

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ALEXSANDRO VIEIRA DA SILVA

**Crescimento Homogêneo de Dissulfeto de Metais de Transição
(TMD) sobre Substrato de Si / SiO₂ pela Técnica de Fusão do
Precursor Metálico**

Porto Alegre, Novembro de 2021.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ALEXSANDRO VIEIRA DA SILVA

**Crescimento Homogêneo de Dissulfeto de Metais de Transição
(TMD) sobre Substrato de Si / SiO₂ pela Técnica de Fusão do
Precursor Metálico**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso – QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Radtke.

Porto Alegre, Novembro de 2021.

FICHA CATALOGRÁFICA

CIP - Catalogação na Publicação

Silva, Alexsandro Vieira da
Crescimento Homogêneo de Dissulfeto de Metais de
Transição (TMD) sobre Substrato de Si / SiO₂ pela
Técnica de Fusão do Precursor Metálico / Alexsandro
Vieira da Silva. -- 2021.
47 f.
Orientador: Cláudio Radtke.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Química, Bacharelado em Química, Porto Alegre,
BR-RS, 2021.

1. Dicalcogeneto de Metal de Transição. 2.
Materiais 2D. 3. Semicondutores. 4. Deposição Química
por Vapores. 5. Intermediário Líquido Fundido. I.
Radtke, Cláudio, orient. II. Título.

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

FOLHA DE APROVAÇÃO

ALEXSANDRO VIEIRA DA SILVA

Crescimento Homogêneo de Dissulfeto de Metais de Transição (TMD) sobre Substrato de Si / SiO₂ pela Técnica de Fusão do Precursor Metálico

Trabalho de conclusão de curso como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química da Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Radtke

Aprovado em:Porto Alegre, 19 de novembro de 2021.

BANCA EXAMINADORA:

Professor Doutor Cláudio Radtke

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Professor Doutor Tiago Falcade

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Professora Doutora Cristiane Pontes de Oliveira

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Este trabalho é dedicado à toda a minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a meu orientador Professor Dr. Cláudio Radtke, pela oportunidade que me deu ao me inserir aos estudos em laboratório, e pela enorme compreensão e confiança, estando sempre presente e sempre disponível para ensinar, atitudes essas que acaba incentivando em sempre tirar o melhor de mim. Muito obrigado por tudo.

Ao CNPq e a UFRGS pelo apoio e incentive à pesquisa científica.

Ao professor Dr. Tiago Falcade, além pela disponibilidade em aceitar o convite para fazer parte da banca, mas também por ser um professor exemplar em sala de aula e que colaborou muito em minha formação acadêmica.

Aos atuais colegas de laboratório do grupo LASIS pelas boas conversas descontraídas e troca de aprendizado, em especial à professora Dra. Silma Albertom, pelo auxílio e ensinamentos sobre a vida acadêmica, aos colegas João Pedro Bruneto, por sempre se mostrar sempre voluntarioso e disponível para me auxiliar nas medidas de minhas amostras, e Lidiane Pluczinski, que em pouco tempo se mostrou uma grande colega de curso e uma ótima parceira de trabalho. Aos colegas que já passaram pelo laboratório. A Dra. Louise Patron Etcheverry, por ser a primeira pessoa a me auxiliar diretamente na pesquisa, e sua prestatividade e afeto comigo me ensinou muito sobre tudo, se tornando fundamental para minha compreensão e desenvolvimento dentro da pesquisa. Agradecer também ao Dr. Guilherme Koszeniewski Rolim, por ser sempre prestativo a me ensinar os mais diversos assuntos, tanto dentro quanto fora do laboratório. Virou para mim uma grande referência no ramo acadêmico, além de grande amigo e camarada.

Aos meus grandes amigos (as) / colegas Rodrigo Morawski, Matheus Marafiga, João Pedro Gubert, João Eduardo Lavarda, Fernanda Alves Lima e Lilian Luz, não só pelos ótimos momentos de descontração, mas também pela grande união e cumplicidade frente aos desafios de nossas vidas acadêmicas.

E por fim, e mais importante, a todos minha família que me apoiaram. Minha mãe Silvana da Silva Vieira, meu pai Cassiano Ornelas da Silva, minhas avós Selma Correa da Silva e Elaine Ornelas, minhas irmãs e irmão e a todas minhas tias e tios, tias e tios avós, primas e primos, minha sobrinha Manuela, meus afilhados, entre outros. Saibam que o amor e carinho de todos vocês sempre me deu forças para continuar. Amo todos vocês.

“A mudança acontece onde você menos espera. Mas é justamente lá que ela precisa acontecer.”

Mano Brown.

RESUMO

Este trabalho investigou o processo de crescimento homogêneo de WS_2 pelo método de fusão de uma solução de precursor metálico Na_2WO_4 sobre substrato Si / SiO_2 com posterior sulfurização da amostra. Os parâmetros reacionais para crescimento homogêneo desses cristais de dicalcogeneto de metal de transição (TMD) foram discutidos, assim como um estudo da influência e atuação do gás hidrogênio no processo de síntese, presente na mistura de gases de arraste Ar / H_2 , frente ao crescimento sob presença apenas de Ar como gás de arraste, que influencia na otimização da reação. A eficácia das configurações apresentadas para formação de WS_2 foram confirmadas a partir de análises de microscopia óptica, devido a presença dos característicos cristais triangulares, análise por Espectroscopia de Foto-elétrons Induzidos por Raios X (XPS), indicando os espectros de tungstênio ligados à enxofre, e por espectroscopia Raman, indicando os picos dos modos característicos do WS_2 . A partir do método desenvolvido foi possível obter um processo de crescimento homogêneo de WS_2 , com redução de perda de tungstênio antes do processo de sulfurização. A simples configuração utilizada possibilitou em um melhor controle reacional em relação aos métodos de síntese presentes na literatura.

Palavras-chave: Dicalcogeneto de Metal de Transição. Materiais 2D. Espectroscopia de Foto-elétrons Induzidos por Raios X. Semicondutores. Deposição Química por Vapores. Intermediário Líquido Fundido.

ABSTRACT

This work investigated the homogeneous growth process of WS₂ by the method of fusion of a metallic precursor solution Na₂WO₄ on Si/SiO₂ substrate with subsequent sulfurization of the sample. The reaction parameters for homogeneous growth of these transition metal dichalcogenide crystals (TMD) were discussed, as well as a study of the influence and performance of hydrogen gas in the synthesis process, present in the Ar / H₂ carrier gas mixture, against growth in the presence of only Ar as carrier gas, which will influence the optimization of the reaction. The effectiveness of the configurations presented for the formation of WS₂ were confirmed from optical microscopy analysis, due to the presence of characteristic triangular crystals, analysis by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), indicating the sulfur-bound tungsten spectra, and by Raman spectroscopy, indicating the peaks of modes characteristic of WS₂. From the developed method it was possible to obtain a homogeneous WS₂ growth process, with reduction of tungsten loss before the sulfurization process. The simple configuration used allows a better reaction control in relation to the synthesis methods present in the literature.

Keywords: Transition Metal Dichalcogenide. 2D materials. X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Semiconductors. Chemical Vapor Deposition. Molten Liquid Intermediate.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Estrutura de TMDs monocamadas. Existem cerca de 40 compostos de TMD em camadas diferentes. Os metais de transição e os três elementos calcogênicos que predominantemente cristalizam nessas estruturas em camadas são destacados na tabela periódica..15
- Figura 2** – Representação da estrutura de monocamadas de TMD com coordenadas trigonais prismáticas **(a)** e octaédricas **(b)**. Cores do átomo: roxo, metal; amarelo, calcogênio. AbA e AbC representam a sequência de empilhamento onde as letras maiúsculas e minúsculas representam calcogênio e elementos de metal, respectivamente.....16
- Figura 3** – Representação esquemática das estruturas das fases 2H, 3R e 1T dos cristais 3D de TMDs.....17
- Figura 4** – Figura esquemática qualitativa que mostra o preenchimento progressivo dos orbitais d que estão localizados dentro do intervalo de ligação (σ) e dos estados anti-ligação (σ^*) no grupo 4, 5, 6, 7 e 10 TMDs. Os estados preenchido e não preenchido são sombreados com azul escuro e azul claro, respectivamente. Quando um orbital está totalmente preenchido (como no grupo 6 TMDs), o nível de Fermi (E_f) está na lacuna de energia e um caráter semicondutor é observado.18
- Figura 5** – Estruturas de bandas do arseneto de gálio (à esquerda) e do silício (à direita). Em vermelho estão indicadas as transições de energia em cada caso...19
- Figura 6** – Estrutura de bandas de quatro camadas (4L), bicamada (2L) e monocamada (1L) MoS_2 , da esquerda para a direita. A linha tracejada horizontal representa a energia de um máximo de banda no ponto K. As linhas vermelhas e azuis representam as bordas da banda de condução e valência, respectivamente. A transição de energia mais baixa (indicada pelas setas sólidas) é direta (vertical) apenas no caso de uma única camada. A transição de energia mais baixa (indicada pelas setas sólidas) é direta (vertical) apenas no caso de uma única camada.....21
- Figura 7** – Representação esquemática do reator CVD para crescimento de MoS_223
- Figura 8** – Esquemas representativos de **(a)** todas as etapas reacionais realizadas e **(b)** do reator de crescimento de WS_225

Figura 9 – Figura do efeito fotoelétrico para um átomo de oxigênio. O raio X incidente disponibiliza energia suficiente para que um elétron de nível interno seja emitido do átomo.....	27
Figura 10 – Representação do espalhamento Raman Stokes e Anti-Stokes. A flecha para cima corresponde à frequência ν_i do laser, e as flechas para baixo representam as frequências ν_{Stokes} e $\nu_{\text{Anti-Stokes}}$ dos fótons no espalhamento Raman Stokes (vermelho) e Anti-Stokes (azul)	29
Figura 11 – (a) Deslocamentos atômicos dos dois modos ativos Raman do WS ₂ de poucas camadas e uma monocamada WS ₂ . As linhas pontilhadas verticais permitem a comparação das posições das bandas A _{1g} e E _{12g} nos diferentes materiais. (b) Deslocamentos atômicos nos dois modos ativos Raman de WS ₂	30
Figura 12 – Amostra da deposição de solução de 0,07 M de (NH ₄) ₂ MoS ₄ sobre substrato de Si / SiO ₂	31
Figura 13 – Amostras das deposições de solução de Na ₂ WO ₄ de (a) 0,01 M e (b) 0,05 M sobre substrato de Si / SiO ₂	33
Figura 14 – Representação ilustrativa do mecanismo de síntese de WS ₂ por meio da formação de intermediário líquido fundido.	33
Figura 15 – Imagens de microscopia óptica das formações de WS ₂ , após processo de sulfuração da amostra A, com aproximação das lentes objetivas em 20 (a,b) , 50 (c) e 100 (d) vezes.	34
Figura 16 – Região do nível W 4f do espectro de XPS da amostra A. Os picos em azul correspondem a W ligado à S (WS ₂). O pico vermelho corresponde ao nível W 5p _{3/2} . O espectro apresentado corresponde aos dados subtraídos por um fundo do tipo Shirley. Os pontos correspondem aos dados experimentais. As linhas, às componentes e sua soma utilizadas no ajuste dos dados. CPS corresponde a contagens por segundo.....	35
Figura 17 – Espectroscopia Raman: (a) Imagem microscópica da região em que a amostra foi medida, indicadas nos pontos em preto, vermelho e verde, respectivamente. (b) Espectro Raman para a amostra A para as regiões determinadas em (a)..	36

Figura 18 – Imagens de microscopia óptica de formações de WS₂, após processo de sulfurização das amostras B, com aproximação das lentes objetivas em 20 **(a)** e 100 **(b)** vezes para a amostra B e 50 **(c)** e 100 **(d)** vezes para a amostra C.....37

Figura 19 – Região do nível W 4f do espectro de XPS das amostras B e C. Os picos em azul correspondem a W ligado à S (WS₂). Os picos em verde correspondem a W ligado a O (WO₃). O espectro apresentado corresponde aos dados subtraídos por um fundo do tipo Shirley. Os pontos correspondem aos dados experimentais. As linhas, às componentes e sua soma utilizadas no ajuste dos dados. CPS corresponde a contagens por segundo.38

Figura 20 – Região do nível *survey* do espectro de XPS das amostras referentes ao estudo de caso da influência de H₂ na reação. Os picos em azul correspondem a condição reacional sem a utilização de H₂, enquanto os picos em vermelho correspondem a reação com mistura (*forming-gas*) de Ar / H₂ de proporção 4:1. As regiões marcadas em verde se referem as regiões espectrais de tungstênio e silício. O espectro apresentado corresponde aos dados subtraídos por um fundo do tipo *Shirley*. Os pontos correspondem aos dados experimentais. As linhas, às componentes e sua soma utilizadas no ajuste dos dados. CPS corresponde a contagens por segundo.....39

Figura 21 – Imagens de microscopia óptica das formações de WS₂ após processo de sulfurização da amostra D, com aproximação das lentes objetivas em **(a)** 5, **(b)** 10, **(c)** 20 e **(d)** e **(e)** 50 vezes..40

Figura 22 – Região do nível W 4f do espectro de XPS da amostra D. Os picos em azul correspondem a W ligado à S (WS₂). O pico vermelho corresponde ao nível W 5p_{3/2}. O espectro apresentado corresponde aos dados subtraídos por um fundo do tipo Shirley. Os pontos correspondem aos dados experimentais. As linhas, às componentes e sua soma utilizadas no ajuste dos dados. CPS corresponde a contagens por segundo.....41

Figura 23 – Imagens de microscopia óptica das formações de WS₂, após processo de sulfurização da amostra D, com aproximação das lentes objetivas em 10 **(a)**, 20 **(b)** 50 **(c)** e 100 **(d)** vezes.....42

Figura 24 – Região do nível W 4f do espectro de XPS da amostra E. Os picos em azul correspondem a W ligado à S (WS₂). O pico vermelho corresponde ao nível W 5p_{3/2}. O espectro apresentado corresponde aos dados subtraídos por um fundo do tipo Shirley. Os pontos correspondem aos dados experimentais. As linhas, às componentes e sua soma utilizadas no ajuste dos dados. CPS corresponde a contagens por segundo.....43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2D - Bidimensional

3D - Tridimensional

BE – *Binding Energy*

BVM – Banda de Valência Máxima

BCM – Banda de Condução Mínima

CPS – Contagens por Segundo

CVD – *Chemical Vapor Deposition*

E_f – Energia de *Fermi*

E_g – Energia de gap

eV – Elétron-volts

KE – *Kinetic Energy*

MOSFET – *Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*

nm - nanômetro

TMD – *Transition Metal Dichalcogenides*

XPS – *X ray Photoemission Spectroscopy*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Estrutura Cristalina de TMDs.....	16
1.2	Estrutura Eletrônica de TMDs.....	17
1.3	Superfície das monocamadas de TMDs.....	22
1.4	Métodos de Síntese.....	22
2	OBJETIVO	24
3	MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1	Crescimento de Dissulfeto de Tungstênio	25
3.2	Caracterização dos materiais	27
3.2.1.	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).....	27
3.2.2.	Espectroscopia Raman.....	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5	CONCLUSÃO.....	44
6	REFERÊNCIAS.....	45

1. INTRODUÇÃO

As propriedades físico-químicas fundamentais dos materiais são determinadas pela composição, rearranjo e dimensionalidade de seus átomos. Esses estudos vêm ganhando mais destaques nos últimos anos desde a síntese do grafeno bidimensional (2D) com camada ultrafina, com o qual descobriram que este possui propriedades diferentes da grafita^{1,2}. O grafeno está sendo explorado fundamentalmente e tecnologicamente para uma grande variedade de aplicações. Porém, um empecilho que este material apresenta é que, por ser quimicamente inerte, só pode ser ativado por funcionalização com outras moléculas. Essa funcionalização resulta em algumas perdas de suas propriedades³. Tendo isto em vista, há um grande interesse de desenvolvimento no preparo de outros materiais 2D.

Recentemente, os chamados dicalcogenetos de metais de transição, ou simplesmente TMD's, são materiais de fórmula generalizada MX_2 (M = metal de transição do Grupo 4-10; e X = calcogênio; Figura 1) vêm atraindo grande atenção devido à sua camada estrutural bidimensional ser semelhante à estrutura do grafeno⁴, porém com a grande vantagem de não necessitar ser funcionalizado, possuindo grande anisotropia em suas propriedades elétricas, químicas e térmicas⁵.

Figura 1 - Estrutura de TMDs monocamadas. Existem cerca de 40 compostos de TMD em camadas diferentes. Os metais de transição e os três elementos calcogênios que predominantemente cristalizam nessas estruturas em camadas são destacados na tabela periódica.

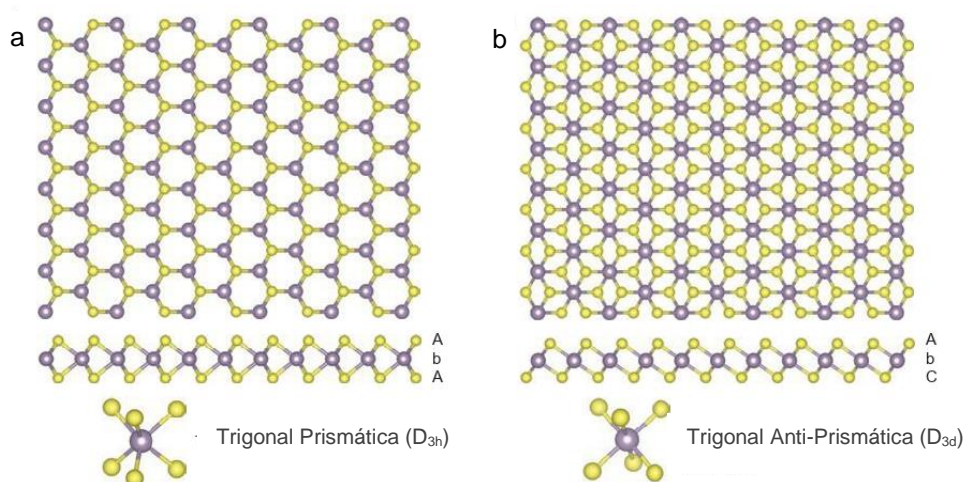
MX_2 M = Metal de Transição X = Calcogênio																	
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo

Fonte – CHHOWALLA, M., et al, 2013.⁶

1.1 – Estrutura Cristalina de TMDs

Os TMDs dos Grupos 4-7 possuem estruturas em camadas com espessura de 6-7 Å (TMDs dos Grupos 8-10 possuem estruturas sem camadas)⁶. O estado de oxidação do metal de transição é 4⁺, já do calcogênio é 2⁻. Suas camadas são constituídas por ligações covalentes entre o metal de transição com o calcogênio com empacotamento hexagonal, com os átomos metálicos “sanduichados” por duas camadas de calcogênios. Microscopicamente, os filmes desses materiais bidimensionais apresentam formas triangulares. Monocamadas de TMDs possuem duas morfologias termodinamicamente favorecidas: coordenação em fase trigonal prismática (com grupo pontual D_{3h}) e trigonal anti-prismática ou octaédrica distorcida (grupo pontual D_{3d}). Ambas as morfologias são mostradas na Figura 2 abaixo.

Figura 2 - Representação da estrutura de monocamadas de TMD com coordenadas trigonais prismáticas (a) e octaédricas (b). Cores do átomo: roxo, metal; amarelo, calcogênio. AbA e AbC representam a sequência de empilhamento onde as letras maiúsculas e minúsculas representam calcogênio e elementos de metal, respectivamente.

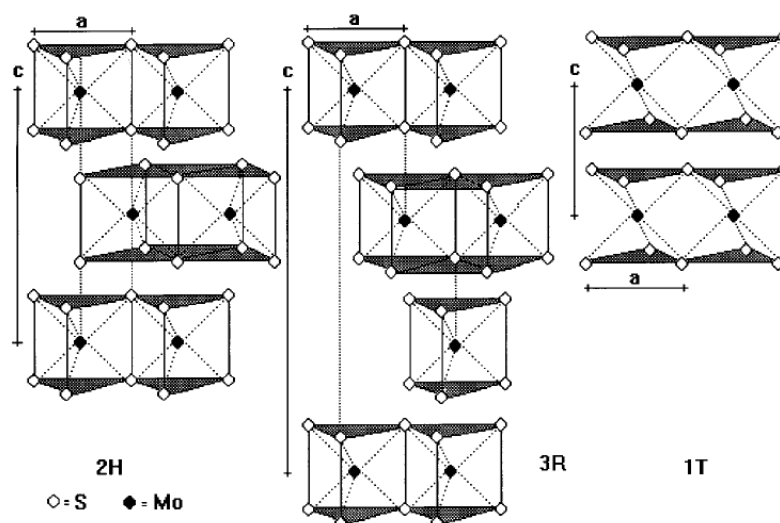


Fonte - CHHOWALLA, M., et al, 2013.⁶

Suas fases cristalinas são hexagonal 1H e trigonal 1T respectivamente (onde as letras indicam as formas cristalinas e o número indica o número de camadas na célula unitária). Esses modos de coordenação são obtidos dependendo dos átomos presentes nas ligações M-X.

Em sua forma de cristal 3D, cujas camadas X-M-X empilhadas estão juntas por interações do tipo van der Waals⁷, são comumente encontrados em três politipos, chamados 1T, 2H e 3R (Figura 3).

Figura 3 – Representação esquemática das estruturas das fases 2H, 3R e 1T dos cristais 3D de TMDs.

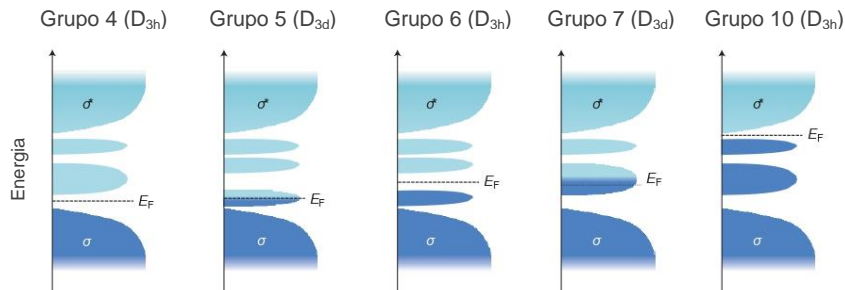


Fonte – WYPYCH, F.,2002.⁷

1.2. - Estrutura Eletrônica de TMDs

Assim como a morfologia, a estrutura eletrônica dos TMD's também é dependente do tipo de coordenação do metal de transição com o calcogênio. Dependendo da configuração eletrônica dos orbitais d do metal, os materiais vão possuir as mais diversas propriedades eletrônicas e magnéticas⁶. Para as coordenações 1H e 1T, as bandas não-ligantes estão localizadas dentro da lacuna entre as bandas ligante (σ) e anti-ligante (σ^*) da ligação M-X (Figura 4). Os orbitais d dos materiais de coordenação trigonal anti-prismática (D_{3d}) se desdobram em dois grupos de orbitais degenerados: e_g (d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$) e t_{2g} (d_{yz} , d_{xz} e d_{yz}) que acomodam os elétrons dos TMDs. Já os orbitais d referentes aos materiais com coordenação trigonal prismática (D_{3h}) se dividem em 3 grupos: $a_1(d_{z^2})$, e ($d_{x^2-y^2}$ e d_{xy}) e e' (d_{xz} e d_{yz}), com lacuna de aproximadamente 1 eV entre os 2 primeiros grupos de orbitais. As propriedades eletrônicas dos TMDs surgem do preenchimento das bandas d não-ligantes das espécies dos Grupos 4-10. Quando os orbitais estão parcialmente preenchidos, os TMDs apresentam condutividade metálica, já quando os orbitais estão totalmente ocupados, os TMDs apresentam propriedades semicondutoras.

Figura 4 – Figura esquemática qualitativa que mostra o preenchimento progressivo dos orbitais d que estão localizados dentro do intervalo de ligação (σ) e dos estados anti-ligação (σ^*) no grupo 4, 5, 6, 7 e 10 TMDs. Os estados preenchido e não preenchido são sombreados com azul escuro e azul claro, respectivamente. Quando um orbital está totalmente preenchido (como no grupo 6 TMDs), o nível de Fermi (E_f) está na lacuna de energia e um caráter semiconductor é observado.

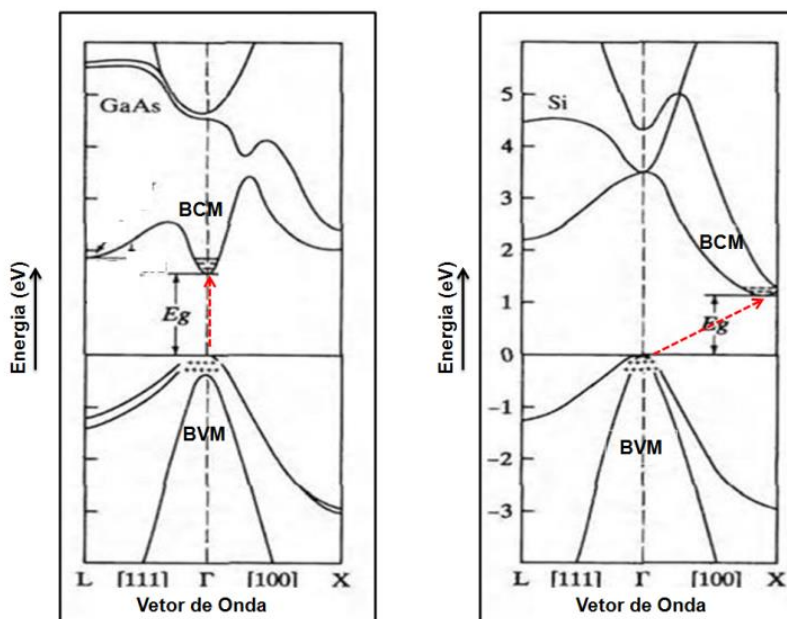


Fonte - CHHOWALLA, M., et al, 2013.⁶

O efeito das propriedades conforme o número de camadas afeta particularmente as propriedades semicondutoras dos materiais. Em semicondutores, as bandas de valência (abaixo do gap) estão totalmente ocupadas por elétrons, enquanto as bandas de condução (acima do gap) estão totalmente vazias⁸.

Existem dois tipos de semicondutores, aqueles que são de gap direto, ou seja, onde o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução ocorrem no mesmo vetor de onda k (no exemplo mostrado na Figura 5, o GaAs, isto ocorre no ponto Γ) e aqueles de gap indireto, em que o topo da banda de valência máxima (BVM) e o fundo da banda de condução mínima (BCM) ocorrem em pontos k distintos (como é o caso do Si). A distinção entre semicondutores de gap direto e indireto é muito importante para o estudo das propriedades optoeletrônicas. A Tabela 1 mostra o gap de alguns semicondutores, indicando também se o gap é direto ou indireto.

Figura 5 – Estruturas de bandas do arseneto de gálio (à esquerda) e do silício (à direita). Em vermelho estão indicadas as transições de energia em cada caso.



Fonte – ASHCROFT, N e MERMIN, N., 1976.⁸

Tabela 1 – Propriedades características do gap de energia de alguns materiais semicondutores.

	Material	Bandgap Direto/Indireto	Energia Bandgap a 300 K (eV)
Elementos	C (diamante)	Indireto	5,47
	Ge	Indireto	0,66
	Si	Indireto	1,12
	Sn	Direto	0,08
Compostos do Grupo III-V	GaAs	Direto	1,42
	InAs	Direto	0,36
	InSb	Direto	0,17
	GaP	Indireto	2,26
	GaN	Direto	3,36
	InN	Direto	0,7
Compostos do Grupo IV-IV	α -SiC	Indireto	2,99
Compostos do Grupo II-VI	ZnO	Direto	3,35
	CdSe	Direto	1,70
	ZnS	Direto	3,68

Fonte - ASHCROFT, N e MERMIN, N., 1976.⁸

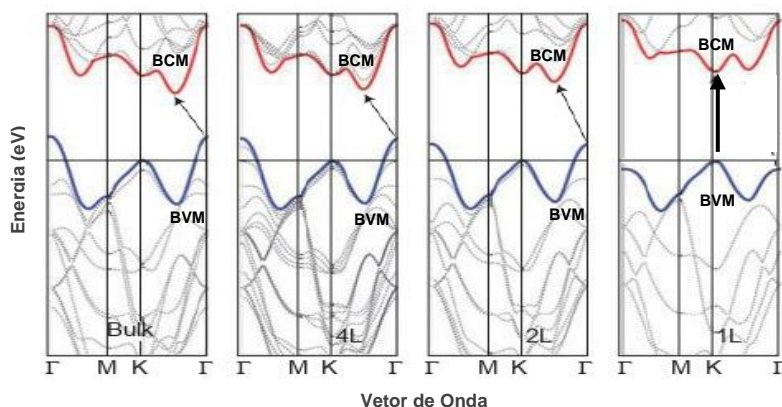
Em um semicondutor de gap direto, as propriedades óticas são claramente determinadas pela magnitude do gap. Em uma visão simplificada, um semicondutor será transparente para fótons com energia menor que a do gap, e apenas para fótons com energia maior do que esta haverá absorção de

luz, a partir da promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Essa transição óptica é conhecida como “transição banda-a-banda” (da banda de valência para a banda de condução) e é, para todos os efeitos práticos, “vertical”, ou seja, o momento cristalino ou vetor de onda do elétron não é alterado de forma substancial. Isto ocorre tanto para absorção como para emissão de luz.

Já semicondutores de gap indireto, ocorrem processos de absorção indireta, ocorrem com menor probabilidade, e, portanto, a intensidade de absorção é menor. No entanto, para satisfazer a conservação do momento, elétron e lacuna devem ter o mesmo vetor de onda, o que não ocorrerá com facilidade em um material de gap indireto. Assim, os materiais semicondutores com boa eficiência de emissão de luz, e, portanto, com maior uso em optoeletrônica, são apenas aqueles com gap direto.

As estruturas de bandas dos TMDs são mostradas na Figura 6 a seguir. Os dicalcogenetos constituídos em multicamadas são semicondutores de gap indireto, com bandgap de aproximadamente 1 eV com a banda de valência máxima (BVM) no ponto Γ e uma banda de condução mínima (BCM) no ponto médio ao longo das linhas de simetria Γ -K. Já monocamadas dos materiais são semicondutores de gap direto, com BVM e BCM coincidindo no ponto K. Estas diferenças ocorrem de acordo com efeito de confinamento quântico. Como os bandgaps dos TMDs variam de 0 a 2 eV, dependendo das diferentes composições químicas e estruturas atômicas, permite que suas propriedades eletrônicas mudem de metal para semicondutor⁹. Essas propriedades estão indicadas na Tabela 2.

Figura 6 - Estrutura de bandas de quatro camadas (4L), bicamada (2L) e monocamada (1L) MoS₂, da esquerda para a direita. A linha tracejada horizontal representa a energia de um máximo de banda no ponto K. As linhas vermelhas e azuis representam as bordas da banda de condução e valência, respectivamente. A transição de energia mais baixa (indicada pelas setas sólidas) é direta (vertical) apenas no caso de uma única camada.



Fonte - CHHOWALLA, M., et al, 2013.⁶

Tabela 2. Caráter eletrônico de diferentes TMDs.

Grupo	M	X	Propriedades
4	Ti, Hf, Zr	S, Se, Te	Semicondutor ($E_g = 0,2$ a 2 eV) Diamagnético
5	V, Nb, Ta	S, Se, Te	Metais de banda estreita / semi-metais Supercondutor Paramagnético, antiferromagnético ou diamagnético
6	Mo, W	S, Se, Te	Sulfetos e selenetos são semicondutores ($E_g \sim 1$ eV) Teluretos são semi-metálicos Diamagnético
7	Tc, Re	S, Se, Te	Semicondutor de gap pequeno Diamagnético
10	Pd, Pt	S, Se, Te	Sulfetos e selenetos são semicondutores ($E_g \sim 0,4$ eV) e diamagnéticos. Teluretos são metálicos e paramagnéticos. PdTe ₂ é supercondutor.

Fonte - CHHOWALLA, M., et al, 2013.⁶

Os atuais semicondutores a base de silício, os chamados transistores de efeito de campo metal-óxido semicondutor (MOSFETs), são altamente aplicados no campo da microeletrônica, porém, vêm chegando ao seu limite devido a miniaturização desses materiais¹⁰. Essas propriedades distintas consideram os TMDs como materiais candidatos promissores para a fabricação de optoeletrônicos flexíveis novos e de alto desempenho, portas lógicas e dispositivos de circuito integrado^{11,12,13}.

1.3 - Superfície das monocamadas de TMDs

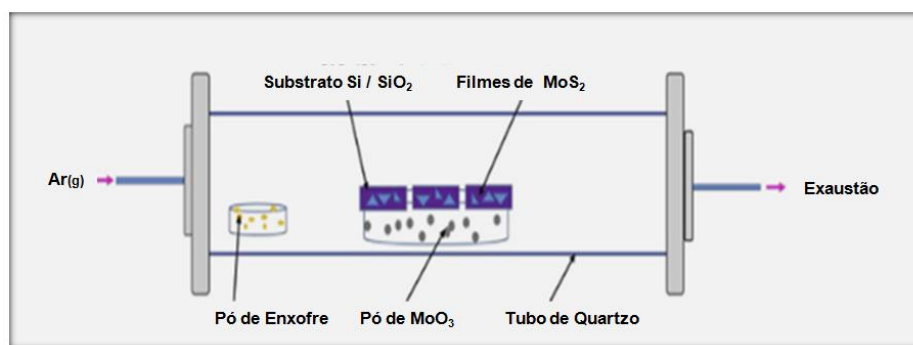
Diferente de sua forma de bulk, as bordas e os planos basais dos materiais na forma de monocamadas são “expostos”. Isso faz com que não ocorram interações entre os orbitais s e p_z com os orbitais das camadas adjacentes. Com isso, os átomos dos planos basais se mantêm inertes enquanto os átomos presentes nas bordas dos triângulos serão ativos quimicamente, fazendo com que possam reagir com outros elementos no meio e produzindo vacâncias nas bordas. Esse efeito mais reativo nas bordas das nanofolhas triangulares de MX_2 dá origem aos chamados estados metálicos de borda. Esse efeito só é possível em monocamadas, tem uma grande importância para esses materiais atuarem como substrato com atividade catalítica nas reações de hidrosulfurização e principalmente atuando como eletrocatalisadores de baixo custo na reação de redução da água na reação de evolução de hidrogênio (HER), sendo assim um possível substituto para os caros eletrodos de platina¹⁴.

O espaçamento entre as camadas de TMDs também fornece um ambiente propício para uma coordenação de espécies hospedeiras. Por isso WS_2 e MoS_2 são investigados como materiais de eletrodo para baterias de íon-lítio, pois os íons Li^+ podem ser facilmente intercalados nestes matérias¹⁵.

1.4. - Métodos de Síntese

Com o objetivo de aplicação prática, a síntese de TMDs uniformes e de grande área segue sendo um grande desafio¹⁶. A técnica mais comum para a síntese desses materiais é via deposição química por vapores (CVD). Esta técnica, representada esquematicamente na Figura 7, consiste na formação de cristais desses TMD's sobre um substrato através de uma reação entre os gases de um precursor sólido (óxidos/cloretos metálicos) com gases de uma fonte de enxofre arrastadas por um gás inerte a uma certa temperatura reacional^{17,18}.

Figura 7 - Representação esquemática do reator CVD para crescimento de MoS₂.



Fonte – SINGH, A., et al, 2019.¹⁸

Apesar de altamente difundido, neste processo existem dificuldades de controle de dispersão, o que implica principalmente no crescimento não-uniforme dos cristais sobre o substrato. A nucleação e o crescimento dos TMDs são significativamente influenciados pelo transporte do precursor vaporizado. É difícil perceber a uniformidade de grandes áreas porque os precursores sólidos tendem a ter uma baixa pressão de vapor. Para obter camadas de TMDs uniformes e de grande área e usando o método CVD, duas condições devem ser atendidas. O primeiro é a difusão / migração irrestrita dos precursores para obter uma distribuição uniforme no substrato. O outro é o crescimento autolimitado, ou seja, uma melhor distribuição dos pontos de nucleação evita formação de materiais no mesmo ponto, o que pode realizar um excelente controle de monocamada.

Com todas essas problemáticas, estudos introduziram um estado intermediário líquido fundido no processo CVD¹⁹, aproveitando a barreira de migração de líquidos mais baixa do que a de sólidos, evitando agregações indesejadas, o que promete ser um método eficaz de crescimento lateral de cristais 2D.

2. OBJETIVO

Tendo em vista as dificuldades já citadas acima, o presente estudo tratou da sistemática para a síntese de crescimento homogêneo de dicalcogenetos de metais de transição sobre substrato Si / SiO₂ pela técnica de fusão do precursor metálico⁵ e adaptação do método já desenvolvido¹⁹.

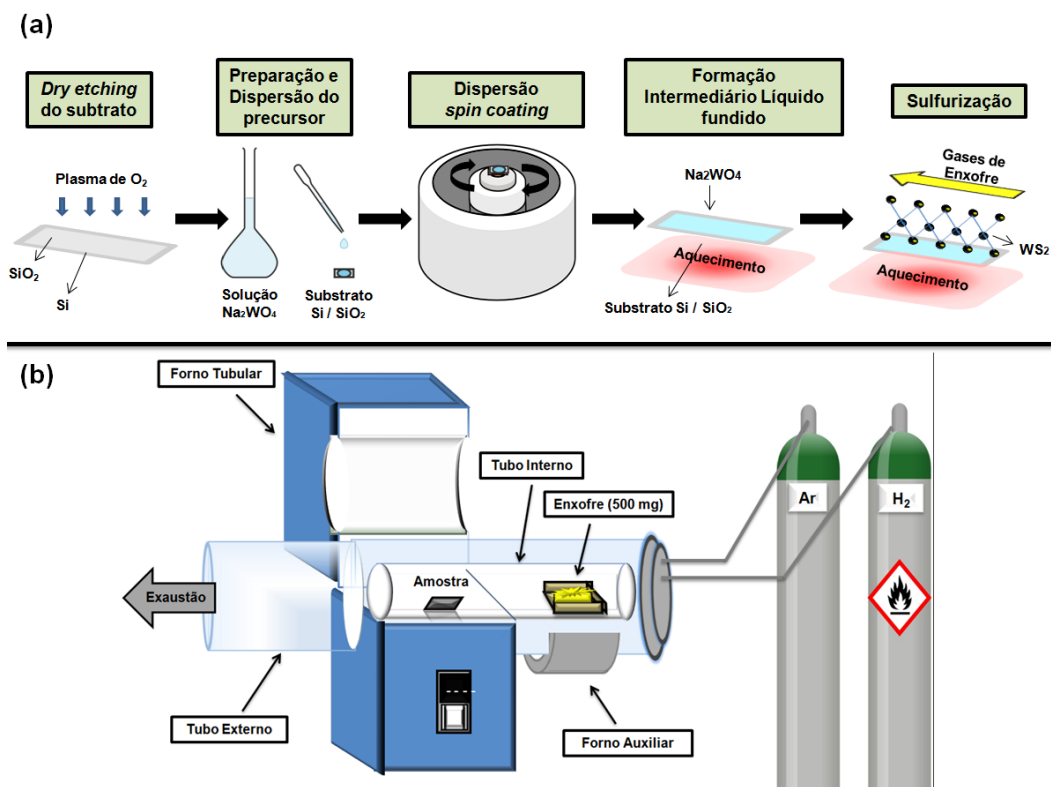
3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Crescimento de Dissulfeto de Tungstênio (WS_2)

Partiu-se de soluções aquosas com diferentes concentrações de precursor de crescimento, preparadas a partir de tungstato de sódio dihidratado ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, P.A. – ACS) dissolvido em água deionizada. Um wafer de Si / SiO_2 (crescidos no Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física da UFRGS) foi tratado por plasma de O_2 para aumentar a hidrofobicidade do substrato, que é crucial para melhor espalhamento da solução de precursor e, assim, obtendo um crescimento uniforme de WS_2 . Então, gotejou-se alíquotas dessas soluções sobre o substrato. Essas amostras então foram homogeneizadas via *spin-coating* (Spinner Laurell Tech Corporation) a 3000 rpm durante 40 segundos, e, logo após, secas ao ar livre.

Depois da secagem, uma amostra de aproximadamente 1 cm^2 então foi levada dentro de um tubo de quartzo ao centro de um forno tubular pré evacuado. As etapas reacionais foram divididas em duas partes. Na primeira, com um fluxo de *forming gas* (Ar / H_2), a amostra foi aquecida até a temperatura de $740\text{ }^\circ\text{C}$ (um pouco acima de $698\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura de fusão do tungstato de sódio), com uma taxa de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. A amostra foi mantida na temperatura reacional durante 40 minutos. Nessa etapa ocorre a fusão do precursor metálico e a formação do intermediário fundido, promovendo uma distribuição homogênea dos pontos de nucleação sobre o substrato. Na segunda etapa, utilizou-se um forno auxiliar localizado a uma certa distância da amostra, onde ficou posicionado um cadinho com enxofre sólido (Sigma Aldrich – P.A.) que foi posteriormente aquecido a $200\text{ }^\circ\text{C}$ até sua evaporação, para que assim, durante 30 minutos a partir da evaporação, ocorresse a sulfurização da amostra. Todas as etapas ocorreram à pressão ambiente. A Figura 8 apresenta um esquema contendo todas as etapas experimentais e forno para o crescimento de WS_2 .

Figura 8 – Esquemas representativos de **(a)** todas as etapas reacionais realizadas e **(b)** do reator de crescimento de WS_2 .



. Fonte – O autor.

Um breve resumo com um apanhado das condições reacionais variadas das amostras (preparadas entre os meses de agosto e outubro de 2021) que serão apresentadas neste estudo é apresentado na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3 – Parâmetros reacionais de cada amostra.

Amostra	Concentração de precursor (M)	Vazão de gás na etapa de aquecimento	Vazão de gás na etapa de sulfurização
A	0,05	Ar / H ₂ (4:1)	Ar / H ₂ (4:1)
B	0,05	Ar / H ₂ (9:1)	Ar / H ₂
C	0,05	Ar	Ar
D	0,05	Ar	Ar / H ₂ (4:1)
E	0,01	Ar	Ar / H ₂ (4:1)

Fonte – O autor.

3.2 - Caracterização dos materiais

Após a etapa de preparação de amostras, foi executada a caracterização das mesmas. Nas seções a seguir serão descritas as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho: Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X e Espectroscopia Raman.

3.2.1 - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

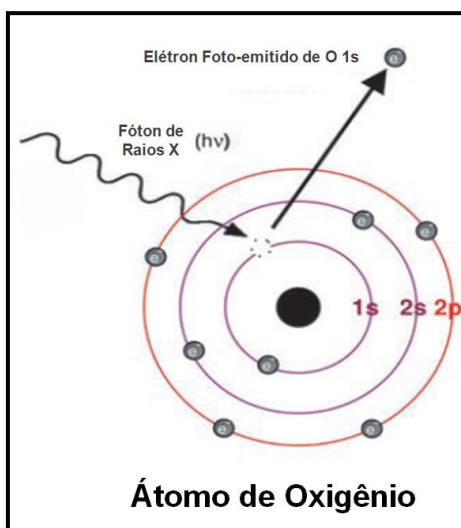
Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) foi usada para determinar o ambiente químico das amostras de MoS₂ sobre Si / SiO₂.

O princípio físico da técnica de XPS é o efeito fotoelétrico, formulado por Einstein em 1905²⁰. Basicamente consiste em incidir um feixe de raios X sobre a amostra e, então, medir a energia cinética dos fotoelétrons ejetados (Figura 9). O fotoelétron ejetado possui energia cinética dada pela relação de Einstein:

$$BE = h\nu - KE$$

onde BE é a energia de ligação do elétron, KE é a energia cinética medida pelo instrumento e $h\nu$ é a energia do fóton.

Figura 9 - Figura do efeito fotoelétrico para um átomo de oxigênio. O raio X incidente disponibiliza energia suficiente para que um elétron de nível interno seja emitido do átomo.



Fonte – RATNER, B. D., 2009.²²

A técnica de XPS é sensível apenas à superfície da amostra, por volta de 5 nm, por isso é tão interessante para estudar materiais bidimensionais²¹. Os elétrons emitidos (fotoelétrons) saem da região superficial da amostra e são analisados por um analisador hemisférico, que os discrimina em energia, e finalmente são contados. Desta forma, a partir do espectro de fotoelétrons emitidos, podem-se identificar os elementos presentes na amostra.

Esses espectros de XPS são usualmente mostrados como função da energia de ligação dos fotoelétrons (*BE*). Em algumas amostras são observados deslocamentos na energia dos picos de um determinado elemento, que trazem informações sobre o ambiente químico em que o átomo emissor do fotoelétron se encontra²². Essas energias dos picos de XPS e os deslocamentos de energia geralmente são comparados com valores existentes na literatura, tornando possível a identificação dos elementos presentes no material e de seus respectivos estados químicos.

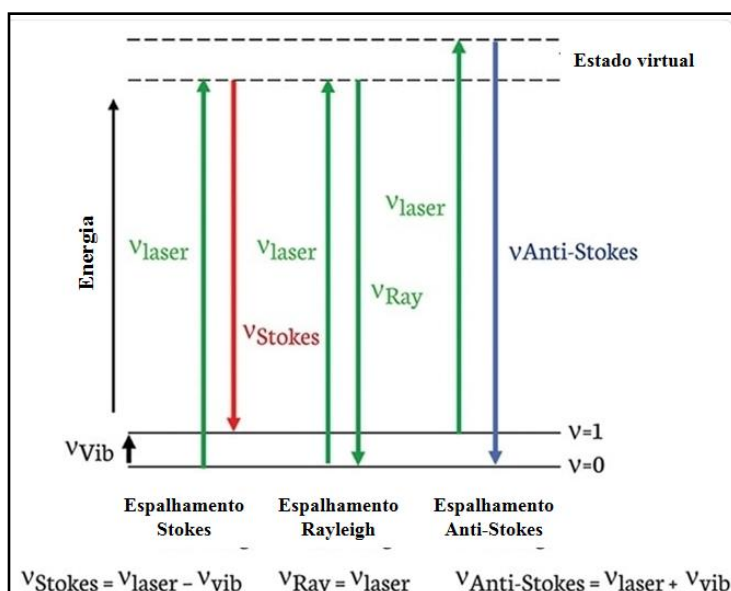
Outro conceito importante é o efeito do acoplamento spin-órbita. Se houver uma interação magnética entre o *spin* do elétron (para cima ou para baixo) e seu momento angular orbital, isto pode levar a uma divisão do estado degenerado em duas componentes, o que gera dubletos no espectro de XPS²².

O espectro completo (*survey*) obtido através da técnica de XPS revela todos os elementos presentes nas amostras, utilizando uma energia de passagem de 50 eV para uma faixa de varredura de 0 a 1100 eV. Para os espectros de alta resolução, a energia de passagem utilizada foi de 10 eV durante 5 minutos nas regiões dos elementos observados, com foco maior na região do tungstênio W 4f, pois a partir de seus espectros foi possível detectar a presença de WS₂ nas amostras. As análises dos dados foram realizadas utilizando o programa CasaXPS.

3.2.2. - Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman foi usada para acessar as características estruturais dos dissulfetos crescido sobre os substratos. Espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização das propriedades eletrônicas, estruturais e vibracionais de moléculas. Consiste em incidir um laser monocromático na amostra e medir a variação de energia entre a luz incidente e a luz espalhada, relativo ao espalhamento inelástico da luz. Quando uma molécula do material absorve um fóton do laser incidente, esta atinge um nível eletrônico virtual instável e, após emitir um fóton espalhado, ela retorna a outro nível vibracional. Quando este nível vibracional ao qual a molécula retorna é igual ao inicial, houve o chamado espalhamento Rayleigh, quando o nível vibracional está acima do inicial, houve o chamado espalhamento Raman Stokes, e quando o nível vibracional está abaixo do inicial, houve o chamado espalhamento Raman Anti-Stokes²³. A representação do espalhamento Raman é descrita na Figura 10 a seguir²⁴.

Figura 10 - Representação do espalhamento Raman Stokes e Anti-Stokes. A flecha para cima corresponde à frequência ν_l do laser, e as flechas para baixo representam as frequências ν_{Stokes} e $\nu_{\text{anti-Stokes}}$ dos fótons no espalhamento Raman Stokes (vermelho) e Anti-Stokes (azul).



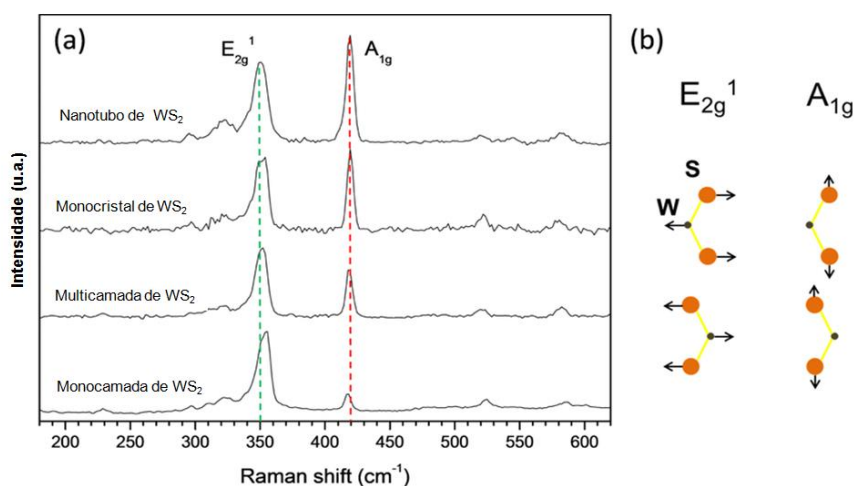
Fonte – HEATH, J. e TAYLOR, N.,2012.²⁴

O fóton proveniente do espalhamento pode ter energia maior (chamada de Anti-Stokes) ou menor (Stokes) do que o fóton incidente. A diferença de energia entre esses fótons (geralmente apresentada como deslocamento Raman (em cm^{-1}) é relacionada com as propriedades vibracionais de cada material e é característica para cada molécula, sendo uma maneira de identificar compostos e o ambiente químico da molécula de interesse²².

No presente trabalho, o equipamento utilizado para medidas de espectroscopia Raman foi um Horiba Scientific, e o laser utilizado tem comprimento de onda de 532 nm, com potência de 3 mV.

Dissulfeto de tungstênio possui dois modos ativos observáveis: os modos de vibração E_{2g}^1 e A_{1g} ²⁵. A Figura 11 mostra os modos de vibração ativos no espectro Raman.

Figura 11 – (a) Deslocamentos atômicos dos dois modos ativos Raman do WS_2 de poucas camadas e uma monocamada WS_2 . As linhas pontilhadas verticais permitem a comparação das posições das bandas A_{1g} e E_{2g}^1 nos diferentes materiais. (b) Deslocamentos atômicos nos dois modos ativos Raman de WS_2 .



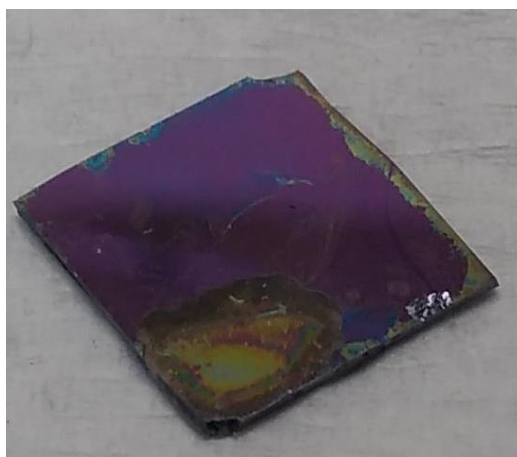
Fonte – WANG, F., et al, 2017.²⁵

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A princípio foi pensado em um desenvolvimento de síntese de TMD via deposição com solução de precursor metálico utilizando tetratimolibdato de amônio sobre o substrato de Si / SiO₂, lavado em solução piranha (H₂SO₄ / H₂O₂ – 4:1)²⁶. A preparação dessa solução, de concentração 0,07 M, envolvia 325 mg de (NH₄)₂MoS₄ (Vetec – P.A.) dissolvida em 25 mL de dimetilformamida (Sigma Aldrich – P.A.). A dispersão e homogeneização do precursor sobre o substrato ocorria por spin-coating.

Os resultados obtidos com a utilização do (NH₄)₂MoS₄ como precursor foram insatisfatórios, pois a etapa de dispersão apresentou problemas devido à pouca homogeneidade de deposição, o que afetava o controle reacional e, com isso, da síntese do dissulfeto de molibdênio (MoS₂), como indicam as imagens da Figura 12 a seguir. Pensando em melhorar a deposição, preparou-se o (NH₄)₂MoS₄ em uma mistura 4:1 de solventes orgânicos DMF e Butilamina (Sigma Aldrich – P.A.), respectivamente. Porém, a deposição seguiu sendo uma problemática, pois não houve melhora na homogeneidade de dispersão, como mostra a Figura 12.

Figura 12 – Amostra da deposição de solução de 0,07 M de (NH₄)₂MoS₄ sobre substrato de Si / SiO₂.

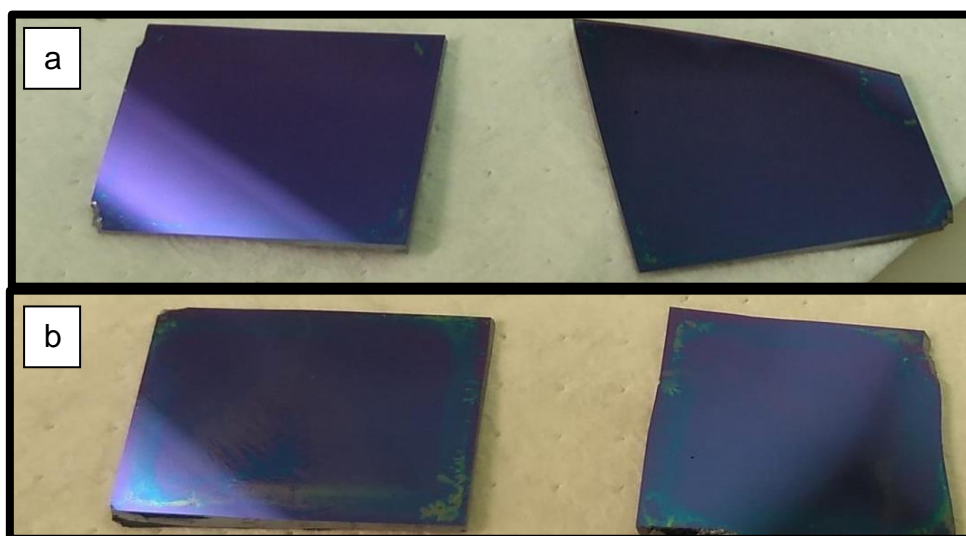


Fonte – O autor.

Pensando em uma forma mais simples de sintetizar TMD pelo método de sulfurização de metal pré-depositado, então se partiu da metodologia descrita em 3.1 para então obter um crescimento uniforme de WS₂. Então,

prepararam-se soluções de Na_2WO_4 a serem depositadas com as concentrações de 0,05 e 0,01 M, respectivamente. Em comparação com as amostras utilizando $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, as soluções aquosas de tungstato de sódio apresentaram uma dispersão homogênea sob o substrato após *spin-coating* (Figura 13).

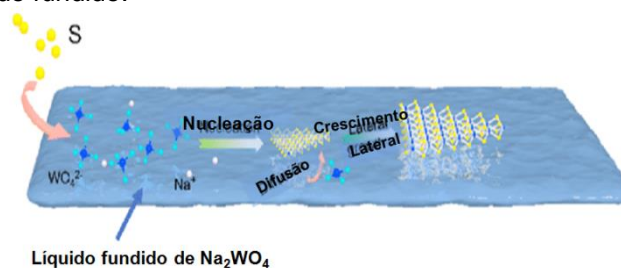
Figura 13 – Amostras das deposições de solução de Na_2WO_4 de (a) 0,01 M e (b) 0,05 M sobre substrato de Si / SiO_2 .



Fonte – O autor.

De acordo com a proposta de Liu e colaboradores¹⁹, essa uniformidade de crescimento é devida a formação de um intermediário líquido fundido que surge sob a superfície de todo o substrato durante a etapa de aquecimento a um determinado platô de temperatura. O líquido fundido evita e/ou diminui o excesso de agregação do precursor e melhorar a difusão dos pontos de nucleação, facilitando o crescimento lateral das camadas de WS_2 . Quando o vapor de enxofre é adsorvido na superfície do líquido fundido de Na_2WO_4 , os núcleos WS_2 começam a se formar na interface líquido fundido / substrato. O mecanismo de crescimento proposto é ilustrado na Figura 14.

Figura 14 – Representação ilustrativa do mecanismo de síntese de WS_2 por meio da formação de intermediário líquido fundido.



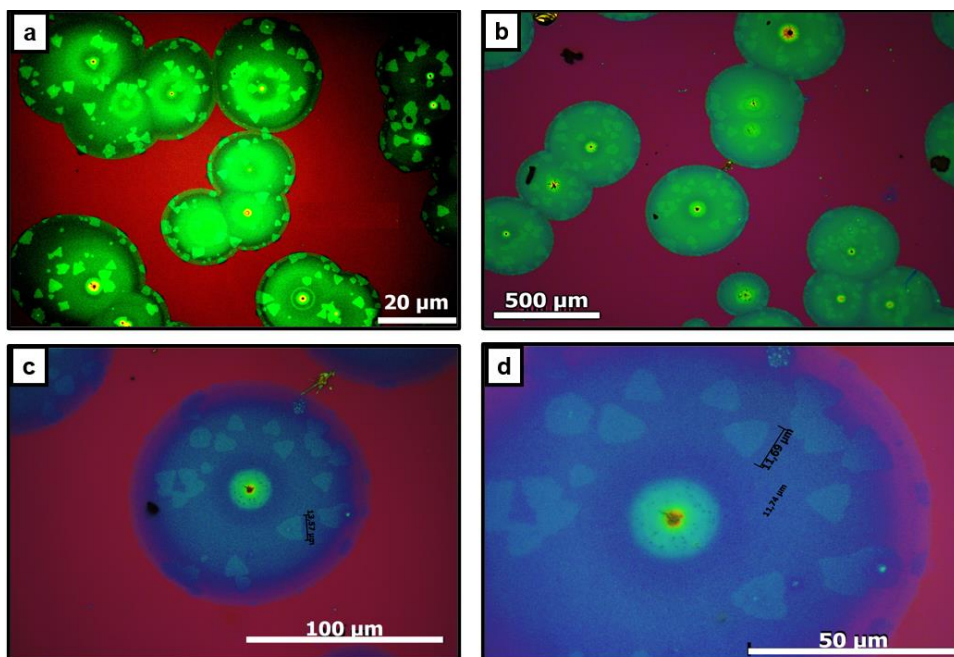
Fonte – LIU, H., et al, 2020.¹⁹

Mudanças nas condições reacionais previamente descritas - como temperatura de final de reação, razão das vazões dos gases de arraste e tempo e início de sulfurização – foram realizadas para que a síntese de WS_2 pudesse se desenvolver de forma mais controlada com a realidade das nossas condições laboratoriais.

A primeira síntese efetiva de WS_2 (amostra A) ocorreu partindo da amostra depositada de precursor de concentração 0,05 M, com temperatura reacional de 740 °C, fluxo *forming-gas* com razão 4:1 (Ar / H_2) durante todo o processo reacional e com 30 minutos de sulfurização (contando a partir do início da evaporação dos 500 mg de enxofre sólido).

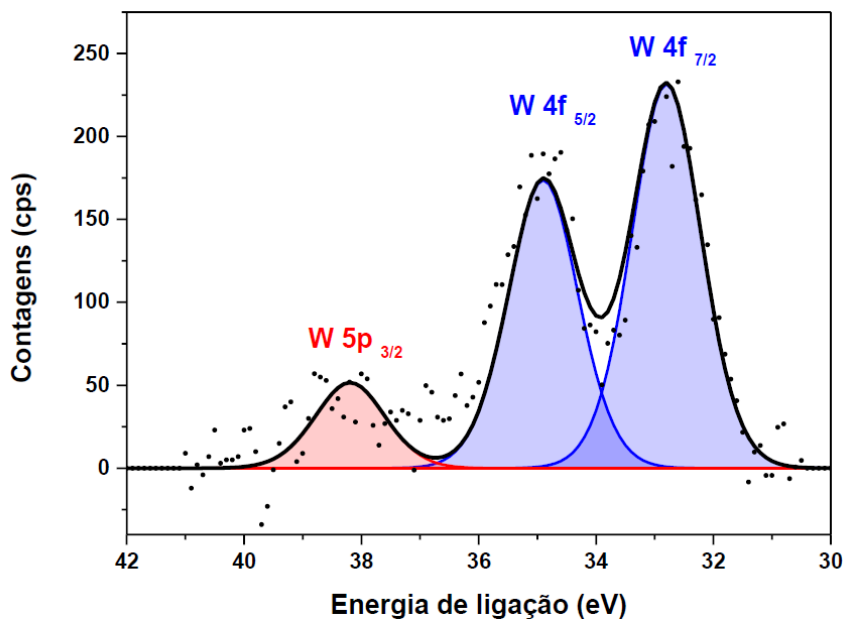
Ao fim da síntese, a amostra é analisada via microscopia óptica. TMDs geralmente aparecem de formas triangulares sobre as amostras. Como mostra a microscopia da amostra A a seguir (Figura 15), os cristais triangulares de WS_2 aparecem dentro das “ilhas” formadas pelo precursor sobre o substrato, com tamanhos homogêneos com aproximadamente 11 μm .

Figura 15 – Imagens de microscopia óptica das formações de WS_2 , após processo de sulfurização da amostra A, com aproximação das lentes objetivas em 20 **(a,b)**, 50 **(c)** e 100 **(d)** vezes.



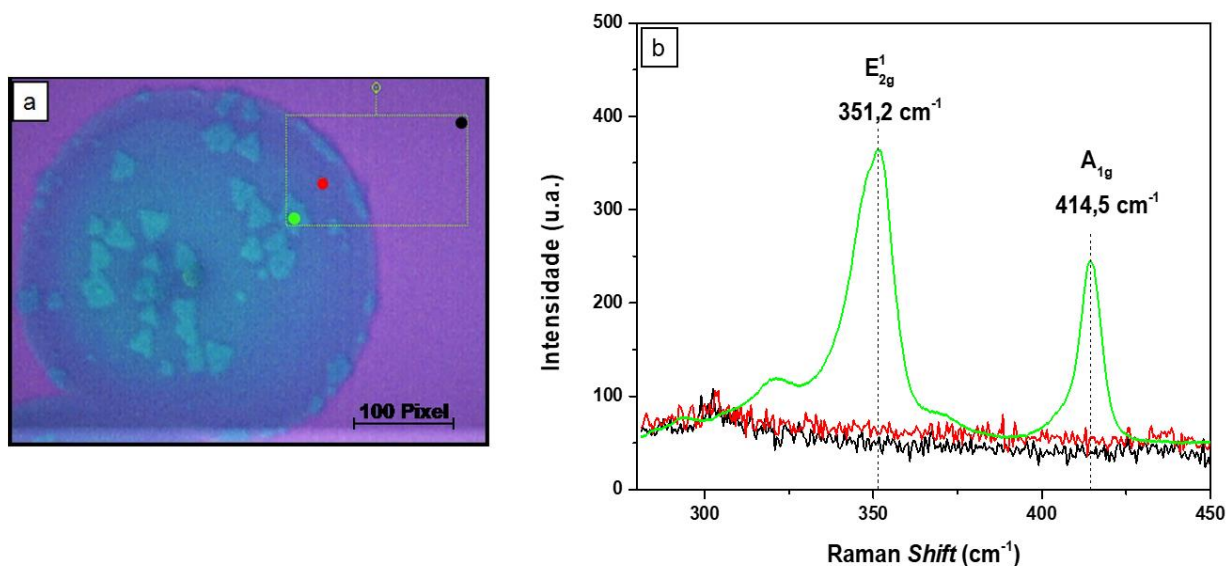
Apesar de ser um bom indício, a microscopia óptica não é uma forma conclusiva de confirmação de síntese de dissulfetos. Então, a amostra é analisada por espectroscopia por raios X. A análise de XPS, mostrada na Figura 16, confirma a presença de WS_2 sobre a amostra, pois os valores dos deslocamentos dos picos da região W 4f para a ligação W-S obtidos da amostra são condizentes com os valores obtidos na literatura referentes dissulfeto de tungstênio²⁷. Isso comprova que a formação do intermediário líquido fundido sobre a superfície da amostra de mostra efetiva para a formação de WS_2 .

Figura 16 - Região do nível W 4f do espectro de XPS da amostra A. Os picos em azul correspondem a W ligado à S (WS_2). O pico vermelho corresponde ao nível W 5p $_{3/2}$. O espectro apresentado corresponde aos dados subtraídos por um fundo do tipo Shirley. Os pontos correspondem aos dados experimentais. As linhas, às componentes e sua soma utilizadas no ajuste dos dados. CPS corresponde a contagens por segundo.



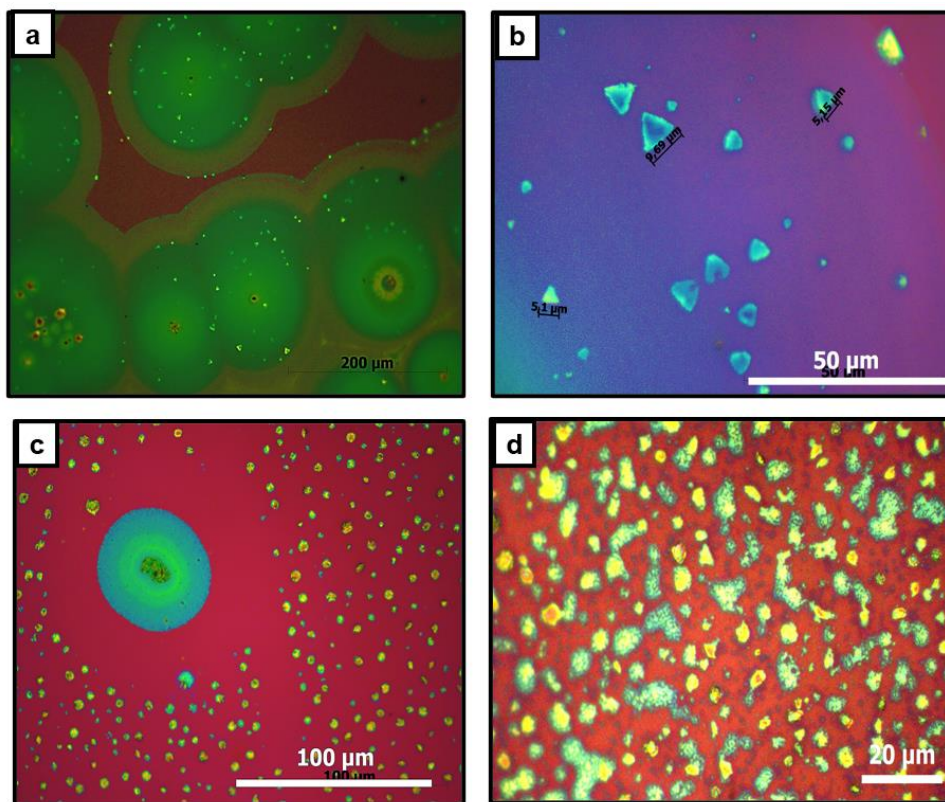
A espectroscopia Raman também foi utilizada para confirmar a presença de WS_2 através dos picos característicos dos modos A_{1g} e E^{1}_{2g} . As regiões a serem analisadas são mostradas na imagem de microscópio da Figura 17.a), regiões essas indicadas como pontos de cor verde. Os espectros obtidos para a amostra A (Figura 17.b) indicam a presença de WS_2 apenas nas regiões triangulares. Por essa análise espectroscópica também é possível pré-determinar o número de camadas dos dissulfetos sintetizados através da diferença dos valores dos picos dos modos dele. De acordo com a literatura^{28,29}, a diferença obtida dos picos na amostra A ($\Delta = 63,3$) indicam que se obteve tricamadas de WS_2 .

Figura 17 – Espectroscopia Raman: **(a)** Imagem microscópica da região em que a amostra foi medida, indicadas nos pontos em preto, vermelho e verde. **(b)** Espectro Raman para a amostra A para as regiões determinadas em (a).



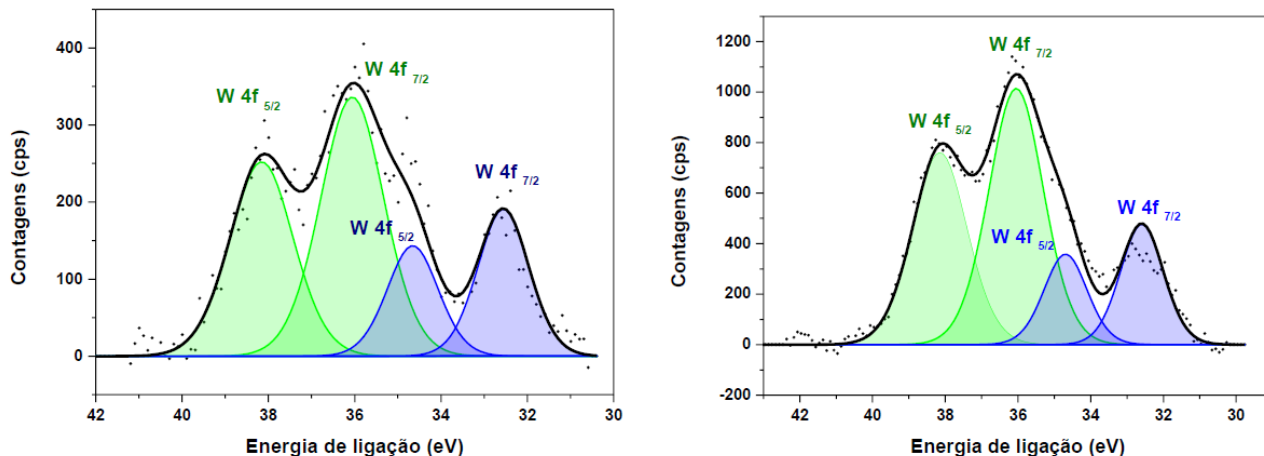
Pensando em otimizar o método utilizado para obter WS₂, na preparação das amostras B e C, as condições reacionais variadas foram as vazões dos gases, utilizando *forming-gas* com razão 9:1 (Ar / H₂) para a amostra B e vazão com somente Ar para a amostra C. As imagens mostradas na microscopia óptica de ambas as amostras (Figuras 18) indicam que os triângulos de TMD obtidos apresentaram uma diminuição em seus tamanhos em comparação a amostra A. A amostra B obteve triângulos com tamanhos entre 10 e 5 µm. Já os cristais formados na amostra não foram possíveis medir de modo mais preciso devido aos seus tamanhos irrisórios.

Figura 18 - Imagens de microscopia óptica de formações de WS_2 , após processo de sulfurização das amostras B, com aproximação das lentes objetivas em 20 **(a)** e 100 **(b)** vezes para a amostra B e 50 **(c)** e 100 **(d)** vezes para a amostra C.



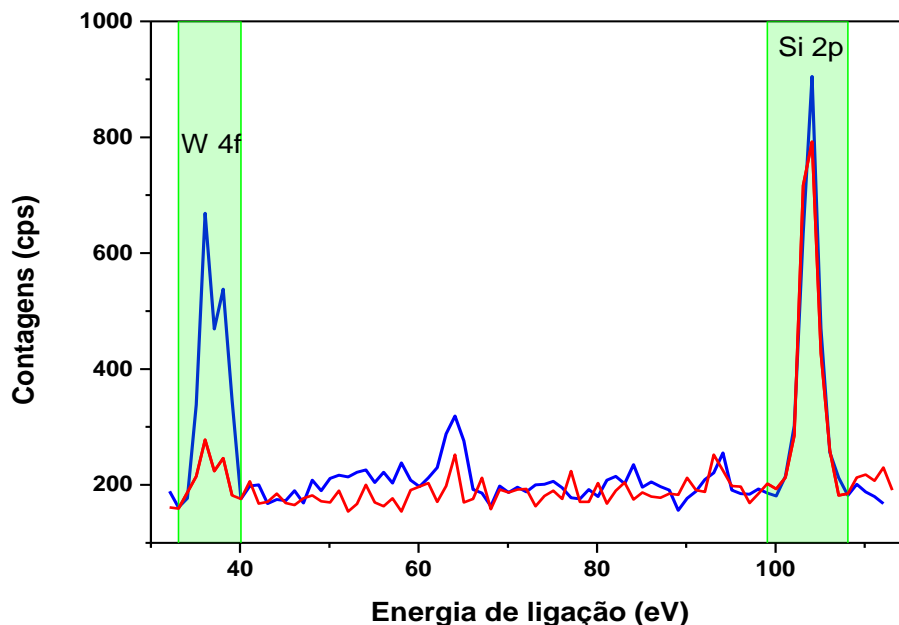
A análise dos espectros XPS (Figura 19) de ambas as amostras indicaram que houve formação de WS_2 , mas ainda há a presença da ligação W-O, indicando que a diminuição de gás hidrogênio no crescimento diminui a conversão do tungstênio proveniente do precursor Na_2WO_4 em WS_2 .

Figura 19 - Região do nível W 4f do espectro de XPS das amostras **(a)** B e **(b)** C. Os picos em azul correspondem a W ligado à S (WS_2). Os picos em verde correspondem a W ligado a O (WO_3). O espectro apresentado corresponde aos dados subtraídos por um fundo do tipo Shirley. Os pontos correspondem aos dados experimentais. As linhas, às componentes e sua soma utilizadas no ajuste dos dados. CPS corresponde a contagens por segundo.



Pensando na melhoria do método para obter triângulos de WS_2 de maior área, realizou-se um estudo de caso sobre a influência da presença de gás hidrogênio no processo reacional. Para esse estudo, reproduziram-se as reações com as mesmas condições das amostras A e C, porém, sem realizar a etapa final de sulfurização. A partir dos dados de XPS (Figura 20), percebeu-se que apesar de atuar como catalisador no processo de formação dos cristais de WS_2 , em comparação com a amostra sem hidrogênio (linha azul), a maior quantidade de hidrogênio (linha vermelha) reage com tungstênio e, com isso, consumindo-o e assim diminuindo a quantidade do mesmo sobre a amostra, dificultando assim a formação de triângulos de dissulfeto de tungstênio de maior área. Essa comparação é possível também verificando a diminuição da razão atômica Si / W no espectro, valores esses obtidos através da razão das intensidades dos sinais e do fator de sensibilidade do elemento em questão. Os valores dessa razão foram 9:1 para amostra realizadas em *forming-gas* e 1,5:1 para a amostra na configuração sem a misturas de gases de arraste.

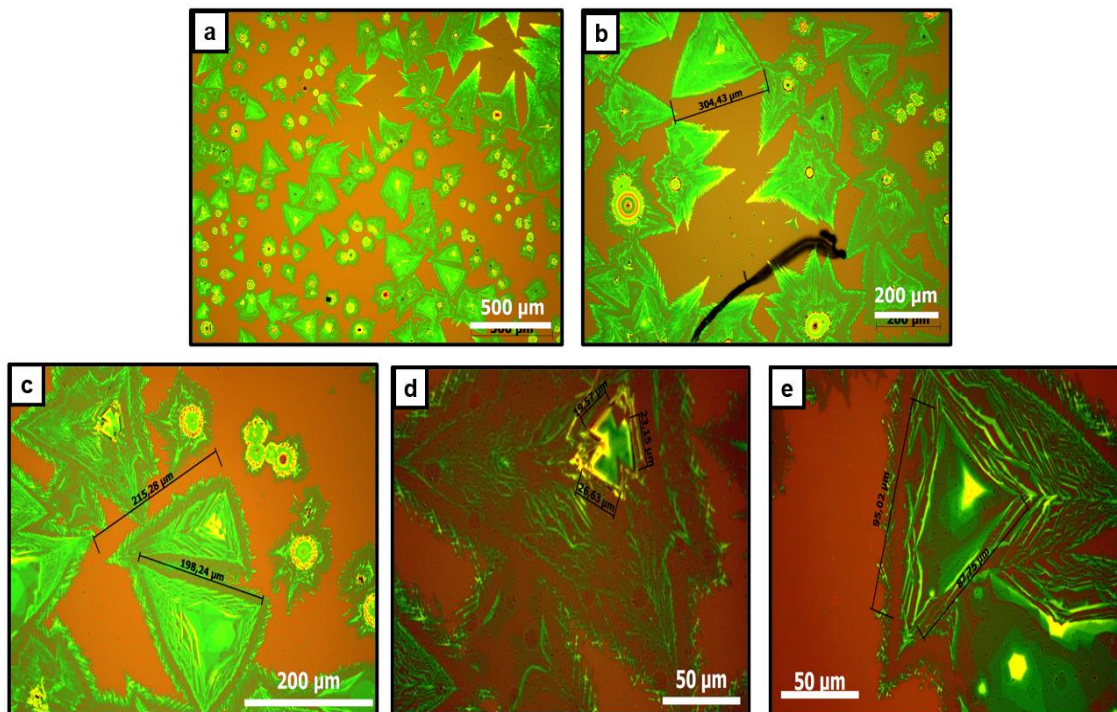
Figura 20 – Região do nível *survey* do espectro de XPS das amostras referentes ao estudo de caso da influência de H₂ na reação. Os picos em azul correspondem a condição reacional sem a utilização de H₂, enquanto os picos em vermelho correspondem a reação com mistura (*forming-gas*) de Ar / H₂ de proporção 4:1. As regiões marcadas em verde se referem as regiões espectrais de tungstênio e silício. O espectro apresentado corresponde aos dados subtraídos por um fundo do tipo *Shirley*. Os pontos correspondem aos dados experimentais. As linhas, às componentes e sua soma utilizadas no ajuste dos dados. CPS corresponde a contagens por segundo.



Com esse conhecimento da atuação do gás hidrogênio durante a reação, preparou-se a amostra D, com a mesma concentração 0,05 M de precursor sob o substrato, porém utilizou-se apenas vazão de argônio desde o início da reação até a etapa de aquecimento a temperatura constante de 740 °C para formação do intermediário líquido fundido. Na etapa de sulfurização da amostra, trocou-se o fluxo para *forming-gas* 4:1 a partir da evaporação do enxofre sólido.

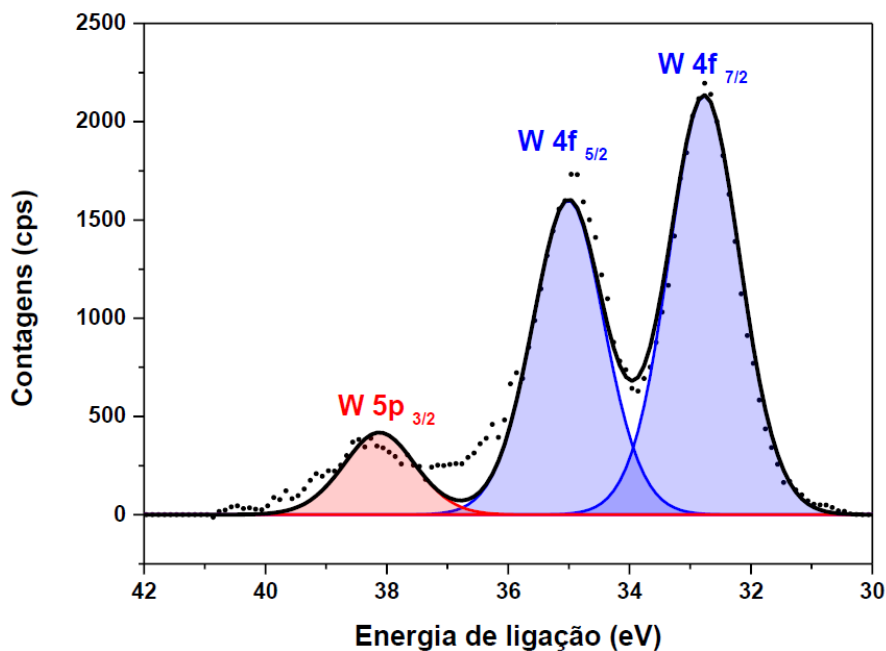
As imagens de microscopia óptica (Figura 21) indicam que a mudança realizada nas etapas de síntese para a amostra D foram efetivas para formação de maiores quantidades de triângulos de WS₂ de maior área ao longo de toda a amostra, com tamanhos de aproximadamente entre 90 e 300 µm.

Figura 21 - Imagens de microscopia óptica das formações de WS_2 após processo de sulfurização da amostra D, com aproximação das lentes objetivas em **(a)** 5, **(b)** 10, **(c)** 20 e **(d)** e **(e)** 50 vezes.



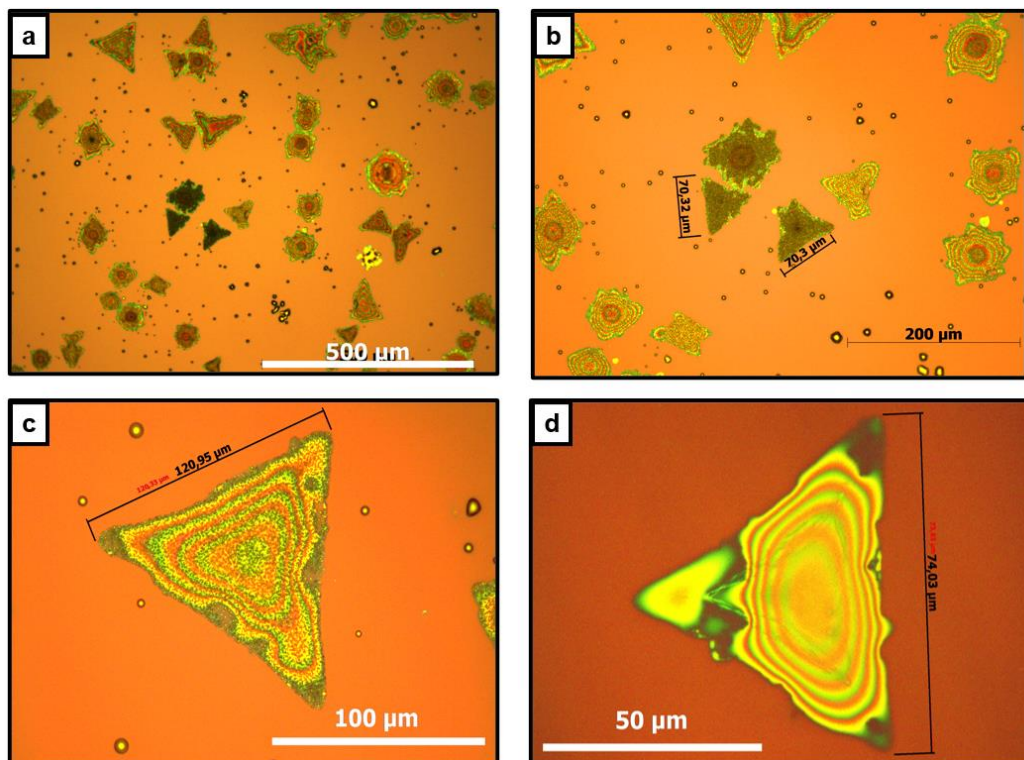
A presença de WS_2 logo foi confirmada através do espectro de XPS da amostra (Figura 22), mostrando que a utilização de misturas nos gases apenas na etapa de sulfurização preserva a presença de tungstênio do intermediário líquido fundido, oriundo do precursor metálico, sobre o substrato. Isso significa que a mudança realizada otimizou a técnica de obtenção de WS_2 em maior escala.

Figura 22 - Região do nível W 4f do espectro de XPS da amostra D. Os picos em azul correspondem a W ligado à S (WS_2). O pico vermelho corresponde ao nível W 5p $_{3/2}$. O espectro apresentado corresponde aos dados subtraídos por um fundo do tipo Shirley. Os pontos correspondem aos dados experimentais. As linhas, às componentes e sua soma utilizadas no ajuste dos dados. CPS corresponde a contagens por segundo.



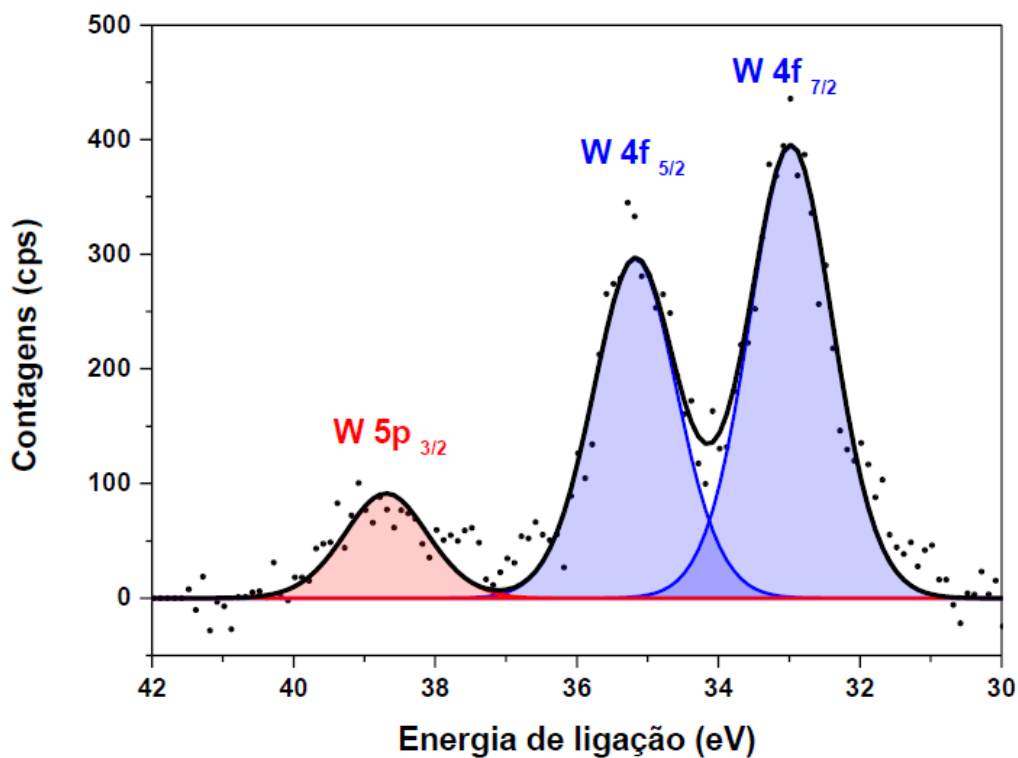
A amostra E foi preparada sob as mesmas condições reacionais da amostra D, com a única diferença é que essa amostra foi preparada a partir da deposição da solução de Na_2WO_4 com concentração igual a 0,01 M. A microscopia mostra que, assim como na amostra D, houve formação de WS_2 com grande área, entre 70 e 120 μm , como indica a Figura 23.

Figura 23 – Imagens de microscopia óptica das formações de WS₂, após processo de sulfurização da amostra D, com aproximação das lentes objetivas em 10 **(a)**, 20 **(b)** 50 **(c)** e 100 **(d)** vezes.



O espectro de XPS, mostrado na figura 24, também confirmaram que ocorreu a síntese de sobre a superfície do substrato, mostrando que o método proposto funciona para soluções menos concentradas e utilizar o *forming gas* apenas na etapa de sulfurização diminui o consumo de tungstênio sobre o substrato.

Figura 24 – Região do nível W 4f do espectro de XPS da amostra E. Os picos em azul correspondem a W ligado à S (WS_2). O pico vermelho corresponde ao nível W 5p $_{3/2}$. O espectro apresentado corresponde aos dados subtraídos por um fundo do tipo Shirley. Os pontos correspondem aos dados experimentais. As linhas, às componentes e sua soma utilizadas no ajuste dos dados. CPS corresponde a contagens por segundo.



5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados no presente estudo, a proposta de metodologia de crescimento foram efetivas para obter cristais de WS_2 pela técnica de fusão do precursor metálico sobre a superfície de Si / SiO_2 (a temperatura de 740 °C e com 30 minutos de sulfurização), e que a formação do intermediário líquido fundido antes do processo de sulfurização da amostra se mostrou muito eficaz para a formação dos cristais triangulares com boa homogeneidade ao longo da amostra. Também foi possível confirmar a importância de utilização de gás hidrogênio misturado com outro gás de arraste inerte durante o processo de síntese, porém verificou-se que a utilizá-lo durante todo o processo reacional acarreta também em uma diminuição de tungstênio presente na amostra, dificultando na formação de cristais com maiores áreas. E, por fim, a configuração metodológica desenvolvida em que se utiliza a misturas de gases de arraste apenas na etapa de sulfurização se mostrou mais efetiva para sintetizar WS_2 com maiores tamanhos, devido a menor perda de tungstênio sobre a superfície do substrato da amostra nas concentrações de 0,05 e 0,01 M da solução de precursor.

Outros estudos para melhorias na metodologia desenvolvida para crescimento de WS_2 ainda estão sendo efetuadas até o presente momento, com o objetivo futuro de obter monocamadas desse TMD. O método vem sendo utilizado para o crescimento de MoS_2 a partir de uma solução precursora de Na_2MoO_4 , obtendo resultados positivos e promissores. Também poderia tentar utilizar a configuração reacional desenvolvida para o crescimento de outros TMDs.

6. REFERÊNCIAS

1. CASTRO NETO, A. H., et al.; The electronic properties of graphene. **Rev. Mod. Phys.**2009, v. 81, p. 109-162.
2. GEIM, A. K.; Graphene: Status and prospects. **Science**, 2009, v. 324, p. 1530-1534.
3. LOH, K. P., et al.; Graphene oxide as a chemically tuneable platform for optical applications. **Nature Chem.**, 2010, v. 2, p. 1015-1024.
4. WANG, Q. H., et al.; Electronics and opto-electronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. **Nature Nanotech.** 2012, v. 7, p. 699-712.
5. WILSON, J. A., DI SALVO, F. J. & Mahajan, S. Charge-density waves and superlattices in the metallic layered transition metal dichalcogenides. **Adv. Phys.**,1975, v. 24, p. 117-201.
6. CHHOWALLA, M., *et al.*; The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. **Nature Chem**, 2013, v. 5, p. 263-275.
7. WYPYCH F., Dissulfeto de Molibdênio, um Material Multifuncional e Surpreendente, **Quimica Nova**, 2002, v. 25, n. 1, p. 83-88.
8. ASHCROFT, N. and MERMIN, N.; Solid State Physics, **Harcourt Brace College Publishers**, 1976, New York. Cap 28.
9. EDA, G.; FUJITA, T.; YAMAGUCHI, et al.; Coherent Atomic and Electronic Heterostructures of Single-Layer MoS₂. **ACS Nano**, 2012, v. 6, p. 7311-7317.

10. COPETTI, G, et al.; Tuning MoS₂ reactivity toward halogenations, **Journal of Materials of Chemistry**, 2019, v. 7, p. 14672-14677.
11. EDA, G., MAIER, S. A.; Two-Dimensional Crystals: Managing Light for Optoelectronics. **ACS Nano**, 2013, v. 7, p. 5660–5665.
12. JARIWALA, D, et al., Emerging Device Applications for Semiconducting Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides, **ACS Nano**, 2014, v. 8, p. 1102–1120.
13. LIN, Z., et al.; Solution-Processable 2D Semiconductors for High-Performance Large-Area Electronics. **Nature**, 2018, v. 562, p. 254–258.
14. MAHLER, B., et al.; Colloidal Synthesis of 1T-WS₂ and 2H-WS₂ Nanosheets: Applications for Photocatalytic Hydrogen Evolution, **J. Am. Chem. Soc.**, 2014, v. 136, p. 14121–14127.
15. BHANDAVAT, R., DAVID, L. & SINGH, G.; Synthesis of surface-functionalized WS₂ nanosheets and performance as Li-ion battery anodes. **J. Phys. Chem. Lett.** 2012, v. 3, p. 1523–1530.
16. LEE Y-H, et al.; Synthesis of large-area MoS₂ atomic layers with chemical vapor deposition. **Advanced materials**, 2012, v. 24, n. 17, p. 2320-2325.
17. PONDICK, J. V., et al.; Stepwise Sulfurization from MoO₃ to MoS₂ by Chemical Vapor Deposition. **ACS Applied Nano Materials**, 2020, v. 10, n. 1, p. 5655-5661.
18. SINGH A., et al; Effect of different precursors on CVD growth of molybdenum disulfide, **Journal of Alloys and Compounds**, 2019, v. 782, p. 772-779.
19. LIU, H., et al.; Growth of Large-Area Homogeneous Monolayer Transition-Metal Disulfides via a Molten Liquid Intermediate Process, **ACS Applied Materials and Interfaces**, 2020, v. 12, p. 13174-13181.

20. BAUSER, H. & HELLWIG, G.; Em Test Procedures for the Blood Compatibility of Biomaterials, **Springer Netherlands**, 1993, p. 117–136.
21. HALIM, J.; X-ray photoelectron spectroscopy of select multi-layered transition metal carbides (MX_{enes}). **Applied Surface Science**, 2016, v. 362, p. 406-417.
22. RATNER, B. D., Electron Spectroscopy for Chemical Analysis. Em J. C. Vickerman, Surface Analysis - The Principal Techniques. **John Wiley & Sons**, 2009, p. 47 - 112
23. PELLETIER, M.; Analytical applications of Raman spectroscopy. **Wiley-Blackwell**. 1999.
24. HEATH, J., TAYLOR, N.; Raman Microscopy, **John Wiley & Sons Ltd**, 2017.
25. WANG, F., et al.; Strain-induced phonon shifts in tungsten disulfide nanoplatelets and nanotubes. **2D Materials**, 2017, v. 4.
26. LIU, K., et al.; Growth of Large-Area and Highly Crystalline MoS_2 Thin Layers on Insulating Substrates. **Nano Lett**, 2012, v. 12, p. 1538-1544.
27. MORGAN, D. J.; Core-level spectra of powdered tungsten disulfide, WS_2 . **Surface Science Spectra**, 2018, v. 25, n. 1.
28. BERKDEMIR, A., et al.; Identification of individual and few layers of WS_2 using Raman Spectroscopy. **Scientific Reports**, 2013, v. 3.
29. ZHAO, W., et al.; Lattice dynamics in mono- and few-layer sheets of WS_2 and WSe_2 . **Nanoscale**, 2013, v. 5, p. 9677–9683.