

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

**Yago Cruz dos Santos**

**Crescimento de heteroestruturas de carbono sp<sup>2</sup> e MoS<sub>2</sub> por deposição  
química a vapor**

Juiz de Fora

2024

**Yago Cruz dos Santos**

**Crescimento de heteroestruturas de carbono sp<sup>2</sup> e MoS<sub>2</sub> por deposição  
química a vapor**

Dissertação apresentada ao Programa de pós-graduação em física da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Indhira Oliveira Maciel

Coorientador: Prof. Dr. Benjamin Fragneaud

Juiz de Fora

2024

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração  
automática da Biblioteca Universitária da UFJF,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Cruz dos Santos, Yago.

Crescimento de heteroestruturas de carbono sp<sub>2</sub> e MoS<sub>2</sub> por  
deposição química a vapor / Yago Cruz dos Santos. -- 2024.  
92 p.

Orientadora: Indhira Oliveira Maciel  
Coorientador: Benjamin Fragneaud

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz  
de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação  
em Física, 2024.

1. Deposição química a vapor (CVD). 2. Heteroestrutura. 3.  
Raman. 4. Carbono. I. Oliveira Maciel, Indhira, orient. II. Fragneaud,  
Benjamin, coorient. III. Título.

**Yago Cruz dos Santos**

**Crescimento de heteroestruturas de carbono sp<sup>2</sup> e MoS<sub>2</sub> por deposição química a vapor**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física.

Aprovada em 16 de setembro de 2024.

**BANCA EXAMINADORA**

**Profa. Dra. Indhira Oliveira Maciel - Orientadora**

Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF)

**Dra. Joyce Rodrigues de Araújo**

Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO)

**Prof. Dr. Benjamin Fragneaud**

Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF)

**Prof. Dr. Daniel Vasconcelos Pazzini Massote**

Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF)

Juiz de Fora, 13/09/2024.



Documento assinado eletronicamente por **Indhira Oliveira Maciel, Professor(a)**, em 16/09/2024, às 17:44, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.



Documento assinado eletronicamente por **Benjamin Fragneaud, Servidor(a)**, em 16/09/2024, às 17:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Vasconcelos Pazzini Massote, Professor(a)**, em 16/09/2024, às 18:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.



Documento assinado eletronicamente por **Joyce Rodrigues de Araujo, Usuário Externo**, em 16/09/2024, às 18:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf ([www2.ufjf.br/SEI](http://www2.ufjf.br/SEI)) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **1983681** e o código CRC **32A95802**.

**Yago Cruz dos Santos**

**Crescimento de heteroestruturas de carbono sp<sup>2</sup> e MoS<sub>2</sub> por deposição  
química a vapor**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Indhira Oliveira Maciel - Orientador  
Universidade Federal de Juiz de Fora

---

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

---

Prof. Dr. Daniel Vasconcelos Pazzini Massote  
Universidade Federal de Juiz de Fora

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Joyce Rodrigues de Araújo  
Instituto Nacional de Metrologia

Dedico este trabalho aos meus pais por todos os ensinamentos que me trouxeram até o dia de hoje.

## **AGRADECIMENTOS**

A minha família, pelo apoio incondicional, por sempre estar presente nos melhores e piores momentos dessa caminhada, por todas as oportunidades que eles me proporcionaram, independente das dificuldades.

A minha orientadora, Indhira Oliveira Maciel, por todo conhecimento compartilhado comigo, juntamente com toda a paciência e cuidado para que eu conseguisse apresentar um trabalho de qualidade.

Aos meus amigos que estiveram presentes durante toda jornada na minha evolução como pessoa e também como acadêmico, mantendo-me firme e sempre com o objetivo em mente.

Ao grupo de pesquisa NANO, do departamento de física, por me mostrar as diferentes facetas da física experimental e me permitir adquirir diversos conhecimentos técnicos.

Ao departamento de física da Universidade Federal de Juiz de Fora, por toda a infraestrutura que me permitiu concluir o bacharelado com excelência.

A banca examinadora, pela disponibilidade.

Às agências de fomento Fapemig, CNPq, Finep.

Aos professores do Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular do departamento de química da UFJF, por nos darem acesso ao espectrômetro Raman utilizado neste trabalho.

“Há verdadeiramente duas coisas diferentes: saber e crer que se sabe. A ciência consiste em saber; em crer que se sabe reside a ignorância.” Hipócrates

## RESUMO

Neste trabalho, utilizamos o método CVD (deposição química a vapor) para obtenção de heteroestruturas (HSs) de carbono  $sp^2$  e MoS<sub>2</sub>. Diferentemente do que é mais comumente estudado – HSs obtidas através da transferência de materiais para outro substrato – aqui crescemos cristais de MoS<sub>2</sub> diretamente sobre o filme de carbono (GR). Primeiramente, obtivemos filmes de carbono  $sp^2$  por CVD e, para evitar o processo de transferência, o GR foi crescido diretamente sobre o substrato de Si/SiO<sub>2</sub>, sem uso de metal catalisador. Com isso, o processo de síntese foi distinto e mais demorado. Depois da parametrização desse crescimento, passamos para a próxima etapa, que é o crescimento de MoS<sub>2</sub> diretamente sobre o material de carbono. Os materiais foram caracterizados por espectroscopia Raman ressonante, já que os modos normais de vibração dos cristais bidimensionais são sensíveis a variações ambientais, como deformação ou dopagem. Concluímos que a interação entre materiais na HS é mais acentuada quando o MoS<sub>2</sub> é diretamente crescido sobre o GR. Deslocamentos do pico A<sub>1'</sub> de primeira ordem do MoS<sub>2</sub> indicam que há uma dopagem tipo  $n$  do TMD (dicalcogeneto de metal de transição) na HS. No carbono, os picos Raman G e 2D também apresentam deslocamentos, implicando dopagem ou deformação da rede hexagonal.

Palavras-chave: Deposição Química a Vapor (CVD). Heteroestruturas. Raman. Carbono

## ABSTRACT

In this work, we used the CVD (chemical vapor deposition) method to obtain  $sp_2$  carbon and MoS<sub>2</sub> heterostructures (HSs). Unlike what is most studied – HSs obtained through the transfer of materials to another substrate – here we grew MoS<sub>2</sub> crystals directly on the carbon film (GR). First, we obtained  $sp_2$  carbon films by CVD and, to avoid the transfer process, the GR was grown directly on the Si/SiO<sub>2</sub> substrate, without the use of metal catalyst. Therefore, the synthesis process is different and takes longer. After parameterizing this growth, we moved on to the next step, which is the growth of MoS<sub>2</sub> directly on the carbon material. The materials were characterized by resonant Raman spectroscopy, since the normal vibration modes of two-dimensional crystals are sensitive to environmental variations, such as stretching or doping. We conclude that the interaction between materials in HS is more pronounced when MoS<sub>2</sub> is directly grown on the GR. Shifts of the first-order A<sub>1'</sub> peak of MoS<sub>2</sub> indicate that there is a n-type doping of the TMD (transition metal dichalcogenide) in the HS. In carbon, the Raman G and 2D peaks shift, implying doping or stretching of the hexagonal lattice.

Keywords: Chemical Vapor Deposition (CVD). Heterostructures. Raman. Carbon

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Estruturas dos alótropos de carbono. Destas estruturas, somente o diamante possui hibridização $sp^3$ .....	16
Figura 2: Estrutura hexagonal do grafeno mostrando a) a célula unitária, e b) a representação do espaço recíproco, com seus vetores de base. .....	17
Figura 3: Estrutura de bandas do grafeno calculada utilizando o modelo Tight-Binding possuindo a banda de valência completamente ocupada no e para $E \pm k = 0$ . Os vetores $k$ são os próprios $K$ e $K'$ .....	19
Figura 4: Diferentes configurações estruturais TMDs: a) Fase 2H prismática b) Fase 1T octaédrica. As esferas azuis e verdes representam os metais e os calcogênios, respectivamente. ....	21
Figura 5: Representação das operações de simetria presentes em monocamada e bicamada de TMDs considerando diferentes centros de inversão. ....	22
Figura 6: Representação da visão lateral da célula unitária do MoS <sub>2</sub> na fase 2H e 1T. ....	23
Figura 7: Estrutura de banda de diferentes TMDs para monocamada (gap direto) e Bulk (gap indireto). ....	24
Figura 8: Esquema de diferentes junções de heteroestruturas, a) temos heteroestrutura lateral formada por MoTe <sub>2</sub> e NiTe <sub>2</sub> via crescimento direto, b) temos heteroestrutura vertical formada via transferência de filmes finos.....	26
Figura 9: Exemplo de HSs verticais formadas por diferentes materiais 2D, juntamente com uma representação lateral de uma monocamada de grafeno e uma monocamada de TMD.....	28
Figura 10: Gráfico da condutividade elétrica das diferentes amostras produzidas por Yu em [55]. Temos micropartículas de MoS <sub>2</sub> , (MoS <sub>2</sub> MP) mistura mecânica de GR puro e micropartículas de MoS <sub>2</sub> (MoS <sub>2</sub> /G MM) e heteroestrutura dos dois materiais (MoS <sub>2</sub> /G HS). ....	29
Figura 11: Ilustração esquemática da transferência de carga através de heteroestruturas dos tipos I, II e III formadas por dois semicondutores. ....	30
Figura 12: Exemplos de crescimentos de HS de Carbono/MoS <sub>2</sub> crescidas com a) NaCl e b) KBr. ....	37
Figura 13: Diagrama de níveis de energia do espalhamento Raman mostrando os espalhamentos Stokes – onde a luz espalhada possui menor energia que a incidente e há a formação de um fônon – Rayleigh – espalhamento elástico da luz – e Anti-	

Stokes, onde a luz espalhada possui maior energia que a incidente e há a aniquilação de um fônon na rede. ....	39
Figura 14: Esquema do funcionamento de um espectrômetro Raman, onde temos o laser fazendo o papel de luz excitadora, incidido na amostra e espalhado até um sistema dispersivo capaz de decompor a radiação espalhada. ....	40
Figura 15: a) Diagrama de dispersão de fônons para o grafeno. Observa-se que, para o grafeno, somente os modos degenerados iTo e iLO (em $1600\text{ cm}^{-1}$ ) são de primeira ordem (apenas um fônon envolvido), correspondentes à banda G. O modo oTO perto de $800\text{ cm}^{-1}$ não é ativo em Raman. b) Densidade de estados de fônons para o grafite. ....	44
Figura 16: Espectro Raman do Grafeno monocamada. Em preto temos o espectro de uma amostra cristalina, onde vemos a presença das bandas G e 2D provenientes de processos de primeira e segunda ordem, respectivamente. Em vermelho, temos uma amostra sintetizada que apresenta também as bandas D e D' geradas por defeitos na estrutura cristalina do material. ....	45
Figura 17: Processos Raman para cada uma das bandas no espectro Raman do grafeno. a) Processo de primeira ordem da banda G. b) Processo de segunda ordem entre um defeito e um fônon, que dá origem a banda D em um processo intervalley. (c) Processo de segunda ordem intravalley entre um fônon e um defeito, que dá origem a banda D'. d) Processo intervalley com dois fônons, dando origem a banda 2D....	46
Figura 18: Representação do nível de Fermi do grafeno, em a) temos o material não dopado, em b) dopado tipo p e em c) dopado tipo n. ....	48
Figura 19: Comportamento da posição e largura a meia altura da banda G do grafeno relacionado com a energia do nível de Fermi para dopagens eletrostáticas do tipo p e n. ....	49
Figura 20: Variação da ID/IG com relação a distância entre defeitos La indicando onde a relação de Tunistra-Koenig deixa de valer. ....	50
Figura 21: Gráfico que relaciona a razão entre as intensidades das bandas D e G com a distância entre defeitos pontuais em uma amostra de grafeno .....	51
Figura 22: a) Ilustração de um defeito pontual obtido a partir do impacto de um íon $\text{Ar}^+$ na folha de grafeno. O modelo considera duas áreas distintas: a região A ativada (verde) e a região S estruturalmente desordenada (vermelha). Os respectivos raios $r_A$ e $r_S$ são medidos a partir do ponto de impacto do íon. b)–e) Simulação das mudanças	

estruturais na camada de grafeno para diferentes concentrações de defeitos: b) $10^{11}$ Ar <sup>+</sup> cm <sup>-2</sup> ; c) $10^{12}$ Ar <sup>+</sup> cm <sup>-2</sup> ; d) $10^{13}$ Ar <sup>+</sup> cm <sup>-2</sup> ; e) $10^{14}$ Ar <sup>+</sup> cm <sup>-2</sup> . ....	52
Figura 23: Representação dos modos Raman de vibração do MoS <sub>2</sub> mostrando as vibrações no plano e fora dele e os respectivos modos Raman. ....	53
Figura 24: Espectro Raman dos picos de primeira ordem de 1 a 4 camadas de MoS <sub>2</sub> utilizando o laser de excitação de 2,41 eV. Vemos a presença do pico E' em aproximadamente 385 cm <sup>-1</sup> e o pico A <sub>1'</sub> em aproximadamente 405 cm <sup>-1</sup> . Picos de segunda ordem (2LA) e de interação entre camadas (shear e breathing) também são visíveis, com menor intensidade. ....	54
Figura 25: Esquema de montagem do sistema CVD. a) Painel de fluxímetros controlador de fluxo. Em b) capela contendo forno (1) juntamente com o tubo de quartzo que faz o papel do reator, onde são ligadas as mangueiras que conectam o ambiente de crescimento aos fluxímetros de gás (2). ....	56
Figura 26: Esquema de fornos utilizados para a síntese dos TMDs. O calcogênio (S) é colocado no forno 1, aquecido até a temperatura de 250°C. Em a) mostramos o sistema de ímãs que permite a entrada e saída do calcogênio do forno 1, deixando-o evaporar somente durante os 15 min de síntese. O precursor metálico e o sal catalisador são colocados no centro do forno 2, juntamente com os substratos para deposição de cristais, como mostrado em b). O forno 2 é aquecido a uma temperatura de 650 °C. O fluxo de Argônio é indicado pela seta vermelha. ....	59
Figura 27: Esquema de transferência utilizado no laboratório. a) O carimbo de PDMS em formato triangular é encostado no substrato contendo MoS <sub>2</sub> . b) O PMDS é pressionado sobre a superfície e c) o MoS <sub>2</sub> adere ao polímero com auxílio de uma solução de água deionizada e álcool. d) O MoS <sub>2</sub> no PMDS é posicionado sobre o substrato contendo carbono com a ajuda de um micro-posicionador, sobre um microscópio óptico. e) O PMDS é removido e f) tem-se a heteroestrutura de carbono/MoS <sub>2</sub> sobre o SiO <sub>2</sub> . ....	60
Figura 28: Relação entre o fluxo de CH <sub>4</sub> presente no reator, razão entre as bandas D e G e largura a meia altura da banda G para síntese de GRC.....	61
Figura 29: a) Imagem de AFM do filme de GRC crescido sobre o Si/SiO <sub>2</sub> . b) Perfil de altura da linha vermelha mostrada em a). A altura do filme de carbono sobre o substrato de Si/SiO <sub>2</sub> . O valor da espessura do filme é de aproximadamente 0,8 nm.	62

Figura 30: A análise dos filmes de carbono foi feita utilizando espectroscopia Raman, considerando a posição da banda G do carbono e os valores de FWHM e a razão ID/IG como indicativo da qualidade dos filmes produzidos. ....	63
Figura 31: Diferentes sínteses de MoS <sub>2</sub> realizadas sobre o filme contínuo de carbono, utilizando 15 sccm de CH <sub>4</sub> .a), d), g) Micrografia de cristais crescidos com KBr, NaCl e NaNO <sub>3</sub> , como sais precursores, respectivamente. Em b), e) e h), temos os espectros Raman do MoS <sub>2</sub> e em c) f) e i), os espectros Raman do GRC, para os diferentes sais. ....	65
Figura 32: Síntese de MoS <sub>2</sub> com KBr em diferentes substratos: Em a) temos a síntese realizada no SiO <sub>2</sub> , em b) realizamos a transferência do material crescido para um filme contínuo de carbono, em c) temos o crescimento do MoS <sub>2</sub> sobre GRC e em d) temos o crescimento do MoS <sub>2</sub> sobre o GRP.....	66
Figura 33: Espectro Raman MoS <sub>2</sub> sobre um substrato de SiO <sub>2</sub> .Observam-se os picos E' e A1' do MoS <sub>2</sub> juntamente com o pico de defeito em aproximadamente 372 cm <sup>-1</sup> , em vermelho.....	67
Figura 34: a) Imagem de AFM de cristal de MoS <sub>2</sub> crescido sobre GRC. b) Perfil de altura da linha vermelha mostrada em a). A altura do degrau é a altura do cristal. O valor de aproximadamente 8 nm indica que temos uma monocamada. ....	68
Figura 35: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos crescimentos de MoS <sub>2</sub> sobre o substrato de carbono sp <sup>2</sup> , em a) e b) temos em duas escalas distintas o crescimento do MoS <sub>2</sub> sobre o GRC.....	68
Figura 36: Análise da posição da banda G das regiões de carbono restantes no substrato após o crescimento do MoS <sub>2</sub> utilizando espectroscopia Raman. ....	69
Figura 37: Análise da razão entre as intensidades das bandas D e G (ID/IG) das regiões de carbono restantes no substrato após o crescimento do MoS <sub>2</sub> e também da largura a meia altura da banda G.....	70
Figura 38: Gráficos que relacionam a posição da banda G e a ID/IG do carbono contínuo antes e depois do tratamento térmico.....	71
Figura 39: Análise Raman da posição da banda G da FWMH do GRC presente na heteroestrutura.....	72
Figura 40: Análise da posição da banda G das regiões de carbono restantes no substrato após o crescimento do MoS <sub>2</sub> utilizando espectroscopia Raman.....	73

Figura 41: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos crescimentos de MoS <sub>2</sub> sobre o substrato de carbono sp <sub>2</sub> , em a) e b) temos em duas escalas distintas o crescimento do MoS <sub>2</sub> sobre o GRP.....	74
Figura 42: Análise da razão entre as intensidades das bandas D e G (ID/IG) das regiões de carbono restantes no substrato após o crescimento do MoS <sub>2</sub> e da largura a meia altura da banda G.....	75
Figura 43: Posição do pico de primeira ordem a) E' e b) A1' do MoS <sub>2</sub> em cima de SiO <sub>2</sub> , do GRC/MoS <sub>2</sub> por transferência, e do GRC/MoS <sub>2</sub> crescido por CVD diretamente sobre GRC. ....	76
Figura 44: Gráfico da posição da banda 2D do grafeno para GRC, GRC isolado e na HS. ....	78
Figura 45: Posição do pico de primeira ordem E' e A1' do MoS <sub>2</sub> em cima de SiO <sub>2</sub> e do GRP/MoS <sub>2</sub> crescido por CVD diretamente sobre GRP.....	79

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2. GRAFENO: ESTRUTURA CRYSTALOGRAFICA E PROPRIEDADES ELETRÔNICAS.....</b>	<b>15</b>
<b>3 DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO.....</b>	<b>19</b>
3.1. ESTRUTURA CRYSTALOGRAFICA DOS TMDs .....	20
3.2. PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS TMDs .....	23
<b>4 HTEROESTRUTURAS COM CONFORMAÇÃO PLANAR OU VERTICAL .....</b>	<b>26</b>
4.1. ASPECTO ELETRÔNICO DA HTEROJUNÇÃO NOS HTEROESTRUTURAS 2D .....	29
<b>5 MÉTODO DE DEPOSIÇÃO QUÍMICA A VAPOR .....</b>	<b>32</b>
<b>6 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS DE CARBONO E TMDs.....</b>	<b>37</b>
6.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	37
6.2. TEORIA CLÁSSICA DO ESPALHAMENTO RAMAN.....	41
6.3. DISPERSÃO DE FÔNONS NO GRAFENO .....	43
6.4. ESPECTRO RAMAN DO GRAFENO .....	45
6.5. EFEITO DA DOPAGEM DE CARGAS NO ESPECTRO RAMAN DO GRAFENO .....	47
6.6. EFEITO DA DESORDEM NO ESPECTRO RAMAN DO GRAFENO .....	49
6.7. ESPECTRO RAMAN DOS TMDS .....	52
<b>7 MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>56</b>
7.1. CRESCIMENTO DE FILMES DE CARBONO.....	56
7.2. CRESCIMENTO DAS HTEROESTRUTURAS .....	58
7.3. HTEROESTRUTURAS POR TRANSFERÊNCIA .....	59
<b>8 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>61</b>
8.1. CRESCIMENTO DOS FILMES DE CARBONO .....	61
8.2. HTEROESTRUTURAS MOS <sub>2</sub> /GR .....	64
8.2.1. ANÁLISE DO GRAFENO CONTINUO NA HTEROESTRUTURA.....	67
8.2.2. ANÁLISE DO GRAFENO PULSADO NA HTEROESTRUTURA .....	73
8.2.3. MOS <sub>2</sub> NA HTEROESTRUTURA.....	76
<b>9 CONCLUSÕES .....</b>	<b>80</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A partir da primeira observação experimental do grafeno (GR) em 2004, quando Geim, Novoselov e seus colaboradores conseguiram isolar uma monocamada de grafite [1]. Estudos indicam que o GR apresenta alta mobilidade de carga [2], bem como boas propriedades térmicas e mecânicas [3], o que o torna aplicável em diversos campos, como em células solares e dispositivos flexíveis [5, 6]. Como exemplo de diferentes propriedades apresentadas pelo grafeno temos que ele apresenta uma resistência mecânica significativa devido às fortes ligações entre seus átomos em seu plano basal [6]. Além disso, ele apresenta um *gap* nulo, onde em sua estrutura de banda, as bandas de condução e de valência se encontram nos pontos de Dirac [7]. Apesar disso, o grafeno não é o nanomaterial mais conveniente, por exemplo, para dispositivos eletrônicos que necessitam de um *gap*, como transistores ou LEDs [8].

Com o sucesso do GR, houve um aumento nas pesquisas sobre outros materiais bidimensionais, com estudos mostrando materiais que apresentavam propriedades distintas [9]. Os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) fazem parte dessa nova classe de materiais. Eles possuem a estrutura tridimensional composta por camadas empilhadas, onde cada camada é formada por três planos atômicos [10]. Essas camadas são mantidas unidas por interações de van der Waals, assim como no grafite, permitindo a exfoliação desses materiais [9]. Os TMDs apresentam características difíceis de encontrar em outros materiais 2D. Um exemplo são as propriedades estruturais onde, dependendo da fase em que os TMDs são apresentados, eles possuem caráter semicondutor ou metálico [11]. Eles possuem *gaps* com diferentes valores e, em sua forma tridimensional, esse *gap* é indireto, mas em uma monocamada passa a ser direto [11]. Os TMDs também são sensíveis a variações ambientais, como temperatura, pressão e deformação, possuindo aplicações em diferentes áreas, como dispositivos flexíveis [12], processos catalíticos [13], baterias [14], fotodetectores [15], transistores [16], lasers [17], entre outros. Atualmente, os TMDS e também o grafeno são obtidos em sua maioria utilizando a técnica de deposição química a vapor (CVD) [18].

A técnica de deposição química a vapor (CVD), envolve o aquecimento de um reator tubular no qual um substrato é colocado. À medida que a temperatura no reator aumenta, reações químicas ocorrem próximas à superfície do substrato [19]. Essas

reações são desencadeadas pela presença de uma nuvem gasosa inserida no reator, que transporta não apenas o gás precursor, responsável pela formação de finas camadas do material desejado na superfície do substrato [20], mas também gases auxiliares que promovem ligações químicas intermediárias, resultando na redução da temperatura e do tempo de síntese [21].

Quando diferentes materiais são combinados, seja por empilhamento vertical ou junção no plano, formam-se as chamadas heteroestruturas [22]. As heteroestruturas são de grande interesse, pois permitem a observação de novos fenômenos físicos que surgem devido à interação entre as camadas dos diferentes materiais [23]. Essas estruturas podem combinar as propriedades individuais de cada componente, proporcionando aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos [24].

Esta dissertação tem como objetivo a obtenção de heteroestruturas crescidas utilizando o método CVD, formadas por carbono  $sp^2$  obtido sem a utilização de substratos catalisadores e  $MoS_2$  evitando o processo de transferência que pode introduzir contaminação ou defeitos na estrutura do material. Para isso foi realizado um estudo para a obtenção do filme de carbono presente no substrato onde realizamos o crescimento do  $MoS_2$ . Introduzimos também uma abordagem de crescimento distinta proposta no laboratório para a obtenção de um filme de carbono mais cristalino. Nosso trabalho está estruturado de forma que nos capítulos 2 e 3 foram feitas introduções das propriedades estruturais e eletrônicas do grafeno e dos TMDs, com ênfase nos TMDs da fase 2H. No capítulo 4 são introduzidas as heteroestruturas. No capítulo 5 tratamos do método CVD usado para a síntese dos materiais. Em 6 foi feita uma revisão bibliográfica das técnicas de caracterização utilizadas em nosso trabalho. Em 7 são descritos os métodos experimentais para o crescimento das heteroestruturas. No capítulo 8 temos os resultados para os crescimentos e análise do carbono e também das heteroestruturas, e no capítulo 9 temos a conclusão desta dissertação.

## 2. GRAFENO: ESTRUTURA CRISTALOGRÁFICA E PROPRIEDADES ELETRÔNICAS.

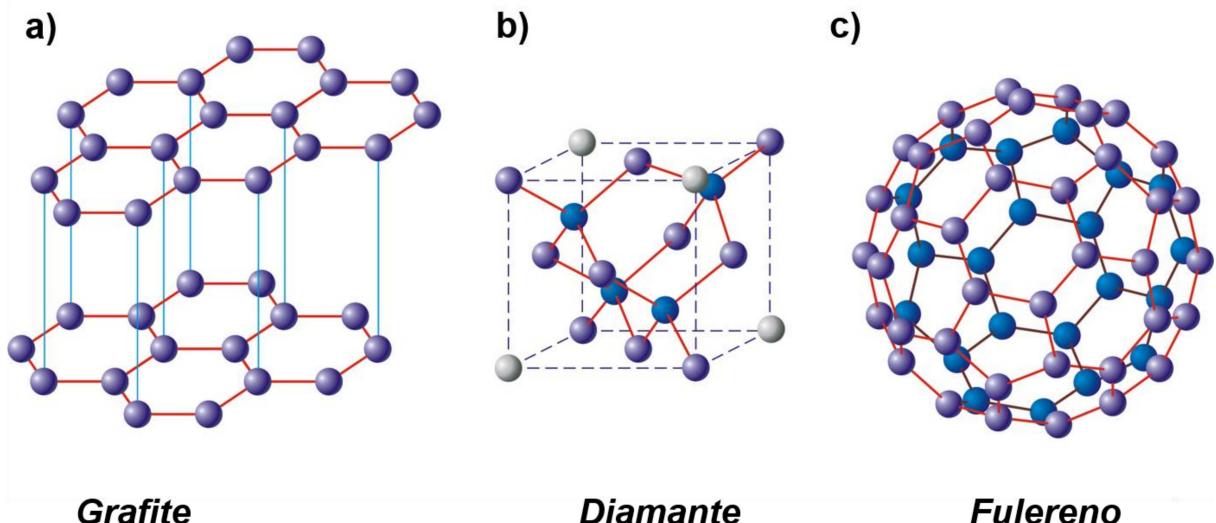
A partir da primeira obtenção do grafeno em 2004, quando Geim e seus colaboradores conseguiram isolar uma monocamada de grafite, posteriormente denominado grafeno, ocorreu um grande avanço nos estudos de materiais bidimensionais [1].

Os estudos iniciais indicaram que o grafeno apresentava alta mobilidade de carga, superior a  $10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à temperatura ambiente bem como boas propriedades térmicas e mecânicas como por exemplo uma resistência de folha de aproximadamente  $300 \Omega/\text{sq}$ , com 80% de transparência óptica, onde juntamente com processos de dopagem tornam este material aplicável em diversos campos, como em células solares e dispositivos flexíveis [3, 4].

O carbono possui 4 elétrons de valência para ligações químicas. Em seu estado inicial, possui configuração eletrônica do tipo  $(1s^2)2s^22p^2$ . Os elétrons disponíveis para ligações estão posicionados nos orbitais 2s e 2p, onde os orbitais 2p e 2s são degenerados [25].

Ao considerar estados excitados, o carbono possui apenas duas configurações: uma com 4 elétrons disponíveis e outra com apenas 2 [26]. Ao inserirmos o conceito de orbitais híbridos, definidos a partir do fato de que os orbitais simples apresentam energias similares, conseguimos cobrir todas as configurações eletrônicas presentes no material. Os estados hibridizados apresentam 3 novas configurações eletrônicas do carbono: orbitais sp,  $sp^2$  e  $sp^3$  [27]. Tais configurações são a base para a classificação dos alótropos de carbono [28]. A Figura 1 traz alguns exemplos de alótropos de carbono: a) grafite, sendo uma forma alotrópica do carbono constituída por camadas de grafeno empilhadas paralelamente umas às outras em uma ordem tridimensional, cristalina, de longo alcance organizadas de forma trigonal plana com ligações  $sp^2$ ; b) diamante, no qual os átomos de carbono formam quatro ligações com os átomos vizinhos, resultando em uma configuração  $sp^3$ ; c) fulereno, uma estrutura esférica formada por átomos de carbono dispostos com ligações  $sp^2$ .

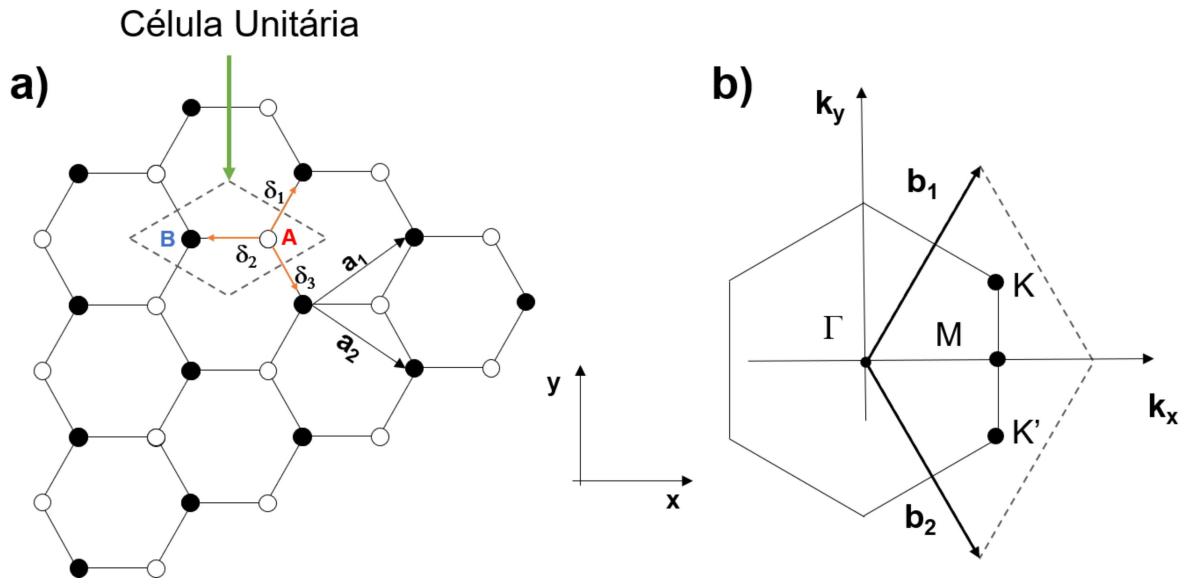
Figura 1: Estruturas dos alótropos de carbono. Destas estruturas, somente o diamante possui hibridização  $sp^3$ .



Fonte: Adaptado de [28].

O grafeno (GR) é obtido através da esfoliação das camadas do grafite, possuindo 4 elétrons na sua banda de valência e sendo formado por hibridização do tipo  $sp^2$  [29], ligando um orbital 2s e os dois orbitais 2p, formando três orbitais hibridizados  $sp^2$ . Isso caracteriza elétrons ligados covalentemente no plano, formando um ângulo de  $120^\circ$  entre eles. Essas ligações são chamadas de ligações  $\sigma$ , responsáveis pela resistência do material, já que são consideradas ligações fortes, com distâncias de  $1,42 \text{ \AA}$  no plano, entre carbonos [27]. O elétron restante ocupa o orbital  $p_z$ , formando ligações do tipo  $\pi$ . Essas ligações são mais fracas e são responsáveis não só pelo acoplamento entre as camadas do material, mas também pelas propriedades ópticas e elétricas do GR, permitindo a locomoção dos elétrons na rede cristalina [26].

Figura 2: Estrutura hexagonal do grafeno mostrando a) a célula unitária, e b) a representação do espaço recíproco, com seus vetores de base.



Fonte: Próprio autor.

O grafeno tem formato hexagonal, possuindo dois átomos não idênticos em sua célula unitária. Os átomos não equivalentes são representados pelas bolas pretas e brancas, responsáveis pela construção de duas sub-redes A e B, mostradas na Figura 2. Além disso, os vetores da rede de Bravais são do tipo trigonal plano, como mostrado na Figura 2 a), onde vemos a representação da estrutura cristalina do grafeno no espaço real, onde  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são os vetores primitivos da rede. Podemos escrever os vetores da rede cristalina do GR como  $\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3})$ ,  $\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3})$  [7]. Vemos também os três vetores que representam os primeiros vizinhos no espaço real dados por  $\vec{\delta}_1, \vec{\delta}_2, \vec{\delta}_3$ , respeitando a relação  $|\vec{\delta}_1| = |\vec{\delta}_2| = |\vec{\delta}_3| = \frac{a}{\sqrt{3}}$ . Com isso, cada átomo da sub-rede A possui três átomos vizinhos da sub-rede B. A Figura 2 b) mostra o espaço recíproco do grafeno, com seus vetores unitários construídos a partir da relação  $a_i \cdot b_j = 2\pi\delta_{ij}$ . A rede recíproca representa um espaço de momentos do qual temos acesso a todos os estados eletrônicos do material [7]. Os pontos  $\Gamma$ ,  $M$ ,  $K$  e  $K'$  mostrados em b são pontos de alta simetria, sendo os pontos  $K$  e  $K'$  chamados de pontos de Dirac [2].

O modelo de *Tight-Binding* consiste em escrever a função de onda do elétron como uma combinação linear dos orbitais atômicos, determinado assim os estados e as energias no material [2]. Para o grafeno, este método é utilizado para descrever a

estrutura eletrônica nas proximidades dos pontos de Dirac, levando em consideração as interações entre vizinhos próximos. P.R Wallace foi o primeiro a escrever a estrutura de bandas eletrônica do grafeno utilizando a aproximação *tight-binding* [30]. A hamiltoniana que descreve essas interações no grafeno é dada por

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (a_{\sigma,i}^\dagger b_{\sigma,j} + a_{\sigma,i} b_{\sigma,j}^\dagger) - t' \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle, \sigma} (a_{\sigma,i}^\dagger a_{\sigma,j} + b_{\sigma,i}^\dagger b_{\sigma,j} + a_{\sigma,i} a_{\sigma,j}^\dagger + b_{\sigma,i} b_{\sigma,j}^\dagger), \quad (1)$$

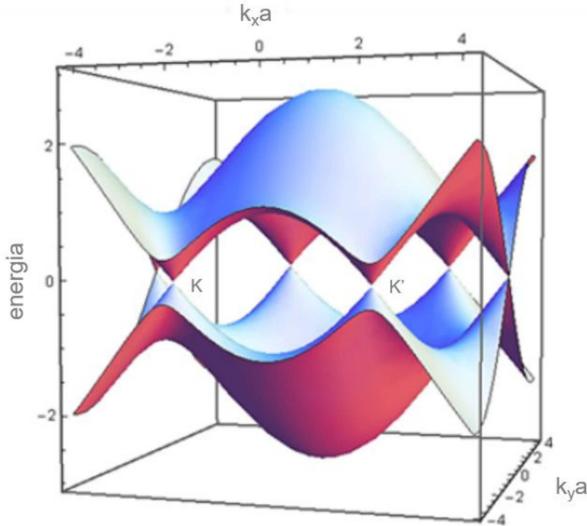
onde  $a_{\sigma,i}$  e  $a_{\sigma,i}^\dagger$  criam e aniquilam elétrons com spins ( $\uparrow, \downarrow$ ) da subrede A e equivalentemente para a subrede B ( $b_{\sigma,i}, b_{\sigma,i}^\dagger$ ),  $t$  representa a energia de *hopping* entre os primeiros vizinhos ( $\approx 2,8 \text{ eV}$ ) e  $t'$  a energia dos vizinhos seguintes ( $\approx 0,2 \text{ eV}$ ). Como as interações entre os segundos vizinhos possuem energia muito menor do que a interação com os primeiros vizinhos, podemos desconsiderá-la e, com isso, somos capazes de escrever a relação de distribuição da energia das bandas como [2], [30]

$$E_\pm(\vec{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\vec{k})}, \quad (2)$$

onde o sinal de (+) representa a banda de valência que, em seu estado fundamental, encontra-se completamente ocupada, e o sinal de (-) representa a banda de condução.  $f(\vec{k})$  pode ser calculado usando os vetores da rede do grafeno no espaço recíproco  $k_x$  e  $k_y$ , sendo escrito como

$$f(\vec{k}) = 8 \cos(\sqrt{3}\hat{k}_y a) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\hat{k}_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}\hat{k}_x a\right). \quad (3)$$

Figura 3: Estrutura de bandas do grafeno calculada utilizando o modelo *Tight-Binding* possuindo a banda de valência completamente ocupada no e para  $E_{\pm}(\vec{k}) = 0$ . Os vetores  $\vec{k}$  são os próprios  $\vec{K}$  e  $\vec{K}'$ .



Fonte: Adaptado de [31].

As bandas de valência e de condução se tocam nos pontos K e K', como mostra a Figura 3 onde a energia de Fermi  $E_F$  representa o zero das energias e as superfícies de Fermi estão nos pontos K e K' [2]. Graças a essa característica, o grafeno é considerado um semicondutor de gap zero onde para  $E_{\pm}(\vec{k}) = 0$  o vetor  $\vec{k}$  é representado pelos vetores  $\vec{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right)$  e  $\vec{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{-2\pi}{3\sqrt{3}a}\right)$  [2].

### 3 DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Desde a descoberta do grafeno em 2004, houve um significativo avanço nas pesquisas de materiais bidimensionais (2D), incluindo os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs), nos quais boa parte possuem uma estrutura cristalina em camadas semelhante à do grafite [32]. Os (TMDs), amplamente estudados em sua forma tridimensional (3D ou bulk) [33], possuem propriedades físicas distintas em sua forma 2D, como sua estrutura eletrônica e propriedades ópticas [34].

Os TMDs são promissores em diferentes áreas da eletrônica e da optoeletrônica, como por exemplo no estudo de células solares mais eficientes graças

a sua absorção intensa, na fabricação de LEDs brancos [35], e também para aplicações em sensores melhorando a sensibilidade dos dispositivos. Os TMDs também apresentam uma alta mobilidade de portadores de carga [36].

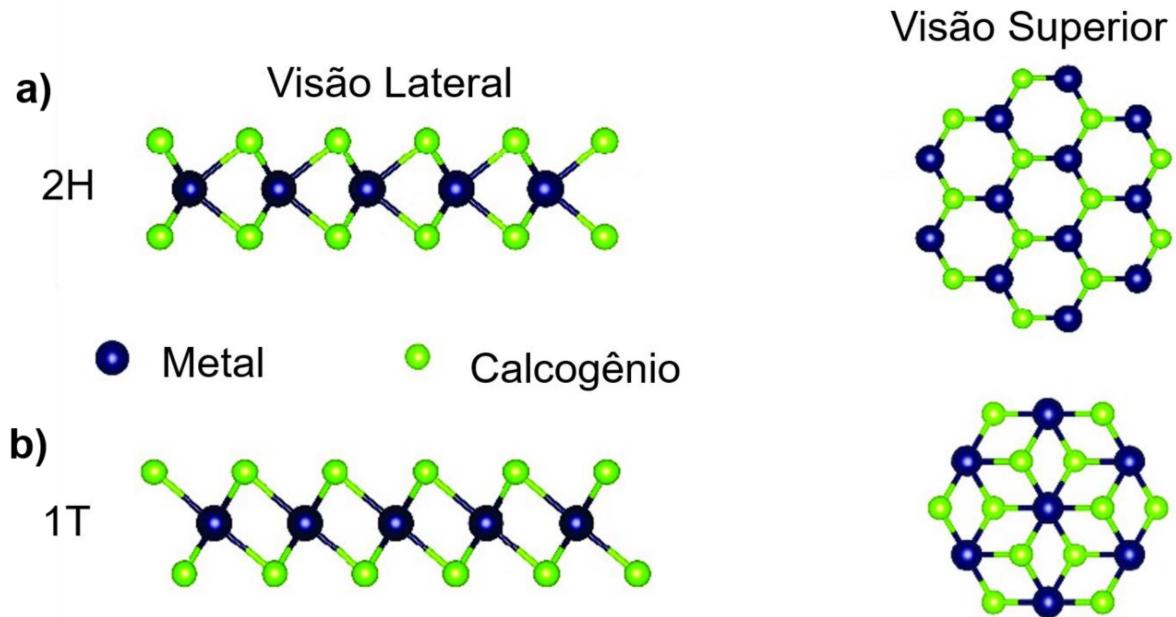
Essas propriedades e aplicações destacam os TMDs como materiais altamente versáteis e promissores, com potencial para impactar positivamente uma variedade de campos tecnológicos e industriais.

### 3.1. ESTRUTURA CRISTALOGRÁFICA DOS TMDs

Estruturalmente, cada camada de TMD é composta por uma camada de metal de transição intercalada entre duas camadas de calcogênio, possuindo uma formulação geral do tipo  $MX_2$ , onde o M simboliza o metal (Mo, W, Nb, etc.) e o X o calcogênio utilizado (S, Se, Te). A camada de metal está presente no centro da estrutura do material e é cercada por duas camadas de calcogênio. As ligações presentes nas camadas são ligações covalentes enquanto as ligações entre cada camada são interações do tipo van der Waals [37].

Os TMDs apresentam diferentes fases estruturais seja na sua forma monocamada ou multicamada. As fases mais comuns incluem a fase 2H prismática e 1T octaédrica como mostrado na Figura 4, onde vemos em a), a fase 2H na qual os TMDs apresentam uma configuração de empilhamento onde os átomos de calcogênio estão localizados um sobre o outro em uma direção perpendicular à camada. Em contraste, a fase estrutural 1T mostrada na Figura 4 b) possui uma configuração de empilhamento onde os triângulos formados pelos átomos de calcogênio estão invertidos [38].

Figura 4: Diferentes configurações estruturais TMDs: a) Fase 2H prismática b) Fase 1T octaédrica. As esferas azuis e verdes representam os metais e os calcogênios, respectivamente.



Fonte: adaptado de [39].

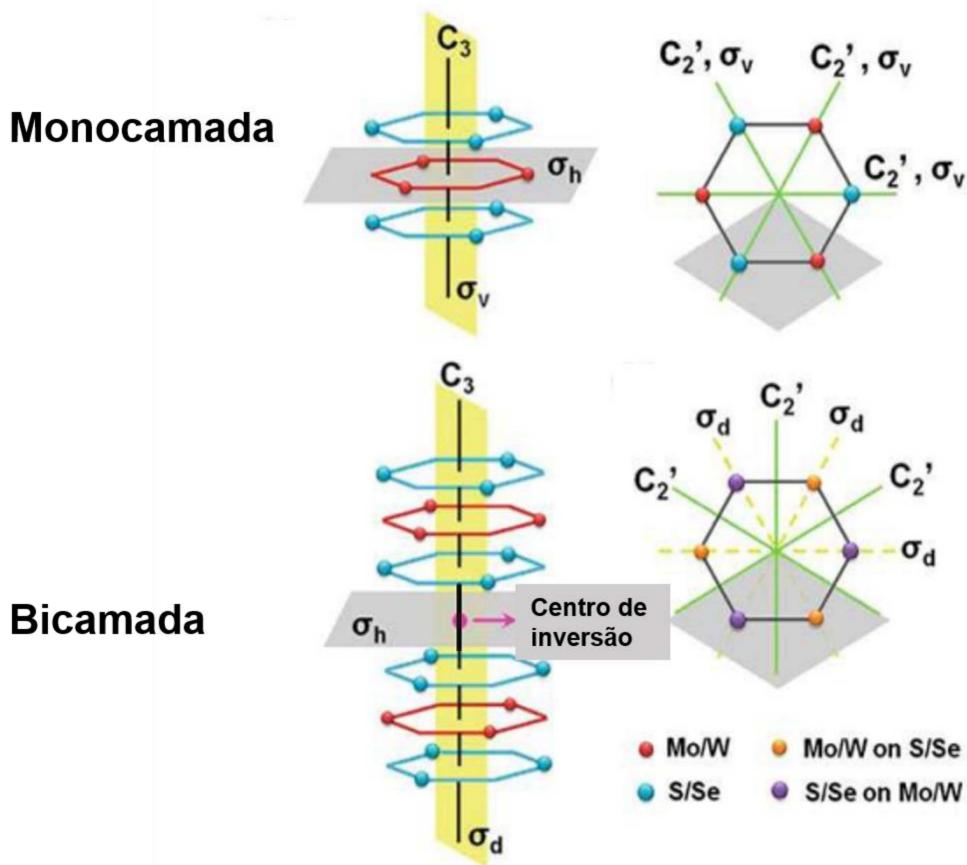
Partindo das diferentes configurações estruturais, os TMDs apresentam características distintas. Como exemplo, temos que em um TMD monocamada da fase 2H os átomos de calcogênio estão empilhados um sobre os outros assumindo uma coordenação hexagonal, como mostrado na Figura 4, em torno dos átomos de metal possuindo características semicondutoras, enquanto o mesmo material fazendo parte agora da fase estrutural 1T apresenta os átomos de calcogênio com uma estrutura deslocada, assumindo coordenação octaédrica em torno dos átomos de metal possuindo características metálicas [40].

Quando tratamos do empilhamento de camadas dos TMDs, surgem duas variações da fase prismática do material, chamadas  $2H_a$  e  $2H_c$ , onde na fase  $2H_a$  vemos que os átomos de metal presentes no material são empilhados uns sobre os outros (entre camadas) e na fase  $2H_c$  os átomos de metal estão presentes entre 2 átomos de calcogênio [41]. Como um exemplo da configuração  $2H_c$  temos o  $MoS_2$ , TMD de estudo deste trabalho.

Ao estudarmos as simetrias presentes nos TMDs, mais especificamente aqueles da fase 2H, temos que estes materiais fazem parte do grupo de pontos  $D_{6h}$

em sua forma de *Bulk* e  $D_{3h}$ ,  $D_{3d}$  para camadas ímpares e pares respectivamente. A Figura 5 mostra a representação das operações de simetria em um TMD da fase 2H monocamada e bicamada. Nela vemos que os centros de inversão das duas representações são diferentes, fazendo com que algumas operações de simetria sejam distintas [42].

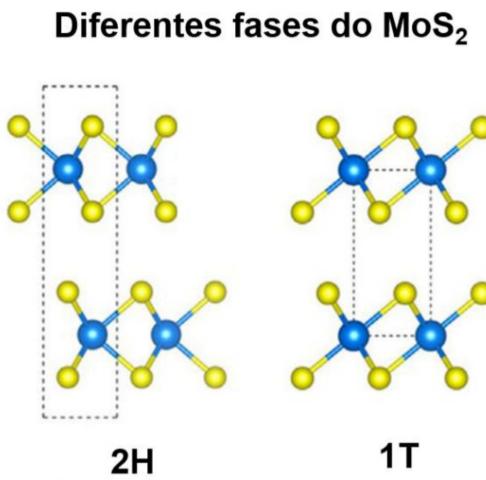
Figura 5: Representação das operações de simetria presentes em monocamada e bicamada de TMDs considerando diferentes centros de inversão.



Fonte: Adaptado de [43].

Os TMDs possuem os mesmos vetores da rede cristalina do grafeno:  $\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 1)$ ,  $\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}, 1)$ . Além disso os TMDs 2H possuem o espaço reciproco igual ao apresentado pelo grafeno como vemos na Figura 2 em b). Vale ressaltar que as relações utilizadas acima são válidas tanto para os materiais das fases 2H como 1T, e também para os TMDs da fase 2R, presente apenas nos materiais tridimensionais [41].

Figura 6: Representação da visão lateral da célula unitária do MoS<sub>2</sub> na fase 2H e 1T.



Fonte: Adaptado de [44].

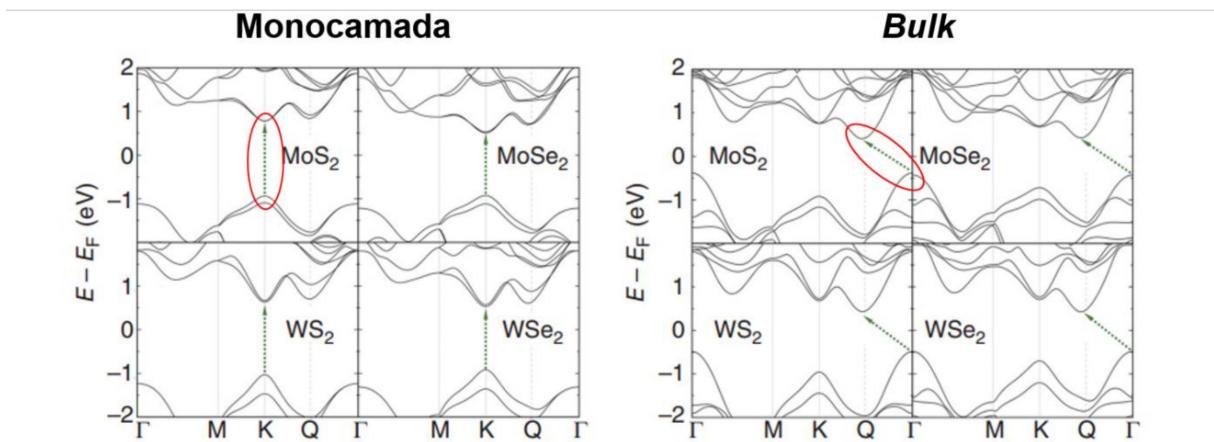
Os calcogênios têm seis elétrons de valência e são membros do grupo 16 da tabela periódica, formando ligações covalentes com outros átomos. A distribuição eletrônica dos calcogênios é da forma  $ns^2np^4$ . Os átomos de calcogênio podem atuar tanto como doadores ou aceitadores de elétrons. Ao detalhar sua distribuição eletrônica, vemos que os calcogênios possuem dois elétrons isolados, sendo eles os responsáveis por formar ligações covalentes com outras moléculas. As forças das ligações dos calcogênios são influenciadas pelo raio atômico, e pelas características eletrônicas dos doadores ou aceitadores de elétrons presentes [45]. Ligações de calcogênios mais fortes fazem com que eles sejam doadores de elétrons com uma melhor polarizabilidade (como exemplo temos o átomo de telúrio) [46]. Os TMDs são formados através da hibridização do tipo  $sp^3$  presente nos orbitais eletrônicos da camada de valência dos calcogênios. Nessa configuração, cada calcogênio forma três ligações covalentes e os elétrons restantes criam uma barreira na superfície das camadas, gerando interações do tipo van der Waals com a camada de metal de transição.

### 3.2. PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS TMDs

Por meio de cálculos com Teoria do Funcional Densidade (DFT), é possível determinar a estrutura de bandas e também o caráter orbital de monocamadas ou

multicamadas dos TMDs. Cálculos por DFT são baseados na densidade eletrônica dos materiais e foram desenvolvidos por Kohn e Sham [41]. Através dos resultados da equação proposta por eles, é possível determinar detalhes complexos de um sistema com muitos corpos. Para a monocamada de MoS<sub>2</sub>, cálculos utilizando DFT mostram que os principais orbitais que participam da dispersão de energia do material nos pontos de simetria  $\Gamma$  e K são os orbitais 4d para o Mo e 3p para o S, formando as bandas de condução e de valência [41].

Figura 7: Estrutura de banda de diferentes TMDs para monocamada (gap direto) e Bulk (gap indireto).



Fonte: Adaptado de [41].

A mudança da estrutura de bandas dos TMDs, que apresentam um *bandgap* indireto em seu formato *bulk* e um *bandgap* direto para uma monocamada do material se dá graças a presença do espaço entre as camadas formado pelas interações do tipo Van der Waals. Esse espaço gera um confinamento quântico que leva a mudança na hibridização dos orbitais [47].

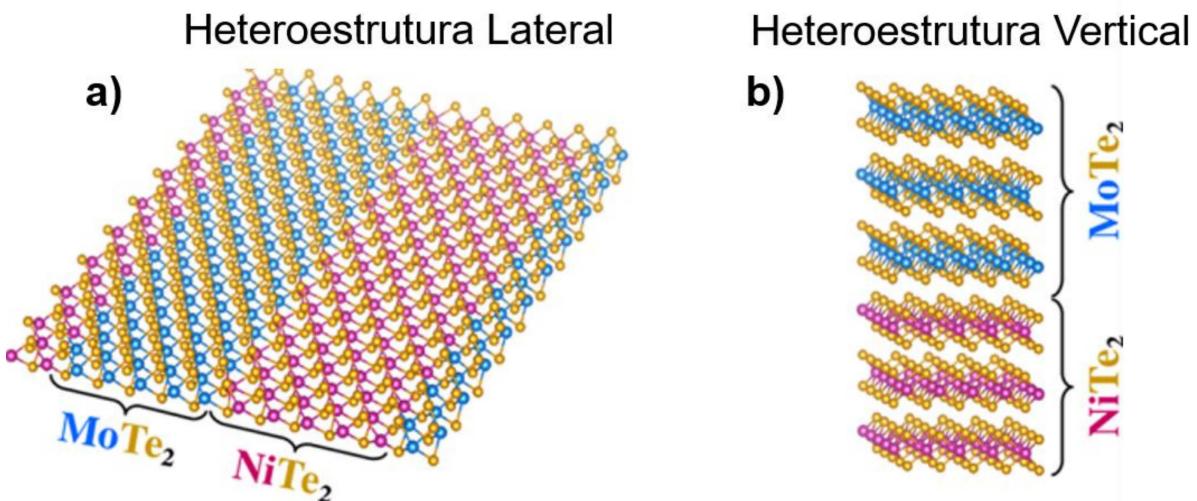
Observando a Figura 7, temos que, ao diminuirmos o número de camadas, o gap indireto aumenta porque há um aumento de energia dos estados da banda de condução no ponto Q e uma diminuição de energia dos estados na banda de valência no ponto  $\Gamma$ . Isso faz com que, na monocamada, a diferença de energia nesses pontos seja maior que a transição eletrônica direta nos pontos K e K' [48]. Os *gaps* diretos dos TMDs monocamada fazem com que eles sejam mais atrativos para investigações

e aplicações ópticas, já que transições diretas possuem maior probabilidade de emissão radiativa porque não dependem de interações mais lentas que envolvem fônonos [49]. Isso é verificado em medidas de fotoluminescência de TMDs, onde se observam eficiências quânticas até 1000 vezes maiores nas monocamadas quando comparadas às do cristal tridimensional [50]. Os gaps diretos de monocamadas de diferentes TMDs podem variar de 1 a 2 eV, trazendo grandes possibilidades para aplicações optoeletrônicas [51].

#### 4 HETEROESTRUTURAS COM CONFORMAÇÃO PLANAR OU VERTICAL

Pode-se combinar diferentes materiais para gerar heteroestruturas (HSs) que possuem dimensionalidades distintas e apresentam diferentes propriedades óticas e eletrônicas. Essas HSs podem ser formadas através de junções laterais ou verticais, como mostrado na Figura 8.

Figura 8: Esquema de diferentes junções de heteroestruturas, a) temos heteroestrutura lateral formada por  $\text{MoTe}_2$  e  $\text{NiTe}_2$  via crescimento direto, b) temos heteroestrutura vertical formada via transferência de filmes finos.



Fonte: Adaptado de [52].

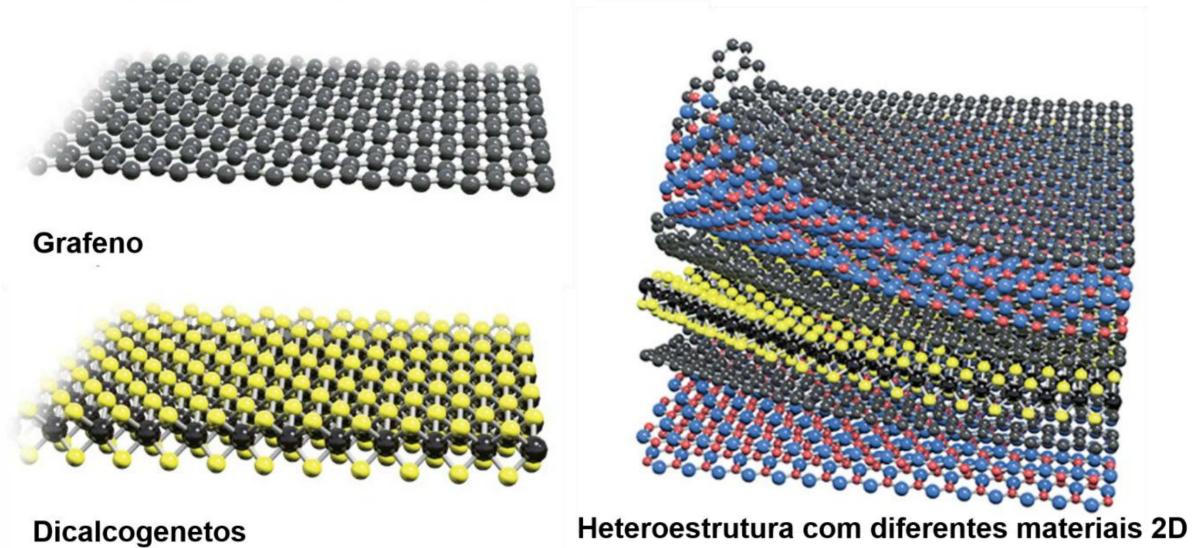
O arranjo pode ser feito via crescimento direto (no caso das HSs laterais e horizontais) ou via transferência de filmes finos em cima de outros materiais (no caso de HSs verticais) [53].

J. I. J. Wang et al., estudou HSs formadas por materiais exfoliáveis, ou seja, que possuem forças de Van der Waals entre camadas, foi o empilhamento do grafeno sobre o hBN, para reduzir os efeitos de dopagem eletrônica do substrato  $\text{SiO}_2$  em que os grafenos eram colocados [54]. Posteriormente, foram estudadas HSs onde o filme de grafeno era encapsulado por duas camadas de BN. Essa técnica de encapsulamento trouxe um grande aumento na mobilidade de carga do grafeno. Temos como exemplo heteroestruturas hBN/grafeno/hBN, que apresentam uma

mobilidade de carga de aproximadamente  $100.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e, utilizando a técnica onde os materiais são transferidos a seco, a mobilidade de carga pode chegar a  $500.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [54, 55]. Esses dispositivos foram também utilizados em diferentes materiais, como alguns TMDs, para também melhorar a performance elétrica destes materiais. Durante a formação de uma heteroestrutura vertical bem definida com uma interface de ligação covalente, temos a presença da correspondência das constantes de rede e da correspondência de valência em cada lado da interface. No entanto, as heteroestruturas verticais formadas por integração por forças de Van der Waals não dependem da correspondência de rede ou valência, e por isso facilitam a formação de um espaço de fase heteroestrutural mais amplo, o que media várias reações catalíticas através da interface [56]. Tomando o  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4/\text{MoSe}_2$  como exemplo, o  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  é carregado negativamente enquanto o  $\text{MoSe}_2$  é carregado positivamente, podendo se acoplar ao  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$  e formar uma heteroestrutura através da forte atração eletrostática entre os materiais [57]. Com isso foi obtido um material com uma interface de contato grande e também uma boa transferência de carga o que implica em um excelente comportamento photocatalítico de produção de  $\text{H}_2$  sob luz visível, atingindo até  $6454 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  gerando uma taxa de produção maior do que a das camadas unitárias dos materiais [57].

Cui et al., utiliza o  $\text{MoS}_2$  encapsulado com hBN, onde são obtidas heteroestruturas que apresentam um aumento significativo na mobilidade de carga se comparadas ao  $\text{MoS}_2$  sozinho. A heteroestrutura é formada por 2 camadas de hBN que encapsulam seis camadas de  $\text{MoS}_2$ , e uma camada de grafeno. Essa configuração apresentou uma mobilidade de carga de aproximadamente  $34.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a baixas temperaturas além de apresentar uma concentração menor de impurezas na amostra [58].

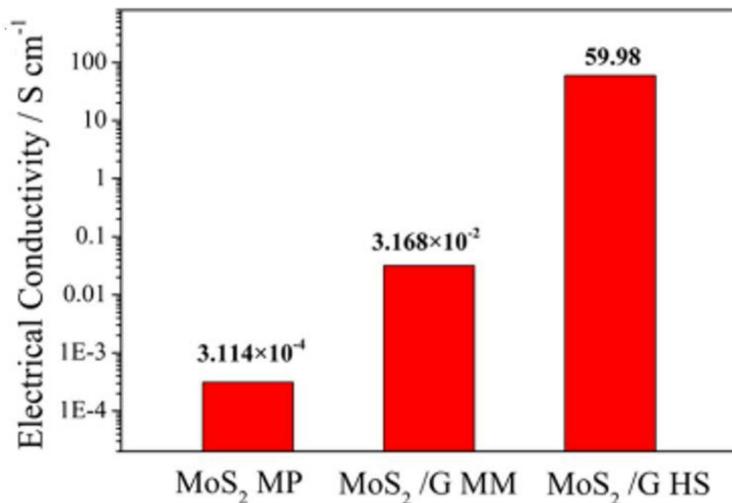
Figura 9: Exemplo de HSs verticais formadas por diferentes materiais 2D, juntamente com uma representação lateral de uma monocamada de grafeno e uma monocamada de TMD.



Fonte: Adaptado de [59].

A Figura 9 mostra o esquema de diferentes materiais 2D empilhados formando uma HS. Elas podem ser formadas por diversos materiais como o grafeno, dicalcogenetos, nitreto de boro, dentre outros. Yu et. al. construíram uma HS 2D formada por MoS<sub>2</sub> e grafeno empilhada através da deposição alternada de monocamadas dos dois materiais. Durante o estudo, eles observaram que houve um aumento da condutividade eletrônica do material estrutural na interface que estava acoplada, isso acontece pois a heteroestrutura formada por grafeno e MoS<sub>2</sub> apresenta uma abundância de bordas e defeitos com atividades catalíticas além de apresentar características dos dois materiais aumentando também a condutividade eletrônica do material [55]. A Figura 10 mostra o gráfico do aumento da condutividade elétrica do material na interface, onde vemos que na heteroestrutura ocorreu um aumento de aproximadamente 5 ordens de grandeza se comparado com micropartículas de MoS<sub>2</sub> (MoS<sub>2</sub> MP).

Figura 10: Gráfico da condutividade elétrica das diferentes amostras produzidas por Yu em [55]. Temos micropartículas de MoS<sub>2</sub>, (MoS<sub>2</sub> MP) mistura mecânica de GR puro e micropartículas de MoS<sub>2</sub>(MoS<sub>2</sub>/G MM) e heteroestrutura dos dois materiais (MoS<sub>2</sub>/G HS).



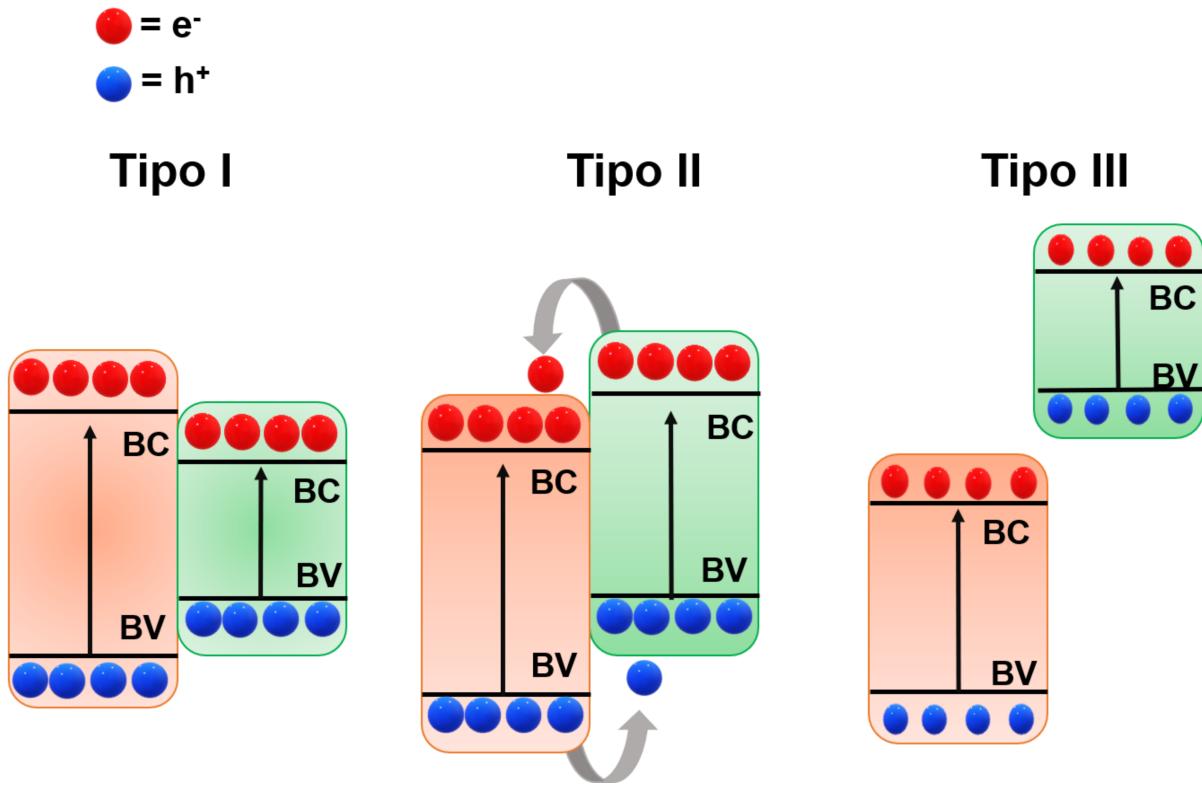
Fonte: Adaptado de [55].

Os exemplos acima discutidos exemplificam como as HS podem ser exploradas para melhoria as propriedades de nanomateriais e, consequentemente, como o seu leque de aplicações pode ser abrangente. O crescimento de MoS<sub>2</sub> diretamente sobre substrato de carbono, também crescido por CVD diretamente no substrato dielétrico, é um tema de caráter técnico/tecnológico, dando também possibilidades de estudo sobre a interação entre materiais, como discutiremos neste trabalho.

#### 4.1. ASPECTO ELETRÔNICO DA HETEROJUNÇÃO NOS HETEROESTRUTURAS 2D

As HSs formadas por dois semicondutores são classificadas em três tipos principais de hetero-junções, com base na relação entre as bandas de energia dos materiais. A Figura 11 mostra esses possíveis arranjos [60].

Figura 11: Ilustração esquemática da transferência de carga através de heteroestruturas dos tipos I, II e III formadas por dois semicondutores.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na HS do tipo I, a banda de condução e a banda de valência de um semicondutor estão, respectivamente, acima e abaixo das bandas correspondentes do outro semicondutor. Isso causa um acúmulo dos elétrons e buracos nos níveis de energia da banda de condução e da banda de valência de um único semicondutor causando a formação de um poço quântico no material [61].

Na HS do tipo II, a migração de cargas fotogeradas ocorre em sentidos opostos: os elétrons se acumulam em um semicondutor e os buracos em outro. Essa separação espacial, facilitada pela relação entre as bandas dos semicondutores e seus níveis de Fermi, impede a rápida recombinação das cargas fotogeradas. Um semicondutor com bandas adequadas atua como sequestrador de elétrons e buracos, permitindo que essas cargas possam ser separadas em uma corrente [62].

As HS do tipo III, formam uma região onde o máximo da banda de condução de um semicondutor é menor do que a energia da banda de valência do outro. Essa

arquitetura é semelhante à do tipo II, mas como não ocorre sobreposição do *gap* dos semicondutores, elas são inadequadas para aplicações photocatalíticas [62].

## 5 MÉTODO DE DEPOSIÇÃO QUÍMICA A VAPOR

O método mais utilizado atualmente para obtenção de GR e de TMDs é o de deposição química a vapor (CVD). A deposição química a vapor gera a formação de diferentes morfologias através do processo de dissociação dos precursores na fase vapor, em um ambiente com temperatura controlada, ocorrendo reações químicas que se precipitam em um substrato de interesse [19]. Essa nuvem gasosa é transportada por meio de um fluxo de gás inerte, como por exemplo o argônio, até o ambiente de crescimento, onde inicialmente ocorre uma decomposição das moléculas do precursor. Partindo da dissociação das ligações moleculares, ocorre a formação de compostos intermediários no ambiente ou na superfície do substrato, onde esses compostos voltam a se dissociar, formando assim filmes sólidos [63].

O gás argônio possui diferentes funções durante o processo de síntese. Durante o período de aquecimento do reator, ele tem a função de limpar a atmosfera de qualquer impureza e, no período de crescimento, ele é usado para diminuir a interação do substrato com as impurezas restantes [64]. Durante a síntese de GR e TMDs, pode-se utilizar o hidrogênio como gás auxiliar. O H<sub>2</sub> age como um redutor, removendo átomos com ligações faltantes, e melhorando a cristalinidade dos filmes crescidos. Além disso, a concentração de H<sub>2</sub> é utilizada no controle da morfologia do de cristais de grafeno [65] e TMDs [66].

Com o método de crescimento CVD controlamos alguns parâmetros de síntese, tais como a temperatura e a concentração de material precursor. Esses parâmetros possuem um papel fundamental no crescimento do material, influenciando as características finais dos materiais. O tamanho dos cristais que forma o filme, por exemplo, influencia na mobilidade elétrica. Quanto maior o número de fronteiras de grãos, maior a quantidade de centros de espalhamento de elétrons, dificultando o transporte de cargas ao longo de um filme policristalino [67]. No processo de síntese, pode-se variar o tamanho dos cristais controlando-se o número de sítios de nucleação (pontos onde o crescimento do cristal se inicia). Um filme contínuo com menos sítios de nucleação será formado por monocristais maiores com menos fronteiras de grão e melhor performance para transporte elétrico. Por outro lado, poucos sítios de nucleação podem fazer com que não se alcance a cobertura total do substrato, obtendo-se um filme descontínuo [68].

Os precursores desempenham um papel fundamental no método CVD. É possível utilizar precursores líquidos, gasosos ou sólidos, mas o material deve chegar à superfície do catalisador no estado gasoso [68]. Para obtenção do grafeno dopado por exemplo os precursores líquidos se destacam já que é possível criar uma solução a ser evaporada que já contenha o dopante. [69]. No caso dos precursores sólidos, estudos mostram que, ao elevar a temperatura, os átomos de carbono desassociados apresentam uma maior afinidade com os metais de transição utilizados como catalisadores formando amostras de alta qualidade [70].

### *CVD Grafeno*

Usando CVD, somos capazes de produzir GR em larga escala, além de controlar o empilhamento e o número de camadas do material. O CVD foi estabelecido para a produção de microfibras de carbono, utilizando a decomposição térmica de hidrocarbonetos e catalisadores metálicos. Em 2008, Jhonnan Coraux sintetizou o GR em um substrato de irídio, também utilizando um hidrocarboneto (etileno) e o método CVD a baixa pressão [71], mostrando a versatilidade da técnica e como diferentes substratos podem ser explorados para obtenção de filmes bidimensionais.

No caso do grafeno, ocorre a dissociação dos precursores de carbono, e o material de interesse então começa a formar ligações entre si e o filme é formado no substrato [72]. Para os TMDs, o processo é similar, havendo formação de compostos intermediários em diferentes fases sobre o substrato [66].

Para o crescimento de GR os precursores mais comuns são gasosos, tais como o metano, o acetileno e o etileno. Neste trabalho, utilizamos o metano, que apresenta uma alta barreira de ativação para a quebra de ligações C-H, tornando necessário aumentar a temperatura de síntese [20]. A utilização de um substrato catalisador, frequentemente metálico (cobre, níquel, etc.), diminui a temperatura para que ocorra o crescimento dos materiais de carbono [20]. O processo de remoção do hidrogênio do CH<sub>4</sub> acontece para diferentes valores de energia quando se utilizam diferentes substratos. Por exemplo, a energia de dissociação CH<sub>3</sub>-H, é de 4.85 eV, sendo ainda menor na superfície do substrato metálico [20]. Essa energia de dissociação é uma característica importante que leva ao fato de o metano ser o precursor mais utilizado para a síntese de materiais de carbono.

O interesse no GR levou a uma reavaliação dos métodos para o crescimento controlado de grafite, utilizando metais de transição como catalisadores. Graças à solubilidade do carbono no metal e às condições de crescimento que cada metal proporciona, é possível controlar a morfologia e o número de camadas dos filmes de grafeno, além de alcançar um crescimento de filme contínuo de alguns centímetros em alguns minutos [73]. Um exemplo de metal de transição utilizado para o crescimento do grafeno é o Ni, que possui solubilidade de carbono relativamente alta, podendo assim extrair carbono para formar grafeno com mais de uma camada em sua superfície durante o resfriamento. A maior limitação do uso do Ni é o fato de que a segregação do carbono ocorre rapidamente no Ni, gerando assim multicamadas e não homogeneidade do material [73].

Ao contrário do Ni, o Cu apresenta resultados excepcionais em termos de homogeneidade e alta qualidade de monocamadas de grafeno sobre uma grande área de crescimento. Graças à baixa solubilidade do carbono no Cu, o crescimento do GR ocorre de maneira direta. Além disso, as ligações entre o grafeno e o Cu ocorrem através do orbital hibridizado  $\pi$  do grafeno e o estado livre do Cu, formando a menor ligação entre o GR e os metais de transição. Para isso, a síntese deve ser realizada em uma temperatura elevada e devem ser utilizados precursores hidrocarbonetos, pois o Cu apresenta uma alta solubilidade com o hidrogênio facilitando assim a formação de compostos intermediários na superfície do substrato [72].

O problema do crescimento de Gr em substratos metálicos é a necessidade de posterior transferência desses filmes para outros substratos, como  $\text{SiO}_2$ , vidros etc., para caracterizações e aplicações diversas. O processo de transferência cria mais uma etapa que pode contaminar o GR e mesmo criar defeitos em sua rede cristalina. Uma opção é crescer o GR diretamente sobre o substrato dielétrico ( $\text{Si}/\text{SiO}_2$ ), que é a opção utilizada neste trabalho. Quando crescemos o GR sobre um substrato de  $\text{SiO}_2$ , a presença de  $\text{O}_2$  no substrato pode contribuir ao promover as ligações C-C, capturando ligações do tipo  $\text{CH}_x$  geradas pela concentração de radicais H, provenientes da utilização do  $\text{H}_2$  como gás auxiliar, reativos gerados pelo processo CVD que facilitam a dissociação do  $\text{CH}_4$ , e partindo deles formar a estrutura grafítica  $\text{sp}^2$  [74], [75]. Dessa forma a fim de obter grafeno sem a presença de catalisador metálico, com alta qualidade e controle sobre o número de camadas em substratos de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , é necessário estudar sistematicamente a otimização do processo de crescimento do grafeno.

## CVD TMDs

Os TMDs são sintetizados em sua maioria utilizando precursores sólidos. Este trabalho aborda a síntese de MoS<sub>2</sub> utilizando como precursor óxido metálico (uma mistura de MoO<sub>3</sub> e um sal catalisador), e o enxofre (S) como calcogênio. Para os TMDs, ocorre uma redução do óxido de metal de transição formando compostos intermediários que se ligam com o enxofre presente na atmosfera com temperatura controlada formando o material de interesse. Os compostos intermediários formados durante o processo de crescimento podem variar a depender do sal catalisador utilizado na mistura [76].

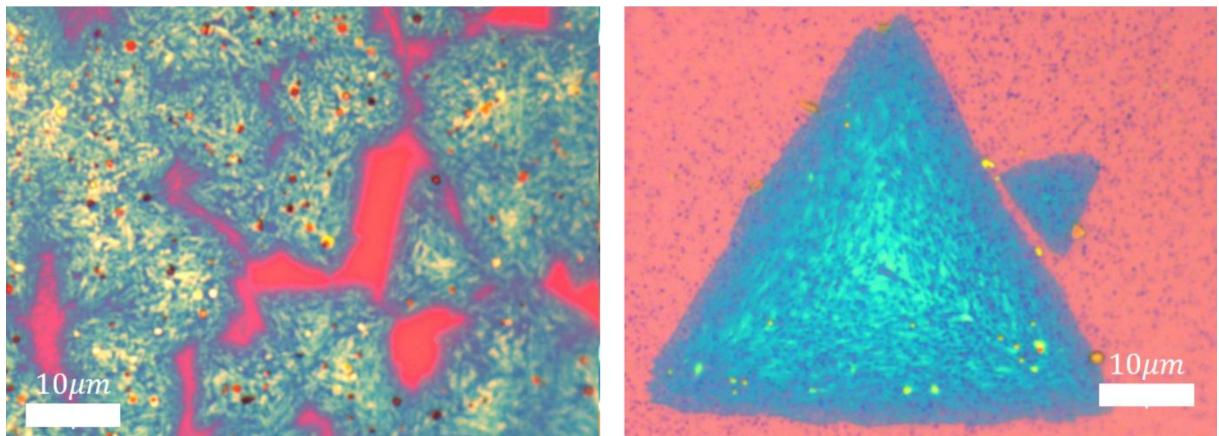
A montagem do sistema CVD pode ser adaptada aos tipos de precursores utilizados durante a síntese. Os precursores sólidos e líquidos podem, ou não, utilizar um sistema composto por duas fontes de calor separadas [69, 76]. No caso dos precursores gasosos, diversos cuidados são exigidos em relação à segurança no ambiente de trabalho, como, por exemplo, o fato de serem gases asfixiantes. Apesar disso, são amplamente utilizados atualmente, pois ocupam menos espaço para armazenamento.

Na maioria das sínteses por CVD, o uso de catalisadores é útil para aumentar a cobertura do substrato e diminuir o tempo de síntese. Por exemplo, estudos que se concentram na melhoria das interações entre o vapor de precursores, o gás transportador e o substrato desempenham um papel crítico no processo de CVD e demonstraram que o uso de aditivos salinos é um método altamente eficaz e universal para obter filmes de TMDs 2D em grande escala e uniformes. A reação entre o halogênio presente no sal e o metal de transição forma compostos intermediários de metal com alta volatilidade e ponto de fusão baixo (<300 °C) fazendo com que a transferência para a fase sólida ocorra na superfície do substrato formando um novo composto intermediário que, ao se desassociar, forma o TMD de interesse. Esse processo é chamado modo vapor-sólido-sólido (VSS) [76]. Em uma outra abordagem, os metais alcalinos presentes no sal se alojam na superfície do substrato de crescimento e reagem com o precursor para formar compostos intermediários não voláteis e com pontos de fusão mais elevados (>600 °C), formando ligas no estado líquido. Os TMDs crescem a partir deste líquido fundido, saturado de calcogênio, sem

transferência em fase de vapor, o que é chamado de modo vapor-líquido-sólido (VLS) [78].

O modo VLS é muito mais rápido do que o modo VSS. Isso ocorre porque núcleos precisam ser formados com a ajuda de intermediários voláteis gasosos no modo VSS. Por outro lado, os sais fundidos atuam como centros de nucleação já existentes na superfície do substrato no modo VLS [79]. Diferentemente do GR, os TMDs apresentam uma maior dependência dos parâmetros presentes no crescimento, onde para diferentes concentrações de metal de transição, diferentes temperaturas e também diferentes sais catalisadores, são formados materiais com morfologias diversas [80]. Nosso trabalho se limitou à utilização do KBr e também do NaCl como sais catalisadores para crescimento de MoS<sub>2</sub>. Triângulos e filmes de MoS<sub>2</sub> foram crescidos tanto no substrato de Si/SiO<sub>2</sub> como também num filme de carbono sp<sup>2</sup> crescido diretamente sobre Si/SiO<sub>2</sub>, como mostrado na Figura 12. Observa-se que, para esses diferentes sais temos diferentes deposições. Quando crescemos utilizando o NaCl uma grande parte do nosso substrato é coberta por filmes de MoS<sub>2</sub> com uma quantidade variada de camadas como mostrado em a), já o crescimento usando KBr (b) apresenta um maior controle sobre o número de camadas crescidas no substrato e também sobre a morfologia dos cristais sintetizados.

Figura 12: Exemplos de crescimentos de HS de Carbono/MoS<sub>2</sub> crescidas com a) NaCl e b) KBr.



Fonte: Próprio autor.

## 6 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS DE CARBONO E TMDs

### 6.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica altamente eficaz para estudar materiais, especialmente nanomateriais, devido à sua capacidade de fornecer informações detalhadas sobre a sua estrutura e propriedades vibracionais. Essa técnica baseia-se na interação da radiação eletromagnética com a matéria [80, 81].

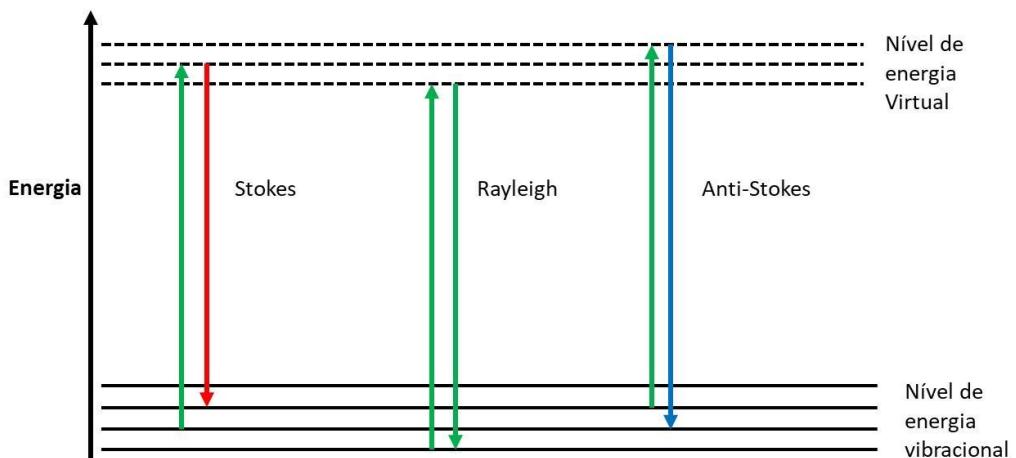
Quando a radiação eletromagnética atinge a superfície de um material, parte dela é refletida e parte é absorvida. O espalhamento Raman ocorre quando a luz emitida é espalhada, resultando em frequências diferentes da radiação incidente. Esse fenômeno fornece informações valiosas sobre as características moleculares e estruturais do material em análise [82].

Além de revelar informações sobre a estrutura do material, a espectroscopia Raman também pode fornecer informações sobre a estrutura eletrônica quando realizada de forma ressonante. Isso ocorre quando a absorção da luz incidente acontece entre níveis eletrônicos reais[81].

A espectroscopia Raman tem suas raízes teóricas no fenômeno de espalhamento de luz com mudança na frequência, previsto por Adolf Smekal em 1923. No entanto, foi somente em 1928 que C. V. Raman e K. S. Krishnan conseguiram observar e comprovar experimentalmente esse processo, usando um conjunto de

equipamentos composto por uma câmera, lentes e filtros ópticos [83]. Na espectroscopia Raman, utiliza-se uma fonte monocromática de radiação, geralmente um laser, comumente na faixa visível do espectro eletromagnético. É interessante pontuar que o primeiro cientista a realizar espectroscopia Raman com uso de laser foi o brasileiro Sérgio Porto, diminuindo o tempo de aquisição de dados de dias para minutos [84].

Figura 13: Diagrama de níveis de energia do espalhamento Raman mostrando os espalhamentos Stokes – onde a luz espalhada possui menor energia que a incidente e há a formação de um fônon – Rayleigh – espalhamento elástico da luz – e Anti-Stokes, onde a luz espalhada possui maior energia que a incidente e há a aniquilação de um fônon na rede.



Fonte: Próprio autor.

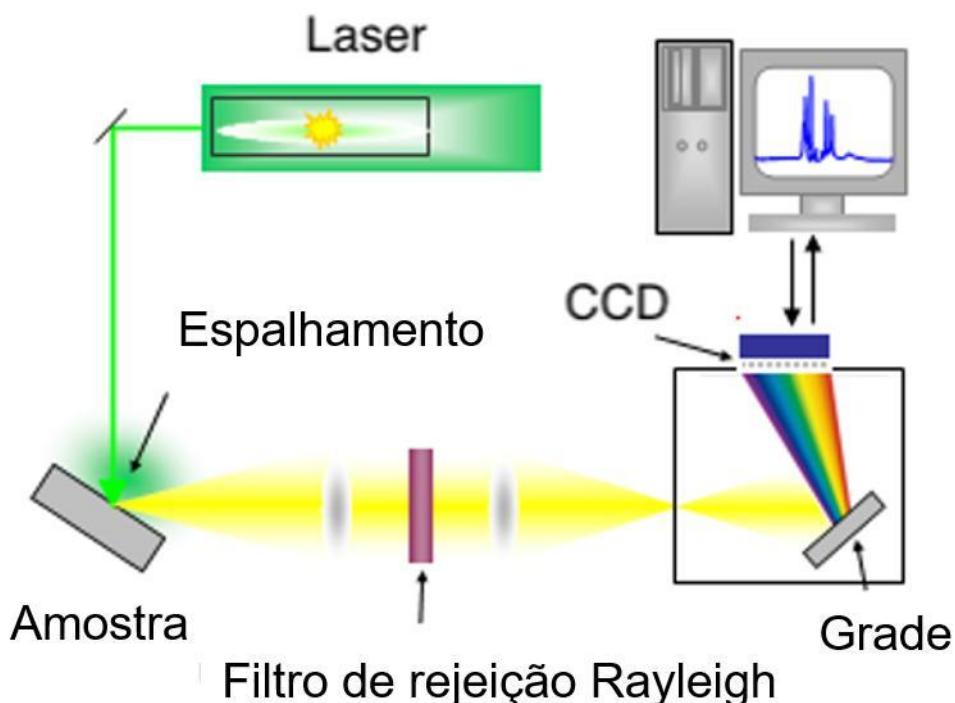
A radiação incidente interage com os elétrons mais externos das substâncias, podendo ocorrer transferência de energia nesse processo. A maioria dos fôtons espalhados tem a mesma energia que os incidentes (espalhamento elástico), chamado de espalhamento Rayleigh. Porém, uma pequena quantidade de fôtons espalhados tem a energia diferente dos raios incidentes (espalhamento inelástico). No caso do espalhamento inelástico da luz, também conhecido como espalhamento Raman, a substância em estudo pode ser excitada para um estado vibracional quando a radiação é espalhada, ou ela já pode estar neste estado, resultando em uma radiação espalhada com energia diferente [82].

Existem dois tipos principais de espalhamento Raman: espalhamento Stokes e espalhamento anti-Stokes. No espalhamento Stokes, a radiação espalhada tem frequência menor que a radiação incidente, indicando que o material absorve energia do campo eletromagnético. Por outro lado, no espalhamento anti-Stokes, a radiação espalhada tem frequência maior que a radiação incidente, o que implica que o material cede energia para o campo de radiação [85]. A Figura 13 mostra um diagrama de

níveis de energia exemplificando cada um dos processos de espalhamento de luz (Rayleigh e Raman). O espectro Raman fornece informações diretas sobre as energias dos modos normais de oscilação de um material, os quais dependem das interações entre os átomos constituintes. Portanto, o espectro vibracional de um determinado material sofrerá modificações significativas na presença de alterações em sua composição e estrutura [85].

Para realizar medidas de espectroscopia Raman, são necessários três componentes básicos: uma fonte de luz excitadora, um sistema dispersivo capaz de decompor a radiação espalhada pela amostra e um fotodetector, como mostrado no esquema da Figura 14.

Figura 14: Esquema do funcionamento de um espectrômetro Raman, onde temos o laser fazendo o papel de luz excitadora, incidido na amostra e espalhado até um sistema dispersivo capaz de decompor a radiação espalhada.



Fonte: Adaptado de [86].

Esses elementos em conjunto permitem a obtenção e análise dos espectros Raman, fornecendo informações valiosas sobre as características vibracionais e estruturais dos materiais estudados [85].

A espectroscopia Raman desempenha um papel crucial na caracterização de materiais em uma ampla gama de áreas de pesquisa e aplicações práticas, fornecendo informações detalhadas sobre a estrutura molecular, composição química e propriedades físicas dos materiais investigados [81].

## 6.2. TEORIA CLÁSSICA DO ESPALHAMENTO RAMAN

Os átomos estão em constante movimento. Essas vibrações atômicas são quantizadas em unidades chamadas fônon. Esses fônon podem induzir flutuações na susceptibilidade do material, agindo como uma modulação dessa susceptibilidade e resultando no espalhamento inelástico da luz, conhecido como efeito Raman. O espalhamento inelástico ocorre quando a energia dos fônon é transferida para os fôtons incidentes, alterando sua frequência e energia.

A polarização elétrica  $\vec{P}(r, t)$  de um material é diretamente proporcional ao campo elétrico da radiação incidente e pode ser expressa como:

$$\vec{P}(r, t) = \epsilon_0 \chi \vec{E}(r, t) , \quad (4)$$

onde  $\chi$  é a susceptibilidade elétrica do material, um tensor de segunda ordem que descreve seu comportamento em resposta a um campo elétrico aplicado, e  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo. Dentro da aproximação adiabática, a susceptibilidade  $\chi$  pode ser considerada como independente das coordenadas eletrônicas, sendo uma função apenas das coordenadas generalizadas  $Q_k$  correspondentes a um determinado modo de vibração  $k$  [87].

Podemos escrever  $\vec{Q}_k(\vec{r}, t)$  e o campo elétrico  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  como ondas planas:

$$\vec{Q}_k(\vec{r}, t) = Q_{0k} \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_q t) \quad (5)$$

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) . \quad (6)$$

Nessas equações,  $\vec{Q}_{0k}$  e  $\vec{E}_0$  são as amplitudes de onda da coordenada generalizada e do campo elétrico, respectivamente.  $\vec{q}$  e  $\vec{k}_i$  são os vetores de onda do modo de vibração e da radiação incidente, e  $\omega_q$  e  $\omega_i$  são as respectivas frequências [87].

Partindo do fato de que podemos expandir a susceptibilidade elétrica do material como uma série de Taylor em  $Q_k$  e considerando até o segundo termo da expressão – já que tratamos de deslocamentos atômicos pequenos em comparação com o parâmetro de rede do material – , podemos escrever até o segundo termo da  $i$ -ésima componente do vetor polarização elétrica:

$$P_i = \varepsilon_0 \chi_{ij}^0 E_j \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_i t) + \varepsilon_0 \sum_k \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 E_j \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_i t) Q_{0k} \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_q t) + \dots, \quad (7)$$

onde  $\chi_{ij}$  é chamado tensor da susceptibilidade elétrica e é dado por:

$$\chi_{ij} = \chi_{ij}^0 + \sum_k \chi_{ij}^k Q_k + \frac{1}{2} \sum_k \sum_{k'} \chi_{ij}^{kk'} Q_k Q_{k'} + \dots \quad (8)$$

Utilizando a relação trigonométrica  $2 \cos(a)\cos(b) = \cos(a+b) + \cos(a-b)$ , podemos reescrever o segundo termo da equação para  $P_i$  obtendo

$$P_i = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \sum_k \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 E_j Q_{0k} \cos((\vec{k} \pm \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i \pm \omega_q)t). \quad (9)$$

A oscilação temporal do vetor polarizado  $\vec{P}(\vec{r}, t, Q_k)$  resulta na reemissão de luz pelo material, gerando radiação espalhada. Essa radiação espalhada possui três tipos de espalhamento: Rayleigh, Stokes e anti-Stokes. A componente Stokes corresponde à onda cuja frequência é  $\omega_S = (\omega_i + \omega_q)$  e vetor de onda  $\vec{k}_S = (\vec{k}_i - \vec{q})$ , enquanto a componente anti-Stokes possui frequência  $\omega_{AS} = (\omega_i - \omega_q)$  e vetor de onda

$$\vec{k}_S = (\vec{k}_i + \vec{q}) [87].$$

O termo de segunda ordem da expansão dá origem a uma polarização induzida dando origem ao espalhamento Raman de segunda ordem, no qual dois fônons participam do processo de espalhamento [87].

Quando um átomo se desloca de sua posição de equilíbrio na estrutura cristalina devido à agitação térmica, ele perturba as forças que mantêm a rede estável. Seus átomos vizinhos são afetados por essas mudanças nas forças interatômicas, criando uma força restauradora que tenta devolver o átomo à sua posição original. Esse deslocamento gera ondas de vibração no material, que se propagam através da rede cristalina.

Esses modos de oscilação podem ser de diferentes tipos. Modos ópticos ocorrem quando os átomos se movem em direções opostas dentro da célula unitária, enquanto modos acústicos ocorrem quando os átomos se movem na mesma direção.

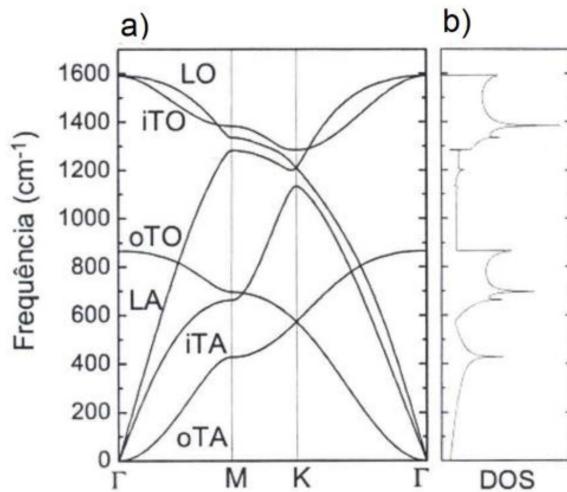
Além disso, esses modos podem se propagar de forma transversal (perpendicular à direção de propagação) ou longitudinal (paralela à direção de propagação) [88].

Devido à assimetria na disposição dos átomos em diferentes direções espaciais, as propriedades dessas oscilações variam. Essas características dos modos de oscilação são cruciais para diversas propriedades físicas do material, incluindo sua condutividade térmica, capacidade calorífica e comportamento óptico.

### 6.3. DISPERSÃO DE FÔNONS NO GRAFENO

A célula unitária de um grafeno monocamada possui dois átomos de carbono, A e B, onde cada um desses dois átomos possuem três graus de liberdade, que geram seis bandas de dispersão de fônons, das quais três são ramos acústicos (A) e as outras três são ramos ópticos (O). Um ramo acústico e um ramo óptico de fônons geram vibrações atômicas perpendiculares ao plano do grafeno e correspondem aos modos de fora do plano (*out of plane*). Os demais dois ramos acústicos e os dois ramos ópticos de fônons, formam as vibrações no plano (*in plane*). Considerando as direções das vibrações em relação à direção dos átomos de carbono mais próximos podemos classificar os modos de fônons como longitudinais (L) ou transversais (T) de acordo com as vibrações paralelas ou perpendiculares. Ao longo das direções de alta simetria  $\Gamma$  M e  $\Gamma$  K, as seis curvas de dispersão de fônons são atribuídas aos modos de fônons LO, iTO, oTO, iLA, iTA e oTA [89].

Figura 15: a) Diagrama de dispersão de fônon para o grafeno. Observa-se que, para o grafeno, somente os modos degenerados iTO e iLO (em  $1600\text{ cm}^{-1}$ ) são de primeira ordem (apenas um fônxon envolvido), correspondentes à banda G. O modo oTO perto de  $800\text{ cm}^{-1}$  não é ativo em Raman. b) Densidade de estados de fônon para o grafite.



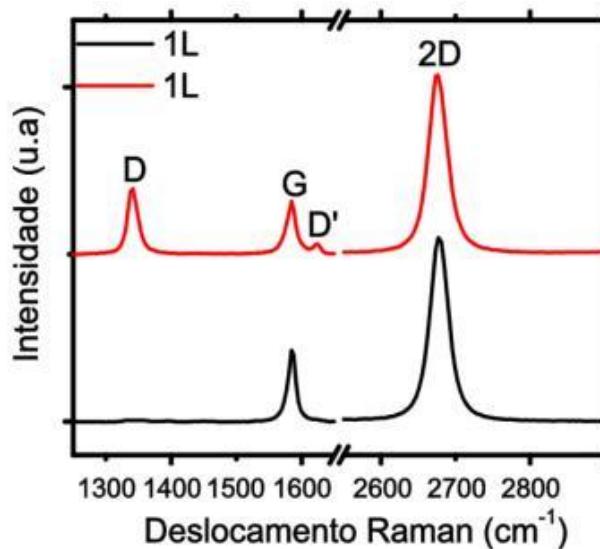
Fonte: Adaptado de [90].

Quando tratamos do espalhamento Raman de primeira ordem em cristais, apenas os fônonos próximos ao ponto  $\Gamma$  da zona de Brillouin podem participar do processo. Dessa forma os modos ópticos iTO e LO no plano correspondem às vibrações da sub-rede A em relação à sub-rede B no qual são degenerados no ponto  $\Gamma$  se tornando modos ativos no espectro Raman dando origem a banda G (perto de  $1600\text{ cm}^{-1}$ ), como mostrado na Figura 15, que descreve a dispersão dos fônonos para o grafeno juntamente com a densidade de estados de fônonos. Quando estamos fora do ponto  $\Gamma$ , temos que a degenerescência dos fônonos LO e iTO desaparece [89]. O modo oTO perto de  $800\text{ cm}^{-1}$  não é ativo em Raman [91].

Vetores de onda que são grandes em comparação com as dimensões da primeira zona de Brillouin participamativamente do espalhamento Raman de segunda ordem, onde temos que a intensidade de uma banda de segunda ordem por dois fônonos depende da densidade de estados de fônonos disponíveis [89].

#### 6.4. ESPECTRO RAMAN DO GRAFENO

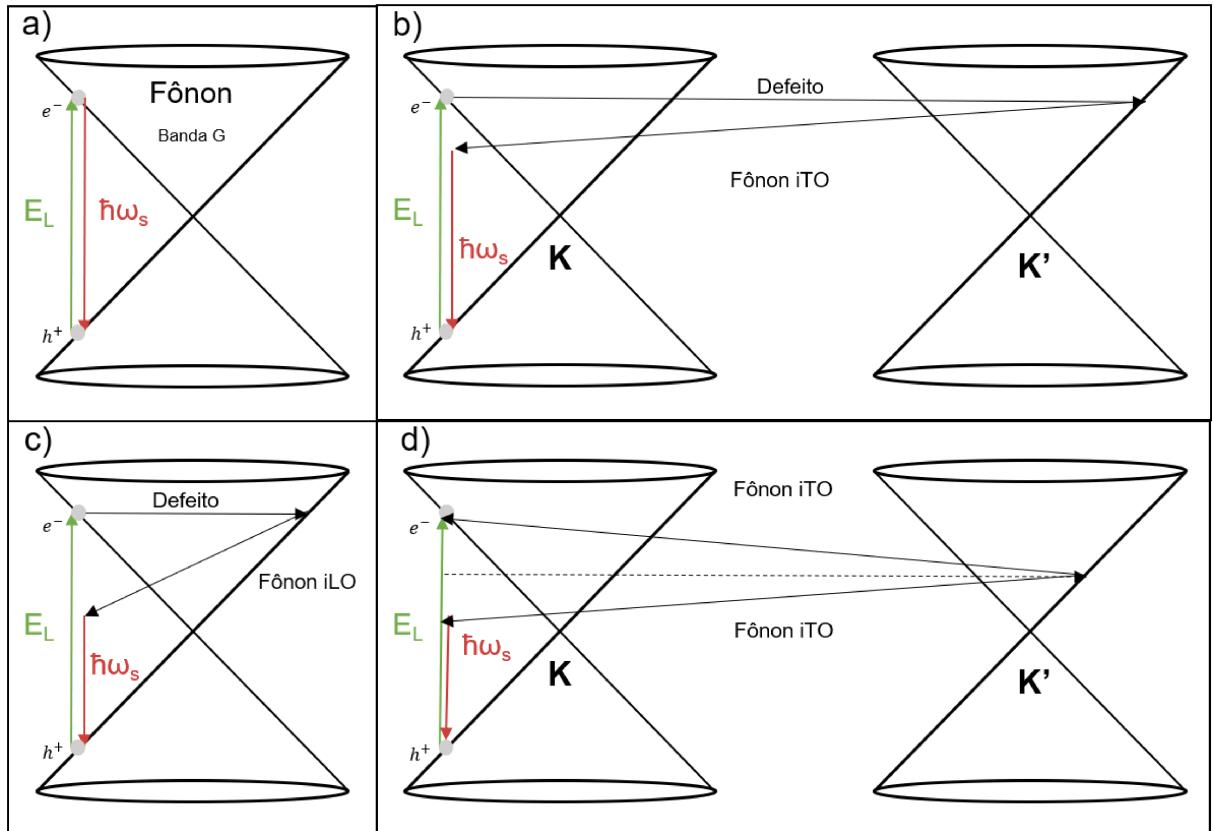
Figura 16: Espectro Raman do Grafeno monocamada. Em preto temos o espectro de uma amostra cristalina, onde vemos a presença das bandas G e 2D provenientes de processos de primeira e segunda ordem, respectivamente. Em vermelho, temos uma amostra sintetizada que apresenta também as bandas D e D' geradas por defeitos na estrutura cristalina do material.



Fonte: Adaptado de [89].

A figura 16 mostra o espectro Raman do grafeno com ênfase nos picos característicos na região entre  $1000$  e  $2800\text{ cm}^{-1}$ . Nesta região, encontram-se as bandas D, G e 2D, onde a banda G aparece em  $1582\text{ cm}^{-1}$  e é caracterizada por um modo de primeira ordem com simetria  $E_{2g}$ . As bandas 2D ( $2700\text{ cm}^{-1}$ ) e D ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ) surgem devido a processos Raman de dupla ressonância onde a banda D é induzida por desordem e aparece na metade da frequência da banda 2D. Vemos também a presença da banda D' ( $1630\text{ cm}^{-1}$ ) que junto da banda D possuem um defeito e um fônon presentes em seu processo.

Figura 17: Processos Raman para cada uma das bandas no espectro Raman do grafeno. a) Processo de primeira ordem da banda G. b) Processo de segunda ordem entre um defeito e um fônon, que dá origem a banda D em um processo *intervalley*. (c) Processo de segunda ordem *intravalley* entre um fônon e um defeito, que dá origem a banda D'. d) Processo *intervalley* com dois fônon, dando origem a banda 2D.



Fonte: Próprio autor.

A banda G é a única banda do grafeno proveniente de um processo de espalhamento Raman de primeira ordem envolvendo apenas um fônon, como mostrado na Figura 17 a). Temos que quando incidimos o fóton ele excita o elétron do material levando-o do seu estado fundamental a um estado intermediário, gerando assim um par elétron-buraco. Em seguida vemos que o elétron é espalhado pelo fônon criado, levando o sistema para um novo estado intermediário [92]. Finalmente o par elétron-buraco se recombina e o elétron emite um fóton de energia, retornando ao seu estado inicial.

Por outro lado, as bandas 2D, D e D' são provenientes de processos de espalhamento Raman de segunda ordem, envolvendo respectivamente dois fônon (iTO), ou um fônon (iTO) e um defeito [93]. O processo Raman referente a essas

bandas acontece próximo ao ponto K, onde um elétron absorve um fóton e é espalhado inelasticamente por um fônon. Apesar da banda 2D se tratar do dobro da frequência apresentada pela banda D, temos que ela é permitida no espectro Raman mesmo que não haja nenhum tipo de defeito ou desordem no material, isso acontece por que no processo de espalhamento da banda 2D existe a participação de dois fônon, podendo acontecer de três formas: dois fônon são criados, dois fônon são destruídos ou um fônon é criado e o outro é destruído [94].

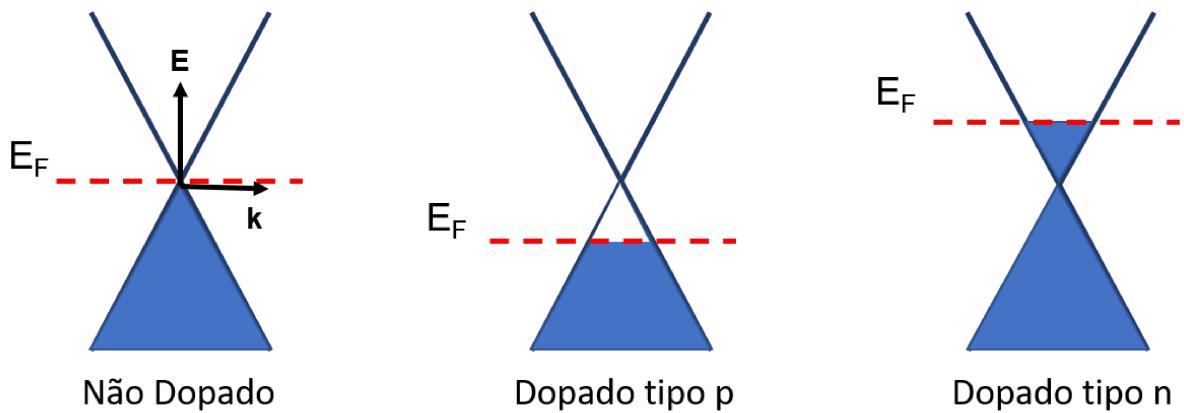
Para as bandas D e D', o elétron é espalhado e volta para o estado inicial por um defeito, sem que haja perda ou ganho de energia (espalhamento elástico) [92]. Essas bandas são usadas para quantificar a quantidade de defeitos nas amostras de carbono [95]. As Figuras 12 b) e c) mostram a diferença entre os processos das bandas D e D': a banda D está associada a um processo *intervalley*, pois conecta pontos em torno dos pontos não equivalentes K e K' da primeira zona de Brillouin; já a banda D' está associada a um processo *intravalley*, e liga dois pontos de um mesmo círculo em torno de K ou K' [94].

Diferentemente da banda G, as bandas geradas pelo espalhamento Raman de segunda ordem apresentam um comportamento dispersivo, ou seja, a posição dos picos varia com a energia de excitação. À medida que aumentamos a energia do laser vemos um aumento das suas frequências próximas ao ponto K ou K' da primeira zona de Brillouin. A origem desse comportamento dispersivo é devido ao processo de espalhamento Raman de dupla ressonância [95].

## 6.5. EFEITO DA DOPAGEM DE CARGAS NO ESPECTRO RAMAN DO GRAFENO

Grafeno é um material mais sensível às mudanças de concentração de carga do que outros semicondutores, pois as bandas de valência e de condução do grafeno se tocam o nível de Fermi, fazendo com que a dispersão eletrônica do grafeno seja linear [96]. A Figura 18 mostra uma representação dos níveis de energia do grafeno perto do ponto K em três configurações de dopagem. Em a) temos o material sem nenhuma dopagem e os níveis eletrônicos ocupados – mostrado em azul – se restringem à banda de valência (considerando T=0). Em b) e c), observa-se grafeno dopado com buracos e elétrons respectivamente, com a variação do nível de Fermi da banda de valência para a banda de condução.

Figura 18: Representação do nível de Fermi do grafeno, em a) temos o material não dopado, em b) dopado tipo p e em c) dopado tipo n.

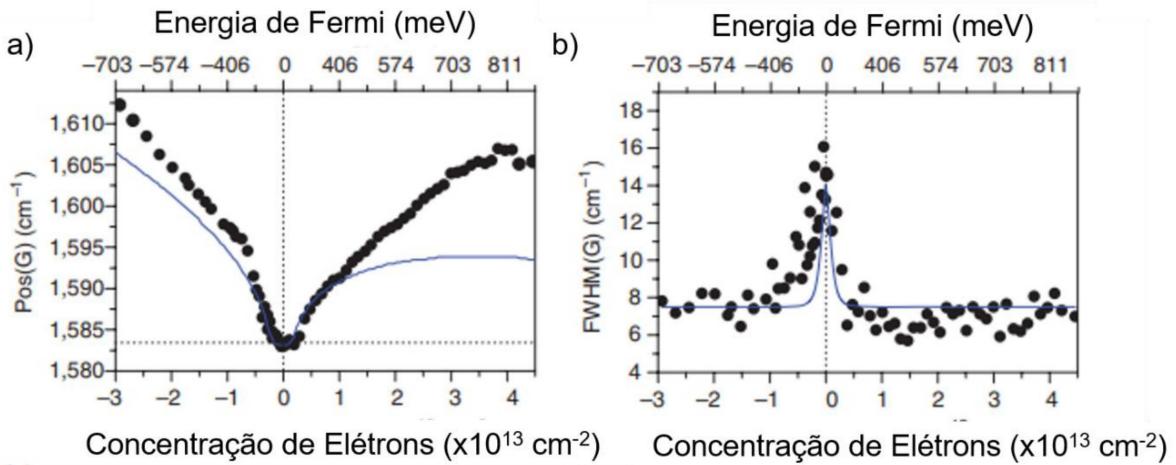


Fonte: Próprio autor.

A banda D do grafeno necessita de um defeito para que seja ativa no espectro Raman e com isso não apresenta mudanças significativas quando tratamos de dopagem [97]. Já as bandas G e 2D são fortemente influenciadas pela concentração de cargas. A banda G possui mudanças tanto na frequência quanto na largura a meia altura da banda, geradas pelo acoplamento elétron-fônon e também pela anomalia de Kohn [98]. Essa anomalia ocorre devido a uma interação elétron-fônon (e-f), e a dispersão de fônons possui um amortecimento das energias dos fônons que conectam dois pontos na superfície de Fermi, ou seja, fônons dos pontos  $\Gamma$  e  $K$  do grafeno. Temos que, quando o material está dopado tipo  $p$  ou  $n$ , a superfície de Fermi se desloca e a anomalia de Kohn é menos intensa. Assim, a banda G se desloca para maiores frequências para dopagens tipo  $p$  ou  $n$ , como mostrado na Figura 19 a). Nesta Figura, tem-se a posição da banda G em função da dopagem eletrostática do grafeno. Observa-se também, pela Figura 19 b), que a largura da banda G diminui com dopagem [99]. Isso ocorre porque, à medida que a energia de Fermi se desloca para cima ou para baixo, há uma redução dos estados eletrônicos possíveis para transições eletrônicas, confinando o processo Raman que dá origem à banda G para regiões muito próximas do ponto  $\Gamma$  [98]. Enquanto a banda G se desloca para maiores frequências tanto para dopagem  $p$  quanto para dopagem tipo  $n$ , isso não acontece com a banda 2D. Como a interação elétron-fônon nessa banda diferente, a anomalia

de Kohn é mais fraca e observa-se um deslocamento para maiores (menores) frequências quando a dopagem é tipo  $p$  ( $n$ ) [98].

Figura 19: Comportamento da posição e largura a meia altura da banda G do grafeno relacionado com a energia do nível de Fermi para dopagens eletrostáticas do tipo  $p$  e  $n$ .



Fonte: Adaptado de [99].

## 6.6. EFEITO DA DESORDEM NO ESPECTRO RAMAN DO GRAFENO

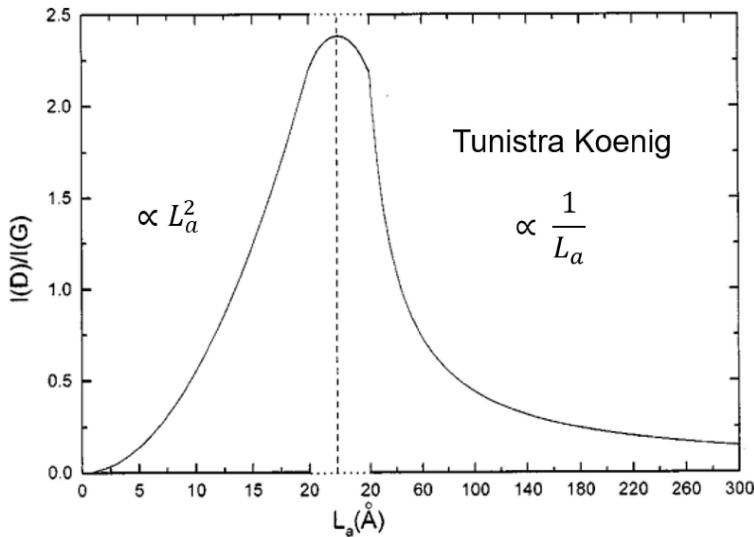
O estudo da evolução da desordem do material é crucial para obter informações sobre suas propriedades fundamentais e também para futuras aplicações. No caso de filmes bidimensionais, discutimos que fronteiras de grãos (e mesmo defeitos pontuais) podem influenciar, por exemplo, na mobilidade eletrônica de GR e TMDs [95, 97, 99, 100]. Sabemos, do trabalho de Tuinstra-Koenig [102], que a relação entre as intensidades das bandas G e D do grafeno pode ser utilizada para quantificar o tamanho de cristalitos em um material de carbono. Esta relação é tal que:

$$\frac{I(D)}{I(G)} = C(\lambda) / L_a, \quad (10)$$

onde  $I(D)$  e  $I(G)$  são as intensidades das bandas D e G, respectivamente,  $C$  é uma constante que depende do comprimento de onda e  $L_a$  é o tamanho do domínio cristalino no material de carbono  $sp^2$ . Esta relação de intensidades, embora tenha sido desenvolvida para medir o tamanho de aglomerados cristalinos, foi revisitada em um modelo de defeitos pontuais para estudar a densidade de defeitos no material [103].

Ferrari et al. mostraram que a intensidade relativa da banda D aumenta com a quantidade de defeitos, até um certo limite em que ela começa a diminuir, como mostrado na Figura 20. Isso acontece porque banda D representa o modo de respiração do hexágono. À medida que aumentamos o número de desordem, os hexágonos diminuem em número, tornam-se menores e mais distorcidos, até se abrirem. Como o pico G está apenas relacionado a ligação  $sp^2$  entre carbonos, a intensidade da banda (D) agora diminuirá em relação à intensidade da banda (G) e a relação Tunistra-Koenig não será mais mantida.

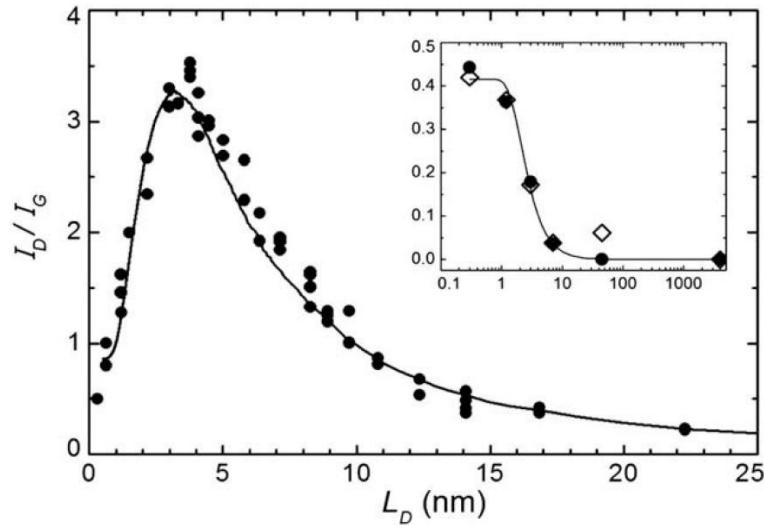
Figura 20: Variação da ID/IG com relação a distância entre defeitos  $L_a$  indicando onde a relação de Tunistra-Koenig deixa de valer.



Fonte: Adaptado de [96].

Além de desordem formada pelo tamanho do cristalito, a razão entre as intensidades das bandas G e D também foi utilizada para estudar defeitos pontuais [103, 104]. O modelo de defeitos pontuais é explicado a partir da Figura 22 a). Tem-se uma região, em vermelho, com raio  $r_s$ , que é a região defeituosa. Para uma determinada região  $r_a$  cristalina, o elétron é capaz de perceber a presença do defeito. Ao aumentarmos a densidade de defeitos, as regiões  $r_a$  começam a se sobrepor, como mostrado nas Figuras 22 b) a d) e eventualmente saturam, fazendo com que a intensidade da banda D atinja um máximo quando a distância entre defeitos atinge 3 nm, como mostrado na Figura 21.

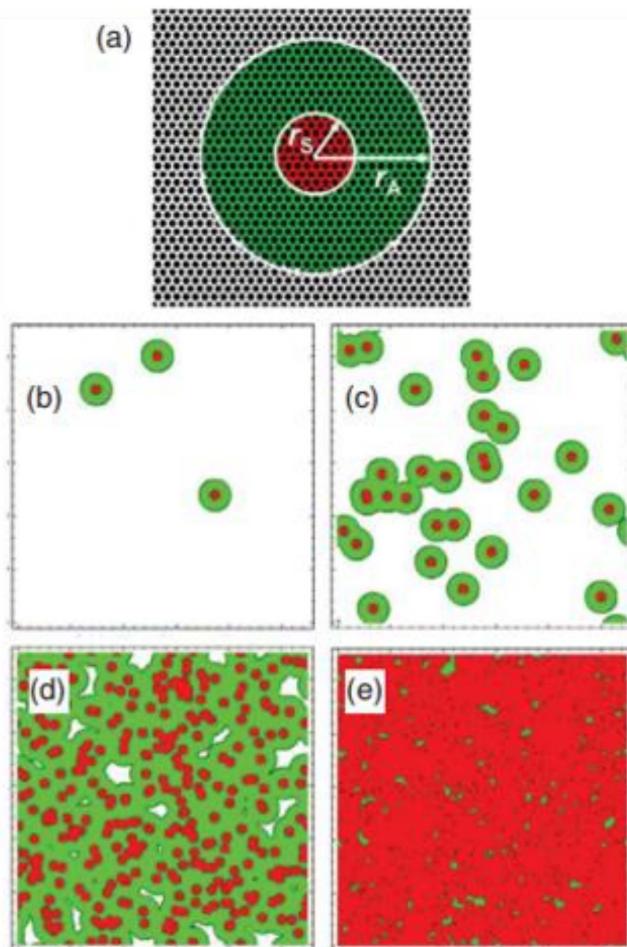
Figura 21: Gráfico que relaciona a razão entre as intensidades das bandas D e G com a distância entre defeitos pontuais em uma amostra de grafeno



Fonte: Adaptado de [103].

No entanto, ao continuar aumentando a densidade de defeitos além desse ponto de saturação (Figura 22 e)), a intensidade da banda D começa a diminuir. Isso acontece porque o filme de grafeno passa a ser dominado por áreas estruturalmente desordenadas (em vermelho), onde a ordenação cristalina é severamente comprometida. Esse comportamento é consistente com os resultados observados por Ferrari et al. [105], onde um aumento excessivo de defeitos resulta em uma diminuição na intensidade da banda D devido à predominância de desordem estrutural no material.

Figura 22: a) Ilustração de um defeito pontual obtido a partir do impacto de um íon Ar<sup>+</sup> na folha de grafeno. O modelo considera duas áreas distintas: a região A ativada (verde) e a região S estruturalmente desordenada (vermelha). Os respectivos raios  $r_A$  e  $r_S$  são medidos a partir do ponto de impacto do íon. b)–e) Simulação das mudanças estruturais na camada de grafeno para diferentes concentrações de defeitos: b)  $10^{11}$  Ar<sup>+</sup> cm<sup>-2</sup>; c)  $10^{12}$  Ar<sup>+</sup> cm<sup>-2</sup>; d)  $10^{13}$  Ar<sup>+</sup> cm<sup>-2</sup>; e)  $10^{14}$  Ar<sup>+</sup> cm<sup>-2</sup>.



Fonte: Retirada de [103].

### 6.7. ESPECTRO RAMAN DOS TMDS

Neste capítulo iremos fazer uma breve explicação sobre a utilização da técnica de espectroscopia Raman para a caracterização dos dicalcogenetos de metais de transição com simetria 2H.

São 12 as operações de simetrias presentes nos TMDs com simetria 2H como mostrado na Figura 5 do Capítulo 2, usando monocamada e bicamada como exemplo. Podemos decompor os fônons no ponto  $\Gamma$  usando a representação irreduzível do grupo de ponto D<sub>3h</sub> como sendo

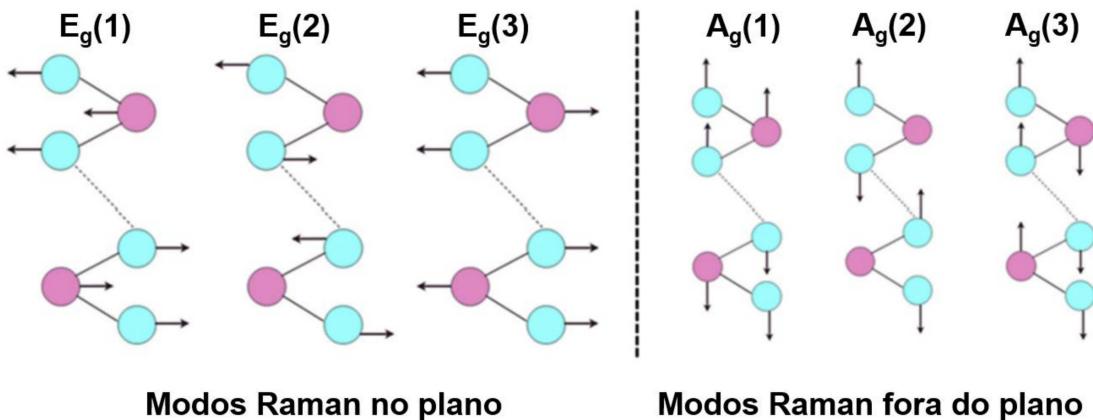
$$\Gamma_{impar} = \left(\frac{3N-1}{2}\right)(A'_1 + E'') + \left(\frac{3N+1}{2}\right)(A''_2 + E'), \quad (11)$$

para número de camadas ímpares ( $N= 1, 3, 5\dots$ ) e

$$\Gamma_{par} = \left(\frac{3N}{2}\right)(A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u) \quad (12)$$

para número de camadas pares ( $N=2, 4, 6\dots$ ). Os modos Raman ativos na configuração de retroespalhamento são  $A_{1g}$  e  $E_g$  (para camadas pares) enquanto que para camadas ímpares temos os modos  $A'_1$  e  $E'$  [104]. Importante lembrar que esses são os mesmos modos, mostrados na Figura 23, que mudam sua nomenclatura a depender da simetria do cristal. Eles são denominados  $A_{1g}$  e  $E_{2g}$  no cristal tridimensional (infinitas camadas). Vale lembrar também que esses modos são os mesmos para qualquer TMD, havendo apenas variação da frequência devido a átomos com massas e ligações químicas distintas.

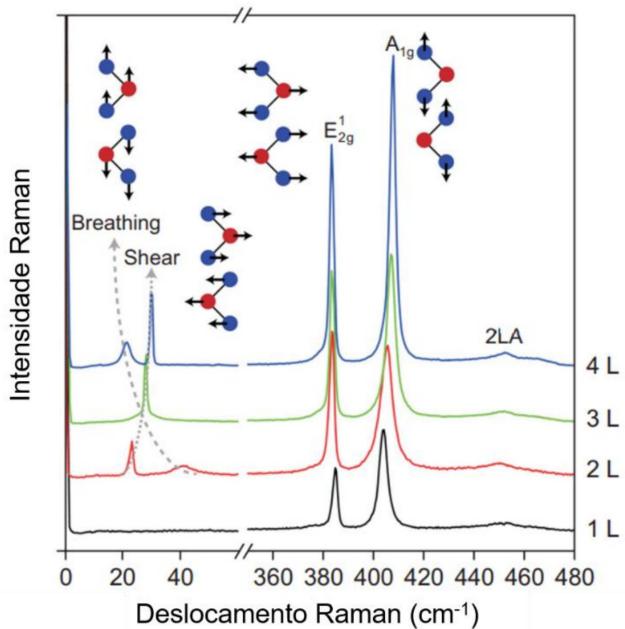
Figura 23: Representação dos modos Raman de vibração do MoS<sub>2</sub> mostrando as vibrações no plano e fora dele e os respectivos modos Raman.



Fonte: Adaptado de [41].

As interações entre camadas fazem com que haja variações das posições dos picos Raman quando se variam o número de camadas nos TMDs. A Figura 24 mostra o espectro Raman do MoS<sub>2</sub> dependendo do número de camadas (uma a quatro camadas). Observam-se os picos de primeira ordem mais intensos em 385 e 405 cm<sup>-1</sup>, aproximadamente. Esses picos variam de posição com o número de camadas: à medida que aumentamos o número de camadas do MoS<sub>2</sub> o pico  $A'_1$  se desloca para energias maiores e o pico  $E'$ , para energias menores [105].

Figura 24: Espectro Raman dos picos de primeira ordem de 1 a 4 camadas de MoS<sub>2</sub> utilizando o laser de excitação de 2,41 eV. Vemos a presença do pico  $E'$  em aproximadamente 385 cm<sup>-1</sup> e o pico  $A_{1g}'$  em aproximadamente 405 cm<sup>-1</sup>. Picos de segunda ordem (2LA) e de interação entre camadas (*shear* e *breathing*) também são visíveis, com menor intensidade.



Fonte: Adaptado de [106].

Outra forma de determinar o número de camadas presentes no MoS<sub>2</sub> é utilizando os modos de cisalhamento (*shear*) e respiração (*breathing*) entre camadas. Eles são modos de vibração entre camadas no plano e fora dele e são observados na maioria dos TMDs com poucas camadas, localizados em regiões abaixo de 100 cm<sup>-1</sup>. São modos sensíveis às alterações nos números de camadas dos materiais, mas são difíceis de serem observados experimentalmente porque muitos espectrômetros possuem um limite de detecção devido ao filtro *notch* ou passa-banda para cortar o sinal do *laser*, cortando também o sinal Raman abaixo de 100 cm<sup>-1</sup>. Os picos Raman de segunda ordem são formados por combinações de dois fônons presentes na fronteira da primeira zona de Brillouin. Na Figura 24, observa-se o modo 2LA, que na verdade é um conjunto de modos do ramo longitudinal óptico nos pontos K, M, além de contribuições de outros modos [107].

Quando a energia de excitação do laser corresponde a uma energia de transição óptica permitida, ocorre o espalhamento Raman ressonante. Com isso, temos que quando o elétron é levado para a camada de condução, forma-se um

buraco (vacância) na camada de valência do material. A atração entre o elétron excitado e o buraco forma uma quasi-partícula chamada de exciton, que possui carga neutra e é mantido devido a interação coulombiana [106]. Quando tratamos de poucas camadas, temos que o confinamento quântico gerado pela baixa dimensionalidade do TMD fortalece as interações coulombianas fazendo com que os excitons presentes no material possuam energias de ligações altas (0,5 eV) quando comparadas a semicondutores tridimensionais (0,05 eV no GaAs) [108], gerando diferentes comportamentos anômalos. Quando a energia de excitação corresponde ao estado do exciton A ou B de um TMD (excitons correspondentes a transição direta no ponto K) temos um aumento nas intensidades dos picos Raman de segunda ordem do material devido a ressonância com o estado de exciton [109]. Dessa forma, a espectroscopia Raman também é capaz de fornecer informações sobre estados eletrônicos de TMDs, percebendo mudanças como dopagem, defeitos etc. Um exemplo concreto é o fato que o MoS<sub>2</sub> encontrado na natureza apresenta uma dopagem intrínseca pela presença de diferentes átomos em sua estrutura, essa dopagem aparece no espectro Raman como um deslocamento proeminente do pico de primeira ordem A'1 que pode se deslocar para diferentes frequências dependendo do tipo de dopagem apresentada pelo material [110].

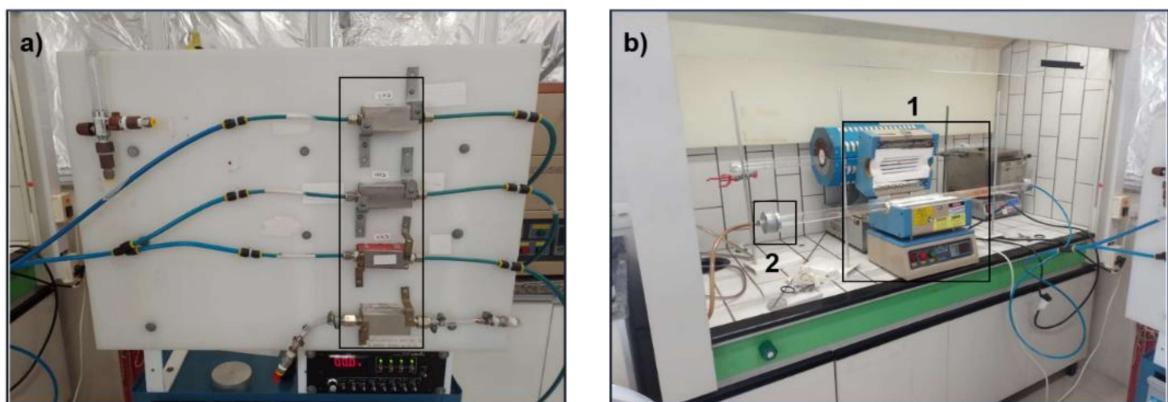
## 7 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

### 7.1. CRESCIMENTO DE FILMES DE CARBONO

Como abordado na introdução deste trabalho, o crescimento de GR mono e multicamadas é realizado usualmente sobre substratos metálicos, tais como o cobre. Neste trabalho, estudamos métodos de otimização de crescimento de filmes de carbono  $sp^2$  diretamente sobre um substrato de Si/SiO<sub>2</sub> para evitar o processo de transferência pós-síntese. Os substratos de SiO<sub>2</sub> foram limpos utilizando um processo padrão realizado em nosso laboratório: os substratos foram colocados em um banho de acetona dentro do ultrassom por 10 minutos. Depois disso, eles foram colocados em um banho de ultrassom no álcool isopropílico pelo mesmo período, seguido de secagem em fluxo de nitrogênio.

Foram realizadas diferentes sínteses para determinar o melhor fluxo de CH<sub>4</sub> para o crescimento sem catalisador, variando entre 10 sccm e 17 sccm. O fluxo de 15 sccm foi escolhido por possuir uma deposição mais homogênea e também apresentar um material mais cristalino, como discutido a seguir.

Figura 25: Esquema de montagem do sistema CVD. a) Painel de fluxímetros controlador de fluxo. Em b) capela contendo forno (1) juntamente com o tubo de quartzo que faz o papel do reator, onde são ligadas as mangueiras que conectam o ambiente de crescimento aos fluxímetros de gás (2).



Fonte: Próprio autor.

A Figura 25 mostra o esquema de montagem do sistema CVD. Em a) temos os fluxímetros, que são responsáveis por manter um fluxo controlado de gás durante todo o processo. Um deles é usado para controlar o CH<sub>4</sub> - gás precursor que é inserido na atmosfera somente no período de síntese. Outro controla o gás auxiliar H<sub>2</sub> durante todo o processo, desde o aquecimento até o resfriamento do forno. Finalmente, o terceiro controla o Ar, gás de arraste que, como o H<sub>2</sub>, é utilizado em todo o processo. A Figura 23 b) mostra o forno elétrico com 28 cm de largura (1), capaz de chegar a temperaturas próximas a 1300 °C. Nele colocamos o tubo de quartzo onde os substratos são colocados em posições específicas. (2) Representa as conexões utilizadas para que seja gerada uma atmosfera controlada dentro do reator.

Como o método CVD consiste na decomposição das moléculas de CH<sub>4</sub>, temos que, próximo ao centro do forno, existe uma maior quebra das ligações moleculares, mas uma menor deposição. Assim as maiores coberturas de substratos ocorrem em posições a partir do centro do forno, até próximo ao seu fim.

Após posicionar os substratos no forno, fechamos o tubo com as conexões ligadas aos fluxímetros por mangueiras. O processo da síntese ocorre em temperaturas superiores a 1000 °C. Considerando trabalhos realizados anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa. Observamos que, para temperaturas menores do que 1080 °C, o crescimento do material ocorre de maneira mais desordenada formando poucos sítios de nucleação que possuem muitas camadas do material, já para crescimentos acima de 1080 °C obtemos um material não homogêneo. Por conta disso a temperatura foi mantida constante neste valor. Já o fluxo de H<sub>2</sub> é responsável pela taxa de remoção e deposição do material no substrato. A presença de H<sub>2</sub> no ambiente de síntese permite a quebra das ligações do precursor, permitindo a formação de um número maior de sítios de nucleação. Apesar disso, ele também é responsável pela remoção de ligações indesejadas nas amostras nos permitindo controlar o número de sítios de nucleação presentes no substrato e também a cristalinidade do material crescido. O Fluxo de H<sub>2</sub> foi mantido constante a 50 sccm, levando em consideração o fluxo do gás de arraste utilizado na síntese que foi de 100 sccm. As sínteses foram realizadas durante 3 horas.

Com o fluxo de CH<sub>4</sub> determinado, utilizamos uma abordagem proposta pelo nosso laboratório para produzir filmes com uma deposição mais cristalina. Essa abordagem consiste na utilização de um fluxo pulsado de material precursor. O

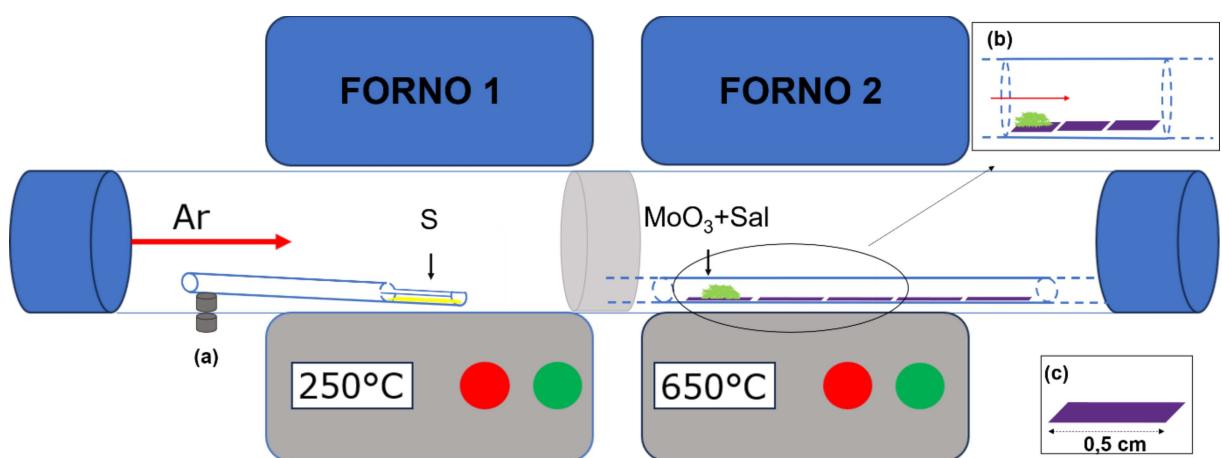
crescimento pulsado consiste na interrupção do fluxo de CH<sub>4</sub> durante algum tempo, durante a síntese. Nesse tempo, o fluxo de H<sub>2</sub> é mantido e tem-se um rearranjo mais efetivo dos átomos de carbono já presentes no reator sem a chegada de mais precursores (etapa de cura). Para o fluxo contínuo de 15 sccm, foi realizado um pulso de 6 minutos, onde nos 3 primeiros minutos ocorre a injeção de material precursor na atmosfera e nos últimos 3 minutos essa injeção é cortada.

## 7.2. CRESCIMENTO DAS HETEROESTRUTURAS

Após a otimização dos filmes de carbono, passamos a estudar os parâmetros para o crescimento do MoS<sub>2</sub> sobre esses filmes. Este processo também foi realizado via CVD, ajustando parâmetros de crescimento para se obter uma boa cobertura do substrato contendo carbono e boa cristalinidade do MoS<sub>2</sub>. Alguns parâmetros foram mantidos constantes, baseados em estudos anteriores do nosso grupo: temperatura de síntese de 650°C e os fluxos de gases de 330 sccm para o Ar e 0 sccm para o H<sub>2</sub>. A montagem do sistema para o crescimento foi feita utilizando 2 fontes de calor separadas. O forno 1, como mostrado na Figura 26, é responsável pela evaporação do calcogênio a 250°C (400 g de S), que é colocado em um pequeno tubo de quartzo. Entre os fornos 1 e 2 utilizamos uma manta térmica, para garantir que parte da nuvem formada pela evaporação do calcogênio no forno 1 chegue até o forno 2, onde realizamos a síntese. No forno 2 são colocados os substratos onde iremos crescer o MoS<sub>2</sub> e os precursores metálicos. Em um outro pequeno tubo de quartzo, colocamos primeiramente a fonte de metal. Essa fonte é constituída de 2 g de MoO<sub>3</sub> + 1 g de sal para catalisar a síntese (NaCl ou KBr), como explicado no Capítulo 5. Depois disso diferentes substratos são enfileirados depois do catalisador, seguindo a direção do fluxo, como mostrado na Figura 26 b). Após a montagem do sistema, realizamos a programação dos fornos, que demoram cerca de 50 min para chegar até a temperatura de síntese. As sínteses são realizadas no período de 15 min. Assim como no caso do carbono, utilizamos o sistema de controle de fluxo de gases para que a atmosfera de Ar seja controlada. - Ressaltamos que o calcogênio é inserido no forno 1 somente durante os 15 minutos de síntese. Para isso, utilizamos um sistema de imãs onde o tubo de quartzo que contém o calcogênio é preso a um imã dentro e fora do reator, como mostrado em a). Já os substratos do forno 2 são mantidos lá durante

todo o processo de aquecimento. São necessários cerca de 45 minutos para que ocorra o resfriamento do sistema, até a temperatura ambiente.

Figura 26: Esquema de fornos utilizados para a síntese dos TMDs. O calcogênio (S) é colocado no forno 1, aquecido até a temperatura de 250°C. Em a) mostramos o sistema de ímãs que permite a entrada e saída do calcogênio do forno 1, deixando-o evaporar somente durante os 15 min de síntese. O precursor metálico e o sal catalisador são colocados no centro do forno 2, juntamente com os substratos para deposição de cristais, como mostrado em b). O forno 2 é aquecido a uma temperatura de 650 °C. O fluxo de Argônio é indicado pela seta vermelha.



Fonte: Próprio autor.

### 7.3. HETEROESTRUTURAS POR TRANSFERÊNCIA

O processo de transferência utilizado no laboratório de síntese e caracterização de nanomateriais é uma junção dos métodos *dry-peel* e a transferência assistida por uma solução. Esta metodologia foi implementada para este trabalho com o auxílio de colaboradores do laboratório.

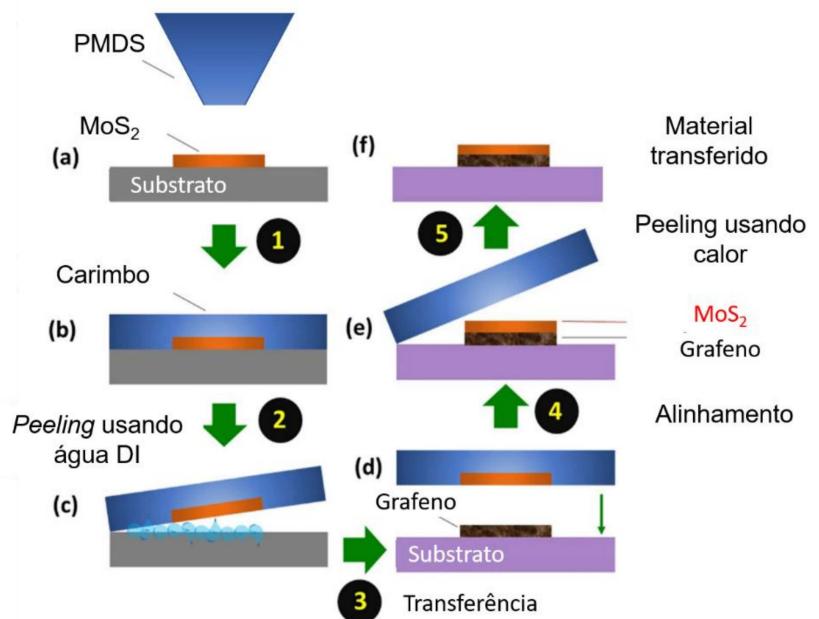
O método *dry-peel* consiste na remoção de uma camada formada por um polímero (PMMA) juntamente com o material de interesse do substrato, sem a utilização de soluções. Já o método de transferência assistida por uma solução acontece de forma que o material de interesse flutua na superfície de um líquido após a remoção do substrato original, em seguida o material é transferido para um substrato de interesse ao evaporar o líquido ou “pescar” a amostra com o substrato.

As transferências são feitas usando um PMDS que é pressionado sobre a amostra de MoS<sub>2</sub> crescida em um substrato de SiO<sub>2</sub>. Após ser feita a pressão,

utilizamos uma solução de álcool e água para facilitar a remoção dos cristais de MoS<sub>2</sub> do substrato.

A figura 27 mostra em a) o PMDS usado para pressionar a amostra e retirar ela do substrato. Ele é cortado em formato triangular para diminuir a área de ação sobre a superfície do substrato, o que nos permite ter um maior controle sobre a transferência dos cristais. Em (c) temos que o MoS<sub>2</sub> é retirado do substrato usando uma solução de álcool e água deionizada. Em (d) temos o alinhamento dos cristais de MoS<sub>2</sub> sobre o substrato contendo o GRC, onde em (e) e (f) vemos a transferência e a retirada do PMDS usando um acréscimo na temperatura. Dessa forma minimizamos a presença de defeitos causados por resíduos de PMDS nas amostras, e a solução utilizada é evaporada durante o processo.

Figura 27: Esquema de transferência utilizado no laboratório. a) O carimbo de PDMS em formato triangular é encostado no substrato contendo MoS<sub>2</sub>. b) O PMDS é pressionado sobre a superfície e c) o MoS<sub>2</sub> adere ao polímero com auxílio de uma solução de água deionizada e álcool. d) O MoS<sub>2</sub> no PMDS é posicionado sobre o substrato contendo carbono com a ajuda de um micro-posicionador, sobre um microscópio óptico. e) O PMDS é removido e f) tem-se a heteroestrutura de carbono/MoS<sub>2</sub> sobre o SiO<sub>2</sub>.



Fonte: Adaptado de [111].

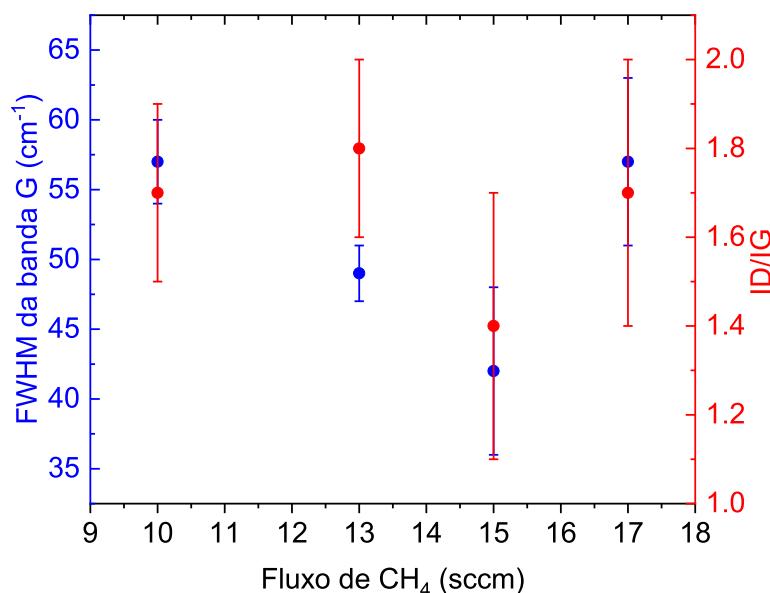
## 8 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O objetivo do nosso trabalho foi a obtenção de heteroestruturas horizontais de material de carbono  $sp^2$  e  $MoS_2$  sobre o substrato de  $SiO_2$  utilizando o método de deposição química a vapor. Antes de começarmos a síntese das heteroestruturas, foi feita uma otimização do crescimento do filme de carbono sobre o substrato se  $SiO_2$  sem a utilização de catalisadores. Além disso, foi realizado um estudo de parâmetros para o crescimento do  $MoS_2$  sobre os filmes de carbono, com diferentes sais catalisadores.

### 8.1. CRESCIMENTO DOS FILMES DE CARBONO

Inicialmente, trabalhamos com diferentes fluxos de material precursor de carbono ( $CH_4$ ). A figura 28 apresenta um gráfico com os diferentes fluxos precursor utilizados para a produção dos filmes. Nesta etapa, utilizamos a síntese com fluxo contínuo de  $CH_4$  durante a síntese. Essas amostras de grafeno serão então chamadas, a partir de agora, de GRC

Figura 28: Relação entre o fluxo de  $CH_4$  presente no reator, razão entre as bandas D e G e largura a meia altura da banda G para síntese de GRC.

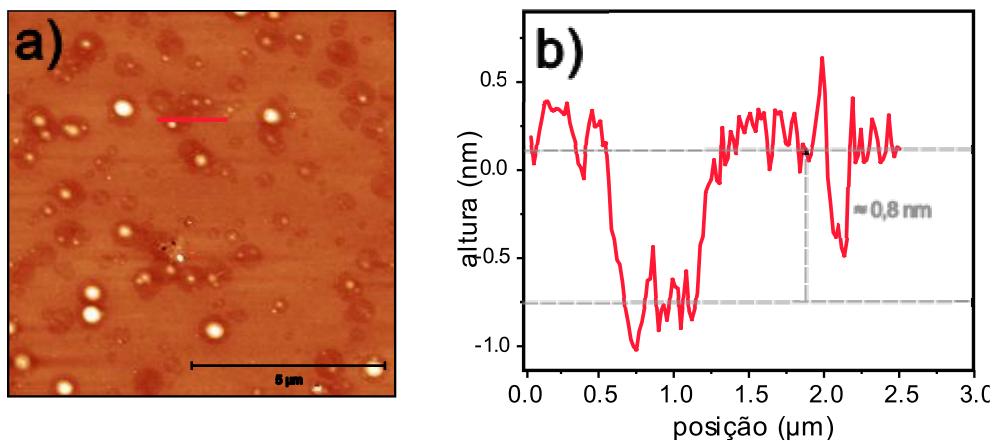


Fonte: Próprio autor.

A análise dos filmes de carbono foi feita utilizando espectroscopia Raman, onde os valores da largura a meia altura da banda G (FWHM) e a razão ID/IG foram usados como indicadores da qualidade do filme. Um menor valor de FWHM e uma razão ID/IG menor indicam uma melhor cristalinidade do filme [96]. Os resultados dessa otimização indicaram que os filmes produzidos com um fluxo contínuo de 15 sccm de CH<sub>4</sub> apresentaram maior cristalinidade se comparado com as amostras crescidas com os outros fluxos, além de boa cobertura do substrato e maior homogeneidade no crescimento. O valor da FWHM foi de  $42 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ , e a razão ID/IG foi de  $1,4 \pm 0,3$ , como mostrado na Figura 28, sugerindo uma qualidade superior e uma estrutura mais homogênea em comparação com os outros fluxos testados.

É importante ressaltar que o material de carbono crescido diretamente sobre o Si/SiO<sub>2</sub> possui entre duas a três camadas. A Figura 29 mostra uma imagem de microscopia de força atômica de GRC onde em a) vemos o filme crescido utilizando 15 sccm de CH<sub>4</sub> sobre o Si/SiO<sub>2</sub>, e em b) temos um perfil de um dos buracos presentes no filme, onde conseguimos perceber que nosso filme possui uma espessura média de aproximadamente 0,8 nm.

Figura 29: a) Imagem de AFM do filme de GRC crescido sobre o Si/SiO<sub>2</sub>. b) Perfil de altura da linha vermelha mostrada em a). A altura do filme de carbono sobre o substrato de Si/SiO<sub>2</sub>. O valor da espessura do filme é de aproximadamente 0,8 nm.

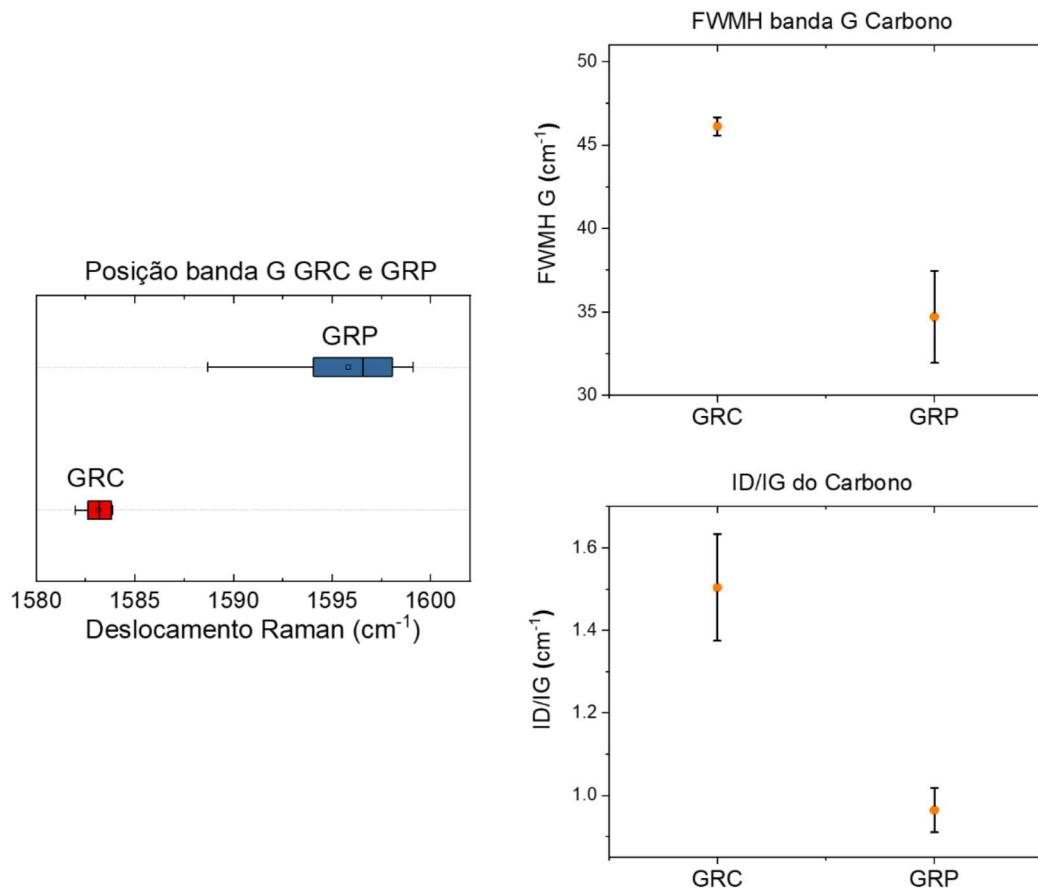


Fonte: Próprio autor.

A Figura 30 mostra a posição da banda G dos espectros Raman das amostras de carbono sp<sup>2</sup> utilizando 15 sccm de material precursor para os dois modelos de crescimento propostos no nosso trabalho: fluxo contínuo (GRC) e fluxo pulsado (que chamaremos de amostras GRP), como discutido na seção 7.1.

Observa-se que a posição da banda G para o grafeno crescido com fluxo contínuo (GRC) é menor que a posição da banda G para GR crescido com fluxo pulsado (GRP). Isso poderia significar variação do tamanho dos cristalitos de GR, como discutido por Ferrari et al. [105] que mostra que há um aumento da frequência da banda G quando há transição de grafeno/grafite contínuo para material nanoestruturado [105]. Por outro lado, houve uma diminuição significativa da largura a meia altura da banda G, e também da razão de intensidade entre as bandas D e G ID/IG. Sendo assim, entende-se que o deslocamento para maiores frequências do GRP deve ser devido a outros fatores, como por exemplo dopagem, como discutido na Seção 6.5 [99]. Entendemos então, como foi discutido na Seção 6.6 deste trabalho, que o GRP possui um caráter mais cristalino que o GRC.

Figura 30: A análise dos filmes de carbono foi feita utilizando espectroscopia Raman, considerando a posição da banda G do carbono e os valores de FWHM e a razão ID/IG como indicativo da qualidade dos filmes produzidos.

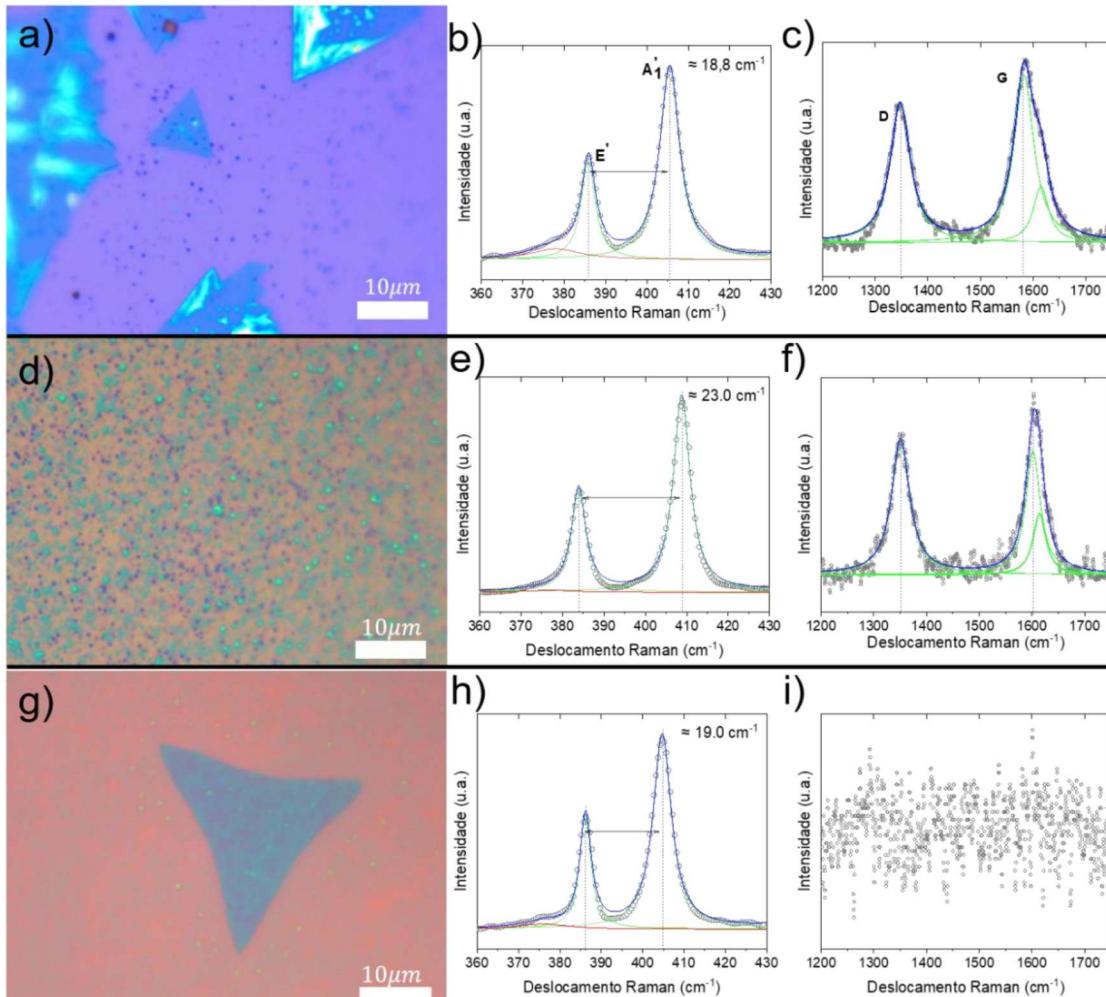


Fonte: Próprio autor.

## 8.2. HETEROESTRUTURAS MOS<sub>2</sub>/GR

A Figura 31 mostra micrografias e espectros Raman respectivos de cristais de MoS<sub>2</sub> crescidos sobre filmes de carbono utilizando diferentes sais, todos com proporção de óxido e sal de 2:1 (2 mg de MoO<sub>3</sub> e 1 mg Sal). Em a), temos imagem de microscopia óptica de cristal crescido com KBr como catalisador. Para este crescimento, foram obtidos triângulos com poucas camadas, como pode ser visto pelo espectro Raman correspondente mostrado em b), em que a distância entre os picos de primeira ordem é de aproximadamente 18,8 cm<sup>-1</sup> mostrado na parte superior direita do gráfico. Em c), temos o espectro Raman das regiões de carbono presentes sobre o triangulo de MoS<sub>2</sub>. Vemos a presença dos picos característicos do grafeno em 1355 cm<sup>-1</sup> e 1584 cm<sup>-1</sup>. Em d) temos imagem de regiões crescidas com NaCl, onde vemos a presença de um filme de MoS<sub>2</sub> sobre o carbono. Através do espectro Raman mostrado em e), onde a distância entre os picos de primeira ordem se aproxima de 23,0 cm<sup>-1</sup>, temos que o filme apresenta um maior número de camadas. Em f) é apresentado o espectro Raman das regiões de carbono presentes abaixo do filme de MoS<sub>2</sub>. Observamos uma pequena diferença nos espectros de carbono apresentados nas Figuras 31 c) e f) que pode ser causada, por exemplo, pelo número de camadas presentes no MoS<sub>2</sub> ou também pelo fato de que quando usamos o NaCl temos diferentes halogênios e metais alcalinos se comparados com o KBr gerando diferentes compostos intermediários que se comportam de maneira distinta no substrato de carbono, fazendo com que o carbono apresente características distintas. Em g) temos imagens de cristais sintetizados com NaNO<sub>3</sub> onde há predominância de triângulos “tipo estrela” monocamadas, como indica a distância entre picos de 19,0 cm<sup>-1</sup>, mostrada em h). Vemos que diferentemente dos crescimentos com KBr e NaCl, o carbono com posterior crescimento de MoS<sub>2</sub> utilizando-se NaNO<sub>3</sub> não apresentou sinal Raman (Figura 31 i)). Isso aconteceu pela presença do oxigênio extra do NaNO<sub>3</sub>, que somado com o oxigênio do precursor (MoO<sub>3</sub>), fez com que o carbono que havia sido crescido no substrato fosse completamente oxidado e expulso do ambiente de crescimento. A análise de heteroestruturas realizada no nosso trabalho foi feita com as amostras crescidas utilizando KBr na proporção de 2:1, em triângulos monocamadas de MoS<sup>2</sup> com maior tamanho, nestes crescimentos vemos que boa parte do filme de carbono presente no substrato é preservado em formato de regiões com um número maior de camadas de carbono.

Figura 31: Diferentes sínteses de MoS<sub>2</sub> realizadas sobre o filme contínuo de carbono, utilizando 15 sccm de CH<sub>4</sub>. a), d), g) Micrografia de cristais crescidos com KBr, NaCl e NaNO<sub>3</sub>, como sais precursores, respectivamente. Em b), e) e h), temos os espectros Raman do MoS<sub>2</sub> e em c) f) e i), os espectros Raman do GRC, para os diferentes sais.

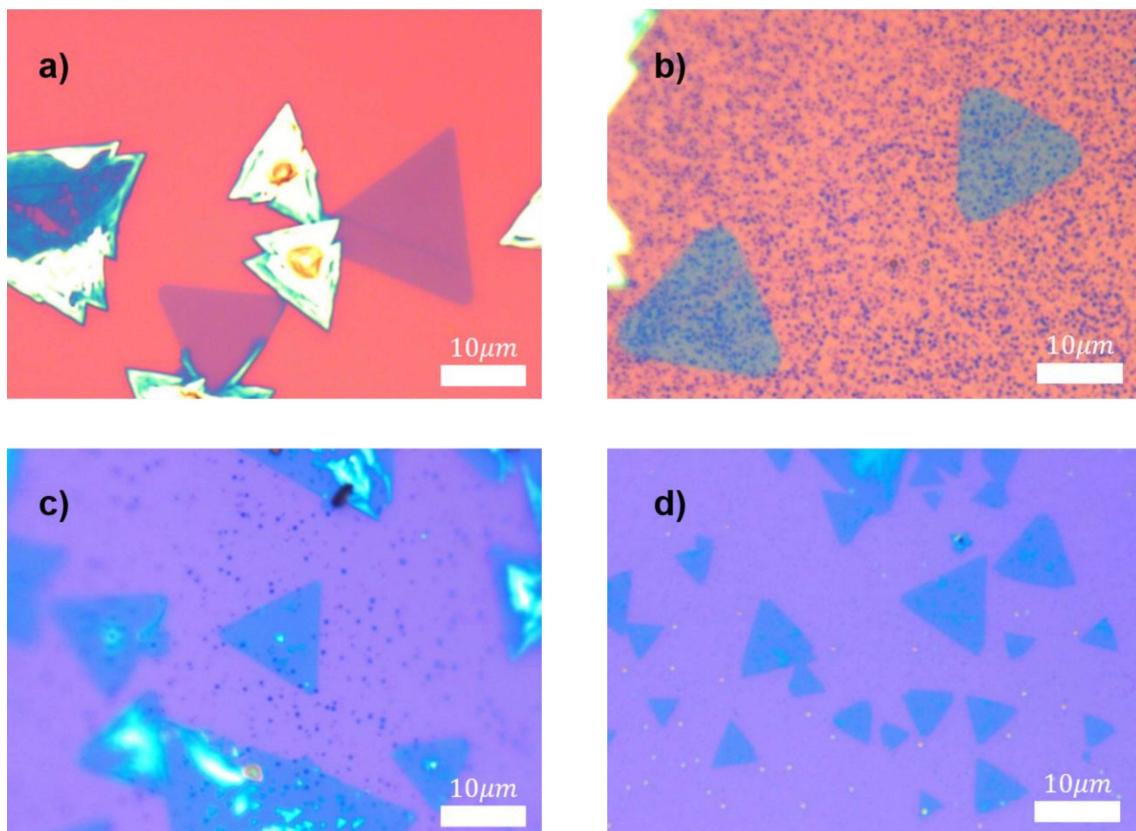


Fonte: Próprio autor.

Realizamos o crescimento do MoS<sub>2</sub> em diferentes substratos: em GRP, GRC e, para fins de controle, em substrato padrão de Si/SiO<sub>2</sub>. A Figura 32 mostra alguns exemplos de cristais de MoS<sub>2</sub> crescidos, todos utilizando KBr como sal precursor. Em a) vemos o crescimento do MoS<sub>2</sub> sobre o SiO<sub>2</sub>. Observa-se a presença de material com diferentes camadas e em formato triangular. Em b) temos uma HS obtida através do processo de transferência do MoS<sub>2</sub> para um substrato que continha um filme de carbono GRC. Observam-se pontos escuros em todo o substrato, que são regiões de

GRC mais espesso. Em c) e d) vemos a HS crescida totalmente por CVD, com GRC e GRP, respectivamente.

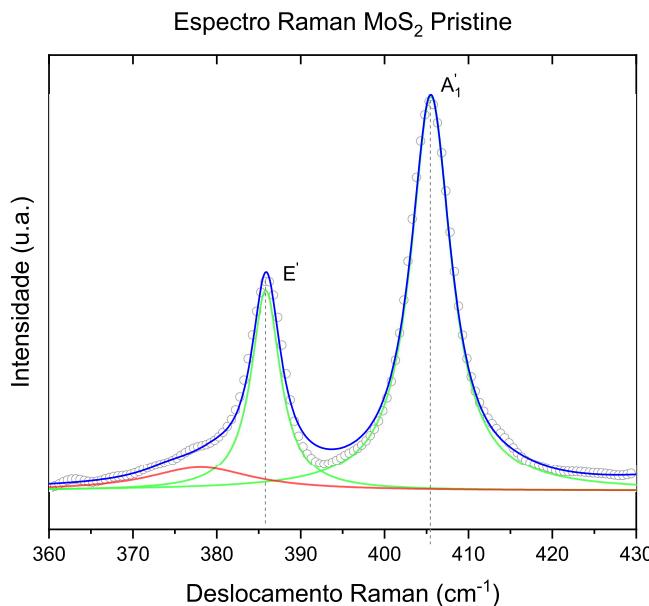
Figura 32: Síntese de MoS<sub>2</sub> com KBr em diferentes substratos: Em a) temos a síntese realizada no SiO<sub>2</sub>, em b) realizamos a transferência do material crescido para um filme contínuo de carbono, em c) temos o crescimento do MoS<sub>2</sub> sobre GRC e em d) temos o crescimento do MoS<sub>2</sub> sobre o GRP.



Fonte: Próprio autor.

Para a classificação dos crescimentos de MoS<sub>2</sub> utilizamos, prioritariamente, a espectroscopia Raman. Sabemos que quando se trata de uma monocamada de MoS<sub>2</sub> crescido utilizando o método CVD sobre um substrato de SiO<sub>2</sub>, a distância entre os picos Raman de primeira ordem do material é de aproximadamente 19,1 cm<sup>-1</sup> [100] [105], sabemos também que o MoS<sub>2</sub> crescido usando o método de deposição química a vapor (CVD) é naturalmente defeituoso [112]. A Figura 33 mostra o espectro Raman de uma monocamada de MoS<sub>2</sub> crescida em Si/SiO<sub>2</sub>. Vemos os picos de primeira ordem E' em 386 cm<sup>-1</sup> e A'1 em 405 cm<sup>-1</sup> aproximadamente, juntamente com o pico de defeito em 372 cm<sup>-1</sup> [112].

Figura 33: Espectro Raman MoS<sub>2</sub> sobre um substrato de SiO<sub>2</sub>. Observam-se os picos E' e A<sub>1'</sub> do MoS<sub>2</sub> juntamente com o pico de defeito em aproximadamente 372 cm<sup>-1</sup>, em vermelho.



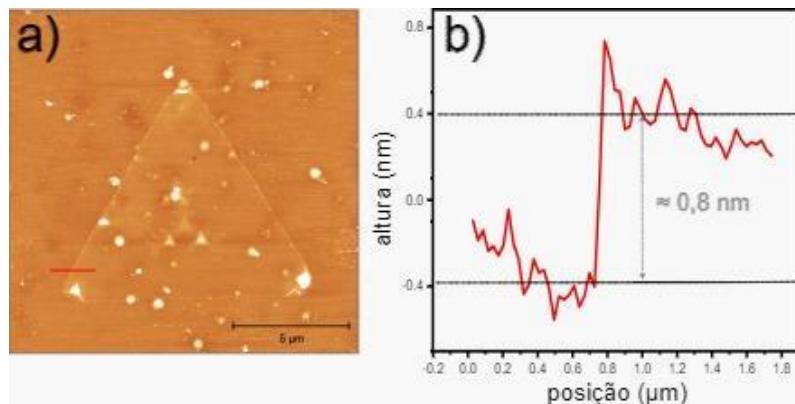
Fonte: Próprio autor.

### 8.2.1. ANÁLISE DO GRC NA HETEROESTRUTURA

Com esses crescimentos fomos capazes de analisar como o carbono presente no SiO<sub>2</sub> se comporta no ambiente de crescimento do MoS<sub>2</sub>, também analisamos o comportamento do MoS<sub>2</sub> sobre diferentes substratos utilizando a espectroscopia Raman.

Como a posição dos picos Raman do MoS<sub>2</sub> pode mudar com efeitos de dopagem ou tensão provenientes do substrato onde está depositado, a distância entre picos de primeira ordem – que indica o número de camadas – pode variar. Para termos certeza do número de camadas do MoS<sub>2</sub> crescido sobre GR, fizemos o uso da técnica de AFM (*Atomic Force Microscopy*) para medir diretamente a espessura dos cristais de MoS<sub>2</sub>. A Figura 34 mostra um triângulo de MoS<sub>2</sub> crescido sobre GRC, com uma espessura próxima a 0,8 nm, o que corresponde a uma única camada de MoS<sub>2</sub>. Dessa forma, conseguimos identificar, através do contraste ótico, as monocamadas de MoS<sub>2</sub> nas diferentes amostras e fizemos análise de posição de picos nesses cristais.

Figura 34: a) Imagem de AFM de cristal de MoS<sub>2</sub> crescido sobre GRC. b) Perfil de altura da linha vermelha mostrada em a). A altura do degrau é a altura do cristal. O valor de aproximadamente 8 nm indica que temos uma monocamada.

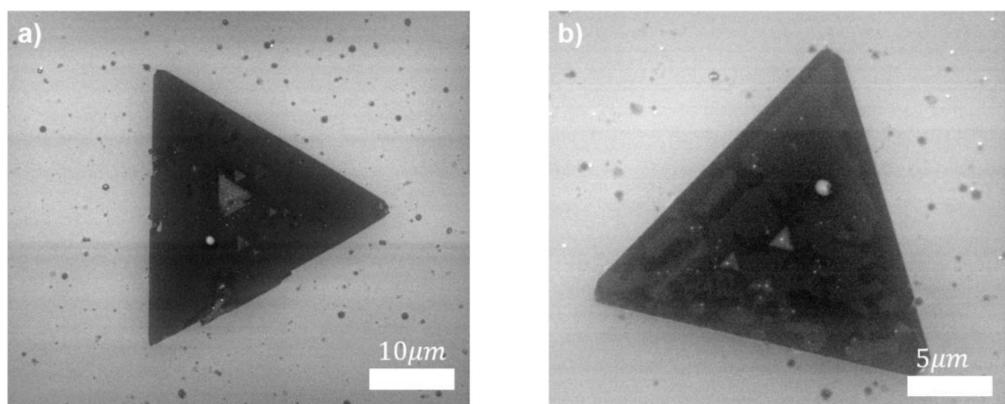


Fonte: Próprio autor.

Observam-se também ilhas (em branco, na Figura 33 a)) que podem ser ilhas de carbono que coalesceram durante a síntese de MoS<sub>2</sub> ou mesmo resquícios do sal catalisador. A confirmação da composição dessas ilhas será feita em um trabalho posterior, através de um mapeamento Raman dessas amostras.

Também foi feita uma análise morfológica das amostras usando microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nas Figuras 35 a) e b), temos micrografias de HSs de MoS<sub>2</sub>/CGC em diferentes escalas. Observamos pontos claros, que acreditamos serem as ilhas de carbono remanescentes do crescimento inicial.

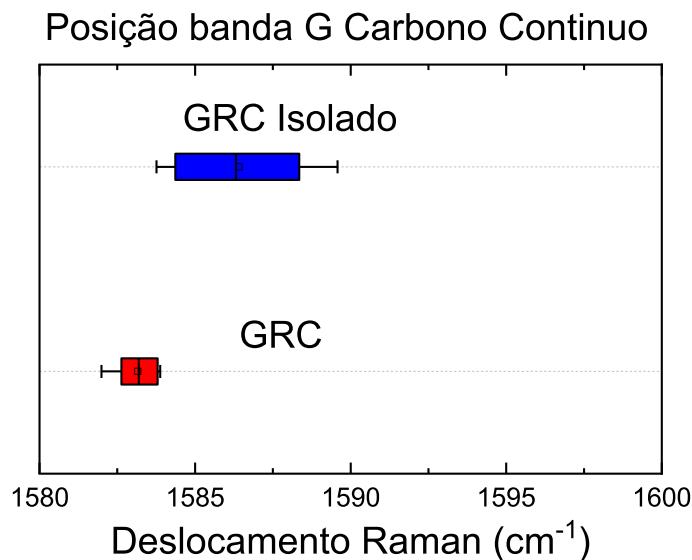
Figura 35: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos crescimentos de MoS<sub>2</sub> sobre o substrato de carbono sp<sup>2</sup>, em a) e b) temos em duas escalas distintas o crescimento do MoS<sub>2</sub> sobre o GRC.



Fonte: Próprio autor.

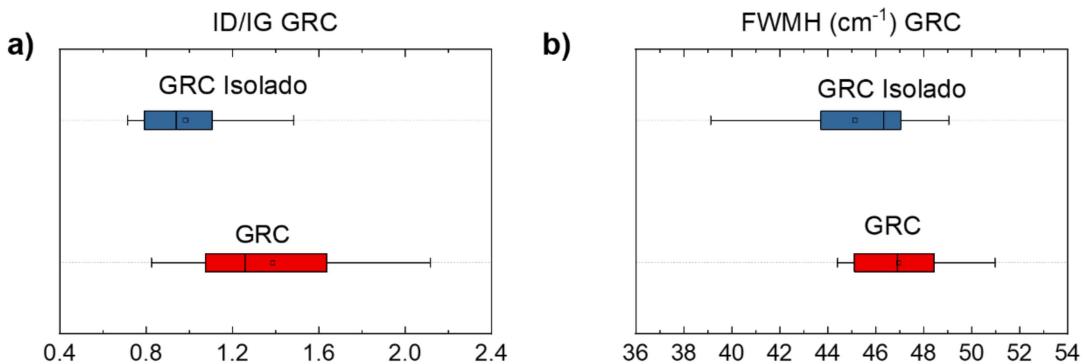
Estudamos o comportamento das bandas G e D das amostras GRP e GRC quando em heteroestruturas. A Figura 36 mostra o gráfico de blocos da posição da banda G para GRC. GRC isolado indica GR sem estar coberto por MoS<sub>2</sub>, mas que passou pelo processo de síntese deste TMD. Ao comparar os filmes de carbono iniciais com o carbono restante no substrato após o crescimento do MoS<sub>2</sub>, vemos que houve uma pequena mudança na posição da banda G para o GRC. Estudando também a largura a meia altura da banda G e a ID/IG, vemos que, para o carbono contínuo, há uma diminuição da razão entre as bandas D e G (Figura 37 a)) o que implica dizer que durante o processo de crescimento do MoS<sub>2</sub> no substrato onde não houve deposição de cristais, o carbono passou por um processo de cura, ficando mais cristalino. A diminuição da FWHM depois do crescimento de MoS<sub>2</sub>, mostrada na figura 37 b) nos permite concluir também que o material se tornou mais cristalino.

Figura 36: Análise da posição da banda G das regiões de carbono restantes no substrato após o crescimento do MoS<sub>2</sub> utilizando espectroscopia Raman.



Fonte: Próprio autor.

Figura 37: Análise da razão entre as intensidades das bandas D e G (ID/IG) das regiões de carbono restantes no substrato após o crescimento do MoS<sub>2</sub> e também da largura a meia altura da banda G.



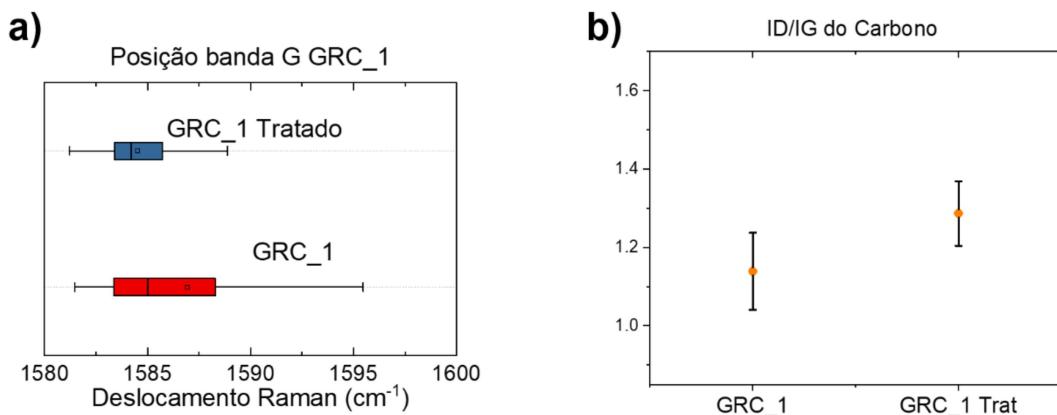
Fonte: Próprio autor.

Temos que o material que crescemos no substrato de SiO<sub>2</sub> apresenta certa instabilidade. Isso pode ocorrer pelo fato de que o crescimento do carbono acontece através de sítios de nucleação formados pela dissociação do precursor na atmosfera de síntese [115]. O C apresenta uma alta solubilidade com o Cu (em se tratando de crescimento com catalisador metálico) e juntamente com uma baixa solubilidade com H<sub>2</sub> faz com que o crescimento ocorra na superfície e de forma lateral impedindo que ocorra o crescimento em camadas até que a primeira camada esteja completa. No Si isso não acontece. Temos que, a partir da formação dos sítios de nucleação, o carbono começa a ser depositado em camadas formando pequenos aglomerados. Esses aglomerados em determinado momento começam a se expandir formando pequenas regiões com poucas camadas do material. Com a adição do oxigênio presente no MoO<sub>3</sub>, precursor do MoS<sub>2</sub>, elas acabam sendo arrancadas durante o processo da síntese (por causa de seus defeitos), fazendo com que não haja mais a mesma quantidade de carbono no substrato.

Para entender melhor o comportamento da banda G depois do processo de síntese de MoS<sub>2</sub>, foram realizados tratamentos térmicos no filme de carbono sp<sup>2</sup> para reproduzir a temperatura de síntese utilizada para a produção do MoS<sub>2</sub>. Colocamos os filmes de carbono dentro do tubo de quartzo e aquecemos até a temperatura de 650 °C por um período de 15 minutos, em ambiente de argônio somente. A Figura 38 mostra a posição da banda G em a) e a razão ID/IG para a amostra em b) de GRC

antes e depois do tratamento térmico, não ocorreu uma diferença significativa entre os dois materiais, o que nos permite concluir que a presença de oxigênio no precursor de MoS<sub>2</sub> possui ação redutor no ambiente de síntese.

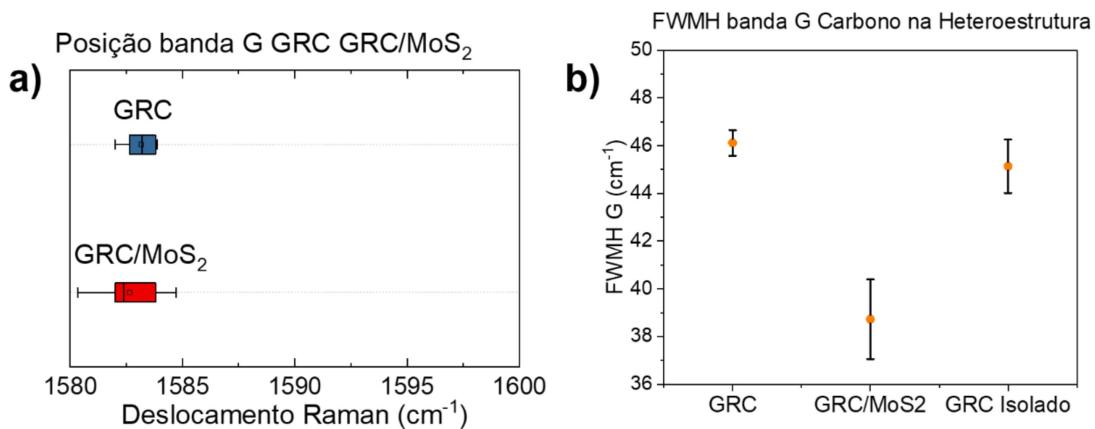
Figura 38: Gráficos que relacionam a posição da banda G e a ID/IG do carbono contínuo antes e depois do tratamento térmico.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 39 a) mostra a análise Raman do GRC embaixo do MoS<sub>2</sub> crescido por CVD, ou seja, GRC na heteroestrutura. Observa-se que a banda G do GRC se desloca ligeiramente para menores frequências quando comparado ao GRC inicial, o que é o comportamento contrário observado para o GRC isolado e GRC tratado, mostrados nas Figuras 35 e 36 a). Isso indica que a presença do MoS<sub>2</sub> muda a maneira com a qual o GRC é dopado depois do processo de síntese.

Figura 39: Análise Raman da posição da banda G da FWHM do GRC presente na heteroestrutura.



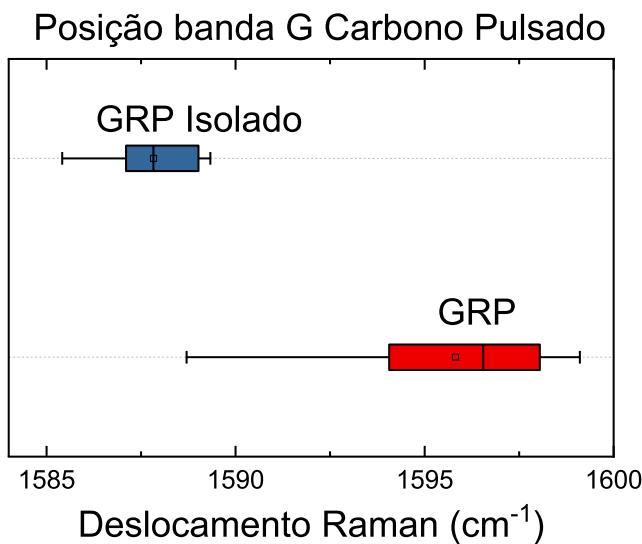
Fonte: Próprio autor.

A Figura 39 b) mostra a FWHM da banda G para GRC, GRC/MoS<sub>2</sub> (na heteroestrutura) e GRC isolado. Observa-se uma diminuição significativa da FWHM para o GRC/MoS<sub>2</sub>, indicando que esse material está sendo dopado, ou seja, há transferência de cargas entre o GR e o MoS<sub>2</sub> na HS, como discutido na Seção 6.5, e mostrado na Figura 18 b).

### 8.2.2. ANÁLISE DO GRP NA HETEROESTRUTURA

Da mesma forma que realizamos uma análise do comportamento do GRC na heteroestrutura, foi feito o estudo do GRP nas heteroestruturas. A Figura 40 mostra o comportamento do GRP isolado.

Figura 40: Análise da posição da banda G das regiões de carbono restantes no substrato após o crescimento do MoS<sub>2</sub> utilizando espectroscopia Raman.

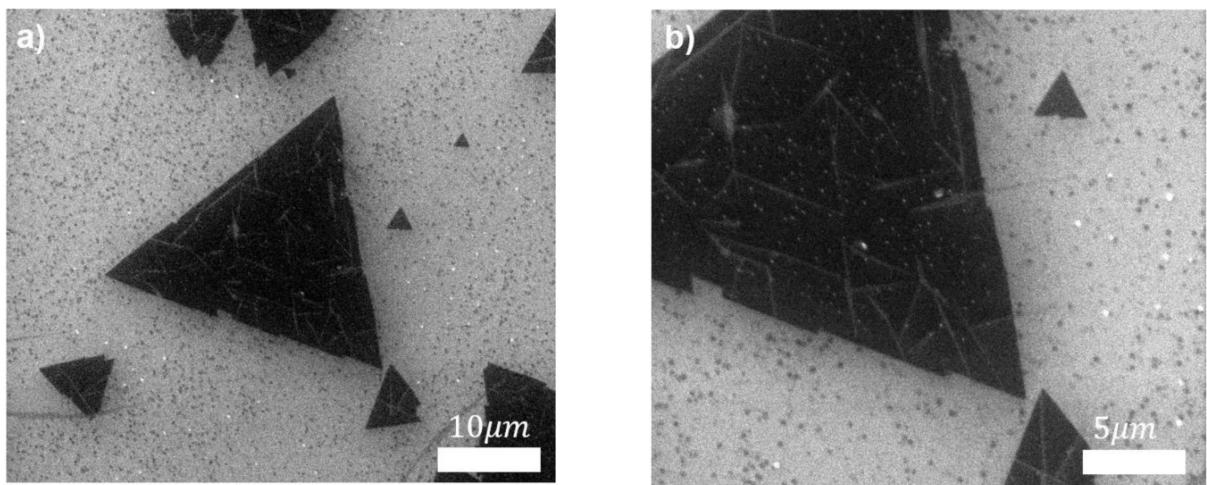


Fonte: Próprio autor.

Diferente do GRC o GRP apresentou um deslocamento mais expressivo da posição da banda G para o GRP isolado. Este comportamento nos leva a acreditar que possa estar ocorrendo um possível aumento de tamanho de cristais, pelo efeito do tratamento térmico [67], ou mesmo dopagem [112]. Com isso temos que o GRC pode possuir uma dopagem distinta do GRC gerada pela utilização de uma metodologia diferente para o crescimento dos filmes de carbono sobre o substrato. Através de analyses de microscopia eletrônica de varredura fomos capazes de concluir que o GRP também apresenta a mesma oxidação presente no GRC por conta do oxigênio presente no precursor de MoS<sub>2</sub>. A Figura 41 mostra diferentes escalas da microscopia eletrônica de varredura de um cristal triangular de MoS<sub>2</sub> crescido sobre o GRP. Nela vemos a presença de pontos brancos que acreditamos ser as regiões restantes de carbono em nosso substrato, vemos que essas regiões são mais numerosas se comparadas com o MoS<sub>2</sub>/GRC. Com isso, acreditamos que o fato de

o GRP ser mais cristalino faz com que as regiões restantes de carbono na heteroestruturas sejam mais numerosas.

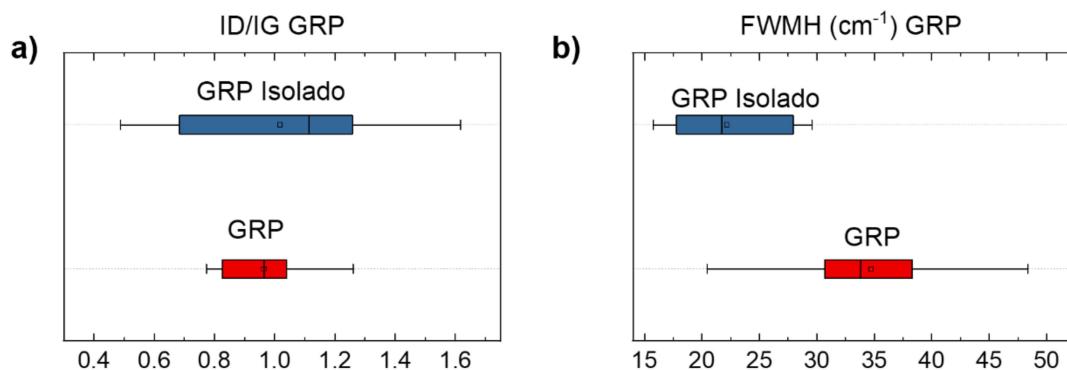
Figura 41: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos crescimentos de MoS<sub>2</sub> sobre o substrato de carbono sp<sub>2</sub>, em a) e b) temos em duas escalas distintas o crescimento do MoS<sub>2</sub> sobre o GRP.



Fonte: Próprio autor.

Também realizamos um estudo da razão entre as intensidades das bandas D e G para o GRP, juntamente com a largura a meia altura da banda G concluímos que, como no GRC, o processo de crescimento dos cristais de MoS<sub>2</sub> fez com que o carbono restante no substrato passasse por um processo de cura se tornando mais cristalino, como mostrado pelos gráficos de caixas presentes na Figura 42, onde vemos uma diminuição da largura a meia altura da banda G.

Figura 42: Análise da razão entre as intensidades das bandas D e G (ID/IG) das regiões de carbono restantes no substrato após o crescimento do MoS<sub>2</sub> e da largura a meia altura da banda G.

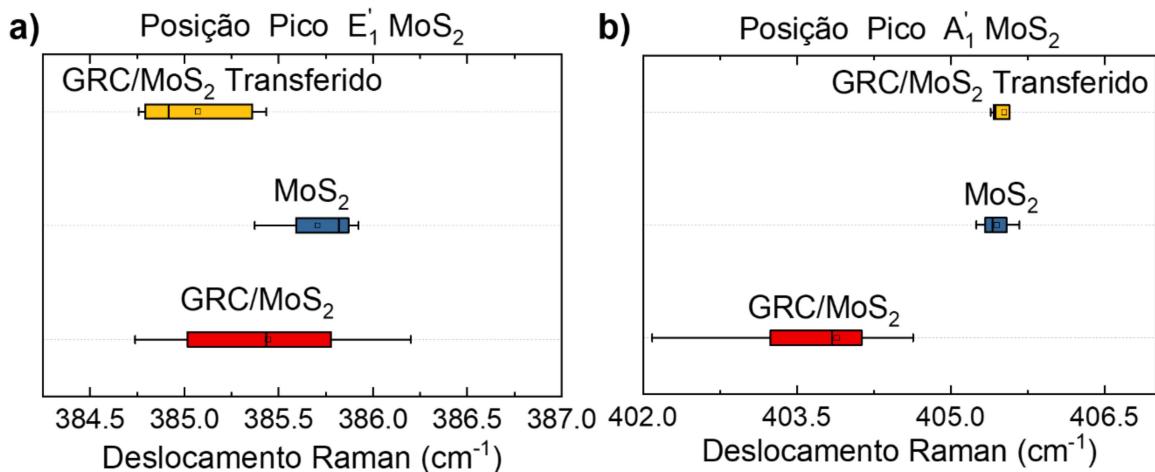


Fonte: Próprio autor.

### 8.2.3. MoS<sub>2</sub> NA HETEROESTRUTURA

Nesta seção, vamos analisar o MoS<sub>2</sub> crescido sobre GRC e GRP utilizando KBr como sal auxiliar. As Figuras 43 a) e b) mostram as posições dos picos E' e A<sub>1</sub>' do MoS<sub>2</sub> crescido sobre o substrato de controle Si/SiO<sub>2</sub>, GRC/MoS<sub>2</sub> transferido e GRC/MoS<sub>2</sub> (crescido por CVD). Conforme observado na Figura 43 a), o pico E', associado às vibrações no plano dos átomos de molibdênio e enxofre, apresenta uma diminuição de frequência de aproximadamente 0,5 cm<sup>-1</sup> na HS crescida por CVD quando comparada com MoS<sub>2</sub> de controle. Essa pequena variação na posição do pico E' sugere que a contribuição da deformação (*strain*) nas amostras crescidas sobre as regiões de carbono é pequena [115].

Figura 43: Posição do pico de primeira ordem a) E' e b) A<sub>1</sub>' do MoS<sub>2</sub> em cima de SiO<sub>2</sub>, do GRC/MoS<sub>2</sub> por transferência, e do GRC/MoS<sub>2</sub> crescido por CVD diretamente sobre GRC.



Fonte: Próprio autor.

A amostra de HS obtida pelo método de transferência possui um deslocamento do pico E' de 1,5 cm<sup>-1</sup>, conforme mostrado na Figura 43 a). O processo de transferência, detalhado na Seção 7, causa uma deformação na estrutura do MoS<sub>2</sub>. A pressão aplicada durante o processo de transferência pode gerar uma deformação do cristal, explicando um deslocamento mais acentuado do pico E'. Observa-se que, após um tratamento térmico de 650 °C na HS feita por transferência, esse

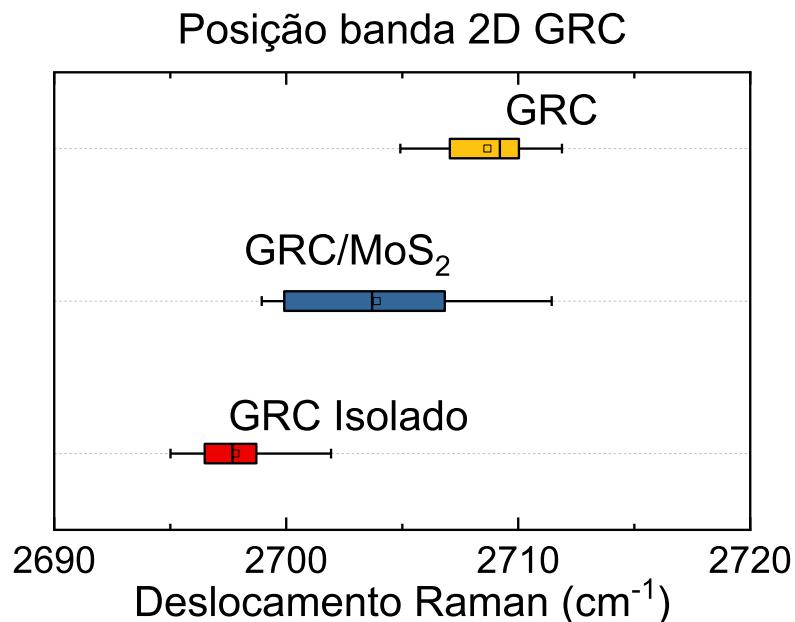
deslocamento desaparece, indicando que houve um relaxamento das ligações químicas do MoS<sub>2</sub> com a temperatura.

O pico A'₁, é associado às vibrações fora do plano dos átomos de enxofre, o que implica uma maior sensibilidade as interações entre as camadas do material. Na Figura 43 b) temos a posição desse pico para as amostras crescidas sobre o Si/SiO<sub>2</sub> (controle), e transferidas e crescidas em GRC. Como o deslocamento do pico A'₁ é pequeno para o MoS<sub>2</sub> transferido, interação entre as camadas dos dois materiais da HS é fraca nas amostras transferidas. Isso também é um indicativo de uma ausência de transferência significativa de carga entre as camadas, resultando na estabilidade da posição do pico A'₁ [115]. Já para a HS crescida por CVD, tem-se que o pico A'₁ desloca-se cerca de 2 cm<sup>-1</sup> para menores frequências, indicando maior interação entre os materiais da HS e transferência de elétrons do carbono para o MoS<sub>2</sub>. Na seção anterior, concluímos que o carbono apresentava características de ser dopado na heteroestrutura crescida por CVD, já que a banda G na HS, depois dos processos a altas temperaturas, quase não se deslocou – comportamento contrário do observado para o GRC isolado (com crescimento de MoS<sub>2</sub>, mas fora da HS). Como o pico A'₁ do MoS<sub>2</sub> se desloca para menores frequências, indicando dopagem por elétrons, é possível então que o carbono seja dopado com buracos pelo MoS<sub>2</sub>, compensando uma possível dopagem com elétrons proveniente da síntese. De fato, a presença de O<sub>2</sub> a altas temperaturas pode levar a uma dopagem tipo *n* do carbono [112]. Estudos anteriores de caracterização elétrica de filmes de GR mostraram que o carbono crescido por CVD sem o uso de catalisadores possui dopagem não intencional do tipo *p* [81, 116].

As análises anteriores foram feitas para os crescimentos de MoS<sub>2</sub> crescido sobre GRC. A Figura 45 mostra uma comparação do comportamento dos picos de primeira ordem do MoS<sub>2</sub> para HS com GRP. Os resultados são os mesmos que os obtidos para o MoS<sub>2</sub> em cima de GRC: há deslocamento do pico A'₁ na HS para menores frequências, indicando dopagem tipo *n* do MoS<sub>2</sub>. Sendo assim, poderíamos usar a mesma hipótese de transferência de cargas usada para o GRP. Mas, como mostra a Figura 40, o GRP isolado (sem estar coberto por MoS<sub>2</sub>) tem um deslocamento da banda G para menores frequências depois do crescimento do TMD, comportamento contrário do GRC nas mesmas condições. É possível que o GRP possua uma dopagem intrínseca diferente do GRC.

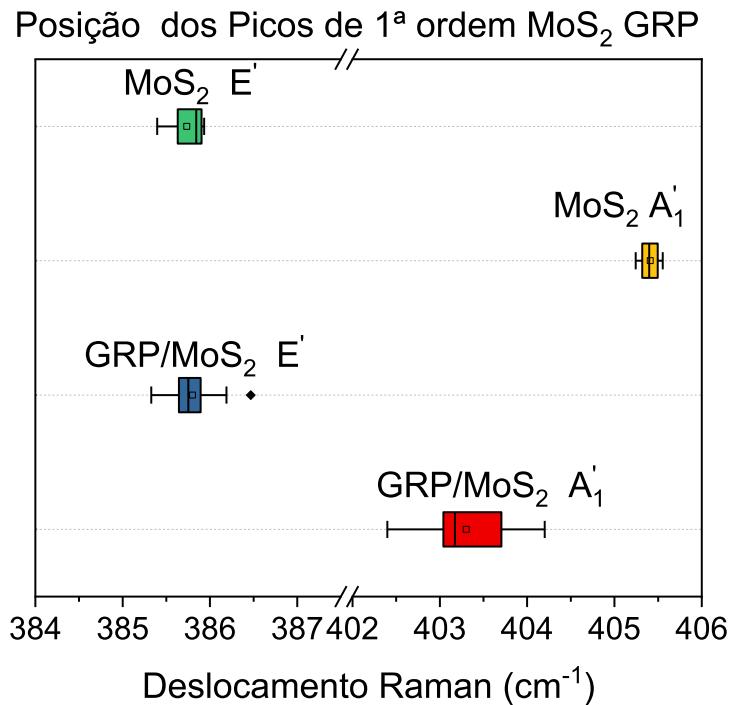
Uma análise mais detalhada do espectro Raman do GR, incluindo a posição da banda 2D, poderia explicar melhor as possíveis transferências de carga entre os materiais das HSs. A Figura 44 mostra o comportamento da posição da banda 2D do GRC nela vemos que na heteroestrutura a banda 2D apresenta um pequeno deslocamento para frequências menores, e quando olhamos para o GRC isolado, vemos esse deslocamento mais evidente. Tal comportamento fortalece a ideia de que o GRC e o GRP possuem dopagens intrínsecas diferentes, já que quando estudamos o comportamento do GR com relação a dopagem temos que as bandas 2D e G se comportam de maneira distintas.

Figura 44: Gráfico da posição da banda 2D do grafeno para GRC, GRC isolado e na HS.



Fonte: Próprio autor.

Figura 45: Posição do pico de primeira ordem E' e A1' do MoS<sub>2</sub> em cima de SiO<sub>2</sub> e do GRP/MoS<sub>2</sub> crescido por CVD diretamente sobre GRP.



Fonte: Próprio autor.

Quando realizamos o crescimento do MoS<sub>2</sub> sobre o substrato de GRP observamos, através do espectro Raman do MoS<sub>2</sub>, que o pico A<sub>1</sub>' apresentou um comportamento semelhante às análises realizadas para os crescimentos sobre o GRC. Além disso o deslocamento apresentado pelo pico A<sub>1</sub>' estava presente em maiores regiões do cristal de MoS<sub>2</sub>. Apesar disso, pelo fato de se tratar de um material com um sinal Raman pouco intenso, em diversas regiões do cristal o pico A<sub>1</sub>' deslocou. Para as HSs com GRP, não foi possível conseguir um espectro Raman com intensidade suficiente para analisar a banda 2D, provavelmente porque o carbono pulsado possui um número menor de camadas (mais fino), diminuindo a intensidade Raman.

## 9 CONCLUSÕES

No nosso trabalho, sintetizamos heteroestruturas de GRC/MoS<sub>2</sub> e GRP/MoS<sub>2</sub> utilizando o método CVD com o objetivo de estudar o comportamento dos materiais presentes na heteroestrutura utilizando prioritariamente a técnica de espectroscopia Raman.

Foram realizadas sínteses do material de carbono crescido sem a utilização de catalisadores utilizando duas metodologias distintas. Na primeira utilizamos o fluxo contínuo de material precursor, onde foi feita, em trabalhos anteriores, uma otimização da quantidade de material precursor presente no ambiente de síntese. A segunda metodologia abordada foi a utilização do fluxo pulsado de material precursor, considerando os mesmos parâmetros usados no GRC. Comparando os dois modelos de crescimento do carbono concluímos que o GRP possui um caráter mais cristalino do que o GRC, além de estar sujeito a possíveis alterações como dopagem.

Estudamos ainda o carbono presente dentro e fora da HSs. Vimos que quando o GRC é levado novamente no forno para o crescimento do MoS<sub>2</sub> parte do carbono presente no SiO<sub>2</sub> é arrancado do substrato graças a presença do oxigênio no precursor utilizado para o crescimento dos cristais (MoO<sub>3</sub>). Além disso observamos uma diminuição da largura a meia altura da banda G e também da ID/IG do material, estes comportamentos somados as variações apresentadas pela posição da banda 2D do material nos leva a acreditar que o carbono esteja sobre ação de diferentes alterações como dopagem e deformação.

Também realizamos uma análise das heteroestruturas formadas através do método de transferência, onde o processo de transferência, causa uma deformação na estrutura do MoS<sub>2</sub>, explicando um deslocamento mais acentuado de aproximadamente 1,5 cm<sup>-1</sup> do pico E' que pode ser gerado por deformações da rede causados pela pressão imposta ao cristal. Quando analisamos o carbono presente nas heteroestruturas formadas por transferência não observamos grandes alterações, temos que a presença do MoS<sub>2</sub> sem a utilização de um tratamento térmico não modifica as características do substrato de carbono. Por fim estudamos o comportamento dessa heterojunção através de um tratamento térmico que reproduz o ambiente de síntese das heteroestruturas obtidas por CVD. Com ele vimos que o

pico E' do MoS<sub>2</sub> já não apresentava mais o deslocamento o que nos faz acreditar que houve um relaxamento das ligações do MoS<sub>2</sub> com a temperatura.

Ao estudarmos o comportamento do MoS<sub>2</sub> na heteroestrutura com GRC vimos que o pico E', apresenta uma diminuição de frequência de aproximadamente 0,5 cm<sup>-1</sup>, quando comparada com MoS<sub>2</sub> de controle. Essa pequena variação na posição do pico E' sugere que a contribuição da deformação nas amostras crescidas sobre as regiões de carbono seja pequena. Já o pico A1' apresenta um deslocamento para menores frequências, este comportamento nos permite concluir que ocorre uma transferência de carga entre os materiais presentes na HSs e vemos também que o carbono utilizado neste trabalho possui uma dopagem intrínseca gerada pelo processo de síntese sem a utilização de catalisadores.

Quando comparamos as análises das heteroestruturas crescidas com o GRC com aquelas sintetizadas com GRP vemos que o comportamento dos picos de primeira ordem do MoS<sub>2</sub> se mantém, e ainda, o fato de que o GRP possui um comportamento mais cristalino do que o GRC permite uma maior interação entre os materiais, fazendo com que as regiões de carbono presentes nos cristais de MoS<sub>2</sub> sejam mais numerosas,

Como perspectivas futuras, pretendemos estudar diferentes métodos de crescimento para diminuir o fato de que parte do carbono presente no substrato seja arrancado graças a presença de oxigênio no precursor do MoS<sub>2</sub>, realizar uma análise detalhada das propriedades óticas das heteroestruturas, estudar possíveis aplicações, e produzir outras heteroestruturas, como por exemplo WS<sub>2</sub>/GRC (P) dentre outros materiais produzidos no laboratório.

## REFERÊNCIAS

- [1] K. S. Novoselov *et al.*, ‘Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films’.
- [2] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, and A. C. Ferrari, ‘Graphene Photonics and Optoelectronics’, Jun. 2010, doi: 10.1038/nphoton.2010.186.
- [3] K. Patel and P. K. Tyagi, ‘P-type multilayer graphene as a highly efficient transparent conducting electrode in silicon heterojunction solar cells’, *Carbon N Y*, vol. 116, pp. 744–752, May 2017, doi: 10.1016/j.carbon.2017.02.042.
- [4] P. Li, C. Chen, J. Zhang, S. Li, B. Sun, and Q. Bao, ‘Graphene-based transparent electrodes for hybrid solar cells’, *Front Mater*, vol. 1, Nov. 2014, doi: 10.3389/fmats.2014.00026.
- [5] T. H. Han, H. Kim, S. J. Kwon, and T. W. Lee, ‘Graphene-based flexible electronic devices’, Aug. 01, 2017, Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.mser.2017.05.001.
- [6] S. Bae *et al.*, ‘30 inch Roll-Based Production of High-Quality Graphene Films for Flexible Transparent Electrodes’.
- [7] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, ‘The electronic properties of graphene’, *Rev Mod Phys*, vol. 81, no. 1, pp. 109–162, Jan. 2009, doi: 10.1103/RevModPhys.81.109.
- [8] H. Zhu, X. Gan, A. McCreary, R. Lv, Z. Lin, and M. Terrones, ‘Heteroatom doping of two-dimensional materials: from graphene to chalcogenides’, 2019.
- [9] C. Ataca, H. Şahin, and S. Ciraci, ‘Stable, single-layer MX<sub>2</sub> transition-metal oxides and dichalcogenides in a honeycomb-like structure’, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 16, pp. 8983–8999, Apr. 2012, doi: 10.1021/jp212558p.
- [10] J. Zhou *et al.*, ‘A library of atomically thin metal chalcogenides’, *Nature*, vol. 556, no. 7701, pp. 355–359, Apr. 2018, doi: 10.1038/s41586-018-0008-3.
- [11] P. Miró, M. Audiffred, and T. Heine, ‘An atlas of two-dimensional materials’, Sep. 21, 2014, Royal Society of Chemistry. doi: 10.1039/c4cs00102h.
- [12] T. Y. Kim *et al.*, ‘Transparent Large-Area MoS<sub>2</sub> Phototransistors with Inkjet-Printed Components on Flexible Platforms’, *ACS Nano*, vol. 11, no. 10, pp. 10273–10280, Oct. 2017, doi: 10.1021/acsnano.7b04893.

- [13] D. Voiry, J. Yang, and M. Chhowalla, 'Recent Strategies for Improving the Catalytic Activity of 2D TMD Nanosheets Toward the Hydrogen Evolution Reaction', *Advanced Materials*, vol. 28, no. 29, pp. 6197–6206, Aug. 2016, doi: 10.1002/adma.201505597.
- [14] H. Liang *et al.*, 'Aqueous Zinc-Ion Storage in MoS<sub>2</sub> by Tuning the Intercalation Energy', *Nano Lett.*, vol. 19, no. 5, pp. 3199–3206, May 2019, doi: 10.1021/acs.nanolett.9b00697.
- [15] D. B. Velusamy *et al.*, 'Flexible transition metal dichalcogenide nanosheets for band-selective photodetection', *Nat Commun*, vol. 6, Sep. 2015, doi: 10.1038/ncomms9063.
- [16] Z. Yin *et al.*, 'Single-layer MoS<sub>2</sub> phototransistors', *ACS Nano*, vol. 6, no. 1, pp. 74–80, Jan. 2012, doi: 10.1021/nn2024557.
- [17] B. Chen, X. Zhang, K. Wu, H. Wang, J. Wang, and J. Chen, 'Q-switched fiber laser based on transition metal dichalcogenides MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub>', *Opt Express*, vol. 23, no. 20, p. 26723, Oct. 2015, doi: 10.1364/oe.23.026723.
- [18] F. G. Aras *et al.*, 'A review on recent advances of chemical vapor deposition technique for monolayer transition metal dichalcogenides (MX<sub>2</sub>: Mo, W; S, Se, Te)', Sep. 01, 2022, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.mssp.2022.106829.
- [19] J. R. Creighton, J. R. Creighton, and P. Ho, 'Introduction to Chemical Vapor Deposition (CVD)', 2001. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/267195161>
- [20] G. Malandrino, 'Chemical Vapour Deposition. Precursors, Processes and Applications. Edited by Anthony C. Jones and Michael L. Hitchman.', *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, no. 41, pp. 7478–7479, Sep. 2009, doi: 10.1002/anie.200903570.
- [21] A. Cortés, C. Celedón, and R. Zarate, 'CVD synthesis of graphene from acetylene catalyzed by a reduced CuO thin film deposited on SiO<sub>2</sub> substrates', *Journal of the Chilean Chemical Society*, vol. 60, no. 2, pp. 2911–2913, 2015, doi: 10.4067/S0717-97072015000200010.
- [22] T. Henrique and L. Gomes De Castro, 'Optical properties of transition metal dichalcogenides heterostructures: Heterojunções de MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>; Optical properties of transition metal dichalcogenides heterostructures: Heterojunções

- de MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub>; Comportamento Óptico de heteroestruturas de dicalcogenetos de metais de transição: MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> Heterojunctions'.
- [23] D. Deng, K. S. Novoselov, Q. Fu, N. Zheng, Z. Tian, and X. Bao, 'Catalysis with two-dimensional materials and their heterostructures', Mar. 03, 2016, *Nature Publishing Group*. doi: 10.1038/nano.2015.340.
  - [24] D. Unuchek, A. Ciarrocchi, A. Avsar, K. Watanabe, T. Taniguchi, and A. Kis, 'Room-temperature electrical control of exciton flux in a van der Waals heterostructure', *Nature*, vol. 560, no. 7718, pp. 340–344, Aug. 2018, doi: 10.1038/s41586-018-0357-y.
  - [25] R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, and M. S. Dresselhaus, 'Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes', *Adv Phys*, vol. 60, no. 3, pp. 413–550, 2011, doi: 10.1080/00018732.2011.582251.
  - [26] *Introduction to Solid State Physics Charles Kittel*. 2005.
  - [27] D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch, and R. J. Young, 'Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites', Oct. 01, 2017, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.07.004.
  - [28] R. B. Heimann~, S. E. Evsyukov~, and Y. Kocac, 'Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization'.
  - [29] A. Armano and S. Agnello, 'Two-Dimensional Carbon: A Review of Synthesis Methods, and Electronic, Optical, and Vibrational Properties of Single-Layer Graphene', *C — Journal of Carbon Research*, vol. 5, no. 4, p. 67, Nov. 2019, doi: 10.3390/c5040067.
  - [30] P. R. Wallace and P. R. W. Ace, 'The Band Theory of Graphite', 1947.
  - [31] S. Mikhailov, 'Sensors & Transducers Nonlinear Electrodynamic Properties of Graphene and Other Two-Dimensional Materials', 2018. [Online]. Available: <http://www.sensorsportal.com>
  - [32] M. Liu, H. Zhu, Y. Wang, C. Sevencan, and B. L. Li, 'Functionalized MoS<sub>2</sub>-Based Nanomaterials for Cancer Phototherapy and Other Biomedical Applications', May 03, 2021, *American Chemical Society*. doi: 10.1021/acsmaterialslett.1c00073.
  - [33] S. Memaran *et al.*, 'Pronounced Photovoltaic Response from Multilayered Transition-Metal Dichalcogenides PN-Junctions', *Nano Lett*, vol. 15, no. 11, pp. 7532–7538, Nov. 2015, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b03265.

- [34] C. S. Tang and X. Yin, 'Two-dimensional Transition Metal Dichalcogenides: A General Overview', 2024.
- [35] R. D. Nikam, P. A. Sonawane, R. Sankar, and Y. T. Chen, 'Epitaxial growth of vertically stacked p-MoS<sub>2</sub>/n-MoS<sub>2</sub> heterostructures by chemical vapor deposition for light emitting devices', *Nano Energy*, vol. 32, pp. 454–462, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.01.006.
- [36] D. Lembke, S. Bertolazzi, and A. Kis, 'Single-layer MoS<sub>2</sub> electronics', *Acc Chem Res*, vol. 48, no. 1, pp. 100–110, Jan. 2015, doi: 10.1021/ar500274q.
- [37] J. Gusakova *et al.*, 'Electronic Properties of Bulk and Monolayer TMDs: Theoretical Study Within DFT Framework (GVJ-2e Method)', *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, vol. 214, no. 12, Dec. 2017, doi: 10.1002/pssa.201700218.
- [38] S. Wang, H. Tian, C. Ren, J. Yu, and M. Sun, 'Electronic and optical properties of heterostructures based on transition metal dichalcogenides and graphene-like zinc oxide', *Sci Rep*, vol. 8, no. 1, Dec. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-30614-3.
- [39] T. Kosmala *et al.*, 'Strain Induced Phase Transition of WS<sub>2</sub> by Local Dewetting of Au/Mica Film upon Annealing', 2020, doi: 10.3390/surfaces.
- [40] R. Saito *et al.*, 'Raman spectroscopy of transition metal dichalcogenides', 2016. [Online]. Available: [www.iop.org/journals/jpcm](http://www.iop.org/journals/jpcm)
- [41] A. V Kolobov and J. Tominaga, 'Springer Series in Materials Science 239 Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides'. [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/856>
- [42] X. Zhang, X. F. Qiao, W. Shi, J. Bin Wu, D. S. Jiang, and P. H. Tan, 'Phonon and Raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material', May 07, 2015, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/c4cs00282b.
- [43] Y. Zhao *et al.*, 'Interlayer breathing and shear modes in few-trilayer MoS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>', *Nano Lett*, vol. 13, no. 3, pp. 1007–1015, Mar. 2013, doi: 10.1021/nl304169w.
- [44] D. Saha and P. Kruse, 'Editors' Choice—Review—Conductive Forms of MoS<sub>2</sub> and Their Applications in Energy Storage and Conversion', *J Electrochem Soc*, vol. 167, no. 12, p. 126517, Jan. 2020, doi: 10.1149/1945-7111/abb34b.

- [45] P. Atkins, L. Jones, and L. Laverman, 'CHEMICAL PRINCIPLES THE QUEST FOR INSIGHT Seventh Edition'.
- [46] A. Frontera and A. Bauza, 'Metal Coordination Enhances Chalcogen Bonds: CSD Survey and Theoretical Calculations', Apr. 01, 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/ijms23084188.
- [47] E. Cappelluti, R. Roldán, J. A. Silva-Guillén, P. Ordejón, and F. Guinea, 'Tight-binding model and direct-gap/indirect-gap transition in single-layer and multi-layer MoS<sub>2</sub>', Apr. 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.88.075409.
- [48] M. D. Tran, J. H. Kim, and Y. H. Lee, 'Tailoring photoluminescence of monolayer transition metal dichalcogenides', Sep. 01, 2016, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.cap.2016.03.023.
- [49] E. Cappelluti, R. Roldán, J. A. Silva-Guillén, P. Ordejón, and F. Guinea, 'Tight-binding model and direct-gap/indirect-gap transition in single-layer and multi-layer MoS<sub>2</sub>', Apr. 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.88.075409.
- [50] W. Zhao *et al.*, 'Evolution of Electronic Structure in Atomically Thin Sheets of WS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>'.
- [51] X. Duan, C. Wang, A. Pan, R. Yu, and X. Duan, 'Two-dimensional transition metal dichalcogenides as atomically thin semiconductors: Opportunities and challenges', Dec. 21, 2015, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/c5cs00507h.
- [52] M. Aras, Ç. Kılıç, and S. Ciraci, 'Lateral and Vertical Heterostructures of Transition Metal Dichalcogenides', *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 3, pp. 1547–1555, Jan. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b08256.
- [53] G. Swain, S. Sultana, and K. Parida, 'A review on vertical and lateral heterostructures of semiconducting 2D-MoS<sub>2</sub> with other 2D materials: A feasible perspective for energy conversion', Jun. 14, 2021, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/d1nr00931a.
- [54] J. I. J. Wang *et al.*, 'Electronic transport of encapsulated graphene and WSe<sub>2</sub> devices fabricated by pick-up of prepatterned hBN', *Nano Lett*, vol. 15, no. 3, pp. 1898–1903, Mar. 2015, doi: 10.1021/nl504750f.
- [55] X. Yu *et al.*, 'Design of MoS<sub>2</sub>/Graphene van der Waals Heterostructure as Highly Efficient and Stable Electrocatalyst for Hydrogen Evolution in Acidic and Alkaline Media', *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 12, no. 22, pp. 24777–24785, Jun. 2020, doi: 10.1021/acsami.0c04838.

- [56] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, ‘Van der Waals heterostructures’, 2013. doi: 10.1038/nature12385.
- [57] T. Su, Q. Shao, Z. Qin, Z. Guo, and Z. Wu, ‘Role of Interfaces in Two-Dimensional Photocatalyst for Water Splitting’, *ACS Catal.*, vol. 8, no. 3, pp. 2253–2276, Mar. 2018, doi: 10.1021/acscatal.7b03437.
- [58] X. Cui *et al.*, ‘Multi-terminal electrical transport measurements of molybdenum disulphide using van der Waals heterostructure device platform’.
- [59] L. Ju, M. Bie, X. Zhang, X. Chen, and L. Kou, ‘Two-dimensional Janus van der Waals heterojunctions: A review of recent research progresses’, Feb. 01, 2021, *Higher Education Press Limited Company*. doi: 10.1007/s11467-020-1002-4.
- [60] S. Rani, M. Sharma, D. Verma, A. Ghanghass, R. Bhatia, and I. Sameera, ‘Two-dimensional transition metal dichalcogenides and their heterostructures: Role of process parameters in top-down and bottom-up synthesis approaches’, Mar. 01, 2022, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.mssp.2021.106313.
- [61] Y. Liu, N. O. Weiss, X. Duan, H. C. Cheng, Y. Huang, and X. Duan, ‘Van der Waals heterostructures and devices’, Jul. 12, 2016, *Nature Publishing Group*. doi: 10.1038/natrevmats.2016.42.
- [62] K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, and A. H. Castro Neto, ‘2D materials and van der Waals heterostructures’.
- [63] R. Muñoz and C. Gómez-Aleixandre, ‘Review of CVD synthesis of graphene’, Dec. 2013. doi: 10.1002/cvde.201300051.
- [64] D. R. Cooper *et al.*, ‘Experimental Review of Graphene’, *ISRN Condensed Matter Physics*, vol. 2012, pp. 1–56, Apr. 2012, doi: 10.5402/2012/501686.
- [65] I. Vlassiouk *et al.*, ‘Role of hydrogen in chemical vapor deposition growth of large single-crystal graphene’, in *ACS Nano*, Jul. 2011, pp. 6069–6076. doi: 10.1021/nn201978y.
- [66] M. Bosi, ‘Growth and synthesis of mono and few-layers transition metal dichalcogenides by vapour techniques: A review’, *RSC Adv*, vol. 5, no. 92, pp. 75500–75518, Aug. 2015, doi: 10.1039/c5ra09356b.
- [67] J. Ribeiro-Soares *et al.*, ‘Structural analysis of polycrystalline graphene systems by Raman spectroscopy’, *Carbon N Y*, vol. 95, pp. 646–652, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2015.08.020.
- [68] M. I. Kairi, M. Khavarian, S. A. Bakar, B. Vigolo, and A. R. Mohamed, ‘Recent trends in graphene materials synthesized by CVD with various carbon

- precursors', Jan. 01, 2018, *Springer New York LLC*. doi: 10.1007/s10853-017-1694-1.
- [69] A. Srivastava *et al.*, 'Novel liquid precursor-based facile synthesis of large-area continuous, single, and few-layer graphene films', *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 11, pp. 3457–3461, Jun. 2010, doi: 10.1021/cm101027c.
- [70] Z. Sun, Z. Yan, J. Yao, E. Beitler, Y. Zhu, and J. M. Tour, 'Growth of graphene from solid carbon sources', *Nature*, vol. 468, no. 7323, pp. 549–552, Nov. 2010, doi: 10.1038/nature09579.
- [71] J. Coraux, A. T. N'Diaye, C. Busse, and T. Michely, 'Structural coherency of graphene on Ir(111)', *Nano Lett*, vol. 8, no. 2, pp. 565–570, Feb. 2008, doi: 10.1021/nl0728874.
- [72] C. Mattevi, H. Kim, and M. Chhowalla, 'A review of chemical vapour deposition of graphene on copper', *J Mater Chem*, vol. 21, no. 10, pp. 3324–3334, Mar. 2011, doi: 10.1039/c0jm02126a.
- [73] V. B. Mbayachi, E. Ndayiragije, T. Sammani, S. Taj, E. R. Mbuta, and A. ullah khan, 'Graphene synthesis, characterization and its applications: A review', Jan. 01, 2021, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.rechem.2021.100163.
- [74] Q. Liu, Y. Gong, T. Wang, W. L. Chan, and J. Wu, 'Metal-catalyst-free and controllable growth of high-quality monolayer and AB-stacked bilayer graphene on silicon dioxide', *Carbon N Y*, vol. 96, pp. 203–211, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.carbon.2015.09.075.
- [75] A. N. Barbosa, F. Ptak, C. D. Mendoza, M. E. H. Maia da Costa, and F. L. Freire, 'Direct synthesis of bilayer graphene on silicon dioxide substrates', *Diam Relat Mater*, vol. 95, pp. 71–76, May 2019, doi: 10.1016/j.diamond.2019.04.006.
- [76] L. Huang *et al.*, 'Salt-Assisted Synthesis of 2D Materials', May 01, 2020, *Wiley-VCH Verlag*. doi: 10.1002/adfm.201908486.
- [77] G. Ruan, Z. Sun, Z. Peng, and J. M. Tour, 'Growth of graphene from food, insects, and waste', *ACS Nano*, vol. 5, no. 9, pp. 7601–7607, Sep. 2011, doi: 10.1021/nn202625c.
- [78] A. A. Wibowo *et al.*, 'Hybrid Alkali Salt Catalysts-Promoted CVD Growth of 2D MoSe<sub>2</sub>–WSe<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>–MoSe<sub>2</sub> Lateral Heterostructures', *Adv Mater Technol*, vol. 8, no. 15, Aug. 2023, doi: 10.1002/admt.202300143.

- [79] J. Lei, Y. Xie, A. Kutana, K. V. Bets, and B. I. Yakobson, ‘Salt-Assisted MoS<sub>2</sub>Growth: Molecular Mechanisms from the First Principles’, *J Am Chem Soc*, vol. 144, no. 16, pp. 7497–7503, Apr. 2022, doi: 10.1021/jacs.2c02497.
- [80] R. Lv *et al.*, ‘Transition metal dichalcogenides and beyond: Synthesis, properties, and applications of single- and few-layer nanosheets’, *Acc Chem Res*, vol. 48, no. 1, pp. 56–64, Jan. 2015, doi: 10.1021/ar5002846.
- [81] J. Dos and S. Souza, ‘UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA MESTRADO EM FÍSICA’. [Online]. Available: <http://www.ufjf.br/biblioteca/servicos/usando-a-ficha-catalografica/>
- [82] B. L. Do Nascimento-Dias, C. R. De Oliveira, and B. M. Rodrigues, ‘Espectroscopia Raman e suas particularidades: Um resumo sobre suas concepções teóricas e experimentais’, – *Journal of Experimental and Techniques Instrumentation-JETI*, doi: 10.30609/JETI.2020-10329.
- [83] D. Lúcia, A. De Faria, M. C. Afonso, and H. G. M. Edwards, ‘ESPECTROSCOPIA RAMAN: UMA NOVA LUZ NO ESTUDO DE BENS CULTURAIS’, 2002.
- [84] S. Marcus Rangel Porto Nascimento, ‘Sérgio Porto Nome completo’. Accessed: Jul. 17, 2023. [Online]. Available: [https://pt.wikipedia.org/w/index.php?title=S%C3%A9rgio\\_Porto&oldid=67120603](https://pt.wikipedia.org/w/index.php?title=S%C3%A9rgio_Porto&oldid=67120603)
- [85] ‘Infrared\_Raman\_and\_photoluminescence\_spectroscopie’.
- [86] Jasco, ‘Princípios de espectroscopia Raman’. Accessed: Jun. 12, 2024. [Online]. Available: <https://jasco.com.br/principios-de-espectroscopia-raman4>
- [87] A. Paula and G. Pereira, ‘Estudo da Interação Elétron-Fônons em Nanotubos de Carbono por Espectroscopia Raman Ressonante’, 2009.
- [88] L. M. Moreira, ‘Raman spectroscopy of graphene: probing phonons, electrons and electron-phonon interactions’.
- [89] ‘Dissertação Manoel\_Síntese e estudo raman de grafeno bicamada rodado sob influência e campo eléctrico (1)’.
- [90] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO., 1998. doi: 10.1142/p080.

- [91] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, ‘Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems’.
- [92] L. G. D. O. L. Cançado, ‘RAMAN SPECTROSCOPY of NANOGRAPHITES’, *Spectroscopy*, 2006, [Online]. Available: [http://www13.fisica.ufmg.br/~posgrad/Teses\\_Doutorado/decada2000/luizcancado](http://www13.fisica.ufmg.br/~posgrad/Teses_Doutorado/decada2000/luizcancado)
- [93] A. Jorio, ‘Raman Spectroscopy in Graphene-Based Systems: Prototypes for Nanoscience and Nanometrology’, *ISRN Nanotechnology*, vol. 2012, pp. 1–16, Dec. 2012, doi: 10.5402/2012/234216.
- [94] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, ‘Raman spectroscopy in graphene’, Apr. 2009. doi: 10.1016/j.physrep.2009.02.003.
- [95] V. N. Popov, ‘2D Raman band of single-layer and bilayer graphene’, in *Journal of Physics: Conference Series*, Institute of Physics Publishing, Feb. 2016. doi: 10.1088/1742-6596/682/1/012013.
- [96] R. Beams, L. Gustavo Cançado, and L. Novotny, ‘Raman characterization of defects and dopants in graphene’, Mar. 04, 2015, *Institute of Physics Publishing*. doi: 10.1088/0953-8984/27/8/083002.
- [97] A. C. Ferrari, ‘Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects’, *Solid State Commun*, vol. 143, no. 1–2, pp. 47–57, Jul. 2007, doi: 10.1016/j.ssc.2007.03.052.
- [98] M. Bruna, A. K. Ott, M. Ijäs, D. Yoon, U. Sassi, and A. C. Ferrari, ‘Doping dependence of the Raman spectrum of defected graphene’, *ACS Nano*, vol. 8, no. 7, pp. 7432–7441, Jul. 2014, doi: 10.1021/nn502676g.
- [99] A. Das *et al.*, ‘Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor’, *Nat Nanotechnol*, vol. 3, no. 4, pp. 210–215, Apr. 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.67.
- [100] S. Deb, P. Chakrabarti, P. K. Mohapatra, B. K. Barick, and S. Dhar, ‘Tailoring of defect luminescence in CVD grown monolayer MoS<sub>2</sub> film’, *Appl Surf Sci*, vol. 445, pp. 542–547, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.03.165.
- [101] A. Senkić *et al.*, ‘Microscopic investigation of intrinsic defects in CVD grown MoS<sub>2</sub> monolayers’, *Nanotechnology*, vol. 34, no. 47, Nov. 2023, doi: 10.1088/1361-6528/acf29b.

- [102] TUINSTRA F and KOENIG JL, 'RAMAN SPECTRUM OF GRAPHITE', *Journal of Chemical Physics*, vol. 53, no. 3, pp. 1126–1130, 1970, doi: 10.1063/1.1674108.
- [103] M. M. Lucchese *et al.*, 'Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene', *Carbon N Y*, vol. 48, no. 5, pp. 1592–1597, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2009.12.057.
- [104] A. C. Ferrari and J. Robertson, 'Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon'.
- [105] B. Chakraborty, H. S. S. R. Matte, A. K. Sood, and C. N. R. Rao, 'Layer-dependent resonant Raman scattering of a few layer MoS<sub>2</sub>', *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 44, no. 1, pp. 92–96, 2013, doi: 10.1002/jrs.4147.
- [106] J. U. Lee and H. Cheong, 'Resonance Raman effects in transition metal dichalcogenides', Jan. 01, 2018, *John Wiley and Sons Ltd.* doi: 10.1002/jrs.5200.
- [107] L. G. Pimenta Martins *et al.*, 'Electronic Band Tuning and Multivalley Raman Scattering in Monolayer Transition Metal Dichalcogenides at High Pressures', *ACS Nano*, vol. 16, no. 5, pp. 8064–8075, May 2022, doi: 10.1021/acsnano.2c01065.
- [108] T. Mueller and E. Malic, 'Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors', Dec. 01, 2018, *Nature Publishing Group.* doi: 10.1038/s41699-018-0074-2.
- [109] A. Ramasubramaniam, 'Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides', *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 86, no. 11, Sep. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.86.115409.
- [110] Y. Park *et al.*, 'Unveiling the origin of n-type doping of natural MoS<sub>2</sub>: carbon', *NPJ 2D Mater Appl*, vol. 7, no. 1, Dec. 2023, doi: 10.1038/s41699-023-00424-x.
- [111] S. Gupta, A. Johnston, and S. Khondaker, 'Optoelectronic Properties of MoS<sub>2</sub>/Graphene Heterostructures Prepared by Dry Transfer for Light-Induced Energy Applications', *J Electron Mater*, vol. 51, no. 8, pp. 4257–4269, Aug. 2022, doi: 10.1007/s11664-022-09672-x.
- [112] R. N. Gontijo, N. Bunker, S. L. Graiser, X. Ding, M. Smeu, and A. L. Elías, 'Resonant Raman Scattering Study of Strain and Defects in Chemical Vapor Deposition Grown MoS<sub>2</sub> Monolayers', *Small*, 2024, doi: 10.1002/smll.202310685.

- [113] J. Luo, J. Wang, F. Xia, and X. Huang, ‘Catalyst-free synthesis of few-layer graphene films on silicon dioxide/Si substrates using ethylene glycol by chemical vapor deposition’, *Mater Res Express*, vol. 6, no. 3, Mar. 2019, doi: 10.1088/2053-1591/aaf491.
- [114] H. Zhou *et al.*, ‘Raman scattering of monolayer graphene: The temperature and oxygen doping effects’, *J Phys D Appl Phys*, vol. 44, no. 18, May 2011, doi: 10.1088/0022-3727/44/18/185404.
- [115] R. Rao *et al.*, ‘Spectroscopic evaluation of charge-transfer doping and strain in graphene/ MoS<sub>2</sub> heterostructures’, *Phys Rev B*, vol. 99, no. 19, May 2019, doi: 10.1103/PhysRevB.99.195401.
- [116] Y. Ito, C. Christodoulou, M. V. Nardi, N. Koch, H. Sachdev, and K. Müllen, ‘Chemical vapor deposition of N-doped graphene and carbon films: The role of precursors and gas phase’, *ACS Nano*, vol. 8, no. 4, pp. 3337–3346, Apr. 2014, doi: 10.1021/nn405661b.