

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Fábio Cardoso Ofredi Maia

Síntese por CVD do Disseleneto de Molibdênio (MoSe_2) e quantificação de defeitos estruturais por espectroscopia Raman

Juiz de Fora

2021

Fábio Cardoso Ofredi Maia

Síntese por CVD do Disseleneto de Molibdênio (MoSe₂) e quantificação de defeitos estruturais por espectroscopia Raman

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 da Matéria Condensada/Nanociência

Orientador: Prof. Dr. Benjamin Fragneaud

Coorientadora: Prof.(a) Dr.(a) Indhira Oliveira Maciel

Juiz de Fora

2021

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

Maia, Fábio Cardoso Ofredi.

Síntese por CVD do Disseleneto de Molibdênio (MoSe₂) e quantificação de defeitos estruturais por espectroscopia Raman :Síntese por CVD do Disseleneto de Molibdênio (MoSe₂) e quantificação de defeitos estruturais por espectroscopia Raman /Fábio Cardoso Ofredi Maia. -- 2021.

90 f. : il.

Orientador: Benjamin Fragneaud

Coorientadora: Indhira Oliveira

Maciel

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2021.

1. Física da Matéria Condensada . 2. Física do Estado Sólido. 3.Nanociência. 4. Materiais Bidimensionais. 5. TMD. I. Fragneaud, Benjamin, orient. II. Maciel, Indhira Oliveira, coorient. III. Título.

Fabio Cardoso Ofredi Maia

"Síntese por CVD Diseleneto de Molibdenio (MoSe₂) e quantificação de defeitos estruturais por espectroscopia Raman".

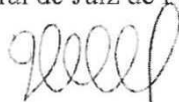
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial a obtenção do grau de Mestre em Física. Área de concentração: Física

Aprovada em 06 de abril de 2021.

BANCA EXAMINADORA



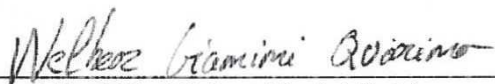
Prof. Dr. Benjamin Fragneaud - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF



Profa. Dra. Indhira Oliveira Maciel - Coorientadora
Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF



Prof. Dr. Victor Carôzo Gois de Oliveira
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio



Prof. Dr. Welber Gianini Quirino
Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus que me guia diariamente.

Agradeço também aos meus pais – Flávio e Rosângela – pela criação e educação.

Ao meu irmão Rafael e todos meus parentes pela torcida, apoio e suporte.

A comunidade da Igreja Batista Sul em Juiz de Fora por todo acolhimento e cuidado para comigo.

Aos meus orientadores Dr Benjamin Fragneaud e Dr(a) Indhira Oliveira Maciel pela liberdade, confiança, suporte, apoio irrestrito e excelente convívio.

Aos professores Dr. Welber Quirino e Dr Cristiano Legnani por todo suporte e cordialidade.

Ao professor Dr Victor Carozo pela acessibilidade, dicas e pela conversa na cantina (fundamental!)

Ao professor Dr Braulio pela generosidade e disponibilidade.

Ao professor Dr Daniel Massote por sua cordialidade e por aceitar a trabalhar conosco.

Ao professor Dr Marcelo Azevedo Neves, pessoa ímpar, transformador em minha formação profissional.

Aos amigos Nayton, Giovanni, Lucas, Alaor, Yago, Wellerson, Tawan, Alessandro, Akemi, Camila, Clemilda, Hálice, Alice, Paula, Mariana, Anne, Rodrigo, Pedro, Isis, Ícaro, João Paulo, Max, Wanglesio pelos excelentes momentos compartilhados, ajuda, dicas e...

Aos amigos da química (Assim Paulo? rrsr...) Flávia, Paulo, William, Hudson, Pedro, Kaíque e Larissa, Beatriz, Bismark, Moyra, Linus, Gabi, Nathália, Hugo, Patrícia, Álvaro por não medirem esforços para ajudar, pelos momentos de diversão, pela companhia nos labs, corridas e...

A UFJF, departamento de física, técnicos da universidade, em especial Pedro, Sr. Tadeu, Sr. Domingos e Samir.

E, por fim, a FAPEMIG.

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo o estudo de dicalcogenetos de metais de transição. No decorrer desta atividade foi possível construir o saber para síntese do MoSe_2 por Deposição Química a Vapor em substrato de Si/SiO_2 sem pré-tratamento. Foi possível obter controle do nível de cobertura do substrato com cristais de MoSe_2 , além do tamanho e forma de diversas formas cristalográficas em função da pressão parcial de H_2 . Além disso, realizamos o estudo de defeitos pontuais criados em monocamadas triangulares de MoSe_2 por feixe de íons de hélio, possibilitando a identificação de novas bandas de defeitos no espectro Raman desse material.

Palavras-chave: física da matéria condensada, nanociência, materiais bidimensionais, TMDS, MoSe_2 .

ABSTRACT

This work aimed to study transition metal dichalcogenides. In the course of this activity it was possible to build the knowledge to synthesize MoSe₂ by Chemical Vapor Deposition on Si/SiO₂ substrate without pre-treatment. We were able to control the level of substrate coverage with MoSe₂ crystals and also the size and shape of several crystallographic forms depending on the partial pressure of H₂. We have also performed a study of punctual defects in triangular MoSe₂ monolayers created by He focused ion beam, making possible to identify new defect related bands in the Raman spectrum of this material.

Keywords: condensed matter physics, nanoscience, two-dimensional materials, TMDS, MoSe₂.

Sumário

1	Introdução	1
2	Dicalcogenetos de Metais de Transição	4
2.1	Estrutura dos TMDs.....	4
2.2	Propriedades Eletrônicas	10
2.3	Espectroscopia Raman	20
3	Síntese de TMDs.....	32
3.1	Deposição química a vapor	32
3.2	Morfologia e Defeitos em TMDs	39
4	Métodos experimentais da síntese de MoSe ₂ via CVD	42
5	Resultados	47
5.1	Morfologia dos cristais em função do fluxo de H ₂	47
5.2	Bombardeamento das amostras por FIB.....	57
6	Conclusão	64
7	Detalhes dos procedimentos experimentais	65
7.1	Lista de materiais para síntese de MoSe ₂	65
7.2	Detalhes da montagem experimental do sistema CVD.....	66
7.3	Parâmetros de síntese para os diferentes cristais de MoSe ₂	67
7.4	Conversão entre os fluxímetros	68
7.5	Receita para água régia	69
7.6	Aquisição Raman (baixa temperatura).....	69
8	Referências.....	70

1 Introdução

Dicalcogenetos de metais de transição (TMDs - *Transition Metal Dichalcogenides*) são materiais relativamente antigos. Por exemplo, a estrutura do MoS₂ foi determinada por volta de 1923^{1,2}. Por se tratar de materiais que possuem camadas, possuem similaridades com a grafite, e possuem aplicações como lubrificantes secos e anodos em baterias de lítio³.

Tais materiais voltaram a ficar em voga com o advento do grafeno e a descoberta de todas suas propriedades singulares, rendendo o prêmio Nobel a K. S. Novoselov e a A. K. Geim em 2010⁴. Na estrutura de banda da monocamada do grafeno, que é um excelente condutor térmico⁵ e elétrico⁶, foi possível observar a dispersão linear nos pontos K, que dá origem a novos fenômenos como Efeito *Hall* quântico anômalo em temperatura ambiente, e gerou um novo patamar de entendimento na física de Fermi-Dirac⁷. Além disso, as aplicações tecnológicas são vastas: em dispositivos eletrônicos⁸ e ópticos de alta velocidade⁹, geração e armazenamento de energia¹⁰, em materiais híbridos¹¹, sensores químicos¹², sequenciamento de DNA¹³ etc. Devido a esse sucesso estrondoso, criou-se uma demanda enorme por outros materiais 2D, isto é, pela busca de novos materiais com suas novas propriedades físicas e a possibilidade de seu uso em novos dispositivos nanométricos. A Figura 1 mostra a cronologia dos principais trabalhos referentes ao estudo de materiais monocamada.

De fato, monocamadas de TMDs têm chamado bastante atenção devido a sua estrutura exclusiva de banda, *gaps* grandes quando comparados aos de outros semicondutores, etc.^{14,15,16}. É a nova geração do grafeno em termos tanto de estudos em física do estado sólido como em aplicabilidade tecnológica.

O avanço na pesquisa dos TMDs se deu pela descoberta do *gap* direto na monocamada do MoS₂, o que levou a busca da mesma característica em materiais da mesma classe, especialmente em semicondutores^{17,18}. Materiais de *gap* direto possuem grande aplicação em nanoeletrônica¹⁹ e nanooptoeletrônica²⁰ (como será discutido mais adiante neste texto), cobrindo uma série de aplicações que não são atendidas pelo grafeno, já que este possui *gap* nulo. Além disso, há ainda possibilidade de engenharia de *gap* ao

variar o número de camadas. A estrutura de banda desses compostos muda drasticamente de amostras tridimensionais (*bulk*) para monocamadas (*Single-Layer* - SL). Alguns TMDs tridimensionais e multicamadas possuem *gap* indireto, enquanto suas monocamadas possuem *gap* direto, ressaltando o importante papel do acoplamento entre camadas nas propriedades eletrônicas dos TMDs.

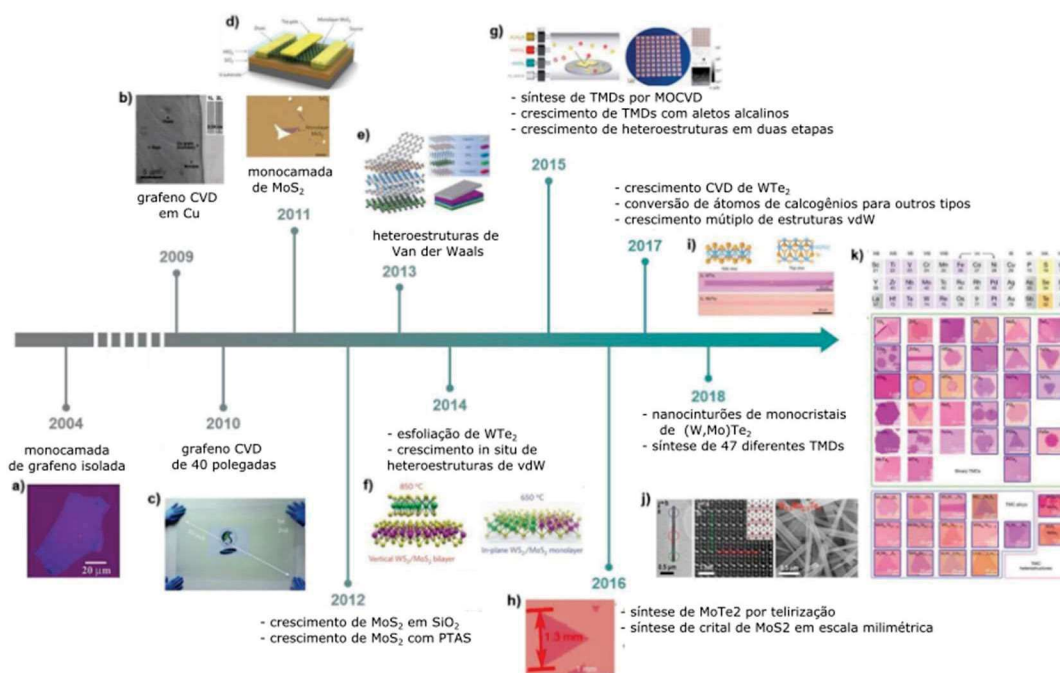


Figura 1: – Cronologia dos principais avanços em materiais bidimensionais desde o advento da monocamada de grafeno. Fonte: (S. Y. Kim et al. 2019). Adaptada.

Em monocamadas, o forte confinamento quântico acarreta energias de ligação de éxcitons extremamente altas²², tornando esses materiais excelentes candidatos para dispositivos. A quebra da simetria de inversão espacial em monocamadas resulta em um forte acoplamento *spin*-vale e *spin*-órbita, levando ao possível uso de TMDs em *Valleytronics*^{23,24}.

Além disso, as propriedades eletrônicas dos TMDs bidimensionais são sensíveis à temperatura²⁵, pressão²⁶ e deformação²⁷. Outra característica importante é que a presença de defeitos de bordas, vacâncias e/ou átomos adsorvidos nas amostras pode levar a propriedades magnéticas interessantes, tais como: quebra da degenerescência do vale²⁸, controle magnético do vale pseudospin^{29,30}. A estabilidade de fase de monocamadas³¹, espalhamento Raman de materiais 2D³², interação forte entre luz-matéria³³,

fotoluminescência dependente do número de camadas^{34,35} são outras propriedades dos TMDs que os tornam muito interessantes para pesquisa básica e tecnologia.

A obtenção de monocamadas tanto de grafeno quanto de TMDs pode ser feita através de esfoliação mecânica dos materiais tridimensionais. Muitos trabalhos que estudam as propriedades básicas desses materiais utilizam esse método de obtenção de amostras. Mas para que haja eficiência na aplicação de nanomateriais em tecnologia, é necessário haver um controle das características dos TMDs, incluindo seu posicionamento e dimensões. Assim como aconteceu com o grafeno, desenvolveu-se o crescimento de TMDs por deposição química a vapor (CVD – *Chemical Vapor Deposition*). Esta técnica permite a obtenção de amostras com dimensões maiores (da ordem de polegadas, no caso do grafeno), cobrindo grande parte de um substrato específico, ampliando as possibilidades de estudos e aplicações. Além disso, é possível controlar essa técnica, através do ajuste dos parâmetros de crescimento, dopagem, número de camadas, etc.^{36,37}.

Uma das principais vias de caracterização de materiais bidimensionais é a espectroscopia Raman (ER). Em se tratando de materiais manométricos, sabe-se que através da ER pode-se, por exemplo, determinar o número de camadas em grafeno³⁸ e TMDs³⁹, a natureza metálico/semicondutor e diâmetro em nanotubos de carbono⁴⁰, bem como o grau de defeitos em grafeno, através da análise da intensidade relativa entre a banda D de defeitos e a banda G (intrínseca do GR)⁴¹. Esses são apenas alguns exemplos de caracterização básica de nanomateriais e existem muitos outros associados a fenômenos físicos mais complexos associados a aplicações tecnológicas específicas.

Neste trabalho, estudamos o crescimento de TMDs – MoSe₂, mais especificamente – pelo método CVD. O crescimento ocorre da seguinte forma: os precursores em pó Se e MoO₃ são aquecidos e seus vapores são transportados e reduzidos por um fluxo de Ar_(g) e H_{2(g)}, respectivamente, em direção ao substrato de Si/SiO₂, dentro de um forno com temperatura controlada. Neste substrato, os precursores são depositados na forma MoSe₂. A depender do fluxo de H_{2(g)} utilizado na reação, obtemos diferentes morfologias para o material 2D crescido. Caracterizamos nosso material com Microscopia Ótica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para visualizarmos a morfologia dos cristais obtidos na síntese. Usamos espectroscopia Raman para caracterização do material e, finalmente, utilizamos um feixe de íons (FIB - *Focused Ion Beam*) com intuito de criarmos defeitos controlados na amostra para o estudo comparativo de defeitos extrínsecos e intrínsecos do material. Com isso, identificamos

pela primeira vez, bandas Raman relacionadas a defeitos em MoSe₂. Aplicando o modelo de defeitos pontuais amplamente utilizado em grafeno em nossos dados⁴¹, observamos que a intensidade dos picos de defeito encontrados segue o mesmo comportamento da banda D do grafeno em função da densidade de defeitos.

Esta monografia está organizada da seguinte maneira: no capítulo 2, apresentamos uma revisão bibliográfica tratando das propriedades básicas dos TMDs. No capítulo 3, discutimos a síntese de TMDs. No capítulo 4, apresentamos os métodos experimentais da síntese do MoSe₂. No capítulo 5, na parte de resultados, apresentamos como a morfologia dos cristais depende da pressão parcial de H₂ e discutimos as caracterizações por microscopias ótica e de elétrons, bem como espectroscopia Raman. Apresentamos também as mudanças do espectro Raman de monocamadas triangulares de MoSe₂ crescidas em nosso grupo em função da quantidade de defeitos criados por feixes de íons. No capítulo 6, apresentamos a conclusão e por último, no capítulo 7, serão apresentados alguns anexos que atenderão demandas do cotidiano do laboratório.

2 Dicalcogenetos de Metais de Transição

2.1 Estrutura dos TMDs

TMDs são materiais que apresentam a seguinte fórmula química: MX₂, onde M representa um metal de transição e X, os seguintes calcogênios: S, Se e Te. Alguns exemplos de TMDs são: MoSe₂, MoS₂, MoTe₂, WSe₂, WS₂, WTe₂, ReSe₂, dentre outros^{42,21}.

A Figura 2 mostra a tabela periódica com os elementos que compõem os TMDs em destaque. Existem cerca de sessenta diferentes tipos de TMDs, sendo que dois terços deles possuem estruturas em camadas e são facilmente esfoliáveis¹. A maioria destes é sintética, mas existem alguns naturais, como por exemplo cristais de MoS₂ com fases 2H e 3R.

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

Figura 2– Tabela periódica mostrando os metais de transição e calcogênios que são base para os diferentes TMDs. Figura adaptada de (Chhowalla et al. 2013).

Cabe salientar que, apesar do despercebimento do grande público, um dos primeiros artigos sobre TMDs data de meados da década de 1980⁴³, enquanto cristais com poucas camadas de MoS₂ foram relatados em 1966¹. *Bulk* de TMDs têm sido usados há muito tempo. Em geral, a maioria destas aplicações antigas são para lubrificantes secos. Os exemplos mais tradicionais são MoS₂ e WS₂.^{44,45,46,47} Tal aplicabilidade está relacionada às suas propriedades mecânicas ímpares, que estão associadas com a presença de ligações de van der Waals entre suas camadas. Já as interações interatômicas dentro das camadas são covalentes.

Os TMDs têm uma estrutura típica mostrada na Figura 3. Nesta estrutura, cada camada consiste em três planos atômicos com uma espessura de 6–7Å, com um plano hexagonal empacotado de átomos de metal entre dois planos de calcogênios. Em alguns casos, a geometria hexagonal no plano dos íons de metal é distorcida e as camadas não são planas. Nomeamos estes três planos atômicos como uma monocamada de TMD. A Figura 3 mostra também os dois tipos possíveis de coordenação local dos metais de transição: trigonal prismática e octaédrica⁴⁸.

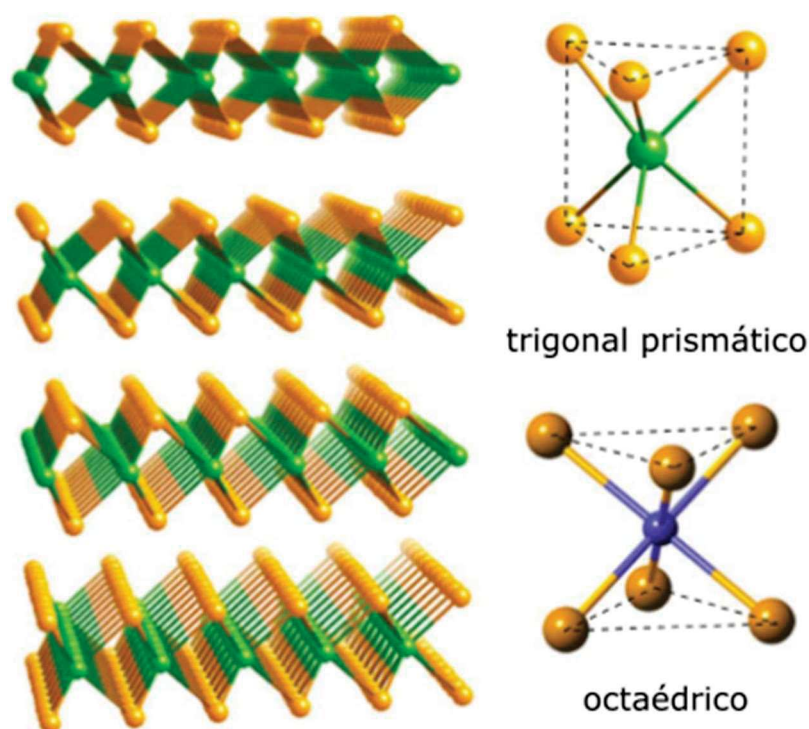


Figura 3: À esquerda, uma representação tridimensional de uma típica camada estrutural do MX_2 com o átomo metálico em verde e o calcogênio em laranja. À direita, os dois tipos de coordenação local: trigonal prismática e octaédrica. Figura adaptada de (Kolobov and Tominaga 2016).

A fase preferencial dos TMDs depende predominantemente da contagem de elétrons-d dos metais de transição. TMDs tridimensionais geralmente são encontrados em três polimorfos: 1T, 2H e 3R. Aqui, os números representam o número de camadas (de três átomos) da célula unitária e as letras indicam simetria (T - Trigonal, H - Hexagonal e R - Romboédrico). Esses polimorfos são mostrados na Figura 4⁴⁸. A célula unitária é definida com o eixo c perpendicular às camadas e o eixo a ao longo da menor distância calcogênio-calcogênio. Os polimorfos mostrados na Figura 3 são os mais comuns, apesar de existirem outros tipos. Observe que o polimorfo 2H possui três configurações possíveis: 2H_a (os metais de transição de uma camada estão localizados logo acima dos metais da camada vizinha, ocorrendo em NbSe₂, NbS₂, TaS₂ e TaSe₂), 2H_b (ocorre em compostos não estequiométricos, como Nb_{1+x}Se₂ e Ta_{1+x}Se₂) e 2H_c (os metais de transição de uma camada estão localizados logo acima dos dois calcogênios da camada vizinha, ocorrendo em MoS₂, WS₂, MoSe₂ e WSe₂). Na Figura 4(b), A configuração mostrada é a 2H_c⁴⁸. Às vezes, o mesmo material pode ser encontrado em mais de uma forma. O MoS₂

natural, por exemplo, geralmente é encontrado na fase 2H, enquanto esse mesmo material sintético muitas vezes contém a fase 3R⁴².

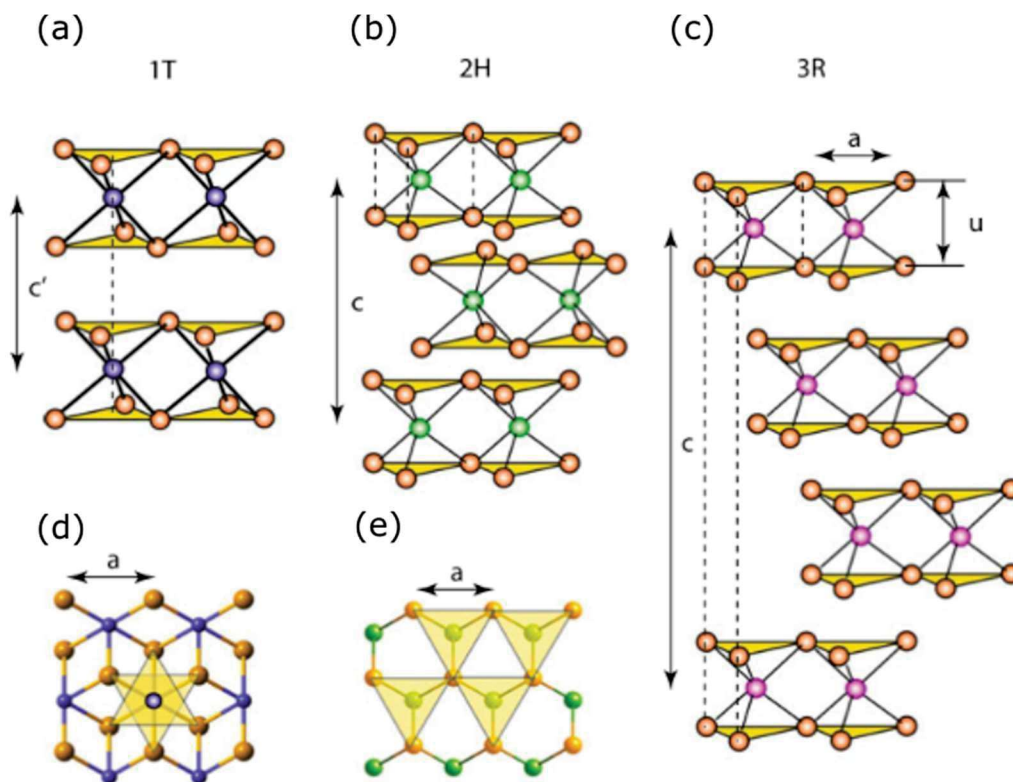


Figura 4: Esquemas dos politipos estruturais de TMDs: (a) 1T, (b) 2H e (c) 3R. Os triângulos em amarelo destacam a posição espacial dos átomos de calcogênio. Para os politipos 1T e 2H, as vistas superiores são mostradas em (d) e (e). Observe que nessas imagens os triângulos amarelos destacam as posições espaciais das espécies de calcogênio em apenas uma camada. Figura adaptada de (Kolobov and Tominaga 2016).

Como não há empilhamento em monocamadas, TMDs bidimensionais (e mesmo de poucas camadas) possuem somente as fases trigonal prismática e a octaédrica, ilustradas nas Figura 5 (a) e (b). Na primeira simetria faz-se necessário duas camadas para formar a célula unitária do cristal tridimensional. Já na segunda, é necessária somente uma camada.

Cada politipo tem uma monocamada (com três planos atômicos) que constitui a unidade básica de um material 2D. Sendo assim, o *bulk* é formado a partir do empilhamento dessas unidades de monocamada, nomeadas 1H (trigonal prismática ou

coordenação AbA) e 1T (coordenação octaédrica ou AbC). As Figura 5 (c), (d) e (e) mostram as células unitárias nos planos das monocamadas para as configurações 2H_a, 2H_c e 1T, respectivamente. As esferas azuis representam átomos de metais de transição e as esferas laranja representam os átomos de calcogênio. Para *bulks*, onde a simetria translacional fora do plano está presente, as vistas laterais das células unitárias também são destacadas com retângulos vermelhos nas Figura 5 (c), (d) e (e). A célula unitária primitiva dos politipos 2H_a ou 2H_c compreende seis átomos: dois átomos de metal de transição e quatro calcogenetos ($Z = 2$) na coordenação prismática trigonal ilustrada em 5 (a). O politipo 1T, mostrado em 5 (e), tem três átomos, na coordenação octaédrica ilustrada em 5 (b), compreendendo dois calcogenetos e um átomo de metal de transição ($Z = 1$).

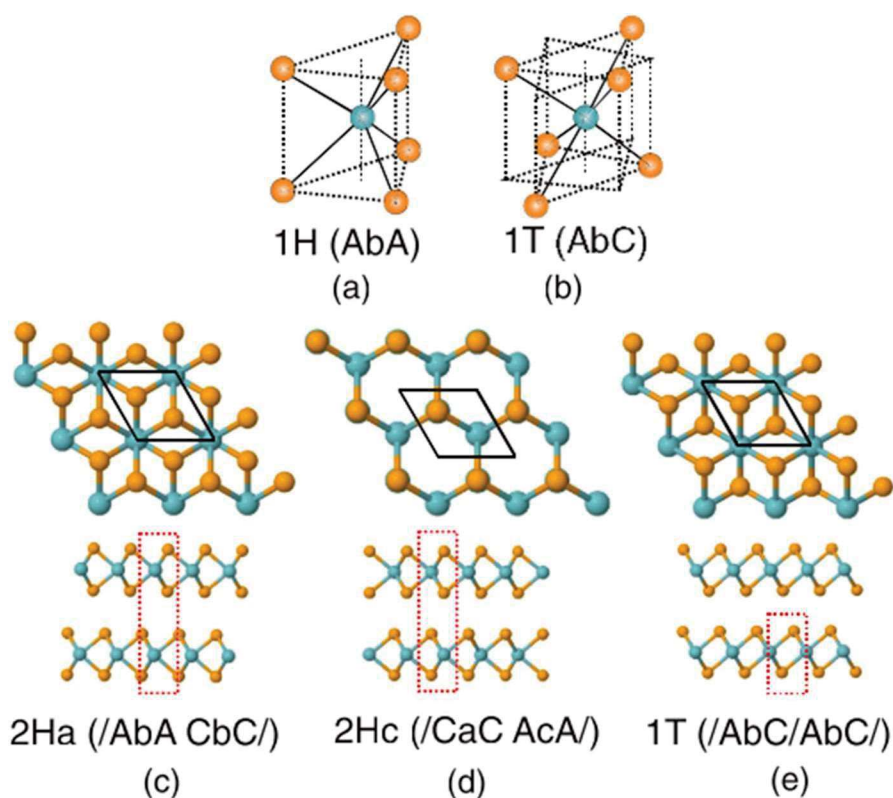


Figura 5: Coordenação de átomos de metal de transição para politipos de TMDs (a) trigonais prismáticos (H) e (b) octaédricos (T). As esferas azuis representam átomos de metal de transição e as laranja, átomos de calcogênio. Em (c), (d) e (e) as vistas superior e lateral (superior e inferior em cada figura, respectivamente) das células unitárias

primitivas para *bulks* de TMDs. Os losangos pretos mostram a vista superior da célula unitária primitiva e os retângulos vermelhos indicam a vista lateral. . Figura adaptada de (Ribeiro-Soares et al. 2014).

Neste trabalho, crescemos monocamadas de MoSe₂, que possui configuração 2Hc. Para discussão de sua estrutura cristalina e, mais adiante, de suas propriedades eletrônicas e de fônons, mostramos, na Figura 6 e na Figura 7 , célula unitária bidimensional e a primeira zona de Brillouin (ZB) desse politipo. Na Figura 6, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores primitivos da rede 2D real descrito pela equação 1. Novamente, as esferas azuis representam átomos de metal de transição e as esferas laranjas representam átomos de calcogênio.

Os pontos e direções de alta simetria do espaço recíproco para o politipo 2H são mostrados na Figura 7, que representa as simetrias da ZB, onde Γ , K, K' e M são os pontos de alta-simetria; T, T' e Σ são as linhas de alta-simetria. Correspondentemente, \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores de rede recíproca no plano mostrados na Figura 7 e descrito pela Equação 2. É importante observar que esta também é a ZB do politipo 1T é a mesma do grafeno, que possui a mesma simetria bidimensional dos TMDs.

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (\sqrt{3} \hat{x} + \hat{y}) \text{ e } \vec{a}_2 = \frac{a}{2} (-\sqrt{3} \hat{x} + \hat{y}) \quad (1)$$

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{\sqrt{3}}{3} \hat{k}_x + \hat{k}_y \right) \text{ e } \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(-\frac{\sqrt{3}}{3} \hat{k}_x + \hat{k}_y \right) \quad (2)$$

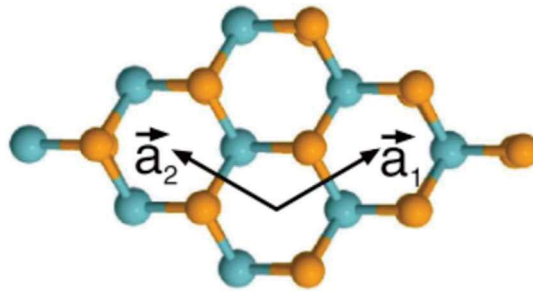


Figura 6: Célula unitária primitiva do politipo 2Hc. Esferas azuis representam átomos de metal de transição e esferas laranja representam átomos de calcogênio. Vista superior para dos três planos atômicos da monocamada. \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores unitários primitivos. Figura adaptada de (Ribeiro-Soares et al. 2014).

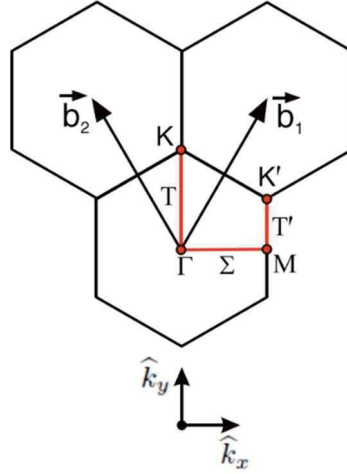


Figura 7: A imagem acima representa as simetrias da zona de Brillouin (BZ - Brillouin Zone): Γ , K, K' e M são os pontos de alta-simetria; T, T' e Σ são as linhas de alta-simetria. \vec{b}_1 e \vec{b}_2 denotam os vetores da rede recíproca no plano. Figura adaptada de (Ribeiro-Soares et al. 2014).

2.2 Propriedades Eletrônicas

As propriedades eletrônicas dos TMDs têm sido estudadas ao longo dos anos tanto em trabalhos teóricos como em experimentais^{42,50}. Apesar da similaridade, TMDs cobrem um amplo espectro de propriedades que vão de isolantes, a passar por semicondutores até chegar nos metais. Tal diversidade está associada a existência de bandas d não ligadas dos metais de transição e ao grau de preenchimento destas por elétrons⁵¹. A Tabela 1 mostra valores de *gap*, em eV, de TMDs tridimensionais (*bulk*) e em monocamadas. Observa-se *gaps* de até 2 eV para alguns materiais monocamada, como é o caso do MoS₂ e WS₂⁵⁰.

Bandgap (eV)		Mo	W	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Ni	Pd	Pt
S	Monocamada	1.8-2.1	1.8-2.1	~0.65	~1.2	~1.3	~1.1	metal	metal	~0.6	~1.2	~1.9
	<i>Bulk</i>	1.0-1.3	1.3-1.4	~0.3	~1.6	~1.6	metal	metal	metal	~0.3	~1.1	~1.8
Se	Monocamada	1.4-1.7	1.5-1.7	~0.51	~0.7	~0.7	metal	metal	metal	~0.12	~1.1	~1.5
	<i>Bulk</i>	1.1-1.4	1.2-1.5	metal	~0.6	~0.6	metal	metal	metal	~1.3	~1.4	
Te	Monocamada	1.1-1.3	~1.03	~0.1	~0.3	~0.3	metal	metal	metal	~0.3	~0.8	
	<i>Bulk</i>	1.0-1.2	Metal	metal	metal	metal	metal	metal	metal	~0.2	~0.8	

Tabela 1: Valores de gap de energia para vários TMDs. Fonte: (Dong and Kuljanishvili 2017).

A maioria dos estudos teóricos são baseados em cálculos de primeiros princípios. Contudo, esforços significativos também foram feitos para desenvolver modelos de ligação forte (TB - *Tight-Binding*), que foram usados com sucesso, por exemplo, para previsão e estudos de interações *spin-valley*, transição de *gap* indireto para direto e estados de defeito em monocamadas de TMDs^{53,54}. Um modelo TB de três bandas mais complicado usando orbitais metálicos d_{z^2} , d_{xy} e d_{x-y} que foi desenvolvido em⁵⁵ foi suficiente para capturar as propriedades das bordas de banda nos vales dos pontos K da ZB, incluindo a dispersão de energia e as curvaturas de Berry. Adicionando o termo de *hopping* até o terceiro vizinho nesse modelo TB, foi possível reproduzir as bandas de energia em toda a zona de Brillouin⁵⁵. Uma abordagem analítica também foi usada para estudar os efeitos spin-órbita^{56,57,58,59}, magnetotransporte⁶⁰, *polaritons* excitônicos^{61,62}.

Sabemos que, para muitos TMDs, o *gap* é indireto em *bulk* e direto em monocamadas. O que ocorre é que, quando se diminui o número de camadas de alguns TMDs (como MoS₂ e MoSe₂, por exemplo), há um aumento do *gap* indireto. Assim, com uma camada, ele aumenta a ponto de ser maior que a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução no ponto K da ZB. Com isso, estes semicondutores passam a ter *gap* direto, localizado no ponto K.

A abertura do *bandgap*, associada ao confinamento quântico é explicada da seguinte forma: os estados do ponto Γ originam-se da combinação linear dos orbitais p_z nos átomos de S e dos orbitais d_{z^2} nos átomos de Mo⁶³. Ambos são delocalizados e possuem natureza não ligante. Um aumento na distância entre camadas diminui a interação camada-camada. Como resultado, a energia proveniente dos estados não ligantes é reduzida. Por outro lado, tanto a parte superior da banda de valência quanto a parte inferior da banda de condução perto do ponto K são compostas principalmente de orbitais localizados no plano xy , e estes basicamente não são afetados por uma mudança de distância ao longo de z . Tal deslocamento de energia para baixo no ponto Γ gera um aumento do *gap*. A Figura 8 mostra a variação do *gap* em função do número de camadas (a) e da distância entre camadas (b) para o MoS₂, obtida através de cálculos de primeiros princípios⁶⁴. Observa-se então um aumento do *gap* indireto com a diminuição da interação entre camadas. Finalmente, em uma monocamada, esse *gap* indireto inicial é maior que a diferença de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução no ponto K, o que faz com que esse seja o novo *gap*, de natureza direta⁶⁴.

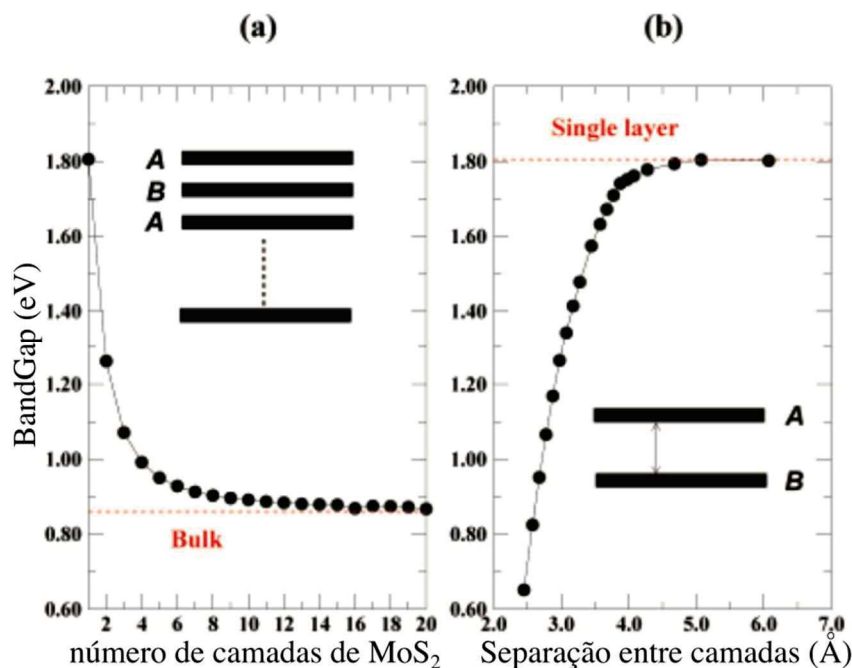


Figura 8: Variação do *gap*, por primeiros princípios, de MoS₂ em relação a (a) o número de camadas n e (b) separação entre as camadas w (em Angstroms), onde w representa a distância no eixo vertical entre a camada superior A e a camada inferior B. Relembrando que cada camada possui três planos atômicos. Figura adaptada de (T. Li and Galli 2007)

Cálculos que utilizam a Teoria do Funcional da Densidade (DFT – *Density Functional Theory*) revelaram o *bandgap* direto para as monocamadas de WSe₂ e MoS₂ localizados nos pontos K da ZB hexagonal⁶⁶. A Figura 9 mostra a estrutura de bandas para diferentes TMDs na forma tridimensional (Figura 9 a), bicamada (Figura 9 b) e monocamada (Figura 9 c). Quando comparamos as estruturas de bandas das Figura 9 a e c (*bulk* e monocamada), observamos claramente que os estados próximos ao ponto K não possuem alteração em energia, enquanto os estados próximos ao ponto Q (entre os pontos de alta simetria K e Γ) aumentam em energia na banda de condução, de forma que na monocamada o *gap* é direto e em K, como discutido anteriormente.

Essa mudança nos estados de energia para diferentes pontos na ZB é melhor visualizada na Figura 10, obtida por primeiros princípios. Na Figura 10 (a), observa-se a diferença em energia entre a banda de valência e a banda de condução nos pontos K-K, Γ -Q (na figura denotado como Γ - Λ) e Γ -K para o MoS₂ para valores de camadas de 1 a 7. Observa-se que as curvas em verde e vermelho (transições indiretas) ficam maiores em

energia que a transição direta K-K quando se tem somente uma camada. Todos *bandgaps* diminuem monotonamente com o aumento do número de camadas e convergem rapidamente para os valores dos *bulks*⁶⁷. O intervalo K - K para $n = 5$ é 10 meV maior do que no bulk apenas e é igual ao valor do bulk para $n = 7$. Para Γ - K a diferença para o bulk é de 70 meV para $n = 5$ e 44 meV para $n=7$. A Figura 10 (b) mostra a variação dos valores de energia do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução (BE - *band edges*) para diferentes pontos na ZB, em relação ao nível de vácuo (escala de energia absoluta)⁶⁷. Aqui também é clara a mudança de energia nos pontos Q (Λ) e Γ , enquanto os estados em K permanecem inalterados. Esse estudo das BEs não só fornece informações importantes sobre as origens físicas das variações do *gap*, mas também ajuda na triagem de materiais ôhmicos e Schottky para contatos e determina o alinhamento de bandas em heteroestruturas, importante para maximizar a eficiência de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. Cabe salientar também que o *bandgap* das monocamadas dos TMDs são afetados por tensão^{68,69,70,71}, pressão hidrostática²⁶ e campo elétrico,^{72,73} gerando mais meios de controle de propriedades de transporte elétrico para aplicações diversas.

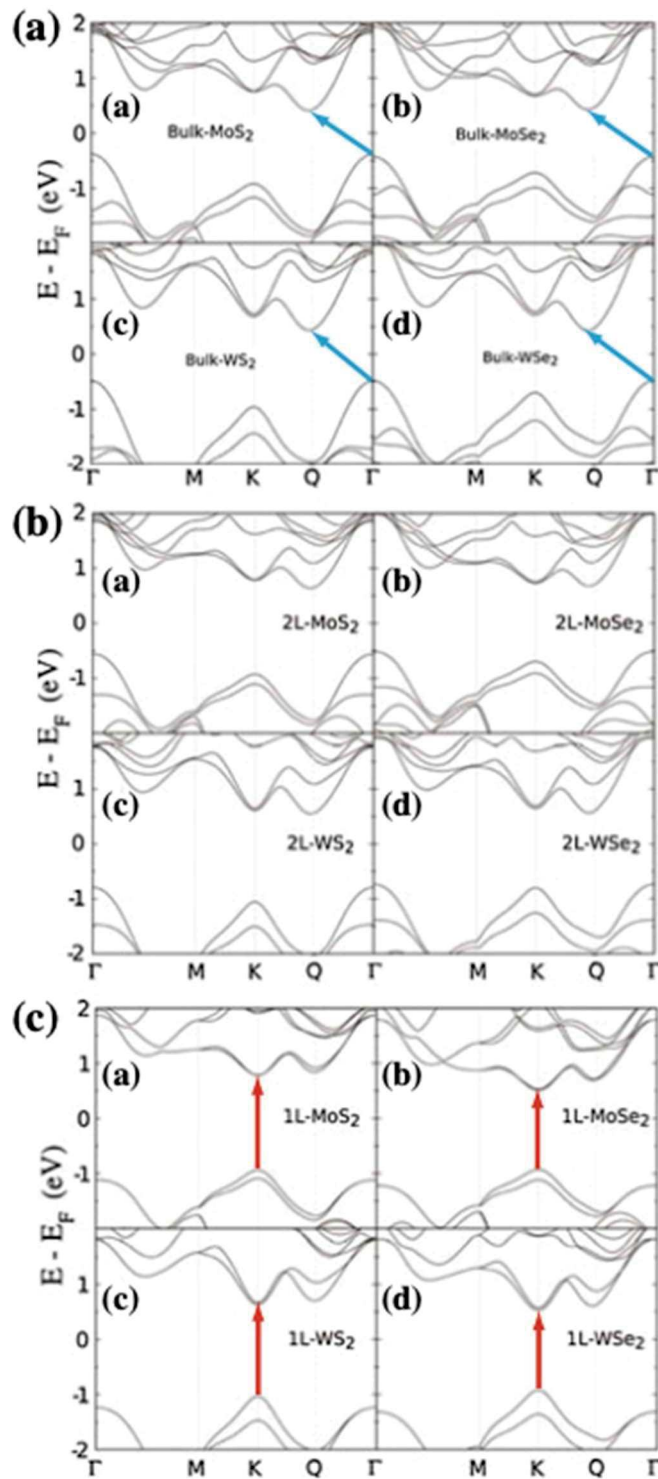


Figura 9: Estruturas de banda para (a) *bulk*, (b) bicamada (2L – *bi-layer*) e (c) monocamada (1L- *monolayer*) de MoS₂, MoSe₂, WS₂ e WSe₂. As setas indicam o *bandgap* fundamental, direto (vermelho) ou indireto (azul). Figura adaptada de (Roldán et al. 2014).

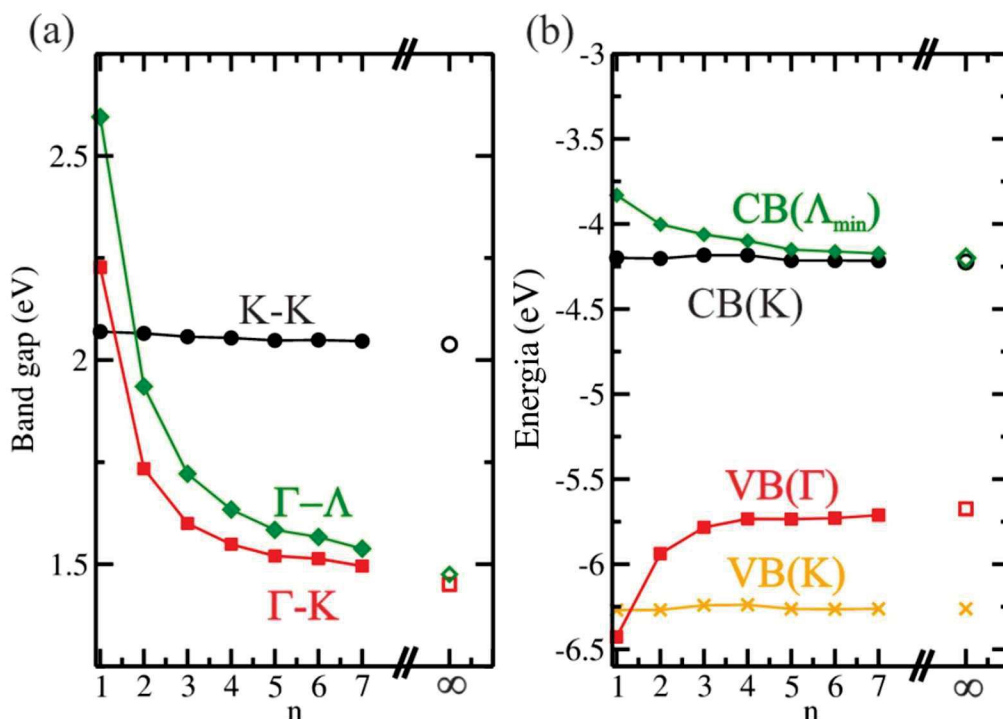


Figura 10: (a) Evolução dos *band gaps* em função do número de camadas (n). Os círculos pretos (K – K), quadrados vermelhos (Γ – K) e losangos verdes (Γ – Λ_{\min}) indicam a magnitude dos diferentes *band gaps*. Os símbolos vazios indicam o *band gap* dos *bulks*. (b) Posição do topo (fundo) da banda de valência (condução) em relação ao nível de vácuo nos pontos K (BV cruces laranjas e BC, círculos pretos), Γ (BV, quadrados vermelhos), e Q (Λ) (BC losangos verdes). Figura adaptada de (Padilha et al. 2014).

Experimentalmente, o aumento no *gap* e a conversão da natureza do *gap* de indireto para direto se manifesta como uma mudança na posição do pico de fotoluminescência para energias mais altas, juntamente com um aumento drástico na intensidade da fotoluminescência.^{74,35}

Aqui cabe salientar a diferença entre *gap* eletrônico e *gap* óptico. O termo “*bandgap*” geralmente se refere à diferença de energia entre o topo da BV e o fundo da BC, que pode ser determinado por medidas elétricas ou ópticas. Os *gaps* determinados a partir dos dois tipos de medições são geralmente diferentes por causa do efeito excitônico. O *gap* determinado a partir de medições elétricas é definido como a soma das energias necessárias para separar de um elétron e um buraco no sistema e fazer com que essas partículas se desloquem ao longo do sistema, numa corrente elétrica. Em medidas ópticas, por outro lado, a absorção de um fóton cria simultaneamente um elétron na BV e um buraco na BC, que podem se ligar para formar um éxciton devido à interação

Coulombiana. Isso significa que em medições ópticas o *gap* é a energia necessária para criar um éxciton (referido como *gap* óptico). A diferença entre os *gaps* eletrônico e óptico corresponde à energia de ligação do éxciton. Enquanto nos semicondutores convencionais, como o GaAs, a energia de ligação do éxciton é tipicamente da ordem de 10 meV, nos TMDs a energia de ligação do éxciton é de uma ordem de grandeza maior, tornando-a importante na caracterização desses materiais.^{75,76}

O *gap* óptico pode ser inferido através de medidas de fotoluminescência (PL). A Figura 11 mostra espectros de PL de MoS₂ para amostras de diferentes camadas. Na Figura 11 (a), tem-se a intensidade da PL para mono e bicamada. Observa-se uma que a intensidade da PL para a monocamada é muito maior que a intensidade da PL da bicamada. Essa diferença é devida à natureza do *gap*: a recombinação e emissão radiativa é muito eficiente na transição direta que ocorre nos pontos K da ZB da monocamada (*gap* direto). Para poucas camadas, a intensidade da PL cai com o aumento de camadas. Isso ocorre porque o *gap* é indireto, fazendo com que a emissão radiativa (que é assistida por fônons) seja muito mais lenta que a emissão não radiativa nesses materiais. No *inset* da Figura 11 (a), tem-se o rendimento quântico (QY - *quantum yield* – número de fótons emitidos por número de fótons absorvidos) para amostras de MoS₂ com diferentes camadas. Observa-se uma variação de ordens de grandeza do QY, refletindo a mudança da intensidade da PL com o número de camadas. A Figura 11 (b) mostra a PL normalizada para amostras de 1 a 6 camadas de MoS₂.

Nos espectros da Figura 11 (b) é possível observar picos A, B e I para o MoS₂. Os picos A e B, próximos a 1,9 e 2,05 eV, respectivamente, correspondem aos éxcitons A e B do ponto K. O pico I corresponde à transição indireta que ocorre entre os pontos Γ – Q da ZB, e sua energia varia de acordo com os números de camadas, como discutido anteriormente⁷⁷. Para a monocamada, observa-se somente um pico, referente ao éxciton A, porque os éxcitons B relaxam não radiativamente para o estado de menor energia (nível do éxciton A)⁷⁸.

A Figura 12 apresenta PL de uma amostra de MoSe₂. Observa-se novamente a queda da intensidade da PL com o número de camadas⁷⁹.

As energias dos éxcitons A e B são diferentes por causa da quebra de degenerescência devido ao acoplamento spin-orbita e à interação entre camadas (para duas ou mais camadas)⁷⁴. Essa quebra de degenerescência é da ordem de 150-190 eV para MoS₂ e MoSe₂, e muito maior para os TMDs a base de W (cerca de 450 meV)⁸⁰ e ocorre no topo da banda de valência. O que ocorre então é que elétrons com spins diferentes

possuem energias diferentes, podendo então ser acessados separadamente. Essa propriedade dos TMDs é importante para o desenvolvimento da spintrônica, possibilitando o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos que gastam menos energia, mais rápidos, e mais seguros. Para dispositivos optoeletrônicos, pode-se construir LEDs e até mesmo lasers com luz circularmente polarizada.^{81,33,82-84}

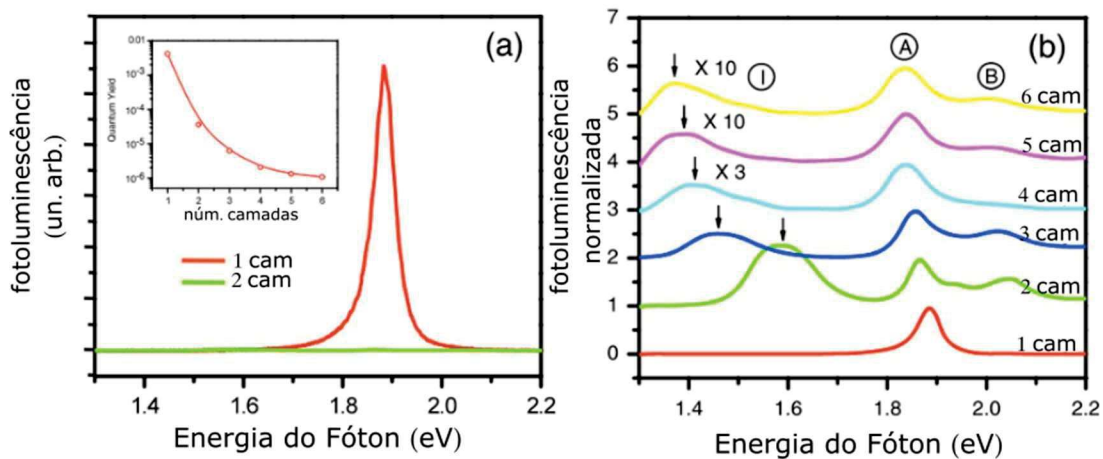


Figura 11: - (a) PL de MoS₂ – mono e bicamada. *Inset* mostra o rendimento quântico do MoS₂ em função do número de camadas. (b) PL normalizada de MoS₂ de 1 a 6 camadas. São mostrados os éxcitons A, B e I, este último referente à transição indireta em $\Gamma - Q$. Figura adaptada de (Mak et al. 2010).

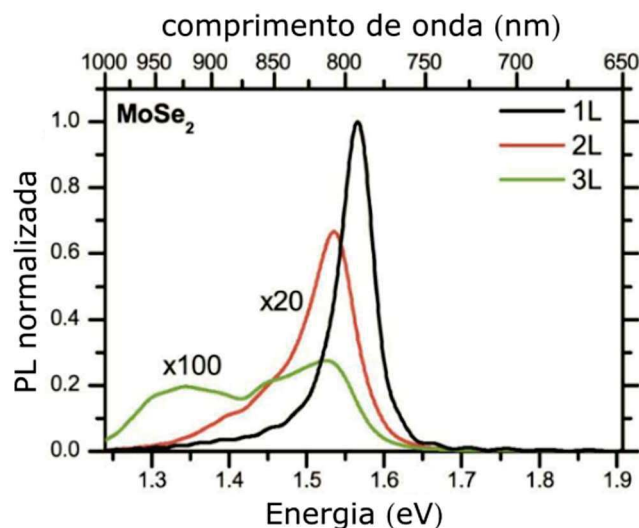


Figura 12: Espectros de fotoluminescência de MoSe₂ – mono-, bi- e tricamada. Observe que os espectros de bi- e tricamada estão multiplicados por 20 e 100 vezes, respectivamente. Figura adaptada de (Zeng et al. 2013).

Através dos espectros de absorção dos materiais, pode-se também inferir suas propriedades optoeletrônicas. Os espectros de absorção dos filmes finos de monocamadas do MoS₂, MoSe₂, WS₂ e WSe₂ são exibidos na Figura 13. Os espectros de absorção podem ser divididos em uma região com baixa energia, que é dominada por transições excitônicas em um fundo de absorção relativamente baixo e uma região de forte absorção com energias mais altas. Para todas as monocamadas de TMDs, os picos de absorção excitônica A e B originados das transições de *gap* direto *spin-split* no ponto K da zona de Brillouin foram claramente observados. A forte absorção em altas energias é associada a alta densidade de estados na linha $\Gamma - K$ da ZB⁸⁵ e associada a diversas particularidades da estrutura de bandas.

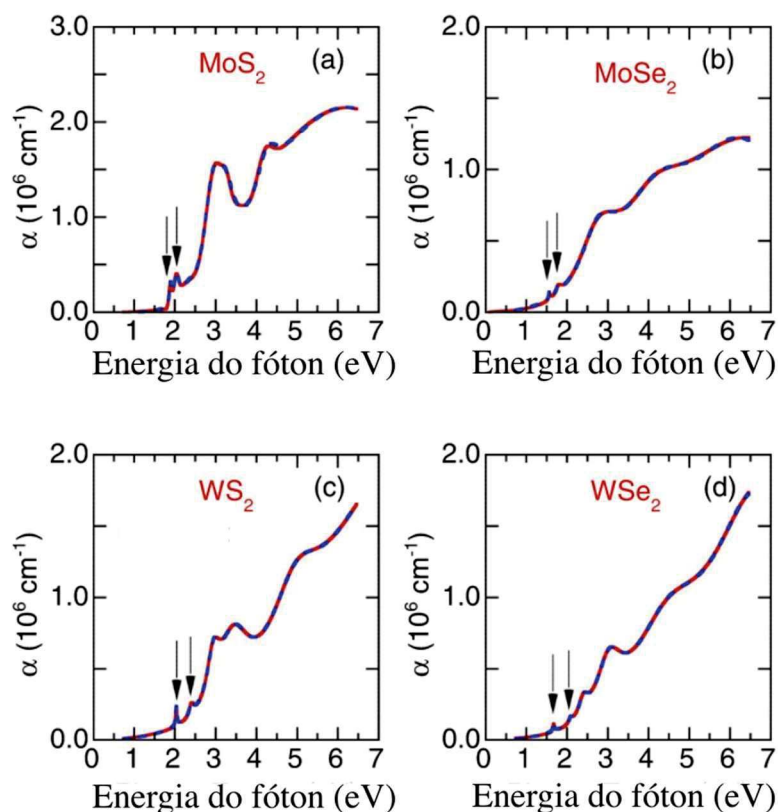


Figura 13: Coeficiente de absorção para (a) MoS₂, (b) MoSe₂, (c) WS₂ e (d) WSe₂. Observa-se picos – marcados com setas pretas – em baixas energias relacionadas com absorção ressonante com os éxcitons A e B. Para altas energias, observa-se absorções associadas a uma alta densidade de estados na região Γ - K da ZB. Figura adaptada de (H. L. Liu et al. 2014).

TMDs absorvem cerca de 15% da luz incidente quando iluminados com a energia de ressonância do éxciton A. Considerando sua espessura atômica, isso é uma ordem de grandeza maior que a absorção de outros semicondutores, como GaAs e Si⁸⁵. Essa alta absorção^{86,87} pode ser usada para dispositivos fotovoltaicos de alta performance, quando combinados a outros nanomateriais, como o grafeno⁸⁶.

É importante salientar que o gap dos TMDs pode ser modificado por pressão hidrostática²⁶, campo elétrico^{88,72,73} ou tensão mecânica^{68,69,89,90}, mudando os espectros de absorção/emissão e assim possibilitando ampla maleabilidade na engenharia de dispositivos.

Em resumo, vemos que as propriedades optoeletrônicas dos TMDs fazem deles materiais promissores para diversas aplicações tecnológicas, além de ajudarem a fortalecer a ciência básica relacionada à caracterização de materiais.

2.3 Espectroscopia Raman

Os avanços tecnológicos das últimas décadas produziram uma melhoria na eficiência e o barateamento dos componentes dos equipamentos de medidas ópticas, possibilitando que as técnicas espectroscópicas fossem abundantemente usadas para a caracterização de materiais de diversos tipos. Além disso, essas técnicas continuam a desempenhar um papel muito importante na proposição de novos problemas físicos e na compreensão de fenômenos antes apenas teoricamente estudados. Pela versatilidade, rapidez e caráter não destrutivo, podemos destacar três técnicas espectroscópicas bastante difundidas, quais sejam: a espectroscopia de infravermelho, a espectroscopia Raman e a espectroscopia de fotoluminescência. Apesar de serem baseadas em processos de interação entre radiação e matéria, cada uma dessas técnicas é fundamentada em um fenômeno físico diferente. A espectroscopia de fotoluminescência está baseada no fenômeno de emissão de radiação por um meio. A espectroscopia de infravermelho tem seus fundamentos baseados em efeitos de absorção da radiação. Por sua vez, a espectroscopia Raman é governada por processos de espalhamento inelástico da luz pela matéria.

O espalhamento Raman é uma ferramenta poderosa para obter informações sobre as vibrações da rede de um cristal e tem sido amplamente aplicado para a caracterização dos TMDs. É uma técnica não destrutiva e que não requer preparação trabalhosa das amostras. Para nosso trabalho, particularmente, as amostras, crescidas sobre substratos de SiO₂ (300 nm), foram caracterizadas diretamente por espectroscopia Raman sem nenhuma preparação. Neste tópico iremos descrever o espalhamento Raman e sua aplicação para sistemas bidimensionais, em especial os TMDs.

2.3.1 – Teoria do espalhamento Raman

Quando uma onda eletromagnética atinge uma amostra, parte da luz é refletida enquanto o resto é transmitido para o material. Da parcela transmitida através da superfície, parte é absorvida na forma de calor e outra é retransmitida na forma de luz espalhada que apresenta uma pequena parcela composta de frequências diferentes daquelas incidente. O processo que rege este fenômeno recebe o nome de espalhamento Raman.

O processo deste espalhamento inelástico pode ser classificado de duas formas: Stokes e anti-Stokes. O processo Stokes ocorre quando a frequência da radiação espalhada for menor que a frequência da luz incidente devido a absorção de energia retirada do campo de radiação que é transformada no meio espalhador. E o processo anti-Stokes ocorre quando a frequência espalhada tem frequência maior que a radiação incidente, e isto ocorre porque o meio espalhador cede energia para o campo de radiação.

Cabe salientar que quando uma onda eletromagnética atinge um material, seu campo elétrico oscilante imprime deslocamentos nos íons constituintes, gerando momentos de dipolos oscilantes que interferem na suscetibilidade elétrica e, por conseguinte, na polarização do material. A modulação harmônica da polarização é a origem da emissão da radiação eletromagnética, similarmente ao caso de uma antena. A expressão para a polarização do meio, modificada pela incidência da radiação pode ser dada por⁹¹:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{P} = & \tilde{\chi}_0^{\vec{r}} \cdot \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{K}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t)} + \mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{u} e^{i[(\mathbf{K}_i \pm \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i \pm \omega_0) t]} \frac{d^2 \vec{K}}{du} + \\
 & \frac{1}{2} \mathbf{E}_0^2 \cdot \mathbf{u}_0^2 e^{i[(\mathbf{K}_i \pm 2\mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i \pm 2\omega_0) t]} \frac{d^2 \vec{K}}{du^2} + \dots
 \end{aligned}
 \tag{Equação 1}$$

Onde $\tilde{\chi}^{\vec{r}}$ é o tensor suscetibilidade elétrica do meio, \mathbf{E}_0 é o vetor amplitude do campo elétrico, \mathbf{u} é o deslocamento relativo à posição de equilíbrio dos centros atômicos e \mathbf{q} seu vetor de onda. \mathbf{K} , \mathbf{r} e ω são o vetor de onda, o vetor deslocamento e a frequência angular de oscilação da onda eletromagnética, respectivamente.

Na expressão 1, o primeiro termo da equação refere-se ao espalhamento elástico da luz, pois a polarização oscilante tem a mesma frequência da radiação incidente; tal efeito é nomeado como espalhamento Rayleigh. O segundo membro descreve o espalhamento Raman de primeira ordem anti-Stokes (+) e Stokes (-), nos quais a frequência do sistema oscilante é diminuída ou aumentada de ω , respectivamente. O próximo termo da equação 1 é referente ao espalhamento Raman de segunda ordem – no qual o processo de alteração da frequência é mais acentuado – e assim sucessivamente.

A Figura 14 ilustra um espectro Raman no qual uma luz incidente com frequência ω cria componentes de *Stokes* e *anti-Stokes*.

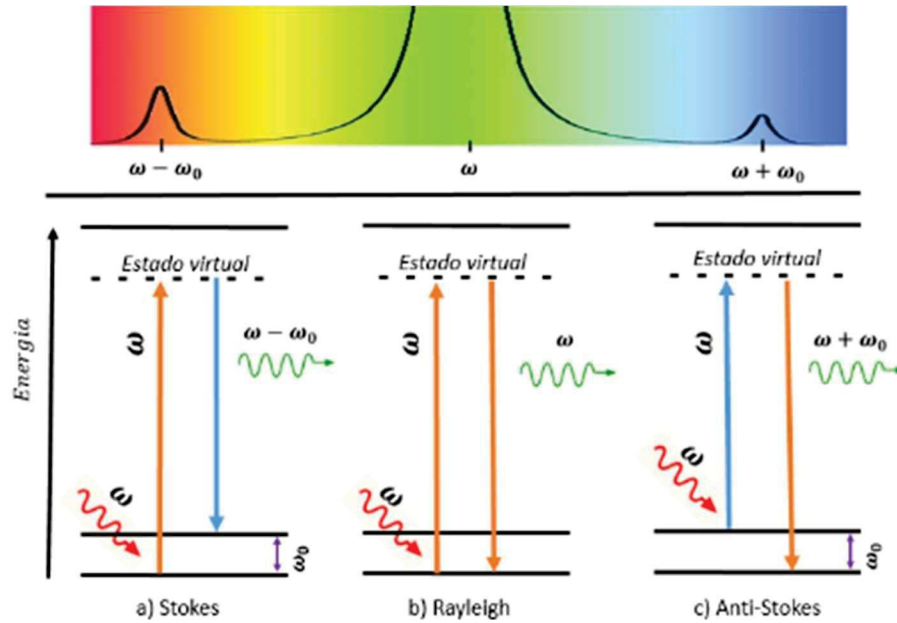


Figura 14: Esquemas do espectro Raman onde uma luz incidente com frequência ω gera uma luz espalhada elasticamente (Rayleigh) e duas componentes espalhadas inelasticamente com frequência $\omega_i - \omega_0$ (Stokes) e $\omega_i + \omega_0$ (anti-Stokes). Figura adaptada de (GÓMEZ 2018)

Geralmente em espectroscopia Raman, assumindo-se que se utiliza luz visível ($\lambda \sim 500$ nm) os momentos das radiações incidente e espalhada serão da ordem de 10^5 cm^{-1} . Esse valor é muito menor que a extensão típica da Zona de Brillouin ($q \leq 2\pi/a_0 \leq 10^8$ cm^{-1}) da maior parte dos materiais. Portanto o espalhamento Raman de primeira ordem envolve apenas oscilações com momentos próximos do centro da Zona de Brillouin, isto é, $q \approx 0$.

A intensidade da radiação espalhada é proporcional ao quadrado da polarização induzida e depende da polarização da luz espalhada \hat{e}_s da forma $|P_{\text{ind}} \cdot \hat{e}_s|^2$. Tomando a aproximação em que $q = 0$ e denotando a polarização da luz incidente por \hat{e}_i , a intensidade da luz espalhada em primeira ordem I_s pode ser escrita como:

$$I_s \propto \left| \hat{e}_i \cdot \left(\frac{d\vec{x}}{du} \right)_{q=0} \mathbf{u}(\omega_0) \cdot \hat{e}_s \right|^2 \quad \text{Equação 2}$$

Fazendo $\hat{u} = \mathbf{u}/|\mathbf{u}|$ o versor paralelo a direção do deslocamento atômico, podemos definir um tensor \vec{R} como:

$$\vec{R} = \left(\frac{d\vec{x}}{du} \right)_{q=0} \hat{u}(\omega_0) \quad \text{Equação 3}$$

Assim, a intensidade da luz espalhada pode ser escrita como:

$$I_s \propto |e_i \cdot \vec{R} \cdot e_s|^2 \quad \text{Equação 4}$$

Onde \vec{R} é chamado tensor Raman. Nota-se, da Equação 3, que o tensor Raman é dependente da simetria das oscilações atômicas que modificam a polarização do meio. Então, esse tensor pode ser obtido através da matriz de representação irredutível da simetria do cristal.

Uma vez conhecido o tensor Raman referente a uma oscilação específica, se para uma dada combinação de polarizações da luz incidente e espalhada a intensidade da radiação espalhada for diferente de zero, dizemos que o modo de vibração é Raman ativo, ou seja, esse modo vibracional é acessível por espalhamento Raman. Ao contrário, se a intensidade da luz que é oriunda do processo de espalhamento que envolve um determinado modo vibracional for nula, o modo é dito não ativo. Das equações 3 e 4 vemos que a atividade Raman é dependente da direção de propagação das oscilações, ditadas pelo tensor Raman, e da geometria de espalhamento, isto é, a polarização e direção das radiações incidente e espalhada. Esse conjunto de combinações que leva em consideração a geometria do espalhamento recebe o nome de regras de seleção Raman.

Os tensores Raman, bem como a atividade Raman dos modos vibracionais para cada geometria de espalhamento (regras de seleção) de cada tipo de estrutura podem ser encontrados na literatura, como por exemplo, nas referências^{93,94}.

Com isso, coletando a radiação espalhada de um material previamente iluminado e tendo em conta a geometria de espalhamento empregada no experimento, podemos obter as frequências dos modos vibracionais do material a partir das diferenças entre os espectros da radiação incidente e espalhada, conforme previsto na Equação 1. Um espectro Raman mostra, em seu eixo das abcissas, a diferença entre o número de onda da radiação incidente e espalhada – chamada de deslocamento Raman – cuja unidade é expressa em cm^{-1} . No eixo das ordenadas aparece a intensidade espectral, usualmente representada em unidades arbitrárias (u.a.) dependentes de parâmetros experimentais. A Figura 18 mostra espectro Raman das amostras crescidas neste trabalho, com duas energias de excitação diferentes, e será descrita com detalhes mais adiante.

O espectro Raman nos fornece uma medida direta das energias dos modos normais de oscilação de um meio, que por sua vez, dependem intrinsecamente das interações entre os átomos constituintes. Assim, o espectro vibracional de um dado material será significativamente modificado quando na presença de alterações composicionais e estruturais como interdifusão atômica, efeitos de estresse e confinamentos quânticos – fatos que possibilitam que a espectroscopia Raman seja utilizada para o estudo dessas propriedades.

Para se realizar medidas de espectroscopia Raman são necessários, basicamente, três componentes: uma fonte de luz excitadora, um sistema dispersivo capaz de decompor a radiação espalhada pela amostra e um fotodetector. A Equação 1 nos faz saber que a radiação incidente utilizada para excitação deve ter frequência muito bem definida ω_i . Essa demanda é bem atendida geralmente por lasers de gás, que produzem radiação com monocromaticidade e estabilidade suficientes. Os sistemas dispersivos mais utilizados são os espectrômetros que operam com associações de duas e três grades de difração dispostas em série. O advento das câmeras CCD (Charge-Coupled Device) possibilitou que elas fossem amplamente utilizadas como detectores da radiação dispersada, trabalhando acopladas opticamente às grades de difração.

Cabe destacar ainda que as propriedades eletrônicas de um material podem influenciar o efeito de espalhamento inelástico de luz. Ajustando-se a energia da radiação incidente pode-se produzir o espalhamento Raman ressonante, que é uma variação técnica usada tanto para amplificar a intensidade dos espectros quanto para obter informações sobre a estrutura eletrônica. Uma abordagem microscópica do processo de espalhamento inelástico de primeira ordem é fundamental para a compreensão qualitativa do espalhamento Raman ressonante. Por esta abordagem, um elétron é excitado de seu estado fundamental por um fóton incidente de frequência e momento (ω_i, \mathbf{K}_i) . O elétron excitado interage com a rede cristalina criando ou aniquilando um fônon $(\omega_i, \mathbf{q}_0)^{95}$. Quando o elétron retorna ao seu estado inicial, um fóton com frequência e momento (ω_s, \mathbf{K}_s) é espalhado.

Pelas conservações de energia e momento do processo Raman de primeira ordem

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i \pm \hbar\omega_0 \text{ e } \mathbf{K}_s = \mathbf{K}_i \pm \mathbf{q}_0 \quad \text{Equação 5}$$

onde o sinal positivo corresponde ao processo em que o fônon envolvido é aniquilado e o negativo refere-se ao processo em que o fônon é criado.

Com o processo descrito quanticamente podemos compará-lo com seu análogo clássico – a Equação 1 – e identificar que o segundo termo da soma se refere a espalhamento Raman de primeira ordem, por envolver a emissão ou absorção de um fônon de frequência ω_0 , enquanto o terceiro termo descreve o processo no qual dois fônons são emitidos/absorvidos, que é o espalhamento Raman de segunda ordem, e assim consecutivamente.

O elétron excitado pela incidência do fóton tende a ocupar um estado cuja energia é a soma da energia que o elétron tinha antes da excitação e aquela fornecida pelo fóton. Por depender fundamentalmente da energia do fóton incidente, o estado para o qual o elétron vai após a excitação não necessariamente é um estado de energia possível de ser ocupado no material. Por isso esse estado intermediário é chamado de estado virtual.

Entretanto a energia do fóton pode coincidir com aquela necessária para promover o elétron a um nível real de energia. Neste caso o efeito de recombinação eletrônica que dará origem a um fóton espalhado envolve processos de decaimento radiativo com grande probabilidade de ocorrência. Logo, é de se esperar que quando a energia da radiação incidente for próxima à diferença de energia de estados do material o processo de espalhamento ocorra com maior probabilidade, gerando um aumento do número de fótons que participam do processo de espalhamento inelástico. Isso quer dizer que, se pudermos variar a energia de excitação, teremos uma máxima intensidade do espectro Raman quando este valor for próximo à energia de um estado eletrônico do material – esta é a condição de ressonância.

Além disso, podemos traçar um gráfico que relaciona as intensidades relativas dos picos dos espectros com cada energia da radiação com a qual a amostra foi excitada. O máximo dessa curva mostrará qual energia de excitação produz a maior intensidade de espalhamento, fornecendo, portanto, a diferença de energia entre dois estados possíveis (estados eletrônicos do material). Como consequência, essa curva de ressonância confere à espectroscopia Raman uma possibilidade de se determinar as energias das transições eletrônicas de materiais a partir de seus espectros vibracionais.

2.3.2 – Espalhamento Raman com dupla ressonância

O espalhamento Raman com dupla ressonância (RDR) foi resolvido analiticamente por Thomsen e Reich⁹⁶ para explicar a origem da banda D no espectro Raman do grafite. Os TMDs possuem simetria hexagonal e, como discutido na sessão 2.1, possuem os mesmos pontos de alta simetria do grafeno. Sendo assim, o modelo de dupla ressonância é aplicado aos TMDs de forma similar. O processo de dupla ressonância em grafeno e TMDs ocorre em torno dos pontos K e K'.

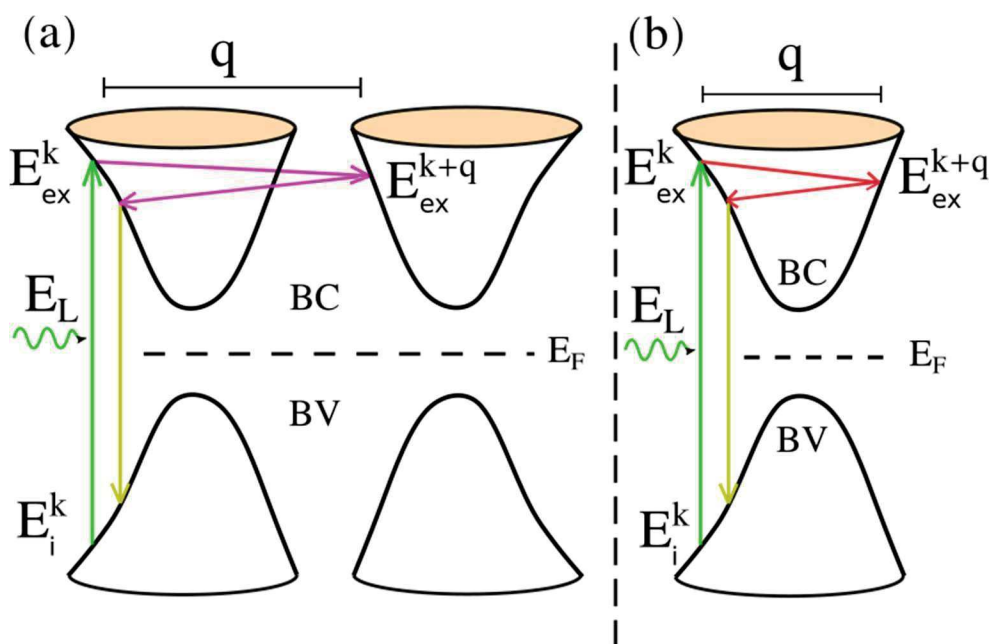


Figura 15: Processo Raman com dupla ressonância a) inter- e b) intra-vale. Fonte: Benjamin (2021)

Para ilustrar fenomenologicamente o processo de espalhamento, representamos nas Figuras 15 (a) e (b) processos Raman inter- e intra-vale, respectivamente. Na Figura 15 a) estão ilustradas as bordas das bandas de valência (BV) e de condução (BC) dos TMDs nos pontos K e K' da ZB, representadas por figuras parabólicas assimétricas próprias das estruturas de bandas dos TMDs (vales da dispersão de elétrons). A energia de Fermi (E_F) fica localizada dentro do gap do material. No caso do grafeno, tem-se um esquema similar, só que com um gap nulo e dispersão linear perto de K e K' (formando os cones de Dirac). O processo intervala de segunda ordem começa com a absorção de um fóton de energia E_L (energia do laser) que gera um par elétron-buraco. Por uma questão de clareza, vamos imaginar que o par elétron-buraco foi criado no vale da banda centrado no

ponto K da zona de Brillouin e o elétron tem um vetor de onda \mathbf{k} . Então, o elétron pode ser espalhado elasticamente por um defeito pontual que transfere o momento \mathbf{q} de tal maneira que o elétron é enviado para um estado eletrônico com a mesma energia e vetor de onda $\mathbf{k} + \mathbf{q}$. Conforme representado na Figura 15 (a), dependendo do módulo de $|\mathbf{q}|$, o elétron pode ser transferido para outro vale centrado no ponto K' ou do outro lado do mesmo vale (Figura 15 (b)), razão pela qual esses processos são chamados de processos inter- ou intra-vale, respectivamente. Então, o elétron é retroespalhado de forma inelástica para um estado eletrônico de vetor de onda \mathbf{k} , criando um fônon com vetor de onda $-\mathbf{q}$ e energia $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$. Finalmente, o par elétron-buraco se recombina emitindo um fóton de energia $E_R = E_L - \hbar\omega_{\mathbf{q}}$. Observe que, para que o processo seja duplamente ressonante, dois estados eletrônicos reais devem estar envolvidos no processo. Nesse caso, o estado $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ intermediário deve ser ressonante e o estado E_i inicial ou final deve ser real. Os processos descritos acima envolvem o espalhamento do elétron por um defeito e por um fônon. Em 2000, Saito, R. *et al*⁹⁷ publicou um trabalho explicando que o espalhamento Raman de dupla ressonância que dá origem a banda D é um processo intervala, uma vez que o elétron (ou buraco) é espalhado por um fônon (ou defeito) de um ponto pertencente a um círculo centrado no ponto K para outro ponto equivalente pertencente ao círculo centrado no ponto K'. Observe que é possível também que ocorra espalhamento por dois fônons de momentos opostos. No grafeno, esse tipo de espalhamento dá origem as bandas 2D e 2D' em processos inter- e intra-vale, respectivamente.

Uma vez que o elétron está duas vezes espalhado (por um defeito ou por dois fônons de momentos opostos), a intensidade da banda RDR é descrita pela teoria de perturbação dependente do tempo de terceira ordem, dada por:

$$I(E_L) = \left| \frac{M}{(E_L - E_{ex,i}^K - i\gamma)(E_L - E_{ex,i}^{K+q} - \hbar\omega_{\mathbf{q}} - i\gamma)(E_L - E_{ex,i}^K - \hbar\omega_{\mathbf{q}} - i\gamma)} \right|^2. \quad \text{Equação 6}$$

$E_{ex,i}^K$ e $E_{ex,i}^{K+q}$ são as energias do estado excitado (E_{ex}) menos a energia do estado inicial (E_i), onde E_{ex} é considerado para o vetor de onda de elétrons \mathbf{k} ou $\mathbf{k} + \mathbf{q}$, respectivamente. M é uma constante que leva em consideração o produto dos elementos da matriz de elétron-fóton e interações elétron-fônon.

Neste trabalho, usamos o processo RDR para explicar a origem de bandas associadas a defeitos em MoSe₂, como será discutido na sessão 5.2.

2.3.2 – Espectroscopia Raman em TMDs

A espectroscopia Raman em materiais bidimensionais se mostrou extremamente útil para a caracterização do grafeno, e oferece uma caracterização rica para TMDs. As monocamadas de TMDs possuem 9 modos normais de vibração, sendo que quatro deles são ativos em Raman (para estrutura 2H) mas apenas dois são visíveis na configuração de retroespalhamento. Esses dois modos de primeira ordem possuem simetrias A'_1 e E' (correspondentes a A_{1g} e E^2_{2g} no *bulk*). A Figura 16 (a) ilustra esses modos normais de vibração dos TMDs ativos em Raman para monocamadas e *bulk*. O modo A'_1 corresponde à vibração fora do plano dos dois átomos de calcogênio (S, Se, etc.), com o átomo metálico parado. Já o modo E' corresponde à vibração no plano em que os átomos de calcogênio vibram juntos e em fase e com átomo metálico, mas em direções opostas. Discutiremos aqui brevemente os espectros Raman do MoS₂ – o TMD mais estudado – e do MoSe₂, material que sintetizamos neste trabalho.

A Figura 16 (b) mostra o espectro Raman do MoS₂ e do MoSe₂ para mono e poucas camadas, obtidas por esfoliação mecânica. A energia de excitação é de 2.54 eV.

A Figura 16 (b) mostra o espectro Raman desses dois modos para mono e poucas camadas de MoS₂ e MoSe₂ que foram sintetizados por esfoliação. Os modos Raman A_{1g} (fora do plano) e E_{2g}^1 (no plano) localizados em 243 e 284 cm⁻¹ para o cristal de MoSe₂. Seus correspondentes na monocamada estão um pouco deslocados, em 241 e 288 cm⁻¹, respectivamente. E para o MoS₂ temos os picos E_{2g}^1 e A_{1g} localizados em 409 cm⁻¹ e 384 cm⁻¹, respectivamente. Novamente nota-se um deslocamento dos correspondentes desses picos na monocamada de MoS₂, que aparecem em 406 cm⁻¹ e 385 cm⁻¹, respectivamente. Para esse material, inclusive, pode-se tentar inferir o número de camadas através da distância entre esses dois picos³⁹. Mas é necessário ter cuidado com esse método, já que nanomateriais são facilmente susceptíveis a influências do ambiente (dopagem, interação com substrato, umidade, estresse mecânico etc.) que podem ser facilmente modificar as posições dos picos Raman. Assim, outros métodos complementares são necessários para inferir o número de camadas, nesse caso.

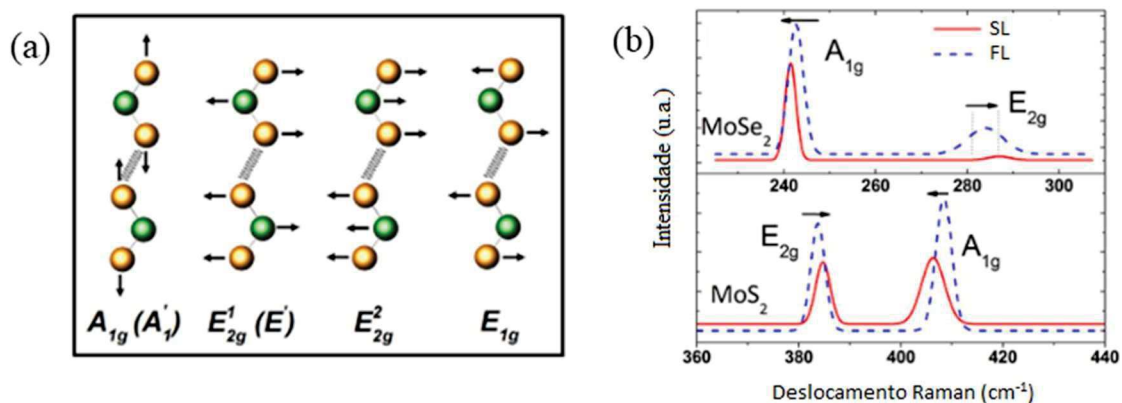


Figura 16: (a) Modos normais de vibração dos TMDs ativos em Raman. Os modos A' e E' são para monocamadas, e A_{1g} e E_{2g} para cristais tridimensionais. O modo E_{2g}^2 é acústico e ausente em monocamadas. O modo E_{1g} não é visível na configuração de retroespalhamento na direção de empilhamento das camadas. (b) Espectro Raman do MoS_2 e $MoSe_2$, mostrando os dois principais picos Raman de primeira ordem. Figura adaptada de (Tongay et al. 2012)

Como o átomo de Se é mais massivo que o átomo de S, os modos Raman do $MoSe_2$ possuem frequência menor quando comparados aos mesmos modos no MoS_2 . Nota-se que, enquanto no MoS_2 , o pico de maior frequência é o A'_1 , no $MoSe_2$, o pico com maior frequência corresponde ao modo no plano E' . Além disso, observa-se que o modo E' no $MoSe_2$ possui intensidade muito baixa quando comparada ao modo A'_1 . A baixa intensidade do pico E' quando comparada a do pico A'_1 pode ser explicada através de cálculos dos tensores Raman desses modos feitos em $MoSe_2$ *bulk*⁹⁸. De fato, em vários trabalhos da literatura, o pico E' (ou seu equivalente E_{2g}^1 em multicamadas) não é evidente para energias menores que 2.41 eV^{99,79}.

A Figura 17 mostra a dispersão de fônons para esses dois materiais, juntamente com a densidade de estados de fônons projetada (PDOS) para cada átomo do material. A energia/frequência dos picos de primeira ordem podem ser inferidos observando-se os valores dos modos no ponto Γ . Observa-se que os modos acústicos estão completamente separados dos modos óticos em energia (ao contrário do grafeno) e que há uma alta densidade de estados de fônons em torno de 300 cm^{-1} para os dois materiais.

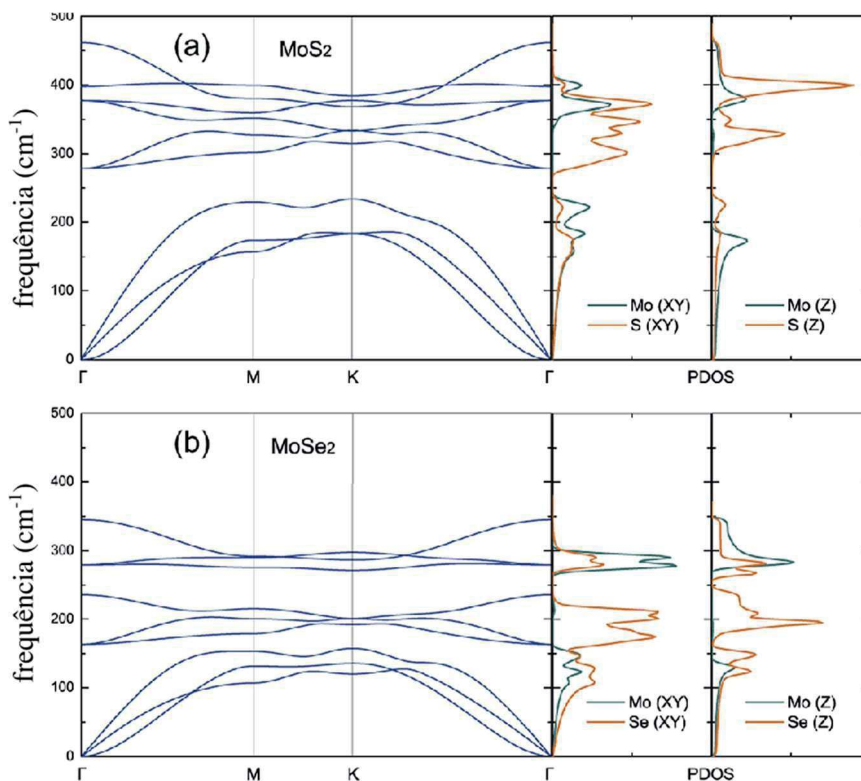


Figura 17: Dispersão de fônons para o (a) MoS_2 e (b) MoSe_2 e densidade de estados de fônons projetada (PDOS). Figura adaptada de (Peng et al. 2016). Observa-se, no ponto Γ , as frequências correspondentes aos picos mostrados na Figura 18 (b).

Essa alta densidade de fônons em torno de 300 cm^{-1} torna possível observar vários picos nos espectros Raman do MoSe_2 , principalmente quando a energia de excitação está próxima à ressonância com o *gap* desse material. De fato, quando a energia do fóton incidente (ou espalhado) está em ressonância com um nível eletrônico real, a intensidade Raman aumenta significativamente. Figura 18 mostra o espectro Raman de monocamadas de MoSe_2 crescidas por CVD no LSCNM da UFJF-MG, com energias de excitação de 1,96 eV e 2,33 eV. As posições dos picos de primeira ordem A'_1 e E' são mostradas. Observa-se que, para a energia mais próxima do *gap*, vários picos são mais evidentes próximos a 300 cm^{-1} . Esses são picos de segunda ordem, e sua natureza será discutida mais adiante nesse texto, como resultado da análise das amostras de MoSe_2 bombardeadas com feixes de íons. Como discutido anteriormente, o pico referente ao modo E' não é evidente nos espectros da Figura 18 (apesar de sua posição coincidir com a de um pico de segunda ordem no espectro obtido com 1,96 eV).

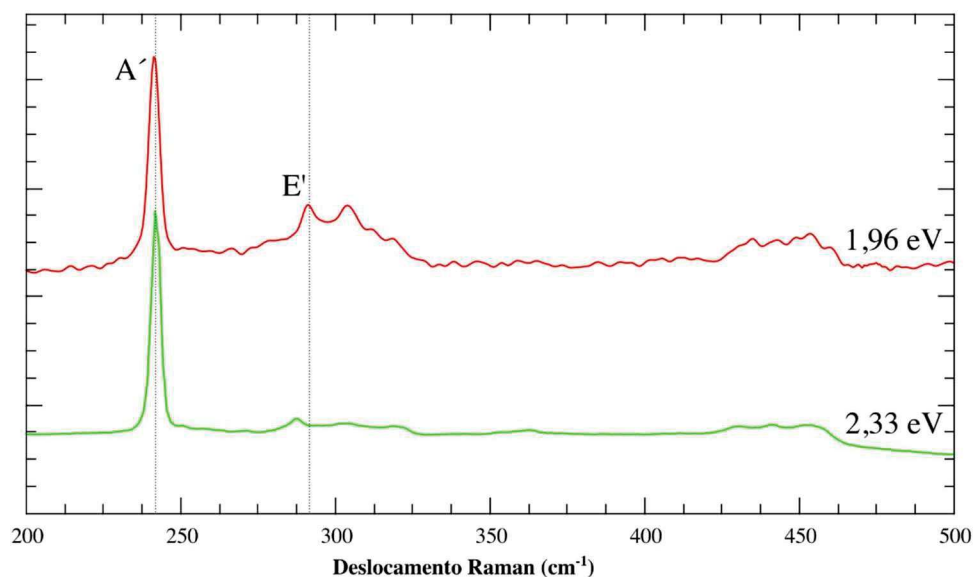


Figura 18: Espectro Raman de monocamadas de MoSe₂ crescidas por CVD com energias de excitação de 1,96 eV e 2,33 eV. Fonte: Figura elaborada por Indhira Oliveira Maciel (2021)

A espectroscopia Raman ressonante permite então que se tenha, além da informação sobre os fônons – que fornece detalhes sobre estrutura, simetria, transporte de calor etc. – dados sobre a estrutura eletrônica dos materiais. Sekine et al.¹⁰¹ foram os primeiros a realizar estudos Raman ressonante em TMDs tridimensionais, em 1980. Outros trabalhos mostram, que os modos A_{1g} e E_{2g} acoplam de maneira diferente com os éxcitons A, B e C dos TMDs. De maneira geral, o modo A_{1g} acopla com os éxcitons A e B, bem como com o éxciton C, de maior energia. O modo E_{2g} possui um perfil de ressonância mais evidente somente com o éxciton C^{99,102}. Para monocamadas, esse comportamento dos modos equivalentes A' e E' foi confirmado para monocamadas de MoS₂^{103,104} e MoSe₂¹⁰⁵.

Assim como no grafeno¹⁰⁶, pode-se também obter informações sobre defeitos em TMDs através da espectroscopia Raman. Trabalhos envolvendo MoS₂ foram realizados¹⁰⁷ e neste trabalho, na sessão 5, iremos apresentar mudanças no espectro Raman em monocamadas de MoSe₂ bombardeadas por feixes de íons.

Em resumo, vemos que a espectroscopia Raman fornece uma gama de informações sobre estrutura eletrônica e de fônons, simetria e outras propriedades que podem ser exploradas em aplicações tecnológicas.

Os TMDs têm sido considerados para dispositivos fotovoltaicos devido à sua grande absorção óptica (maior que 10^5 cm^{-1} , o que significa que 95% da luz pode ser absorvida por um filme de 300 nm) com outra vantagem sendo sua alta estabilidade química e o *gap* na faixa visível do espectro. Recentemente, foi demonstrado que a forte interação luz-matéria em TMDs também pode ser estendida para monocamadas, o que permite o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos flexíveis extremamente eficientes com fotorresposta correspondente a mais de 30% ⁹⁶. A questão das interações muito fortes de luz-matéria em TMDs bidimensionais foi considerada em detalhes em ⁹⁷ com base no *band nesting*.

3 Síntese de TMDs

3.1 Deposição química a vapor

TMDs tem sido um dos expoentes no que tange o estudo de materiais devido aos benefícios das suas propriedades eletrônicas e optoeletrônicas. Até agora, um dos gargalos do estudo desses materiais tem sido a síntese, e mais especificamente, a síntese de uma SL e a produção em larga escala de forma controlável ^{108,109,110,111,112}.

De fato, as propriedades optoeletrônicas dos TMDs dependem do número de camadas e quantidade de defeitos ^{113,114,115,116,117}. Para aplicações tecnológicas, faz-se necessária a compreensão do mecanismo de crescimento desses materiais para o controle desses parâmetros, o que há muito tempo tem sido um dos objetivos da comunidade dos pesquisadores da ciência dos materiais. ^{108,109,110,111,112} Daremos um exemplo específico de aplicação que depende do número de camadas: monocamadas de TMDs possuem *gap* direto, como discutido na sessão 2, enquanto bicamadas possuem *gap* indireto ^{118–122}. Sendo assim, o resultado na SL é um aumento na fotoluminescência, o que torna as monocamadas mais propícias a aplicações em optoeletrônica. Em contrapartida, com o aumento do número de camadas, observa-se o aumento da mobilidade de cargas ^{123,124}, o que torna bicamadas mais vantajosas para dispositivos puramente eletrônicos ^{125–128}.

A deposição química a vapor (CVD - *Chemical Vapor Deposition*) é a principal técnica para produção com baixa quantidade de defeitos estruturais e para atender uma demanda industrial. ^{129–132}. Tal tecnologia possibilita a deposição de metais, elementos não metálicos, além de diversos compostos. Por isso, essa tecnologia é aplicada a

semicondutores e a diversos componentes optoeletrônicos. O método CVD consiste na decomposição de reagentes a altas temperaturas e sua reorganização num ambiente de atmosfera controlada. As vantagens do método CVD são: revestimento de qualidade em superfícies 3D, boa taxa de deposição^{133,116,114,134}, versatilidade da montagem experimental^{135,136,137,37,138,139,140,134}, e não requer alto vácuo (para muitos tipos de deposição)¹³⁵. E suas desvantagens são: altas temperaturas²¹, toxicidade a depender dos reagentes¹⁴¹ e dificuldade em determinar um modelo teórico para o processo de crescimento¹⁴² – devido aos reagentes estarem no estado gasoso e em altas temperaturas – em um regime turbulento.

A sequência de eventos dessa técnica ocorre da seguinte maneira: (i) fusão e evaporação dos precursores (reagentes) através dos fornos; (ii) transporte dos reagentes pelo gás de arraste (inerte) em direção à zona de reação; (iii) difusão dos gases precursores provenientes da evaporação dos reagentes através da zona de reação, produzindo intermediários reativos e co-produtos gasosos; (iv) contato dos reagentes com a superfície aquecida do substrato; (v) deposição de material na superfície do substrato, que posteriormente gera o crescimento de sítios ou ilhas de átomos após a nucleação; (vi) formação de mono ou policristais isolados ou mesmo um filme em todo o substrato quando finalmente os co-produtos gasosos da reação são desorvidos da zona de reação da superfície, através da camada limite do filme¹⁴³. Na sessão 4, onde descreveremos a parte experimental feita neste trabalho, voltaremos a discutir essas etapas juntamente com o esquema da montagem CVD que utilizamos.

A dificuldade da técnica está no fato de que pequenas mudanças nas condições de crescimento podem afetar o resultado da síntese e a estas condições estão atreladas muitas outras. O tempo de crescimento, por exemplo, influencia no tamanho e densidade de cristais crescidos no substrato¹⁴⁴. Quanto maior o tempo, maior a deposição (tamanho e a cobertura dos cristais depositados no substrato). O tratamento, qualidade e limpeza do substrato podem influenciar na quantidade de sítios de nucleação dos cristais. Assim como no crescimento CVD do grafeno, muitos sítios de nucleação irão gerar vários cristais, que eventualmente podem se juntar formando policristais. Caso se queira monocristais maiores, é necessário controlar a quantidade desses sítios. Yang, P. *et al.*, por exemplo, usam cristais de NaCl depositados sobre SiO₂ como sítios de nucleação para crescimento de diversos cristais¹⁴⁴, Yang *et al.* A proporção dos precursores – razão entre massas de MoO₃ e Se (S), para o caso do MoSe₂ (MoS₂) – e a temperatura podem influenciar a forma e tamanho dos cristais crescidos^{37,133,145}. A Figura 19 mostra imagens

de microscopia eletrônica de varredura (SEM) de cristais de MoS_2 e MoSe_2 de diversos trabalhos, organizadas a partir dos cristais mais dendríticos até os mais compactos e convexos¹⁴⁵. Observou-se, por exemplo, que o aumento da pressão parcial de S faz com que os cristais de MoS_2 passem de triângulos côncavos - Figura 19 (e) – para triângulos truncados ou hexágonos – Figura 19 (i) e (j). Em trabalhos que estudam crescimento de MoS_2 , observou-se que o aumento de temperatura no ambiente de crescimento faz com que as formas dos cristais passem de triângulos para hexágonos³⁷. A proporção dos gases^{36,139,145} (Ar , H_2) inseridos no ambiente de crescimento também é importante, pois a pressão parcial do gás redutor (H_2) ou mesmo sua ausência modificam a termodinâmica de crescimento dos cristais.

Além do fato de os parâmetros de síntese estarem interligados, existe também a questão da montagem experimental ser diferente para cada sistema CVD. Por exemplo, o uso de fornos separados para cada precursor¹³³ permite um controle mais apurado da pressão parcial de cada um deles.

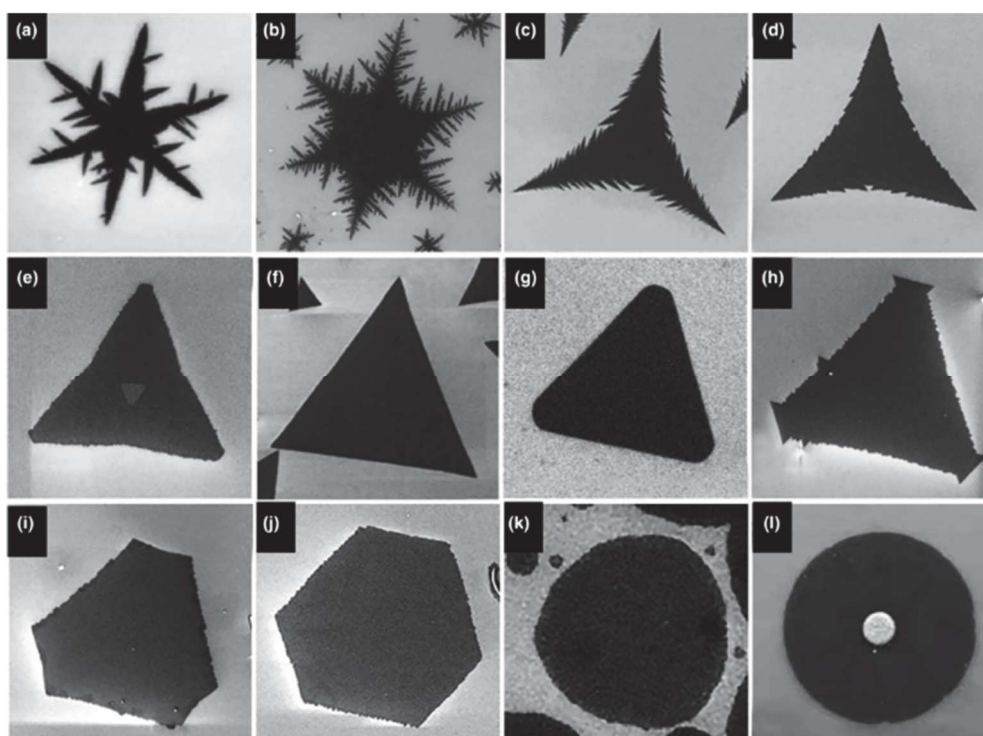


Figura 19: Representação de diversas formas cristalográficas do MoS_2 . Figura adaptada de (J. Zhang et al. 2020).

Sendo a termodinâmica do crescimento complicada e os parâmetros de crescimento diversos e interligados, de maneira prática o que se pode fazer é mudar um conjunto de parâmetros controladamente e inferir mecanismos de crescimento através do formato e tamanho dos cristais, como já é feito há anos em estudos de materiais cristalinos³⁷.

Um exemplo desse controle é discutido no trabalho de Yang *et. al.*³⁷. Neste trabalho, observou-se a relação entre as temperaturas de aquecimento dos reagentes e suas proporções no ambiente de crescimento. Na montagem que utilizaram, há um forno separado para aquecimento e evaporação do S para crescimento de MoS₂. Através do controle de temperatura desse forno, controla-se a proporção entre os reagentes (razão nominal Mo:S). A Figura 20 mostra imagens de microscopia ótica dos cristais obtidos. É explícita a interdependência entre temperatura de evaporação de S e a razão nominal Mo:S no ambiente de crescimento. Esta interdependência ocorre da seguinte forma: os calcogênios e os metais de transição, em geral, possuem temperaturas de vaporização diferentes. Mas ambos os materiais devem chegar a este estado físico da matéria simultaneamente para que ocorra a reação com a estequiometria devida. Por isso, a necessidade de dois fornos neste experimento. Sendo assim, a taxa de aquecimento dos fornos também é relevante, por exemplo, se o precursor dos calcogênios evaporar mais rápido que o reagente metálico. Se isso ocorre, não haverá a estequiometria ideal para a reação, e com isso não haverá formação do material no substrato. Consequentemente, percebemos a relevância do fluxo do gás de arraste, de forma que se programarmos um fluxo muito alto, o primeiro precursor será expelido da zona de reação. Caso o fluxo seja baixo, não haverá um balanço de massa favorável para formação molecular e por conseguinte o crescimento do material. Mas se trabalharmos dentro de uma faixa aceitável de balanço de precursores, obtemos cristais de formas variadas, como mostra a Figura 20.

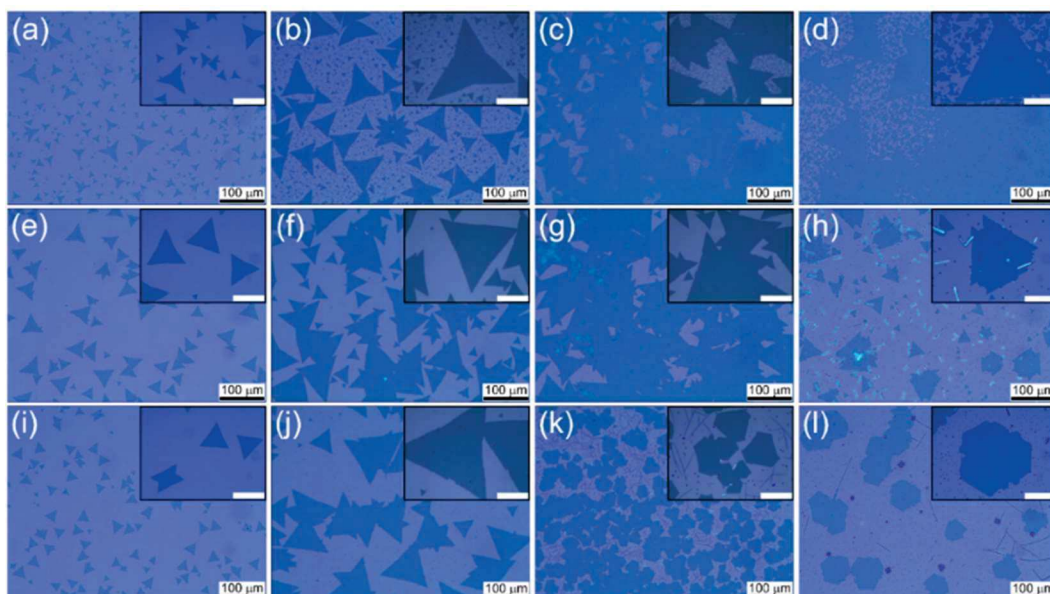


Figura 20: Imagens de microscopia ótica de cristais de MoS₂ crescidos com diferentes proporções entre precursores (razão Mo:S) e temperaturas variadas. Cristais de MoS₂ foram crescidos com razão Mo:S de 1:1,5 a temperaturas de (a) 620, (b) 650, (c) 700, e (d) 720 °C; com razão Mo:S de 1:0.8 a temperaturas de (e) 620, (f) 650, (g) 700, e (h) 720 °C; e com razão Mo:S de 1:0.4 a temperaturas de (i) 620, (j) 650, (k) 700, e (l) 720 °C. Os *insets* mostram imagens ampliadas dos cristais e possuem barra de escala de 30 μm. Figura adaptada de (S. Y. Yang et al. 2017).

Vê-se que não basta conhecermos as condições para cada parâmetro separadamente. A rigor temos que conhecer a relação intrínseca entre eles, bem como estudar uma montagem experimental que permita o controle mais independente possível de cada parâmetro – nesse caso, a necessidade das duas zonas de aquecimento separadas para cada reagente.

Há também especificidade dos parâmetros da síntese para cada material. Por exemplo: as condições de crescimento para o MoSe₂ não necessariamente serão ideais para o crescimento do MoS₂, pois a menor mudança em um parâmetro individualmente resulta em produtos bastante diferentes devido as vias de reação química e mecanismos de crescimento.^{135,21,136,137,146}

Muitos outros trabalhos na literatura mostram progressos no controle do crescimento de TMDs. Por exemplo, nos trabalhos de Zafar et al. e Wang et al. , mostra-se que o precursor S pode afetar a forma e a espessura do WS₂^{133,147}. Já nos trabalhos de Areej et al., Ananth et al. e Sang et al., podemos observar que a proporção dos precursores

pode afetar o tamanho e a forma do MoS_2 ^{136,37,138}. Além disso, Li et al. demonstraram que a relação metal/calcoeneto pode afetar a nucleação de heteroestruturas dos TMDs¹⁴⁸.

É importante citar que há um esforço para organizar a influência de tantos parâmetros nas sínteses através de diagramas e gráficos. A Figura 21 é parte do trabalho de Zhang *et al.*³⁷, e apresenta uma relação entre temperatura do ambiente de crescimento e proporção entre precursores (medida como o logaritmo da razão entre as pressões parciais de Mo e S). A figura foi obtida de vários trabalhos e mostra a forma geométrica dos cristais obtidos. Apesar de não possuir detalhes do controle de todos os parâmetros nem da montagem experimental, observa-se uma tendência de comportamento da forma dos cristais em função dos parâmetros mostrados: os cristais ficam mais compactos e menos dendríticos à medida que se aumenta a temperatura e/ou a razão Mo:S.

Para melhorar o controle de produtos da síntese de TMDs, o controle preciso dos reagentes é de fundamental importância. No entanto, os pós de metal de transição e calcogeneto são em princípio difíceis de serem controlados com precisão no processo CVD¹⁴². Logo, é imperativo desenvolver uma estratégia fácil e eficiente para controlar com precisão os precursores. Essa estratégia envolve, obrigatoriamente: estabilidade térmica, para evitar decomposição durante a evaporação; reatividade na zona de reação sem incorporar resíduos; volatilidade dos precursores suficiente a baixa temperatura (para facilitar o transporte na zona de reação sem haver condensação); compatibilidade entre os reagentes durante o crescimento e reatividade de forma direta evitando reações laterais^{149,142}.

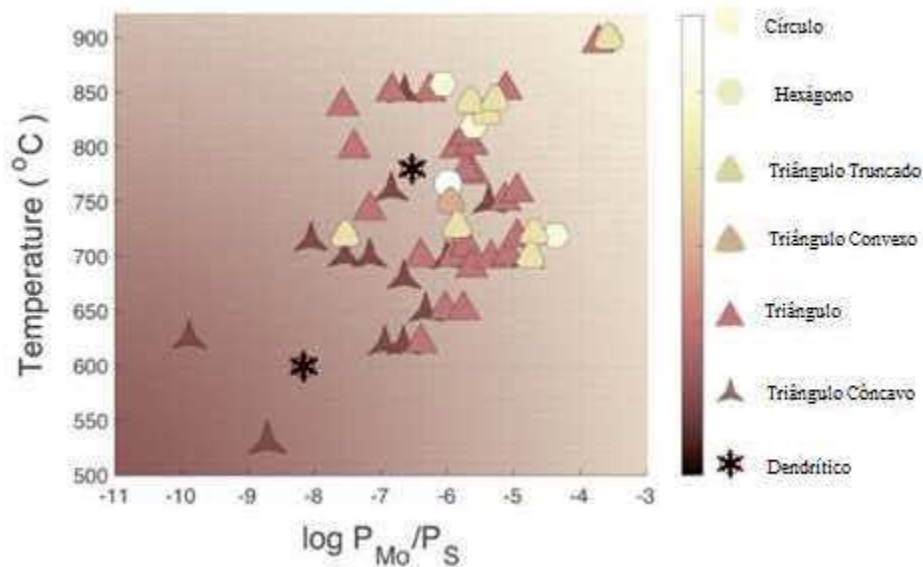


Figura 21: Forma de cristais de MoS₂ em função da temperatura e do logaritmo da razão entre pressões parciais de Mo e S. Figura adaptada de (J. Zhang et al. 2020). Os dados são provenientes de vários trabalhos na literatura e, apesar de não conter detalhes dos crescimentos e nem das diversas montagens experimentais, observa-se uma tendência na evolução da forma dos cristais em função dos parâmetros analisados.

Existem outras formas de produção de TMDs, como por exemplo: esfoliação mecânica^{150,151}. Entretanto o ônus deste método está na impossibilidade de uma deposição controlada e na quantidade de material depositado no substrato. Já a esfoliação em fase líquida^{152,153} e a esfoliação por laser¹⁵⁴ produzem cristais com mais defeitos, além de uma menor densidade de cristais no substrato quando comparadas com o processo CVD.

No presente trabalho, realizamos o crescimento de MoSe₂ mudando os parâmetros de síntese de maneira controlada e observamos os cristais obtidos, como será discutido na sessão 4.

3.2 Morfologia e Defeitos em TMDs

Apesar do grande interesse no estudo dos TMDs, pouco progresso foi feito na engenharia da forma destes materiais, como discutido na sessão 3. O crescimento da monocamada de MoS₂, por exemplo, tem sido amplamente desenvolvido pelo método CVD. Muitas conquistas foram realizadas neste crescimento, tais como: número de camadas¹⁵⁵, orientação^{156,126}, cobertura^{157,158,159}, tamanho de domínio^{160,161} e controle de posição^{162,163}. Por outro lado, o progresso no controle da morfologia permanece longe das expectativas dos profissionais da área, apesar de alguns relatos sobre a compreensão dos mecanismos de crescimento e forma de cristais.

Um exemplo interessante de modificação na forma de cristais é mostrado no trabalho de Wang *et al.*¹⁶⁴. Com uma simples modificação do substrato – eles depositaram SiO₂ com pequenas quantidades de cola de fita adesiva – observou-se que os cristais de MoS₂ crescidos apresentam formas fractais de graus ajustáveis, com simetria hexagonal (seis espinhas de crescimento dendrítico), diferentemente da forma triangular normalmente obtida para TMDs crescidos por CVD. Através da análise da estrutura cristalina dos cristais por difração de elétrons, eles perceberam que essas morfologias são iniciadas principalmente a partir do crescimento derivado de bordas simétricas (*twin boundaries*), e que a densidade dessas bordas é controlada pela razão de vapor S:Mo.¹⁶⁴

A morfologia dos TMDs correlaciona-se com a cristalinidade, orientação do cristal e estrutura da borda, e o defeito da rede desempenha um papel crucial na modificação das propriedades dos materiais 2D. Assim, controlar a morfologia desta classe de materiais pode ser uma abordagem eficaz para explorar aplicações promissoras. Defeitos podem ajudar a manipular propriedades eletrônicas, magnéticas e catalíticas destes materiais.^{165,166} Além disso, há relatos na literatura onde os defeitos potencializam a eficiência de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos.^{167,168} Vislumbram-se também aplicações em eletrocatalise¹⁶⁹, sequenciamento de DNA^{170,171}, dessalinização da água^{172,173}, separação de gases^{174,175}, etc. Como exemplo, no mesmo trabalho de Wang *et al.*, observou-se um aumento da fotoluminescência nas regiões simétricas ou espelhadas (*twin boundaries*), pois nessas regiões há uma alta densidade de defeitos. A Figura 22 mostra esse aumento localizado de PL. Na Figura 22 (a), (b) e (c), observam-se o espectro Raman típico da monocamada de MoS₂, uma imagem de microscopia de ponta de prova do cristal dendrítico e sua PL típica, respectivamente. De (d)-(h), mostra-se a intensidade da PL resolvida espacialmente para diversas formas de cristais crescidos.

Nota-se que a intensidade da PL é maior no meio dos cristais, onde as bordas gêmeas, mostradas na Figura 22 (i), estão localizadas.

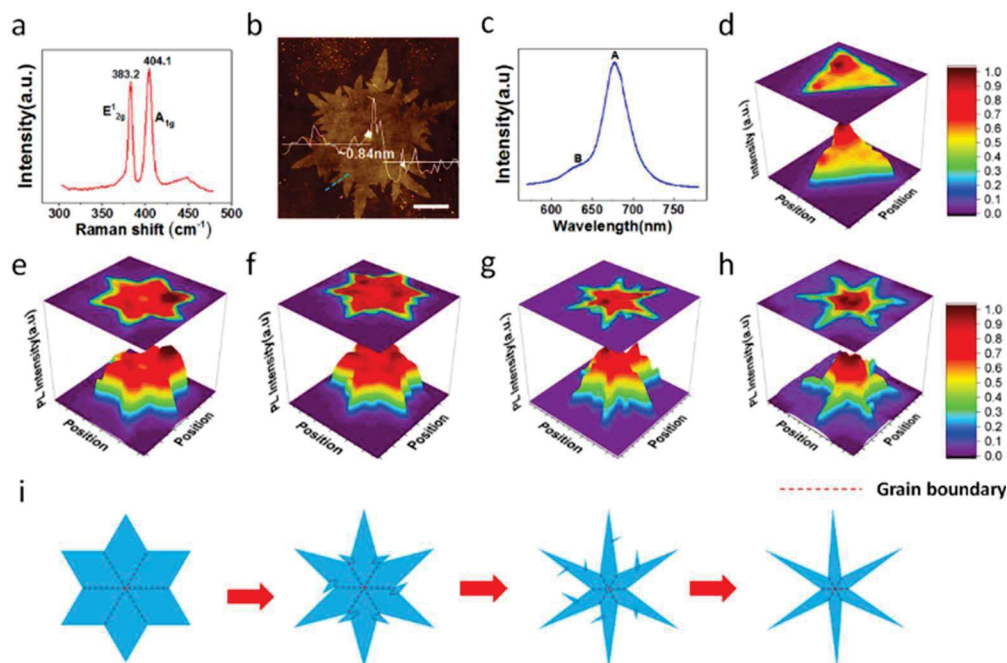


Figura 22: (a) Espectro Raman típico de MoS_2 . (b) Imagem de microscopia de ponta de prova. A linha em azul mostra o local onde o perfil mostrado foi obtido. (c) PL do cristal de MoS_2 . (d)-(h) Intensidade da PL resolvida espacialmente para diversas formas de cristais crescidos. (i) Diferentes formas de cristais mostrando a localização das bordas dos cristais. Figura adaptada de (J. Wang et al. 2018).

Outros trabalhos na literatura apresentam resultados diferentes: Zande *et al.*¹⁷⁶ mostraram que, quando as bordas são simétricas, há uma diminuição na PL, enquanto que quando as bordas são assimétricas ou torcidas (*tilt boundaries*), tem-se aumento da intensidade da PL. Observa-se então que, além da simetria intrínseca dos cristais, os defeitos estruturais também são importantes na determinação de suas características físico-químicas, mas que o entendimento sobre o efeito de cada tipo de defeito sobre essas propriedades ainda está em processo de construção. A Figura 23¹⁷⁷ mostra os principais tipos de defeitos encontrados em cristais bidimensionais, separados em defeitos localizados e com extensão espacial. Os defeitos então podem ser desejáveis em nanoestruturas para controle de suas características para aplicações específicas, desde que sua quantidade e tipo sejam controlados.

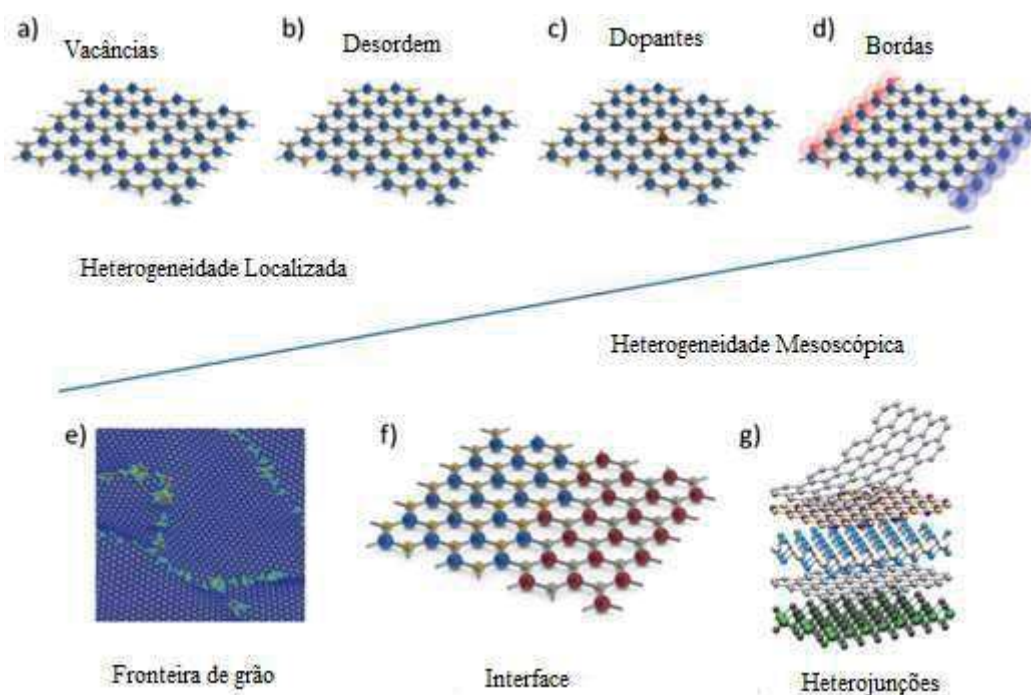


Figura 23: Tipos de defeitos em cristais bidimensionais: (a) vacâncias, (b) desordem genérica (c) dopantes substitucionais, (d) bordas, (e) contorno de grãos, (f) interfaces e (g) heterojunções. Figura adaptada de (Hus and Li 2017).

Defeitos estruturais como heterofases e deslocções, etc., foram relatados na engenharia da morfologia de nanoestruturas^{178,179,180}. Como exemplo, tem-se formação de cristais (monocamadas) de MoS₂ em formas poligonais pela fusão de domínios triangulares com bordas simétricas ou torcidas, incluindo formas de tetrágono, pentágono, hexágono e borboleta¹⁷⁶. É possível, então, desenvolver um método eficaz para conectar blocos de construção para organizar intencionalmente nanoestruturas complexas, desde que se entenda o mecanismo de formação de cada tipo de borda ou defeito.

Uma das maneiras de se estudar defeitos em estruturas é através da espectroscopia Raman. Como discutido na sessão 2.3, o sinal Raman depende fortemente da simetria do cristal e novas bandas podem surgir com a presença de defeitos. Observando a relação de intensidade entre bandas de defeitos e bandas intrínsecas do cristal, pode-se inferir, por exemplo, a quantidade de defeitos por unidade de área num cristal. Esse método é comumente utilizado para inferir a quantidade de defeitos em grafeno (razão de intensidade entre as bandas D e G)¹⁸¹ e estudos similares têm sido feitos para inferir quantidade de defeitos em MoS₂¹⁸¹.

Em vez de se estudar os defeitos intrínsecos dos materiais nanométricos, pode-se criar defeitos de maneira mais ou menos controlada. Uma das técnicas usadas para tal propósito é a irradiação de materiais com um feixe de íons focalizados (FIB - *Focused Ion Beam*). Essa técnica foi largamente usada para caracterização de defeitos em grafeno^{181,41}. Pode-se controlar o tipo e densidade de defeitos através da escolha de energia do íon, tempo de irradiação e tipo de íon incidente, dentre outros parâmetros¹⁸². Thiruraman *et al.*¹⁸³ realizaram bombardeamento de monocamadas de WS₂ com feixes de íons de gálio (Ga⁺) e observaram mudanças na intensidade e posição do pico de fotoluminescência em função da dose de íons por área utilizada. Porém, nenhuma mudança significativa foi observada no espectro Raman.

Neste trabalho, apresentamos um método de deposição química a vapor para crescimento de dendritos (mono e poucas camadas) de MoSe₂ sem tratamento dos substratos, onde cristais de diferentes formas são obtidos variando-se o fluxo de H₂ durante a síntese. Além disso, estudamos cristais de MoSe₂ bombardeados por feixes de íons de He e relacionamos a quantidade de defeitos criados com o espectro Raman desses materiais, identificando novas bandas provenientes de defeitos.

4 Métodos experimentais da síntese de MoSe₂ via CVD

Nesta sessão, descreveremos com detalhes a montagem CVD que utilizamos para síntese de MoSe₂ (e MoS₂). Figura 24, mostramos um esquema da montagem experimental. Como descrito na sessão 3, o método CVD consiste na decomposição de precursores em altas temperaturas e deposição de material em um substrato. Os precursores são inseridos no ambiente de crescimento por um gás de arraste e os demais produtos da reação são expelidos em um recipiente com água e a posteriori são descartados.

O coração do sistema é um tubo de quartzo onde mantém-se uma atmosfera livre de oxigênio e impurezas. Esse tubo possui duas regiões envoltas por dois fornos com controle de temperatura independentes. A atmosfera controlada é mantida por um fluxo de gases, que são o argônio (gás de arraste) e o hidrogênio (gás redutor), mostrados como cilindros vermelhos na Figura 24. Os fluxos desses gases são controlados através da interface de instrumentação científica composta por um microprocessador (Arduino) e dois fluxímetros (válvulas de alta precisão), controlados por um computador. Os fornos

contendo o tubo de quartzo foram montados dentro de uma capela, que fica ligada durante todas as etapas do processo de síntese.

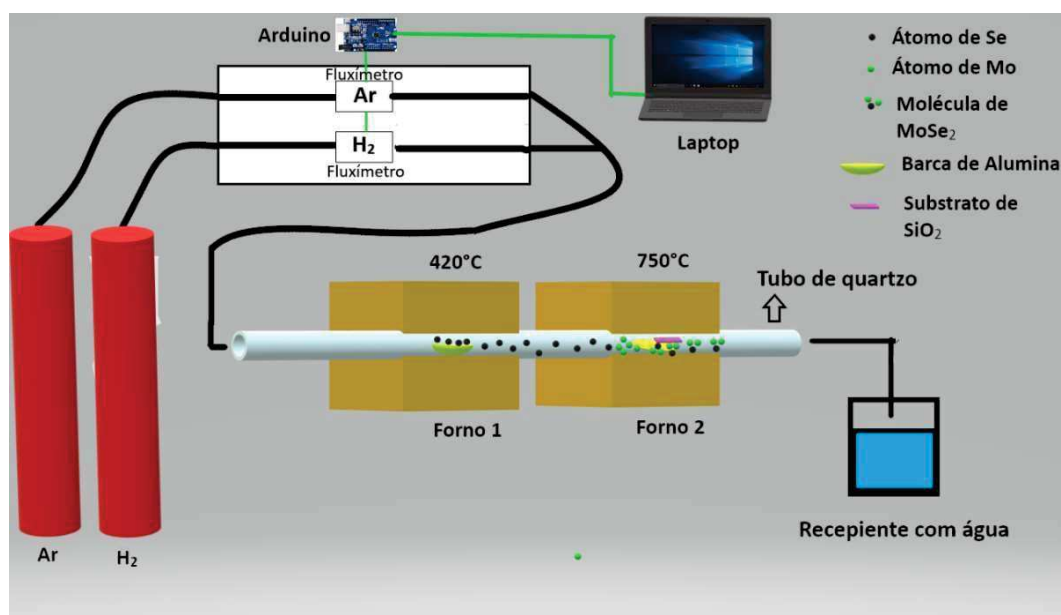


Figura 24: esquema da montagem experimental para síntese de TMDs. Gases (Ar e H₂) são inseridos no ambiente de crescimento e controlados por fluxímetros. Dois fornos são usados para controle da evaporação dos reagentes. O primeiro forno contém Se e o segundo forno contém MoO₃ e o substrato onde o material é depositado. Os gases e reagentes não depositados são expelidos por uma mangueira até um recipiente com água. Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2021)

Como os precursores da reação possuem temperaturas de evaporação diferentes, usamos dois fornos com temperaturas distintas, fazendo com que cheguem ao estado gasoso simultaneamente. Como discutido na sessão 3, essa montagem melhora o controle da reação através da obtenção de uma estequiometria favorável ao crescimento dos cristais de MoSe₂. O Forno 1 contém o selênio, evaporado a 420° C, e o forno 2 contém uma barca de alumina onde o MoO₃ é depositado, mantido a 750° C. A escolha dessas temperaturas foi feita através de diversas consultas na literatura, tal como no trabalho de Kim S. Y *et al.*²¹ onde é apresentado uma tabela com a temperatura de fusão de diversos precursores utilizados nas sínteses de TMDs. O selênio é colocado num pequeno tubo de quartzo de 10 mm de diâmetro que inicialmente é posicionado fora do forno 1, do seu lado esquerdo. Somente na etapa 3 – de crescimento, descrita a seguir – o tubo contendo

Se é inserido no forno 1 através de um sistema contendo ímãs. A proporção de massas dos precursores MoO_3/Se foi de 1:100, (200 mg de Se e 2 mg de MoO_3) tendo sido otimizada após diversos testes. Uma razão muito alta acarreta muito material depositado sem crescimento de cristais. Antagonicamente, uma relação baixa implicou num substrato sem nenhuma marca de deposição.

O substrato de Si/SiO_2 onde os cristais são crescidos fica em cima da barca de alumina (Forno 2), com a face contendo o óxido virada para baixo, como mostrado na Figura 25.

Antes de iniciar o processo de aquecimento dos fornos para o crescimento, é necessário fazer a purga do ambiente de crescimento e das linhas de gases através da inserção de argônio e H_2 no reator, eliminando assim oxigênio, água e qualquer impureza atmosférica. O processo foi dividido em quatro etapas: duas etapas de aquecimento, crescimento e resfriamento. O controle de temperatura dos dois fornos foi feito através do ajuste do tempo da rampa de aquecimento e tempo de crescimento (temperatura constante). O resfriamento dos fornos foi feito naturalmente por inércia térmica. As Tabela 2 e Tabela 3 contém as etapas de crescimento e suas respectivas temperaturas para cada forno, bem como o tempo de cada etapa do processo CVD. O aquecimento é dividido em duas etapas porque o forno 2, que irá atingir temperatura mais alta de 750°C , precisa de mais tempo para aquecer. Então iniciamos seu pré-aquecimento até 500°C enquanto o forno 1 continua desligado. O tempo de cada etapa de aquecimento foi escolhido de maneira que a temperatura desejada fosse atingida o mais rápido possível dentro do limite de controle do forno. Se uma taxa de aquecimento for muito alta, pode-se passar da temperatura desejada, perdendo-se o controle da síntese.

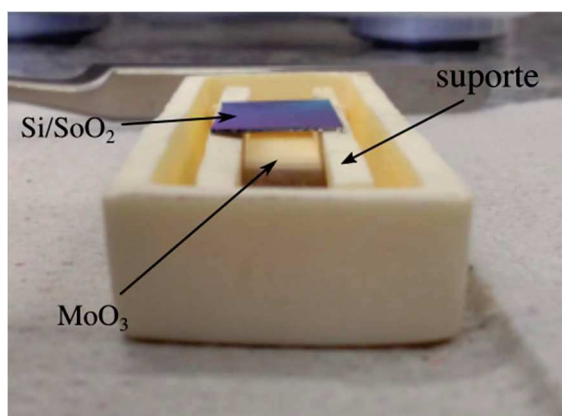


Figura 25: Barca de alumina situada no segundo forno para crescimento de MoSe_2 . O MoO_3 é inserido dentro da barca. O substrato de Si/SiO_2 é colocado com sua face polida

para baixo em cima de um suporte, também de alumina. Fonte: Figura elaborada pelo próprio autor (2021)

Forno 1			
Etapas	Temperatura final	Taxa de aquecimento	Tempo
1 – forno desligado	25°C	-----	17 min
2 - Aquecimento	420°C	~23 °C/min	16 min
3 - Crescimento	420°C	---	15 min
4 - Resfriamento	25°C	----	~ 3 h

Tabela 2: Dados de taxa de aquecimento e temperaturas para cada etapa de crescimento para o Forno 1, que contém selênio.

Forno 2			
Etapas	Temperatura final	Taxa de aquecimento	Tempo aproximado
1 - pré-aquecimento	500°C	~23 °C/min	20 min
2 - Aquecimento	750°C	~19 °C/min	13 min
3 - Crescimento	750°C	---	15 min
4 - Resfriamento	25°C	---	~3 h

Tabela 3: Dados de taxa de aquecimento e temperaturas para cada etapa de crescimento para o Forno 2, que contém MoO₃ e o substrato de Si.

Durante todas as etapas descritas nas Tabela 2 e Tabela 3, mantivemos o fluxo de argônio a 240 sccm. O H₂ é inserido somente durante a etapa 3 – de crescimento. Como cada sistema CVD é único, foi preciso fazer ajustes de fluxo de gases levando em conta o comprimento e diâmetro do tubo de quartzo usado na síntese. Durante o resfriamento, o Se é retirado de dentro do forno 1. O fluxo total dos gases tem caráter determinante para o crescimento desejado. Por exemplo, se o fluxo de Ar for intenso demais, todo o vapor do precursor 1 (Se em pó) será direcionado de forma abrupta em direção ao segundo precursor (vapor de MoO₃) impossibilitando o crescimento. Isso pode ser observado na forma do material depositado no substrato. Nesta situação, o substrato revela diversos riscos diagonais – não contendo necessariamente cristais bidimensionais. Por outro lado, se o fluxo de Ar for baixo, pouco vapor de selênio será arrastado em direção ao segundo precursor. Sendo assim, o perfil da deposição no substrato será de um substrato intacto,

sem nenhuma deposição. Entretanto, na condição ideal, o perfil da deposição é similar a um cometa¹⁸⁴ e nesta condição percebemos uma maior densidade de cristais crescidos no substrato.

O gás H₂, como já mencionado, atua como redutor. Portanto, ele reage dissociando a molécula de MoO₃ e possibilita a formação das seguintes moléculas: MoSe₂, H₂O e H₂Se. Uma vez mantido o fluxo otimizado de argônio, variamos o fluxo de H₂ entre 4 e 45 sccm. Com o fluxo de 45 sccm, o perfil no substrato será de vários riscos paralelos e com poucos triângulos, menores que 1 micron. Além disso, o tubo de quartzo fica bem preto. Quando o fluxo é baixo, ocorre baixa densidade de deposição no substrato, formando pequenas sombras circulares, onde há triângulos e estrelas de Davi da ordem de 5 microns e o tubo fica com coloração predominantemente alaranjada. Na configuração de 13,76 sccm de H₂, o tubo fica alaranjado e preto com diversos tipos de cristais com predominância de cristais dendríticos. Esses resultados serão descritos detalhadamente na sessão 5.

Ademais, percebemos que a região de crescimento mais favorável é a região de contato entre o substrato e o suporte da barca de alumina, ou seja, na região aparentemente tampada do substrato. Nessa região há um fluxo laminar que favorece o crescimento dos cristais, similarmente ao que foi observado por Wang S. *et al.*¹⁸⁴ no crescimento de MoS₂.

Cabe salientar que durante o desenvolvimento da montagem para crescimento de MoSe₂, também foram realizados crescimentos de MoS₂. Além disso, vale salientar que, durante o processo de otimização de parâmetros e montagem do CVD, foram desenvolvidas duas rotas de síntese. A primeira ocorre de forma que o Se em pó permanece durante todo o processo de síntese dentro do forno 1, e a nomeamos de rota A. E a segunda rota, rota B, ocorre de forma que o Se só entra no forno 1 durante os 15 minutos de crescimento - através de um sistema composto por dois ímãs e um tubinho de quartzo com diâmetro de 10mm - e sai imediatamente do forno após esses 15 minutos, como já descrito anteriormente. Então, nas primeiras sínteses, o selênio era colocado dentro do forno no início da montagem, estando a altas temperaturas já durante a etapa de aquecimento. Nesse tipo de síntese - tipo A - foram obtidos crescimentos distintos, mostrando que a evaporação do Se somente durante a etapa de síntese é crucial para obtenção de cristais monocamada.

Nesta sessão, descrevemos então a montagem CVD já contendo alguns detalhes relativos à otimização dos parâmetros de síntese. Os resultados detalhados, envolvendo a

variação do fluxo de H₂ e sua influência na síntese tipo B serão discutidos na sessão 5. Além disso, descrevemos detalhadamente cada etapa do processo de síntese de MoSe₂ – incluindo descrição dos equipamentos – nos Anexos.

5 Resultados

5.1 Morfologia dos cristais em função do fluxo de H₂

Após todo processo de otimização da síntese descrito na sessão 4, variamos o fluxo de H₂ e caracterizamos as amostras por microscopia ótica, microscopia de feixe de elétrons e espectroscopia Raman. Para todas essas técnicas, não houve nenhum tipo de preparação, sendo os cristais analisados diretamente no substrato de Si/SiO₂ (sem tratamento) onde foram crescidos.

Mantendo-se o fluxo de argônio (240 sccm), a temperatura de síntese, taxa de aquecimento, proporção e massa dos precursores constantes, variamos o fluxo de H₂. Os crescimentos foram numerados de 1 a 6 e os valores do fluxo de H₂ para cada um deles é mostrado na Tabela 4. Cada crescimento foi realizado pelo menos três vezes, e os crescimentos se mostraram reproduzíveis.

Crescimento	Fluxo de H ₂ (sccm)	Forma dos cristais	Nível de deposição
B4	4	Triângulos, estrela de Davi	Média
B7	7	Triângulo (borda arredondada)	Baixa
B10	10	Cristais de diversas formas	Alta
B14	14	Triângulos menores que 1 μm	Baixa
B17	17	Hexágonos e dendritos	Média
B21	21	Triângulos, estrelas de Davi	Alta

Tabela 4: Fluxos de H₂ usado para cada síntese e geometria dos cristais obtidos.

Na Tabela 4 também estão apresentadas as formas dos cristais obtidos em cada crescimento, bem como o nível de deposição obtido. Esse nível de deposição é arbitrário e por isso será discutido com detalhes ao longo do texto.

Como descrito na sessão 4, temos duas rotas distintas: A (Se em pó no forno durante rampa de aquecimento e resfriamento) e B (Se em pó fica no forno somente durante os 15 min da síntese). Não observamos mudança alguma na morfologia dos cristais em função destas duas rotas para as sínteses de 4, 10 e 21 sccm. Contudo foi observado que na síntese com fluxo de 10 sccm da rota A foram produzidos cristais com contrastes diferentes, indicando espessura maior para os cristais da rota A quando comparados com os cristais da rota B, que em geral são monocamadas. Além disso, investigações preliminares de microscopia de ponta de prova mostram que a espessura dos cristais crescidos via rota A é maior que a espessura esperada para monocamada. Uma primeira hipótese seria que os cristais da rota A, que são mais espessos, assim são por serem bicamadas. Outra explicação é que esses cristais foram cobertos de Se, já que o Se permanece no forno 1 durante todo processo e, por conseguinte continua sendo arrastado em direção ao substrato no forno 2 durante as duas horas de resfriamento (etapa 4 da Tabela 2 e da Tabela 3), criando assim uma película de Se em cima do MoSe₂ após o tempo de crescimento. Tal diferença pode ser vista através do contraste nas imagens da Figura 26, onde em (a) e (b), temos duas sínteses feitas via rota A de crescimento e, em (c) e (d), duas sínteses realizadas através da rota B. Percebe-se que em (d), no centro dos cristais, há um sítio de nucleação, onde eventualmente há bicamadas e/ou multicamadas. A coloração deste centro é muito similar à cor dos cristais sintetizados através da rota A, nos itens (a) e (b). Isso poderia indicar que a rota A produz bi e multicamadas e a rota B majoritariamente monocamadas, mas medidas espectroscópicas mostram espectros Raman exatamente iguais para os cristais nas duas rotas, o que indica que é mais provável que tenha ocorrido uma cobertura de Se nas amostras crescidas pela rota A.

Outra diferença observada nestas duas rotas é que os cristais da rota B oxidam por completo após 10 dias (em média) em contato com a atmosfera. Por outro lado, as sínteses da rota A não oxidam, a não ser a síntese com fluxo de 21 sccm de H₂, que apresenta o mesmo comportamento das sínteses executadas via rota B de crescimento. Essa é mais uma evidência da cobertura de Se, que poderia proteger as amostras da oxidação, impedindo o contato dos cristais com o ar. Esses detalhes devem ser estudados com mais cuidado e medidas de microscopia de ponta de prova e de espectroscopia de raios X

devem ser realizados para inferir a espessura e ambiente químico das amostras, respectivamente.

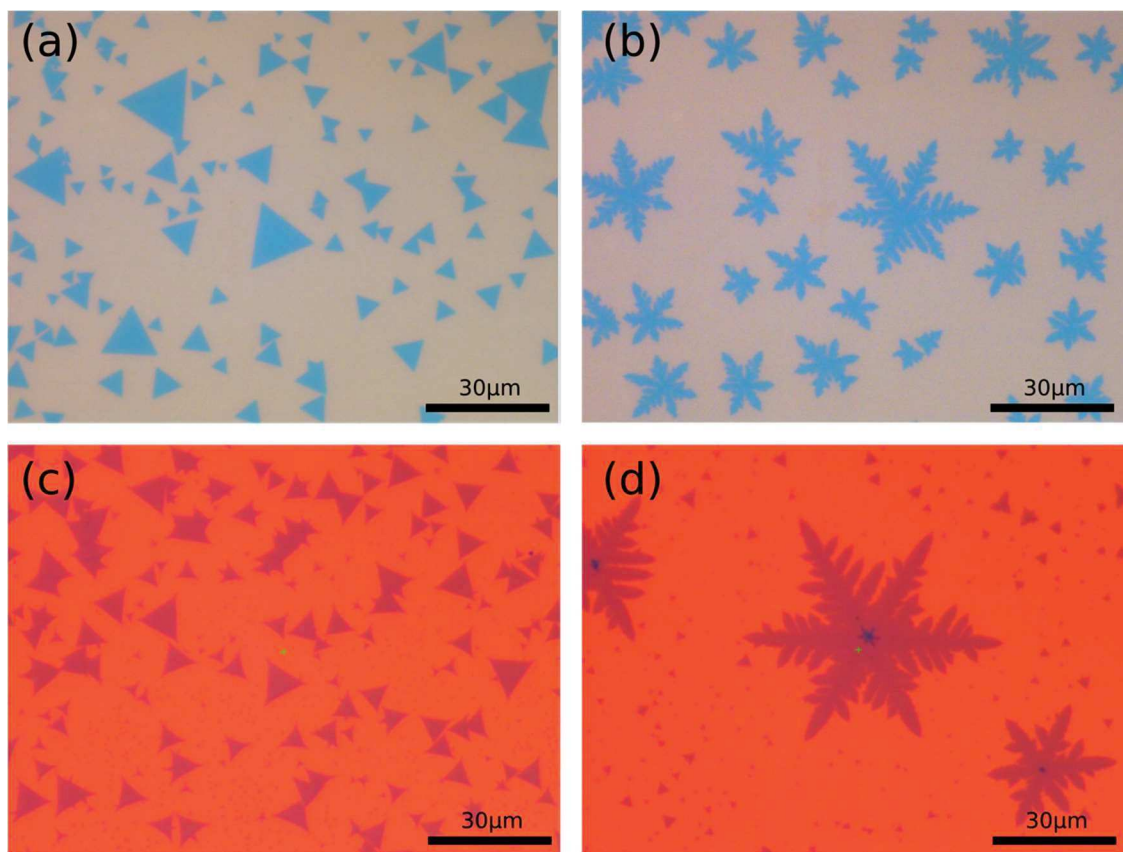


Figura 26: Imagens de microscopia ótica de cristais triangulares e dendríticos. (a) e (b) mostram cristais sintetizados através da rota A de crescimento com fluxos de 21 sccm e 10 sccm, respectivamente. (c) e (d) apresentam cristais crescidos via rota B com os mesmos fluxos de 21 sccm e 10 sccm, respectivamente. Fonte: Próprio autor.

Após essa análise inicial via microscopia ótica, as amostras foram analisadas via microscopia eletrônica de varredura. A Figura 27 mostra a visão geral de cada síntese apresentada na Tabela 4. Como dito anteriormente, a morfologia muda em função do fluxo utilizado de H_2 . Em (a) vemos cristais crescidos via rota B4. Nesta condição, o aspecto geral da amostra nos revela uma predominância de triângulos e eventuais estrelas de Davi, todos com dimensões sempre menores que $6 \mu m$. Uma micrografia com maior aumento é mostrada na Figura 28 (a), onde os triângulos são vistos com mais detalhes. Observa-se também uma cobertura média de cristais depositados no substrato, ou seja, os cristais são encontrados abaixo da área tampada do substrato, região de fluxo laminar, só

que em menor intensidade quando comparado com a B10. A Figura 27 (b) mostra uma micrografia dos cristais crescidos via rota B7, mostrando predominância de triângulos com bordas arredondadas e com uma deposição muito baixa no substrato, ou seja, somente em 4 regiões pontuais no substrato encontraram-se cristais, e com dimensões da ordem de 1 μm .

Para a rota B10, mostrada na Figura 27 (c), a cobertura de cristais crescidos é muito grande, o que quer dizer que praticamente em toda região tampada do substrato (região do fluxo laminar discutida na sessão 4) possui cristais e fora dela também (em menor quantidade). Para esse crescimento, observam-se cristais de formas diversas, mostrados nas micrografias da Figura 29. Há predominância de estruturas dendríticas – Figura 29 (g)-(h)-(i) – havendo também diversos cristais com dimensões muito maiores que 80 μm . Raramente é possível encontrar triângulos nessa amostra como o da (Figura 29 (b)) e, quando os encontramos, são da ordem de 7 μm , no máximo. Há triângulos côncavos com características dendríticas, como mostrado na Figura 29 (e) e outras formas derivadas desta.

Para o crescimento B14, mostrado na Figura 27 (d), a densidade de cristais depositados no substrato é muito baixa: precisamente 3 sombras circulares e pontuais em todo substrato, onde cresceram somente triângulos com dimensões inferiores a 1 μm .

Já na Figura 27 (e), mostra-se o resultado com um fluxo de 17 sccm de H_2 . A densidade de cristais depositados no substrato é média, isto é, cerca de 8 regiões de deposição em todo substrato. Nesta condição há predominância de hexágonos dendríticos, entretanto é possível encontrar outras formas dendríticas, como por exemplo triângulos com os vértices com diversos ramos dendríticos. As Figura 30 (a) e (b) mostram com mais detalhes cristais obtidos no crescimento B17.

Na Figura 27 (f), observam-se cristais crescidos via rota 21B e fica evidente a predominância de triângulos, com uma taxa muito alta de cristais depositados no substrato, significando que há cristais em toda a área tampada (entre o substrato e o suporte – fluxo laminar) do substrato. Há predominância de triângulos de até 15 μm , uma quantidade razoável de estrelas de Davi e uma boa quantidade de ramificações dendríticas crescendo dos vértices dos triângulos. A Figura 30 (c) mostra com detalhes cristais crescidos nessa configuração. Observa-se em suas bordas uma natureza ligeiramente dendrítica, que não é observada nos cristais do crescimento B4, por exemplo.

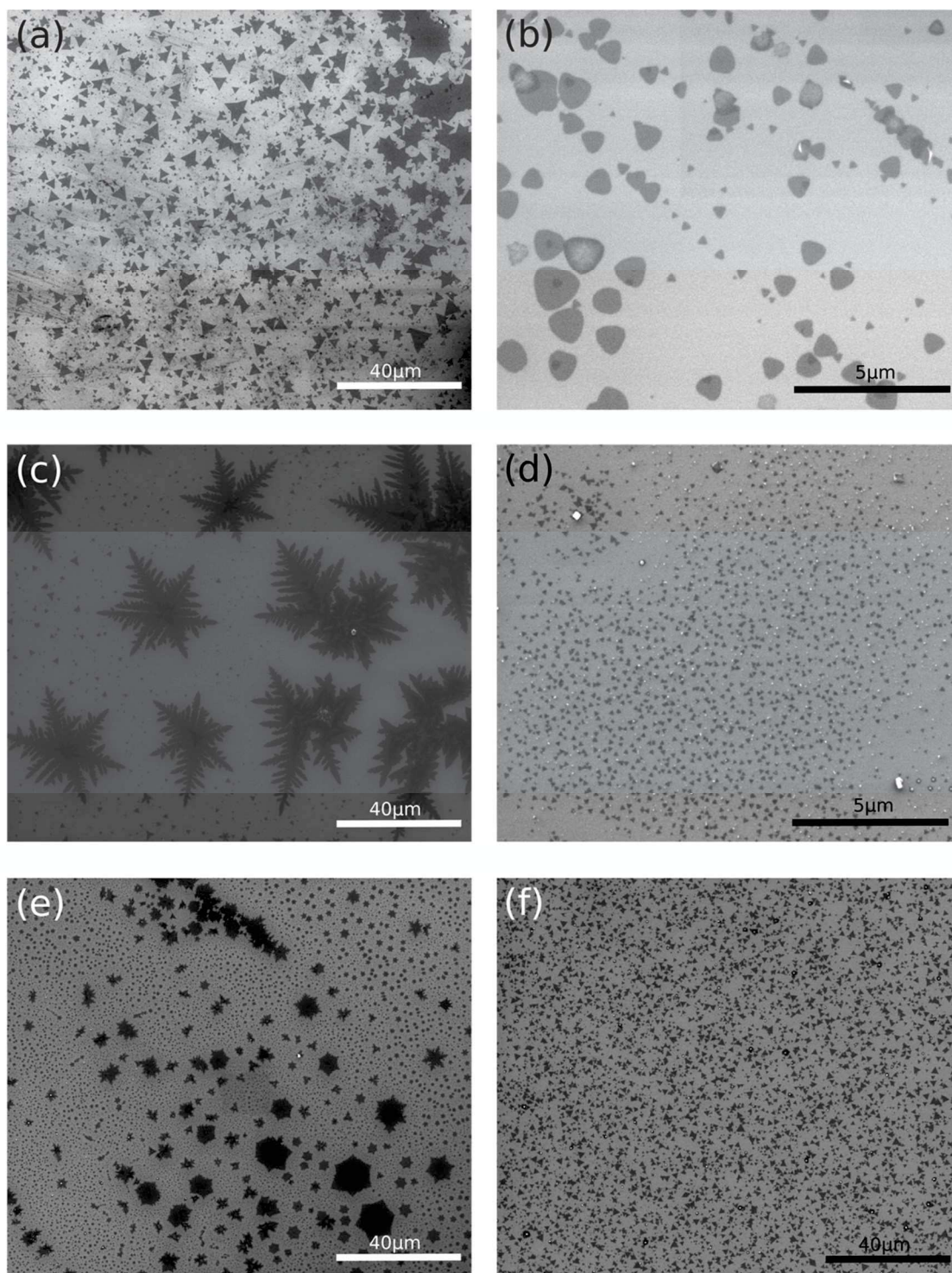


Figura 27: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de cristais obtidos de sínteses com os fluxos de (a) 4 sccm, (b) 7 sccm, (c) 10 sccm, (d) 14 sccm, (e) 17 sccm e (f) 21 sccm de H₂. Fonte: Próprio autor.

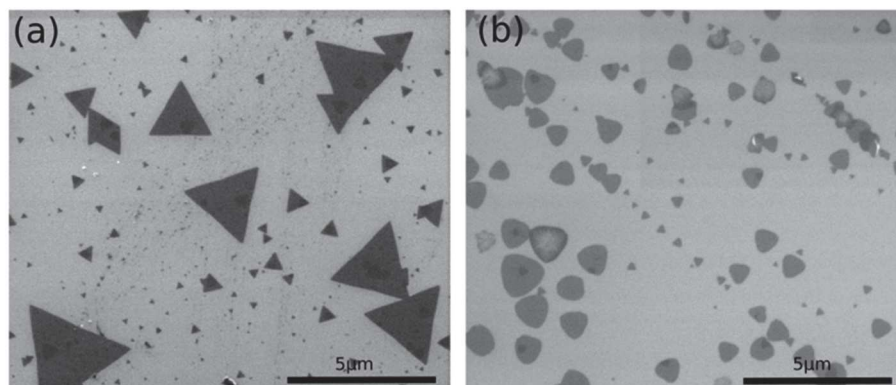


Figura 28: Detalhes do crescimento de (a) 4 sccm e (b) 7 sccm de H_2 . Fonte: Próprio autor.

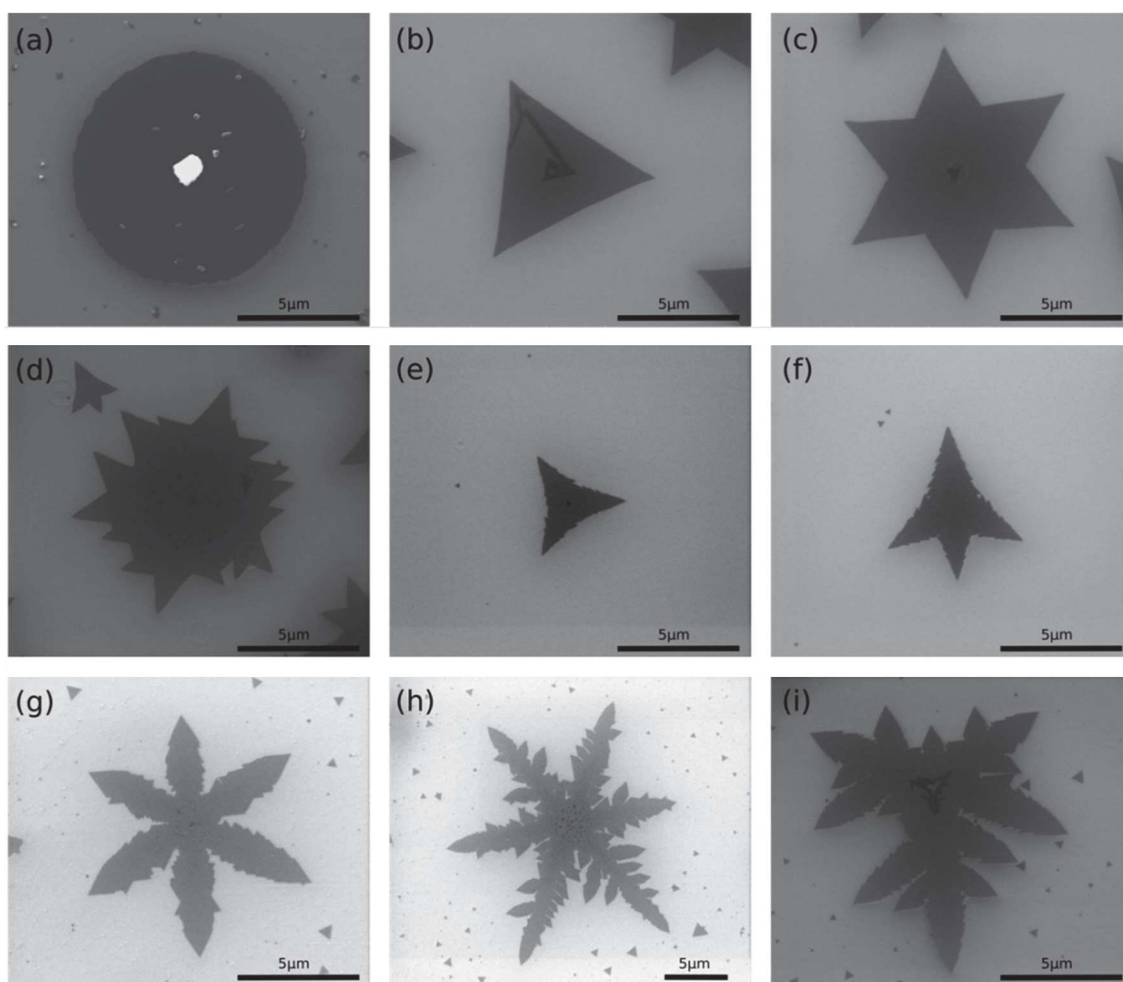


Figura 29: imagens de microscopia eletrônica de varredura do crescimento com 10 sccm de H_2 . Observam-se cristais de diferentes formas, sendo que os maiores e mais comuns são os dendríticos, mostrados em (g)-(h)-(i). Fonte: Próprio autor

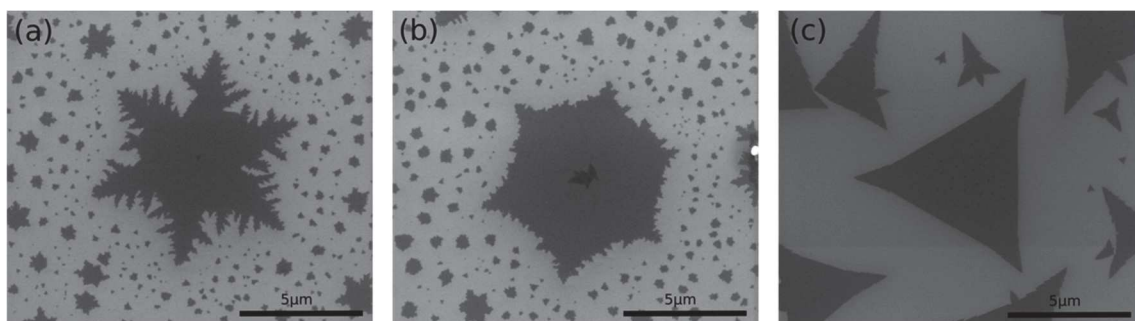


Figura 30: Imagens de microscopia eletrônica de varredura em (a) de uma estrela dendrítica obtida com um fluxo de 17 sccm de H_2 , em (b) um hexágono dendrítico obtido com um fluxo de 17 sccm de H_2 e em (c) um triângulo côncavo obtido com 21 sccm de H_2 . Fonte: Próprio autor.

Após a análise inicial de MO, seguida por uma análise por MEV, partimos para um estudo via espectroscopia Raman de cada cristal crescido neste trabalho, com objetivo de verificar eventuais mudanças nos picos Raman do $MoSe_2$ em função da morfologia de cada cristal crescido. As medidas foram realizadas com energia de excitação de 1,96 eV (633 nm), num espectrômetro da Bruker, com configuração de retroespalhamento, no NEEM – Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular do departamento de química da UFJF. A Figura 31 mostra dois espectros Raman representativos das amostras crescidas, sendo que o espectro em vermelho é referente a regiões de monocamadas e o espectro preto é referente a regiões de bi- ou multicamadas, como por exemplo as áreas mais escuras no centro dos cristais das Figura 29 (c) ou 30 (b). Observou-se que os picos Raman são os mesmos quaisquer que sejam as formas dos cristais monocamada e que, como esperado, os picos A' (A_{1g}) e E' (E_{2g}) possuem ligeiros deslocamentos para bi- ou multicamadas, como discutido na sessão 2.3.2. Observa-se também, ao se normalizar os espectros pelo pico do silício, localizado em 521 cm^{-1} , que o pico de primeira ordem referente a vibrações fora do plano A'/A_{1g} possui intensidade relativa ao pico do silício I_A/I_{Si} entre 1,4 e 1,5, enquanto em regiões de monocamada essa intensidade relativa é de cerca de 0,2. Há espectros Raman que mostram intensidades relativas I_A/I_{Si} com valores intermediários, e são referentes a regiões em que ocorrem mono e multicamadas e o espectro Raman obtido é uma média desses dois tipos de cristais. Para se ter uma medida precisa da intensidade relativa desse pico em função do número de camadas, é necessário um estudo mais detalhado, que está fora do escopo desse trabalho. Outros detalhes no

espectro Raman observados são referentes aos picos associados a defeitos, discutidos na sessão 5.2.

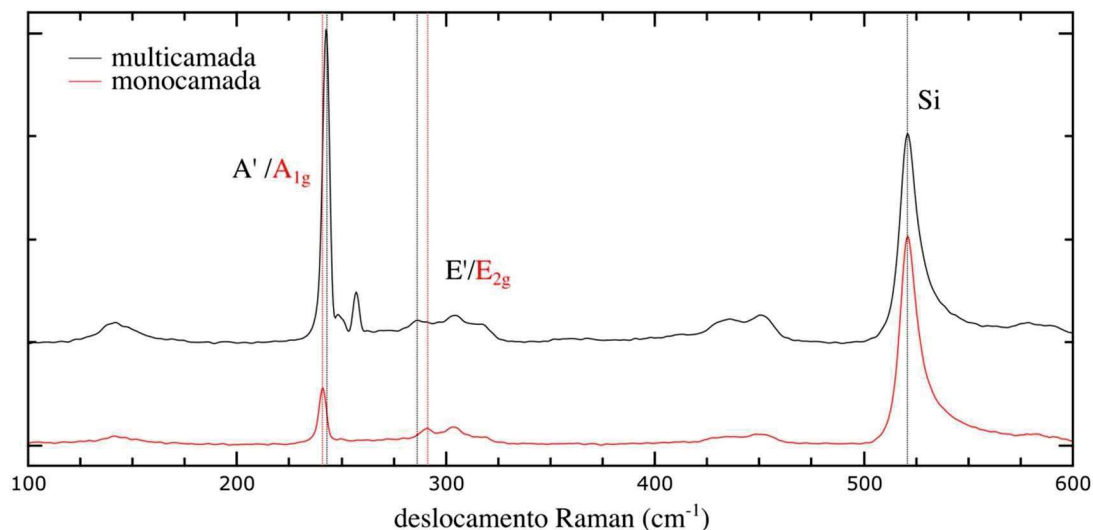
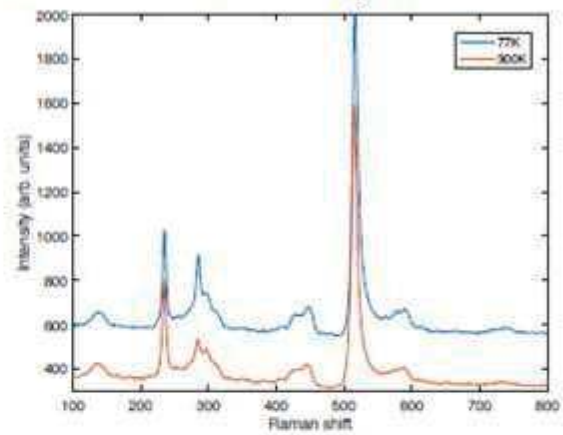
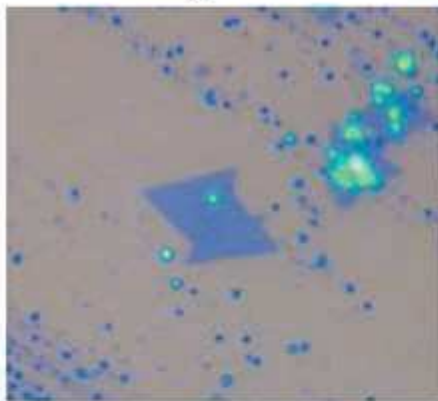


Figura 31: Espectro Raman representativo de cristais de MoSe₂ mono e multicamadas, com energia de excitação de 1,96 eV. Fonte: próprio autor.

Apesar de espectros similares em temperatura ambiente, observa-se mudanças significativas no sinal Raman de duas estruturas morfológicas distintas – triângulo e hexágono dendrítico – em baixas temperaturas. A Figura 32 mostra imagens de microscopia ótica de triângulos crescidos via rota A com 21 sccm de H₂ e hexágonos dendríticos crescidos via rota A com 10 sccm de H₂. Quando submetidos a uma variação de temperatura de 77,15K (-196°C) até 293,15K (20°C), observa-se que, somente para os hexágonos, há uma mudança na intensidade relativa dos picos perto de 300, 450 e 580 cm⁻¹ a baixas temperaturas: os picos nessas regiões possuem uma intensidade relativa ao pico A' muito maior a baixas temperaturas. Nosso grupo, LSCNM da UFJF-MG, continua a desenvolver uma investigação mais aprofundada deste fenômeno juntamente com colaboradores da PUC-RJ e da UFMG.

Triângulos de MoSe₂ com baixa densidade de fronteiras de grão



Hexágono de MoSe₂ com alta densidade de fronteiras de grão

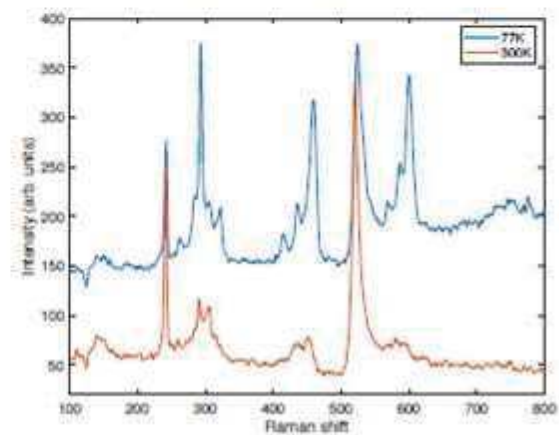
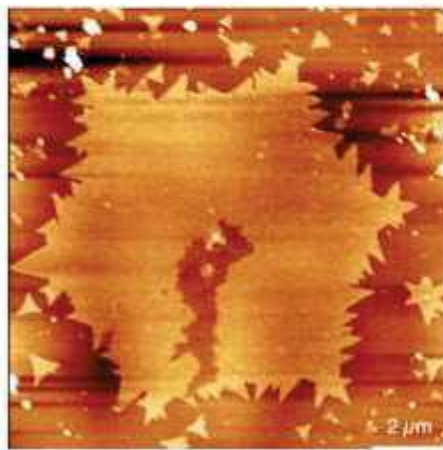


Figura 32: imagens de microscopia ótica de triângulos crescidos via rota A com 21 sccm de H₂ e hexágonos dendríticos crescidos via rota A com 10 sccm de H₂. Quando submetidos a uma variação de temperatura de 77,15K (-196°C) até 293,15K (20°C). Fonte: [Benjamin 2020]

Após esse trabalho de descoberta e controle do crescimento de MoSe₂, abriu-se um vasto campo para caracterização e aplicação desse material. Estudos referentes a mudanças Raman a baixas temperaturas, como discutido acima, estudos com heterojunções, geração de segundo harmônico etc. Já estão sendo desenvolvidos com colaboradores da UFMG, PUC-RIO, DITMAT-INMETRO e LNLs.

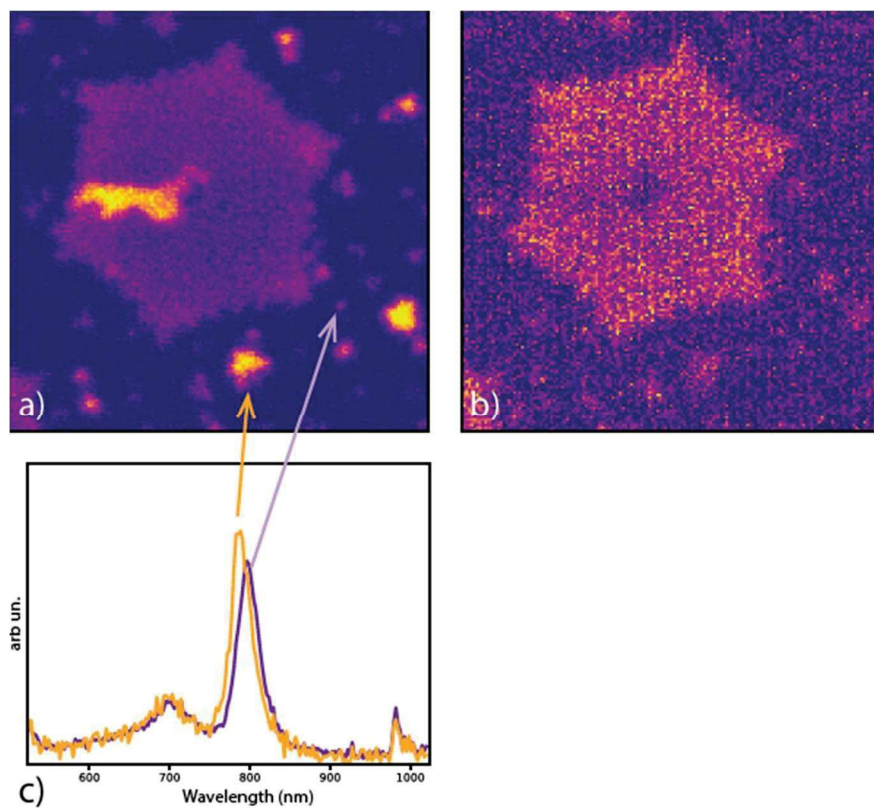


Figura 33: Espectroscopia de fotoluminescência de uma amostra hexagonal dendrítica de MoSe₂, onde é possível observar a diferença de intensidade do sinal da PL em função do número de camadas. Fonte: [Benjamin 2020]

Foram realizadas medidas preliminares de fotoluminescência de amostras dendríticas crescidas pela rota A com 10 SCCM de H₂, e os resultados são mostrados na Figura 33. Observa-se em (a) o mapa de espectroscopia de PL e em (c) o espectro relacionado a região com uma película de cobertura (roxa) e sem a película de cobertura (laranja). Cabe salientar que há relatos na literatura onde registram-se picos de espectroscopia de fotoluminescência em função do número de camadas das amostras de TMDS. Percebeu-se, por exemplo, que os picos atrelados a SL são 10-20 vezes mais intensos que as bicamadas¹⁸⁵. Há registros também que bicamadas possuem PL mais intensa que tricamadas, que possuem pico mais intenso que o *bulk*¹⁴¹. Com isso, a Figura 33 nos dá um forte indício que as PLs das duas regiões são da mesma ordem de grandeza, indicando então que são ambas monocamadas (como indica o espectro Raman dessa amostra, Figura 32). Concluímos então que a rota A nos fornece amostras com uma película de cobertura que não muda a assinatura espectroscópica do material.

Discutiremos agora, sessão 5.2, um estudo referente a mudanças no espectro Raman de monocamadas de MoSe₂ quando defeitos são gerados por bombardeamento com feixes de íons.

5.2 Bombardeamento das amostras por FIB

Neste trabalho, bombardeamos monocamadas de MoSe₂ sintetizadas por CVD com íons de He e analisamos as mudanças em seus espectros Raman em função das doses de íons. Para realizar esse bombardeamento, utilizou-se um microscópio de íons de He Orion da Zeiss, da Divisão de Metrologia de Materiais do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (DIMAT-INMETRO), Duque de Caxias, Rio de Janeiro. A tensão de aceleração utilizada foi de 30 kV, com corrente de feixe de 0,8 pA. As doses usadas no bombardeamento de íons atingem valores típicos aplicados em estudos de implantação de íons em grafeno¹⁸⁶. Começamos com 10¹³ íons/cm² indo até 10¹⁶ íons/cm² atingindo o limite para desordem estrutural total ou pulverização parcial em MoS₂.

Os experimentos de espectroscopia Raman foram realizados à temperatura ambiente com uma linha de laser de 532 nm (2,33 eV). O feixe de laser foi focalizado nas amostras usando uma lente objetiva X100 (0,95 N.A). O sinal Raman foi coletado na geometria de retroespalhamento e a potência do laser utilizada foi de 0,100 mW. O espectroscópio empregado para realizar esta medição foi um Wittec Alpha 300 A/R também na DIMAT-INMETRO.

A Figura 34 mostra com detalhes o espectro Raman da amostra no estado inicial – sem bombardeamento - Como dito anteriormente, os modos de primeira ordem A_1' (Γ) e E_1' (Γ) são observados em 242 cm⁻¹ e 287 cm⁻¹, respectivamente conforme Figura 34. A posição desses picos é na verdade muito consistente com outros trabalhos na literatura^{99,187,105}. A intensidade do modo A_1' é pelo menos dez vezes mais forte do que a intensidade do E_1' ou qualquer outro modo de vibração medido com um 532 nm, como comumente observado na literatura e discutido na sessão 2. No *inset* da Figura 34, observa-se o espectro até 600 cm⁻¹. Nessa energia de excitação, o pico A_1' é bem mais intenso que o pico do silício, mesmo para monocamadas.

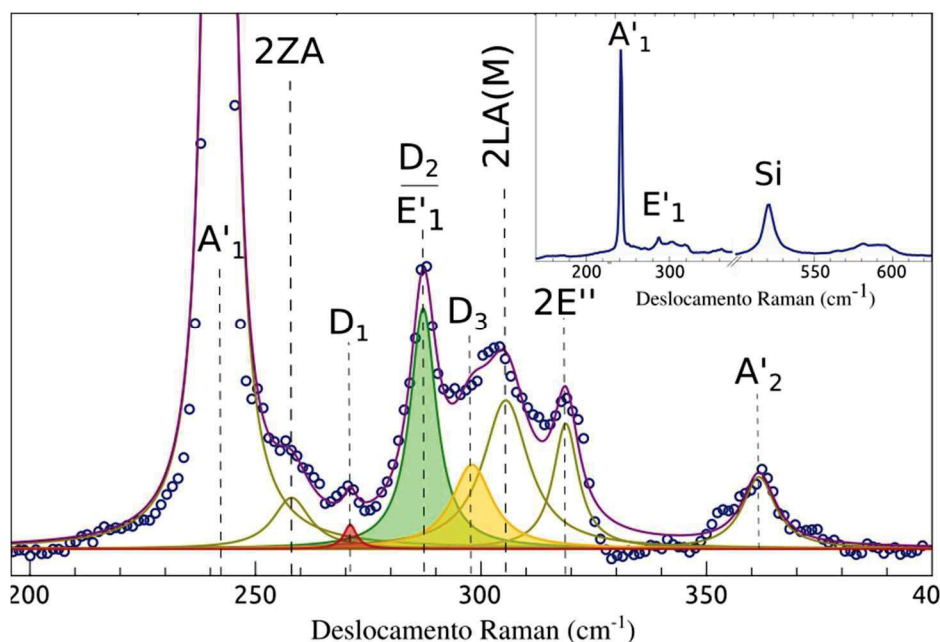


Figura 34: Espectro Raman de monocamada de MoSe₂ sem bombardeamento. Observe o pico de primeira ordem A'₁ seguido de picos de segunda ordem 2LA e 2E'', além dos picos D₁, D₂ e D₃. O pico A'₂ é proibido em geometria de retroespalhamento, mas é observado em 360 cm⁻¹. O inset mostra o espectro até 600 cm⁻¹, onde se pode observar a intensidade relativa dos picos em relação ao pico do Si. Fonte: [Benjamin 2021]

As outras características do espectro Raman situadas em energias de fônons mais altas são explicadas com processos Raman de dupla ressonância de segunda ordem. Por exemplo, Bilgin *et al.*¹⁸⁷ propôs que o pico em 304 cm⁻¹ surge de dois fônons LA (M). Seguindo a mesma ideia, os mesmos trabalhos propõem que o pico em 258 cm⁻¹ seja devido a um processo de dupla ressonância envolvendo dois fônons ZA (M). O pico A'' é proibido em geometria de retroespalhamento, mas é observado em 360 cm⁻¹, como ocorre em outros trabalhos da literatura.

Outra maneira de entender o espectro Raman de um material é monitorar a evolução do pico em função da concentração do defeito (grau de cristalinidade). Cançado *et al.*^{41,181} Demonstraram que a intensidade dos modos ativados pelo defeito (banda D) no grafeno tende a aumentar à medida que a distância do defeito diminui. Esta tendência de intensidade da banda D atinge um máximo que parece representar o limite no qual o material começa a se comportar como carbono amorfo. Ao realizar medições Raman em MoSe₂ bombardeado, observamos o mesmo comportamento nos picos coloridos (D₁, D₂ e D₃) mostrados na Figura 34. Como esses picos exibem algum tipo de atividade ativada por defeito, sua atribuição será baseada em um processo de dupla ressonância envolvendo um defeito, como discutido na sessão 2.3.2

A Figura 35(a) mostra o comportamento geral dos espectros Raman de MoSe₂ bombardeado na faixa de 200 a 400 cm⁻¹ em função da distância entre defeitos L_d , que é calculada como $L_d = \frac{1}{\sqrt{\sigma}}$, onde σ é o número de íons que colidiram com a superfície por unidade de área. Em nossos experimentos, a distância do defeito varia de 0.9 nm a 20 nm. Como relatado por trabalhos anteriores^{188,182} estudando TMDs bombardeados, a amplitude da banda principal A'_1 decai rapidamente quando a distância entre os defeitos diminui. No entanto, além da banda principal A'_1 , trabalhos anteriores relataram poucas mudanças no aspecto geral do Espectro Raman. Deve-se notar que os íons empregados nesses trabalhos anteriores são muito pesados (Au, Ga) em comparação com o íon de He usado neste trabalho. Consequentemente, o impacto da seção de choque dos íons de He é menor, dando aos defeitos um caráter mais pontual do que os defeitos causados por átomos mais pesados. A fim de melhor visualizar as mudanças em termos de amplitudes de pico Raman, normalizamos os cinco espectros pela amplitude da banda A'_1 de primeira ordem da Figura 35(a). Observa-se que alguns picos Raman tendem a aumentar ao mesmo tempo que aumentamos o tempo de irradiação do íon.

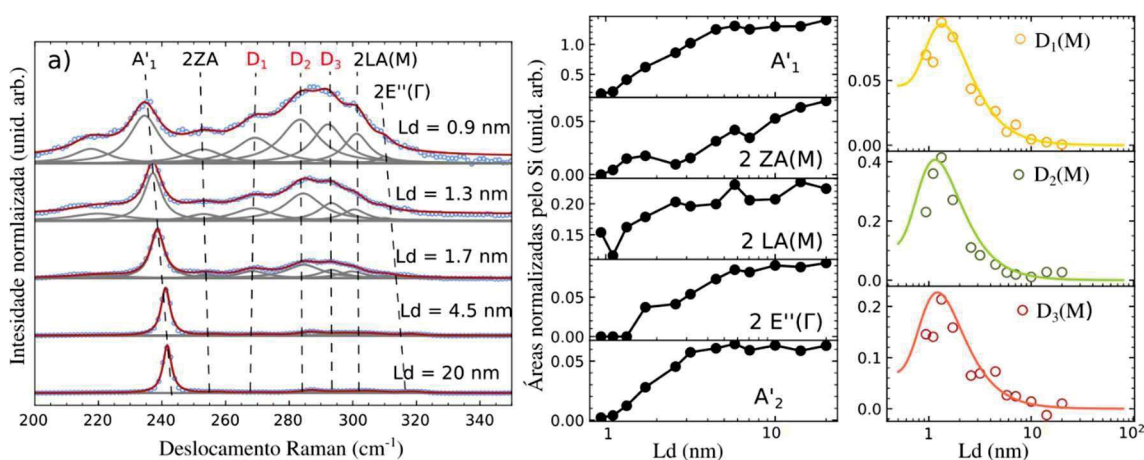


Figura 35 – (a) Espectros Raman de MoSe₂ bombardeados com diferentes valores de distâncias entre defeitos L_D , normalizados pelo pico A'_1 . (b) Área dos picos A'_1 , 2ZA, 2LA e $2E''$ normalizados pela área do pico do Si em função de L_D , em escala semilog. (c) Área dos picos D_1 , D_2 e D_3 normalizados pela área do pico do Si em função de L_D , em escala semilog. As linhas contínuas são o ajuste do modelo de defeitos pontual. Fonte: [Benjamin 2021]

No entanto, devemos ter muito cuidado com esse tipo de normalização de pico, pois o espectro geral tem uma intensidade menor ao aumentar a concentração do defeito. Isso

significa que alguns picos podem, na verdade, ter sua amplitude diminuída com o aumento da dose de íons, mas o decaimento pode ser mais lento quando comparado à amplitude da banda A'_1 . Para evitar este possível erro de interpretação, a fim de realizar todas as análises de intensidade neste trabalho, renormalizamos os espectros utilizando o pico de Si (521 cm^{-1}), uma vez que não é afetado pelo bombardeamento e está sempre na mesma distância exata abaixo da amostra (300 nm).

A fim de compreender o comportamento das outras bandas de segunda ordem, traçamos a área normalizada dos picos em função de L_d em uma escala semilog e, como mostrado nas Figura 35 (b) e (c), descobrimos que há dois comportamentos de intensidade nos tipos de pico. Na Figura 35 (b), apresentamos as bandas cuja área normalizada diminui monotonicamente ao bombardear as amostras MoSe_2 . Todos esses picos foram previamente identificados como relacionados a processos Raman de primeira ou segunda ordem. Estes resultados também são consistentes com trabalhos anteriores em outros materiais 2D como o grafeno (bandas G e 2D)^{41,189} ou MoS_2 ^{183,107,182}. Em poucas palavras, à medida que a estrutura intacta e cristalina do material é destruída, há uma supressão local de alguns modos vibracionais. No entanto, na Figura 35 (c), observa-se um comportamento diferente para três picos que denominamos D_1 , D_2 e D_3 em referência à banda de grafeno ativada pelo defeito (banda D). A área de cada um desses picos realmente cresce até atingir o máximo para uma distância entre defeitos de 12 nm. Então, a área do pico começa a diminuir. Para entender esse comportamento, propomos ajustar nossos dados com um modelo de defeito pontual (Punctual Defect Model – PDM), mostrado como uma linha simples na Figura 35 (c). Este modelo foi empregado com sucesso para prever a evolução da banda D em função da concentração de defeitos locais¹⁸¹. A área de um determinado pico D_n em relação à área do pico de Si é dada por:

$$\frac{A_{Dn}}{A_{Si}} = C_S \left(1 - \exp\left(-\frac{\pi s^2}{L_D^2}\right)\right) + \frac{2\pi}{L_D^2} C_A l_e (l_e + r_s) \exp\left(-\frac{\pi s^2}{L_D^2}\right) \quad \text{Equação 7}$$

Onde r_s é o raio da área estruturalmente danificada em torno da região onde o íon colidiu com o material, l_e é o comprimento de coerência do elétron no MoSe_2 e L_D é a interdistância entre os defeitos, conforme mencionado anteriormente. Ele também permite definir uma região do material em torno do defeito estrutural onde as bandas D_n são ativadas. C_S e C_A são as razões de seção transversal Raman que levam em consideração as contribuições para as bandas D_n tanto da área estruturalmente danificada

(região S) quanto da área de ativação devido tamanho de coerência do elétron (regiões A).

Pico	C_a	C_s	R_s (nm)	L_e (nm)
D ₁	0,04	0,11	0,8	0,5
D ₂	0,07	0,47	0,8	0,5
D ₃	0,09	0,25	0,8	0,5

Tabela 5: valores dos parâmetros de ajuste para o modelo de defeito pontual.

Parece que este modelo se adapta muito bem ao comportamento das três bandas. Na Tabela 5 resumimos os resultados dos parâmetros ajustados obtidos para cada banda ativada por defeito de MoSe₂. Como r_s e l_e são parâmetros intrínsecos de MoSe₂, verificamos primeiramente que esses parâmetros permaneceram quase constantes para todos os três processos de ajuste. Então escolhemos usar os valores médios para ajuste de dados experimentais. C_A representa o quanto uma determinada banda D_n será ativada. Obviamente, os valores obtidos para C_A e C_S dependem do processo Raman e dos fônons envolvidos. Este resultado indica fortemente que esses três picos são ativados por defeitos.

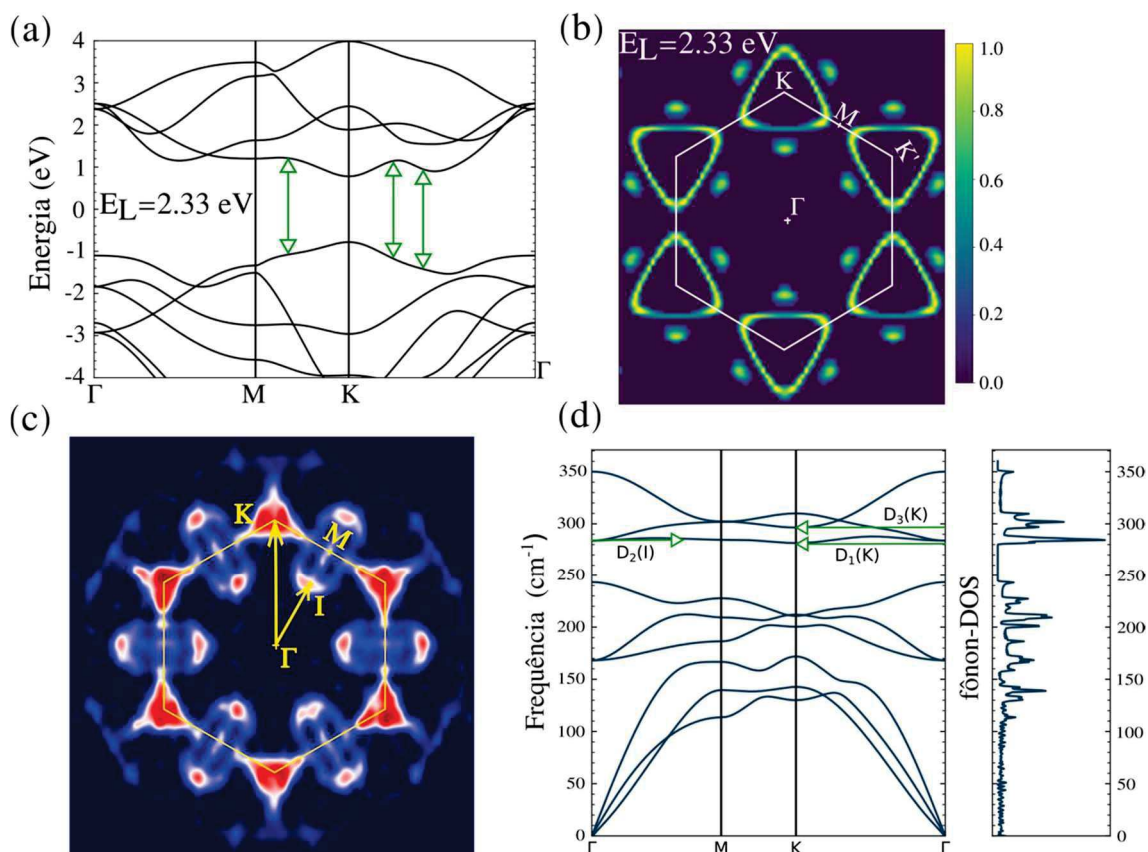


Figura 36: (a) esquema de dispersão de banda eletrônica calculado por DFT para o processo intervala. As setas mostram os pontos onde a energia do gap é igual à energia do laser usada (2,33 eV). (b) Representação das regiões de excitação do elétron pelo fóton na primeira ZB. Com escala de intensidade da excitação, onde na cor amarela temos uma região de alta probabilidade de excitação. (c) Mapa da densidade de estado dos fónons que satisfazem o processo intervala na primeira ZB. (d) Figura de dispersão de fónons nos pontos de alta simetria. Juntamente com o PDOS (densidade de estado de fónons). Fonte: [Benjamin 2021]

Como os picos D_1 , D_2 e D_3 são ativados pelos defeitos, eles podem ser explicados como provenientes de um processo Raman de dupla ressonância, discutido na sessão 2.3.2. Como o processo é ressonante com os níveis eletrônicos, apresentamos, na Figura 36 (a), a dispersão eletrônica do MoSe_2 calculada por DFT. As setas mostram onde uma energia de excitação E_L de 2,33 eV (usada em nossos experimentos) pode excitar um elétron. Curiosamente, a distribuição da banda mostra que o éxciton não é criado próximo ao ponto K para essa energia de excitação, como observado para MoS_2 , mas em estados eletrônicos com um vetor de onda próximo aos pontos M e Q (entre os pontos Γ e K) da zona de Brillouin. A Figura 36 (b) mostra no espaço recíproco as regiões em amarelo onde o *gap* corresponde à energia de excitação. Esta transição de energia foi ponderada

por uma dispersão gaussiana (largura 0,1 eV). A barra de cores é igual a 1 quando a transição é exatamente 2,33 eV e cai rapidamente para zero. Este mapeamento nos permite verificar quais vetores de onda de fônons podem ligar dois pontos da ZB em ressonância com E_L , ou seja, quais vetores de onda ligam dois pontos amarelos quaisquer da Figura 36 (b). Com isso, foi possível mapear quais os vetores de onda mais prováveis para esses espalhamentos. Esses vetores de onda de fônons foram mapeados na ZB e mostrados na Figura 36 (c). Neste mapa, as regiões em vermelho mostram os pontos da ZB referentes aos vetores de onda mais prováveis, ou seja, os vetores que ligam o maior número de pares de pontos em amarelos da Figura 36(b). O contraste de cor também leva em conta quão ressonantes os pares de estados estão com a linha de laser. Na verdade, esses pontos têm os mesmos vetores de onda que os fônons dos pontos K e I (onde I está entre Γ e M), mostrados como setas amarelas, correspondendo a processos intravale.

Na Figura 36 (d), apresentamos a dispersão de fônons calculada para MoSe₂ e a densidade estados vibracionais correspondente (*Phonon Density of States* – phonon-DOS). Na Figura 36 (d), também indicamos os vetores de onda intervalados obtidos a partir da análise de possível espalhamento ressonante descrito acima, mostrando que eles correspondem às frequências dos fônons observados no espectro Raman para as bandas ativadas por defeitos. As atribuições da banda D₁ a 270 cm⁻¹ e da banda D₂ a 287 cm⁻¹ correspondem à simetria E'_1 no ponto M, sendo os modos do fônons óptico transversal e longitudinal respectivamente. O pico D₃ em 295 cm⁻¹ corresponde a E'_1 no ponto intermediário I. Além disso, os ramos do fônons E'_{L0} e E'_{T0} exibem uma densidade muito grande de estados em 270 cm⁻¹ e 286 cm⁻¹, que também contribuem para aumentar a probabilidade do processo DDR. Com este modelo, os resultados experimentais estão de acordo com as previsões teóricas. Além disso, podemos explicar por que o pico em 270 cm⁻¹ não corresponde somente à atividade da banda E'_1 no ponto Γ , mas na verdade um processo Raman de segunda ordem com quase a mesma energia. Na verdade, o E'_0 é praticamente não dispersivo em toda a ZB e tem quase a mesma energia nos pontos Γ e M. Conforme proposto anteriormente, acreditamos que o comportamento das três bandas, aqui denominadas D₁, D₂ e D₃ surgem de bandas ativadas por defeito e, conseqüentemente, o processo DDR descrito acima deve ser responsável por sua atividade Raman.

6 Conclusão

Este trabalho teve por objetivo principal o desenvolvimento da síntese do MoSe₂. Após a conclusão dessa etapa, houve uma demanda pelo mapeamento deste crescimento, a saber, a relação entre a forma dos cristais e os parâmetros da síntese. Observou-se que após a otimização de todos os parâmetros o fluxo de H₂ utilizado é determinante para forma e tamanho dos cristais obtidos. Além das rotas A e B, onde a primeira produz cristais com maior espessura e resistência a oxidação e a segunda produz majoritariamente monocamadas e que oxidam rapidamente em contato com a atmosfera respectivamente.

Depois disso, partimos para caracterização deste material por espectroscopia Raman. Observou-se que não há variação no perfil geral dos espectros em função da forma dos cristais. Foram observados somente diferenças entre regiões de mono e multicamadas: os picos A' (A_{1g}) e E' (E_{2g}) possuem ligeiros deslocamentos para bi- ou multicamadas. Além disso, ao normalizar os espectros pelo pico do silício (521 cm⁻¹), o pico de primeira ordem referente a vibrações fora do plano A' /A_{1g} possui intensidade relativa ao pico do silício I_A/I_{Si} entre 1,4 e 1,5 em regiões de multicamadas, enquanto em regiões de monocamada essa intensidade relativa é de cerca de 0,2.

Ao serem realizadas medidas Raman a baixas temperaturas, observaram-se mudanças significativas no sinal Raman de duas estruturas morfológicas distintas – triângulo e hexágono dendrítico. Somente os hexágonos apresentaram mudança da intensidade relativa dos picos perto de 300, 450 e 580 cm⁻¹ a baixas temperaturas: os picos nessas regiões possuem uma intensidade relativa ao pico A' muito maior a baixas temperaturas. As causas dessas mudanças estão ainda em investigação.

Por último, foi realizado um estudo comparativo entre o espectro Raman de cristais triangulares antes e após o bombardeamento com feixe de íons de He. Observou-se que algumas bandas na região de 300 cm⁻¹ possuem intensidades que aumentam com a dose de irradiação, o que nos leva a caracterizá-los como picos associados a defeitos. A intensidade desses picos – chamados de D₁, D₂ e D₃ – varia conforme o modelo de defeitos pontuais usado para a banda D do grafeno.

Em suma, o controle deste crescimento, juntamente com as caracterizações iniciais através da espectroscopia Raman deste trabalho, abriu um vasto caminho para o

aprofundamento da caracterização deste material e eventuais aplicações para atender demandas tecnológicas. Como perspectiva para trabalhos futuros, as amostras crescidas estão sendo usadas para estudos de geração de segundo harmônico, para criação e caracterização de heteroestruturas e para a produção de dispositivos eletrônicos.

7 Detalhes dos procedimentos experimentais

Nesta sessão, fazemos uma descrição detalhada dos procedimentos experimentais de várias etapas do crescimento e caracterização de TMDs.

7.1 Lista de materiais para síntese de MoSe₂:

1. dois fornos elétricos (OTF-1200X da MTI CORPORATION, 220V) para utilização da técnica CVD;
2. um reator cilíndrico de quartzo (120 cm de comprimento e 4 cm de diâmetro);
3. um cilindro contendo Ar (White Martins X, pureza > 99.999%);
4. um cilindro de H₂ (Air Liquide 5.0, pureza > 99,999%); (v) um fluxímetro (Horiba, modelo: HoribaSTEC SEC-E40, range 5SLM, calibrado para N₂) para o Ar;
5. um fluxímetro (mks, modelo: 1179A02812CS18V, range: 100 sccm; calibrado para CH₄);
6. mangueiras (urethane 6-SHM – P. max. trab. 23°C 10 bar -u486 Sg) para interligar os cilindros, fluxímetros e reator através de interfaces de engate rápido (PU-4mm);
7. um computador com a linguagem de programação python;
8. um microprocessador Arduino uno;
9. uma barra de AlO₃ (alumina);
10. um cadinho/caco de quartzo;
11. um pote contendo Se em pó (Sigma-Aldrich, pureza ≥ 99.5%)
12. um pote contendo MoO₃ em pó (Sigma-Aldrich, pureza ≥ 99.5%);

13. substrato de SiO_2 retangular com dimensão média de: 3cm de base x 2cm de altura espessura de SiO_2 (com espessura de 300 nm de óxido).

7.2 Detalhes da montagem experimental do sistema CVD:

1. Coloque o forno dentro da capela e o tubo de quartzo no forno (EDG) para limpeza térmica do reator. De forma que cada terço do tubo permaneça por 30 min a 1050°C . Durante a queima o tubo deve ser movido exclusivamente em uma direção e o exaustor deve obrigatoriamente estar ligado durante todo o processo de aquecimento.
2. Deposite a massa do Se em pó em um cadinho de quartzo e a massa do MoO_3 em pó no centro da barca de alumina.
3. Meça a distância entre o centro dos dois fornos. Com essa distância faça uma marcação no tubo de quartzo.
4. Coloque o cadinho com Se dentro do tubo de quartzo embaixo de uma das marcações feitas do item 3 e coloque a barca dentro do tubo embaixo da outra marcação.
5. Coloque o substrato retangular em cima da barquinha com a camada brilhante apontada para massa de MoO_3
6. Agora leve o sistema (tubo, cadinho, barca) para dentro dos fornos. De forma que o pó de Se fique dentro do forno 1 e o pó de MoO_3 fique dentro do forno 2.

7. Ligar e programar os fornos (Tabela 6 e Tabela 7);

Forno 1			
C01	0°C	T01	17min
C02	0°C	T02	16min
C03	420°C	T03	15min
C04	420°C	T04	-121

Tabela 6: Setup do forno 1, onde C significa temperatura em ($^\circ\text{C}$) e T0X está associado ao tempo em (minutos) para o forno sair da temperatura $C0(X)$ para a temperatura $C0(x+1)$. Onde $X \in \mathbb{N}^*$ (naturais não-nulos). Isto é, no exemplo acima $T01 = 17$ minutos para sair da temperatura $C01 = 0^\circ\text{C}$ para a temperatura $C02 = 0^\circ\text{C}$, $T02 = 16$ minutos para

sair da temperatura C02 = 0°C para temperatura C03 = 420°C e 15 minutos para sair da temperatura C03 = 420°C para temperatura C04 = 420°C, ou seja, 15 minutos de patamar em 420°C. O código *default* -121 indica fim do aquecimento do forno.

Forno 2			
C01	0°C	T01	20min
C02	500°C	T02	13min
C03	750°C	T03	15min
C04	750°C	T04	-121

Tabela 7: Setup do forno 2, onde C significa temperatura em (°C) e T está associado ao tempo em (minutos).

8. Purgue o reator e mangueiras por 10 minutos com 20,64 sccm de H₂ e 0,23 L/min de Ar;
9. Após a purga, definir o fluxo de 0,23 SLM de Ar durante todo o processo e desligue o fluxo de H₂ para iniciar o aquecimento dos fornos e só ligue, estritamente, durante os 15 minutos de patamar dos fornos, ou seja, só durante a síntese de fato;
10. Após o resfriamento (\pm 2horas), por inércia térmica, abra o sistema.

7.3 Parâmetros de síntese para os diferentes cristais de MoSe₂:

	MoO ₃ (mg)	Se (mg)	Fluxo H ₂ (sccm)	Fluxo Ar (L/min)	Resultado
1	2	200	4,1	0,23	Triângulos, estrela de Davi
2	2	200	6,8	0,23	Triângulo (round-corner)
3	2	200	9,6	0,23	Todos flakes
4	2	200	13,7	0,23	Triângulos < 1 micron
5	2	200	16,5	0,23	Hexágonos e estrela de Davi
6	2	200	20,6	0,23	Triângulos, estrela de Davi

Tabela 8: Os fluxos de H₂ e Ar usados nesta tabela representam o fluxo real.

7.4 Conversão entre os fluxímetros:

Quando você for usar um gás diferente do qual o fluxímetro está calibrado de fábrica. Deve-se usar a seguinte fórmula:

$$\text{Input digitado no laptop} = \text{fluxo real de gás} \cdot \frac{\text{GCF do gás usado}}{\text{GCF (fluxímetro é calibrado)}},$$

onde

Input digitado no laptop representa o valor que o usuário digita no laptop,
GCF – Gas Correction Factor é o fator de correção do gás.

A seguir estão os GCFs dos gases usados no LSCNM:

- GCF do CH₄: 0,72
- GCF do Ar: 1,39
- GCF do H₂: 1,01
- GCF do N₂: 1,00

Exemplo: Se quero passar 10 sccm de H₂ no fluxímetro do canal 1 que é calibrado para CH₄. Que valor devo digitar no canal 1 do programa de controle de gases então?

Substituindo os valores na fórmula teremos:

Input digitado no laptop = 10 sccm . 1,01/0,72. Sendo assim o valor a ser digitado no canal 1 será:

Input digitado no laptop = 14, 02 sccm.

Portanto, um fluxo real de 10 sccm de H₂ equivale a um valor nominal de 14,02 sccm de H₂ quando é usado um fluxímetro calibrado para CH₄.

Obs.1: Após diversas sínteses (não contabilizei quantas) não ocorre mais crescimento por contaminação do cadinho, barca e tubo. Portanto, além da limpeza térmica deverá ser feita a limpeza química com água régia.

7.5 Receita para água régia:

Proporção: $1\text{HNO}_3 : 3\text{HCl}$

Procedimento:

1. Separar 3 béqueres para o HNO_3 e HCl
2. Fazer ambiente nos frascos
3. Dos 3 béqueres usados para cada ácido, um será para descarte o segundo para receber o volume do frasco (NUNCA coloque a pipeta dentro do frasco do reagente) e o último para fazer ambiente na pipeta.
4. Fazer ambiente na pipeta e coletar 120 mL de HCl e deposite em um quarto béquer de 200mL (fazer ambiente neste frasco também com qualquer um dos ácidos).
5. Fazer ambiente na pipeta e coletar 40 mL de HNO_3 e deposite de forma gradual (reação exotérmica) no mesmo béquer do item anterior. Nesta ordem HNO_3 no HCl .
6. Durante a mistura os dois líquidos incolores ficaram amarelados, depois amarelo até chegar a coloração vermelha/avermelhada.

Obs.1: Esta solução é destinada para corroer metal

Obs.2: Lembre-se que a barca é de alumina, portanto não a deixe em contato com a solução por mais de 1 hora.

Obs.3: A solução é extremamente corrosiva, cuidado!

Obs.4: A solução é muito volátil, exaustor ligado.

7.6 Aquisição Raman (baixa temperatura)

Acessar o link a seguir: <https://www.screencast.com/t/8TgK7X1wK>

8 Referências

1. Frindt, R. F. Single crystals of MoS₂ several molecular layers thick. *J. Appl. Phys.* **37**, 1928–1929 (1966).
2. Dickinson, R. G. & Pauling, L. The crystal structure of molybdenite. *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 1466–1471 (1923).
3. Ashraf, N., Isa khan, M., Majid, A., Rafique, M. & Tahir, M. B. A review of the interfacial properties of 2-D materials for energy storage and sensor applications. *Chinese J. Phys.* **66**, 246–257 (2020).
4. K. S. Novoselov, A. K. Geim*, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. F. *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*.
https://kopernio.com/viewer?doi=10.1126%2Fscience.1102896&token=WzIxNzQwNTcsIjEwLjExMjYvc2NpZW5jZS4xMTAyODk2Il0.6Om7uIJLIVoHUNsdIVuLuNS_JU4 (2004) doi:10.1126.
5. Balandin, A. A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nat. Mater.* **10**, 569–581 (2011).
6. Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109–162 (2009).
7. Kim, K. S. *et al.* Coexisting massive and massless Dirac fermions in symmetry-broken bilayer graphene. *Nat. Mater.* **12**, 887–892 (2013).
8. Dean, C. R. *et al.* Boron nitride substrates for high quality graphene electronics. *Nature.Com.*
9. Bonaccorso, F., Sun, Z., Hasan, T. & Ferrari, A. C. Graphene photonics and optoelectronics. *Nat. Photonics* **4**, 611–622 (2010).
10. Brownson, D. A. C., Kampouris, D. K. & Banks, C. E. An overview of graphene in energy production and storage applications. *J. Power Sources* **196**, 4873–4885 (2011).
11. Cai, J. *et al.* Graphene nanoribbon heterojunctions. *Nat. Nanotechnol.* **9**, 896–900 (2014).
12. Fowler, J. D. *et al.* Practical chemical sensors from chemically derived graphene. *ACS Nano* **3**, 301–306 (2009).

13. Min, S. K., Kim, W. Y., Cho, Y. & Kim, K. S. Fast DNA sequencing with a graphene-based nanochannel device. *Nat. Nanotechnol.* **6**, 162–165 (2011).
14. Sui, M. *et al.* Gate-tunable topological valley transport in bilayer graphene. *Nat. Phys.* **11**, 1027–1031 (2015).
15. Recher, P. *et al.* Aharonov-Bohm effect and broken valley degeneracy in graphene rings. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **76**, 1–6 (2007).
16. Shimazaki, Y. *et al.* Generation and detection of pure valley current by electrically induced Berry curvature in bilayer graphene. *Nat. Phys.* **11**, 1032–1036 (2015).
17. Zi, Y. *et al.* Reversible direct-indirect band transition in alloying TMDs heterostructures via band engineering. *J. Phys. Condens. Matter* **31**, (2019).
18. Mak, K. F., Xiao, D. & Shan, J. Light–valley interactions in 2D semiconductors. *Nat. Photonics* **12**, 451–460 (2018).
19. Lv, R. *et al.* Transition metal dichalcogenides and beyond: Synthesis, properties, and applications of single- and few-layer nanosheets. *Acc. Chem. Res.* **48**, 56–64 (2015).
20. Baugher, B. W. H., Churchill, H. O. H., Yang, Y. & Jarillo-Herrero, P. Optoelectronic devices based on electrically tunable p-n diodes in a monolayer dichalcogenide. *Nat. Nanotechnol.* **9**, 262–267 (2014).
21. Kim, S. Y., Kwak, J., Ciobanu, C. V. & Kwon, S. Y. Recent Developments in Controlled Vapor-Phase Growth of 2D Group 6 Transition Metal Dichalcogenides. *Adv. Mater.* **31**, 1–39 (2019).
22. Ponraj, J. S. *et al.* Photonics and optoelectronics of two-dimensional materials beyond graphene. *Nanotechnology* **27**, (2016).
23. Schaibley, J. R. *et al.* Valleytronics in 2D materials. *Nat. Rev. Mater.* **1**, (2016).
24. Hsu, W. T. *et al.* Optically initialized robust valley-polarized holes in monolayer WSe₂. *Nat. Commun.* **6**, 1–8 (2015).
25. Yan, R. *et al.* Thermal conductivity of monolayer molybdenum disulfide obtained from temperature-dependent Raman spectroscopy. *ACS Nano* **8**, 986–993 (2014).
26. Nayak, A. P. *et al.* Pressure-dependent optical and vibrational properties of monolayer molybdenum disulfide. *Nano Lett.* **15**, 346–353 (2015).
27. Ghorbani-Asl, M., Borini, S., Kuc, A. & Heine, T. Strain-dependent modulation of conductivity in single-layer transition-metal dichalcogenides. *Phys. Rev. B -*

- Condens. Matter Mater. Phys.* **87**, (2013).
28. Macneill, D. *et al.* Breaking of valley degeneracy by magnetic field in monolayer MoSe₂. *Phys. Rev. Lett.* **114**, (2015).
 29. Aivazian, G. *et al.* Magnetic control of valley pseudospin in monolayer WSe₂. *Nat. Phys.* **11**, 148–152 (2015).
 30. Ali, M. N. *et al.* Large, non-saturating magnetoresistance in WTe₂. *Nature* **514**, 205–208 (2014).
 31. Tang, Q. Tuning the phase stability of Mo-based TMD monolayers through coupled vacancy defects and lattice strain. *J. Mater. Chem. C* **6**, 9561–9568 (2018).
 32. Zhang, X. *et al.* Phonon and Raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 2757–2785 (2015).
 33. Liu, X. *et al.* Strong light-matter coupling in two-dimensional atomic crystals. *Nat. Photonics* **9**, 30–34 (2014).
 34. Yuan, J. *et al.* Photoluminescence quenching and charge transfer in artificial heterostacks of monolayer transition metal dichalcogenides and few-layer black phosphorus. *ACS Nano* **9**, 555–563 (2015).
 35. Ruppert, C., Aslan, O. B. & Heinz, T. F. Optical properties and band gap of single- and few-layer MoTe₂ crystals. *Nano Lett.* **14**, 6231–6236 (2014).
 36. Li, J. *et al.* Fractal-Theory-Based Control of the Shape and Quality of CVD-Grown 2D Materials. *Adv. Mater.* **31**, 1–7 (2019).
 37. Yang, S. Y., Shim, G. W., Seo, S. B. & Choi, S. Y. Effective shape-controlled growth of monolayer MoS₂ flakes by powder-based chemical vapor deposition. *Nano Res.* **10**, 255–262 (2017).
 38. Ferrari, A. C. *et al.* The Raman Fingerprint of Graphene. **1**, 1–5 (2006).
 39. Tongay, S. *et al.* Thermally driven crossover from indirect toward direct bandgap in 2D Semiconductors: MoSe₂ versus MoS₂. *Nano Lett.* **12**, 5576–5580 (2012).
 40. Jorio, A., Saito, R., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems. Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems* (2011). doi:10.1002/9783527632695.
 41. Cançado, L. G. *et al.* Disentangling contributions of point and line defects in the Raman spectra of graphene-related materials. *2D Mater.* **4**, (2017).
 42. Chhowalla, M. *et al.* The chemistry of two-dimensional layered transition metal

- dichalcogenide nanosheets. *Nat. Chem.* **5**, 263–275 (2013).
43. Joensen, P., Frindt, R. F. & Morrison, S. R. Single-layer MoS₂. *Mater. Res. Bull.* **21**, 457–461 (1986).
 44. Sliney, H. E. Solid lubricant materials for high temperatures-a review. *Tribol. Int.* **15**, 303–315 (1982).
 45. Holinski, R. & Gänzheimer, J. A study of the lubricating mechanism of molybdenum disulfide. *Wear* **19**, 329–342 (1972).
 46. Sliney, H. E. High Temperature Solid Lubricants - When and Where To Use Them. *ASME Pap* (1973).
 47. Fusaro, R. L. Lubrication and failure mechanisms of molybdenum disulfide films. 2: Effect of substrate roughness. (1978).
 48. Ribeiro-Soares, J. *et al.* Group theory analysis of phonons in two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **90**, (2014).
 49. Kolobov, A. V & Tominaga, J. *Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides*. vol. 239 (Springer International Publishing, 2016).
 50. Roldán, R. *et al.* Electronic properties of single-layer and multilayer transition metal dichalcogenides MX₂ (M = Mo, W and X = S, Se). *Ann. Phys.* **526**, 347–357 (2014).
 51. Kertesz, M. & Hoffmann, R. Octahedral vs. Trigonal-Prismatic Coordination and Clustering in Transition-Metal Dichalcogenides. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 3453–3460 (1984).
 52. Dong, R. & Kuljanishvili, I. Review Article: Progress in fabrication of transition metal dichalcogenides heterostructure systems. *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* **35**, 030803 (2017).
 53. Cappelluti, E., Roldán, R., Silva-Guillén, J. A., Ordejón, P. & Guinea, F. Tight-binding model and direct-gap/indirect-gap transition in single-layer and multilayer MoS₂. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **88**, 1–18 (2013).
 54. Giovannetti, G. *et al.* Doping graphene with metal contacts. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 4–7 (2008).
 55. Liu, G. Bin, Shan, W. Y., Yao, Y., Yao, W. & Xiao, D. Three-band tight-binding model for monolayers of group-VIB transition metal dichalcogenides. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **88**, 1–10 (2013).
 56. Rose, F., Goerbig, M. O. & Piéchon, F. Spin- and valley-dependent magneto-

- optical properties of MoS₂. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **88**, 1–7 (2013).
57. Chu, R. L. *et al.* Spin-orbit-coupled quantum wires and Majorana fermions on zigzag edges of monolayer transition-metal dichalcogenides. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **89**, 1–7 (2014).
 58. Kormányos, A., Zólyomi, V., Drummond, N. D. & Burkard, G. Spin-orbit coupling, quantum dots, and qubits in monolayer transition metal dichalcogenides. *Phys. Rev. X* **4**, 1–16 (2014).
 59. Song, Y. & Dery, H. Transport theory of monolayer transition-metal dichalcogenides through symmetry. *Phys. Rev. Lett.* **111**, 1–5 (2013).
 60. Wang, C. M. & Lei, X. L. Linear magnetotransport in monolayer MoS₂. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **92**, (2015).
 61. Thilagam, A. Excitonic polarons in low-dimensional transition metal dichalcogenides. *Phys. B Condens. Matter* **464**, 44–50 (2015).
 62. Gartstein, Y. N., Li, X. & Zhang, C. Exciton polaritons in transition-metal dichalcogenides and their direct excitation via energy transfer. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **92**, 1–8 (2015).
 63. Mattheiss, L. F. Band structures of transition-metal-dichalcogenide layer compounds. *Phys. Rev. B* **8**, 3719–3740 (1973).
 64. Bollinger, M. V., Jacobsen, K. W. & Nørskov, J. K. Atomic and electronic structure of (formula presented) nanoparticles. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **67**, (2003).
 65. Li, T. & Galli, G. Electronic properties of MoS₂ nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **111**, 16192–16196 (2007).
 66. Albe, K. & Klein, A. Density-functional-theory calculations of electronic band structure of single-crystal and single-layer (formula presented). *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **66**, 1–3 (2002).
 67. Padilha, J. E., Peelaers, H., Janotti, A. & Van De Walle, C. G. Nature and evolution of the band-edge states in MoS₂: From monolayer to bulk. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **90**, 1–5 (2014).
 68. Ataca, C., Şahin, H. & Ciraci, S. Stable, single-layer MX₂ transition-metal oxides and dichalcogenides in a honeycomb-like structure. *J. Phys. Chem. C* **116**, 8983–8999 (2012).
 69. Benameur, M. M. *et al.* Visibility of dichalcogenide nanolayers. *Nanotechnology*

- 22**, 1–5 (2011).
70. Horzum, S. *et al.* Phonon softening and direct to indirect band gap crossover in strained single-layer MoSe₂. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **87**, 1–5 (2013).
 71. Zhang, Q., Cheng, Y., Gan, L. Y. & Schwingenschlögl, U. Giant valley drifts in uniaxially strained monolayer MoS₂. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **88**, (2013).
 72. Cao, T. *et al.* Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide. *Nat. Commun.* **3**, (2012).
 73. Dolui, K., Pemmaraju, C. Das & Sanvito, S. Electric field effects on armchair MoS₂ nanoribbons. *ACS Nano* **6**, 4823–4834 (2012).
 74. Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J. & Heinz, T. F. Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor. *Phys. Rev. Lett.* **105**, (2010).
 75. Chernikov, A. *et al.* Exciton binding energy and nonhydrogenic Rydberg series in monolayer WS₂. *Phys. Rev. Lett.* **113**, 1–5 (2014).
 76. Thilagam, A. Exciton complexes in low dimensional transition metal dichalcogenides. *J. Appl. Phys.* **116**, (2014).
 77. Cheiwchanchamnangij, T. & Lambrecht, W. R. L. Quasiparticle band structure calculation of monolayer, bilayer, and bulk MoS₂. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **85**, (2012).
 78. McCreary, K. M., Hanbicki, A. T., Sivaram, S. V. & Jonker, B. T. A- and B-exciton photoluminescence intensity ratio as a measure of sample quality for transition metal dichalcogenide monolayers. *APL Mater.* **6**, (2018).
 79. Zeng, H. *et al.* Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂. *OSA Publ.* **3**, 4908–4916 (2013).
 80. Zhao, W. *et al.* Evolution of electronic structure in atomically thin sheets of ws₂ and wse₂. *ACS Nano* **7**, 791–797 (2013).
 81. Y. J. Zhang^{1,*}, T. Oka¹, R. Suzuki¹, J. T. Ye^{1, 2, 3}, Y. Iwasa^{1, 3, *}. Electrically Switchable Chiral Light-Emitting Transistor. *Nature* **402**, 787–790 (2014).
 82. Gan, X. *et al.* Controlling the spontaneous emission rate of monolayer MoS₂ in a photonic crystal nanocavity. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 1–5 (2013).
 83. Wu, S. *et al.* Control of two-dimensional excitonic light emission via photonic crystal. *2D Mater.* **1**, (2014).
 84. Schwarz, S. *et al.* Two-dimensional metal-chalcogenide films in tunable optical

- microcavities. *Nano Lett.* **14**, 7003–7008 (2014).
85. Liu, H. L. *et al.* Optical properties of monolayer transition metal dichalcogenides probed by spectroscopic ellipsometry. *Appl. Phys. Lett.* **105**, (2014).
86. Bernardi, M., Palummo, M. & Grossman, J. C. Extraordinary sunlight absorption and one nanometer thick photovoltaics using two-dimensional monolayer materials. *Nano Lett.* **13**, 3664–3670 (2013).
87. Britnell, L. *et al.* Strong Light-Matter Interactions Thin Films. *Science (80-.)*. **340**, 1311–1315 (2013).
88. Böker, T. *et al.* Band structure of (formula presented) (formula presented) and (formula presented) Angle-resolved photoelectron spectroscopy and ab initio calculations. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **64**, 1–11 (2001).
89. Kumar, A. & Ahluwalia, P. K. Mechanical strain dependent electronic and dielectric properties of two-dimensional honeycomb structures of MoX₂ (X=S, Se, Te). *Phys. B Condens. Matter* **419**, 66–75 (2013).
90. Feng, J., Qian, X., Huang, C. W. & Li, J. Strain-engineered artificial atom as a broad-spectrum solar energy funnel. *Nat. Photonics* **6**, 866–872 (2012).
91. Staveley, L. A. K. *Chemical Purity. Chemical & Engineering News* vol. 24 (1971).
92. GÓMEZ, L. K. S. Desenvolvimento e aplicações da técnica espectroscopia Raman anti-Stokes coerente multiplex. Dissertação de mestrado. (2018).
93. Krishnan, R. S. The raman spectrum of diamond. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A* vol. 19 216–223 (1970).
94. Li, Y. Normal Mode Determination in Crystals and Spectroscopic Selection Rules. *J. Raman Spectrosc.* **10**, (1981).
95. Kittel, C. Introduction to Solid State Physics, 8th edition. *Wiley Sons, New York, NY* (2004).
96. Thomsen, C. & Reich, S. Double resonant raman scattering in graphite. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5214–5217 (2000).
97. Saito, R. *et al.* Probing Phonon Dispersion Relations of Graphite by Double Resonance Raman Scattering. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 4 (2002).
98. Jin, M. *et al.* Raman Tensor of van der Waals MoSe₂. *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 4311–4316 (2020).
99. Nam, D., Lee, J. U. & Cheong, H. Excitation energy dependent Raman spectrum of MoSe₂. *Sci. Rep.* **5**, 1–6 (2015).

100. Peng, B. *et al.* Thermal conductivity of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WS₂: Interplay of mass effect, interatomic bonding and anharmonicity. *RSC Adv.* **6**, 5767–5773 (2016).
101. Sekine, T., Izumi, M., Nakashizu, T., Uchinokura, K. & Matsuura, E. Raman scattering and infrared reflectance in 2H-MoSe₂. *Journal of the Physical Society of Japan* vol. 49 1069–1077 (1980).
102. Sourisseau, C., Cruege, F., Fouassier, M. & Alba, M. Second-order Raman effects, inelastic neutron scattering and lattice dynamics in 2H-WS₂. *Chem. Phys.* **150**, 281–293 (1991).
103. Carvalho, B. R., Malard, L. M., Alves, J. M., Fantini, C. & Pimenta, M. A. Symmetry-dependent exciton-phonon coupling in 2D and bulk MoS₂ observed by resonance Raman scattering. *Phys. Rev. Lett.* **114**, 1–5 (2015).
104. Carvalho, B. R., Malard, L. M., Alves, J. M., Fantini, C. & Pimenta, M. A. Erratum: Symmetry-Dependent Exciton-Phonon Coupling in 2D and Bulk MoS₂ Observed by Resonance Raman Scattering (Physical Review Letters (2015) 114 (136403)). *Phys. Rev. Lett.* **116**, 1–2 (2016).
105. Soubelet, P., Bruchhausen, A. E., Fainstein, A., Nogajewski, K. & Faugeras, C. Resonance effects in the Raman scattering of monolayer and few-layer MoSe₂. *Phys. Rev. B* **93**, (2016).
106. Martins Ferreira, E. H. *et al.* Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **82**, (2010).
107. Mignuzzi, S. *et al.* Effect of disorder on Raman scattering of single-layer Mo S₂. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **91**, (2015).
108. Shivayogimath, A. *et al.* A universal approach for the synthesis of two-dimensional binary compounds. *Nat. Commun.* **10**, 1–7 (2019).
109. Liu, Y., Huang, Y. & Duan, X. Van der Waals integration before and beyond two-dimensional materials. *Nature* **567**, 323–333 (2019).
110. Lin, H. *et al.* Growth of environmentally stable transition metal selenide films. *Nat. Mater.* **18**, 602–607 (2019).
111. Kang, K. *et al.* High-mobility three-atom-thick semiconducting films with wafer-scale homogeneity. *Nature* **520**, 656–660 (2015).
112. Jiang, J. *et al.* Synergistic additive-mediated CVD growth and chemical modification of 2D materials. *Chem. Soc. Rev.* **48**, 4639–4654 (2019).

113. Novoselov, K. S., Mishchenko, A., Carvalho, A. & Castro Neto, A. H. 2D materials and van der Waals heterostructures. *Science* (80-.). **353**, (2016).
114. Zhou, J. *et al.* A library of atomically thin metal chalcogenides. *Nature* **556**, 355–359 (2018).
115. Kalanyan, B. *et al.* Rapid Wafer-Scale Growth of Polycrystalline 2H-MoS₂ by Pulsed Metal-Organic Chemical Vapor Deposition. *Chem. Mater.* **29**, 6279–6288 (2017).
116. Li, H., Li, Y., Aljarb, A., Shi, Y. & Li, L. J. Epitaxial Growth of Two-Dimensional Layered Transition-Metal Dichalcogenides: Growth Mechanism, Controllability, and Scalability. *Chem. Rev.* **118**, 6134–6150 (2018).
117. Liu, Y. *et al.* Van der Waals heterostructures and devices. *Nat. Rev. Mater.* **1**, (2016).
118. He, K. *et al.* Tightly bound excitons in monolayer WSe₂. *Phys. Rev. Lett.* **113**, 1–5 (2014).
119. Lezama, I. G. *et al.* Indirect-to-Direct Band Gap Crossover in Few-Layer MoTe₂. *Nano Lett.* **15**, 2336–2342 (2015).
120. Zhang, K. *et al.* Interlayer Transition and Infrared Photodetection in Atomically Thin Type-II MoTe₂/MoS₂ van der Waals Heterostructures. *ACS Nano* **10**, 3852–3858 (2016).
121. Zhang, Y. *et al.* Controlled growth of high-quality monolayer WS₂ layers on sapphire and imaging its grain boundary. *ACS Nano* **7**, 8963–8971 (2013).
122. Zhang, Y. *et al.* Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial MoSe₂. *Nat. Nanotechnol.* **9**, 111–115 (2014).
123. Splendiani, A. *et al.* Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂. *Nano Lett.* **10**, 1271–1275 (2010).
124. Randich, E. & Gerlach, T. M. Chemical vapor deposition. *Bull. Alloy Phase Diagrams* **3**, 140 (2014).
125. Zhang, X. *et al.* Transition metal dichalcogenides bilayer single crystals by reverse-flow chemical vapor epitaxy. *Nat. Commun.* **10**, (2019).
126. Zheng, J. *et al.* High-Mobility Multilayered MoS₂ Flakes with Low Contact Resistance Grown by Chemical Vapor Deposition. *Adv. Mater.* **29**, 2–7 (2017).
127. Wang, H. *et al.* Integrated circuits based on bilayer MoS₂ transistors. *Nano Lett.* **12**, 4674–4680 (2012).

128. Jo, S., Ubrig, N., Berger, H., Kuzmenko, A. B. & Morpurgo, A. F. Mono- and Bilayer WS₂ Light-Emitting Transistors. (2019).
129. Gong, Y. *et al.* Vertical and in-plane heterostructures from WS₂/MoS₂ monolayers. *Nat. Mater.* **13**, 1135–1142 (2014).
130. Gong, Y. *et al.* Synthesis of Millimeter-Scale Transition Metal Dichalcogenides Single Crystals. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 2009–2015 (2016).
131. Chen, P., Zhang, Z., Duan, X. & Duan, X. Chemical synthesis of two-dimensional atomic crystals, heterostructures and superlattices. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 3129–3151 (2018).
132. Sahoo, P. K., Memaran, S., Xin, Y., Balicas, L. & Gutiérrez, H. R. One-pot growth of two-dimensional lateral heterostructures via sequential edge-epitaxy. *Nature* **553**, 63–67 (2018).
133. Wang, S. *et al.* Shape evolution of monolayer MoS₂ crystals grown by chemical vapor deposition. *Chem. Mater.* **26**, 6371–6379 (2014).
134. Zhang, K., Lin, Y. C. & Robinson, J. A. *Synthesis, Properties, and Stacking of Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides. Semiconductors and Semimetals* vol. 95 (Elsevier Inc., 2016).
135. Han, T. *et al.* Research on the factors affecting the growth of large-size monolayer MoS₂ by APCVD. *Materials (Basel)*. **11**, (2018).
136. Govind Rajan, A., Warner, J. H., Blankschtein, D. & Strano, M. S. Generalized Mechanistic Model for the Chemical Vapor Deposition of 2D Transition Metal Dichalcogenide Monolayers. *ACS Nano* **10**, 4330–4344 (2016).
137. Ji, Q., Zheng, Y., Zhang, Y. & Liu, Z. Chemical vapour deposition of group-VIB metal dichalcogenide monolayers: Engineered substrates from amorphous to single crystalline. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 2587–2602 (2015).
138. Aljarb, A. *et al.* Substrate Lattice-Guided Seed Formation Controls the Orientation of 2D Transition-Metal Dichalcogenides. *ACS Nano* **11**, 9215–9222 (2017).
139. Chen, J. *et al.* Chemical Vapor Deposition of Large-Size Monolayer MoSe₂ Crystals on Molten Glass. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 1073–1076 (2017).
140. Wang, S. *et al.* Synthesis of monolayer MoSe₂ with controlled nucleation via reverse-flow chemical vapor deposition. *Nanomaterials* **10**, (2020).
141. Bosi, M. Growth and synthesis of mono and few-layers transition metal dichalcogenides by vapour techniques: A review. *RSC Adv.* **5**, 75500–75518

- (2015).
142. Pan, B. *et al.* Universal Precise Growth of 2D Transition-Metal Dichalcogenides in Vertical Direction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 35337–35344 (2020).
 143. Carlsson, J. O. & Martin, P. M. *Chemical Vapor Deposition. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* (Elsevier Ltd., 2010). doi:10.1016/B978-0-8155-2031-3.00007-7.
 144. Yang, P. *et al.* Batch production of 6-inch uniform monolayer molybdenum disulfide catalyzed by sodium in glass. *Nat. Commun.* **9**, 1–10 (2018).
 145. Zhang, J., Wang, F., Shenoy, V. B., Tang, M. & Lou, J. Towards controlled synthesis of 2D crystals by chemical vapor deposition (CVD). *Mater. Today* **40**, 132–139 (2020).
 146. Chen, L. *et al.* Step-Edge-Guided Nucleation and Growth of Aligned WSe₂ on Sapphire via a Layer-over-Layer Growth Mode. *ACS Nano* **9**, 8368–8375 (2015).
 147. Zafar, A. *et al.* Sulfur-Mastery: Precise Synthesis of 2D Transition Metal Dichalcogenides. *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1–8 (2019).
 148. Li, F. *et al.* Rational Kinetics Control toward Universal Growth of 2D Vertically Stacked Heterostructures. *Adv. Mater.* **31**, 1–8 (2019).
 149. You, J., Hossain, M. D. & Luo, Z. Synthesis of 2D transition metal dichalcogenides by chemical vapor deposition with controlled layer number and morphology. *Nano Converg.* **5**, (2018).
 150. Li, H., Wu, J., Yin, Z. & Zhang, H. Preparation and applications of mechanically exfoliated single-layer and multilayer MoS₂ and WSe₂ nanosheets. *Acc. Chem. Res.* **47**, 1067–1075 (2014).
 151. Ottaviano, L. *et al.* Mechanical exfoliation and layer number identification of MoS₂ revisited. *2D Mater.* **4**, (2017).
 152. Pagona, G., Bittencourt, C., Arenal, R. & Tagmatarchis, N. Exfoliated semiconducting pure 2H-MoS₂ and 2H-WSe₂ assisted by chlorosulfonic acid. *Chem. Commun.* **51**, 12950–12953 (2015).
 153. Coleman, J. N. *et al.* <Two-dimensional nano-sheets produced by liquid exfoliation of layered.pdf>. 1–15.
 154. An, S. J., Kim, Y. H., Lee, C., Park, D. Y. & Jeong, M. S. Exfoliation of Transition Metal Dichalcogenides by a High-Power Femtosecond Laser. *Sci. Rep.* **8**, 1–6 (2018).
 155. Fei, L. *et al.* Direct TEM observations of growth mechanisms of two-dimensional

- MoS₂ flakes. *Nat. Commun.* **7**, 1–7 (2016).
156. Samad, L. *et al.* Layer-Controlled Chemical Vapor Deposition Growth of MoS₂ Vertical Heterostructures via van der Waals Epitaxy. *ACS Nano* **10**, 7039–7046 (2016).
 157. Ji, Q. *et al.* Unravelling orientation distribution and merging behavior of monolayer MoS₂ domains on sapphire. *Nano Lett.* **15**, 198–205 (2015).
 158. Yu, H. *et al.* Precisely Aligned Monolayer MoS₂ Epitaxially Grown on h-BN basal Plane. *Small* **13**, 1–7 (2017).
 159. Dumcenco, D. *et al.* Large-area epitaxial monolayer moS₂. *ACS Nano* **9**, 4611–4620 (2015).
 160. Shi, J. *et al.* Controllable growth and transfer of monolayer MoS₂ on Au foils and its potential application in hydrogen evolution reaction. *ACS Nano* **8**, 10196–10204 (2014).
 161. Shi, J. *et al.* Substrate facet effect on the growth of monolayer MoS₂ on Au foils. *ACS Nano* **9**, 4017–4025 (2015).
 162. Han, G. H. *et al.* Seeded growth of highly crystalline molybdenum disulphide monolayers at controlled locations. *Nat. Commun.* **6**, 1–6 (2015).
 163. Najmaei, S. *et al.* Vapour phase growth and grain boundary structure of molybdenum disulphide atomic layers. *Nat. Mater.* **12**, 754–759 (2013).
 164. Wang, J. *et al.* Twin Defect Derived Growth of Atomically Thin MoS₂ Dendrites. *ACS Nano* **12**, 635–643 (2018).
 165. Hong, J. *et al.* Exploring atomic defects in molybdenum disulphide monolayers. *Nat. Commun.* **6**, 1–8 (2015).
 166. Ye, G. *et al.* Defects Engineered Monolayer MoS₂ for Improved Hydrogen Evolution Reaction. *Nano Lett.* **16**, 1097–1103 (2016).
 167. Azouvi, F. Des sensations internes aux hallucinations corporelles: de Cabanis à Lélut. *Rev. Int. d'histoire la Psychiatr.* **2**, 5–19 (1984).
 168. Komsa, H. P. *et al.* Two-dimensional transition metal dichalcogenides under electron irradiation: Defect production and doping. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 2–6 (2012).
 169. Ji, Q. *et al.* Morphological Engineering of CVD-Grown Transition Metal Dichalcogenides for Efficient Electrochemical Hydrogen Evolution. *Adv. Mater.* **28**, 6207–6212 (2016).
 170. Hyochol Ahn, et al, 2017. 乳鼠心肌提取 HHS Public Access. *Physiol. Behav.*

- 176**, 139–148 (2017).
171. Liu, K., Feng, J., Kis, A. & Radenovic, A. Atomically thin molybdenum disulfide nanopores with high sensitivity for dna translocation. *ACS Nano* **8**, 2504–2511 (2014).
 172. Heiranian, M., Farimani, A. B. & Aluru, N. R. Water desalination with a single-layer MoS₂ nanopore. *Nat. Commun.* **6**, 1–6 (2015).
 173. Thiruraman, J. P. *et al.* Angstrom-Size Defect Creation and Ionic Transport through Pores in Single-Layer MoS₂. *Nano Lett.* **18**, 1651–1659 (2018).
 174. Yin, K. *et al.* Generating Sub-nanometer Pores in Single-Layer MoS₂ by Heavy-Ion Bombardment for Gas Separation: A Theoretical Perspective. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 28909–28917 (2018).
 175. Zhao, J. *et al.* Etching gas-sieving nanopores in single-layer graphene with an angstrom precision for high-performance gas mixture separation. *Sci. Adv.* **5**, 1–10 (2019).
 176. Van Der Zande, A. M. *et al.* Grains and grain boundaries in highly crystalline monolayer molybdenum disulphide. *Nat. Mater.* **12**, 554–561 (2013).
 177. Hus, S. M. & Li, A. P. Spatially-resolved studies on the role of defects and boundaries in electronic behavior of 2D materials. *Progress in Surface Science* vol. 92 176–201 (2017).
 178. Wang, N., Cai, Y. & Zhang, R. Q. Growth of nanowires. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **60**, 1–51 (2008).
 179. Chen, L. *et al.* Screw-Dislocation-Driven growth of Two-Dimensional few-layer and pyramid-like WSe₂ by sulfur-assisted Chemical Vapor Deposition. *ACS Nano* **8**, 11543–11551 (2014).
 180. Morin, S. A., Forticaux, A., Bierman, M. J. & Jin, S. Screw dislocation-driven growth of two-dimensional nanoplates. *Nano Lett.* **11**, 4449–4455 (2011).
 181. Cançado, L. G. *et al.* Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano Lett.* **11**, 3190–3196 (2011).
 182. He, Z. *et al.* Defect Engineering in Single-Layer MoS₂ Using Heavy Ion Irradiation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 42524–42533 (2018).
 183. Thiruraman, J. P., Masih Das, P. & Drndić, M. Irradiation of Transition Metal Dichalcogenides Using a Focused Ion Beam: Controlled Single-Atom Defect Creation. *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1–9 (2019).
 184. Wang, S. *et al.* Shape evolution of monolayer MoS₂ crystals grown by chemical

- vapor deposition. *Chem. Mater.* **26**, 6371–6379 (2014).
185. Zhang, X. *et al.* Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂. *Opt. Express* **21**, 4908 (2013).
 186. Archanjo, B. S. *et al.* Graphene nanoribbon superlattices fabricated via He ion lithography. *Appl. Phys. Lett.* **104**, (2014).
 187. Bilgin, I. *et al.* Resonant Raman and Exciton Coupling in High-Quality Single Crystals of Atomically Thin Molybdenum Diselenide Grown by Vapor-Phase Chalcogenization. *ACS Nano* **12**, 740–750 (2018).
 188. Thiruraman, J. P., Masih Das, P. & Drndić, M. Irradiation of Transition Metal Dichalcogenides Using a Focused Ion Beam: Controlled Single-Atom Defect Creation. *Adv. Funct. Mater.* **29**, (2019).
 189. Ribeiro-Soares, J. *et al.* Structural analysis of polycrystalline graphene systems by Raman spectroscopy. *Carbon N. Y.* **95**, 646–652 (2015).