitos eletrônicos induzidos pelos defeitos. Um passivante ideal removeria os estados intermediários criados pelos defeitos sem alterar significativamente a densidade de portadores. Devido à isovalência entre oxigênio (O) e S, acredita-se que a água (H<sub>2</sub>O) ou o gás oxigênio (O<sub>2</sub>) possam desempenhar um papel na passivação de vacâncias de S.<sup>17</sup>

Na pesquisa realizada por Sivaram *et al.* (2019),<sup>17</sup> foi conduzido um estudo que demonstra uma melhora na emissão de luz ao utilizar um laser como fonte de excitação em ar ambiente. No entanto, em um ambiente evacuado, não foi observada tal melhora. Os resultados obtidos sugeriram que componentes do ar são essenciais para facilitar a passivação.

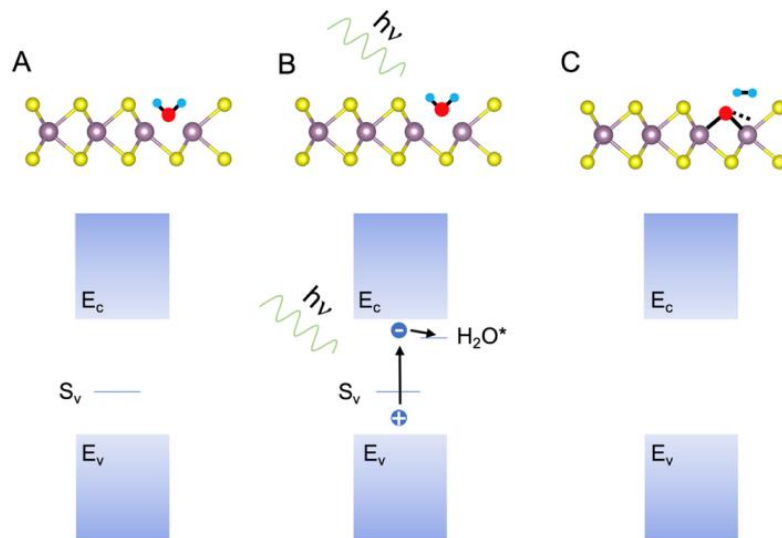
Então para determinar qual componente seria o responsável pela melhora na emissão de luz, testes com MoS<sub>2</sub> recozido foram feitos com misturas gasosas de O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Comparando os resultados, contrariando cálculos teóricos que prediziam apenas o O<sub>2</sub> sendo adsorvido e agindo como passivante, a água foi a responsável pela melhora vista. Assim a água é necessária no ambiente para a melhora da emissão do MoS<sub>2</sub>, através da sua adsorção que passiva os locais de recombinação não radioativos.<sup>17</sup>

Nesse estudo, a posição do pico de PL é invariante com o tempo, sugerindo que a transferência de carga entre o adsorbato (H<sub>2</sub>O) e o MoS<sub>2</sub> não é significativa, ou seja, isovalente; ou que a vacância de enxofre é uma armadilha de nível profundo que não é deslocalizada à temperatura ambiente.<sup>17</sup> Foi observado que a simples exposição ao ar não é suficiente para melhorar a emissão de luz. Assim, é necessário o uso de uma fonte de excitação, como um laser, com energia equivalente ou superior ao intervalo de banda óptica. Isso sugere que a presença de éxcitons é essencial para promover a adsorção química da molécula de água. Esta barreira de ativação para adsorção sugere fortemente a formação de ligações covalentes.<sup>17</sup>

O mecanismo sugerido por Sivaram *et al.* aponta que as vacâncias de S originam estados intermediários de defeito, figura 9 na letra A. Esses defeitos

energéticos são instáveis e as moléculas de gás, ao se adsorverem neles, provavelmente, reduzirão a energia total do sistema. No estado fisissorvido, a molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  não passiva a vacância de S ( $\text{S}_v$ ), que atua como um local para recombinação não radiativa de portadores. Como está ilustrado na letra B da figura 9, a fonte de excitação cria um éxciton e se acredita que esse éxciton preencha um orbital antiligante vazio na molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  e catalise sua dissociação. O resultado final, figura 9 na letra C, é a ligação do O na vacância de S e passivação do defeito presente a banda proibida e liberação de  $\text{H}_2$ .

Figura 9 – Mecanismo proposto para passivação de defeitos de  $\text{MoS}_2$ .



Legenda: Diagrama de energia mostrando a borda da BC ( $E_c$ ), a borda da banda de valência (BV) ( $E_v$ ) e a vacância de S ( $S_v$ ). Na letra A, há a estrutura do  $\text{MoS}_2$  com uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  fisissorvida em uma vacância de S. Em B, ocorre a passivação através dos fótons; a fonte de excitação cria um éxciton que interage com a molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  fisissorvida por meio de um orbital antiligante vazio ( $\text{H}_2\text{O}^*$ ). Em C, a molécula de água se dissocia, o átomo de O (vermelho) se liga a vacância de S existente, passivando o  $\text{MoS}_2$ . A molécula de  $\text{H}_2$  (azul) desorve da superfície.

Fonte: Sivaram *et al.*, 2019.

Outro estudo realizado por Nan *et al.* (2014),<sup>16</sup> aborda o processo de recozimento e subsequente exposição ao ar, no qual ocorre a passivação de defeitos, incluindo vacâncias de S, pelo O, resultando em alterações nas propriedades do material. Este estudo corrobora com os resultados obtidos por Sivaram *et al.* Após o processo de recozimento, as amostras exibem uma dopagem tipo p. Este fenômeno é atribuído à fisissorção do  $\text{O}_2$ , sendo este o contribuinte predominante, juntamente com moléculas de água.<sup>16</sup> A fisissorção de  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  reduz o excesso de elétrons causado pelas vacâncias de S, alterando assim o processo dominante na PL de recombinação de trions para recombinação de éxcitons.<sup>16, 19</sup>



A fisiorção de  $O_2$  também acontece em áreas do  $MoS_2$  que exibem rachaduras, ausência de Mo ou S, uma vez que estas contêm diversos elétrons não ligados, caracterizados como defeitos e centros ativos para adsorção molecular. Induzindo a uma dopagem do tipo p, a adsorção do  $O_2$  ocorre através da adsorção nas rachaduras/defeitos do  $MoS_2$ . O  $O_2$  possui uma energia de ligação muito mais forte que a presente no  $MoS_2$  com uma superfície sem defeitos.

Há propostas de passivação pelo uso de líquidos iônicos e tratamentos com superácidos como o ácido 1,1,2,2-tetrafluoroetil-1,2-dimetilimidazolidina (HTFSI). Sendo o ânion  $[TFSI^-]$  bastante comum em líquidos iônicos. O ânion presente no superácido se liga as vacâncias de S carregadas positivamente, passivando-as. O cátion  $H^+$  é reduzido pelo  $MoS_2$ , produzindo  $H_2$ .<sup>19</sup>

A estabilidade do  $MoS_2$  está diretamente ligada aos seus defeitos. Embora muito mais estável que outros materiais 2D, como o fósforo negro e perovskitas 2D, o  $MoS_2$  ainda sofre degradação ao longo do tempo tanto em condições ambientais<sup>6</sup> quanto em condições mais severas (altas temperatura e umidade) a curto prazo,<sup>20</sup> ocorrendo a adsorção de contaminantes orgânicos e oxidação.<sup>21</sup>

Uma possibilidade de fonte de degradação é o O se ligando ao S, seguido da quebra de ligação entre o S e o metal. Posteriormente, ocorrendo a substituição do S por radicais de O ou hidroxila (OH). Uma vez iniciado o processo de oxidação, ele penetra gradualmente nos grãos do TMD à medida que mais átomos de S são substituídos por O, e esse processo se torna mais energeticamente favorável à medida que a umidade e a temperatura ambiente aumentam.<sup>21</sup>

Esses processos provavelmente são iniciados ou catalisados em regiões com deficiência de enxofre (subestequiometria), como defeitos e fronteiras de grãos, e então se propagam gradualmente por toda a folha do material TMD. Resultando em mudanças estruturais significativas, fissuras e diminuição da PL.<sup>21</sup>

O processo de oxidação ainda requer maior entendimento e estudo, mesmo que se tenham identificado fatores cruciais no processo, como condições ambientais, umidade, substrato, produtos de reação e níveis de exposição à radiação.<sup>20</sup>

A oxidação é um processo fotoinduzido, dependente do comprimento de onda, e também pode ser causado por aquecimento, efeitos do campo elétrico do substrato ou a superação de um “limiar” de energia radiante (fluência) para reação química. No caso fotoinduzido, o processo de oxidação pode ocorrer por mecanismo físico

chamado de Transferência de Energia de Ressonância de Förster (FRET) e/ou por reações de fotocatalise envolvendo  $\text{H}_2\text{O}$  excitado e/ou espécies de  $\text{O}_2$ .<sup>20</sup>

O mecanismo de FRET gera oxigênio singlete ( $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ ). O processo, geralmente, envolve uma molécula em estado fundamental ( $\text{S}_0$ ) que é fotoexcitada para seu estado singlete excitado ( $\text{S}_1$ ) e, na presença de oxigênio triplete ( $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ , estado fundamental do oxigênio  $\text{O}_2$ ), passa por uma mudança intersistema (ISC), convertendo-se para o estado excitado triplete ( $\text{T}_1$ ), que então é capaz de transferir energia ressonantemente para  $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ , convertendo-o em  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ .<sup>20</sup>

Já as reações de fotocatalise, envolvem a transferência de elétrons e lacunas para moléculas como  $3\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . A reação neste caso é denominada reação de evolução de hidrogênio (HER), pois gera gás de hidrogênio. Etapas intermediárias nesta reação produzem uma variedade de espécies reativas de oxigênio diversas por meio de reações de oxidação/redução, incluindo, mas não se limitando a  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ . A presença de  $\text{SO}_4^{2-}$  como produto final indica a oxidação, seja qual for o mecanismo.<sup>20</sup>

Tendo conhecimento dos defeitos e problemas do  $\text{MoS}_2$  algumas formas de proteger e manter as propriedades dele já foram executadas, como colocar o material em um ambiente com um dessecante ou vácuo. Outra opção, o encapsulamento por camadas contínuas de óxido metálico, depositadas por deposição atômica camada por camada (ALD), não é adequado para eletrônicos flexíveis devido à propagação de fissuras sob tensão.<sup>21</sup>

Uma forma frequente e muito utilizada de proteção é o encapsulamento do  $\text{MoS}_2$ . O método mais comum emprega nitreto de boro hexagonal (hBN). O hBN também é uma estrutura em camadas, como os TMDs, ligadas por forças de Van der Waals, porém com características isolantes.<sup>19</sup> O encapsulamento do  $\text{MoS}_2$  com hBN provoca alterações em suas propriedades ópticas e de transporte, removendo o contato com o  $\text{SiO}_2$  e mantendo a sua estrutura plana.<sup>19</sup> Porém o empilhamento de hBN esfoliado em larga escala pode não ser prático, e há inevitáveis vazios e fissuras no hBN crescido e transferido por deposição química a vapor.<sup>21</sup>

Foram propostos métodos de encapsulamento que superam os problemas associados ao hBN e ao ALD, utilizando materiais baseados em polímeros. Exemplos incluem filmes finos de PMMA<sup>21</sup> e *parylene* C,<sup>21</sup> que são impermeáveis, ópticamente transparentes e têm espessura na escala nanométrica.

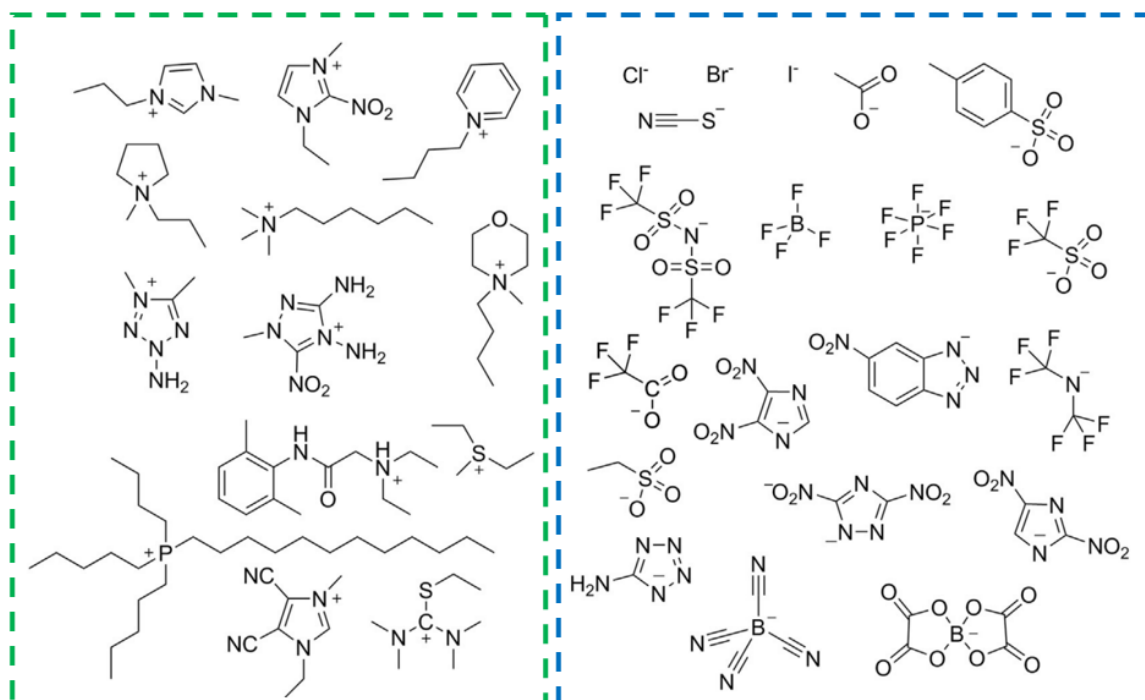
### 3.3 LÍQUIDO IÔNICO

#### 3.3.1 Propriedades dos líquidos iônicos.

Líquidos iônicos (LIs) são sais que fundem antes de 100 °C, ou seja, líquidos em temperatura ambiente, formados por um ou mais íons, tanto orgânicos como inorgânicos, separáveis e móveis.<sup>22, 23</sup> Tiveram seu uso impulsionado com o desenvolvimento da área de Química verde, sendo utilizados como substituintes aos solventes orgânicos voláteis.

São extremamente diversos em suas estruturas químicas, figura 10, variando desde de inorgânico a orgânico, simples a complexo, quiral ou aquiral, incluindo ácido ou base total ou parcialmente ionizado, ligantes de ponte carregados, polímeros de coordenação de metalato, íons metálicos poliméricos orgânicos, cátions e outros. No caso dos ânions, inclui desde inorgânicos como haletos, nitrato, sulfatos; a orgânicos como benzoatos, triflatos e outros. A única característica que une esses compostos é o fato de serem líquidos.<sup>22</sup>

Figura 10 – Estruturas químicas dos íons presentes em líquidos iônicos.

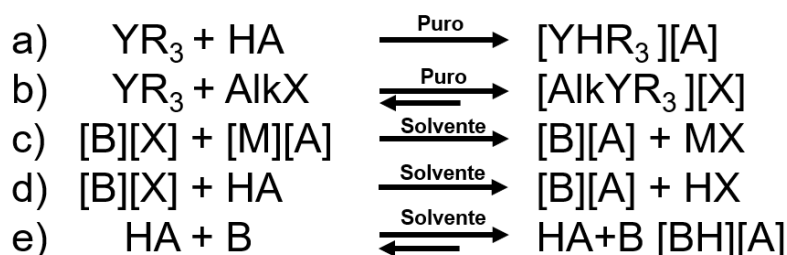


Legenda: Os cátions estão à esquerda (quadrado verde) e ânions à direita (quadrado azul).

Fonte: Adaptado de Shamshina; Zavgorodnya; Rogers, 2019.

São sintetizados partindo de diferentes precursores de cátions e ânions, o que garante variadas propriedades físico-químicas. A principal reação para obtê-los é por reação de quaternização, figura 11 a) e b). Podem também ser obtidos por troca aniônica ou metátese, figura 11 c), e métodos de neutralização ácido-base figura 11 d) e e). Todas essas reações podem ser realizadas em condições puras, em soluções aquosas ou em solventes orgânicos voláteis.

Figura 11 – Métodos de síntese de líquidos iônicos.



Legenda: Método de quaternização/alquilação (a, b), metátese (c) e neutralização ácido-base (d, e). Em que Y é nitrogênio ou fósforo; A é base conjugada de ácido mineral; R é substituinte aquil, aril, alil; Alk é haleto, sulfato ou triflato de alquila; M é prata ou metais do grupo 1, X e A são ânions diferentes, HÁ é ácido e B é base.

### 3.3.2 Aplicação de líquidos iônicos

Os Lis já foram estudados por anos para aplicações em diversas áreas da química. Começando a sua aplicação na química orgânica como catalisadores e solventes de reações.<sup>22</sup> Na área da química analítica, em extrações e separações, espectroscopia e espectrometria de massa.<sup>22</sup> E também para aplicações em catálise e armazenamento de energia.

Atualmente, há estudos também para o uso em eletrônica orgânica de alta performance, transições de fase eletrônicas induzidas por campo, e indução de supercondutividade em materiais em camadas.<sup>2</sup> E com o surgimento dos materiais 2D, se estabeleceu um campo de aplicação novo para os LI.

Lis já foram utilizados com diferentes propósitos em TMDs, um desses usos seria a formação de um capacitor *nanogap* com enorme capacitância através da formação de uma dupla camada elétrica, essa camada é formada pela aplicação de uma tensão externa com a qual os íons presentes no líquido iônico se separam e uma camada de cátions ou ânions se acumula na superfície da amostra. A densidade de carga induzida por um *gate* de líquido iônico é geralmente ordens de magnitude maior do que a de um *gate* de silício convencional.<sup>23</sup>

Em outro emprego, o LI foi utilizado para melhorar a mobilidade de portadores em FETs. Os FETs quando fabricados com MoS<sub>2</sub> sobre um substrato de Si/SiO<sub>2</sub> apresentam uma baixa mobilidade de portadores em temperatura ambiente, sendo inclusive mais baixa que mobilidade limitada por fônons em sua forma *bulk*. Um dos principais limitadores é a interface entre o canal do MoS<sub>2</sub> e o dielétrico da porta SiO<sub>2</sub>.<sup>1</sup>

No caso do MoS<sub>2</sub>, no contato metal/semicondutor pode ocorrer a formação de uma barreira Schottky significativa que resulta em uma alta resistência de contato, diminuindo a mobilidade e, por consequência, o potencial de uso do MoS<sub>2</sub> em FETs. Contatos ôhmicos de baixa resistência são peças-chave para otimizar o desempenho dos FETs de MoS<sub>2</sub>. Esses contatos, de baixa resistência, podem ser obtidos entre um semicondutor e um metal por contatos Schottky com altura de barreira muito baixa e por contatos de tunelamento altamente transparentes.<sup>1</sup>

Diante disso, os contatos por tunelamento transparente são fabricados dopando intensamente o semicondutor no local do contato. Todavia, essa abordagem se torna infrutífera para o MoS<sub>2</sub>, porque esse tipo de dopagem danifica a unidade estrutural do canal com espessura de uma camada atômica. Deste modo, reduzir a barreira Schottky se torna a opção viável. Neste contexto, a utilização do LI se aplica, uma vez que ele reduz significativamente a resistência de contato ao diminuir a barreira Schottky através da sua atuação como um dielétrico ultrafino que causa uma forte flexão de banda, aumentando a mobilidade no FET de MoS<sub>2</sub>.

Também foram aplicados LIs para melhoria da fotocorrente e fotoluminescência, observando os efeitos eletrostáticos e do *gate* de LI nas propriedades optoeletrônicas na monocamada de MoS<sub>2</sub>.<sup>2</sup> Este uso dopou de forma ambipolar o MoS<sub>2</sub>, do tipo n para o tipo p, e melhorou substancialmente a condutância e a mobilidade do dispositivo.<sup>2</sup> Juntamente aumentou a fotocorrente e fotoluminescência, devido ao fato de o LI passivar as cargas superficiais que causariam recombinações não radiativas dos portadores as quais resultariam em uma diminuição do desempenho fotovoltaico.

Para o MoS<sub>2</sub> na fase 1T, o LI age como um assistente no processo de síntese. A fase 1T é instável e sua síntese é difícil devido sua metaestabilidade termodinâmica.<sup>7</sup> A estrutura química de alguns LIs proporciona fatores necessários para a estabilização do MoS<sub>2</sub> na etapa de síntese, tais como impedimento estérico, presença de interação  $\pi$ - $\pi$  oriunda de anéis aromáticos e ligações de hidrogênio;<sup>7</sup> e assim possibilita sua obtenção com grandes concentrações e estabilidade.

Embora, como exemplificado, já amplamente utilizado junto ao MoS<sub>2</sub>, os LIs ainda apresentam muito a ser explorado na relação com o MoS<sub>2</sub>; proporcionando modificações e funcionalizações de extrema importância e necessidade.

### 3.3.3 Funcionalização dos TMDs com líquido iônico

A funcionalização e a dopagem são conceitos distintos, porém, podem estar interligados, especialmente ao abordar materiais 2D. A funcionalização é realizar a modificação da superfície pela introdução de grupos funcionais específicos alterando as características e propriedades do material, enquanto que a dopagem é influenciar a quantidade e a mobilidade de portadores de carga (elétrons ou lacunas).

No contexto dos TMDs, ambos os processos podem ocorrer concomitantemente com a dopagem sendo uma consequência da funcionalização e vice-versa.

A necessidade de aprimorar as características dos TMDs, como o MoS<sub>2</sub>, impulsiona tanto a funcionalização quanto a dopagem. Essa melhora é particularmente crucial quando se considera sua aplicação em FETs.

Partindo do que já havia sido realizado com o Si para modificar o tipo e a densidade de portadores, várias formas de funcionalização/dopagem nos TMDs foram testadas, tais como: misturar os calcogênios utilizados; trocar o metal de transição utilizado; difusão térmica; adicionar via implantação átomos diferentes; etching de plasma<sup>5</sup> ou então fisio/quimissorção de gases específicos.<sup>5,14</sup> No caso específico dos gases, alcançar a dopagem desejada representa um desafio adicional, especialmente devido à estrutura dos FETs e à dificuldade no controle preciso dos gases.

Diante das adversidades, emerge como alternativa o emprego de LIs. A funcionalização ocorre por fisissorção ou quimissorção das moléculas do LI na superfície do material levando, muitas vezes, à dopagem química. Por meio da modificação da densidade de portadores, através da transferência total ou parcial de elétrons, ocorre uma alteração no nível de Fermi resultando em mudanças nas propriedades ópticas e elétricas, sendo elas extremamente importantes na melhora do desempenho do MoS<sub>2</sub>.

A dopagem causada pelos LIs pode ser caracterizada por medidas elétricas, na qual com a mudança de tensão de limite se pode determinar o tipo de dopagem ocorrida. Espectroscopia Raman e de Fotoluminescência são importantes ferramentas

neste contexto. A dopagem por Lis pode ser do tipo p ou tipo n, dependendo do composto utilizado. A dopagem do tipo p se caracteriza pela introdução de lacunas na estrutura do semiconductor. Já na dopagem tipo n, é introduzido um excesso de elétrons.

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DO MoS<sub>2</sub>

O MoS<sub>2</sub> pode ser facilmente caracterizado com análises rápidas e não destrutivas.<sup>4</sup> Por exemplo, com a utilização de microscópio óptico,<sup>2</sup> o MoS<sub>2</sub> em MC pode ser identificado devido a diferença de cor e contraste com o substrato e/ou com o MoS<sub>2</sub> com mais camadas. Algumas das demais caracterizações possíveis são discutidas a seguir.

#### 3.4.1 Espectroscopia de Fotoluminescência

Dentre as caracterizações possíveis para os diversos TMDs existentes, uma opção é a Espectroscopia de Fotoluminescência (PL). É um método sem contato, não destrutivo, rápido e que exige uma mínima preparação de amostra. A junção entre luz e caminhos detecção de óptica confocal permitem a PL detalhar pequenas características, excelente para o estudo das propriedades optoeletrônicas.<sup>6</sup> Várias características são estudadas pela PL, tais como éxcitons, biéxcitons, trions, estabilidade, defeitos, dopagem para exemplificar algumas.<sup>4, 6</sup>

O fenômeno da luminescência em semicondutores pode ser de alguns tipos dependendo do mecanismo utilizado para a excitação dos elétrons; incluindo catadoluminescência (CL), eletroluminescência (EL) e a PL.

Ao contrário do que acontece nos métodos CL e EL que utilizam um feixe de elétrons e potencial elétrico, respectivamente, para caracterizar o material, a PL é um método baseado puramente em óptica, com uma fonte de luz excitando o material.<sup>6</sup>

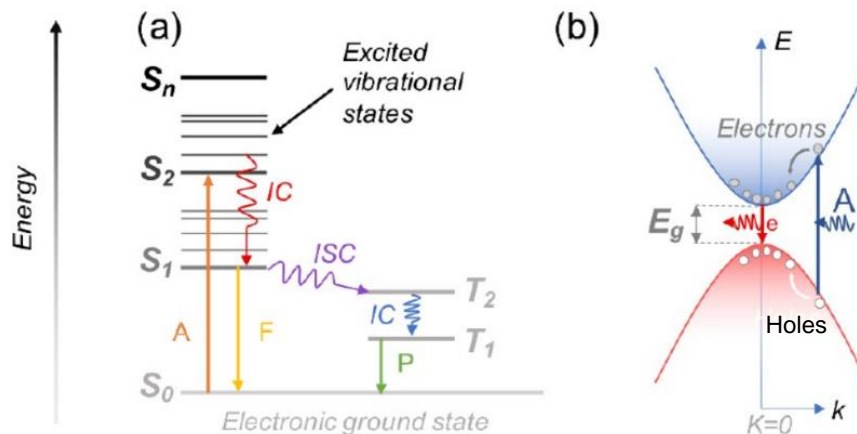
O mecanismo do fenômeno da fotoluminescência varia de acordo com a natureza do material sendo estudado. Em materiais orgânicos, as emissões da PL são classificadas em fluorescência e fosforescência, de acordo com o diagrama de Jablonski, figura 12-a), no qual S<sub>0</sub> é o estado singleto e os estados eletrônicos superiores por S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, ..., S<sub>n</sub> (S<sub>n</sub> é o enésimo estado singleto excitado).<sup>6</sup>

Na fluorescência, após a absorção de luz, ocorre o decaimento dos elétrons de estados mais excitados para o estado  $S_1$  e depois para o  $S_0$ , emitindo fótons nessa última transição. Em algumas moléculas pode ocorrer um processo de cruzamento intersistema (ISC), no qual alguns elétrons decaem do  $S_1$  para os estados tripleto e depois retornam ao  $S_0$ , esse último decaimento também é acompanhado por emissões de fótons, sendo chamado de fosforescência.

Entretanto, essa explicação não é aplicável em materiais inorgânicos nos quais os átomos na rede estão conectados por ligações covalentes muito fortes, levando a uma deslocalização de seus estados eletrônicos e formando bandas de valência e condução, figura 12-b).<sup>6</sup>

Quando ocorre a absorção de um fóton com energia maior que a energia do *bandgap* do semiconductor com *bandgap* direto, um elétron de valência salta para a banda de condução (BC), deixando uma lacuna na banda de valência (BV). Ao retornar ao mínimo da BC, este elétron perde energia em forma de calor, e posteriormente, decai de volta ao máximo da BV (estado fundamental) emitindo fótons.

Figura 12 – Processos da PL.



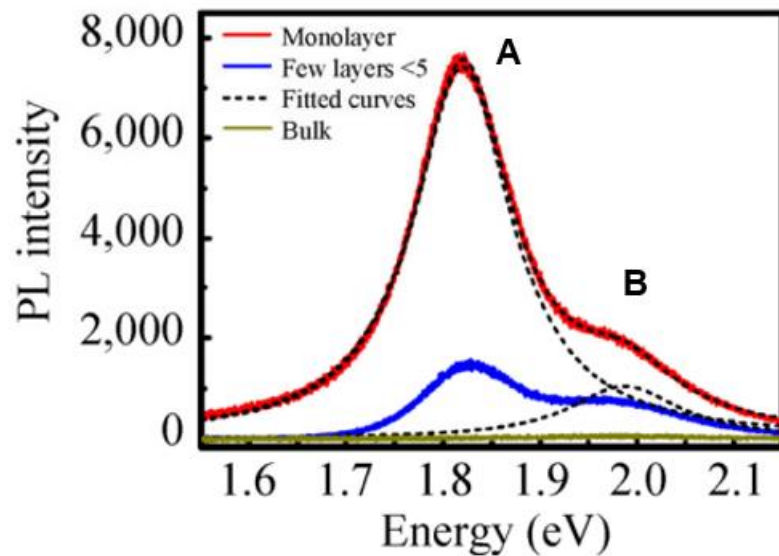
Legenda: (a) materiais orgânicos e (b) inorgânicos com bandgap direto. Em que IC é conversão interna; P é fosforescência; A é absorção; F é fluorescência; ISC é cruzamento intersistema; e é emissão; e  $E_g$  é o *bandgap*. E e k são a energia cinética e vetor de onda ("vetor momento") de elétrons ou buracos. Fonte: Tebyetekerwa *et al.*, 2020.

A PL em materiais inorgânicos também pode ser subdividida em emissões banda-a-banda (intrínsecas), quando o elétron excitado volta diretamente para o BV; e sub-bandgap (extrínsecas), quando o elétron excitado é preso por centros de defeitos e impurezas ocupando níveis de energia dentro do *bandgap* do semiconductor, refletindo as propriedades dos defeitos e impurezas no material.<sup>6</sup>



O espectro de PL obtido para o MoS<sub>2</sub> exibe dois picos distintos, correspondentes às transições ópticas diretas no ponto K na zona de Brillouin,<sup>2, 4, 14</sup> um pico dominante A (~1,85 eV<sup>2</sup>) correspondendo a emissão do *bandgap* e o pico B (~2,0 eV<sup>2</sup>), devido ao acoplamento spin-orbita.<sup>2</sup> A figura 13 ilustra os espectros de PL obtidos para monocamadas, poucas camadas e bulk de MoS<sub>2</sub>.

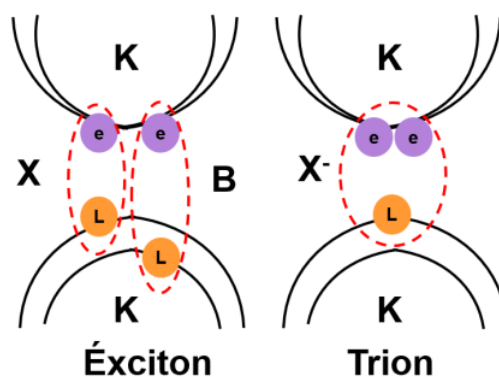
Figura 13 – Comparação de espectros de PL para monocamadas, poucas camadas e bulk.



Fonte: Adaptado de Li *et al.*, 2014.

A interação atrativa coulombiana entre um elétron e uma lacuna origina uma quasipartícula conhecida como éxciton neutro (X). Já as quasipartículas carregadas se originam quando há a interação entre em dois elétrons e uma lacuna, trions negativos (X<sup>-</sup>); ou entre um elétron e duas lacunas, trions positivos (X<sup>+</sup>).<sup>6</sup> A figura 14 representa o éxciton e trion.

Figura 14 – Éxciton e trions.



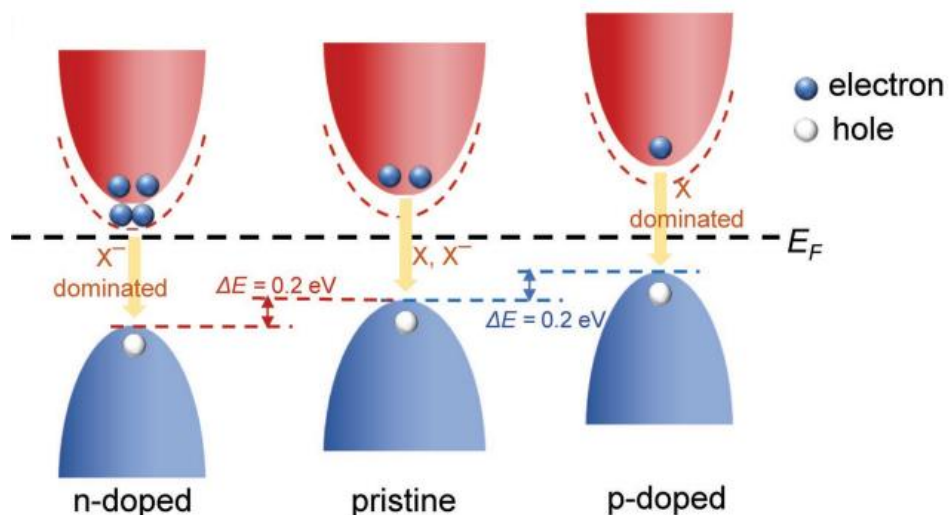
Legenda: O e é elétrons e o L é lacunas. Fonte: Autora.

O pico A pode ser deconvoluído em dois componentes, X e X<sup>-</sup>, sendo que X é localizado em energias maiores que o X<sup>-</sup>. E a intensidade do pico A aumenta com a redução do número de camadas do material, ou seja, MC apresenta a maior intensidade para o pico A.<sup>2</sup>

Observando as alterações nas transições excitônicas, é possível estudar como o MoS<sub>2</sub> se relaciona com o ambiente.<sup>4</sup> Quando ocorre dopagem, ocorre uma mudança na intensidade e energia dos picos da PL resultantes da alteração na sua composição. Na dopagem do tipo p, o pico A aumenta sua intensidade e sofre um deslocamento para energias maiores enquanto que na dopagem do tipo n o inverso é observado.<sup>2, 5, 14</sup>

Na dopagem do tipo p, o pico A é constituído principalmente por X, isso acontece pois há a redução de X<sup>-</sup> formados pela introdução de lacunas e a BV se aproxima do nível de Fermi. Já na dopagem do tipo n, o pico A é dominado pelo X<sup>-</sup>, devido a injeção de excesso de elétrons, e o máximo da BV se desloca para longe do nível de Fermi, figura 15. Essas mudanças são observadas pela alteração na densidade de portadores.<sup>5</sup>

Figura 15 – Componentes no pico A dependendo da dopagem.



Legenda:  $E_F$  é o nível de Fermi e se encontram alinhados. Em azul é a banda de valência e em vermelho a banda de condução. Fonte: Zhang *et al.*, 2018.

### 3.4.2 Espectroscopia Raman

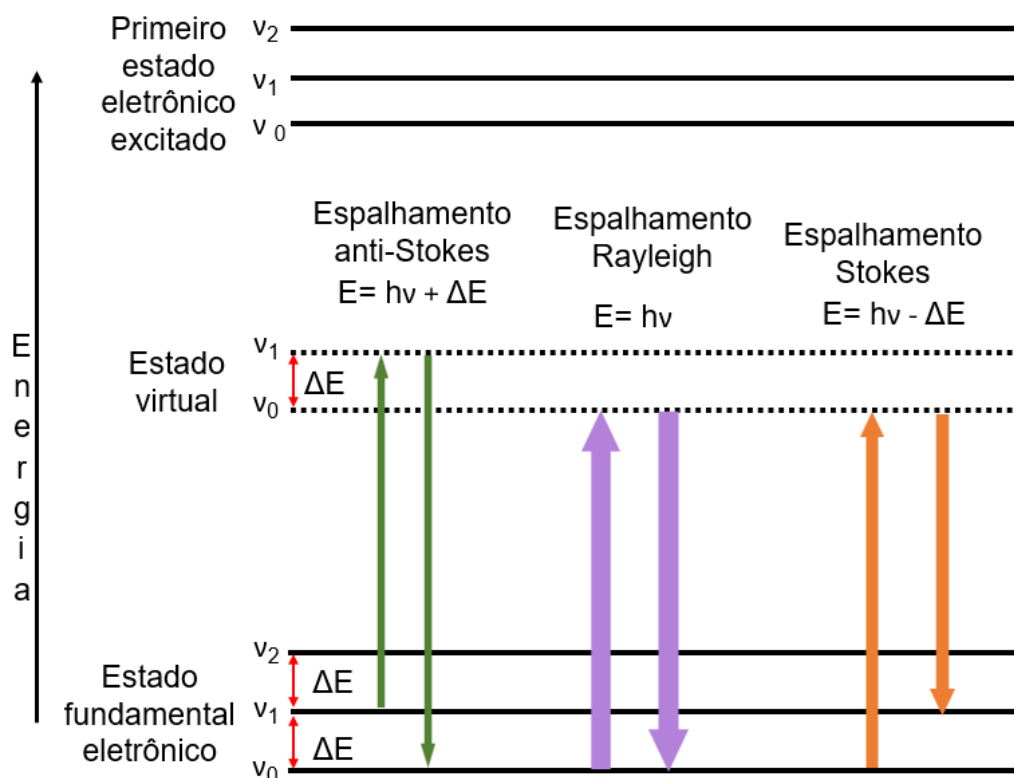
Outra técnica muito utilizada na caracterização do MoS<sub>2</sub> é a espectroscopia Raman. É uma técnica rápida, sem a necessidade de preparo da amostra e não destrutiva. Os espectros Raman são obtidos através da irradiação de uma amostra

com uma fonte de laser, gerando espalhamentos de fótons. A figura 16 apresenta um diagrama de energia que ilustra as transições de energia que ocorrem.

Tanto o estado fundamental quanto o primeiro estado excitado são quantizados, e para ocorrer a absorção/emissão de energia, a fonte utilizada precisa fornecer um valor exato de energia. Assim o fóton emitido possui energia correspondente a diferença entre os dois estados. Entretanto, os estados virtuais não são quantizados, ou seja, seu valor é determinado pela fonte de radiação utilizada, e, por consequência, o fóton emitido pode ter uma energia variável.

No espalhamento elástico, não há alteração na energia do fóton entre sua absorção e emissão. Este espalhamento é o mais comum (seta mais larga na figura 16), chamado espalhamento Rayleigh, e não traz muitas informações sobre o material. No espalhamento inelástico, ocorre uma variação na energia na qual o fóton é absorvido e depois emitido instantaneamente. Este espalhamento é o efeito Raman e pode ser dividido em dois tipos de espalhamento, Stokes anti-Stokes.

Figura 16 – Diagrama de energia.



Fonte: Autora.

No espalhamento Stokes, o material é excitado para um estado virtual e ao relaxar, volta a um estado fundamental mais excitado que o original. No anti-Stokes,

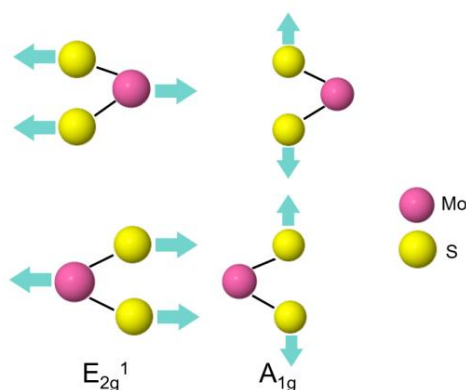
o menos comum, o material já se encontra em um estado fundamental excitado, e ao relaxar do estado virtual, retorna para um estado fundamental mais baixo que originalmente estava.

A diferença entre a energia incidente e a espalhada, ocorrida nos espalhamentos inelásticos, fornece a frequência de vibração dos átomos presentes e permite inferir informações sobre o material. Essa diferença é chamada de deslocamento Raman.

O deslocamento Raman é correspondente à diferença de energia e é descrito como número de onda com a unidade utilizada em  $\text{cm}^{-1}$  ( $1 \text{ cm}^{-1}$  é equivalente a  $1,240 \times 10^{-4} \text{ eV}$  ou  $1,986 \times 10^{-23} \text{ J}$ ). No espalhamento Stokes, a emissão tem um comprimento de onda maior que a incidente, o que faz com que o deslocamento Raman seja positivo. No anti-stokes, a emissão tem um comprimento de onda menor que a incidente e um deslocamento Raman com valores negativos. Na técnica de espectroscopia Raman usualmente se analisa os espalhamentos Stokes devido à sua maior intensidade.

O  $\text{MoS}_2$  apresenta dois modos vibracionais característicos importantes no espectro Raman que são o  $E_{2g}^1$  e o  $A_{1g}$ , figura 17. O  $E_{2g}^1$  corresponde a vibração no plano dos átomos do Mo e do S enquanto que o  $A_{1g}$  corresponde a vibração fora do plano do S.<sup>4,5,24</sup>

Figura 17 – Modos vibracionais do  $\text{MoS}_2$ .



Fonte: Autora.

A espectroscopia Raman tem sido muito usada para identificar o número de camadas presentes do  $\text{MoS}_2$ . O número de camadas pode ser inferido pela diferença entre os números de onda dos dois modos principais. Conforme o número de camadas aumenta o modo  $E_{2g}^1$  se desloca para menores frequências enquanto que o  $A_{1g}$  se

desloca para frequências maiores. Para MC, essa diferença é em torno de  $\sim 18$  a  $19 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>25</sup>

Embora muito utilizado, esse método tem várias limitações, entre elas que o deslocamento dos picos se torna cada vez menor, limitando a identificação de  $\sim 4$  camadas.<sup>24</sup> Além disso esses dois modos são sensíveis a outros efeitos tais como a dopagem e tensão, levando a determinações errôneas.

Uma maneira de contornar essa limitação é utilizando outros modos de vibração como indicadores, tais como os modos de cisalhamento e de respiração que aparecem nas amostras em frequências menores que  $100 \text{ cm}^{-1}$ , porém esses modos apresentam dificuldade experimental de serem observados.<sup>24</sup> Ainda com o uso da espectroscopia Raman se pode investigar outras características do  $\text{MoS}_2$  tais como defeitos e dopagem.<sup>4</sup>

Na análise da dopagem, se avalia como os modos principais do  $\text{MoS}_2$  sofrem alterações em seu deslocamento e largura. Com a aplicação de tensão, são observados um deslocamento para menores energias e alargamento do modo  $A_{1g}$  enquanto que o modo  $E_{2g}^1$  não é afetado.<sup>24</sup> O modo  $A_{1g}$  é mais sensível a densidade eletrônica induzida por dopagem.<sup>18</sup>

A dopagem do tipo n desloca para energia mais baixa o modo  $A_{1g}$ , enquanto a dopagem tipo p o modo vai para energia mais alta.<sup>16</sup> O deslocamento pode ser observado também, em alguns casos, em ambos os modos vibracionais, deslocando para energias menores na dopagem tipo n e para maiores no tipo p. A dopagem do tipo n possui uma maior concentração de elétrons o que aumenta o espalhamento elétron-fônon enquanto que a dopagem tipo p produz o efeito inverso.<sup>5, 13, 16, 18</sup> Observa-se também que ocorre um deslocamento Raman do modo  $A_{1g}$  maior quando há dopagem tipo n.<sup>5</sup>

### 3.4.3 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X

Ainda para caracterizar o  $\text{MoS}_2$ , se pode utilizar a Espectroscopia de Fotoelétrons de raios X (XPS). Também conhecida como Espectroscopia eletrônica para análise química (ESCA), essa técnica é uma das mais utilizadas na caracterização de superfícies.<sup>26</sup>

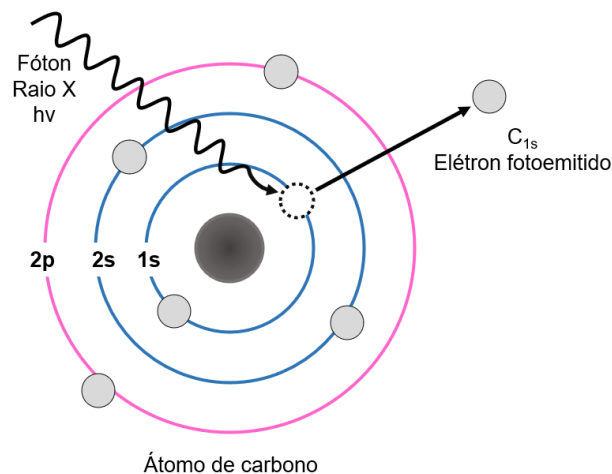
A técnica consiste em colocar a amostra com a superfície a ser analisada em um ambiente com pressões baixíssimas ( $\sim 10^{-8}$  Torr) e irradiá-la com fótons oriundos

de uma fonte de raios X. Os átomos irradiados emitem elétrons que possuem energia que está relacionada ao ambiente químico de onde se originaram.

Podem acontecer três situações quando o átomo é atingido pelo fóton. O fóton pode não interagir, ou pode ser espalhado por um elétron do orbital atômico e perder parcialmente sua energia ou o fóton pode interagir transferindo totalmente sua energia para o elétron e este ser emitido do átomo. O segundo fenômeno é conhecido como espalhamento Compton e o terceiro descreve o que ocorre na técnica de XPS.

Assim quando o átomo é atingido por um fóton com energia, com a frequência de excitação maior ou igual ao nível característico de cada elemento, a fotoemissão ocorre, figura 18. Quanto mais fótons são irradiados na amostra com energia suficiente, mais elétrons são emitidos.

Figura 18 – Exemplo de fotoemissão.



Fonte: Autora.

A energia cinética com a qual os elétrons são emitidos, e que são captadas pelo equipamento, é linearmente proporcional a dos fótons excitantes e podem ser relacionadas pela equação do efeito fotoelétrico:

$$\text{Equação 1} \quad BE = hv - KE$$

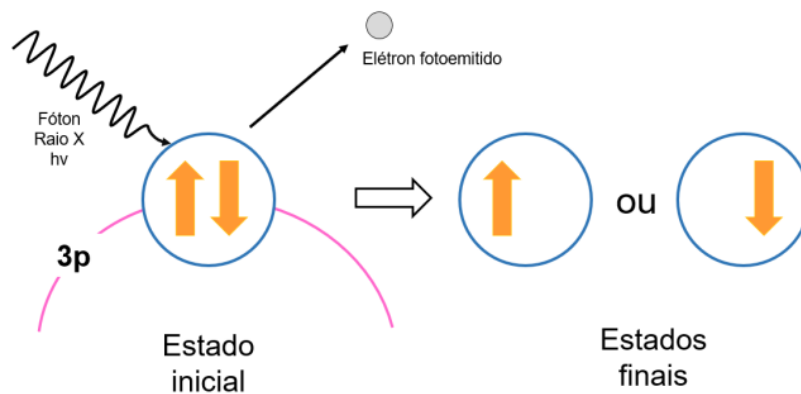
Em que BE é a energia de ligação do elétron no átomo (eV), KE é a energia cinética medida pelo equipamento e  $hv$  é a energia do fóton.

A energia de ligação (BE) fornece informações sobre as ligações covalentes ou iônicas entre átomos. A partir do espectro contendo as BE, se pode identificar os elementos presentes comparando com valores da literatura, esses valores podem

sofrer pequenos deslocamentos o que fornecem informações sobre o ambiente químico da amostra.

Um conceito importante é o efeito do acoplamento spin-órbita. A figura 19 ilustra o estado inicial e finais para um par de elétrons do orbital 3p. Dois estados finais energeticamente equivalentes podem ocorrer, spin para cima e spin para baixo. Para orbitais p, d ou f, pode haver uma interação magnética entre os dois spins do elétron possíveis e seu momento angular, levando a um estado degenerado com duas componentes, figura 20.

Figura 19 – Estados inicial e final do elétron no orbital 3p.



Fonte: Adaptado de Vickerman; Gilmore, 2009.

O espectro de XPS chamado *Survey* apresenta toda a faixa de energia analisada sem grandes detalhamentos, mostrando principalmente quais elementos estão presentes na amostra. Para avaliar detalhes, como o efeito do acoplamento spin-órbita, são realizados espectros de alta resolução nos quais a faixa de energia analisada é menor.

Figura 20 – Componentes do estado degenerado.

p	d	f
$p_{1/2}$ $p_{3/2}$ $s = -1/2$ $s = +1/2$	$d_{3/2}$ $d_{5/2}$ $s = -1/2$ $s = +1/2$	$f_{5/2}$ $f_{7/2}$ $s = -1/2$ $s = +1/2$
area ratio	area ratio	area ratio
1 : 2	2 : 3	3 : 4

Fonte: Vickerman; Gilmore, 2009.

É possível utilizar o XPS para, além de confirmar a presença do MoS<sub>2</sub>, investigar a influência na estrutura química e níveis de energia do MoS<sub>2</sub>. Com a aplicação de LIs, a forma dos espectros dos níveis de caroço do Mo e do S não sofrem modificações significativas.

Quando ocorre uma dopagem do tipo p, as energias dos níveis de caroço do Mo 3d e S 2p se deslocam para BE menores devido ao nível de Fermi se aproximar do MBV. O deslocamento oposto é observado para dopagem do tipo n, as energias dos níveis de caroço mudam para BE maiores. Isto ocorre porque o nível de Fermi se afasta do MBV.<sup>5</sup>



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 SÍNTESE DO MoS<sub>2</sub>

#### 4.1.1 Síntese de MoS<sub>2</sub> por intermediário líquido fundido

Inicialmente uma solução aquosa de molibdato de sódio dihidratado PA (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) (Elibra) 0,02 mol.L<sup>-1</sup> foi preparada e solubilizada em ultrassom (Unique USC 700). Paralelamente, uma lâmina de Si/SiO<sub>2</sub> foi tratada com uma solução Piranha durante 20 minutos a 80 °C. A solução Piranha foi uma mistura de ácido sulfúrico PA (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (Anidrol) com peróxido de hidrogênio PA (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (Dinâmica) em proporção 4:1 (v/v) a 80°C. Após o tempo, a placa de Si/SiO<sub>2</sub> foi lavada e seca com gás nitrogênio (N<sub>2</sub>). O Si/SiO<sub>2</sub> (CEITEC) empregado nesse processo é uma lâmina de silício do tipo p e com dopante boro com camada de aproximadamente 295 nm de óxido de silício crescido termicamente.

Em uma lâmina de Si/SiO<sub>2</sub>, foi colocada a solução de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 0,02 M em quantidade suficiente para cobrir a superfície da placa, e utilizando um spin-coater (Laurell WS-650 mz 23 NPPB), com 3500 rotações por minuto (rpm) por 40 s e aceleração de 100 rpm.s<sup>-1</sup>, a solução foi uniformemente dispersa sobre a superfície, deposição do tipo estática. Após a secagem o material foi levado ao forno, figura 21, para a etapa de síntese.

Figura 21 – Forno empregado no processo de síntese.

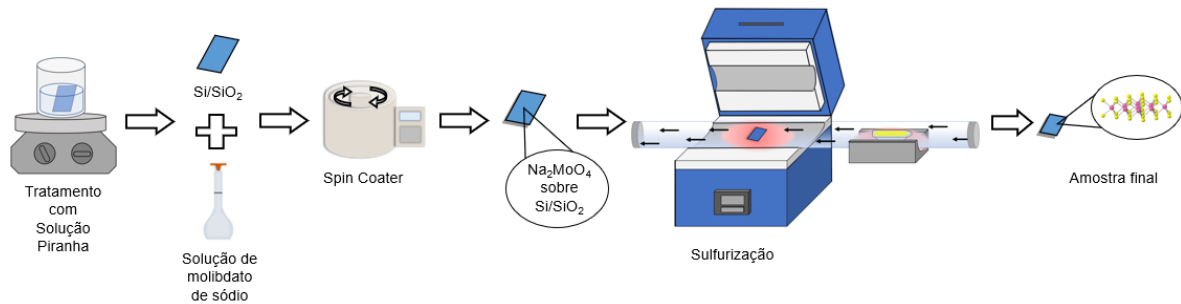


Fonte: Autora

O MoS<sub>2</sub> foi sintetizado a pressão ambiente. O sistema utilizado consiste em um forno principal com uma zona de aquecimento de 35,4 cm de comprimento (Sanchis/Fornos industriais) e um forno auxiliar. São empregados um tubo de quartzo fundido de 95,5 cm de comprimento com 50 mm de diâmetro externo e um tubo interno

de quartzo fundido com 50 cm de comprimento e 23 mm de diâmetro. O esquema apresentado na figura 22 resume todo o processo de síntese.

Figura 22 – Esquema de síntese do MoS<sub>2</sub>.



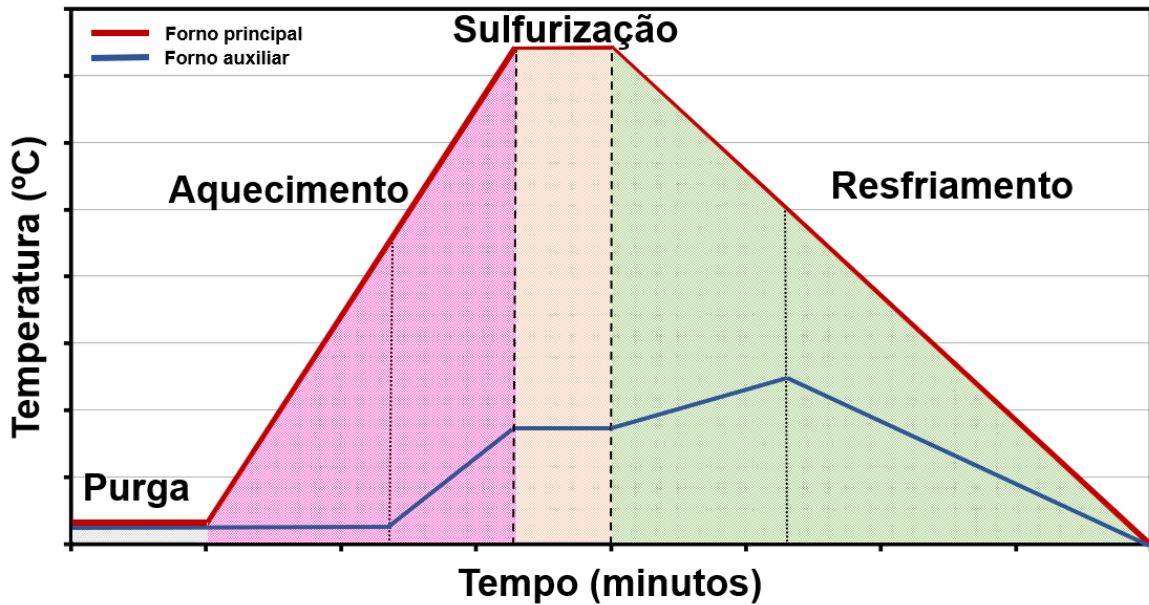
Fonte: Autora

Na etapa de sulfurização, a placa de Si/SiO<sub>2</sub> com o Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> disperso foi posicionada dentro da zona de aquecimento do forno principal, e um cadinho contendo aproximadamente 0,100 g de S PA (Sigma Aldrich) foi posicionado na zona de aquecimento do forno auxiliar, com uma distância entre eles de ~28 cm. O sistema foi então purgado por 15 minutos com 320 sccm de argônio (Ar) 5.0 (Air liquide, 99,999%) com o forno desligado. Esse fluxo foi mantido durante todo o processo.

A temperatura do forno principal foi definida em 740 °C, com uma rampa de aquecimento de 20 °C/min e a do forno auxiliar em 250 °C. O forno principal foi ligado e no momento que sua temperatura atingiu ~450 °C, o forno auxiliar foi ligado.

Após atingir 740 °C, o forno principal foi mantido nesse patamar, enquanto que o forno auxiliar seguiu seu aquecimento. No momento que ocorreu a evaporação do S contido no cadinho, forno auxiliar em ~180 °C, foi introduzido o H<sub>2</sub> 5.0 (Air liquide, 99,999%) com fluxo de 80 sccm. Passados 5 minutos da evaporação do S, foram desligados o forno principal e retirado o fluxo de H<sub>2</sub>. O forno auxiliar foi desligado quando o forno principal atingiu ~500 °C. Em torno de 300 °C, o forno principal teve sua tampa levantada e em ~ 100 °C, a amostra foi removida do sistema de síntese. As etapas de purga, aquecimento, sulfurização e resfriamento descritas estão resumidas no gráfico apresentado na figura 23.

Figura 23 – Resumo das etapas da síntese via por intermediário líquido fundido.



Fonte: Autora.

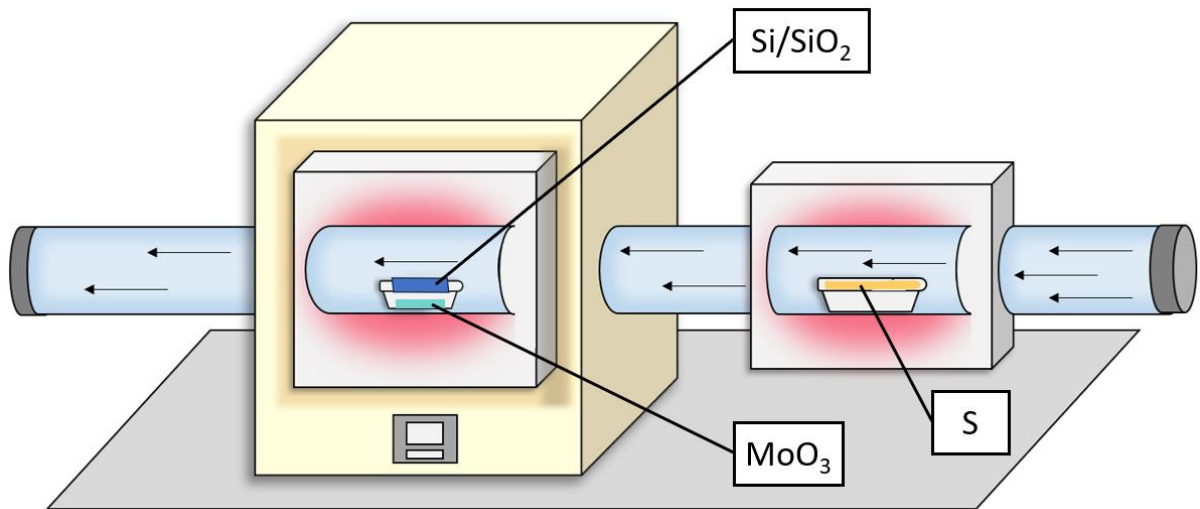
#### 4.1.2 Síntese de MoS<sub>2</sub> por CVD

O MoS<sub>2</sub> foi sintetizado a pressão ambiente sobre uma lâmina de Si/SiO<sub>2</sub>. O Si/SiO<sub>2</sub> (CEITEC) empregado nesse processo é uma lâmina de silício do tipo p e com dopante boro com camada de aproximadamente 295 nm de óxido de silício crescido termicamente.

O sistema utilizado consiste em um forno principal com uma zona de aquecimento de 40 cm de comprimento (Sanchis/Fornos industriais) e um forno auxiliar. Foi empregado um tubo de quartzo fundido de 80 cm de comprimento com 25 mm de diâmetro externo.

A lâmina de Si/SiO<sub>2</sub> foi posicionada, com a face espelhada para baixo, dentro da zona de aquecimento do forno principal em cima de um cadinho contendo ~0,100 g MoO<sub>3</sub> (Sigma Aldrich), e um cadinho contendo ~ 0,500 g de S foi posicionado na zona de aquecimento do forno auxiliar. O sistema foi então purgado por 10 minutos com 100 sccm de Ar 5.0 (Air liquide, 99,999%) com o forno desligado. Esse fluxo foi mantido durante todo o processo. Na figura 24 está apresentado o esquema da configuração do forno para a síntese e na figura 25 está o forno utilizado.

Figura 24 – Esquema da configuração do forno.



Fonte: Autora

Figura 25 – Forno empregado no processo de síntese.



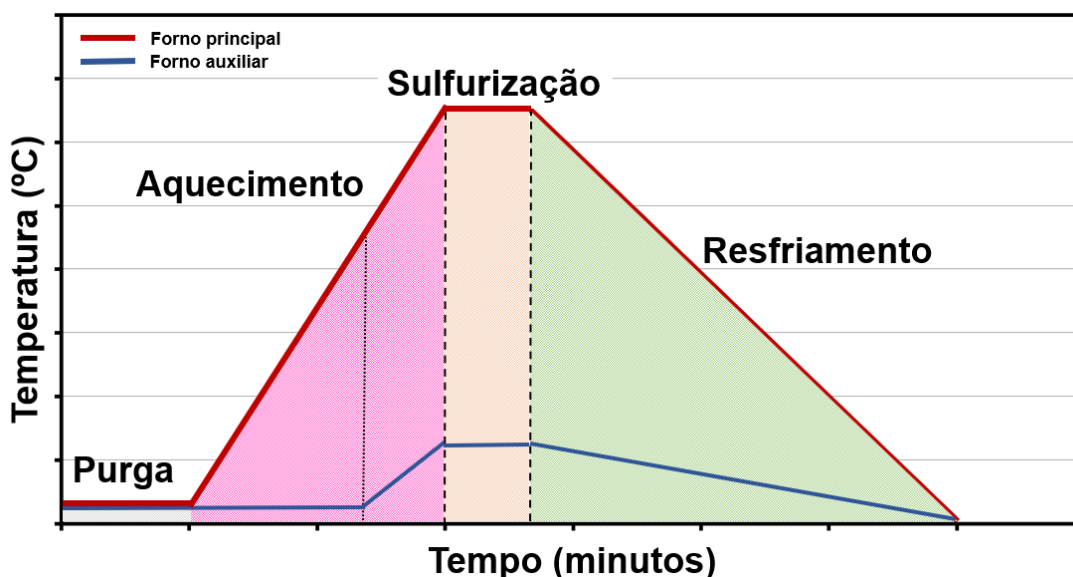
Fonte: Autora

A temperatura do forno principal foi definida em  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com uma rampa de aquecimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e a do forno auxiliar em  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O forno principal foi ligado e no momento que sua temperatura atingiu  $\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o forno auxiliar foi ligado.

Após atingir  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o forno principal foi mantido nesse patamar, enquanto que o forno auxiliar seguiu seu aquecimento. No momento que ocorreu a evaporação do  $\text{S}$  contido no cadinho, forno auxiliar em  $\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , foi introduzido o  $\text{H}_2$  5.0 (Air liquide, 99,999%) com fluxo de 25sccm. Passados 5 minutos da evaporação do  $\text{S}$ , foram desligados ambos os fornos e retirado o fluxo de  $\text{H}_2$ . O forno auxiliar foi desligado

quando o forno principal atingiu  $\sim 500$  °C. Em torno de 300 °C, o forno principal foi afastado e em  $\sim 100$  °C, a amostra foi removida. As etapas de purga, aquecimento, sulfurização e resfriamento descritas estão resumidas no gráfico apresentado na figura 26.

Figura 26 – Resumo das etapas da síntese via por CVD.

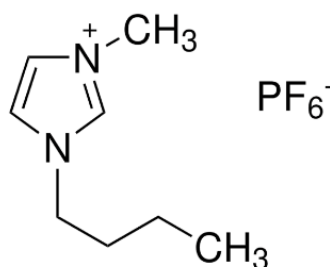


Fonte: Autora.

#### 4.2 FUNCIONALIZAÇÃO COM O LÍQUIDO IÔNICO

O LI empregado na funcionalização foi o hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIMPF<sub>6</sub>) e sua estrutura química está ilustrada na figura 27.

Figura 27 – Estrutura química do BMIMPF<sub>6</sub>.

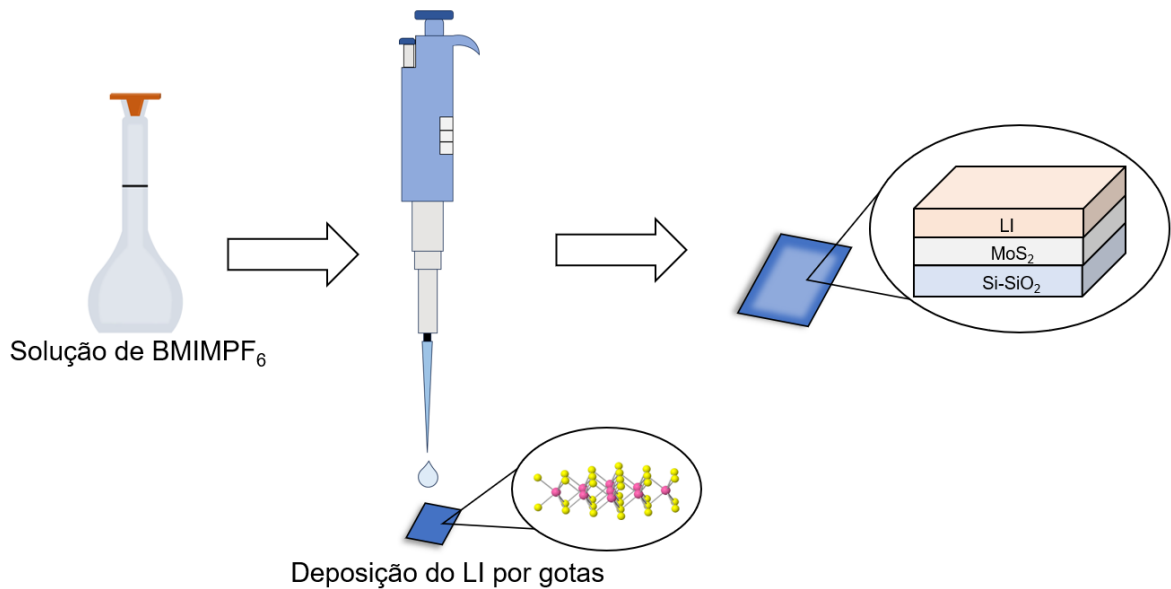


Fonte: Autora

O esquema da figura 28 ilustra o processo de funcionalização realizado. Foi preparada uma solução do BMIMPF<sub>6</sub> a 10% v/v em diclorometano (Neon) previamente seco. A funcionalização do MoS<sub>2</sub> sintetizado foi realizada, então, com a deposição de 10  $\mu$ L da solução preparada com o auxílio de um pipetador através do método de

gotejamento. Após a evaporação do solvente, a amostra foi caracterizada. Toda a etapa de funcionalização foi realizada dentro de uma câmara de luvas.

Figura 28 – Processo de funcionalização com BMIMPF<sub>6</sub>.



Fonte: Autora

#### 4.3 CARACTERIZAÇÃO

As amostras de MoS<sub>2</sub> sintetizadas, antes e depois da funcionalização com LI, foram caracterizadas por microscopia óptica, espectroscopia Raman, espectroscopia Fotoluminescência e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.

A microscopia óptica realizada em um microscópio ótico da marca Zeiss modelo AX10 em conjunto com o microscópio presente no equipamento de espectroscopia Raman. As análises de espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoluminescência foram conduzidas utilizando um espectrômetro microscópico Raman Confocal modelo LabRAM HR Evolution da HORIBA. Ambas as análises foram executadas com um laser de 532 nm, operando a 0,508 mW de potência, em condições de pressão e temperatura ambiente. O tempo de aquisição foi fixado em 10 segundos, com uma única acumulação. Para os espectros Raman, a grade utilizada tinha 1800 gr.mm<sup>-1</sup>, e os espectros de espalhamento Stokes foram obtidos de 100 a 1000 cm<sup>-1</sup>. Para os espectros de PL, foi empregada uma grade de 300 gr.mm<sup>-1</sup>, observando o espectro

de emissão entre 2,28 e 1,33 eV. Os dados obtidos, posteriormente, foram tratados utilizando o *software OriginLab*.

Em relação às análises de XPS, foram realizadas em equipamento XPS Omicron Sphera com 7 canais. Para os espectros *Survey* foi utilizada uma energia de passagem de 50 eV para a uma varredura de 0 a 750 eV. Já nos espectros de alta resolução foi utilizado uma energia de passagem de 10 eV. Os dados obtidos, posteriormente, foram tratados utilizando o *software Casa*.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a realização das sínteses e análises de caracterização das amostras obtidas experimentalmente, foi observado um padrão nas características identificadas ao realizar medições em pontos distintos de cada amostra. Essas características semelhantes em diferentes regiões das amostras sugerem uma homogeneidade efetiva nas propriedades do material produzido.

Devido a essa consistência nas medições, optou-se por apresentar os resultados de maneira mais concisa e representativa, destacando a uniformidade das características observadas em diferentes partes das amostras sintetizadas. Essa abordagem simplificada permite uma visualização mais clara e abrangente das tendências observadas nas diversas sínteses realizadas.

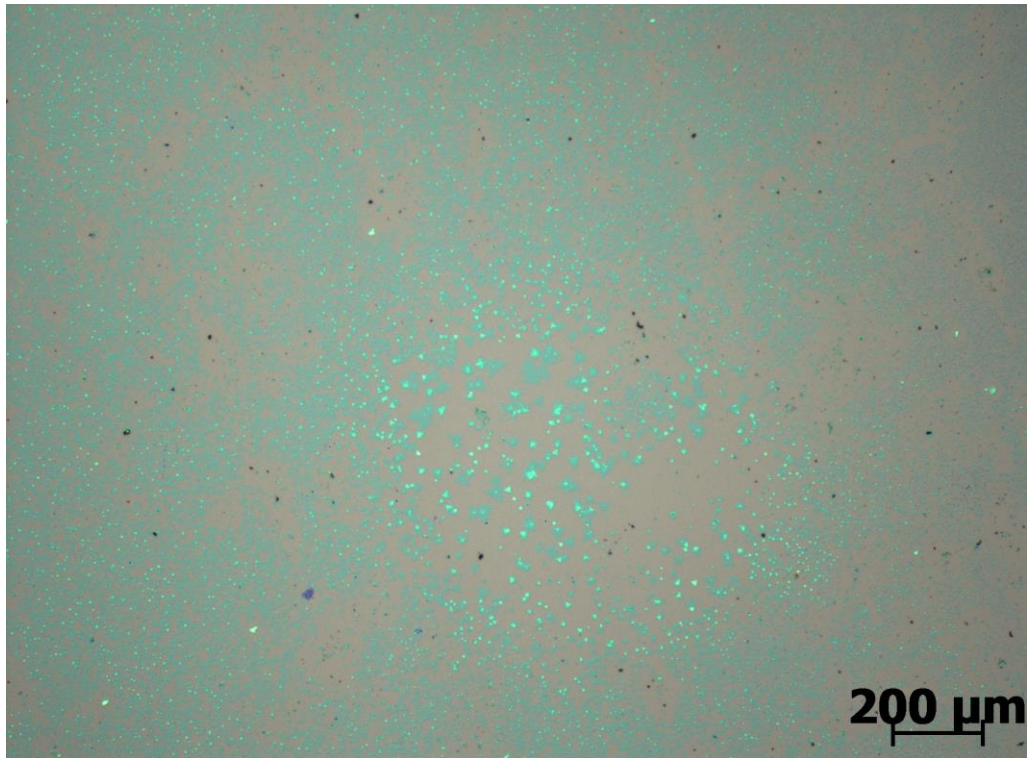
Os resultados provenientes da microscopia óptica indicaram que ambas as técnicas de síntese foram eficazes na produção do MoS<sub>2</sub>, confirmado posteriormente pelas outras técnicas. Esta primeira conclusão foi fundamentada na observação da diferença de cor entre o substrato utilizado e o material sintetizado. A Figura 29 exibe a visão geral da amostra sintetizada via ILF, destacando uma uniformidade de crescimento evidenciada pela coloração verde associada ao MoS<sub>2</sub>, em contraste com o fundo rosa associado ao Si/SiO<sub>2</sub>.

A figura 30 exibe a visão geral da amostra sintetizada via CVD, destacando uma uniformidade de crescimento, com regiões de formação de filme, evidenciada pela coloração azul associada ao MoS<sub>2</sub>, em contraste com o fundo rosa associado ao Si/SiO<sub>2</sub>.

Nas figuras 31 e 32 foi possível a identificação da forma triangular característica do MoS<sub>2</sub> e de áreas de coloração mais clara sendo estas associadas a existência de regiões na amostra com mais camadas, incluindo bicamadas e material *bulk*.

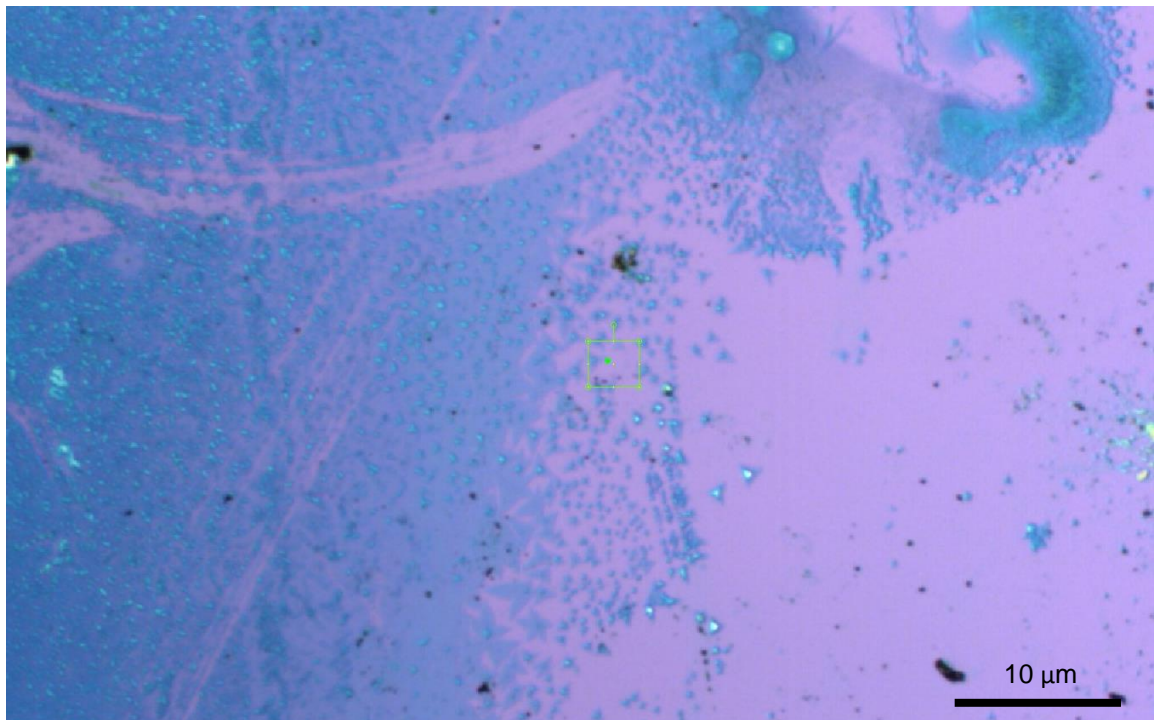


Figura 29 – Microscopia óptica representativa das amostras crescidas via ILF.



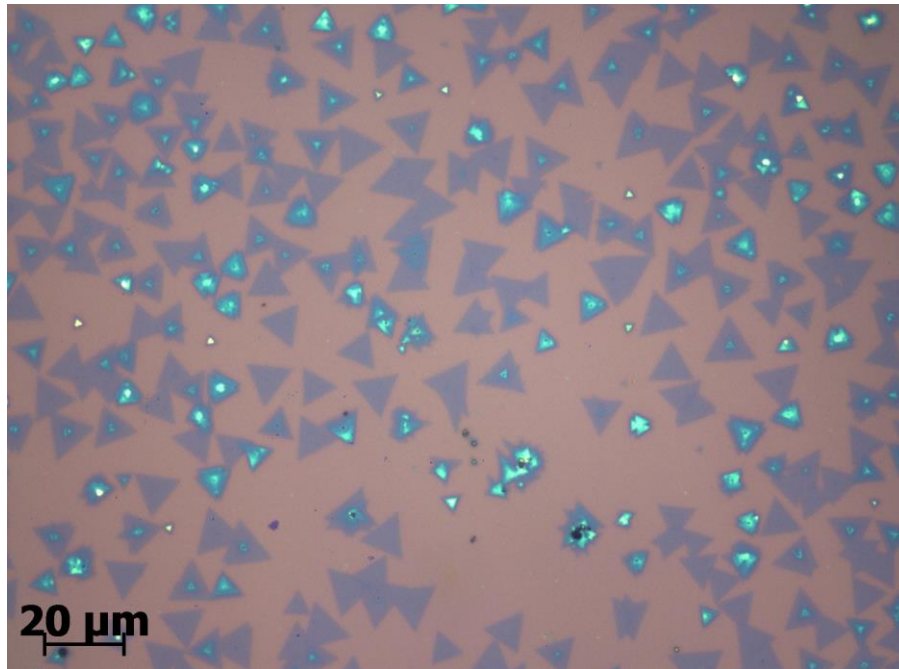
Legenda: Imagem obtida com a objetiva de 5x.  
Fonte: Autora.

Figura 30 – Microscopia óptica representativa das amostras crescidas via CVD.



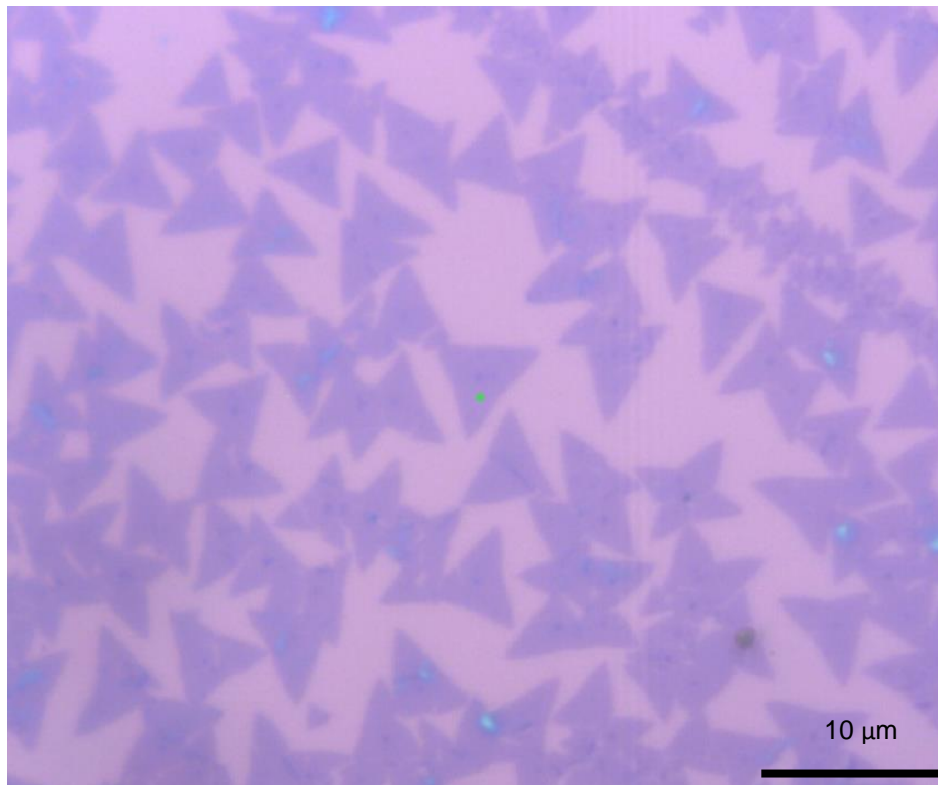
Legenda: Imagem obtida com a objetiva de 5x.  
Fonte: Autora.

Figura 31 – Microscopia óptica representativa das amostras crescidas via ILF evidenciando os triângulos.



Legenda: Imagem obtida com a objetiva de 50x.  
Fonte: Autora.

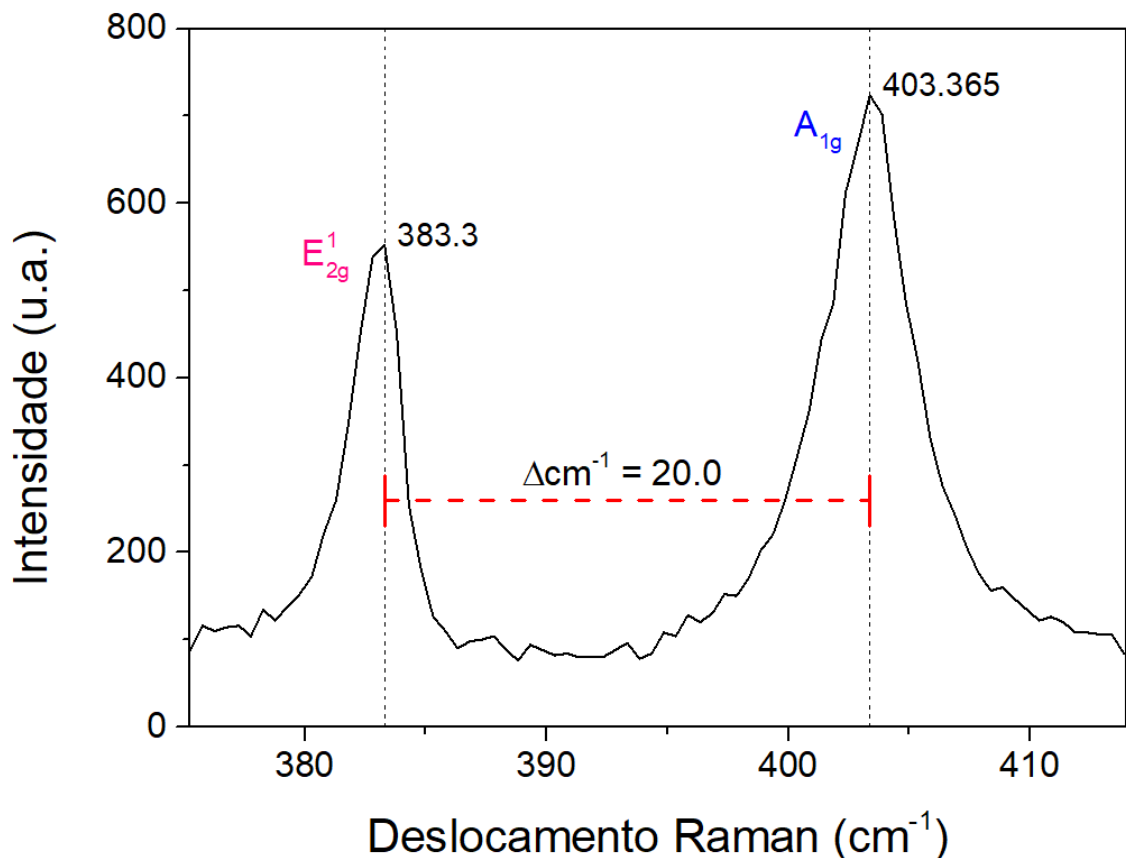
Figura 32 – Microscopia óptica representativa das amostras crescidas via CVD evidenciando os triângulos.



Legenda: Imagem obtida com a objetiva de 100x.  
Fonte: Autora.

Ao analisar a caracterização por espectroscopia Raman, foi observada a presença dos dois modos vibracionais significativos: o  $E_{2g}^1$  e o  $A_{1g}$ , destacados no espectro Raman em valores condizentes com a literatura. A figura 33 exibe o espectro representativo obtido para as amostras sintetizadas através do ILF, enquanto a figura 34 representa aquelas obtidas pelo método CVD. O número de camadas foi inferido pela diferença entre os números de onda dos dois modos principais. Conseqüentemente, foi viável afirmar a presença de monocamadas conforme indicado nas figuras.

Figura 33 – Espectro Raman representativo obtido para as amostras crescidas via ILF.

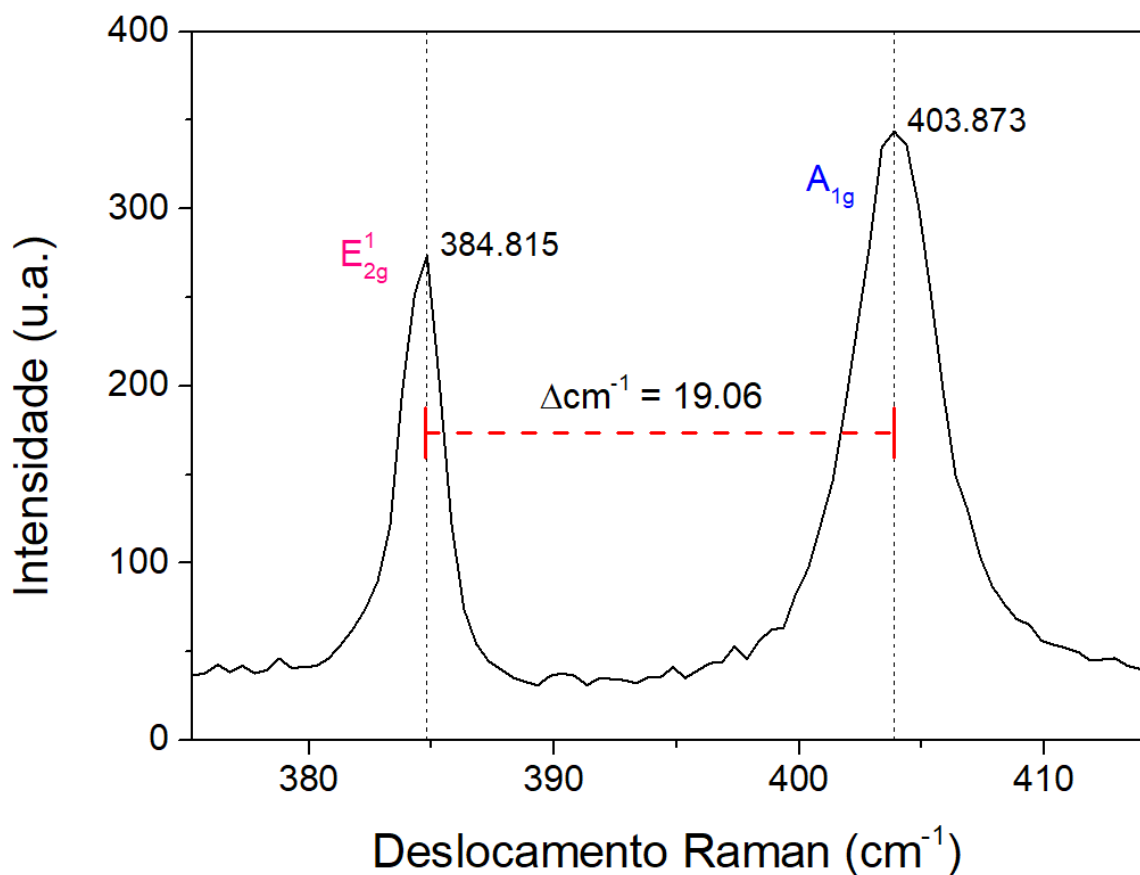


Legenda: Em que u.a. é unidade arbitrária.

Ao analisar os resultados obtidos por XPS, foram identificados os picos nas energias de ligação correspondentes ao  $MoS_2$ , evidenciando a presença desse composto na amostra. A observação e interpretação desses picos, que estão em concordância com os valores característicos do espectro de XPS para o Mo 3d e o S 2p, reforçam a conclusão da formação bem-sucedida de  $MoS_2$  sobre o substrato.

Os espectros *survey* referentes às amostras sintetizadas via ILF e CVD, estão nas figuras 35 e 36, respectivamente. O espectro *survey* constitui uma etapa fundamental na caracterização por XPS, pois fornece uma visão abrangente da composição da amostra permitindo uma rápida identificação dos elementos presentes. Tanto nas amostras crescidas via ILF quanto nas crescidas via CVD, foram observados, no espectro *survey*, a presença de Mo, S, Si, oxigênio e carbono.

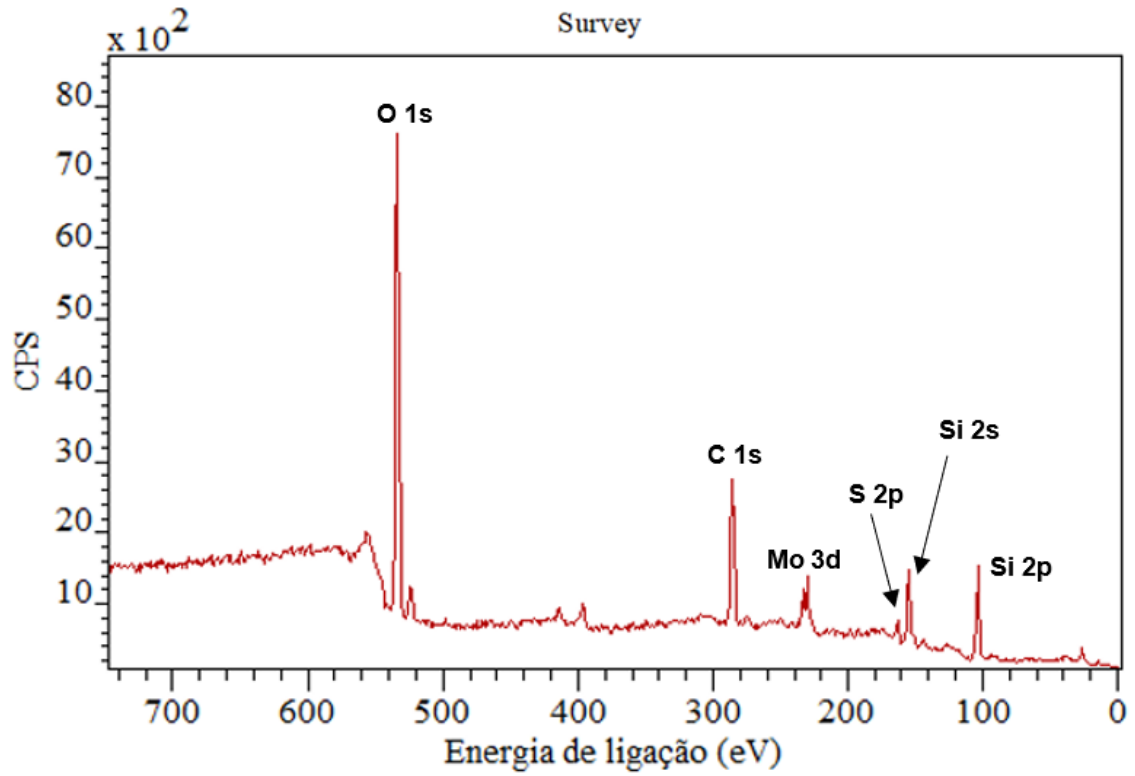
Figura 34 – Espectro Raman representativo obtido para as amostras crescidas via CVD.



Legenda: Em que u.a. é unidade arbitrária.

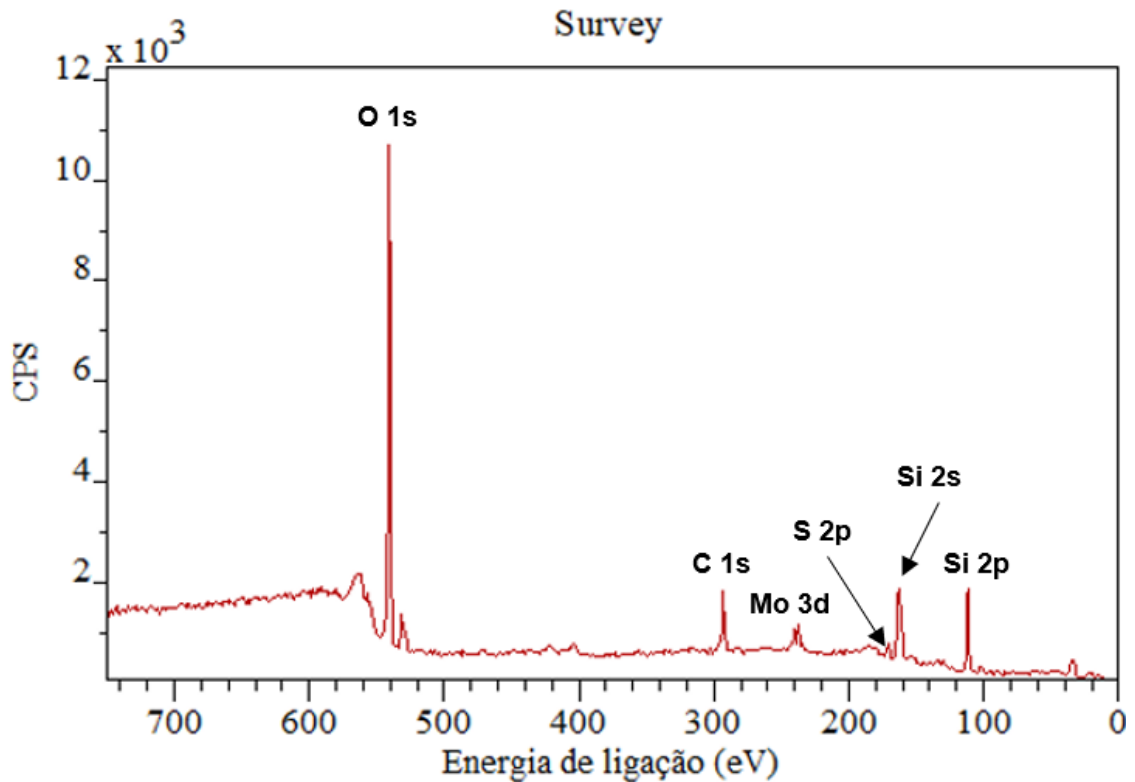
As análises de alta resolução realizadas para os elétrons de caroço do Mo 3d estão nas figuras 37-a e 38-a. Esses espectros de alta resolução oferecem uma visão mais detalhada do ambiente químico do átomo de Mo, associando-se picos distintos a ambientes químicos na superfície das amostras.

Figura 35 – Espectro de XPS *survey* da amostra crescida via ILF.



Legenda: Onde CPS é contagem por segundos.

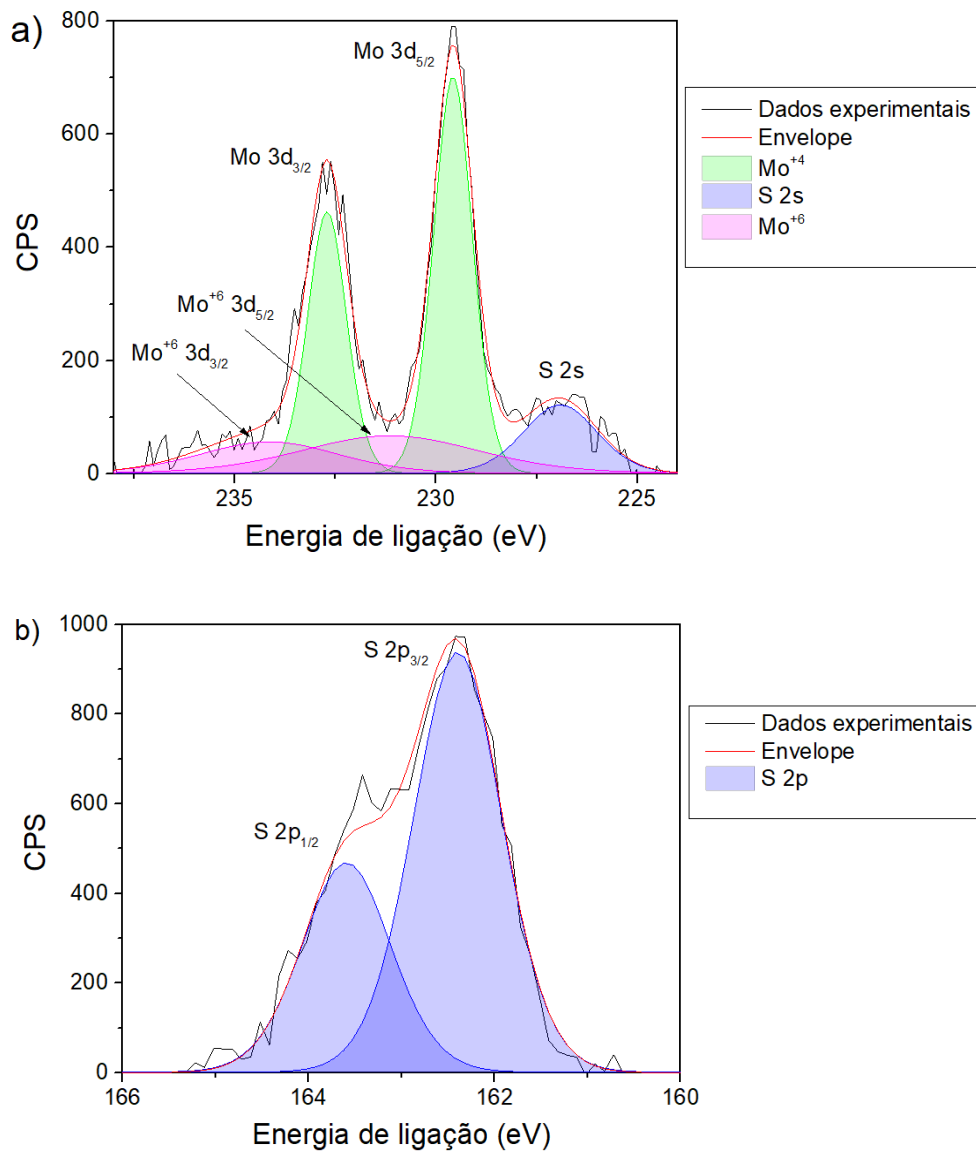
Figura 36 – Espectro de XPS *survey* da amostra crescida via CVD.



Legenda: Onde CPS é contagem por segundos.

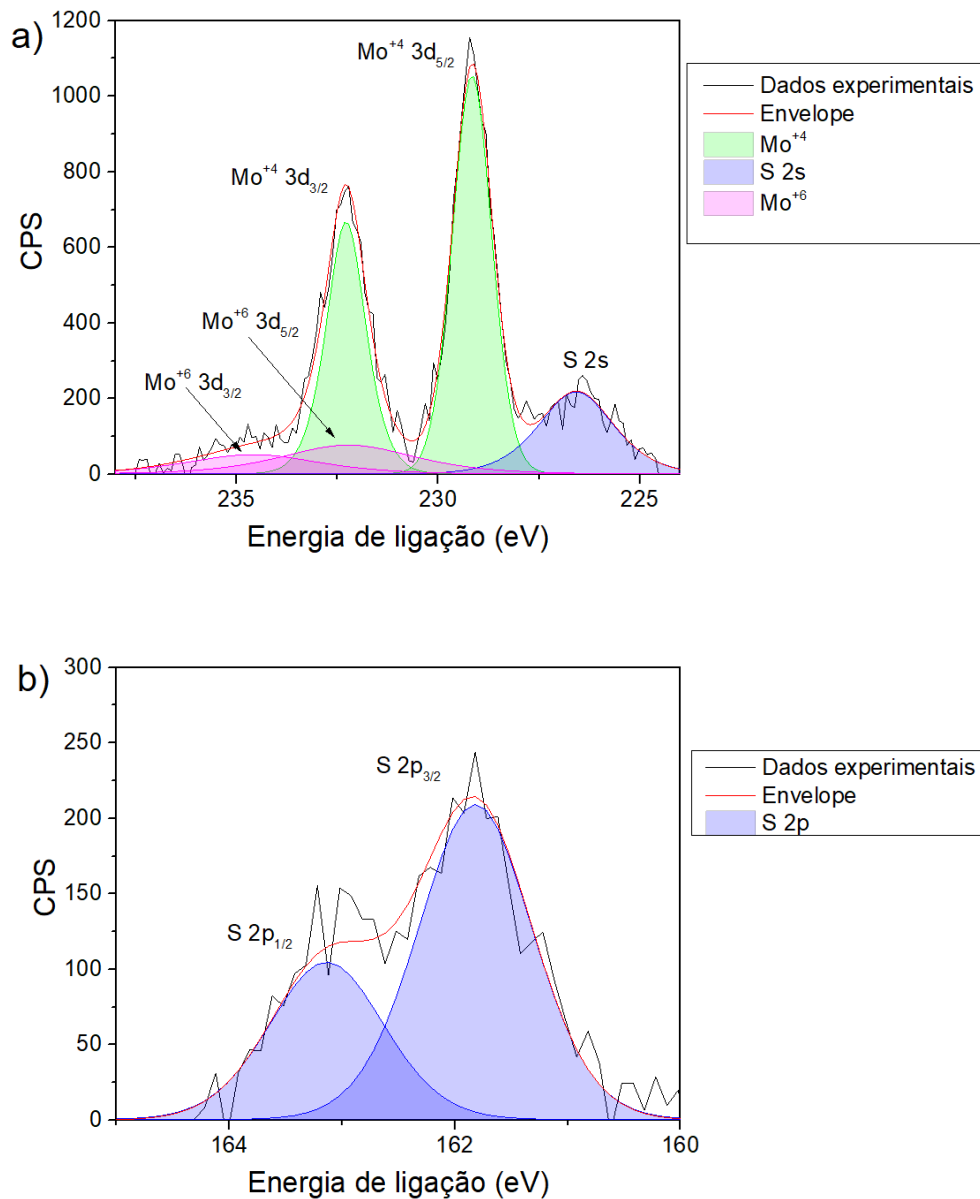
Ambos os espectros revelaram a presença da componente correspondente ao S 2s, destacada em azul. Os picos em verde, por sua vez, foram identificados como Mo ligado ao enxofre ( $\text{MoS}_2$ ). Além desses picos já mencionados, nas figuras 37-a e 38-a, também foi possível identificar componentes associados a Mo ligado ao oxigênio, em rosa. Essa observação sugere que a sulfurização pode não ter ocorrido completamente, no caso da síntese via CVD indica a presença de precursor ( $\text{MoO}_3$ ) não reagido na amostra.

Figura 37 – Região do nível Mo 3d e S 2p do espectro de XPS das amostras crescidas via ILF.



Legenda: O espectro mostrado é derivado da subtração de um fundo do tipo Shirley dos dados originais. Em a) nível de caroço do Mo 3d e em b) nível de caroço do S 2p. Onde CPS é contagem por segundos.

Figura 38 – Região do nível Mo 3d e S 2p do espectro de XPS das amostras crescidas via CVD.



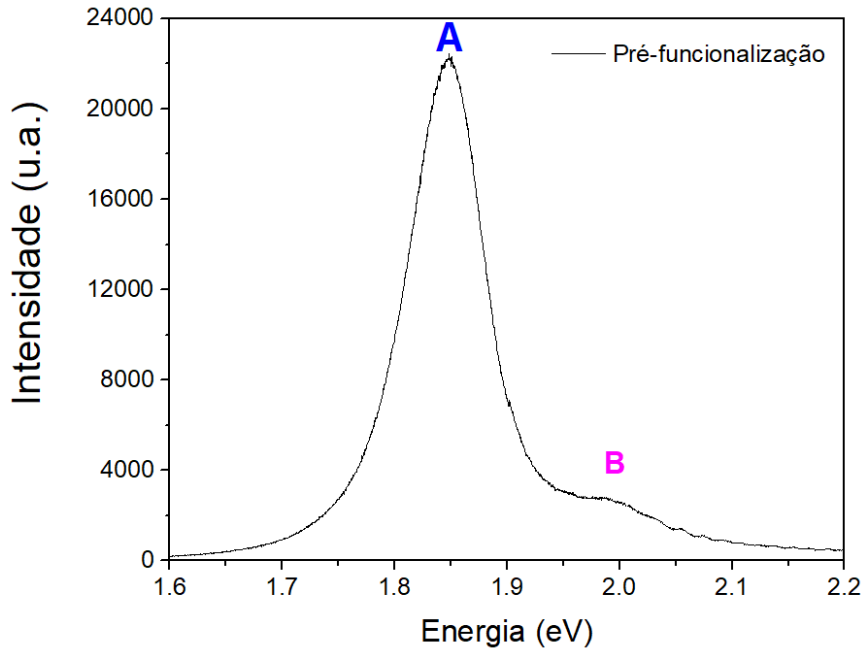
Legenda: O espectro mostrado é derivado da subtração de um fundo do tipo Shirley dos dados originais. Em a) nível de caroço do Mo 3d e em b) nível de caroço do S 2p. Onde CPS é contagem por segundos.

As análises de alta resolução realizadas para os elétrons de caroço do S 2p estão nas figuras 37-b e 38-b. Ambos os espectros revelaram a presença da componente correspondente ao S 2p, destacada em azul, associado a ligação do S ao Mo.

Ao analisar a caracterização por PL, foi observada a presença dos picos referentes aos éxcitons A e B. O éxciton A se apresentou em ~1,84 eV, valor condizente com a literatura. A Figura 39 exibe o espectro representativo obtido para

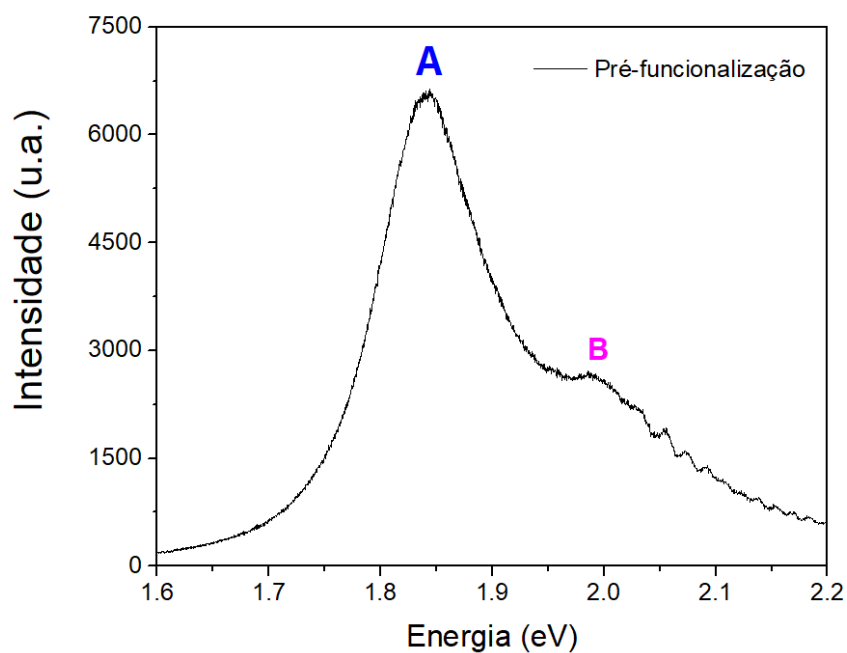
as amostras sintetizadas através do ILF, enquanto a Figura 40 representa aquelas obtidas pelo método CVD.

Figura 39 – Espectro de PL representativo obtido para as amostras crescidas via ILF.



Legenda: Em que u.a. é unidade arbitrária.

Figura 40 – Espectro de PL representativo obtido para as amostras crescidas via CVD.

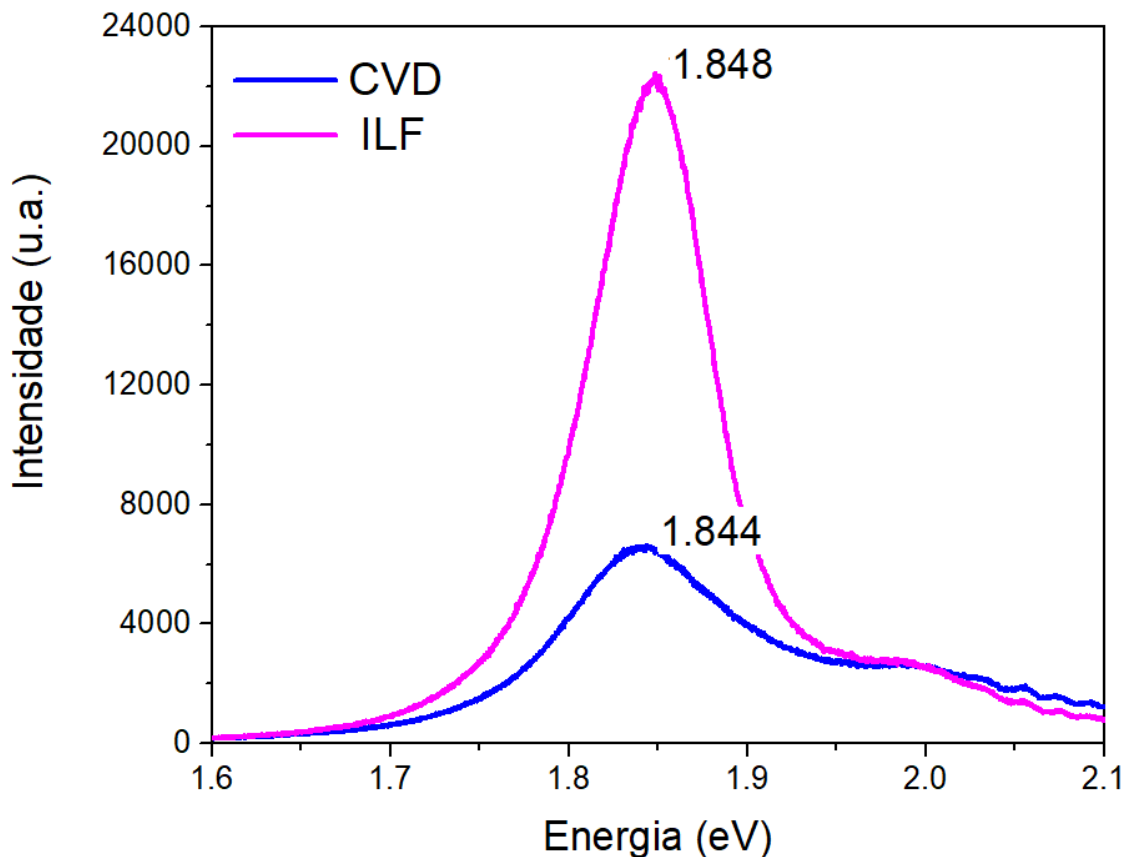


Legenda: Em que u.a. é unidade arbitrária.



Ao comparar os espectros gerados pelos dois métodos de síntese, figura 41, foi observado que a intensidade de emissão na amostra sintetizada por meio de ILF é significativamente mais pronunciada. Essa observação sugere que a amostra produzida via ILF possui uma menor incidência de defeitos de recombinação não radiativos em comparação àquela sintetizada por CVD. Essa observação corrobora que por meio das modificações introduzidas pelo método de ILF a técnica de CVD, é possível atingir a obtenção de um material com menos defeitos. Cabe ressaltar que ambos os espectros foram coletados nas mesmas condições experimentais, além de serem obtidos em um mesmo dia de análise.

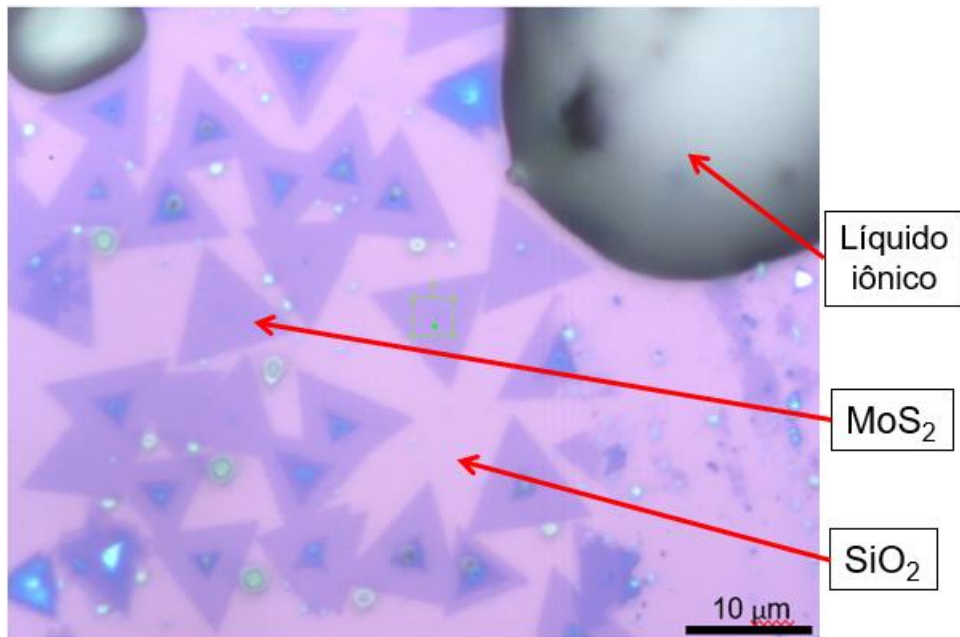
Figura 41 – Comparativo entres os espectros de PL representativo obtido para as amostras crescidas via ILF e CVD.



Legenda: Em que u.a. é unidade arbitrária.

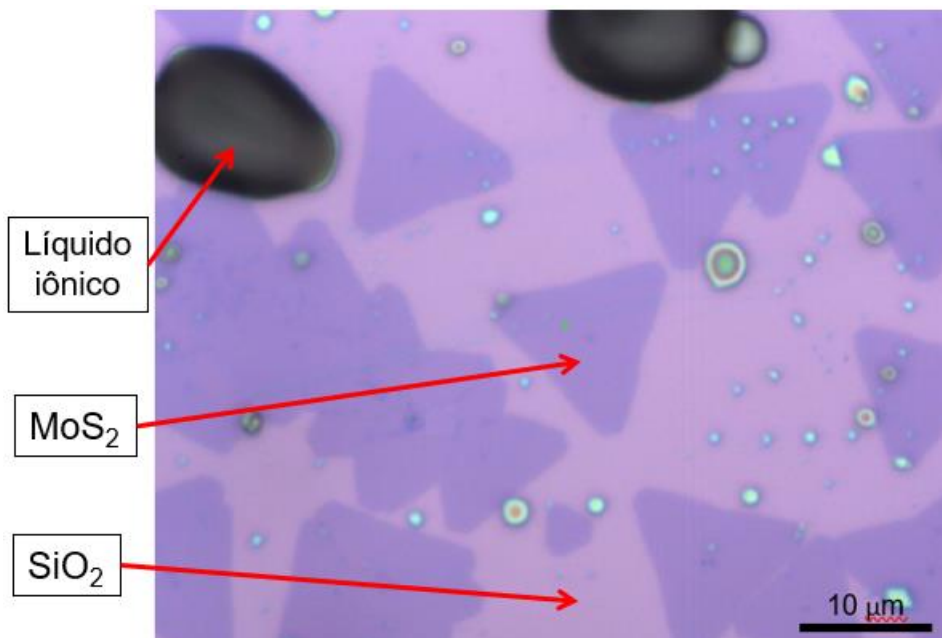
Após a funcionalização, todas as análises foram repetidas, incluindo microscopia, Raman, XPS e PL. As imagens capturadas por microscopia óptica não revelaram alterações no formato triangular do MoS<sub>2</sub>. No entanto, foi observado o acúmulo do LI em determinados locais, evidenciado por gotas na superfície, conforme ilustrado nas figuras 42 e 43.

Figura 42 – Microscopia óptica representativa das amostras crescidas via ILF após a funcionalização.



Legenda: Imagem obtida com a objetiva de 100x.  
Fonte: Autora.

Figura 43 – Microscopia óptica representativa das amostras crescidas via CVD após a funcionalização.

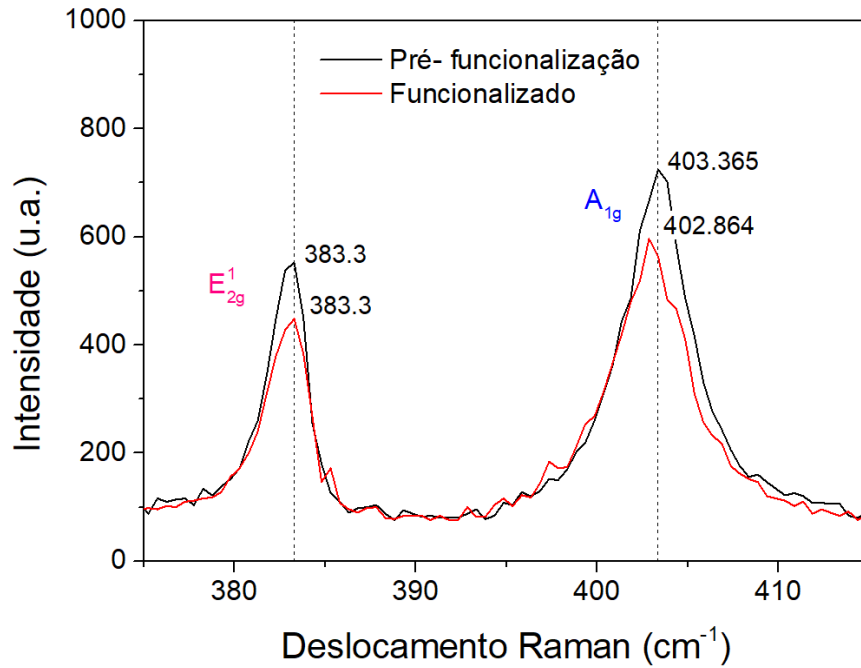


Legenda: Imagem obtida com a objetiva de 100x.  
Fonte: Autora.

A análise por espectroscopia Raman indicou um deslocamento do pico A<sub>1g</sub> para números de onda inferiores em comparação com a amostra pré-funcionalização. Por

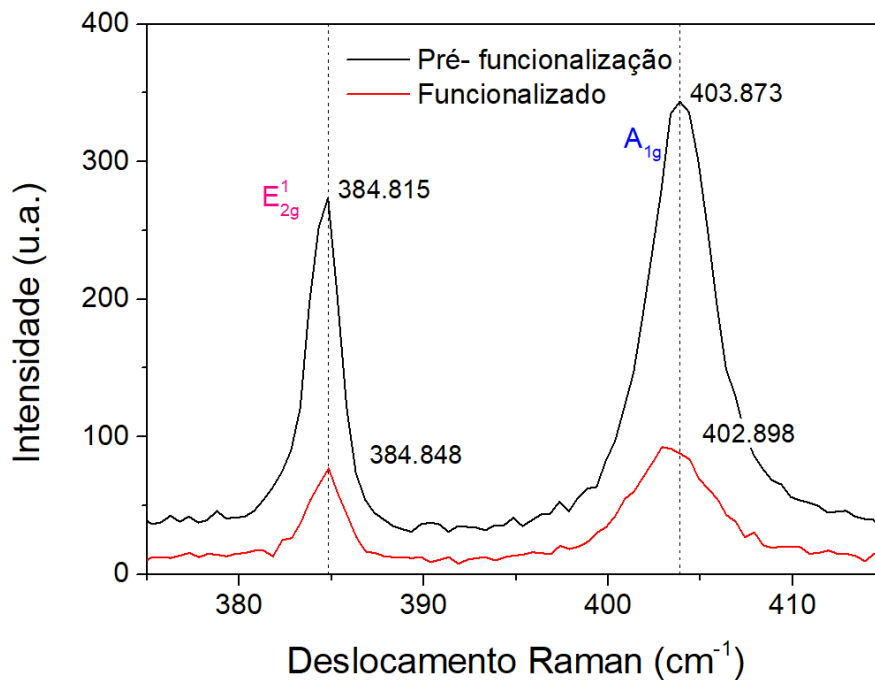
outro lado, os picos  $E_{2g}^1$  apresentaram deslocamentos mínimos ou praticamente inexistentes, figuras 44 e 45.

Figura 44 – Espectro Raman representativo obtido para as amostras crescidas via ILF.



Legenda: Em que u.a. é unidade arbitrária.

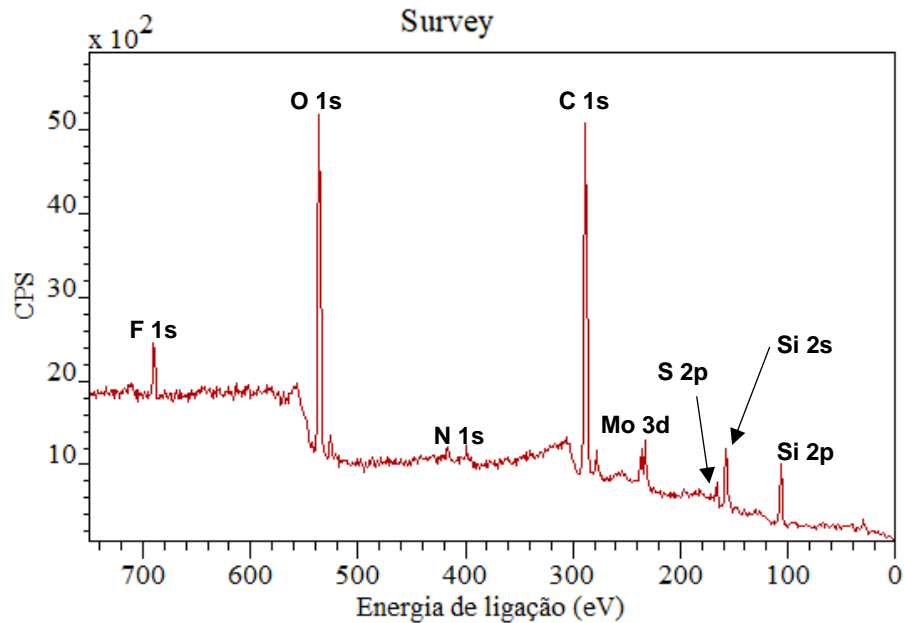
Figura 45 – Espectro Raman representativo obtido para as amostras crescidas via CVD.



Legenda: Em que u.a. é unidade arbitrária.

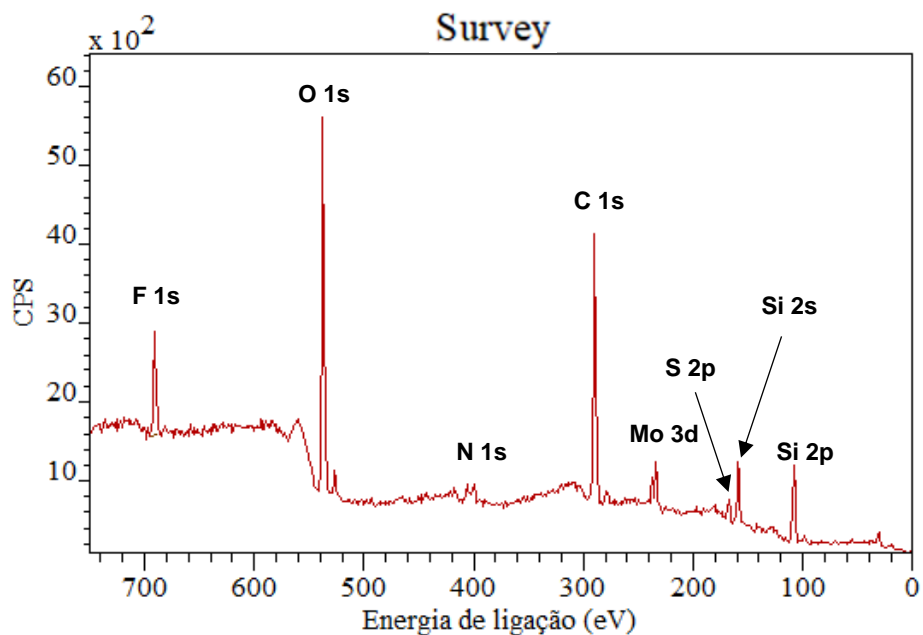
Nas análises *survey* de XPS pós funcionalização, figuras 46 e 47, foi possível notar os picos referente aos elétrons de caroço do flúor 1s e do nitrogênio 1s, indicando a presença do LI empregado.

Figura 46 – Espectro XPS representativo *survey* obtido para as amostras crescidas via ILF após a funcionalização.



Legenda: Onde CPS é contagem por segundos.

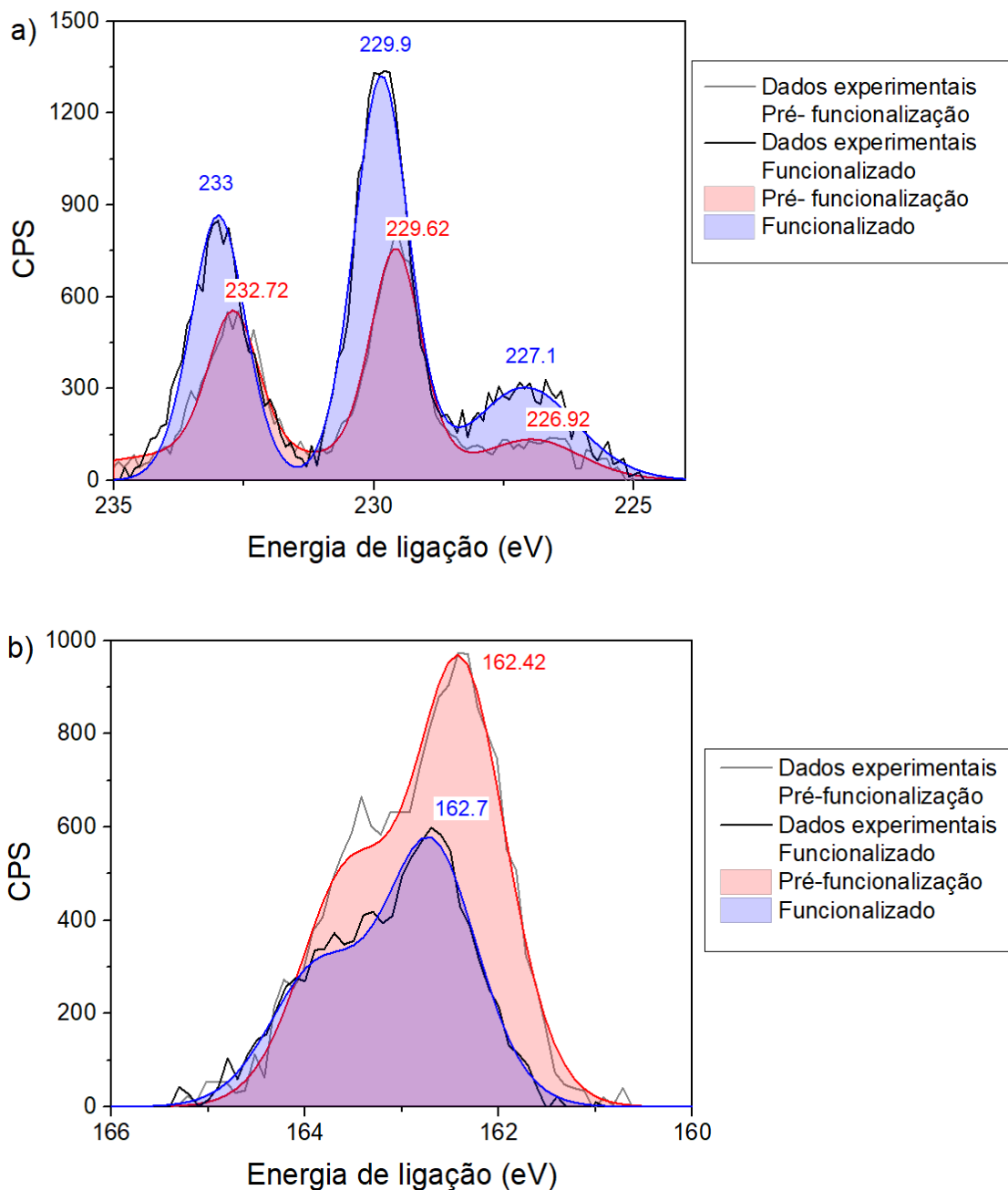
Figura 47 – Espectro XPS representativo *survey* obtido para as amostras crescidas via CVD após a funcionalização.



Legenda: Onde CPS é contagem por segundos.

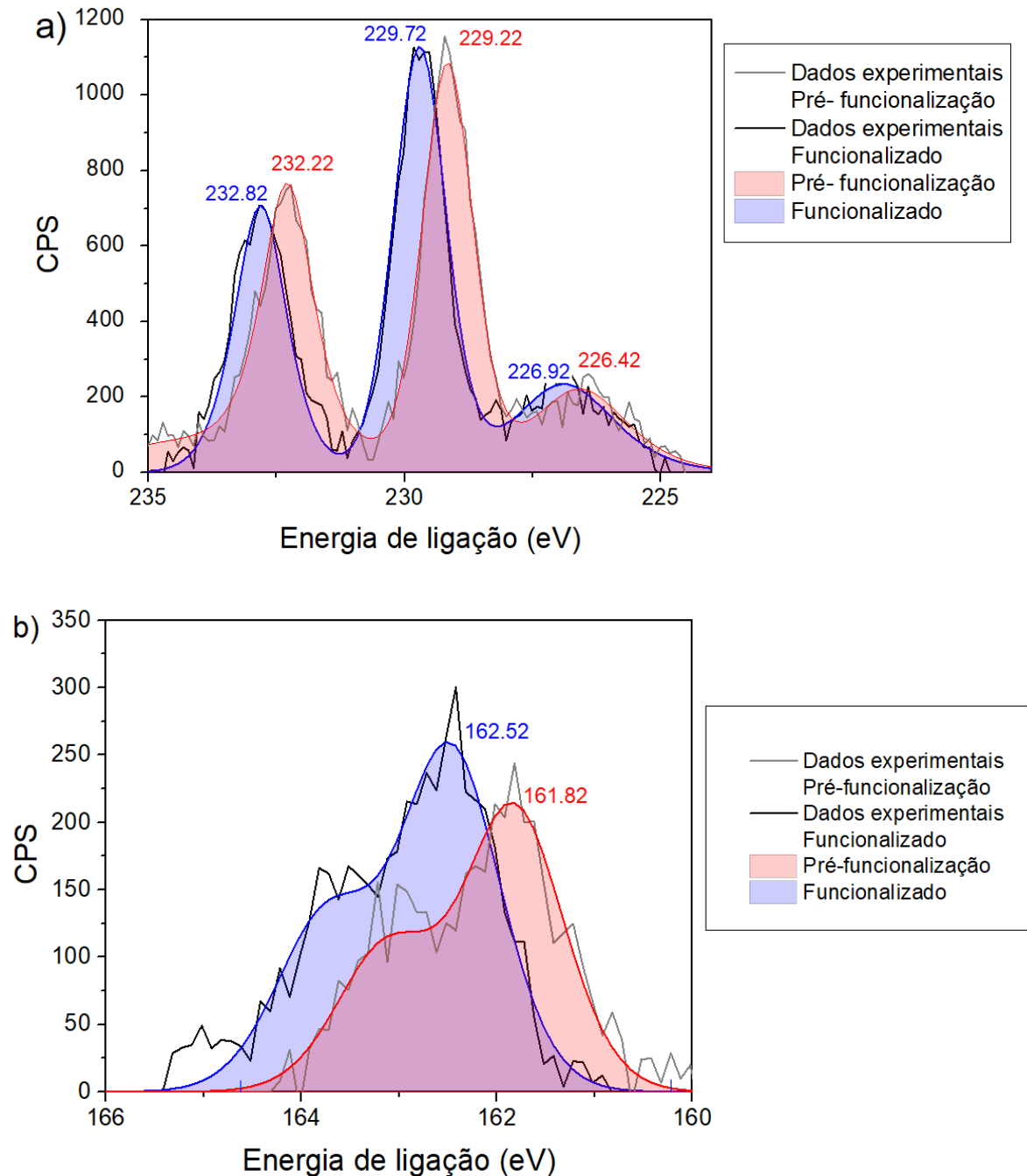
Já as análises de alta resolução, figuras 48 e 49, indicaram um aumento nas energias de ligação dos elétrons de caroço do Mo 3d e do S 2p para ambos os métodos de obtenção. No entanto, a funcionalização não afetou a forma dos picos, indicando que houve uma alteração eletrônica da camada de MoS<sub>2</sub> em MC, mas não de sua composição.

Figura 48 – Comparativo da região do nível Mo 3d e S 2p do espectro de XPS das amostras crescidas via ILF.



Legenda: O espectro mostrado é derivado da subtração de um fundo do tipo Shirley dos dados originais. Em a) nível de caroço do Mo 3d e em b) nível de caroço do S 2p. Onde CPS é contagem por segundos.

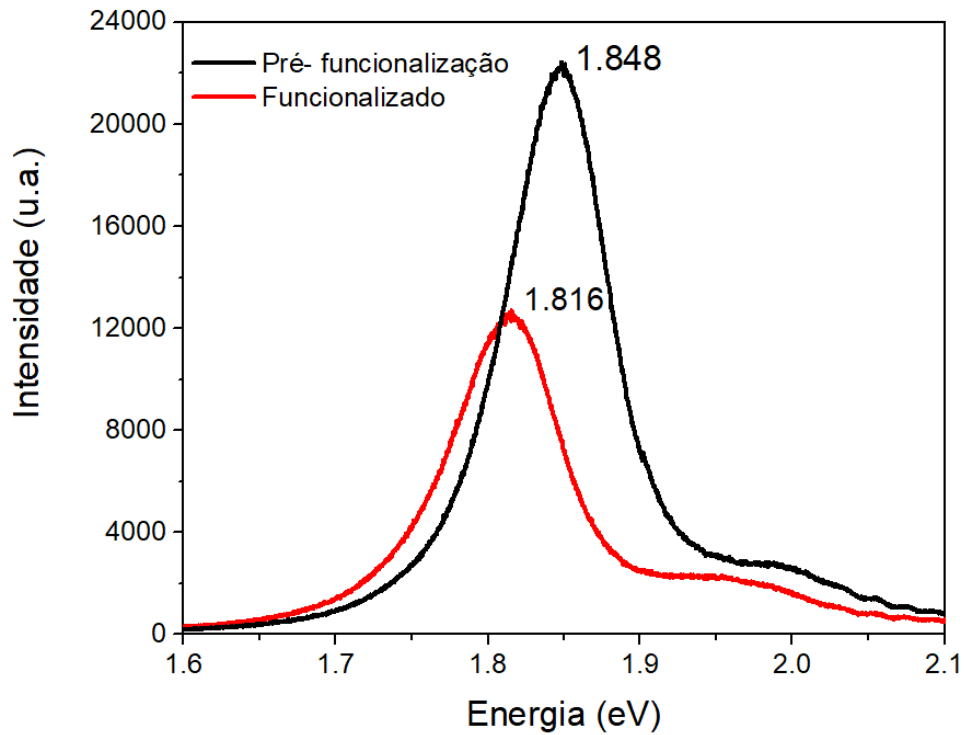
Figura 49 – Comparativo da região do nível Mo 3d e S 2p do espectro de XPS das amostras crescidas via CVD.



Legenda: O espectro mostrado é derivado da subtração de um fundo do tipo Shirley dos dados originais. Em a) nível de caroço do Mo 3d e em b) nível de caroço do S 2p. Onde CPS é contagem por segundos.

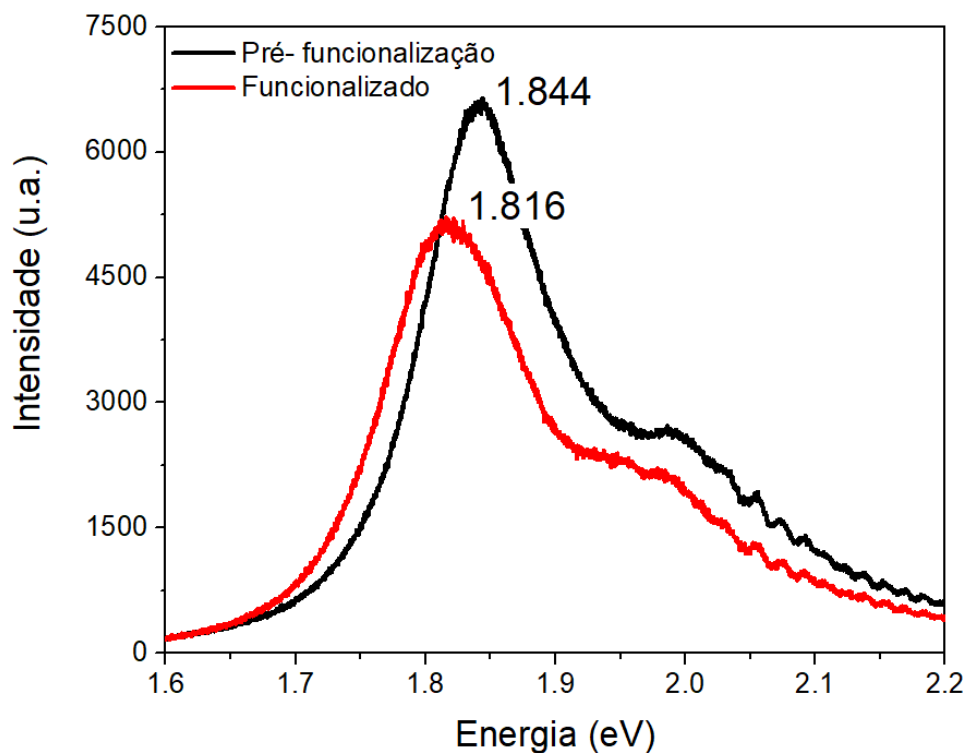
Nos espectros de PL, figuras 50 e 51, foram observados para ambos os métodos de obtenção um deslocamento para menores energias e redução da intensidade de emissão após a utilização do LI.

Figura 50 – Comparativo dos espectros de PL representativo obtido para as amostras crescidas via ILF pós funcionalização.



Legenda: Em que u.a. é unidade arbitrária.

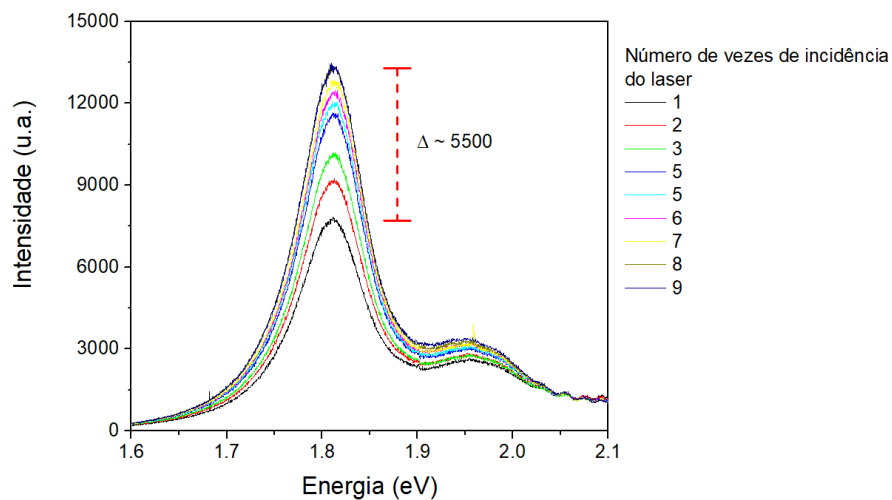
Figura 51 – Comparativo dos espectros de PL representativo obtido para as amostras crescidas via CVD pós funcionalização.



Legenda: Em que u.a. é unidade arbitrária.

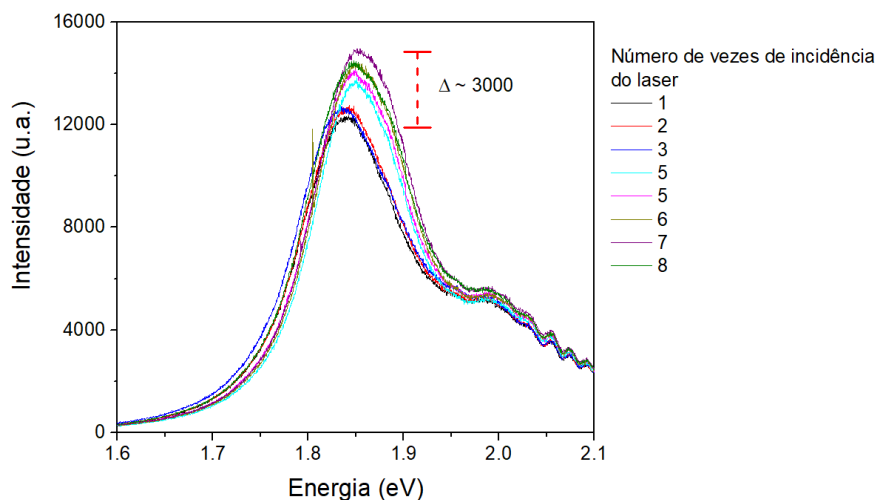
A fim de observar o impacto do LI na passivação de defeitos do MoS<sub>2</sub>, foi realizado um estudo utilizando um laser com comprimento de 532 nm como fonte de excitação em condições ambientes. Na amostras pré-funcionalizadas, figuras 52 e 53, foi observado um aumento na emissão à medida que o laser foi aplicado repetidamente no mesmo ponto da amostra. Esta observação sugere a possibilidade de que o laser em ambiente atmosférico tenha a capacidade de atuar na passivação de defeitos de recombinação não radiativos, possivelmente em resposta à presença de água no ar, conforme sugerido por Sivaram et al.

Figura 52 – Espectros de PL obtido para as amostras crescidas via ILF após incidências repetidas do laser.



Legenda: Em que u.a. é unidade arbitrária.

Figura 53 – Espectros de PL obtido para as amostras crescidas via CVD após incidências repetidas do laser.

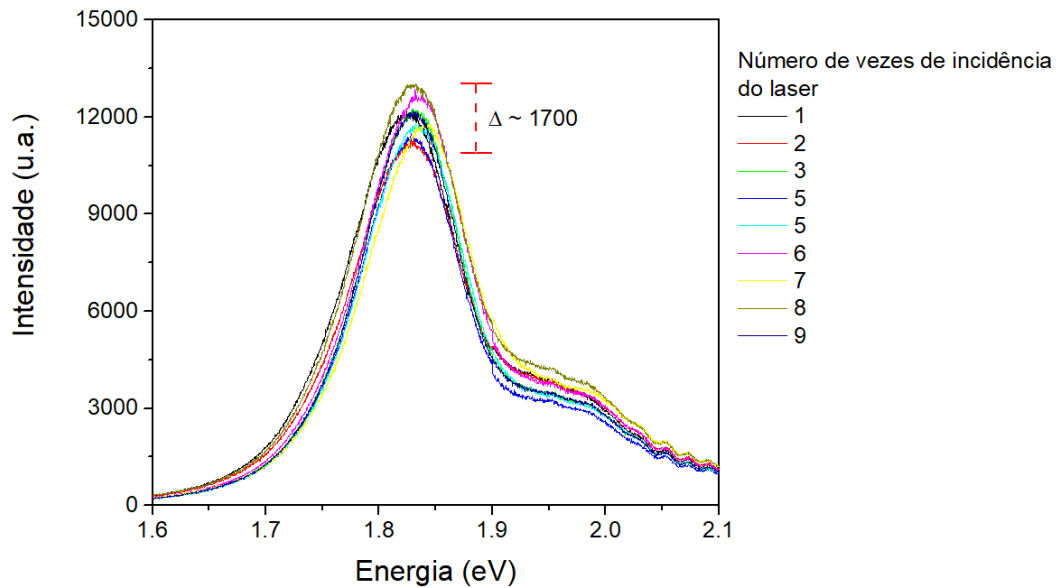


Legenda: Em que u.a. é unidade arbitrária.



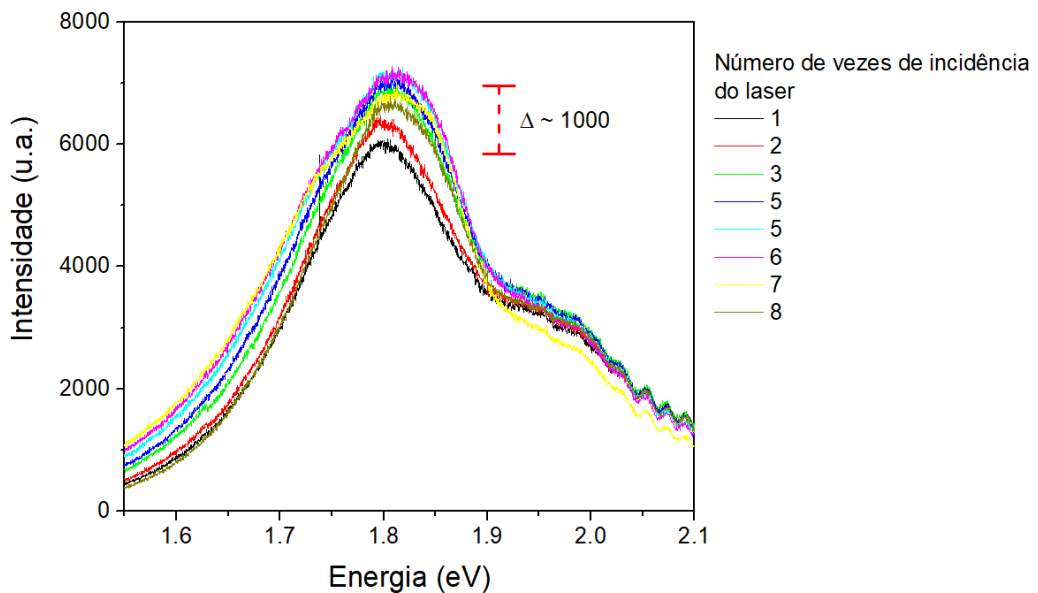
Ao analisar os espectros resultantes após a aplicação do LI, figuras 54 e 55, não foi identificado um aumento significativo. Isso se deve ao fato de que o LI cria uma barreira entre o material e o ambiente, evitando a adsorção de oxigênio, reduzindo assim o efeito de passivação e, por conseguinte, limitando o aumento da PL.

Figura 54 – Espectros de PL obtido para as amostras crescidas via ILF após incidências repetidas do laser pós funcionalização.



Legenda: Em que u.a. é unidade arbitrária.

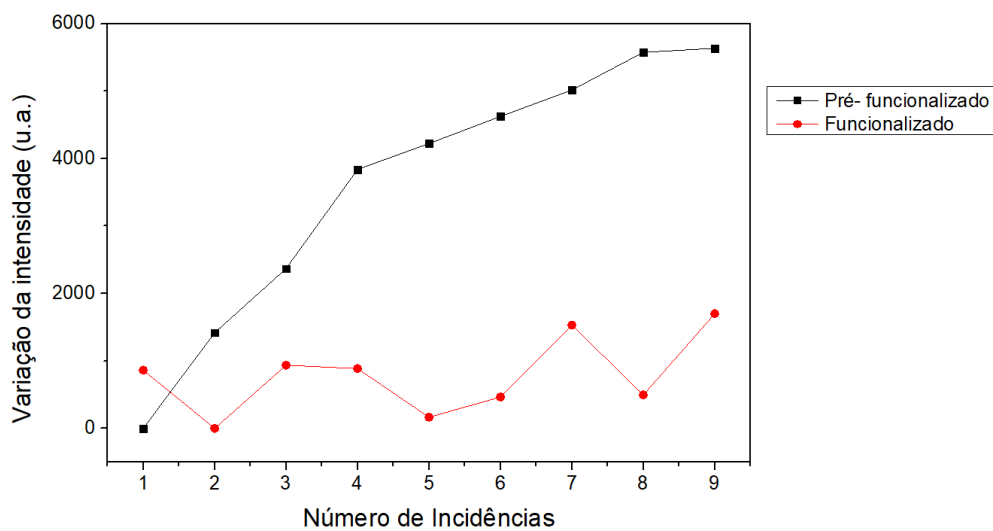
Figura 55 – Espectros de PL obtido para as amostras crescidas via CVD após incidências repetidas do laser pós funcionalização.



Legenda: Em que u.a. é unidade arbitrária.

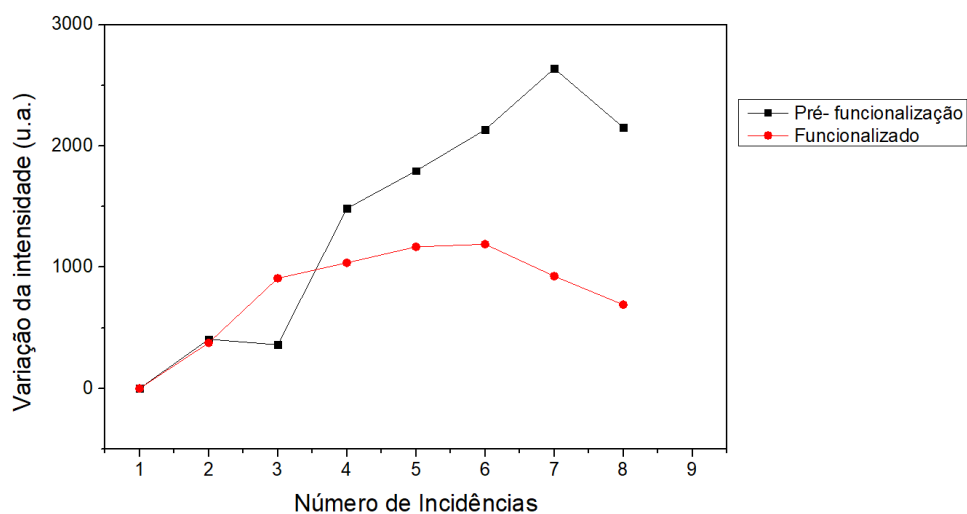
Comparando os resultados obtidos por ambas as técnicas antes e pós funcionalização, figuras 56 e 57, foi observado que os valores da variação da intensidade de emissão (eixo y) aumenta para as amostras antes da aplicação do LI conforme é o laser é incidido. Essa tendência evidencia o papel do LI de agir como uma barreira protetora e exemplifica a labilidade do MoS<sub>2</sub> ao ser exposto a uma fonte de excitação, tal com o laser.

Figura 56 – Comparativo dos espectros de PL obtido para as amostras crescidas via ILF após incidências repetidas do laser.



Legenda: O eixo y foi obtido reduzindo o menor valor de intensidade do valor da emissão do ponto de incidência.

Figura 57 – Comparativo dos espectros de PL obtido para as amostras crescidas via CVD após incidências repetidas do laser.



Legenda: O eixo y foi obtido reduzindo o menor valor de intensidade do valor da emissão do ponto de incidência.

No entanto, é importante ressaltar que são necessários estudos mais abrangentes para confirmar e compreender completamente essa relação, delineando os mecanismos subjacentes e suas implicações precisas. Essa breve exploração do efeito do laser não apenas enriquece a compreensão da fotoluminescência das amostras estudadas, mas também destaca a importância da consideração cuidadosa dos parâmetros experimentais na interpretação correta dos dados.

Ao reunir todas as informações provenientes das caracterizações realizadas, foi evidenciado que a funcionalização do MoS<sub>2</sub> por meio de LI não apenas se concretizou, pela proteção exibida ao receber a incidência de uma fonte de excitação, mas também está associada à dopagem do tipo n. Essa constatação ressalta não apenas o sucesso na incorporação de funcionalidades desejadas ao material, mas também revela a modificação significativa de suas propriedades eletrônicas, o que pode ter implicações cruciais para suas aplicações futuras. Esses resultados consolidam a eficácia do processo de funcionalização por LI e destacam sua capacidade única de não apenas alterar a superfície do MoS<sub>2</sub>, mas também influenciar seu comportamento eletrônico de maneira controlada.

## 6 CONCLUSÃO

Em síntese, o presente estudo explorou a obtenção de MoS<sub>2</sub> através de duas rotas de obtenção, via intermediário líquido fundido e CVD. Além de estudar sua funcionalização com um líquido iônico, analisando suas caracterizações por microscopia óptica e espectroscopia Raman, de fotoluminescência e de fotoelétrons de raios-X.

Ao longo deste estudo, foi possível constatar que se obteve êxito em sintetizar MoS<sub>2</sub> pelas duas rotas propostas; evidenciado pela presença de formas triangulares nas imagens obtidas por microscopia óptica. Para ambos os métodos, também foi possível inferir que houve a síntese de MoS<sub>2</sub> em sua forma monocamada pela diferença entre os números de onda dos dois modos vibracionais principais (E<sub>2g</sub><sup>1</sup> e A<sub>1g</sub>) na espectroscopia Raman. Além de ao analisar os resultados obtidos por XPS, foram identificados os picos nas energias de ligação correspondentes ao MoS<sub>2</sub>. Já os espectros de PL apresentaram a presença dos picos referentes aos éxcitons A e B. O éxciton A se apresentou em ~1,84 eV, valor condizente com a literatura.

Após a aplicação do líquido iônico, procedeu-se à repetição das análises de caracterização. Não foram constatadas alterações no formato triangular do MoS<sub>2</sub>, porém foi observado acúmulo de LI pela microscopia óptica. Nos espectros Raman, modo vibracional A<sub>1g</sub> sofreu um deslocamento para números de onda inferiores em comparação com a amostra pré-funcionalização enquanto que os picos E<sub>2g</sub><sup>1</sup> apresentaram deslocamentos mínimos ou praticamente inexistentes.

Nas análises de XPS pós-funcionalização, foram observados picos distintos correspondentes aos elétrons de caroço do flúor 1s e do nitrogênio 1s, evidenciando a presença do líquido iônico utilizado. Nas análises de alta resolução, foi notado um aumento nas energias de ligação dos elétrons de caroço do Mo 3d e do S 2p para ambos os métodos de obtenção. Entretanto, a funcionalização não influenciou a forma dos picos, indicando que não ocorreram alterações na estrutura do dissulfeto de MoS<sub>2</sub>.

Nos espectros de PL, notou-se, para ambos os métodos de obtenção, um deslocamento para menores energias e uma redução na intensidade de emissão após a aplicação do líquido iônico (LI).

A fim de observar o impacto do LI na passivação de defeitos do MoS<sub>2</sub>, foi realizado um estudo utilizando um laser com comprimento de 532 nm como fonte de excitação em condições ambientes. O resultado obtido mostrou que há um aumento

na emissão à medida que o laser foi aplicado repetidamente no mesmo ponto das amostras quando elas não possuíam o encapsulamento do LI. Esse fato sugere uma possível passivação dos defeitos de recombinação não radiativos, possivelmente em resposta à presença de água no ar, conforme sugerido por Sivaram et al. E também evidencia a proteção fornecida pelo LI ao MoS<sub>2</sub>. Entretanto estudos mais robustos precisam ser conduzidos.

De posse de todos os dados obtidos pelas caracterizações realizadas, é possível inferir a funcionalização do MoS<sub>2</sub> por meio de LI associada à dopagem do tipo n.

Essas descobertas têm implicações significativas para o estudo de semicondutores, fornecendo insights valiosos para a área de optoeletrônica. O aprofundamento nessa temática não apenas enriquece o entendimento sobre o MoS<sub>2</sub>, mas também lança luz sobre questões relevantes, como sua síntese e funcionalização. Contudo, é importante ressaltar que este trabalho não esgota todas as possibilidades de investigação, deixando espaço para futuras pesquisas.

Ao concluir, fica claro que a abordagem utilizada neste estudo desempenha um papel significativo na ampliação do conhecimento sobre TMDs. Nesse sentido, é fundamental que pesquisadores e profissionais considerem as implicações deste trabalho em seus estudos e práticas, visando a aprimorar e a inovar em suas respectivas áreas.

## REFERÊNCIAS

1. Perera MM, Lin MW, Chuang HJ, Chamlagain BP, Wang C, Tan X, et al. Improved carrier mobility in few-layer MoS<sub>2</sub> field-effect transistors with ionic-liquid gating. *ACS Nano*. 28 de maio de 2013;7(5):4449–58.
2. Li Z, Chang SW, Chen CC, Cronin SB. Enhanced photocurrent and photoluminescence spectra in MoS<sub>2</sub> under ionic liquid gating. *Nano Res*. 2014;7(7):973–80.
3. Chhowalla M, Shin HS, Eda G, Li LJ, Loh KP, Zhang H. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. Vol. 5, *Nature Chemistry*. 2013. p. 263–75.
4. Lattyak C, Vehse M, Gonzalez MA, Pareek D, Gütay L, Schäfer S, et al. Optoelectronic Properties of MoS<sub>2</sub> in Proximity to Carrier Selective Metal Oxides. *Adv Opt Mater*. 1º de maio de 2022;10(9).
5. Zhang S, Hill HM, Moudgil K, Richter CA, Hight Walker AR, Barlow S, et al. Controllable, Wide-Ranging n-Doping and p-Doping of Monolayer Group 6 Transition-Metal Disulfides and Diselenides. *Advanced Materials*. 6 de setembro de 2018;30(36).
6. Tebyetekerwa M, Zhang J, Xu Z, Truong TN, Yin Z, Lu Y, et al. Mechanisms and applications of steady-state photoluminescence spectroscopy in two-dimensional transition-metal dichalcogenides. Vol. 14, *ACS Nano*. American Chemical Society; 2020. p. 14579–604.
7. Yang J, Xu Q, Zheng Y, Tian Z, Shi Y, Ma C, et al. Phase Engineering of Metastable Transition Metal Dichalcogenides via Ionic Liquid Assisted Synthesis. *ACS Nano*. 27 de setembro de 2022;16(9):15215–25.
8. Samy O, Zeng S, Birowosuto MD, El Moutaouakil A. A review on MoS<sub>2</sub> properties, synthesis, sensing applications and challenges. *Crystals (Basel)*. 2021;11(4).
9. Liu H, Qi G, Tang C, Chen M, Chen Y, Shu Z, et al. Growth of Large-Area Homogeneous Monolayer Transition-Metal Disulfides via a Molten Liquid Intermediate Process. *ACS Appl Mater Interfaces*. 18 de março de 2020;12(11):13174–81.

10. Lei J, Xie Y, Kutana A, Bets K V., Yakobson BI. Salt-Assisted MoS<sub>2</sub> Growth: Molecular Mechanisms from the First Principles. *J Am Chem Soc.* 27 de abril de 2022;144(16):7497–503.
11. Liu HF, Wong SL, Chi DZ. CVD Growth of MoS<sub>2</sub>-based Two-dimensional Materials. Vol. 21, *Chemical Vapor Deposition*. Wiley-VCH Verlag; 2015. p. 241–59.
12. Boandoh S, Choi SH, Park JH, Park SY, Bang S, Jeong MS, et al. A Novel and Facile Route to Synthesize Atomic-Layered MoS<sub>2</sub> Film for Large-Area Electronics. *Small.* 18 de outubro de 2017;13(39).
13. Zhang T, Fujisawa K, Zhang F, Liu M, Lucking MC, Gontijo RN, et al. Universal In Situ Substitutional Doping of Transition Metal Dichalcogenides by Liquid-Phase Precursor-Assisted Synthesis. *ACS Nano.* 28 de abril de 2020;14(4):4326–35.
14. Mouri S, Miyauchi Y, Matsuda K. Tunable photoluminescence of monolayer MoS<sub>2</sub> via chemical doping. *Nano Lett.* 11 de dezembro de 2013;13(12):5944–8.
15. Vilian ATE, Dinesh B, Kang SM, Krishnan UM, Huh YS, Han YK. Recent advances in molybdenum disulfide-based electrode materials for electroanalytical applications. Vol. 186, *Microchimica Acta*. Springer-Verlag Wien; 2019.
16. Nan H, Wang Z, Wang W, Liang Z, Lu Y, Chen Q, et al. Strong photoluminescence enhancement of MoS<sub>2</sub> through defect engineering and oxygen bonding. *ACS Nano.* 24 de junho de 2014;8(6):5738–45.
17. Sivaram S V., Hanbicki AT, Rosenberger MR, Jernigan GG, Chuang HJ, McCreary KM, et al. Spatially Selective Enhancement of Photoluminescence in MoS<sub>2</sub> by Exciton-Mediated Adsorption and Defect Passivation. *ACS Appl Mater Interfaces.* 1º de maio de 2019;11(17):16147–55.
18. Li Z, Bretscher H, Zhang Y, Delport G, Xiao J, Lee A, et al. Mechanistic insight into the chemical treatments of monolayer transition metal disulfides for photoluminescence enhancement. *Nat Commun.* 1º de dezembro de 2021;12(1).
19. Atallah TL. *Spectroscopy of Charge Carriers at Ionic Liquid/Semiconductor Interfaces*. 2017.

20. Kotsakidis JC, Zhang Q, Vazquez De Parga AL, Currie M, Helmerson K, Gaskill DK, et al. Oxidation of Monolayer WS<sub>2</sub> in Ambient Is a Photoinduced Process. *Nano Lett.* 14 de agosto de 2019;19(8):5205–15.
21. Gao J, Li B, Tan J, Chow P, Lu TM, Koratkar N. Aging of Transition Metal Dichalcogenide Monolayers. *ACS Nano.* 23 de fevereiro de 2016;10(2):2628–35.
22. Shamshina JL, Zavgorodnya O, Rogers RD. Ionic liquids. Em: *Encyclopedia of Analytical Science.* Elsevier; 2019. p. 218–25.
23. Wang F, Stepanov P, Gray M, Lau CN, Itkis ME, Haddon RC. Ionic Liquid Gating of Suspended MoS<sub>2</sub> Field Effect Transistor Devices. *Nano Lett.* 12 de agosto de 2015;15(8):5284–8.
24. Lee JU, Kim M, Cheong H. Raman Spectroscopic Studies on Two-Dimensional Materials. *Appl Microsc.* 30 de setembro de 2015;45(3):126–30.
25. Ye M, Winslow D, Zhang D, Pandey R, Yap YK. Recent advancement on the optical properties of two-dimensional molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) thin films. Vol. 2, *Photonics.* MDPI AG; 2015. p. 288–307.
26. Vickerman JC, Gilmore IS (Ian S. *Surface analysis: the principal techniques.* Vol. 2 edição. Wiley; 2009. 46–112 p.
27. Raja PMV, Barron AR. Raman Spectroscopy [Internet]. Rice University; 2022 [c. Disponível em: <https://chem.libretexts.org/@go/page/55879>
28. Theory of Raman Spectroscopy [. DePauw University; 2022. Disponível em: <https://chem.libretexts.org/@go/page/386418>