

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

Wellerson dos Reis Ramos

Síntese e caracterização de heteroestruturas bidimensionais de TMDs

Juiz de Fora

2022

Wellerson dos Reis Ramos

Síntese e caracterização de heteroestruturas bidimensionais de TMDs

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

Orientador: Prof. Dr. Benjamin Fragneaud
Coorientador: Prof.^a. Dr.^a Indhira Oliveira Maciel

Juiz de Fora
2022

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

Ramos, Wellerson.

Crescimento e Caracterização de Heteroestruturas de Dicalcogenetos de Metais de Transição / Wellerson Ramos. 2022.

102 p. : il.

Orientador: Benjamin Fragneaud

Coorientadora: Indhira Maciel

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, ICE/Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Física, 2022.

1. TMD. 2. Heteroestrutura. 3. Raman. 4. Fotoluminescência . I. Fragneaud, Benjamin, orient. II. Maciel, Indhira, coorient. III. Título.

Wellerson dos Reis Ramos

**Crescimento e Caracterização de Heteroestruturas de Dicalcogenetos de Metais de
Transição**

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

Aprovada em 25 de fevereiro de 2022

BANCA EXAMINADORA

Prof(a)Dr(a) Benjamin Fragneaud - Orientador e Presidente da Banca

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof(a)Dr(a) Indhira de Oliveira Maciel - Coorientadora

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof(a)Dr(a) Leandro Malard Moreira

Universidade Federal de Minas Gerais

Prof(a)Dr(a) Daniel Vasconcelos Pazzini Massote

Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 21/02/2022.



Documento assinado eletronicamente por **Leandro Malard Moreira, Usuário Externo**, em 25/02/2022, às 11:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Benjamin Fragneaud, Professor(a)**, em 25/02/2022, às 11:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Indhira Oliveira Maciel, Professor(a)**, em 25/02/2022, às 11:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Vasconcelos Pazzini Massote, Professor(a)**, em 25/02/2022, às 11:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Welber Gianini Quirino, Coordenador(a)**, em 07/06/2022, às 20:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-UJf (www2.ujf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **0687482** e o código CRC **61F60372**.

Dedico este trabalho aos meus pais, por todo suporte e por sempre acreditarem em mim.

AGRADECIMENTOS

Começo agradecendo aos meu pais, Welei e Jaqueline, por sempre me apoiarem e me darem força. Por ouvirem sobre meu trabalho, mesmo sem entender muito sobre, e por vibrarem comigo com cada pequena conquista e com as grandes também, como esta.

Agradeço também aos meus irmãos, Letícia e Wesley. Vocês foram de grande importância durante vários momentos, obrigado.

Aos meus orientadores, Benjamin Fragneaud e Indhira Maciel, pelos ensinamentos, confiança, disponibilidade e apoio para realização deste trabalho, obrigado por sempre acreditar no meu potencial. E aos professores Welber Quirino, Cristiano Legnani e Daniel Massote pelo apoio e cordialidade.

Agradeço a todos os amigos, amigas e colegas que passaram pela minha, em especial: Bernardo, Giovanna, Daniel, Marcela, Bia, Fábio, Marcel, Douguinhas, Lucca, Paola, Ernesto, Letícia, todo mundo do inferninho verde, do movimento estudantil e do ICE. E outros que posso não ter nomeado, mas estão comigo nas memórias boas e ruins.

Agradeço ao grupo Nano e aos meus colegas de laboratório, apesar de tudo a gente chega lá. Força e Persistência.

À Universidade Federal de Juiz de Fora, pela infraestrutura e oportunidades que enriqueceram minha formação, em especial ao departamento de Física.

À banca examinadora pela disponibilidade.

À Fapemig, CNPq, Finep, INMETRO e ao departamento de Química da UFJF, em especial ao laboratório do professor Luiz Fernando Cappa, sem os quais esse trabalho não seria possível.

RESUMO

Nesta dissertação foram estudadas as características gerais e métodos de crescimento dos dicalcogenetos de metais de transição (TMD) e de heteroestruturas (HS) formadas por eles. Teve como objetivo a síntese de dissulfeto de molibdênio (MoS_2) para possibilitar o crescimento de uma heterojunção de MoSe_2 - MoS_2 através do método de deposição química na fase vapor (CVD), ou seja, crescer uma HS sem ser preciso o uso de técnicas de transferência entre substratos, algo pouco encontrado na literatura. Com essas amostras foi possível analisar o comportamento optoeletrônico desse tipo de nanomaterial, através de espectroscopia Raman e de fotoluminescência. Também foram utilizadas microscopia óptica e eletrônica. Observou-se que nas heteroestruturas sintetizadas cada camada dos TMDs crescidos sofreram alterações nas suas redes cristalinas no momento do crescimento para se obter uma configuração mais estável. Isso aumenta o efeito de acoplamento entre as camadas, possibilitando observações de trions, um estado ligado formado pela atração dois elétrons (buracos) e um buraco (elétron), como também de alterações nas vibrações da rede dos materiais.

Palavras-chave: TMD, Heteroestruturas, Raman, Fotoluminescência.

ABSTRACT

In this work, we study the general characteristics and growth methods of transition metal dichalcogenides (TMD) and their heterostructures (HS). The aim was the synthesis of molybdenum disulfide (MoS_2) to enable the growth of a MoSe_2 - MoS_2 heterojunction by the chemical vapor deposition (CVD) method, that is, to grow an HS without the use of transfer between substrates, something rarely found in the literature. With these samples, it was possible to analyze the optoelectronic behavior of this nanomaterial, through Raman and photoluminescence spectroscopy. Optical and electron microscopy were also used. It was observed that in the synthesized heterostructures, each layer of the grown TMDs underwent changes in their crystal lattices to obtain a more stable configuration. This increases the coupling effect between the layers, enabling observations of trions, a bound state formed by the attraction of two electrons (holes) and a hole (electron), as well as changes in the vibrations of the materials' lattice.

Keywords: TMD, Heterostructures, Raman, Photoluminescence.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 — Coordenação dos átomos metálicos que compõem os TMDs: (a) prismática trigonal e (b) octaédrica.....	21
Figura 2.2 — Principais simetrias dos TMDs com estrutura em camadas. Os pontos amarelos representam os calcogênios e os roxos, os metais de transição.....	23
Figura 2.3 — Visão lateral de TMDs com estrutura em camadas com simetria 2H e 1T. Os pontos laranja representam os calcogênios e os azuis, os metais de transição. A área marcada representa as células unitárias de cada tipo de empilhamento.....	24
Figura 2.4 — Representação lateral da rede cristalina de TMD com simetria 1T e 1T'. Os pontos amarelos representam os calcogênios e os roxos, os metais de transição.	24
Figura 2.5 — Representação das operações de simetria de 2H-TMDS para (a) monocamada e (b) bicamada. Estão em destaques os eixos de rotação (C_i), os planos de reflexão: vertical (σ_v), horizontal (σ_h) e bisseta (σ_d), e o plano de inversão existente na bicamada.....	26
Figura 2.6 — Vetores primitivos e primeira zona de Brillouin dos TMDs, com os pontos e linhas alta simetria representados.....	27
Figura 2.7 — Representação dos orbitais atômicos d.	28
Figura 2.8 — Estrutura de banda de MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 e WSe_2 para (a) bulk e (b) monocamada (1L). As setas representam as transições de <i>gap</i> indireto (azul) e direto (vermelho) nos materiais <i>bulk</i> e monocamadas, respectivamente.....	29
Figura 2.9 — (a) Mudança no valor do <i>gap</i> (eV) em função do número de camadas: em círculos pretos o <i>gap</i> entre ponto K, em quadrados vermelhos o <i>gap</i> entre ponto Γ e o ponto K e em losangos verdes o <i>gap</i> entre ponto Γ e ponto Q (aqui denotado como Λ). (b) Primeira zona de Brillouin com pontos de alta simetria representados.....	30
Figura 2.10 — (a) Espectro de fotoluminescência de MoS_2 de amostra mono camada e bicamada; (b) Espectro de fotoluminescência de MoSe_2 de amostra monocamada, com três camadas e <i>bulk</i> . A mudança na natureza do <i>gap</i> leva a mudanças na intensidade do sinal já com duas camadas.	32

Figura 2.11 — (a) Esquema mostrando um éxciton, que é ligado devido a forças de natureza coulombiana. O elétron (e) é mostrado na banda de condução, enquanto o buraco (h) é mostrado na banda de valência; (b) Esquema mostrando os éxcitons A e B, que se formam nos pontos K da ZB dos TMDs. Onde “e” representa elétrons e “h” buracos.	33
Figura 2.12 — Espectro de fotoluminescência (em vermelho, verde, azul e roxo) para amostras cristalinas dos TMDs indicados em substrato de quartzo e espectro de DRS (em cinza). A e B são as transições excitônicas e o pico C (A’ para WSe ₂) se deve a outras transições internas do material.	34
Figura 2.13 — Esquema de um tríon negativo (dado pela ligação de dois elétrons e um buraco) formado no ponto K da ZB dos TMDs.....	35
Figura 2.14 — Esquema representando uma heteroestrutura formada pelo empilhamento de vários materiais bidimensionais distintos, indicados na imagem. Esferas em cinza representam átomos de C, em amarelo de B, em roxo de N, em branca de Mo, em azul de S, em verde de W e em preta de Se.....	36
Figura 2.15 — Diagrama simplificado da estrutura de banda dos tipos de heteroestrutura em semicondutores: (a) tipo I, (b) tipo II e (c) tipo III.	36
Figura 2.16 — Esquema de representação de heteroestruturas de MoS ₂ /WS ₂ : (a) heteroestrutura vertical; (b) heteroestrutura lateral. As esferas em amarelo representam o enxofre, esferas em verde o tungstênio e esferas em roxo o molibdênio; E imagens de microscopia óptica de heteroestruturas de MoS ₂ /WSe ₂ (c) vertical e (d) lateral.....	38
Figura 2.17 — Espectros de fotoluminescência de heteroestruturas verticais e dos TMDs monocamadas que as compõem: (a) MoS ₂ /WSe ₂ e (b) MoSe ₂ /MoS ₂	39
Figura 2.18 — Espectros de fotoluminescência de heteroestrutura lateral MoSe ₂ -WSe ₂ e de cada TMDs isolado e na interface de contato entre eles.	40
Figura 2.19 — (a) Esquema da formação de éxciton intercamada entre dois TMDs. Círculo em laranja representa elétron (e-) e círculo verde representa buraco (h+); (b) Esquema da formação de um tríon em heteroestrutura de TMDs.....	41
Figura 3.1 — Conservação do momento para o espalhamento Raman: (a) anti-Stokes e (b) Stokes.	46

Figura 3.2 — Representação dos modos vibracionais Raman ativos para TMDs <i>bulk</i> com simetrias 2H e 1T.....	49
Figura 3.3 — Espectro Raman de amostra de MoS ₂ tridimensional com a representação do modo vibracional de cada pico de primeira ordem.....	50
Figura 3.4 — Espectro Raman calculado de MoS ₂ (a) <i>bulk</i> e (b) monocamada para diferentes direções entre os vetores de onda incidente e espalhada. No <i>inset</i> são mostrados gráficos da mudança do valor da intensidade relativa $I(E_{2g})/I(A_{1g})$ conforme a variação da polarização. .	50
Figura 3.5 — Representação da célula unitária de 2H-TMDs <i>bulk</i> , bicamada (2L) e monocamada (1L) com os modos normais de vibração e suas classificações segundo grupo de ponto a qual pertence. Esferas em azul representam os átomos calcogênios e em vermelho metais de transição. Os modos Raman ativos (R) estão indicados, assim como modos ativos no infravermelho (IR) e modos sem sinal (<i>silent</i>).	51
Figura 3.6 — (a) Espectros Raman de MoS ₂ com poucas camadas (de uma a seis) e <i>bulk</i> , onde é possível ver o deslocamento dos picos Raman ($E_L = 2,41$ eV); (b) Gráfico no qual está representada a posição dos picos Raman para MoS ₂ , WS ₂ ($E_L = 2,54$ eV); e MoTe ₂ ($E_L = 2,33$ eV). Aqui foi mantida a notação dos picos Raman segundo a versão <i>bulk</i>	53
Figura 3.7 — Dispersão de fônons para monocamadas de (a) MoS ₂ e (b) MoSe ₂	54
Figura 3.8 — Espectro Raman ressonante de amostra de MoS ₂ , obtido com laser 633nm. Os picos de primeira ordem estão destacados, assim como pico do silício (substrato onde a amostra está depositada).....	55
Figura 4.1 — (a-c) Imagens de microscopia óptica dos materiais produzidos com a variação da quantidade molar de enxofre em relação ao molibdênio (S:Mo) na atmosfera de síntese. (a) Com S:Mo igual a 3:1, tem-se maior presença de pequenos cristais poligonais de MoO ₂ ; (b) 7:1, grandes cristais alaranjados, indicando presença de cristais de óxidos de molibdênio sulfonados e (c) 200:1, cristais triangulares típicos de crescimento de MoS ₂ por CVD. (d) Espectros Raman obtidos com laser de excitação de 532 nm de cada tipo de material obtido.	59
Figura 4.2 — Imagens de microscopia eletrônica de varredura de cristais de MoS ₂ e MoSe ₂ que foram obtidas em diversas sínteses através do método CVD.....	60

Figura 4.3 — Imagens de microscopia óptica que mostram os cristais de MoS ₂ crescidos com temperatura de: (a) 620°C; (b) 650°C; (c) 700 °C e (d) 720 °C. <i>Inset</i> é mostrado em maior escala os cristais crescidos (barra de escala de 30µm).....	61
Figura 4.4 — (a) Fornos elétricos utilizados na síntese de TMDs, heteroestruturas e outros nanomateriais; (b) Fornos elétricos abertos possibilitando a observação de outros elementos necessários na síntese como tubo de quartzo e manta térmica; (c) Fluxímetros e conexões que são utilizados na síntese e (d) Montagem do sistema CVD para síntese de TMDs.	63
Figura 4.5 — (a) Fotografia mostrando o pequeno tubo de quartzo já dentro do sistema de síntese, destacado pela seta. É possível observar os ímãs que são usados para movimentá-lo para dentro e fora da região coberta pelo forno um. (b) Fotografia mostrando a montagem usada para crescimento de heteroestruturas utilizando dois pequenos tubos de quartzo, já dentro do tubo de quartzo grande que define o ambiente de crescimento. Os materiais dentro de cada tubo são os calcogenetos em pó usados como material precursor.....	64
Figura 4.6 — (a) Esquema da barca de alumina utilizadas nas sínteses mostrando a posição do trióxido de molibdênio em relação ao substrato de silício; (b) Fotografia da barca de alumina usada, onde é possível ver detalhes de como esse arranjo é feito.	65
Figura 5.1 — Imagens de microscopia óptica de estruturas que foram obtidas nos crescimentos (a) R2 e (b) R3.....	67
Figura 5.2 — Imagens de microscopia óptica onde é possível observar cristais de MoS ₂ que foram obtidos nos crescimentos: (a) R2 e (b) R3.	67
Figura 5.3 — Espectro Raman (laser 633 nm) de uma amostra de MoS ₂ obtida no crescimento R3. O <i>Inset</i> mostra uma imagem de microscopia óptica da amostra, com o local da medida em destaque com círculo branco.	68
Figura 5.4 — Imagens de microscopia óptica de uma síntese de MoS ₂ com temperatura de 750°C onde é possível observar a deposição de outras estruturas formadas no processo (barras de escala de 100 µm).	70
Figura 5.5 — Imagens de microscópio óptico de cristais e filmes de MoS ₂ obtidos na síntese com temperatura de 750°C.	71

Figura 5.6 — Imagem de microscopia óptica do crescimento T3 (700°C). É possível observar a deposição de estruturas intermediárias (tons amarelados, por exemplo) próximas da borda do substrato de silício.	71
Figura 5.7 — Imagens de microscopia óptica mostrando regiões do substrato de silício onde filmes de MoS ₂ foram crescidos nas sínteses: (a) T3 e (b)T4.	72
Figura 5.8 — Imagens de microscopia óptica de cristais de MoS ₂ do crescimento T3 (barra de escala 20 μm).	72
Figura 5.9 — Imagens de microscopia óptica de cristais de MoS ₂ do crescimento T4 (barra de escala 20 μm).	73
Figura 5.10 — Imagens de MEV de cristais de MoS ₂ do crescimento T4.	74
Figura 5.11 — Imagens de microscopia óptica de cristais de MoS ₂ do crescimento T5 (barra de escala 20 μm).	75
Figura 5.12 — Microscopia óptica de MoS ₂ dos crescimentos: (a) T3; (b,c) T4 e (d) T5.	76
Figura 5.13 — Microscopia óptica de MoS ₂ com diferentes morfologias crescimento T4 (barra de escala 20 μm).	76
Figura 5.14 — Imagem de microscopia óptica do perfil de amostras obtidas na síntese de heteroestruturas de MoSe ₂ -MoS ₂ . Os cristais em formato de triângulos e estrelas são MoSe ₂ que foi sintetizado. Já o filme que recobre a parte inferior da imagem é de MoS ₂	78
Figura 5.15 — (a) Mapa de PL da intensidade do pico do éxciton A do MoS ₂ ; (b) Mapa de PL da intensidade do pico do éxciton A do MoSe ₂ . Nelas estão destacados os locais onde foram depositados cada TMD, servindo como um guia para localizar cada tipo de amostra. (c) Espectros de PL (pontos experimentais e <i>fit</i> utilizado) de cada tipo de amostra crescido.	80
Figura 5.16 — Espectros de PL da HS vertical e dos TMDs crescidos (círculos em vermelho são pontos experimentais e linha em preto o <i>fit</i> usado), espectros multiplicados por fatores estão indicados na imagem para uma melhor observação. As linhas pontilhadas verticais servem como guia.	81
Figura 5.17 — Espectro de fotoluminescência de uma heteroestrutura vertical de MoSe ₂ -MoS ₂ sintetizada, onde além dos pontos experimentais é mostrado também o <i>fit</i> utilizado, com o pico	

relacionado com o trion formado na camada de MoS₂ em vermelho, e as transições excitônicas de cada TMD em laranja. 83

Figura 5.18 — Espectros de fotoluminescência de diferentes locais de HS verticais sintetizadas, onde é possível ver mudanças no perfil do pico do trion obtido com o ajuste..... 84

Figura 5.19 — (a) Mapa da intensidade do modo Raman A₁' do MoSe₂. Nele é possível observar o formato dos cristais crescidos; (b) Mapa da intensidade do modo Raman A₁' do MoS₂, onde é possível ver a delimitação de onde o filme cresceu; (c) Espectros Raman da HS e do MoSe₂ sintetizados; e (d) Espectros Raman da HS e do MoS₂ crescido..... 85

Figura 5.20 — (a) Diagrama de caixa para a posição dos picos A₁', E' e 2ZA(M) para heteroestrutura vertical e MoSe₂ e (b) Diagrama de caixa a posição dos picos A₁' e E' para a HS vertical e MoS₂. 86

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO	20
2.1 ESTRUTURA CRISTALINA DOS TMDs	21
2.2 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS TMDs.....	27
2.2 PROPRIEDADES ÓTICAS DOS TMDs	31
2.3 HETEROESTRUTURAS.....	35
2.3.1 Generalidade sobre heteroestruturas em TMDs	35
2.3.2 Propriedades óticas nas heteroestruturas de TMDs	39
3 ESPALHAMENTO RAMAN	43
3.1 TEORIA CLÁSSICA DO ESPALHAMENTO RAMAN	43
3.2 TEORIA QUÂNTICA DO ESPALHAMENTO RAMAN.....	47
3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN EM TMDs.....	48
3.3.1 Simetrias e espectro Raman em TMDs	48
3.3.2 Impacto do número de camadas sobre o espectro Raman de TMDs	52
3.3.3 Modos Raman de segunda ordem em TMDs	54
4 SÍNTESE DE TMDs E HETEROESTRUTURAS	56
4.1 MÉTODO CVD.....	57
4.2 MONTAGEM EXPERIMENTAL DO SISTEMA CVD.....	62
5 RESULTADOS	66
5.1 SÍNTESE DE DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO	66
5.1.1 Otimização da quantidade de reagentes.....	66
5.1.2 Variação da temperatura de síntese	69
5.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HETEROESTRUTURAS MoSe ₂ -MoS ₂	77
5.2.1 Síntese de MoSe₂-MoS₂ com empilhamento vertical.....	77
5.2.2 Comportamento de fotoluminescência de MoSe₂-MoS₂ com empilhamento vertical.	79
5.2.3 Espectro Raman de MoSe₂-MoS₂ com empilhamento vertical.	84
6 CONCLUSÃO.....	90

REFERÊNCIAS	92
--------------------------	-----------

1 INTRODUÇÃO

Os dicalcogenetos de metais de transição (TMD, sigla em inglês para *transition metal dichalcogenides*) são materiais inorgânicos que já eram conhecidos na literatura, como no caso do dissulfeto de molibdênio que teve sua estrutura cristalina descrita no começo do século XX (1). Tendo inclusive usos consolidados na indústria como lubrificantes sólidos (2), por exemplo. Porém eles passam a receber uma grande atenção da comunidade científica no começo da década de 2010. Isso pois, poucos anos antes, ocorreu o isolamento das primeiras amostras de grafeno, obtidas por Geim e Novoselov, através da exfoliação de grafite usando uma exfoliação mecânica com fita adesiva (3).

O grafeno, que pode ser visto então como uma única camada de grafite, é um material bidimensional de espessura atômica composto por átomos de carbono organizados de forma hexagonal com hibridização do tipo sp^2 que formam estruturas de casas de abelhas (4). Esse material apresenta uma série de propriedades físicas e químicas muito singulares como alta mobilidade de cargas (4), grande estabilidade química e transmitância ótica (5) e alta condutividade térmica (6) sendo utilizado em diversas áreas tecnológicas como na eletrônica (7) e optoeletrônica (8) e em aplicações na área biológica (9,10). Uma outra característica interessante do grafeno é que ele possui *gap* nulo, uma vez que na sua estrutura de banda eletrônica há um encontro das bandas de condução e valência (formando os cones de Dirac) em pontos nas fronteiras da zona de Brillouin, chamados de pontos de Dirac (11), a Apesar dessas peculiaridades intrínsecas, o grafeno não é o nanomaterial mais conveniente para uso na fabricação de dispositivos eletrônicos mais complexos, porque é necessário o uso de semicondutores tanto do tipo p quanto do tipo n, outro fator que dificulta o seu uso é o fato dele ser pouco reativo quimicamente (12).

Até do grafeno se pensava que não era possível a existência de materiais 2D devido a problemas de estabilidade (13). Porém após o seu isolamento ocorreu um aumento nas pesquisas em materiais bidimensionais, com estudos mostrando que outros tipos de materiais seriam estáveis e possuíram diferentes propriedades (13,14). Os TMDs estão dentro dessa nova classe de materiais. Eles chamam atenção pois apresentam sua estrutura tridimensional formada pelo empilhamento de camadas, onde cada uma é composta por três planos atômicos. Cada camada é mantida unida através de interações de van der Waals. Isso permitiu que eles fossem exfoliados para obtenção de amostras que apresentem poucas camadas, em um processo parecido com o que foi realizado com amostras de grafite, levando os para um regime

bidimensional (15,16). Hoje já existem outros métodos de síntese mais eficientes para a obtenção desses materiais (16,17).

Os TMDs apresentam uma série propriedades físicas e químicas próprias que os fazem serem chamados de nova geração do grafeno, uma vez que os TMDs surgem numa busca para sanar as deficiências encontradas em aplicações com ele. Essas características intrínsecas aos TMDs são raras ou difíceis de se obter em outros materiais 2D (13). Como no caso o *gap*, por exemplo. Os TMDs são semicondutores que apresentam, no geral, uma mudança no tipo do *gap*. Nas suas versões tridimensionais eles apresentam *gap* indireto, já uma monocamada de TMD possui *gap* direto (14). Apesar de ser um semicondutor, os TMDs podem também serem isolantes ou metais, dependendo da sua formação e da sua estrutura (13). Os dicalcogenetos de metais de transição ainda apresentam propriedades que surgem devido a sua geometria de ligação e ao baixo efeito de blindagem que existem entre as camadas atômicas. Isso faz com que as interações Coulombianas entre as cargas sejam altas, levando a grandes efeitos excitônicos (18). Somado a isso há fortes efeitos de interação spin-órbita que eles estão sujeitos, levando a possibilidades de diversas aplicações (19). Além disso, as propriedades dos TMDs são sensíveis a diversas variações no ambiente como na temperatura (20), na pressão (21) e mudanças na deformação (22). Isso proporciona uma gama de aplicações para esses tipos de nanomateriais em várias áreas diferentes. Como em dispositivos flexíveis (23), em processos catalíticos (24), baterias (25), fotodetectores e fototransistores (23,26,27), uso em laser (28) entre outras.

Quando dois materiais diferentes são combinados, seja com um empilhamento vertical ou uma junção no plano, tem-se a produção das chamadas heteroestruturas, ou heterojunção (29). Podem ser formadas pela combinação de materiais de diferentes tipos, ou seja, uma junção de dois semicondutores ou de um metal com um semicondutor, por exemplo. Essa classe de materiais é de grande interessante, especialmente as estruturas bicamadas formadas por dois TMDs distintos, pois possibilita a observação de novos fenômenos físicos, que surgem devido a forma que ocorre a interação entre as camadas de cada material (30) As heteroestruturas podem combinar as propriedades individuais de cada componente para suprir diversas funções (31,32). Com isso proporcionam aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos (33,34), em spintrônica (35), na construção de FET com baixa corrente de vazamento (36), em fotodetectores na região do infravermelho com alta estabilidade e sensibilidade (37), por exemplo.

Essa dissertação tem como intuito obter o crescimento e a caracterização de heteroestruturas de TMDs através do método CVD. Para isso foi necessário antes padronizar

os parâmetros para a síntese de dissulfeto de molibdênio (MoS_2) no Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais do grupo de pesquisa Nano da UFJF. O trabalho está estruturado da seguinte maneira: no capítulo 2 é apresentado uma revisão bibliográfica das características tanto cristalinas quanto elétricas dos TMDs, onde é mostrado o comportamento de medidas de espectroscopia de fotoluminescência é estudado. Também é apresentado uma revisão sobre heteroestruturas de TMDs, abordando suas classificações e o comportamento da fotoluminescência. No capítulo 3 é discutido um pouco de espectroscopia Raman e o comportamento do espectro Raman nesses nanomateriais. Já no capítulo 4 são abordados temas relacionados com o método de crescimento utilizado, que foi a deposição química na fase vapor. Também é descrita a montagem experimental usada para obtenção dos nanomateriais trabalhados. No capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos na síntese de MoS_2 e de heteroestruturas de MoSe_2 - MoS_2 . E no capítulo 6 são mostradas as conclusões obtidas nessa dissertação.

2 DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Dicalcogenetos de metais de transição (TMD, sigla em inglês para *transition metal dichalcogenides*) são materiais inorgânicos já bastante estudados na sua forma tridimensional (3D, *bulk*), tendo aplicações em lubrificantes sólidos (38) e como catalisadores (39), por exemplo, sendo que alguns deles são encontrados na natureza (40). Dada a descoberta do grafeno, em 2004, houve um salto em pesquisas de diversos materiais bidimensionais (2D), entre eles os TMDs, que possuem estrutura cristalina em camadas (similar à do grafite), permitindo assim a produção de amostras com poucas camadas, inclusive em forma de monocamada (41). Os cristais 2D apresentam diversas propriedades físicas que diferem da sua forma 3D, como estrutura eletrônica e propriedades ópticas (42). Essas propriedades, discutidas a seguir, possibilitam uma série de aplicações em diversas áreas de extrema importância para o cotidiano da sociedade moderna. Entre elas está o uso na fabricação de transistores de efeito de campo (FET), que é um importante componente em eletrônicos, mostrando uma baixa corrente de vazamento (43) e alta mobilidade de portadores de carga (44). Há também a possibilidade em aplicações optoeletrônicas, no uso em dispositivos luminosos como na fabricação de LED branco com eficiência muito alta (45), devido a características na estrutura de bandas desses materiais, e no desenvolvimento de células solares mais eficazes, uma vez que os TMDs possuem características boas para esses dispositivos como larga absorção de banda (46,47). Materiais 2D são muito sensíveis a mudanças no meio, como presença de substâncias químicas e na temperatura, e também pela baixa toxicidade que apresentam (48). Isso permite o emprego desses materiais bidimensionais está no uso de sensores (49) e biosensores (50), aumentando a sua sensibilidade.

Uma outra classe de materiais muito interessantes produzidos pelo empilhamento ou encontro de dois ou mais materiais bidimensionais com estrutura em camada são as chamadas heteroestruturas; podendo ser verticais ou laterais, a depender de como se dá o encontro das interfaces (51). Essas estruturas possibilitam o estudo de novos fenômenos físicos, como na interação entre as camadas de cada material (52) e proporcionam aplicações em diversas áreas. Como no campo optoeletrônico se mostrando promissores tanto em dispositivos emissores de luz (53), quanto em fotodetectores (54), apresentando aparelhos com alta eficiência e fotodeteção e grande performance (55) e na produção de dispositivos flexíveis com larga área em substrato plástico (56). Também permitem a fabricação de células solares com a combinação de diferentes tipos de TMDs que devido as suas estruturas de banda, oferecem uma solução

para um maior intervalo de absorção da luz solar (57). Detalhes gerais sobre esse tipo de material serão tratados mais à frente.

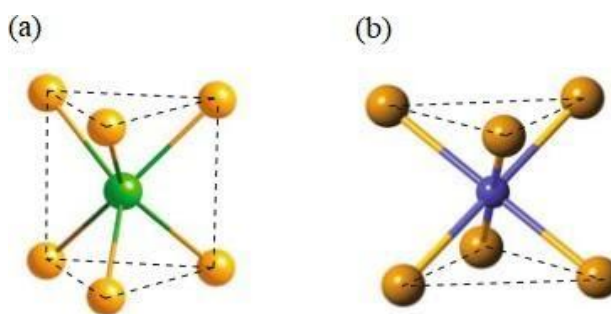
Neste capítulo serão abordadas as propriedades gerais desses dicalcogenetos de metal de transição e de heteroestruturas baseadas neles.

2.1 ESTRUTURA CRISTALINA DOS TMDs

Dicalcogenetos de metais de transição estruturados em camada são compostos em geral pela fórmula MX_2 , onde cada camada do material é constituída por três planos de átomos na forma $X - M - X$. O plano central é formado por átomos metálicos ($M = Mo, W, Nb, Ta, \text{etc.}$) alinhados de forma trigonal, que fica no meio dos dois outros planos de calcogenetos ($X = S, Se, Te$). Os átomos dentro de uma mesma camada estão unidos devido às ligações covalentes, enquanto cada camada é ligada por interações de van der Waals (mais fracas) formando assim o *bulk*, versão tridimensional do material (42). Apesar de serem encontrados de forma natural, a maioria deles é sintetizado.

Dos aproximados sessenta tipos diferentes de TMDs que podem existir (dada a combinação do átomo metálico com o calcogênio), cerca de dois terços deles apresentam estrutura em camadas, sendo que os metais de transição são geralmente dos grupos 4, 5, 6 e 7 da tabela periódica (40). As propriedades físicas dessa família de materiais apresentam variações: por exemplo existem TMDs que são semicondutores, metálicos, isolantes e supercondutores, o que viabiliza diversas aplicações tecnológicas.

Figura 2.1 — Coordenação dos átomos metálicos que compõem os TMDs: (a) prismática trigonal e (b) octaédrica.



Fonte: Adaptado de (40)

A disposição dos átomos nesses TMDs faz com que os metais de transição tenham número de coordenação igual a seis, e com isso sua geometria de ligação possa ser tanto prismática trigonal quanto octaédrica, como mostrado na Figura 2.1. No arranjo prismático trigonal, o triângulo formado pelos calcogênios está em alinhamento direto, ou seja, os átomos do plano superior estão todos exatamente em cima dos átomos plano inferior. Já na configuração octaédrica, esse alinhamento não acontece, ou seja, os triângulos estão invertidos, como mostrado na Figura 2.1 (b).

Essa variação na coordenação do metal pode levar a grandes diferenças nas propriedades dos TMDs 2D. Por exemplo, uma monocamada de MoS₂ com arranjo prismático trigonal é semicondutora, ao passo que uma monocamada do mesmo material com arranjo octaédrico é metálica (58). Com essas diferenças na estrutura esses TMDs na forma *bulk* apresentam diversos polítipos (mais de dez), sendo os três mais comuns podendo ser vistos na Figura 2.2 e listados abaixo.

- 2H: apresenta simetria hexagonal e duas camadas por célula unitária. O metal possui coordenação trigonal prismática;
- 3R: apresenta simetria romboédrica e três camadas por célula unitária. O metal possui coordenação trigonal prismática. Apesar de ser uma estrutura comum em *bulk*, TMDs com poucas camadas não apresentam essa estrutura, não sendo relevante para este trabalho;
- 1T: apresenta simetria tetragonal e uma camada por célula unitária, e metal possui coordenação octaédrica.

Na Figura 3.2 também são mostrados os parâmetros de rede a e c , que têm seus valores mostrados na Tabela 2.1 para TMDs com simetria 2H. A célula unitária do polítipo 2H é composta por seis átomos e a do polítipo 1T por três átomos. Elas estão representadas na Figura 2.3, que mostra uma visão lateral da estrutura cristalina dos TMDs. A configuração 2H apresenta algumas diferenças dependendo das sobreposições das camadas, sendo que as variações mais relevantes são as 2Ha e 2Hc. No primeiro caso, os metais de transição, devido ao empilhamento das camadas, estão localizados exatamente acima (ou abaixo) de outro átomo de metal da camada vizinha. Alguns TMDs que apresentam essa estrutura são NbS₂, TaS₂ e TaSe₂. Já no segundo caso qualquer átomo metálico é localizado sobre dois átomos calcogênios da camada vizinha. Exemplos de TMDs com essa estrutura são MoS₂, MoSe₂, WS₂ e WSe₂. Essas diferenças podem ser notadas na Figura 2.3. Essa diferenciação do polítipo 2H não

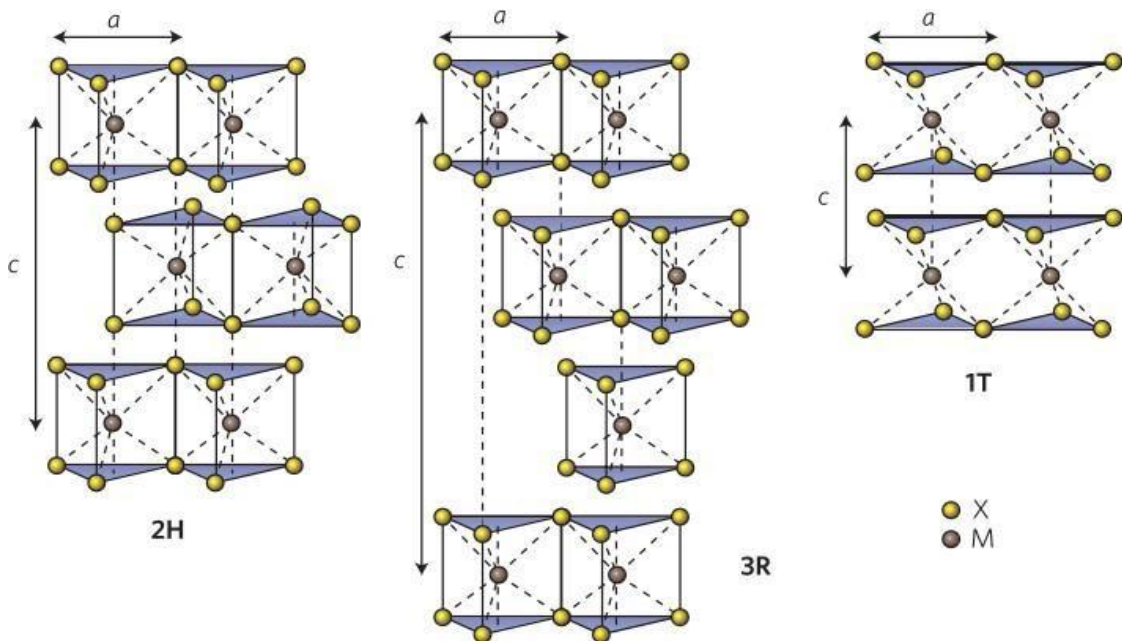
acontece em monocamadas de TMDs, uma vez que se tem somente uma camada composta de três planos de átomos (40,58).

Tabela 2.1 — Valores de parâmetros de rede para alguns TMDs com simetria 2H.

Material	Parâmetro de rede	
	a (Å)	c (Å)
MoS ₂	3,160	6,140
WS ₂	3,153	6,160
MoSe ₂	3,288	6,451
WSe ₂	3,620	6,422

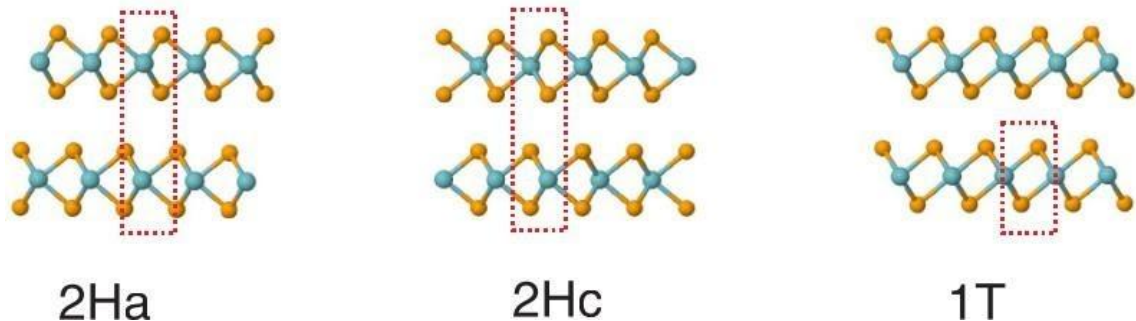
Fonte: Adaptado de (59).

Figura 2.2 — Principais simetrias dos TMDs com estrutura em camadas. Os pontos amarelos representam os calcogênios e os roxos, os metais de transição.



Fonte: Adaptado de (60).

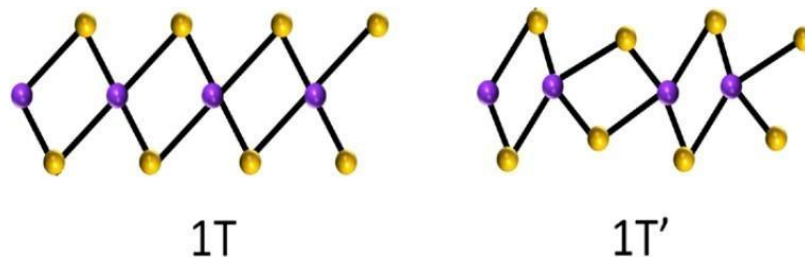
Figura 2.3 — Visão lateral de TMDs com estrutura em camadas com simetria 2H e 1T. Os pontos laranja representam os calcogênios e os azuis, os metais de transição. A área marcada representa as células unitárias de cada tipo de empilhamento.



Fonte: Adaptado de (61).

Existe uma fase chamada de 1T', que é uma estrutura octaédrica, mas com distorções na rede. Essa fase é obtida sob algumas condições experimentais onde a rede cristalina muda da forma 1T para 1T'. Na Figura 2.4 é possível ver essa mudança na estrutura cristalina. A configuração 1T' possui uma simetria menor quando comparada com a 1T, porém é a estrutura mais estável em alguns TMDs, como MoTe₂ e WTe₂, por exemplo (58).

Figura 2.4 — Representação lateral da rede cristalina de TMD com simetria 1T e 1T'. Os pontos amarelos representam os calcogênios e os roxos, os metais de transição.



Fonte: Adaptado de (58).

Um mesmo TMD pode apresentar polimorfos distintos, como o MoS₂ que, quando sintetizado, pode se cristalizar na fase 3R e na natureza é comumente encontrado na fase 2H. Há casos em que numa mesma amostra de TMD são encontrados diferentes polimorfos, o que pode ser útil em aplicações eletrônicas com uma junção 2H - 1T (1T'), por exemplo (58).

Essas variedades na estrutura fazem com que esses materiais possuam diferenças em suas simetrias (o que ajuda a explicar mudanças nas propriedades físicas). Na Tabela 2.2, são mostradas essas variações para alguns TMDs com estrutura em camadas. Pela análise dessa tabela, é possível perceber que a fase 3R apresenta uma simetria menor (ou seja, menos

elementos de simetria) quando comparada com as demais fases e não apresenta TMDs com mono e poucas camadas. Outra peculiaridade que fica clara é a mudança na simetria da forma *bulk* do material para a de poucas camadas: o polimorfo 1T não muda suas operações de simetria com a adição de camadas, diferentemente do polimorfo 2H em que a simetria é alterada (58).

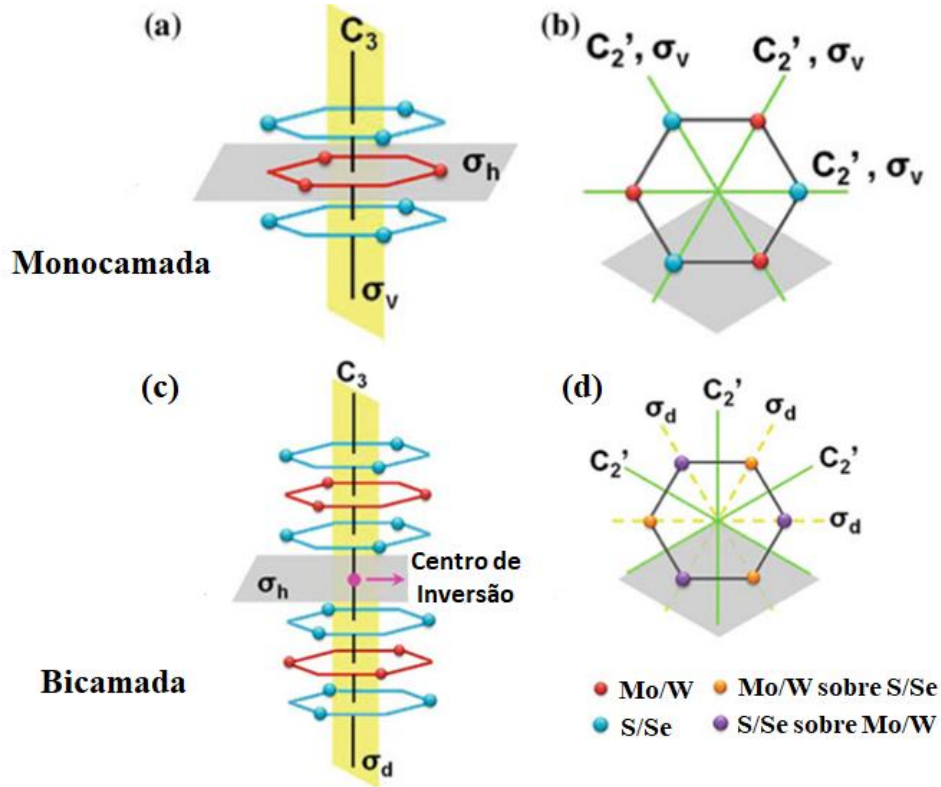
Tabela 2.2 – Tabela com fases e seus respectivos grupos de ponto para alguns TMDs com estrutura em camadas.

Material	Fase	Grupo de ponto		
		Camadas ímpares	Camadas pares	<i>Bulk</i>
MoS ₂ , MoSe ₂ , WS ₂ , MoTe ₂	2H	D _{3h}	D _{3d}	D _{6h}
	1T	D _{3d}	D _{3d}	D _{3d}
	3R	-	-	C _{3v}
	1T'	-	-	-

Fonte: Adaptado de (58).

A simetria de 2H-TMDs com poucas camadas (ou seja, quando material possui baixa dimensionalidade) apresenta diferenças dependendo do número de camadas. Em ambos os casos há uma diminuição da quantidade de operações de simetria quando comparados com o material 3D. Na Figura 2.5 é possível observar algumas das operações que podem ser realizadas. Nela estão ilustrados 2H-TMDs monocamada (que contém três planos atômicos), na Figura 2.5 (a), e bicamada (com seis planos atômicos), na Figura 2.5 (b), para representar o material com número de camadas ímpar e par. Uma grande diferença entre eles está na presença de um ponto de inversão. Essa dependência também altera características de 2H-TMD conforme da mudança da quantidade de camadas: por exemplo, uma monocamada apresenta *bandgap* direto enquanto uma bicamada apresenta *bandgap* indireto (assuntos que serão abordados um pouco mais a frente) (42,58).

Figura 2.5 — Representação das operações de simetria de 2H-TMDS para (a) monocamada e (b) bicamada. Estão em destaques os eixos de rotação (C_i), os planos de reflexão: vertical (σ_v), horizontal (σ_h) e bisseta (σ_d), e o plano de inversão existente na bicamada.



Fonte: Adaptado de (40).

Os politipos 2H e 1T possuem mesmos vetores primitivos \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 , e com isso mesmos vetores primitivos da rede recíproca. Na Figura 2.6 são mostrados os vetores primitivos da rede recíproca (\mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2) e os pontos de alta simetria para TMDs estruturados em camadas. Os vetores \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 em coordenadas cartesianas são:

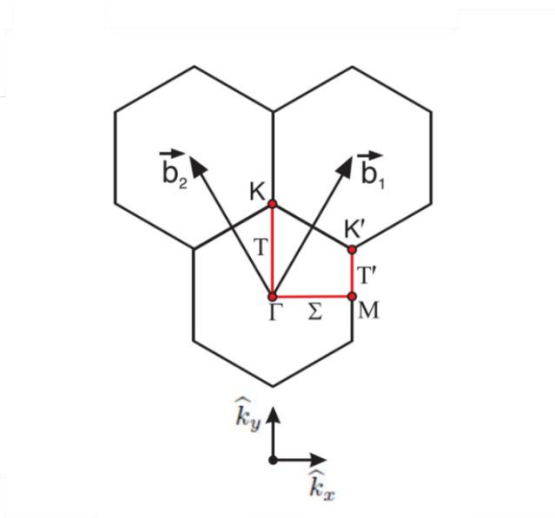
$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 1) \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}, 1) \quad (3.1)$$

e como $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, tem-se que as coordenadas de \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 no espaço recíproco são:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{\sqrt{3}}{3}, 1\right) \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{-\sqrt{3}}{3}, 1\right) \quad (3.2)$$

Esses vetores valem tanto para TMDS com poucas camadas (pares e ímpares) quanto para a versão *bulk* (nesse caso existe o vetor primitivo \mathbf{c} que diz respeito ao tamanho de cada camada do material) (61).

Figura 2.6 — Vetores primitivos e primeira zona de Brillouin dos TMDs, com os pontos e linhas alta simetria representados.



Fonte: Adaptado de (40).

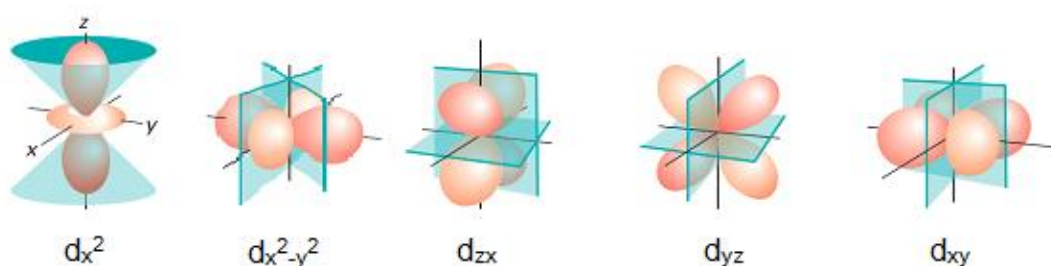
2.2 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS TMDs

A distribuição eletrônica dos calcogênios apresenta na sua camada de valência uma configuração do tipo ns^2p^4 , sendo n o nível de energia do orbital atômico. Essa configuração pode ser reescrita como $n s^2p_x^1p_y^1p_z^2$, ou seja, existem dois orbitais p com elétrons desemparelhados e um orbital cheio. O par de elétrons desse orbital é chamado de par solitário (PS) e, em geral, não participa das ligações covalentes. É de se esperar que esses átomos realizem duas ligações covalentes em moléculas e demais estruturas e, nesse caso, os elétrons pertencentes aos PS das camadas s e p permanecem inertes. Porém os orbitais eletrônicos da camada de valência dos calcogênios podem se hibridizar permitindo um maior número de ligações. Essa hibridização pode ocorrer tanto com o orbital $n d$ vazio, como no caso do hexafluoreto de enxofre (SF_6) (onde ocorre uma hibridização do tipo sp^3d^2); quanto com o orbital $n s$, formando uma hibridização do tipo sp^3 , que ocorre nos TMDs. Nesse caso, cada calcogênio realiza três ligações e os elétrons de um PS delimitam a superfície das camadas, gerando as interações de van der Waals entre elas. Já a distribuição eletrônica dos metais de transição apresenta, geralmente, os últimos orbitais ocupados pertencentes à camada d com configuração do tipo $ns^2(n-1)d^x$, onde x varia de um até dez (62).

Os TMDs são um complexo de metal de transição, onde os orbitais d do átomo metálico (representados na Figura 3.7) são os que estão envolvidos nas ligações químicas. O metal de

transição é responsável por determinar a estrutura cristalina do material, devido à geometria de ligação com os calcogênios, e por outras propriedades como por exemplo eletrônicas (se o material é diamagnético, semicondutor, por exemplo).

Figura 2.7 — Representação dos orbitais atômicos d .



Fonte: Adaptado de (62).

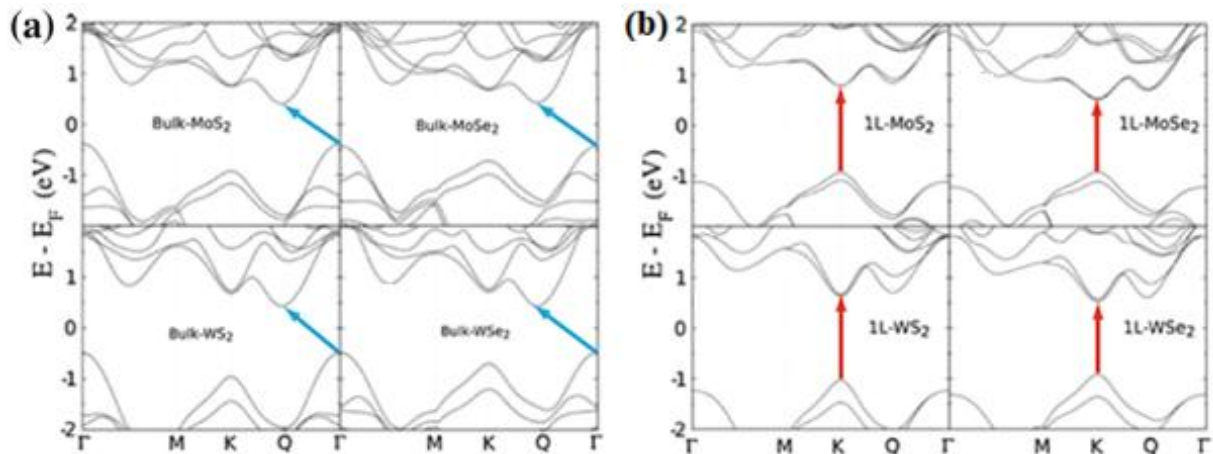
Uma teoria muito utilizada em simulações computacionais para obter a estrutura eletrônica de diversos materiais é a teoria do funcional densidade (DFT, sigla em inglês para *density functional theory*) desenvolvida por Hohenberg, Kohn e Sham. Ela consiste em uma aproximação que possibilita resolver sistemas com muitos elétrons baseada na distribuição da densidade eletrônica do material. É possível obter com esses cálculos informações de elétrons em camadas específicas do material. Para MoS_2 , foi mostrado que a banda de valência e de condução são formadas pela hibridização dos orbitais d do metal e p dos calcogênios (40).

A estrutura de banda eletrônica dos TMDs apresenta características similares: quando *bulk* são, em geral, semicondutores de *gap* indireto; o valor desse *gap* tende a aumentar com a diminuição do número de camadas e uma monocamada desses materiais apresenta *gap* direto. A estrutura de bandas para MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 e WSe_2 nas versões *bulk* e monocamada podem ser vistas na Figura 2.8.

Essa mudança na estrutura de banda com a variação da quantidade de camadas se dá devido a um confinamento quântico que leva a mudanças na hibridização dos orbitais. Para o disseleneto de molibdênio, cálculos com DFT mostram que a banda de condução nos estados próximos ao ponto K , ou seja, na fronteira da primeira zona de Brillouin (ZB) são formados principalmente pelos orbitais d do Mo, que ficam localizados no plano central das camadas do TMD (63). Com isso eles são pouco afetados pelo acoplamento entre as camadas, fazendo com que o valor do *gap* no ponto K seja praticamente constante. Já os estados no centro da ZB (no ponto Γ) são devido ao orbital (antiligante) p_z do enxofre e d do molibdênio, que sofre grande

influência com o aumento do número de camadas. Isso é exemplificado na Figura 2.9(a), que apresenta um gráfico com a mudança no valor do *gap* em função do número de camada entre alguns pontos de alta simetria da ZB e na Tabela 2.3, que apresenta os valores de *gap* direto (transição entre pontos de alta simetria K-K) e indireto (transição entre os pontos de alta simetria Q-K, o ponto Q também será denotado como Λ , mostrado na Figura 2.9(b)) para alguns materiais de interesse. Para todos os TMDs do tipo MoX_2 e WX_2 são esperados comportamentos semelhantes ao observado no disseleneto de molibdênio. Os valores do *gap* direto desses materiais são mostrados na Tabela 2.3. Muitos elétrons desses materiais são excitados com radiação na faixa de energia do *gap*, ou seja, existe uma ressonância para excitações próximas a esses valores. Os valores desses *gaps* são muito interessantes pois os TMDs apresentam uma grande absorção óptica na região do espectro da luz solar, sendo de grande utilidade para uso em células solares (64).

Figura 2.8 — Estrutura de banda de MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 e WSe_2 para (a) bulk e (b) monocamada (1L). As setas representam as transições de *gap* indireto (azul) e direto (vermelho) nos materiais *bulk* e monocamadas, respectivamente.

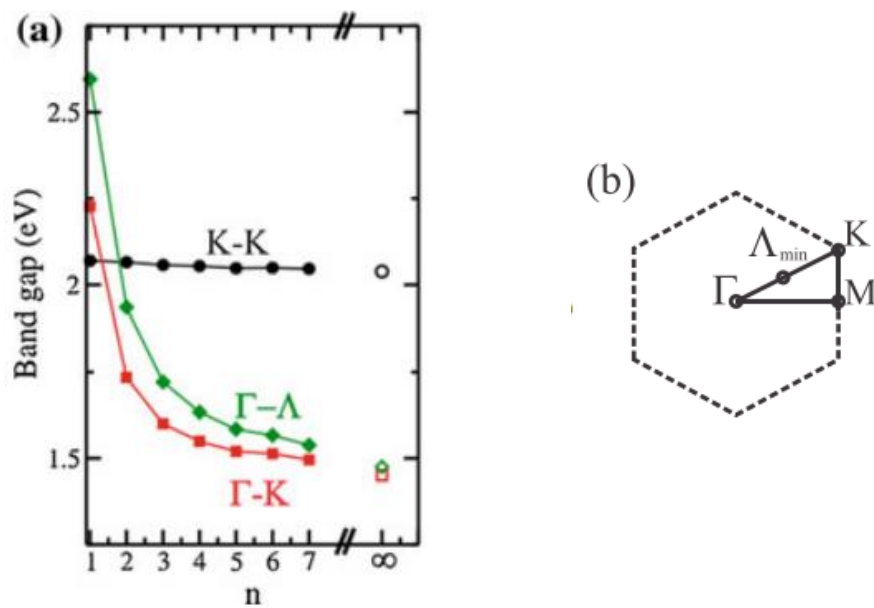


Fonte: Adaptado de (40).

Essa mudança no *gap* do material com o número de camadas afeta as possibilidades de aplicação. Geralmente em dispositivos optoeletrônicos é usado um semiconductor com *gap* direto, isso pois eles apresentam uma alta eficiência na formação de pares elétron-buraco ou na sua recombinação (65). Assim dispositivos que usam esse tipo de material mostram maiores coeficientes de absorção, por exemplo, em comparação àqueles que utilizam um semiconductor com *gap* indireto sob alguma fotoexcitação (66). Isso pode ser um problema para TMDs com

duas ou mais camadas, mas foi mostrado que esses nanomateriais podem apresentar *gap* direto quando aplicada tensão tracionada neles (67). Essas mudanças nas propriedades e nos valores do *gap* dos TMDs possibilita a utilização deles em FETs com alta mobilidade de cargas (44), dispositivos com FETs usando MoS₂ na sua fabricação possibilitaram o uso em circuitos com alta performance (68). Alta mobilidade é importante tanto na eletrônica quanto em outras áreas como dispositivos de rádio frequência.

Figura 2.9 — (a) Mudança no valor do *gap* (eV) em função do número de camadas: em círculos pretos o *gap* entre ponto K, em quadrados vermelhos o *gap* entre ponto Γ e o ponto K e em losangos verdes o *gap* entre ponto Γ e ponto Q (aqui denotado como Λ). (b) Primeira zona de Brillouin com pontos de alta simetria representados.



Fonte: Adaptade de (69).

Tabela 2.3 — Valores da energia do *gap* de alguns TMDs monocamada, bicamada e *bulk*. Para bicamada e *bulk* são mostrados dois valores: os *gaps* entre os pontos K-K (direto) e K-Q (indireto), respectivamente.

Material	Band gap (eV)		
	Monocamada	Bicamada	<i>Bulk</i>
MoS ₂	1,715	1,710 - 1,198	1,679 - 0,788
WS ₂	1,659	1,658 - 1,338	1,636 - 0,917

MoSe ₂	1,413	1,424 - 1,194	1,393 - 0,852
WSe ₂	1,444	1,442 - 1,299	1,407 - 0,910

Fonte: Adaptado de (59).

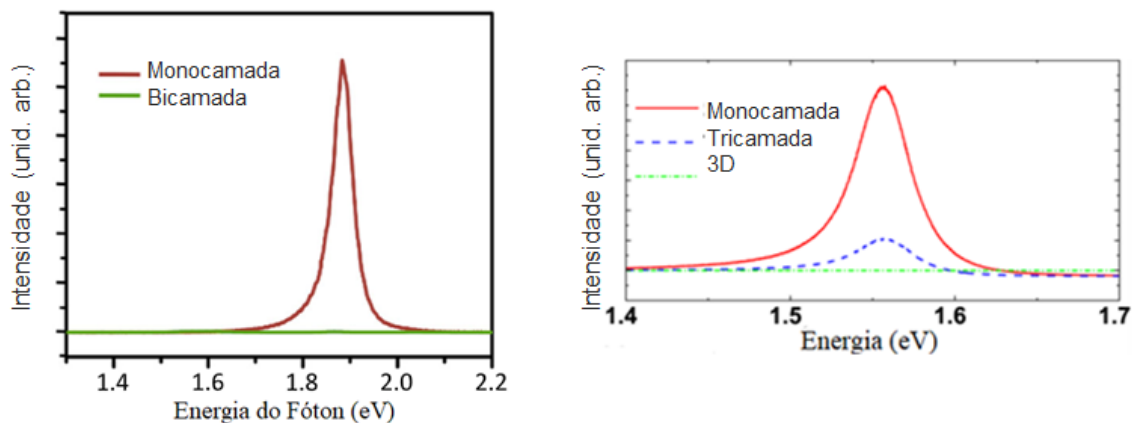
2.2 PROPRIEDADES ÓTICAS DOS TMDs

Essa mudança na natureza do *gap* pode ser verificada através medidas espectroscópicas como a fotoluminescência (PL, sigla em inglês para *photoluminescence*) (42). A fotoluminescência é um processo no qual um átomo ou molécula absorve um fóton proveniente de alguma radiação incidente no espectro da luz visível, como um laser. Com isso os elétrons do material vão do seu estado fundamental para algum estado excitado de maior energia. Posteriormente ao voltar ao seu estado normal de energia o elétron emite um fóton nesse decaimento (70). Materiais de *gap* indireto, caso dos 2H-TMDs na versão *bulk*, possuem espectro PL pouco intenso devido ao processo de excitação do sistema ser assistido por fônons e pela pouca rentabilidade quântica, ou seja, os fótons da radiação incidente são pouco absorvidos. Já o espectro de PL de monocamadas desses materiais apresenta sinal muito maior quando comparado com o sinal de bi- e multicamadas, o que confirma uma transição de *gap* direta (42,68), como pode ser visto na Figura 2.10, que mostra a mudança nos espectros de fotoluminescência com a variação de camadas para MoS₂ (a) e MoSe₂ (b). Com isso é possível utilizar esses materiais em diversos tipos de dispositivos com intuito de proporcionar um aumento de performance, como na fabricação de fotodetectores ultrasensíveis (66) e com detecções de sinal luminosos mais rápidas (71).

Porém essas medidas de PL medem o *gap* óptico do material. Até agora definiu-se *gap* como a diferença de energia entre o valor máximo da banda de valência (BV) e o valor mínimo da banda de condução (BC). Esse valor é chamado comumente de *gap* eletrônico. Só que quando essa medição é realizada através de algum processo óptico, é preciso levar em consideração o efeito excitônico. Quando o sistema absorve um fóton levando um elétron para algum estado de maior energia na BC, um buraco (ou seja, uma vacância) é formado na BV. A atração entre esse elétron excitado e o buraco na camada de valência formam uma quasipartícula (um estado ligado) chamada de éxciton, o qual é mantido unido devido à interação coulombiana e que possui carga neutra. Na Figura 2.11(a) é mostrada uma representação dessa quasipartícula. O *gap* feito por esse tipo de medição é chamado de *gap* óptico e, em geral, possui valor diferente do eletrônico. Essa diferença é devida à energia de ligação do éxciton (40,70,71). TMDs com

uma ou poucas camadas apresentam essa energia de ligação em torno de 0,5 eV, um valor que é de uma a duas ordens de grandeza maior do que outros semicondutores comuns como o GaAs (74,75) e se torna mais fraca nos TMDs com átomos calcogênios mais pesados (76).

Figura 2.10 — (a) Espectro de fotoluminescência de MoS₂ de amostra mono camada e bicamada; (b) Espectro de fotoluminescência de MoSe₂ de amostra monocamada, com três camadas e *bulk*. A mudança na natureza do gap leva a mudanças na intensidade do sinal já com duas camadas.



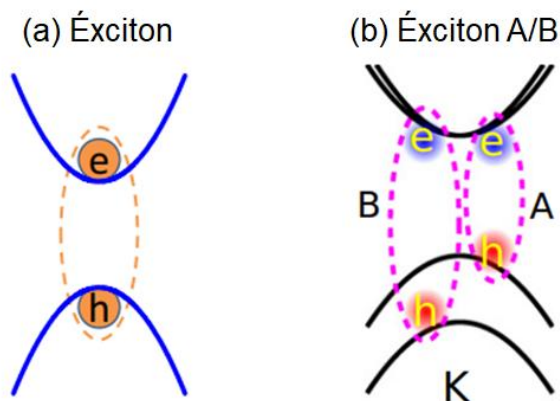
Fonte: Adaptado de (75,77).

Esse efeito excitônico é substancialmente aumentado e forte em materiais com baixa dimensionalidade, como é o caso dos TMDs. Isso é devido a sua geometria, que leva a um confinamento dos elétrons, e ao fraco efeito de blindagem do campo elétrico, que gera um forte aumento das interações coulombianas fazendo com que fiquem fortemente ligados. Com isso, o efeito excitônico domina espectros ópticos (mesmo em temperatura ambiente) (59,75,78). Diferentemente do que acontece com outros semicondutores mais comuns, onde os éxcitons são formados no ponto Γ da ZB, nos TMDs eles ocorrem nos pontos K e K' – gaps diretos em monocamadas – sendo chamados de *valley excitons* (59).

Um espectro típico de fotoluminescência dos dicalcogenetos de metal de transição com poucas camadas apresenta dois picos. Esses recebem o nome de A e B, que correspondem a duas transições eletrônicas diretas no ponto K, que levam a formação dos éxcitons. A presença desses dois picos na PL ocorre devido ao forte acoplamento *spin* órbita nos TMDs, levando a uma quebra de degenerescência nas bandas de valência e condução, sendo esse efeito bem maior na BV. Esse forte efeito de acoplamento, juntamente com outras quebras de degenerescência, torna esses sistemas muito úteis para uso em *valleytrônica* (79). A Figura

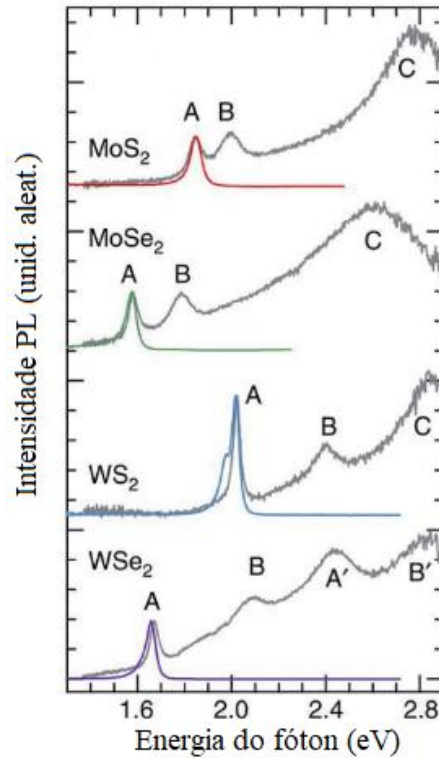
2.11(b) apresenta um esquema da formação desses éxcitons nos pontos K. Para bi- e multicamadas, parte dessa quebra de degenerescência ocorre também devido às interações entre as camadas (42,75,78). Assim, na BV existe uma separação no ponto K, que em TMDs compostos com molibdênio é de cerca de 200 meV (75). O valor da energia dos picos A e B para o MoS₂ é de 1,84 eV e 1,94 eV (81) e para MoSe₂, 1,57 eV e 1,82 eV (80), respectivamente. Na Figura 2.12 são mostrados os espectros de fotoluminescência para alguns TMDs juntamente com espectros de espectroscopia de reflectância diferencial (DRS, sigla em inglês para *differential reflectance spectroscopy*), que é uma técnica de caracterização óptica que permite a medição de transições eletrônicas entre as bandas de valência e condução em semicondutores com estruturas em camadas, *bulk*, como também pontos quânticos (82). Nela é possível observar as transições excitônicas (A e B) do ponto K/K' da ZB como também outras transições, em energias maiores, devido a transições em outros pontos da primeira zona de Brillouin onde há alta densidade de estados eletrônicos (83).

Figura 2.11 — (a) Esquema mostrando um éxciton, que é ligado devido a forças de natureza coulombiana. O elétron (e) é mostrado na banda de condução, enquanto o buraco (h) é mostrado na banda de valência; (b) Esquema mostrando os éxcitons A e B, que se formam nos pontos K da ZB dos TMDs. Onde “e” representa elétrons e “h” buracos.



Fonte: Adaptado de (73,84).

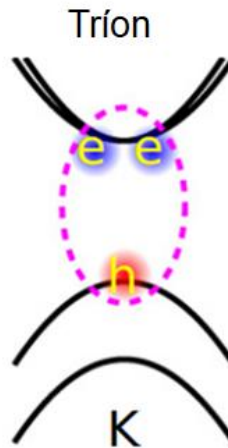
Figura 2.12 — Espectro de fotoluminescência (em vermelho, verde, azul e roxo) para amostras cristalinas dos TMDs indicados em substrato de quartzo e espectro de DRS (em cinza). A e B são as transições excitônicas e o pico C (A' para WSe₂) se deve a outras transições internas do material.



Fonte: Adaptado de (74).

Além dos éxcitons (ligação entre um par elétron-buraco), outros estados são possíveis de acontecer nos TMDs (84,85). Entre eles existem os chamados tríons, que nada mais são do que um estado ligado formado pela atração de três partículas e apresenta uma carga que pode ser tanto negativa quanto positiva. Essas partículas são os elétrons e os buracos, que se formam durante a excitação desses semicondutores. Assim os tríons são vistos como éxcitons carregados, quando há um elétron a mais, tem-se um tríon negativo, e quando há um excesso de buraco, tem-se um tríon positivo (86). Existem trabalhos na literatura que mostram a presença de tríons em diversos TMDs como em MoS₂ (87), MoSe₂ (88) e WS₂ (89). O estudo desses tríons permitem seu uso em optoeletrônica, como no uso de LEDs, e também em circuitos. (88,90). Na Figura 2.13 é mostrado um esquema de um tríon negativo formado no ponto K dos TMDs.

Figura 2.13 — Esquema de um trión negativo (dado pela ligação de dois elétrons e um buraco) formado no ponto K da ZB dos TMDs.



Fonte: Adaptado de (84).

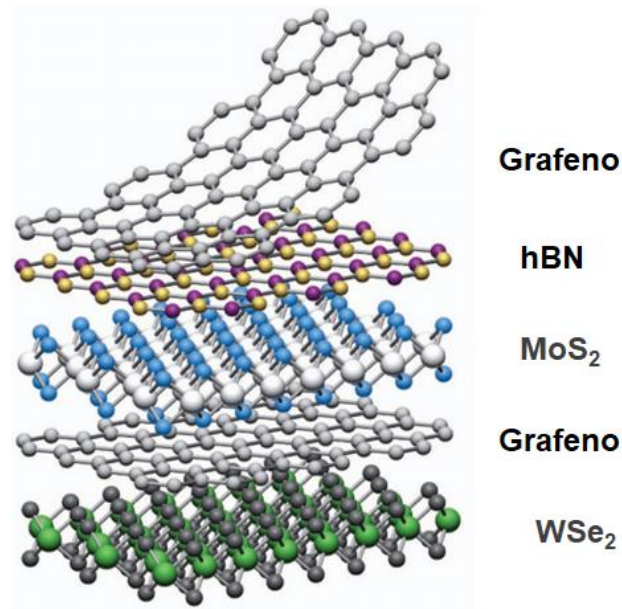
2.3 HETEROESTRUTURAS

2.3.1 Generalidade sobre heteroestruturas em TMDs

Heteroestrutura (HS), ou heterojunção, é o nome dado a junção de dois ou mais materiais distintos, sejam nas suas estruturas ou constituições, em uma mesma interface (91,92). Em geral, se refere a uma união de dois semicondutores diferentes, porém essa junção pode ser entre materiais metálicos com isolantes ou semicondutores e, ainda, de isolantes com semicondutores (93,94). Devido à estrutura cristalina dos dicalcogenetos de metais de transição estruturados em camadas, onde cada camada é mantida unida devido às forças de van der Waals (vdW), as heteroestruturas formadas por TMDs, e outras estruturas bidimensionais, são comumente chamadas de heteroestruturas de vdW (vdWHS, sigla em inglês para *van der Waals heterostructures*) (92,95). Na Figura 2.14 está representado um tipo de heteroestrutura formada por diversos materiais 2D, como se fosse um bloco de construção.

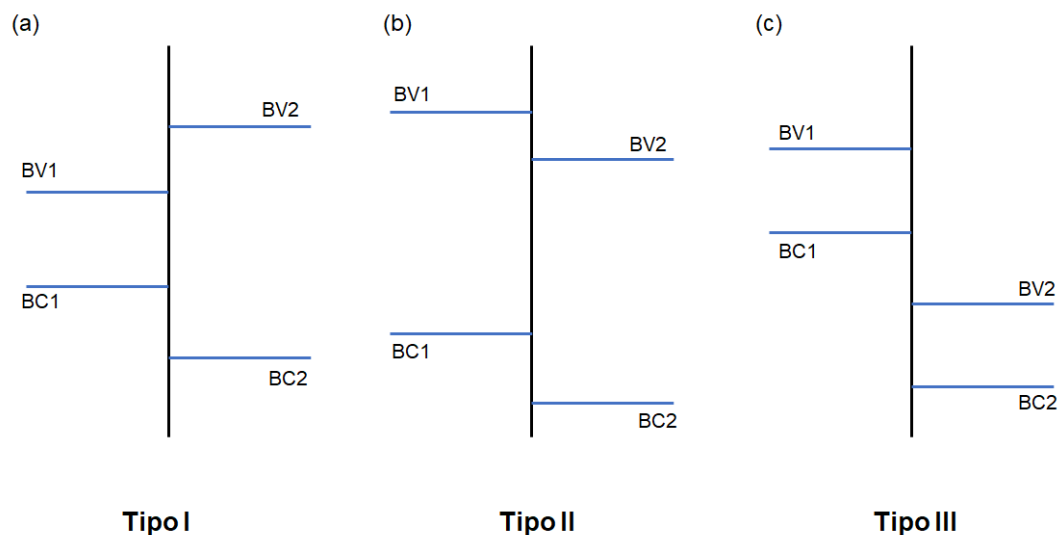
Em uma heterojunção entre semicondutores, caso dos materiais estudados nesse trabalho, é possível ter três configurações diferentes dependendo do *gap* de cada material que ela é composta, uma vez que as características eletrônicas são diferentes. Elas recebem o nome de vdWHS do tipo I (em inglês *straddling gap*), tipo II (*staggered gap*) ou tipo III (*broken gap*) (91,96). Na Figura 2.15 são mostrados esquemas que representam esses três tipos de arranjo.

Figura 2.14 — Esquema representando uma heteroestrutura formada pelo empilhamento de vários materiais bidimensionais distintos, indicados na imagem. Esferas em cinza representam átomos de C, em amarelo de B, em roxo de N, em branca de Mo, em azul de S, em verde de W e em preta de Se.



Fonte: Adaptado de (94).

Figura 2.15 — Diagrama simplificado da estrutura de banda dos tipos de heteroestrutura em semicondutores: (a) tipo I, (b) tipo II e (c) tipo III.



Fonte: elaborado pelo próprio autor

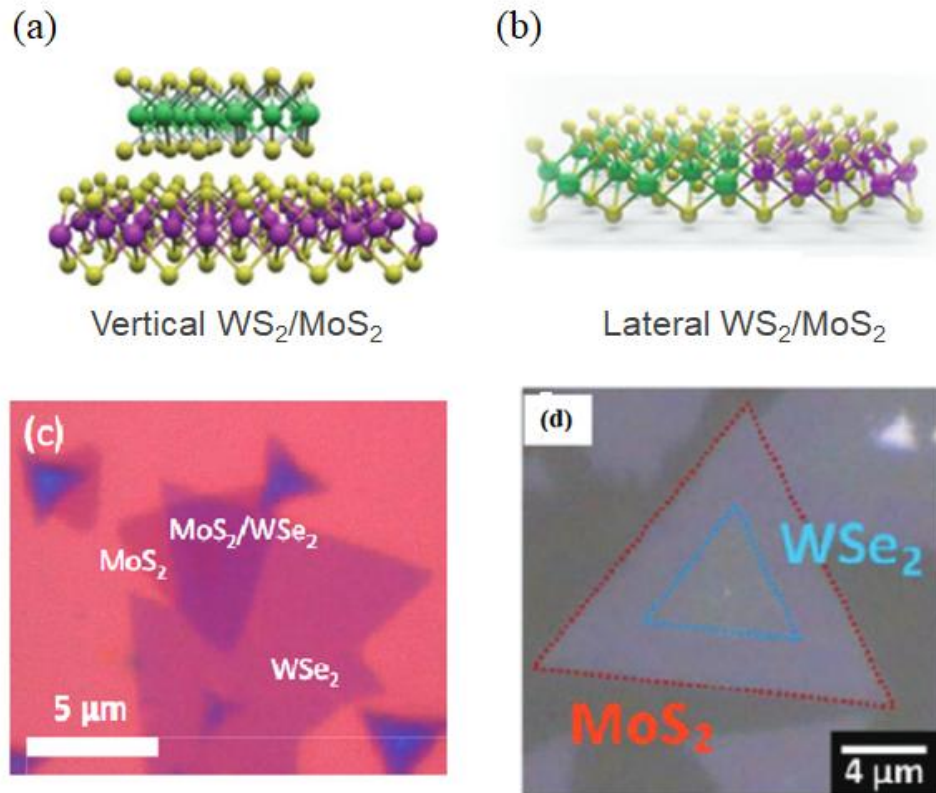
Nas heteroestruturas tipo I, o *gap* de um dos materiais está entre o *gap* do outro, ou seja, concomitantemente um dos semicondutores possui o mínimo banda de condução com energia

maior e o máximo da banda de valência com energia menor em relação às bandas do outro semicondutor. Isso gera um poço quântico no material, que faz com que os portadores de carga fiquem confinados em apenas um semicondutor, impedindo elétrons e buracos de se separarem, já que ambos estão no mesmo lado da interface (91,92,97). Com isso, essa junção não é muito útil em fotocatalise (98), fator importante em células solares, mas possui aplicações em outras áreas optoeletrônicas como em LEDs (97,99) e FETs (100). Nas heteroestruturas tipo III, os *gaps* dos materiais estão completamente separados, isto é, o máximo da banda de condução de um semicondutor é menor que a energia da banda de valência do outro (91,96), essa heteroestrutura pode ser usada na eletrônica, como em FETs (101) e como as junções do tipo I não é ideal para fotocatalise (91).

Já nas heteroestruturas do tipo II, o valor máximo da energia da banda de valência e o mínimo da banda de condução estão localizadas em semicondutores diferentes, uma em cada interface (96,97). Os elétrons e buracos podem ser separados e assim acumulados em diferentes materiais (98) fato que leva a um gama de aplicações: na optoeletrônica em fotodetectores (102) e em fototransistores (103), por exemplo; em circuitos devido às características excitônicas dos materiais que formam a heteroestrutura (104), entre outros. A maioria das heterojunções que são formadas por TMDs diferentes apresentam esse tipo de configuração (105,106), exemplos de exceções são os materiais formados pelas heteroestruturas de $\text{MoTe}_2\text{-WSe}_2$ (que são do tipo I) e de $\text{WTe}_2\text{-HfTe}_2$ (que são do tipo III) (92).

As heteroestruturas ainda são diferenciadas segundo a forma como a interface entre os materiais é dada. Se os TMDs e/ou outros materiais bidimensionais estiverem empilhados camada por camada, essa junção é chamada de heteroestrutura vertical. E se interface for formada pelo encontro de monocamadas de dois ou mais materiais diferentes que são mantidas unidas em um mesmo plano, recebe o nome de heteroestrutura lateral ou no plano (*in-plane*, em inglês) (105,107). Nas HS laterais, é preciso existir uma combinação entre as estruturas dos materiais dos quais ela é composta, fato que não é necessário nas HS verticais, o que torna os TMDs excelentes materiais para esse tipo de junção (108). As Figuras 2.16 (a) e (b) apresentam esquemas de exemplos desses dois tipos de heterojunção. São mostradas também imagens de microscopia de (c) heteroestrutura vertical de $\text{MoS}_2\text{/WSe}_2$ e (d) heteroestrutura lateral de $\text{MoS}_2\text{/WSe}_2$.

Figura 2.16 — Esquema de representação de heteroestruturas de MoS_2/WS_2 : (a) heteroestrutura vertical; (b) heteroestrutura lateral. As esferas em amarelo representam o enxofre, esferas em verde o tungstênio e esferas em roxo o molibdênio; E imagens de microscopia óptica de heteroestruturas de $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ (c) vertical e (d) lateral.



Fonte: Adaptado de (107–109).

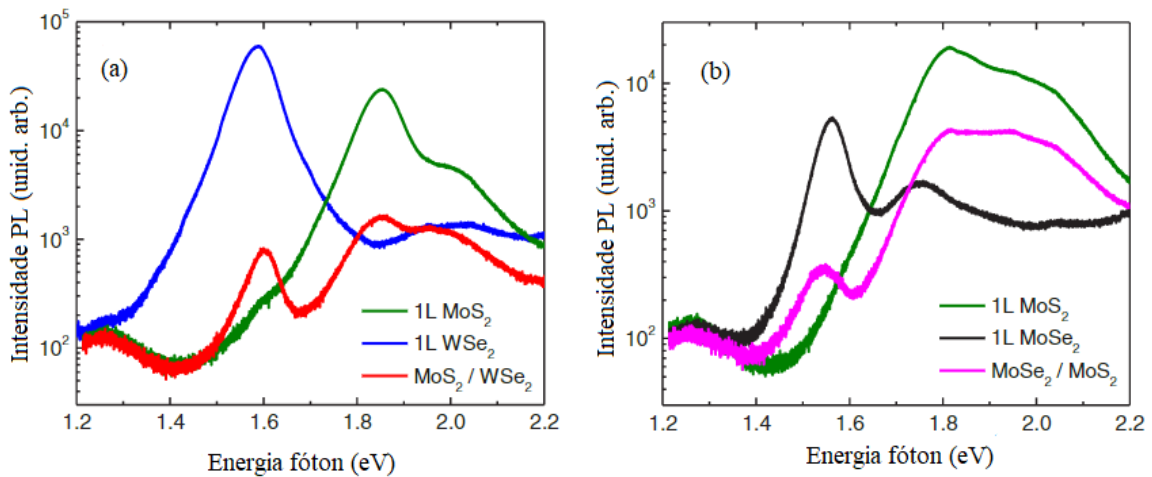
As heteroestruturas verticais e laterais apresentam diversas propriedades físicas diferentes dos semicondutores tridimensionais tradicionais (110) e por isso apresentam aplicações em diferentes áreas da tecnologia. As heteroestruturas laterais, apesar de promissoras e do avanço na síntese desse tipo de material, são menos trabalhadas (111) apresentando uma menor gama de aplicações. Na área eletrônica, por exemplo, existem estudos que mostram que algumas heteroestruturas possuem características de diodos (112) e que é possível criar junções p-n laterais com elas (113). Já as heteroestruturas verticais, mais consolidadas, apresentam uma maior variedade de aplicações. Na eletrônica, são usadas em diversos tipos de dispositivos, como em transistores de tunelamento (114), em dispositivos com junção p-n vertical (115) e LEDs (95), por exemplo. Em optoeletrônica, são usadas em fotodetectores, uma vez que essas heteroestruturas podem ter uma resposta elétrica à luz muito rápida e são sensíveis à polarização (110,116). Outro exemplo de aplicação são em dispositivos fotovoltaicos flexíveis (117). Além

disso são estudadas aplicações em spintrônica (118), importantes para gerar dispositivos mais rápidos e mais eficientes.

2.3.2 Propriedades óticas nas heteroestruturas de TMDs

O espectro de fotoluminescência padrão de heteroestruturas verticais, em geral, apresenta os picos da transição excitônica de cada TMDs individual que compõe o material. Porém, eles mostram intensidade reduzida em relação às monocamadas dos respectivos semicondutores, pois devido à separação de cargas nos semicondutores, a aniquilação dos pares elétron-buraco é menos eficiente, e conseqüentemente menos fótons provenientes dos decaimentos radioativos são emitidos, ou seja, há uma preferência pela migração dos portadores de carga do que pela formação dos éxcitons (106,108,119). Na Figura 2.17 são mostrados espectros de PL para as HS verticais de (a) $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ e (b) $\text{MoSe}_2/\text{MoS}_2$. Essa queda na intensidade do sinal luminoso pode sofrer variações pequenas, cerca de 10%, até maiores que chegam a ser de duas ordem de grandeza (109).

Figura 2.17 — Espectros de fotoluminescência de heteroestruturas verticais e dos TMDs monocamadas que as compõem: (a) $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$ e (b) $\text{MoSe}_2/\text{MoS}_2$.

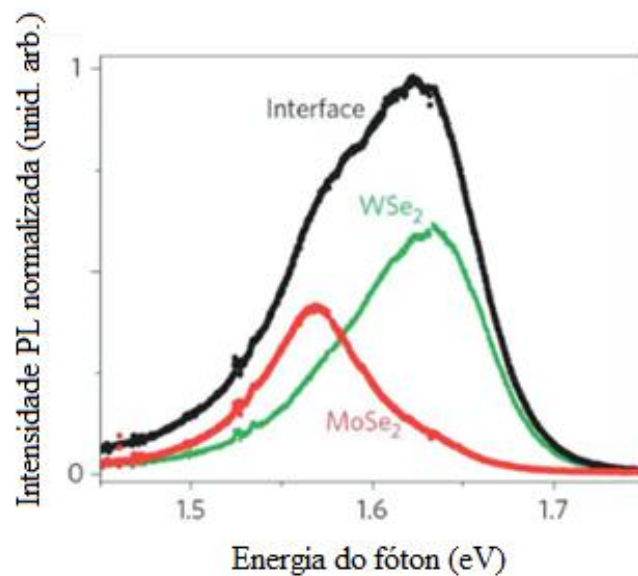


Fonte: Adaptado de (109).

Já o espectro de fotoluminescência das heteroestruturas laterais pode ser dividido em duas partes: regiões formadas apenas por TMDs puros e regiões de fronteira entre os materiais, no mesmo plano. As partes formadas apenas por um tipo de TMD apresentam os espectros de PL padrão que já foram apresentados, ou seja, um pico referente à transição excitônica A, cuja energia de ligação depende do semiconductor específico que compõe a HS. Na região de

fronteira entre os materiais, no entanto, o espectro sofre mudanças: há um pico com maior largura e com maior intensidade quando comparado com as monocamadas isoladas. Além disso a posição dele é deslocada, possuindo uma energia com valor intermediário entre as dos éxcitons A dos dicalcogenetos de metais de transição da HS lateral (120). A Figura 2.18 apresenta um espectro de PL de uma HS lateral formada por MoSe₂-WSe₂ na interface e das monocamadas de cada TMD separadas, onde é possível ver esse efeito. O mesmo acontece com outras HS laterais como WS₂-WSe₂, MoS₂-MoSe₂, entre outras heteroestruturas (108).

Figura 2.18 — Espectros de fotoluminescência de heteroestrutura lateral MoSe₂-WSe₂ e de cada TMDs isolado e na interface de contato entre eles.

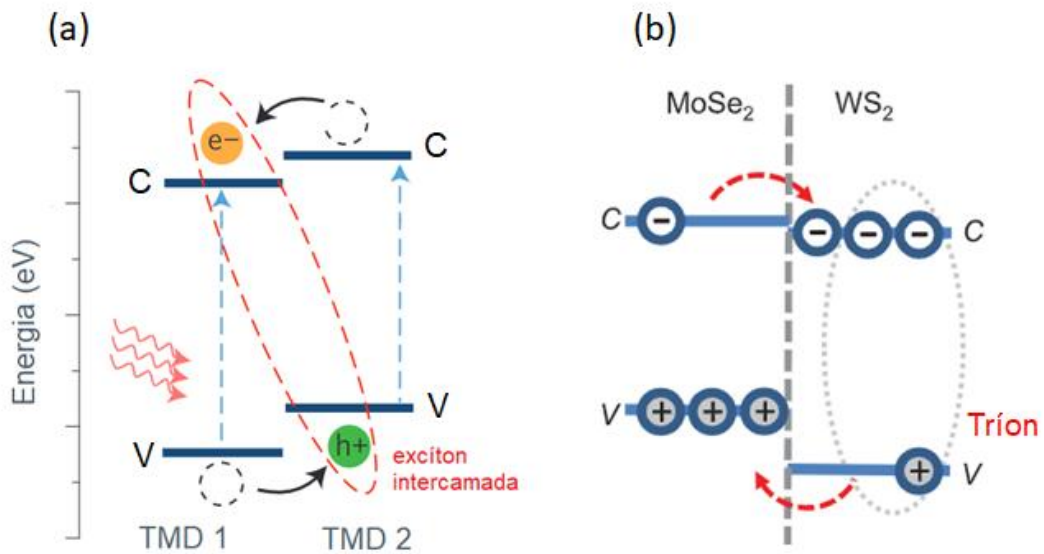


Fonte: Adaptado de (120).

Como a maioria das heteroestruturas formadas por TMDs são do tipo II, a separação de elétrons e buracos formados pela fotoexcitação do material nos diferentes semicondutores é muito eficiente. Isso leva a uma resposta fotovoltaica e de emissão de luz dominante nessas heteroestruturas de TMDs (106,119). Porém, os dicalcogenetos de metais de transição apresentam os pares elétron-buraco fortemente ligados, fato que pode levar a formação de novos estados ligados (éxcitons) nessa separação dos portadores de carga. Uma das técnicas de caracterização que é sensível a essas mudanças é a fotoluminescência, já que elétrons e buracos espacialmente separados em TMDs diferentes não conseguem uma emissão eficiente (119). Sendo assim, é possível provar espacialmente por PL as regiões de junção de TMDs,

diferenciando-as das regiões onde há um único material. Outras técnicas que são usadas são espectroscopia Raman e espectros de absorção (95).

Figura 2.19 — (a) Esquema da formação de éxciton intercamada entre dois TMDs. Círculo em laranja representa elétron (e^-) e círculo verde representa buraco (h^+); (b) Esquema da formação de um tríon em heteroestrutura de TMDs.



Fonte: Adaptado de (119,121).

Apesar dessa separação em semicondutores diferentes, a espessura das camadas dos TMDs ainda permite que as interações Coulombianas entre esse elétrons e buracos, que estão espacialmente separados, seja forte. Este fato leva ao surgimento de estados ligados entre eles, ou seja, de éxcitons Os quais apresentam valores de energia de ligação maiores. Esses novos estados criados nessas HS são chamados de éxcitons intercamadas (em inglês *interlayer excitons*) (122). Esse efeito só é possível de ser observado em heteroestruturas verticais (108), porém existem estudos que sugerem que mudanças nas medidas de PL em HS laterais podem indicar transferência de cargas entre os TMDs (108,123). A formação desse tipo de éxciton está representada no esquema da Figura 2.19(a), que mostra um possível alinhamento da estrutura de banda dos materiais onde, após a excitação ocorrer em cada material, os elétrons (e^-) e buracos (h^+) migram para materiais diferentes e formam o estado ligado. Com esse tipo de éxciton, novas propriedades podem ser estudadas, uma vez que antes esses estados eram inacessíveis pelos éxcitons das transições diretas, que podem servir de base para novos desenvolvimentos em circuitos e em óptica quântica (104,122,124). Um outro estado ligado que surge nas heteroestruturas devido a essa separação de cargas entre os TMDs são os tríons

(121,125). Diferente dos excitons intercamadas, esses trions formados devido a atração de elétrons e buracos no mesmo nanomaterial. A Figura 2.19(b) apresenta um esquema da formação de um trion negativo, que ocorre em uma HS vertical de $\text{MoSe}_2/\text{WS}_2$.

3 ESPALHAMENTO RAMAN

Ao se incidir radiação eletromagnética sobre um meio, uma grande parte dela é tanto transmitida quanto absorvida, e uma pequena fração é espalhada em todas as direções. Esse espalhamento pode ser elástico (espalhamento Rayleigh), quando a radiação espalhada apresenta a mesma energia (logo a mesma frequência) da incidente, ou pode ser inelástico, quando a radiação espalhada apresenta frequência diferente. As causas desse tipo de espalhamento podem ser associadas à vibração atômica do meio, às flutuações na densidade de carga (em semicondutores), entre outros. O efeito Raman é o nome do espalhamento inelástico da radiação eletromagnética devido às vibrações moleculares. O espectro Raman de um material mostra em geral um gráfico da intensidade da luz espalhada (normalmente em unidades arbitrárias) em função da diferença entre a frequência da radiação incidente pela espalhada. Essa diferença é chamada deslocamento Raman, que pode ser dado em número de onda (mostrado comumente em cm^{-1}), energia (em geral em eV), entre outros. Quando a interação com o material leva à criação de um fônon temos o chamado processo Stokes do espalhamento Raman, enquanto o relacionado com a aniquilação de um fônon é denominado anti-Stokes.

A espectroscopia Raman é uma técnica experimental empregada no estudo de propriedades elementares em sólidos, como estudo dos fônons, possibilidade de se obter informações sobre a estrutura eletrônica dos materiais etc. A espectroscopia Raman se tornou a principal técnica de caracterização de diversos materiais estruturados através de camadas atômicas como TMDs, grafeno, hBN entre outros.

3.1 TEORIA CLÁSSICA DO ESPALHAMENTO RAMAN

A teoria clássica é o tratamento macroscópico para o espalhamento inelástico da radiação. Quando um campo eletromagnético incide no material, momentos de dipolo elétrico são induzidos levando a uma polarização, $\mathbf{P}(\mathbf{r},t)$, macroscópica. As vibrações normais do meio podem induzir oscilações nessa polarização, fazendo com que ela possua frequência diferente daquela da luz incidente, levando ao espalhamento inelástico da luz.

Os átomos da rede cristalina se deslocam em torno de suas posições de equilíbrio devido à agitação térmica. Esses deslocamentos (vibrações), são quantizados através de fônons e descritos pelos modos normais de vibração do meio, $Q_{\mathbf{k}}(\mathbf{r},t)$, coordenadas

generalizadas do sistema. A polarização, $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$, induzida no material quando um campo eletromagnético, $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$, incide sobre ele em primeira ordem é dada por:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}(\mathbf{r}, t), \quad (3.1)$$

no qual χ é a susceptibilidade elétrica do meio (um tensor de ordem dois), ε_0 é a constante de permissividade do vácuo. As pequenas vibrações em torno da posição de equilíbrio podem levar a mudanças na susceptibilidade, assim em geral ela depende de Q_k (considerando apenas essa dependência, aproximação quase estática). Pode-se então expandir χ em série de Taylor em torno da posição de equilíbrio:

$$\chi_{ij} = \chi_{ij}^0 + \sum_k \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \dots, \quad (3.2)$$

em que χ^0 denota a susceptibilidade elétrica do meio quando não há flutuações. O campo eletromagnético e as coordenadas generalizadas são escritos na forma de ondas planas:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - \omega_i t), \quad Q_k(\mathbf{r}, t) = Q_{0k} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_q t), \quad (3.3)$$

onde \mathbf{q} e \mathbf{K} são, em ordem, os vetores de onda do k -ésimo modo vibracional e da radiação incidente, ω_q e ω_i correspondem às respectivas frequências, e Q_{0k} e E_0 às amplitudes. Com isso é possível reescrever a equação (3.1) para componente i da polarização ($P_i = \varepsilon_0 \chi_{ij} E_j$, usando notação de Einstein) usando a expansão (3.2) e as equações em (3.3):

$$P_i = \varepsilon_0 \chi_{ij}^0 E_j \cos(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) + \varepsilon_0 E_j \sum_k \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_{0k} \cos(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_q t). \quad (3.4)$$

O primeiro termo do lado direito da equação (3.4) corresponde à polarização vibrando em fase com o campo incidente, e está relacionado com o espalhamento Rayleigh. Já o segundo termo pode ser reescrito usando relações trigonométricas como:

$$\frac{1}{2} \varepsilon_0 E_j \sum_k \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 \{ \cos[(\mathbf{K} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i + \omega_q)t] + \cos[(\mathbf{K} - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r} - (\omega_i - \omega_q)t] \}. \quad (3.5)$$

Há dois termos diferentes da radiação incidente, uma com frequência $\omega_S \equiv \omega_i - \omega_q$ e vetor de onda $\mathbf{k}_S \equiv \mathbf{K} - \mathbf{q}$ correspondendo ao processo Stokes, e outra com frequência $\omega_{AS} \equiv \omega_i + \omega_q$ e vetor de onda $\mathbf{k}_{AS} \equiv \mathbf{K} + \mathbf{q}$ que correspondem ao processo anti-Stokes.

Pela equação (3.4) é possível perceber que o espalhamento Raman só acontece se, para um dado modo vibracional k :

$$\left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k}\right)_0 \neq 0. \quad (3.6)$$

Ou seja, precisa existir flutuação na susceptibilidade elétrica (e conseqüentemente da polarizabilidade) com deslocamento em torno da posição de equilíbrio. Esse termo é conhecido como tensor Raman com componentes dadas por:

$$R_{ij}^k = \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k}\right)_0. \quad (3.7)$$

Esse tensor é muito útil no espalhamento Raman, pois quando as polarizações da luz incidente e espalhada são levadas em consideração, com suas direções de propagação dadas pelos vetores arbitrários \hat{e}_i (polarização da luz incidente) e \hat{e}_e (polarização da luz espalhada), a intensidade do pico de um modo vibracional específico k é dada por:

$$I \propto |\hat{e}_e \cdot R \cdot \hat{e}_i|. \quad (3.8)$$

Pela equação (3.8) é possível perceber que, para certas direções de polarização, a intensidade da luz espalhada pode assumir valor nulo, ou seja, o determinado modo k não terá intensidade. Essa é a de regra de seleção Raman.

Quando apenas um fônon é envolvido no processo de espalhamento, ele é chamado de espalhamento Raman de primeira ordem. Quando são dois fônons, o processo é chamado de espalhamento de segunda ordem (esse é bem menos intenso que o espalhamento de primeira ordem, em geral). As conservações da energia e do momento linear geram restrições para os fônons que participam do espalhamento. No caso do espalhamento Raman de primeira ordem, tem-se que os fônons envolvidos possuem módulo do seu vetor de onda \mathbf{q} aproximadamente nulo, logo esses modos estão próximos do centro da ZB, nas proximidades do ponto Γ . Isso ocorre porque, pela conservação de energia e momento:

$$\hbar\omega_e = \hbar\omega_i \pm \hbar\omega_q \quad \text{e} \quad (3.9)$$

$$\mathbf{k}_e = \mathbf{K} \pm \mathbf{q}, \quad (3.10)$$

onde ω_e e \mathbf{k}_e são a frequência e o vetor de onda da radiação espalhada. O sinal de menos corresponde ao processo anti-Stokes e o sinal de mais ao processo Stokes. Na Figura 3.1 é mostrado um esquema para os dois casos. Para o processo Stokes o módulo do vetor de onda \mathbf{q} é escrito como:

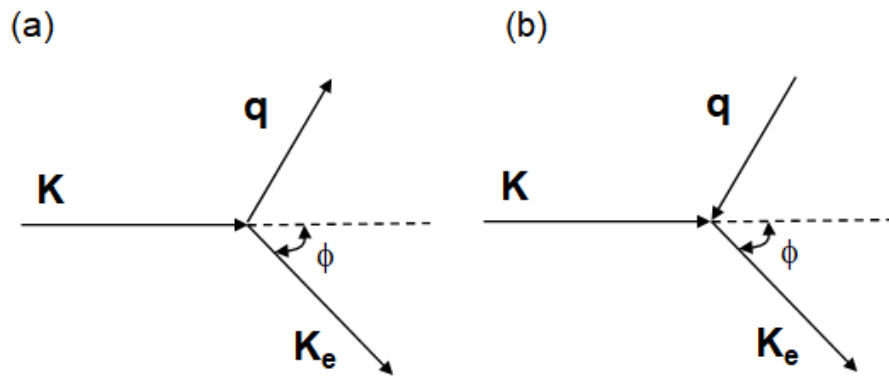
$$q^2 = K^2 + k_e^2 - 2Kk_e \cos\Phi. \quad (3.11)$$

Como a energia da luz incidente é muito maior do que a energia do fônon envolvido, assume-se que $\mathbf{k}_e \approx \mathbf{K}$ (pela equação (3.10)). Isso implica que o maior valor que o módulo de

\mathbf{q} pode ter é $2K$. Na região da luz visível (comumente utilizada na espectroscopia Raman), \mathbf{K} possui módulo de aproximadamente 10^5 cm^{-1} , logo o valor máximo de \mathbf{q} está nessa ordem de grandeza.

A primeira zona de Brillouin possui dimensão da ordem de π/a , onde a é o parâmetro de rede do material, que está na faixa de alguns angströms. Com isso apresenta dimensões em torno de 10^8 cm^{-1} . Ou seja, o valor máximo do vetor de onda do fônon que participa do processo de espalhamento é três ordens de grandeza menor que as dimensões máximas da primeira zona de Brillouin.

Figura 3.1 — Conservação do momento para o espalhamento Raman: (a) anti-Stokes e (b) Stokes.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Para processos de espalhamento de segunda ordem, fônons distantes do centro da ZB (inclusive nas fronteiras) são permitidos. Nesse caso existem distintas possibilidades envolvendo os dois fônons: ambos podem ser criados, ambos podem ser destruídos ou um pode ser criado e outro destruído. No primeiro caso (espalhamento Stokes) a conservação de momento linear é a seguinte:

$$\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{K} + \mathbf{k}_e, \quad (3.12)$$

onde \mathbf{q}_1 e \mathbf{q}_2 são os vetores de onda dos fônons envolvidos no espalhamento. Pelos mesmos argumentos apresentados anteriormente tem-se que:

$$\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 \approx 0. \quad (3.13)$$

Assim, no espalhamento de segunda ordem não há restrições na magnitude no vetor de onda de cada fônon (como no caso anterior), existindo apenas a restrição de que a soma seja nula. Porém a intensidade desse pico de segunda ordem irá depender da densidade de estados de fônons disponíveis que satisfazem a equação (3.13), além de condições de ressonância.

3.2 TEORIA QUÂNTICA DO ESPALHAMENTO RAMAN

Um modelamento quântico fornece uma descrição precisa das probabilidades de espalhamento. Nesse caso usa-se a interação entre a radiação incidente e o meio será descrita por meio de Hamiltonianos. O Hamiltoniano do sistema (H) pode ser escrito como:

$$H = H_r + H_M + H_{r-M}, \quad (3.14)$$

onde H_r é o Hamiltoniano da radiação incidente, H_M é o Hamiltoniano do meio e H_{r-M} o Hamiltoniano da interação da radiação com o material. Podemos escrever H_M como:

$$H_M = H_{ele} + H_f + H_{e-f}, \quad (3.15)$$

em que H_{ele} , H_f e H_{e-f} são os Hamiltonianos relacionados aos elétrons, fônons e à interação entre eles, respectivamente. Com isso, a equação (3.14) pode ser reescrita como:

$$H = H_0 + H_1, \quad (3.16)$$

na qual $H_0 \equiv H_r + H_{ele} + H_f$ e $H_1 \equiv H_{r-M} + H_{e-f}$. Em geral $H_1 \ll H_0$, o que torna possível usar a teoria da perturbação dependente do tempo, onde o termo H_1 é tratado como perturbação no sistema.

O processo de espalhamento se dá em três etapas: primeiro um fóton incide no material que está num estado inicial, $|i\rangle$, excitando um elétron para um estado intermediário, $|a\rangle$, criando um par elétron-buraco. Depois o elétron é espalhado pela criação ou aniquilação de um fônon levando o sistema para outro estado intermediário, $|b\rangle$. Por último o par elétron-buraco se recombina, no estado final $|f\rangle$, emitindo um fóton com energia maior ou menor do que o incidente. Os estados $|i\rangle$, $|a\rangle$, $|b\rangle$ e $|f\rangle$ (auto estados de H_0) podem ser escritos da forma:

$$|i\rangle = |n_i, 0, n, \Psi_0\rangle, \quad (3.17)$$

$$|a\rangle = |n_{i-1}, 0, n, \Psi_a\rangle, \quad (3.18)$$

$$|b\rangle = |n_{i-1}, 0, n \pm 1, \Psi_b\rangle, \quad (3.19)$$

$$|f\rangle = |n_{i-1}, 1, n \pm 1, \Psi_0\rangle, \quad (3.20)$$

onde cada índice fornece informação sobre número inicial de fótons incidentes, número de fótons espalhados, número de fônons e estado eletrônico do material, respectivamente. É considerado que o número inicial de fótons espalhados é nulo. O sinal positivo nas equações (3.18) - (3.20) refere-se ao processo Stokes e o sinal negativo ao processo anti-Stokes. Assim é possível aplicar a teoria de perturbação até terceira ordem (uma vez que, além da interação

elétron-radiação (absorção e emissão), a interação elétron-fônon também é considerada), a intensidade Raman em função da intensidade da luz incidente é:

$$I(E_i) \propto \sum_{a,b} \left| \frac{\langle f | H_{r-M} | b \rangle \langle b | H_{e-f} | a \rangle \langle a | H_{r-M} | i \rangle}{(\epsilon_i - \epsilon_a - i\Gamma)(\epsilon_i - \epsilon_b - i\Gamma)} \right|^2, \quad (3.21)$$

em que o somatório ocorre sobre todos os estados excitados $|a\rangle$ e $|b\rangle$, ϵ_j indicam as energias dos estados ($j = i, a, b$) e Γ é fator de amortecimento, que está relacionado com tempo de vida dos estados intermediários.

3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN EM TMDs

3.3.1 Simetrias e espectro Raman em TMDs

As vibrações na rede do cristal podem ser classificadas utilizando as representações irreduzíveis do grupo de ponto ao qual o material pertence. Nos TMDs estruturados em camadas a simetria apresenta mudanças de acordo com o tipo de empilhamento, com tipo de estrutura e com o número das camadas, como já foi comentado no capítulo dois. Assim sua representação de grupo de ponto é alterada e, conseqüentemente, o espectro Raman, uma vez que os modos vibracionais mudam (61).

Nas versões *bulk* dos TMDs os que apresentam simetria 2H, há um total de 18 modos vibracionais que podem ser decompostos com as representações irreduzíveis no ponto Γ como (42):

$$\Gamma_{2H} = A_{1g} + 2A_{2u} + 2B_{2g} + B_{1u} + E_{1g} + 2E_{1u} + 2E_{2g} + 2vE_{2u}. \quad (3.22)$$

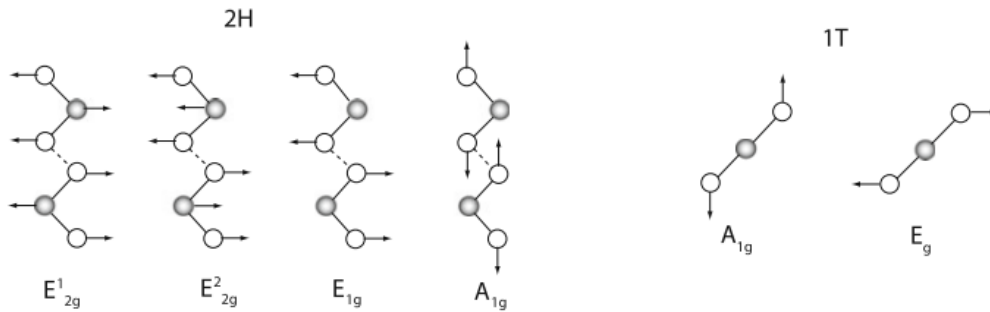
Dos modos apresentados na equação (3.22) apenas três são ativos em Raman: A_{1g} , E_{1g} e E_{2g} (42,124). Esses modos vibracionais estão representados na Figura 3.2. As frequências Raman desses modos são mostradas na tabela 3.1 para MoS_2 e MoSe_2 .

Já os TMDs que possuem simetria 1T apresentam 9 modos vibracionais. No ponto Γ , essas vibrações são escritas como (42):

$$\Gamma_{1T} = A_{1g} + 2A_{2u} + E_g + 2E_u, \quad (3.23)$$

onde os modos Raman ativos são A_{1g} e E_g . Apesar do politipo 1T ser uma estrutura comumente encontrada nos TMDs, os materiais estudados possuem como forma mais estável a simetria 2H, com isso essa simetria não é de importância neste trabalho.

Figura 3.2 — Representação dos modos vibracionais Raman ativos para TMDs *bulk* com simetrias 2H e 1T.



Fonte: Adaptado de (40).

Tabela 3.2 — Frequências dos modos Raman ativo 2H- MoS₂ e 2H- MoSe₂.

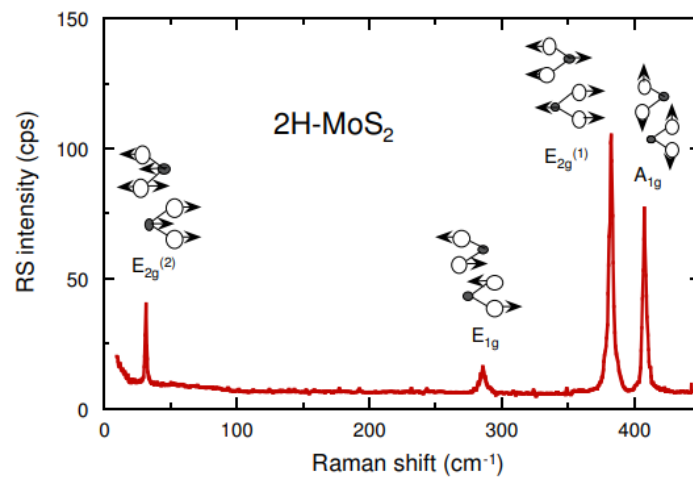
Modo Vibracional	MoS ₂ (cm ⁻¹)	MoSe ₂ (cm ⁻¹)
A _{1g}	~409	~243
E _{2g} ²	~383	~283
E _{1g}	~287	~169
E _{2g} ¹	~34	~27

Fonte: Adaptado de (40)

Assim, um espectro padrão de *bulk* 2H-TMDs apresenta quatro picos de primeira ordem (logo, vibrações próximas ao centro da primeira zona de Brillouin) e pode ser visto na Figura 3.3, que mostra também qual o modo de vibração associado para uma amostra de MoS₂. Porém devido à regra de seleção Raman (que foi discutida na seção 3.1), dependendo da polarização da onda incidente e espalhada o modo A_{1g} tem sua intensidade zerada. Isso ocorre no arranjo experimental usual para medidas Raman, que é a configuração de retroespalhamento, ou seja, as radiações incidente e emitida estão na mesma direção e sentidos opostos (*backscattering configuration*, em inglês). Os versores \hat{e}_i e \hat{e}_s da polarização das ondas incidente e espalhadas, respectivamente, contidos no plano x , podem ser escritos como $\hat{e}_i = (\cos \theta, \sin \theta, 0)$ e $\hat{e}_s = (1, 0, 0)$, onde θ é o ângulo entre eles. Pela regra de seleção, tem-se que o modo A_{1g} tem sua intensidade em função do $\cos^2 \theta$, podendo ter sinal nulo, enquanto o modo E_{2g} não sofre influência dessa variação de polarização. Já o modo E_{1g} tem sua intensidade sempre nula nessa configuração, ou seja, não é ativo em modo de retroespalhamento. (42,126). Mesmo assim,

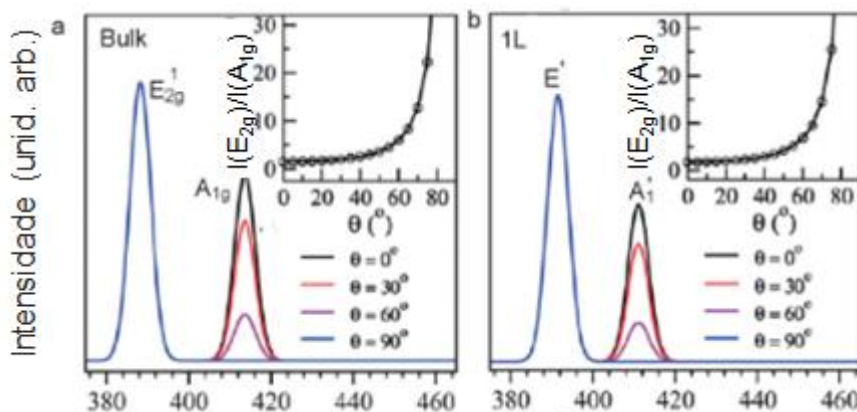
vários trabalhos reportam a presença desse pico nesta configuração para MoS₂, MoSe₂, TaSe₂ etc. Essa quebra da regra de seleção ocorre por interações com o substrato ou condições de ressonância (127,128). Isso pode ser observado na Figura 3.4 (a), onde são mostrados espectros Raman que exemplificam essa diferença das intensidades dos picos com a mudança do ângulo e nos *insets* das figuras é possível ver um gráfico da evolução do valor da intensidade relativa dos picos $I(E_{2g})/I(A_{1g})$ conforme a variação da polarização.

Figura 3.3 — Espectro Raman de amostra de MoS₂ tridimensional com a representação do modo vibracional de cada pico de primeira ordem.



Fonte: Adaptado de (129).

Figura 3.4 — Espectro Raman calculado de MoS₂ (a) *bulk* e (b) monocamada para diferentes direções entre os vetores de onda incidente e espalhada. No *inset* são mostrados gráficos da mudança do valor da intensidade relativa $I(E_{2g})/I(A_{1g})$ conforme a variação da polarização.



Fonte: Adaptado de (130).

Já os TMDs com poucas camadas, por apresentarem simetrias diferentes do *bulk*, possuem picos Raman com outra nomenclatura. Em particular, para monocamadas (1L) as vibrações no ponto Γ são decompostas por usando as representações do grupo de ponto D_{3h} como (130):

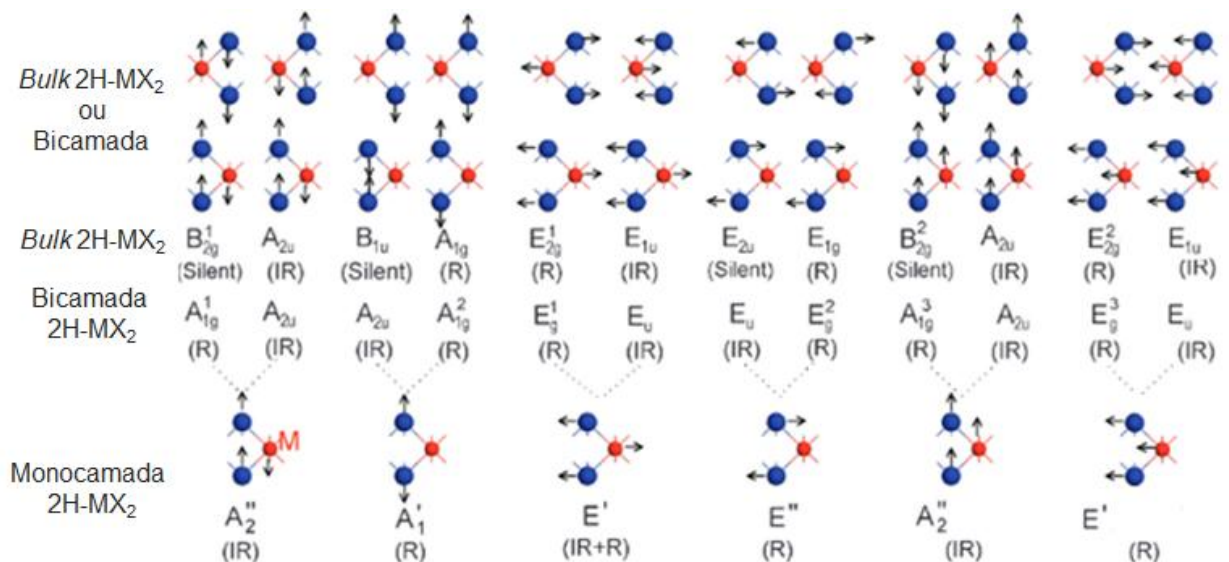
$$\Gamma_{1L} = 2A_2'' + A_1' + 2E' + E'' , \quad (3.24)$$

sendo que somente os modos A_1' , E'' e E' são ativos em Raman. A Figura 3.5 mostra representações dos modos ativos em Raman e infravermelho para *bulk* e para poucas camadas. Para bicamadas (2L) tem-se a seguinte representação grupo de ponto D_{3d} (130):

$$\Gamma_{2L} = 3A_{1g} + 2A_{2u} + 3E_g + 3E_u. \quad (3.25)$$

Os modos Raman ativos são A_{1g} e E_g , mostrados também na Figura 3.5.

Figura 3.5 — Representação da célula unitária de 2H-TMDs *bulk*, bicamada (2L) e monocamada (1L) com os modos normais de vibração e suas classificações segundo grupo de ponto a qual pertence. Esferas em azul representam os átomos calcogênios e em vermelho metais de transição. Os modos Raman ativos (R) estão indicados, assim como modos ativos no infravermelho (IR) e modos sem sinal (*silent*).



Fonte: Adaptado de (42).

Apesar de receberem nomes diferentes os modos Raman ativos tanto na versão *bulk* quanto nas versões com poucas camadas (par e ímpar), são basicamente devidos às mesmas vibrações. Por exemplo, os modos A_{1g} e A_1' representam vibrações fora dos planos atômicos

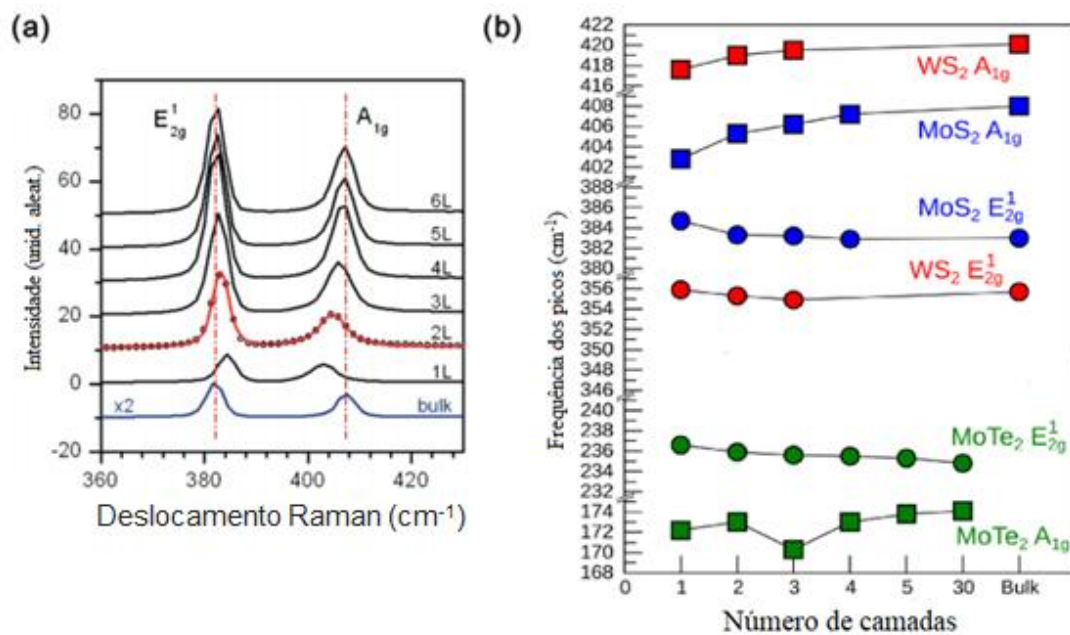
enquanto os modos E_{2g} , E_g e E' são vibrações no plano dos átomos que constituem o material, como pode ser visto na Figura 3.5, que mostra os modos ativos em Raman, infravermelho (IR, sigla em inglês para *infrared*) e modos sem sinal (*silent*, na figura) para 2H-TMDs tridimensionais e bidimensionais, em especial bicamada e monocamada. Como as regras de seleção Raman para dicalcogenetos de metais de transição com poucas camadas são parecidas com a versão *bulk*, os espectros Raman destas amostras apresentam a mesma propriedade de dependência da polarização do laser, mostrada na Figura 3.4 (b) (42,58).

3.3.2 Impacto do número de camadas sobre o espectro Raman de TMDs

Com isso, o espectro padrão de 2H-TMDs de poucas camadas, fora da ressonância, é bastante parecido com o *bulk* desses materiais. A diferença está na posição dos picos de primeira ordem E_{2g} e A_{1g} no *bulk*, que são chamados de A_1' e E' quando o número de camadas for ímpar e A_{1g} e E_g quando o número de camadas for par. Esses picos sofrem alterações nas suas posições com a variação na quantidade de camadas. Isso acontece porque, com o aumento do número de camadas, as interações de van de Waals entre os planos de calcogênios suprime as vibrações atômicas. Assim, é esperado que ambos os picos sofram um deslocamento para para menores energias de fonons, porém não é o que acontece. Enquanto o pico A_{1g} (A_1') segue esse comportamento, o pico E_{2g} (E'/E_g) tem sua posição deslocada para o lado contrário (maiores energias) (42,124,131). Dado esse efeito não usual dos picos no espectro Raman, é possível usar esta técnica para determinar o número de camadas do material. Porém, materiais na escala nanométrica sofrem influência do meio, variando desde a interação com substrato e umidade do local até a potência do laser no momento da medida, entre outros. Isso pode tranquilamente mudar as posições dos picos Raman. Logo, o espectro Raman fornece uma estimativa razoável da mudança da quantidade de camadas, porém outras técnicas precisam ser usadas para uma melhor determinação dessa característica (132). Esse comportamento anômalo do pico E_{2g} (E'/E_g) para maiores frequências pode ser visto na Figura 3.6, que mostra em (a) os espectros Raman de amostras de MoS_2 com diferentes camadas, com a posição dos picos na versão *bulk* mostrada na linha pontilhada vertical. Em 3.6 (b), tem-se um gráfico mostrando a mudança na posição dos picos com o aumento do número de camadas para três tipos de TMDs diferentes. Pela Figura 3.6 é possível perceber que, a partir de cinco camadas, o espectro Raman dos materiais já é praticamente igual ao das amostras *bulk*. Vale lembrar que o pico de primeira ordem $E_{2g}^{(2)}$, mostrado na Figura 3.3 abaixo de 50 cm^{-1} , não existe em monocamadas por ser referente à movimentação relativa entre duas camadas dentro da célula unitária de TMDs 2H

tridimensionais. As dispersões de fônons da Figura 3.7 para monocamadas de MoSe₂ e MoS₂ evidenciam esse fato, pois não há ramos com esses valores de frequência no ponto Γ .

Figura 3.6 — (a) Espectros Raman de MoS₂ com poucas camadas (de uma a seis) e *bulk*, onde é possível ver o deslocamento dos picos Raman ($E_L = 2,41$ eV); (b) Gráfico no qual está representada a posição dos picos Raman para MoS₂, WS₂ ($E_L = 2,54$ eV); e MoTe₂ ($E_L = 2,33$ eV). Aqui foi mantida a notação dos picos Raman segundo a versão *bulk*.



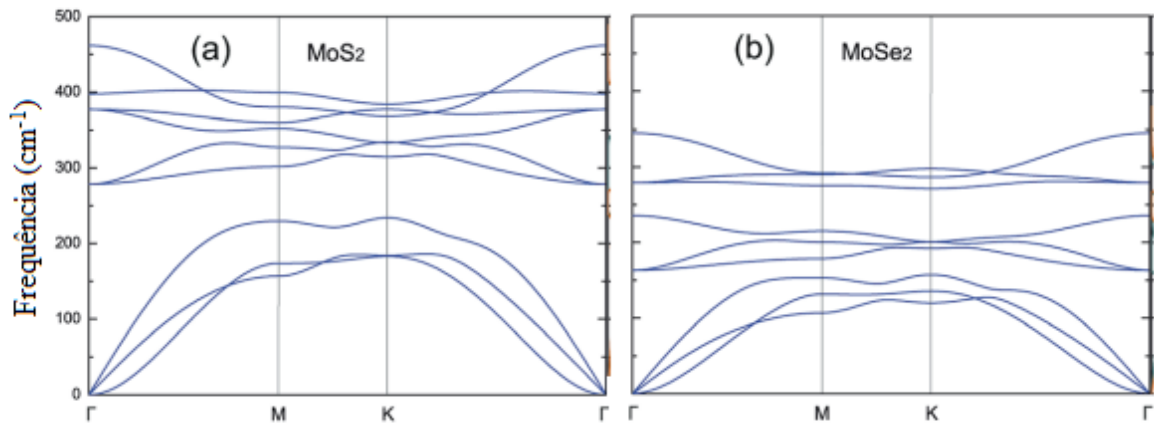
Fonte: adaptado de e (58,133).

Esse efeito, de separação dos picos A_{1g} e E_{2g}, pode ser observado em todas as linhas de laser, porém essas medidas geralmente são feitas em faixas de energia longe da ressonância desses materiais. Isso porque, devido aos fortes efeitos excitônicos presentes nos TMDs, se a energia do laser usado na aferição das medidas for a mesma que de alguma transição interna no material, as intensidades de picos Raman específicos podem ser aumentadas e diversos picos extras no espectro Raman podem ser observados, que se originam devido a interação com fônons longe do centro da ZB (59). Essa energia depende de cada material, já que a estrutura de banda é distinta. Para o MoS₂ e MoSe₂, energias de excitação de 1,96 eV (633 nm) são normalmente utilizadas para se obter esse tipo de espectro ressonante. Já para um WS₂ *bulk*, tem-se uma larga faixa de valores de energia para a obtenção de um espectro, indo desde 633 nm até 514 nm (2,41 eV).

3.3.3 Modos Raman de segunda ordem em TMDs

Modos Raman de segunda ordem também são melhor observados em TMDs com energias de excitação próximas a certas ressonâncias, estando relacionados a fônons longe do centro da zona de Brillouin (pontos K e M, por exemplo) (42). Na Figura 3.7 é mostrada a dispersão de fônons para monocamadas de (a) MoS₂ e (b) MoSe₂. Os braços com frequência nula no ponto Γ são chamados de ramos acústicos e não aparecem em espectros Raman de primeira ordem. Já os braços com frequência diferente de zero no ponto Γ são chamados de ramos ópticos, sendo eles os presentes nos espectros de primeira ordem (42,63). Na Figura 3.7 é possível observar que, próximo das fronteiras da ZB (pontos M e K) existe uma alta densidade de estados de fônons, fazendo com que o espectro Raman ressonante desses materiais apresente muitos picos que não são visíveis ou aparecem com pouca intensidade em relação aos picos de primeira ordem fora da ressonância.

Figura 3.7 — Dispersão de fônons para monocamadas de (a) MoS₂ e (b) MoSe₂.

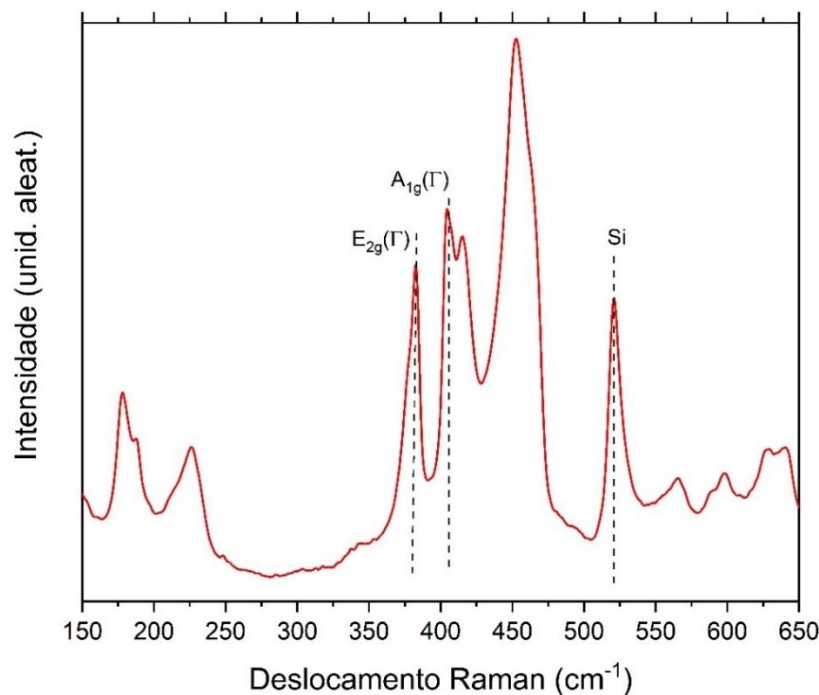


Fonte: adaptado de (63).

Na Figura 3.8 é mostrado espectro Raman ressonante típico para MoS₂ multicamadas com energia de excitação de 1,96 eV (energia próxima às energias dos éxcitons A e B deste material). Além dos picos E_{2g} e A_{1g} já comentados anteriormente (destacados na figura), existem diversos outros picos como por exemplo em 180, 420, 455 e 630 cm⁻¹, aos quais estão relacionados a outras interações com fônons que são permitidas na primeira zona de Brillouin nos pontos K ou M, por exemplo, como pode ser visto na Figura 3.7(a) (42,124). E, assim como

no acontece no caso do Raman não ressonante, há mudanças no espectro com aumento do número de camadas do material. Porém como existem muitos picos nesse espectro Raman, essa variação é muitas vezes sutil, ajudando apenas a dar um indicativo da mudança na quantidade de camadas dos TMDs, sendo necessárias outras técnicas de caracterização para determinar o número exato de camadas.

Figura 3.8 — Espectro Raman ressonante de amostra de MoS₂, obtido com laser 633nm. Os picos de primeira ordem estão destacados, assim como pico do silício (substrato onde a amostra está depositada).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

O espectro Raman de heteroestruturas de TMDs pode ser dividido segundo a categoria da HS. Se ela for do tipo lateral, cada camada terá seu respectivo espectro característico, cujas frequências dos modos normais variam de acordo com cada material (58). Isso é útil para delimitar os locais onde ocorre a junção entre os TMDs, uma vez que não há sobreposição de picos Raman. Já se a HS for do tipo vertical, o espectro Raman apresenta, em geral, a presença dos picos relacionados com os modos normais de vibração de cada semiconductor que a compõe (125,134). Existem também picos adicionais que podem aparecer nas regiões de baixíssimas frequências, aproximadamente na zona de 40 cm⁻¹, que tem relação com modos de respiração e estiramento entre as camadas (58,128).

4 SÍNTESE DE TMDs E HETEROESTRUTURAS

As propriedades dos TMDs estão intimamente relacionadas com a estrutura do material do qual são feitos, seja com a mudança na espessura, morfologia, presença de defeitos, tamanho do cristal, entre outros (60). A variação dessas características, como no número de camadas e a presença de dopantes, por exemplo, muda substancialmente as suas propriedades eletrônicas, o que pode levar a alterações na eficiência em dispositivos optoeletrônicos. A produção de TMDs em larga escala, com altíssima qualidade e livre de defeitos aumenta a mobilidade de portadores de carga é de grande importância para aplicações em diversos dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. Essas propriedades uniformes em toda a extensão do cristal são necessárias para repetições de performance (93), por exemplo. Assim, os métodos de produção desses semicondutores se tornam um ponto chave nos trabalhos envolvendo TMDs que requerem características específicas para as mais diversas aplicações tecnológicas (135).

As principais técnicas de síntese utilizadas no preparo dos dicalcogenetos de metais de transição são a exfoliação mecânica e a deposição química na fase vapor (CVD, sigla em inglês para *chemical vapor deposition*) (93,136,137). Já para a obtenção de heteroestruturas, tem-se os métodos de transferência mecânica e CVD (97,105). Mas existem outras técnicas que podem ser utilizadas para fabricação desses materiais, em especial para HS (135). Neste trabalho a técnica utilizada na obtenção dos nanomateriais foi o método CVD, o qual será detalhado mais à frente.

A exfoliação mecânica é uma técnica de obtenção de diversos materiais bidimensionais, amplamente utilizada (60). Possibilita a obtenção de materiais altamente cristalinos e com pouquíssimos defeitos, porém não é um meio que permite a produção desses nanomateriais em larga escala. Além disso, há a dificuldade de se controlar o tamanho e espessura dos cristais obtidos (93). Ela consiste em retirar manualmente as camadas do análogo tridimensional do TMD, por exemplo, com a ajuda de uma fita adesiva adequada. Após essa etapa de exfoliação o material obtido na fita é transferido para algum substrato com a utilização de outros utensílios e depois a fita é removida, sobrando no substrato amostras mono e com poucas camadas (138). E a técnica de transferência mecânica para produção das heteroestruturas consiste na fabricação manual desses nanomateriais, que podem ser obtidos separadamente pelo método CVD ou exfoliação, por exemplo (93,136). Assim eles são transferidos para um outro local formando a HS desejada. Essa transferência entre substratos pode envolver o uso de outros materiais para suporte dos filmes de nanomateriais, como PMMA (139), que gera uma fonte de contaminação a depender do processo utilizado. Este e outros problemas semelhantes ao caso da exfoliação

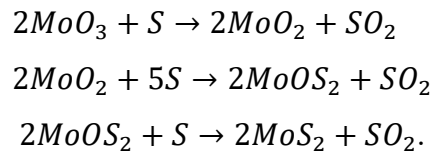
mecânica podem ser suprimidos realizando-se crescimentos sequenciais de TMDs com uma ou mais etapas pelo método CVD, gerando HS (93) .

4.1 MÉTODO CVD

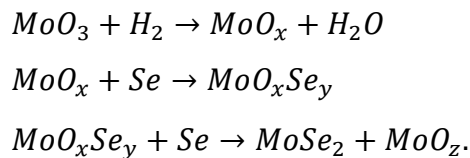
O método de crescimento tanto dos TMDs quanto das heteroestruturas utilizados neste trabalho é o CVD. Esse método de crescimento sofreu uma grande expansão no uso e no desenvolvimento de materiais 2D nas duas últimas décadas devido principalmente ao surgimento do grafeno (136) e, logo depois, pelo crescimento de outras substâncias como os TMDs (140). Essa é uma técnica razoavelmente barata que permite crescimento de diversos materiais bidimensionais com as mais diferentes características físicas (desde isolantes a semimetais), inclusive possibilitando a produção em escala industrial (93,135). Também permite a síntese de materiais em larga variabilidade de tamanho, grande quantidade de material sintetizado e de alta qualidade como no caso de grafeno (141), nanotubos de carbono (142), os próprios TMDs (143) e diversos tipos de heteroestruturas (135), por exemplo. Esses fatores possibilitam aplicações em uma série de setores da tecnologia como em sensores e em diversos tipos de dispositivos, uma vez que o método CVD permite controle de vários parâmetros de síntese tal como temperatura, pressão, fluxo de gases e concentração dos precursores utilizados no experimento (135), influenciando as propriedades físico-químicas dos materiais crescidos.

Essa técnica consiste, basicamente, na quebra de moléculas precursoras na fase vapor em um ambiente com atmosfera controlada, formada por argônio ou outro gás inerte, e em alta temperatura (em geral maiores 550°C). Esse ambiente é produzido dentro de um tubo de quartzo, onde é possível aquecer determinadas regiões com auxílio de fornos. As moléculas interagem nesse meio e a deposição dos nanomateriais (e de outros produtos intermediários estáveis) ocorre em algum substrato predeterminado. A reação química entre moléculas também pode acontecer sob esse substrato, além do ambiente gasoso do reator (93). O método CVD permite que o material precursor utilizado nas mais diversas sínteses possa ser tanto líquido (como na obtenção de nanotubos de carbono (142)), gasoso (em crescimentos de grafeno (144), por exemplo) ou sólido (caso do nitreto de boro hexagonal (145)). Na síntese dos dicalcogenetos de metais de transição deste trabalho (MoS_2 e MoSe_2), a montagem experimental mais comum é com uso de reagentes sólidos, que nesse caso são enxofre, selênio e trióxido de molibdênio em pó (93,146). Em geral o processo de crescimento se dá com a evaporação desses reagentes, através do aumento da temperatura. Com isso, ocorre redução do óxido do metal de transição usado (como o MoO_3 ou WO_3) em subprodutos, os quais reagem com o vapor de enxofre ou de

selênio (que atuam como redutores) para formar os TMDs propriamente ditos em um substrato, normalmente silício coberto com óxido de silício, Si/SiO₂. Esses subprodutos intermediários (que no caso são nanopartículas) formados na redução do óxido pelo vapor do calcogênio tem fórmula geral MO_aX_b, onde X pode ser enxofre ou selênio. Eles formam os sítios de nucleação onde começa o crescimento dos TMDs (146,147). Outros gases também podem ser inseridos na atmosfera de síntese para auxiliar na redução do óxido, como é o caso do MoSe₂, cuja a atmosfera de síntese é formada pelos gases argônio e hidrogênio (146), onde este último atua como agente redutor. As reações de sulfurização e selenização do trióxido de molibdênio são descritas como um processo que se dá em três etapas. Para produção de MoS₂ é proposto:



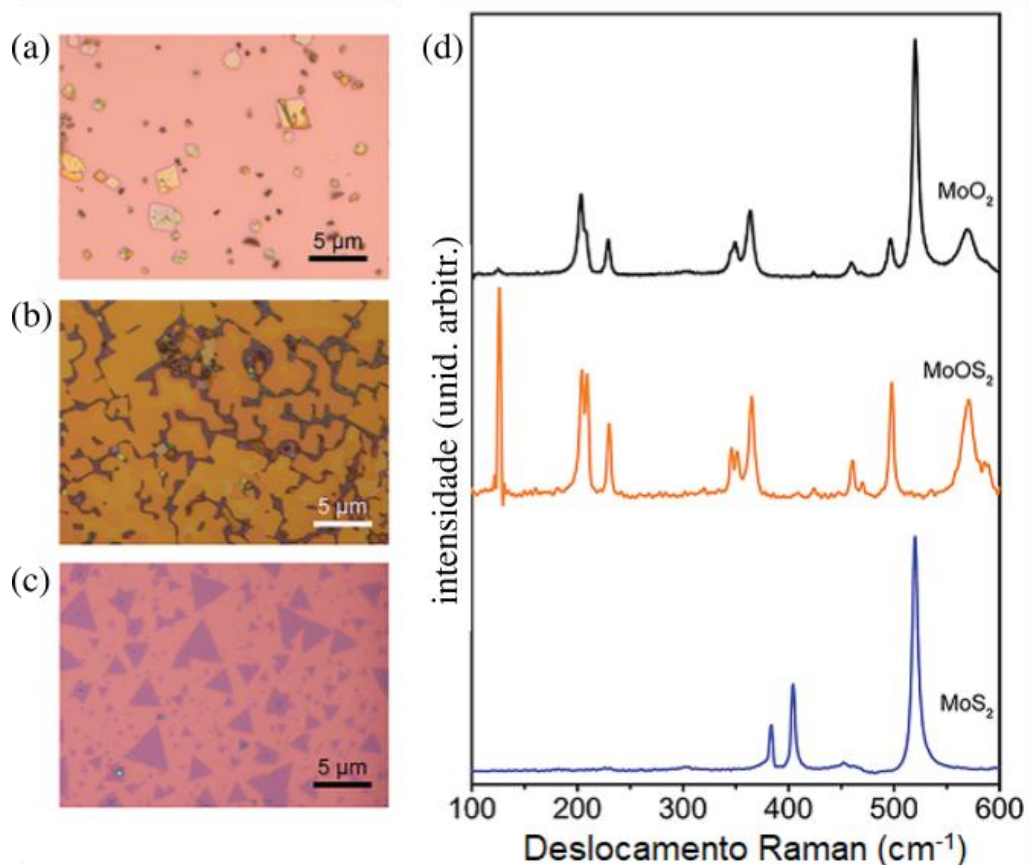
Porém essa reação é para o caso de uma sulfurização completa do MoO₃. Existe a possibilidade de formação de outros tipos de óxidos de molibdênio, MoO_{3-x}, e outros óxidos sulfonados de molibdênio, MoO_{3-x}S_y onde $0 \leq x \leq 3$ e $0 \leq y \leq 2$ (148). Para o MoSe₂ (146), tem-se:



Definir os parâmetros da síntese que serão usados no método CVD é um dos pontos cruciais na produção dos nanomateriais em geral. Afinal, cada um desses parâmetros possui um papel diferente e necessário na otimização do sistema para um crescimento eficiente (149). Além disso, pequenas variações nesses parâmetros podem promover diferenças na estequiometria das reações químicas, mudando assim o resultado obtido (135). No crescimento dos TMDs e de suas heteroestruturas dois destes parâmetros são de grande importância: temperatura e concentração dos precursores na atmosfera de síntese (135,146). Eles estão, de certa forma, relacionados, já que a temperatura, além de ser o modo utilizado para vaporizar tanto enxofre e selênio como o MoO₃, é um parâmetro que pode afetar a reação química dos reagentes e a taxa de deposição dos produtos formados no substrato (fazendo com que o material crescido possa apresentar maior número de defeitos estruturais, por exemplo). Controlar o

transporte dessas espécies pelo sistema de síntese é uma maneira de ajustar o crescimento (93). Ou seja, pequenas variações na temperatura escolhida para o crescimento no sistema CVD podem alterar significativamente o resultado final. E como as espécies intermediárias (como MO_aX_b e MoO_z) geradas no processo de síntese são estáveis, mudanças na pressão parcial dos gases de calcogênios podem favorecer a formação das mesmas. Como exemplo, a síntese de MoS_2 mostrou-se muito sensível à presença de enxofre no meio (146).

Figura 4.1 — (a-c) Imagens de microscopia óptica dos materiais produzidos com a variação da quantidade molar de enxofre em relação ao molibdênio (S:Mo) na atmosfera de síntese. (a) Com S:Mo igual a 3:1, tem-se maior presença de pequenos cristais poligonais de MoO_2 ; (b) 7:1, grandes cristais alaranjados, indicando presença de cristais de óxidos de molibdênio sulfonados e (c) 200:1, cristais triangulares típicos de crescimento de MoS_2 por CVD. (d) Espectros Raman obtidos com laser de excitação de 532 nm de cada tipo de material obtido.

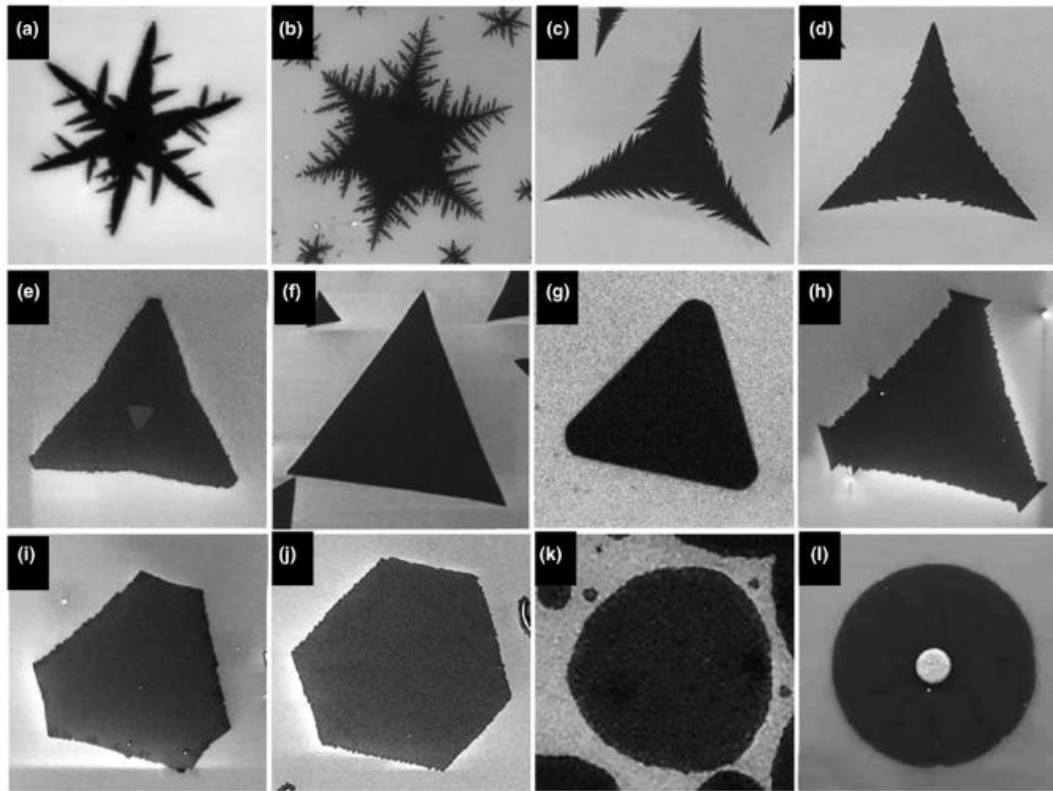


Fonte: Adaptado de (148).

As Figuras 4.1(a-c) mostram a evolução de produtos obtidos com a variação da quantidade de vapor de S no meio de crescimento. Essa variação foi feita mudando a razão

molar entre enxofre e molibdênio, S:Mo. Quando há uma grande carência do calcogênio na atmosfera, a produção de óxidos de molibdênio (pequenos cristais com formas poligonais) é prevalente, como mostrado na Figura 4.1 (a). Já com o aumento da presença enxofre, cristais maiores em tons alaranjados são dominantes no substrato de deposição, como mostrado na Figura 4.1 (b). E, finalmente, quando existe um excesso de enxofre, cristais triangulares de MoS₂ são obtidos, como mostrado na Figura 4.1(c). Na Figura 4.1(d) é possível ver os espectros Raman de cada tipo de material que foi produzido. Essas amostras foram sintetizadas em SiO₂ (148).

Figura 4.2 — Imagens de microscopia eletrônica de varredura de cristais de MoS₂ e MoSe₂ que foram obtidas em diversas sínteses através do método CVD.

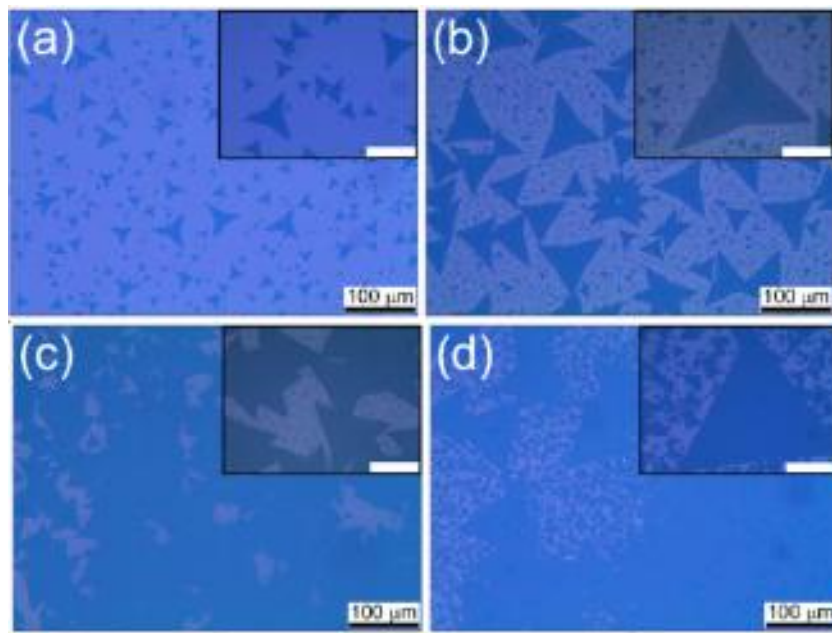


Fonte: Adaptado de (149).

Outro detalhe importante sobre variação desses parâmetros está na morfologia dos cristais de TMDs que são obtidos. Cristais bidimensionais crescidos pelo método CVD apresentam grande variação na sua forma e estão muito relacionados com as condições de síntese (150). Na Figura 4.2 é possível ver imagens de microscopia eletrônica de varredura de diferentes morfologias de MoSe₂ e MoS₂ que podem ser sintetizadas. As formas variam entre estruturas circulares, Figura 4.2(k-l), hexagonais, Figura 4.2(i-j), diversos tipos de triângulos

(truncados, com diferenças na concavidade, etc.), Figura 4.2(c-h) e fractais mais complexos, Figura 4.2(a-b), que lembram formatos de flocos de neve. Variações na quantidade dos precursores presentes na atmosfera de crescimento levam a mudanças no formato dos semicondutores crescidos. Por exemplo, na formação de diferentes cristais de MoS_2 , obtém-se hexágonos quando há menor quantidade de S e triângulos quando há excesso do calcogênio (146,149). Esse mesmo efeito na morfologia também acontece com a troca da temperatura de síntese: a forma e a concavidade de triângulos de MoS_2 sofrem alterações variando-se este parâmetro (150). O mesmo é visto em outros TMDs, como MoSe_2 (151) e WSe_2 (152). A Figura 4.3 apresenta essa mudança na morfologia de cristais triangulares de MoS_2 crescidos sob diferentes temperaturas, variando de 620 °C até 700 °C, com uma mesma proporção S:Mo. Nas imagens *inset* é possível ver a variação no formato dos triângulos obtidos (mudanças na concavidade) com maior magnificação. Vale ressaltar que, apesar de se manter constante a razão entre os reagentes usados, pode haver mudanças locais dessa razão ao longo do substrato de deposição (148), fazendo com que uma mesma síntese desses nanomateriais apresente cristais de TMDs com diferentes formatos.

Figura 4.3 — Imagens de microscopia óptica que mostram os cristais de MoS_2 crescidos com temperatura de: (a) 620°C; (b) 650°C; (c) 700 °C e (d) 720 °C. *Inset* é mostrado em maior escala os cristais crescidos (barra de escala de 30 μm).



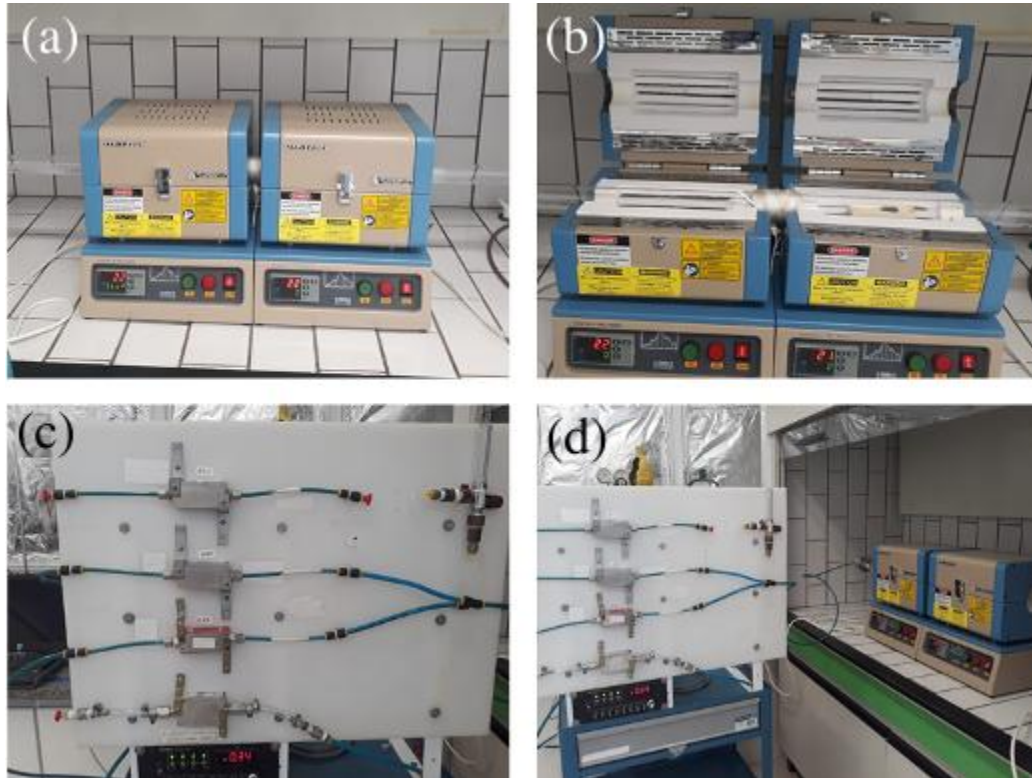
Fonte: Adaptado de (150).

4.2 MONTAGEM EXPERIMENTAL DO SISTEMA CVD

Dentre as várias estratégias de montagem experimental do sistema CVD que são descritas para sintetizar TMDs e heteroestruturas (93,135), a que é utilizada nesse trabalho consiste no uso de um tubo de quartzo com diâmetro de cerca de 4 cm, onde a atmosfera para a produção de cada tipo de nanomaterial é artificialmente criada sob pressão atmosférica. Este tubo possui determinadas regiões aquecidas devido ao uso de dois fornos independentes, que são utilizados na evaporação dos reagentes precursores necessários para a síntese. A Figura 4.4 (a,b) mostra os fornos e o tubo de quartzo que são utilizados nas sínteses feitas no Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais. Na Figura 4.4 (b) é possível observar uma manta térmica, localizada entre os fornos, usada para atenuar a perda de calor para a sala do laboratório, já que os fornos apresentam um leve distanciamento. Como esses fornos tem controles de temperatura próprios, é possível ajustá-los para se ter um maior controle da temperatura durante a síntese dos semicondutores, já que cada precursor apresenta uma temperatura própria de evaporação e cada síntese requer uma temperatura diferente.

A atmosfera no interior do tubo de quartzo cilíndrico, como já mencionado anteriormente, é formada por gás argônio, que é um gás inerte que serve como carreador das moléculas pelo sistema. Para garantir que este ambiente esteja livre de oxigênio e outros gases indesejados, uma purga de quinze a vinte minutos é feita antes do começo de cada crescimento. O fluxo de argônio é mantido desde o início da purga até o resfriamento total do sistema. O fluxo usado nas sínteses desse trabalho passou por uma otimização feita por alunos em trabalhos anteriores, e é de extrema importância, uma vez que variações nele alteram a quantidade e a características dos materiais crescidos. Quando necessário, é possível adicionar outros gases nesse meio, como nos casos das sínteses de MoSe_2 e grafeno, que são realizadas no laboratório. Esse controle é feito através do uso de fluxímetros, que fazem parte da aparelhagem eletrônica do sistema. A Figura 4.4 (c) apresenta uma fotografia dos fluxímetros disponíveis para uso nos diversos crescimentos realizados e a Figura 4.4 (d) apresenta uma fotografia mostrando todo o sistema CVD montado para realização de uma síntese de TMDs. Vale ressaltar que essa não é a única montagem experimental realizada no laboratório, para outros tipos de nanomateriais é necessário fazer adaptações no sistema.

Figura 4.4 — (a) Fornos elétricos utilizados na síntese de TMDs, heteroestruturas e outros nanomateriais; (b) Fornos elétricos abertos possibilitando a observação de outros elementos necessários na síntese como tubo de quartzo e manta térmica; (c) Fluxímetros e conexões que são utilizados na síntese e (d) Montagem do sistema CVD para síntese de TMDs.

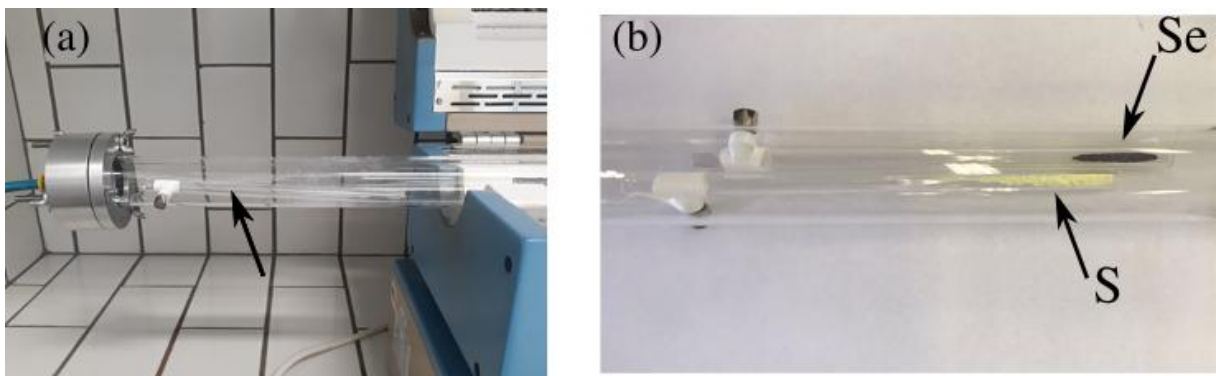


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Em cada forno é alocado um reagente diferente. O primeiro (seguindo o fluxo de gás que passa pelo sistema) será chamado de forno 1 enquanto o outro será denotado como forno 2. O forno 1 é responsável pela evaporação dos calcogênios. Após a pesagem da quantidade desejada, eles são transferidos para pequenos tubos de quartzo com diâmetro de aproximadamente 0,57 cm. Quando a temperatura desejada é atingida, este pequeno tubo é transportado para dentro ou para fora do forno um com o auxílio de ímãs. Isso permite um maior controle da deposição dos nanomateriais, já que é possível escolher o momento do começo e término da evaporação do calcogênio em alta temperatura. A Figura 4.5 mostra fotografias dos tubos de quartzo utilizados. Na Figura 4.5(a), tem-se a montagem para crescimento de um determinado tipo de TMD. Nas sínteses de heteroestruturas realizadas neste trabalho, é preciso utilizar tipos diferentes de calcogênios, sendo necessário o uso de mais de um tubo de quartzo portador do calcogênio e, com auxílio dos ímãs, mudar o reagente que estará evaporando. A Figura 4.5 (b) mostra como esses tubos menores ficam dentro do tubo maior de quartzo. Como

cada calcogênio evapora em temperaturas diferentes, os fornos são programados para terem temperaturas distintas no momento de evaporação de cada material.

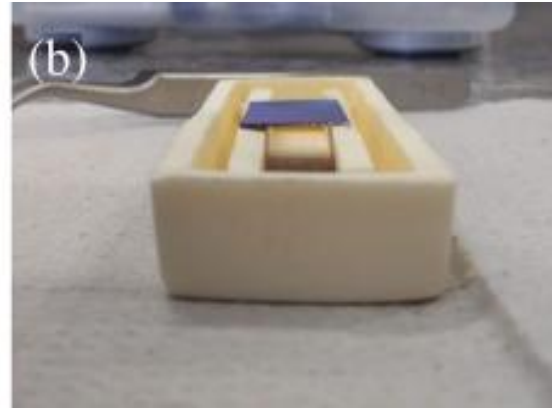
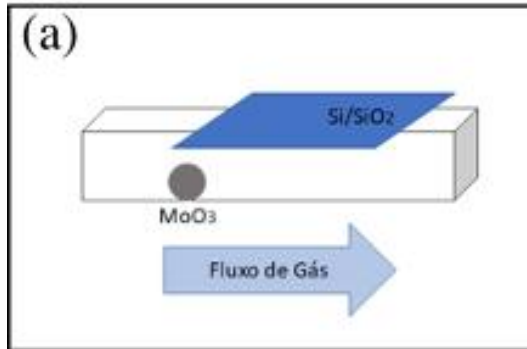
Figura 4.5 — (a) Fotografia mostrando o pequeno tubo de quartzo já dentro do sistema de síntese, destacado pela seta. É possível observar os ímãs que são usados para movimentá-lo para dentro e fora da região coberta pelo forno um. (b) Fotografia mostrando a montagem usada para crescimento de heteroestruturas utilizando dois pequenos tubos de quartzo, já dentro do tubo de quartzo grande que define o ambiente de crescimento. Os materiais dentro de cada tubo são os calcogenetos em pó usados como material precursor.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Os fornos são programados de maneira tal que o forno 1 atinja a temperatura de evaporação escolhida ao mesmo tempo que o forno 2 atinge o patamar desejado para o crescimento dos TMDs. Na região envolta pelo forno 2, encontra-se uma barca de alumina, onde ficam tanto o substrato de silício recoberto com óxido de silício (Si/SiO_2), quanto o trióxido de molibdênio necessário para a formação das nanoestruturas. Essa barca pode ser vista em detalhe na Figura 4.6 (b), que mostra detalhes de como é feito o suporte desse substrato de silício, e seu posicionamento dentro do forno 2 pode ser visto na Figura 4.4 (b). Existem diversas maneiras de se posicionar o substrato em relação ao material precursor (135). Neste trabalho, o MoO_3 em pó é colocado diretamente abaixo do começo da amostra de silício, como pode ser visto no esquema apresentado na Figura 4.6 (a). Após o tempo desejado de síntese os fornos esfriam até a temperatura ambiente de forma natural.

Figura 4.6 — (a) Esquema da barca de alumina utilizadas nas sínteses mostrando a posição do trióxido de molibdênio em relação ao substrato de silício; (b) Fotografia da barca de alumina usada, onde é possível ver detalhes de como esse arranjo é feito.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

5 RESULTADOS

5.1 SÍNTESE DE DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO

Antes de se começar o processo de crescimento de heteroestruturas, foi preciso otimizar o sistema CVD disponível no Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais para a sintetização de dissulfeto de molibdênio. O fluxo de argônio utilizado nas sínteses foi de 0,24 L/min equivalente a 240 sccm, uma unidade de fluxo comumente utilizada que vem da abreviação em inglês de *standard cubic centimeters per minute* (ou seja, cm³/min). A escolha desse fluxo, como já dito anteriormente, foi dada pela otimização do sistema em trabalhos anteriores do grupo para síntese de disseleneto de molibdênio. Resolveu-se então alterar outros parâmetros de síntese: quantidade de reagentes precursores e temperatura.

5.1.1 Otimização da quantidade de reagentes

Na Tabela 5.1 são mostrados os parâmetros usados nos crescimentos. Assim como o fluxo, as temperaturas dos fornos foram mantidas constantes: 250°C para o forno 1, para evaporação do enxofre, e 800°C para o forno 2, para evaporação do MoO₃ e síntese de MoS₂. Dessa forma, foi possível fazer uma análise sobre a quantidade ideal de reagentes para o sistema CVD. A notação usada para nomear os crescimentos é Ri, onde R refere-se a reagente e i o índice que varia de 1 a 3. O tempo de síntese foi de 15 min, ou seja, durante esse intervalo de tempo, o enxofre foi transportado para dentro do forno 1, permitindo o início do processo de síntese.

Tabela 5.1 — Crescimentos realizados na variação da quantidade de reagentes para MoS₂.

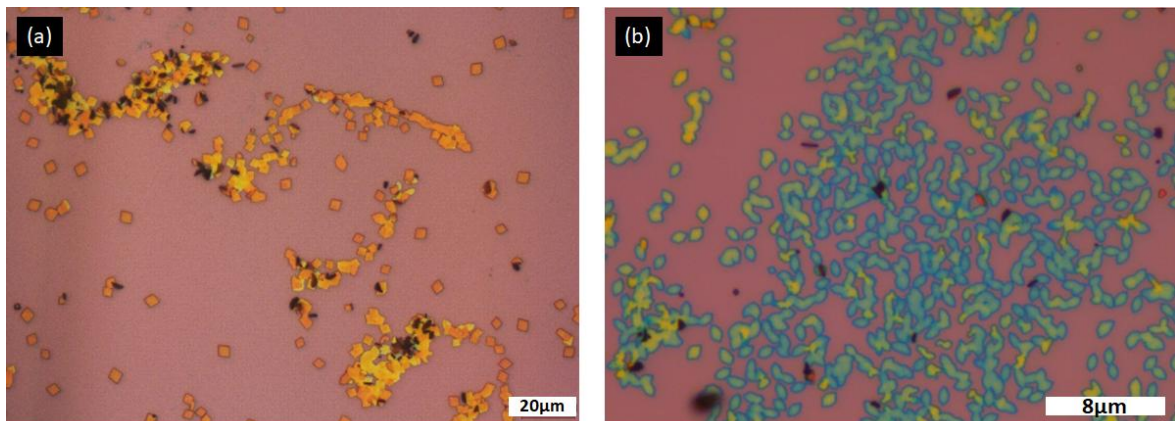
Crescimento	Massa S (mg)	Massa MoO ₃ (mg)
R1	160	04
R2	240	04
R3	400	02

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A síntese R1 não foi bem sucedida, não obtendo nenhum material de interesse do trabalho. Já nas sínteses R2 e R3, foi observada grande formação de estruturas com formato e coloração que são típicas dos materiais intermediários que são formados durante o processo de

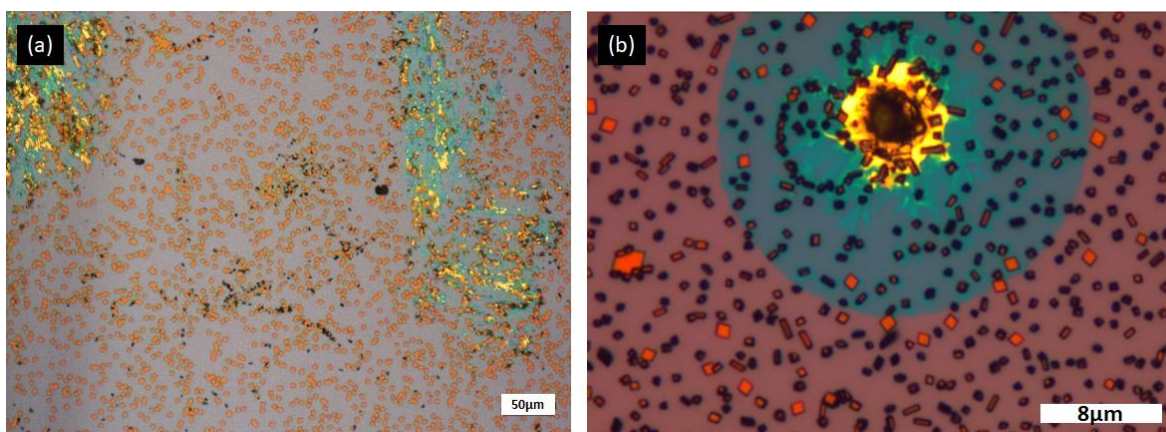
redução do trióxido de molibdênio. A Figura 5.1 mostra duas imagens de microscopia óptica das estruturas que foram encontradas no substrato de silício. Também é possível constatar, pela observação das imagens, a diferença no tamanho dos materiais depositados. Apesar da maior parte do que foi depositado não ser do TMD desejado, esse é um fator interessante, já que a formação dessas estruturas se dá por uma sulfurização incompleta do MoO_3 , proveniente da pouca quantidade de enxofre disponível no sistema ou pelo excesso de molibdênio evaporado pela temperatura utilizada. Então, apesar do crescimento R2 mostrar muitas estruturas em tom azulado, característica mais próxima de amostras com poucas camadas de MoS_2 , não é uma quantidade de massa que foi usada nos estudos seguintes.

Figura 5.1 — Imagens de microscopia óptica de estruturas que foram obtidas nos crescimentos (a) R2 e (b) R3.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

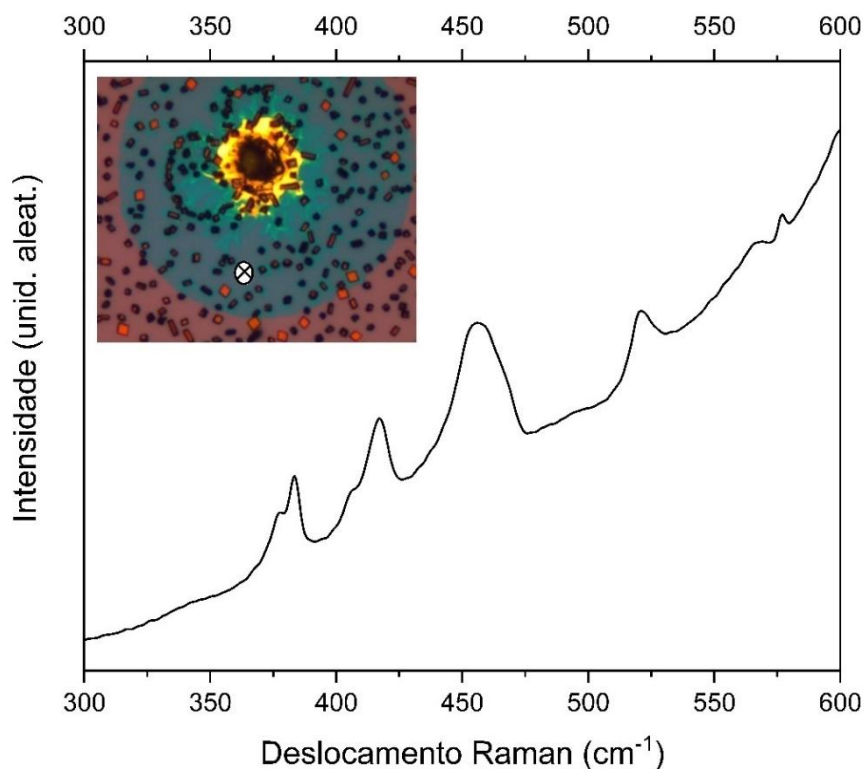
Figura 5.2 — Imagens de microscopia óptica onde é possível observar cristais de MoS_2 que foram obtidos nos crescimentos: (a) R2 e (b) R3.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Apesar disso existem locais no substrato onde foi encontrada certa deposição de MoS_2 , como mostrado na Figura 5.2, onde é possível ver regiões com crescimento de filmes, de tonalidade azulada. Porém essa deposição ocorreu de forma esporádica e em locais com muita presença de outros materiais, como também pode ser visto na Figura 5.2. A variação de tamanho dos filmes depositados também chama atenção. A Figura 5.3 apresenta um espectro Raman, obtido com laser de excitação de 633 nm, da amostra obtida no crescimento R3 (o local da medida está destacado em branco no *inset*). o espectro confirma que o material azulado é MoS_2 . Como a medida foi realizada com laser em uma energia de ressonância do material, é possível observar grande fluorescência no espectro.

Figura 5.3 — Espectro Raman (laser 633 nm) de uma amostra de MoS_2 obtida no crescimento R3. O *Inset* mostra uma imagem de microscopia óptica da amostra, com o local da medida em destaque com círculo branco.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Sendo assim, escolhemos a utilização de 400 mg de enxofre e 02 mg de trióxido de molibdênio para as sínteses subsequentes, pois a temperatura de crescimento usada foi tirada com base na literatura. Foi então necessário otimizar esse parâmetro para o sistema CVD do laboratório.

5.1.2 Variação da temperatura de síntese

Dada a escolha da quantidade de reagentes que seriam utilizados, foi feito um processo de otimização na temperatura de síntese. Assim foram mantidos constantes a massa dos reagentes precursores, o fluxo de gás usado e o tempo de crescimento (quinze minutos). A Tabela 5.2 apresenta qual valor da temperatura foi utilizada nas sínteses. A notação usada é T_i , onde T refere-se a temperatura e i o índice que indica cada crescimento com temperatura distinta. Como já dito anteriormente, a temperatura de 800°C mostrou cristais de tamanho médio razoável, porém com deposição aleatória de dissulfeto de molibdênio. Assim, foi iniciado o processo de variação da temperatura para se descobrir qual melhor parâmetro para uso no sistema CVD disponível do laboratório.

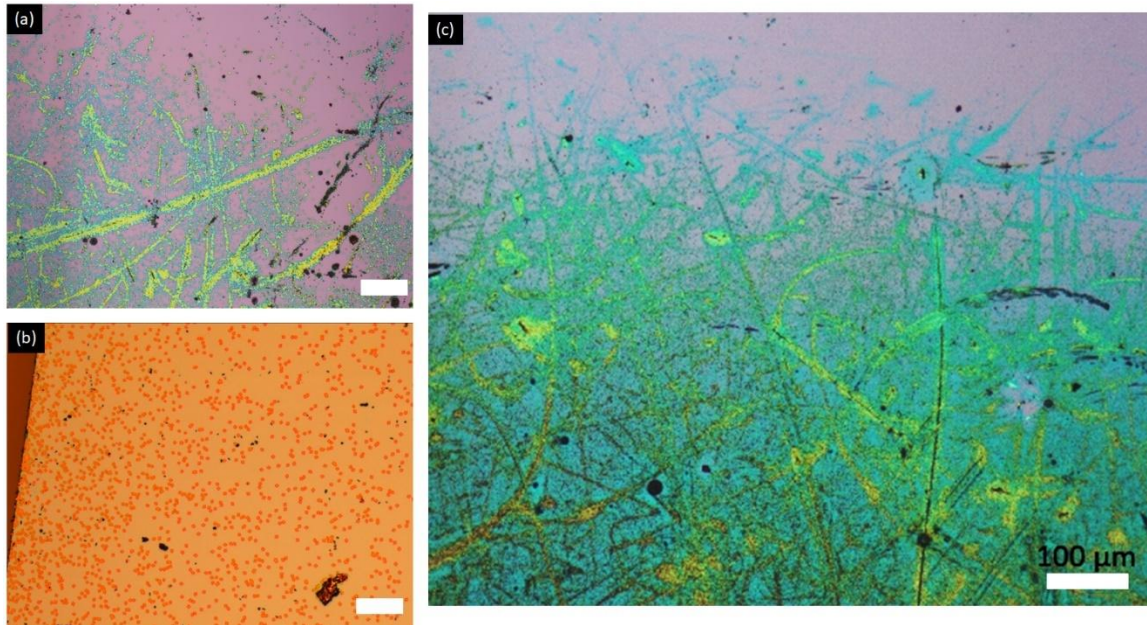
Tabela 5.2 — Crescimentos de MoS₂ realizados a fim se obter o efeito da variação de temperatura.

Crescimento	Temperatura de Síntese (°C)
T1	800
T2	750
T3	700
T4	650
T5	600

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A temperatura de 750°C ainda mostrou uma tendência de deposição de óxidos e outros materiais intermediários formados ao longo do processo de síntese. Isso pode ser observado na Figura 5.4, que apresenta imagens de microscopia óptica de regiões do substrato com essas deposições. São vistas estruturas quadrangulares, como na Figura 5.4 (b), e muito material sem formato específico com coloração amarelada - que remete aos óxidos de molibdênio com algum grau de sulfurização - e preto, que está relacionado com deposição de cristais de molibdênio, expostos nas Figuras 5.4(b-c). Porém essa síntese também apresentou regiões de deposição de MoS₂. A Figura 5.5 exibe alguns desses locais do substrato de silício. Foram obtidos materiais tanto na forma de cristais triangulares, Figura 5.5(a-b), como na forma de filme e estruturas com formatos irregulares, Figura 5.5(c-d), só que em menor quantidade quanto comparada com as outras estruturas encontradas.

Figura 5.4 — Imagens de microscopia óptica de uma síntese de MoS₂ com temperatura de 750°C onde é possível observar a deposição de outras estruturas formadas no processo (barras de escala de 100 μm).

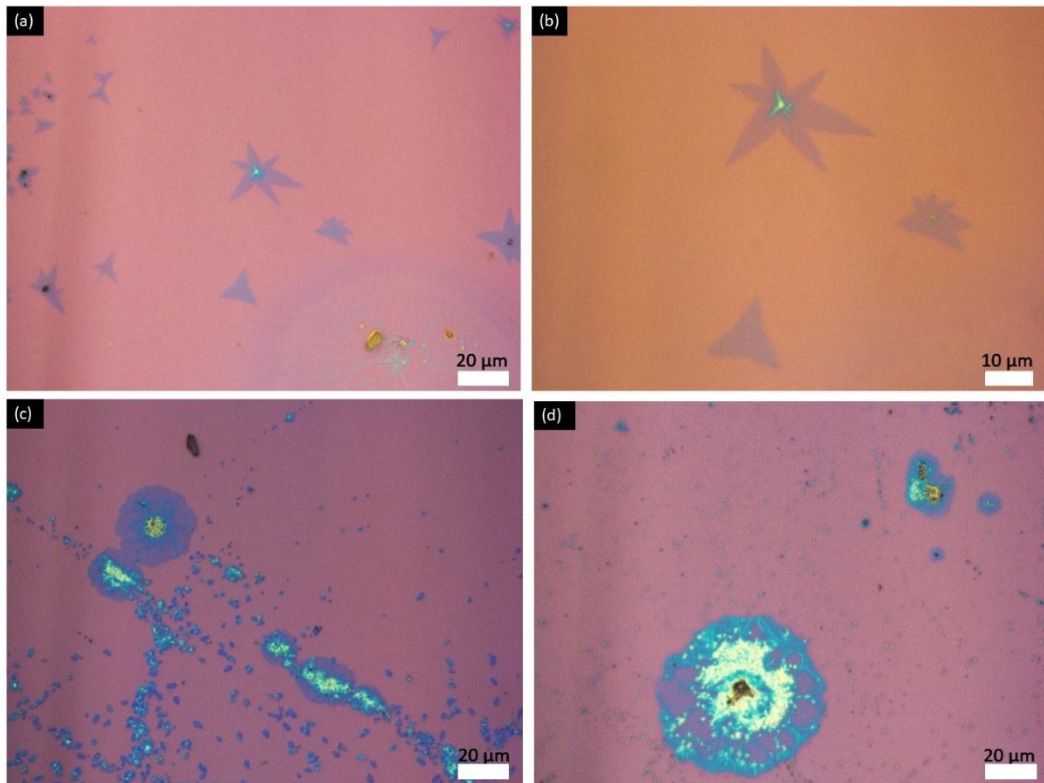


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Assim, é possível afirmar que, apesar da proporção de enxofre em relação ao molibdênio ainda ser globalmente baixa no sistema de síntese, existem locais no substrato de silício onde essa proporção já é suficientemente boa para produção de amostras de MoS₂.

Já nas sínteses com temperatura abaixo de 750°C, ou seja, nos crescimentos T3, T4 e T5, houve uma mudança na tendência dos materiais depositados. Quase não ocorreu a deposição dos óxidos intermediários, que foram encontrados apenas na síntese T3. A Figura 5.6 mostra uma imagem de microscopia óptica dessa deposição. É possível ver que esses materiais estão concentrados na borda do substrato de silício. Essa borda é a que está mais próxima de onde o trióxido de molibdênio é colocado (o esquema da Figura 4.6 (a) mostra essa disposição). Isso indica que apenas essa região sofreu com excesso de molibdênio durante o processo de síntese, enquanto houve um domínio de cristais e filmes de MoS₂ em regiões mais distantes de onde o óxido foi colocado. A Figura 5.7 apresenta imagens de microscopia óptica de filmes que foram obtidos nas sínteses T3, Figura 5.7(a), e T4, Figura 5.8 (b). Com essas temperaturas, para fluxo de argônio e quantidade de massa estabelecidos, há uma boa distribuição de enxofre por todo o substrato de silício, possibilitando a síntese de disseleneto de molibdênio.

Figura 5.5 — Imagens de microscópio óptico de cristais e filmes de MoS₂ obtidos na síntese com temperatura de 750°C.



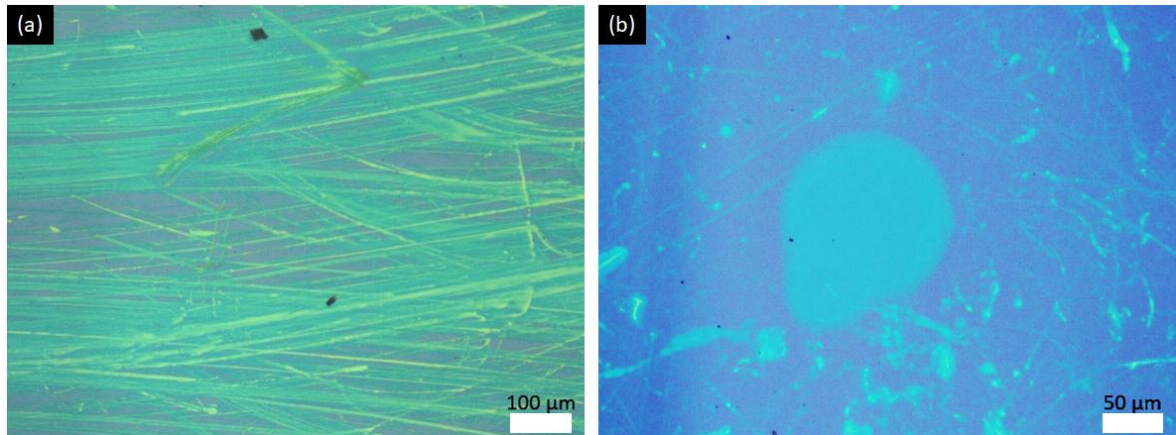
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 5.6 — Imagem de microscopia óptica do crescimento T3 (700°C). É possível observar a deposição de estruturas intermediárias (tons amarelados, por exemplo) próximas da borda do substrato de silício.



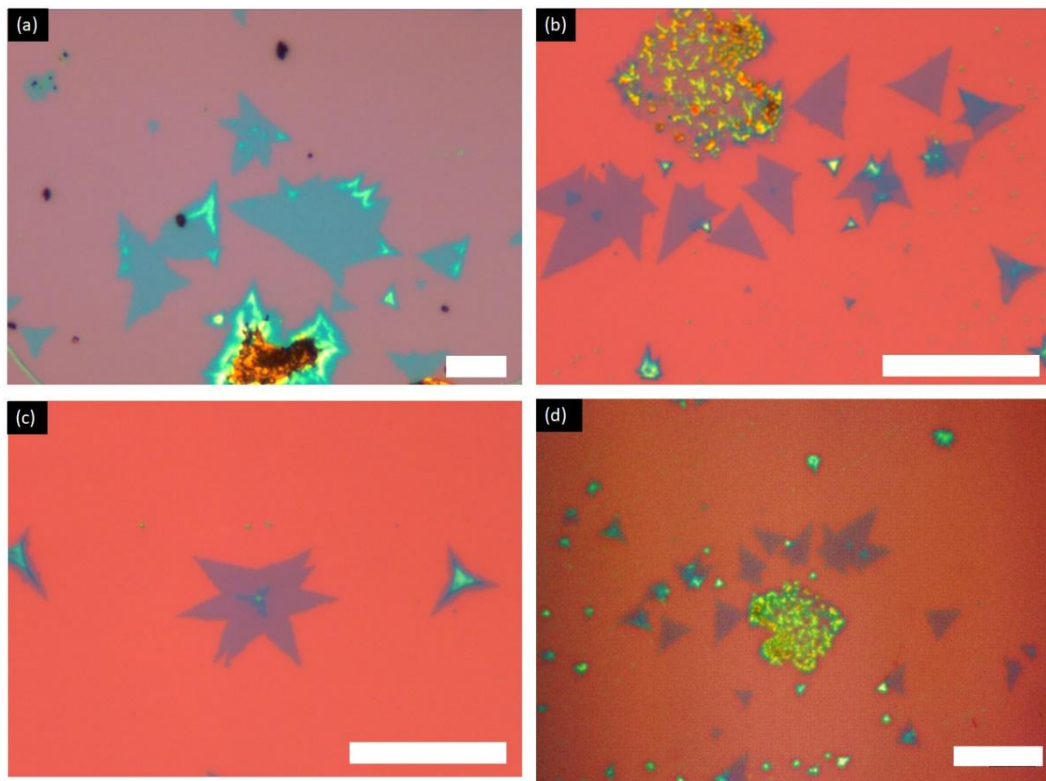
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 5.7 — Imagens de microscopia óptica mostrando regiões do substrato de silício onde filmes de MoS₂ foram crescidos nas sínteses: (a) T3 e (b) T4.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 5.8 — Imagens de microscopia óptica de cristais de MoS₂ do crescimento T3 (barra de escala 20 μm).



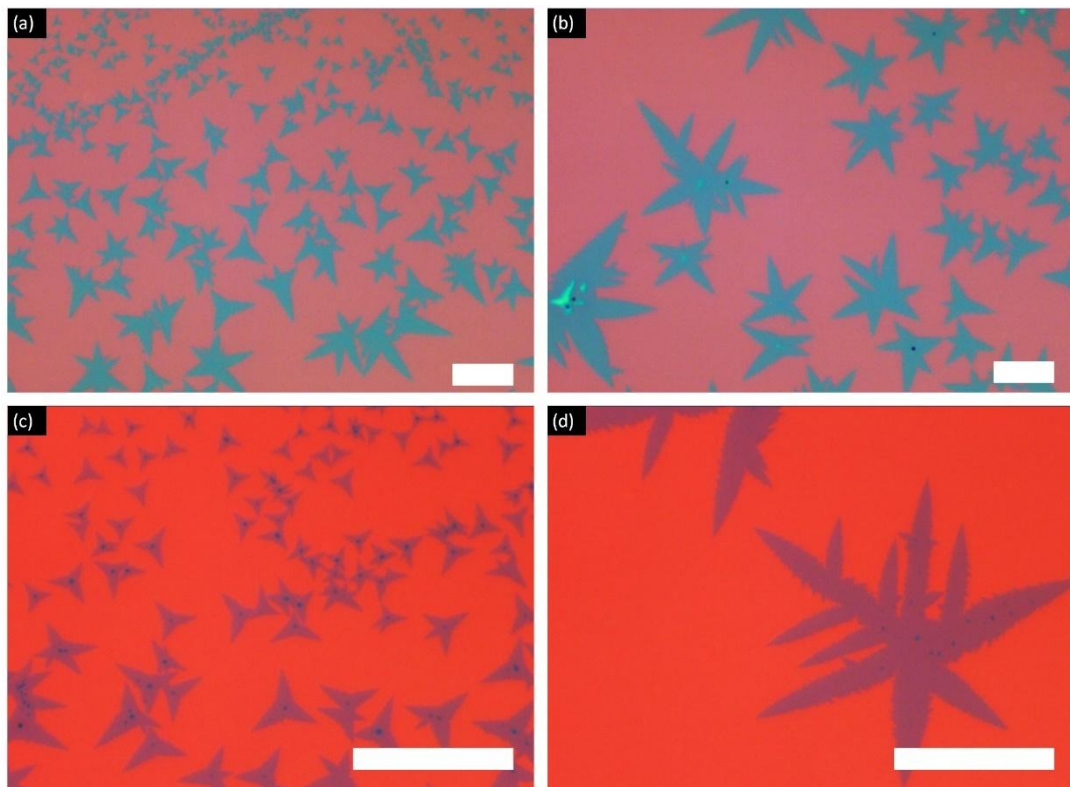
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Em todos esses crescimentos foram obtidos cristais de MoS₂ com diferentes formatos triangulares e até mesmo com estruturas de fractais. A Figura 5.8 apresenta imagens de microscópio óptico de MoS₂ que foram crescidos na síntese T3. Todos possuem formas

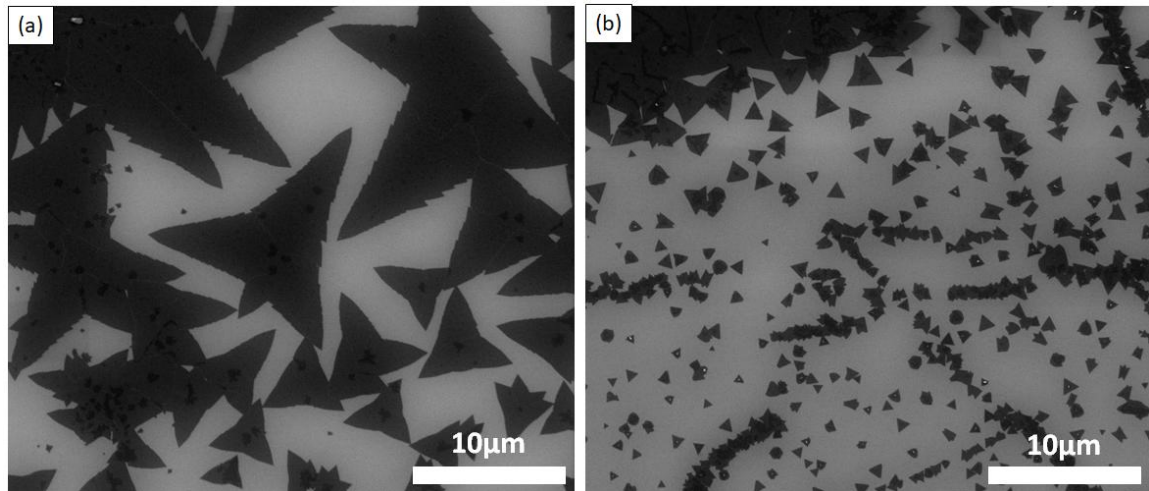
triangulares, com alguns apresentando variação na concavidade, como pode ser visto na Figura 5.8 (c). A mudança na tonalidade das amostras, bastante evidente nos cristais da Figura 5.8 (a), se dá pela variação na espessura, ou seja, na quantidade de camadas do material.

A Figura 5.9 mostra imagens de microscópio óptico dos cristais de MoS₂ sintetizados no experimento T4. Também houve a deposição de amostras triangulares, como mostrado na Figura 5.9 (a-c), porém foram encontradas no substrato muitas amostras dendríticas, como pode ser visto na Figura 5.9 (b) e com mais detalhes na Figura 5.9 (d). A Figura 5.10 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de cristais de MoS₂ obtidos nessa síntese. Pela análise dela fica evidente a variabilidade de tamanho das amostras crescidas, indo desde amostras com quase 30 μm, como o cristal mostrado na Figura 5.9 (d), até amostras de aproximadamente 2 μm, como os triângulos mostrados na Figura 5.10 (b).

Figura 5.9 — Imagens de microscopia óptica de cristais de MoS₂ do crescimento T4 (barra de escala 20 μm)



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

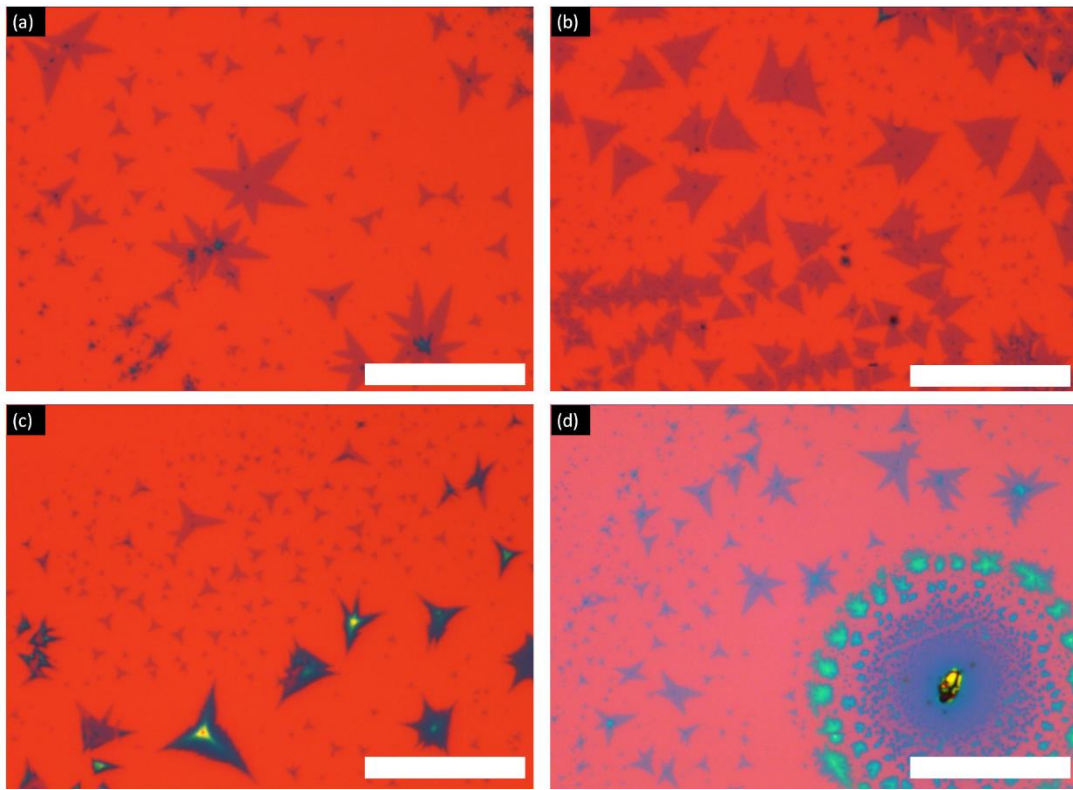
Figura 5.10 — Imagens de MEV de cristais de MoS₂ do crescimento T4.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 5.10 apresenta imagens de microscopia óptica dos cristais de MoS₂ obtidos na síntese T5. Assim como nos crescimentos anteriores, foram obtidas amostras triangulares com variação tanto na sua concavidade, como pode ser visto na Figura 5.10 (a-b), como na variação do tamanho dos cristais, exemplificado na Figura 5.11 (c). Também houve a deposição de cristais dendríticos no substrato de silício, porém com menor tamanho em relação à síntese T4.

Um fato que foi notado nesses esses experimentos foi a forma como a deposição dos cristais de MoS₂ ocorreu. Na maioria das vezes eles crescem em volta de um aglomerado de tonalidade escura, fazendo uma espécie de círculo (em maior escala). Esses aglomerados, provavelmente, são óxidos de molibdênio com algum grau de sulfurização ou estruturas cristalizadas de Mo que serviram como base para o crescimento do dissulfeto de molibdênio. Estas observações estão de acordo com as discussões apresentadas na seção quatro. A Figura 5.12 traz imagens de microscopia óptica de diferentes sínteses que exemplificam esse efeito, que além de acontecer dessa forma centralizada, mostradas na Figura 5.12 (b) por exemplo, também pode ocorrer com cristais individuais, como mostrado na Figura 5.12 (c). Inclusive isso ocorre em síntese com variação de outros parâmetros, além da temperatura, como pode ser visto na Figura 5.2 (b).

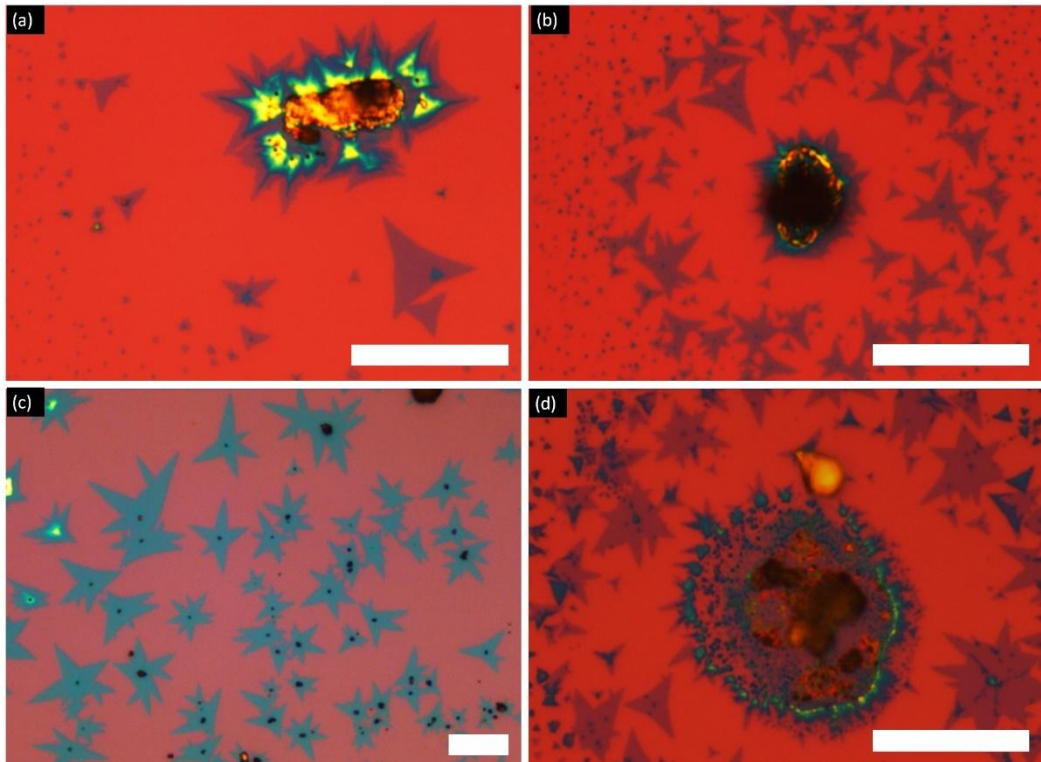
Figura 5.11 — Imagens de microscopia óptica de cristais de MoS₂ do crescimento T5 (barra de escala 20 μm).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

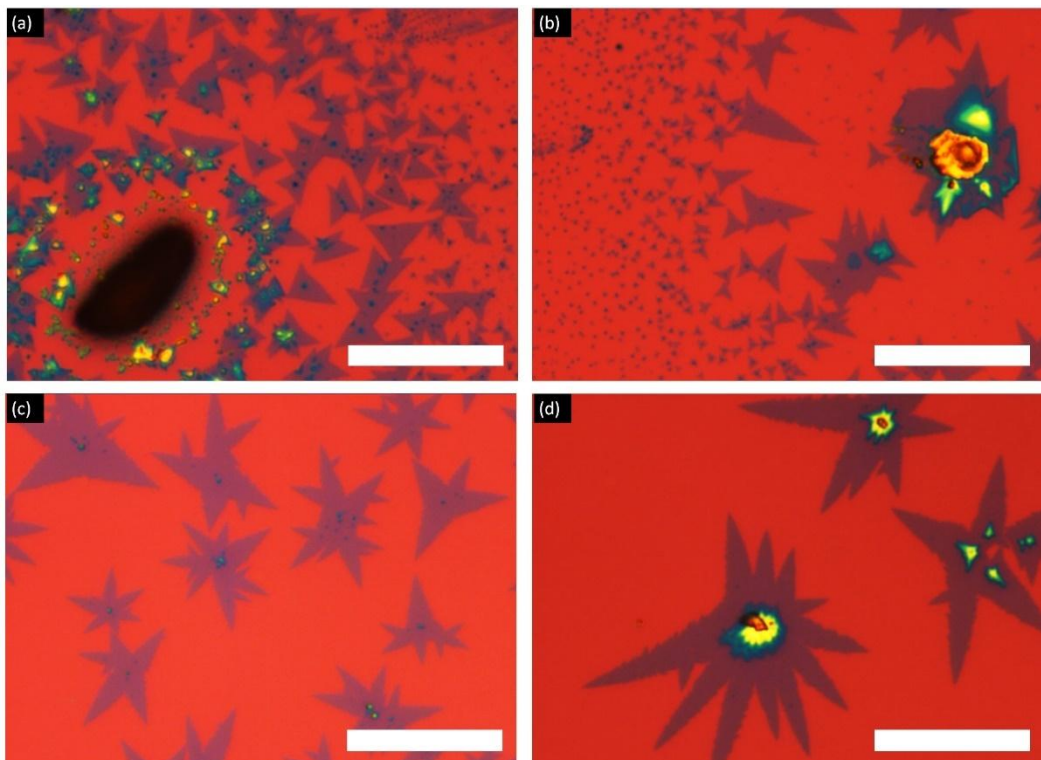
Outro fenômeno que pode ser notado com essas sínteses é a mudança de domínios na morfologia dos cristais obtidos nas sínteses T4 e T5, que são as sínteses com temperatura abaixo de 700°C. Como já dito, ambas as sínteses proporcionam uma boa concentração global de enxofre em relação ao molibdênio disponível no ambiente de síntese, levando à formação do MoS₂. Porém, localmente no substrato de silício, ocorre uma variação nessa proporção. Isso faz com que os cristais crescidos apresentem diferentes formatos, como mostrado na Figura 5.12, que mostra imagens de microscopia óptica de diferentes domínios de MoS₂ obtidos na síntese T4. A barra de escala é de 20 μm. Ocorreram regiões no substrato onde há uma presença dominante de triângulos, como visto na Figura 5.12 (a-b), e outras onde os formatos mais dendríticos foram mais presentes, Figura 5.12 (c-d). Mas também foi encontrada uma mistura dessas morfologias em determinados locais, como pode ser observado nas Figuras 5.10 (a) e 5.11 (a-d).

Figura 5.12 — Microscopia óptica de MoS₂ dos crescimentos: (a) T3; (b,c) T4 e (d) T5.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 5.13 — Microscopia óptica de MoS₂ com diferentes morfologias crescimento T4 (barra de escala 20 μm).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

5.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HETEROESTRUTURAS MoSe₂-MoS₂

5.2.1 Síntese de MoSe₂-MoS₂ com empilhamento vertical

Nesse trabalho foram crescidas heteroestruturas de disseleneto e dissulfeto de molibdênio. No Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais já se tinha o controle da síntese de MoSe₂, e com a padronização da produção de MoS₂ foi possível iniciar estudos de síntese de heteroestruturas de MoSe₂-MoS₂ pelo método CVD. Neste crescimento, as HS foram obtidas utilizando uma estratégia de montagem única do sistema de crescimento para a síntese de ambos os TMDs, ou seja, a produção de cada nanomaterial ocorreu de forma subsequente, sem ser necessário realizar diversas montagens experimentais ou empregar nenhuma técnica de transferência mecânica para se obter as amostras. Esse método não é muito comum, uma vez que diversos trabalhos sobre esse tipo de heteroestrutura se utilizam de amostras fabricadas mecanicamente (106,125,153,154).

Na montagem utilizada, tanto o substrato de silício quanto a fonte precursora de molibdênio (no caso 02 mg de MoO₃) usados foram os mesmos. A mudança se deu pelo calcogênio (selênio/enxofre) que era evaporado para compor a atmosfera de crescimento dos TMDs. Primeiro houve o crescimento de MoSe₂. Após isso foram feitas alterações nos parâmetros de síntese (mudanças na temperatura dos fornos e na composição de gases do ambiente), que levaram cerca de 20 min. Com isso iniciou-se o crescimento de MoS₂. Ao final do tempo de síntese, o sistema resfriou de maneira natural até a temperatura ambiente com um pequeno fluxo de argônio passando pelo sistema. A Tabela 5.3 apresenta os parâmetros de síntese usados na síntese das heteroestruturas de TMDs.

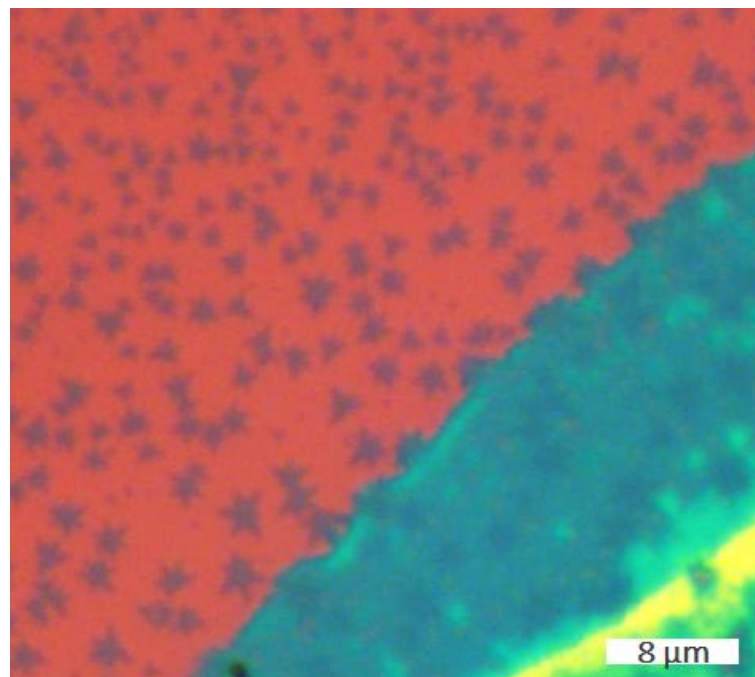
Tabela 5.3 — Parâmetros de síntese utilizados na obtenção das heteroestruturas de MoSe₂-MoS₂.

TMD	Temp. Forno1 (°C)	Temp. Forno2 (°C)	Fluxo de gases	Tempo de síntese (min)	massa calcog. (mg)
MoSe ₂	420	750	15 sccm H ₂ + 0,33 L/min Ar	15	200
MoS ₂	250	700	0,33 L/min Ar	20	400

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

O perfil das amostras obtidas nessa síntese pode ser visto na Figura 5.14, que apresenta uma imagem de microscopia óptica do material crescido. Nela é possível distinguir duas regiões distintas. Uma delas é parte superior esquerda, onde há maior concentração de cristais com tamanho aproximado de $2\ \mu\text{m}$ e apresentando morfologia de triângulos e de estrelas, que é o MoSe_2 sintetizado. A outra parte compreende uma espécie de filme de MoS_2 crescido que recobre o disseleneto de molibdênio. Com isso foram obtidas amostras de MoSe_2 (MoS_2) que não formam heteroestruturas, cristais de MoSe_2 totalmente cobertos pelo MoS_2 crescido e amostras parcialmente cobertas por esse filme. Para confirmar essas observações, uma análise desses locais foi realizada através de espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoluminescência, ambas obtidas no espectrômetro Witec Alpha300 AR utilizando-se um laser de comprimento de onda de $532\ \text{nm}$. As medidas foram realizadas em uma região quadrada de aproximadamente $(6 \times 6)\ \mu\text{m}$ na borda do filme de MoS_2 . Isso nos permitiu fazer uma análise espacial do comportamento dos espectros Raman e de PL em cada tipo de amostra obtido: MoS_2 , MoSe_2 e HS.

Figura 5.14 — Imagem de microscopia óptica do perfil de amostras obtidas na síntese de heteroestruturas de MoSe_2 - MoS_2 . Os cristais em formato de triângulos e estrelas são MoSe_2 que foi sintetizado. Já o filme que recobre a parte inferior da imagem é de MoS_2 .

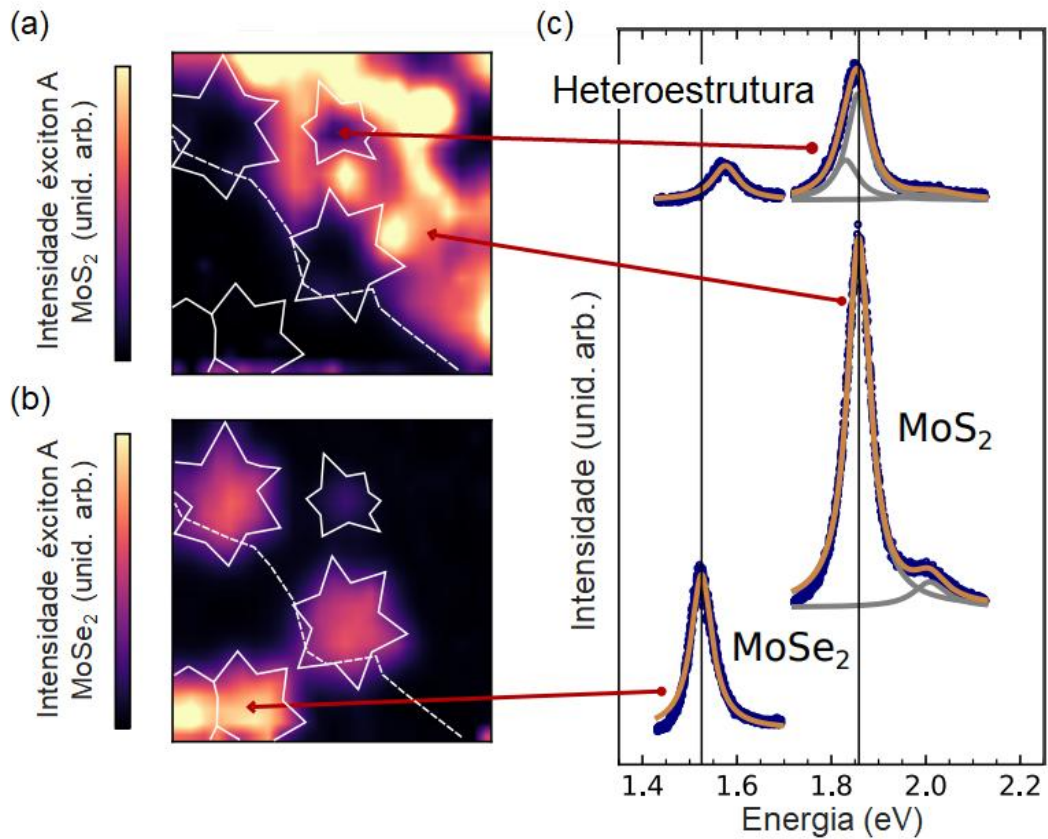


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

5.2.2 Comportamento de fotoluminescência de MoSe₂-MoS₂ com empilhamento vertical.

Com esses espectros obtidos foi possível a produção de mapas de contrastes. Eles foram construídos a partir da análise dos dados provenientes dos ajustes dos espectros das medidas. Esses *fits* dos espectros Raman e de fotoluminescência foram feitos utilizando-se Lorentzianas. Na Figura 5.15(a) é mostrado um mapa de PL com relação a intensidade do pico do éxciton A do MoS₂, onde a deposição em forma de filme é exemplificada pela superfície contínua no canto superior direito do mapa. Na Figura 5.15(b) é mostrado um mapa de PL com relação a intensidade do pico do éxciton A para o MoSe₂, onde é possível observar a presença de cinco cristais diferentes. Nessas Figuras estão indicadas as delimitações tanto dos cristais de MoSe₂ quanto do filme de MoS₂. Isso serve de guia para a localização das amostras em ambos os mapas. A Figura 5.15(c) apresenta os espectros de fotoluminescência (com os pontos experimentais mais o *fit* utilizado) de regiões diferentes do mapa. As linhas verticais atuam como um guia para o valor da energia dos picos. Pelas Figuras 5.15 (a) e (b), é possível distinguir os locais onde há a presença das heteroestruturas sintetizadas e, também, de onde há apenas MoS₂ e MoSe₂. Nota-se que há uma estrela totalmente coberta e duas parcialmente cobertas pelo filme de dissulfeto de molibdênio e, também, há duas estrelas que não estão em contato com o filme obtido. Com a Figura 5.15(c) tem-se a confirmação de que realmente foram crescidas HS verticais, pois o espectro de PL apresenta sinais referentes aos dois TMDs crescidos. A observação dessas variadas estruturas está de acordo com o que foi mostrado na imagem de microscopia óptica mostrada na Figura 5.14.

Figura 5.15 — (a) Mapa de PL da intensidade do pico do éxciton A do MoS₂; (b) Mapa de PL da intensidade do pico do éxciton A do MoSe₂. Nelas estão destacados os locais onde foram depositados cada TMD, servindo como um guia para localizar cada tipo de amostra. (c) Espectros de PL (pontos experimentais e *fit* utilizado) de cada tipo de amostra crescido.



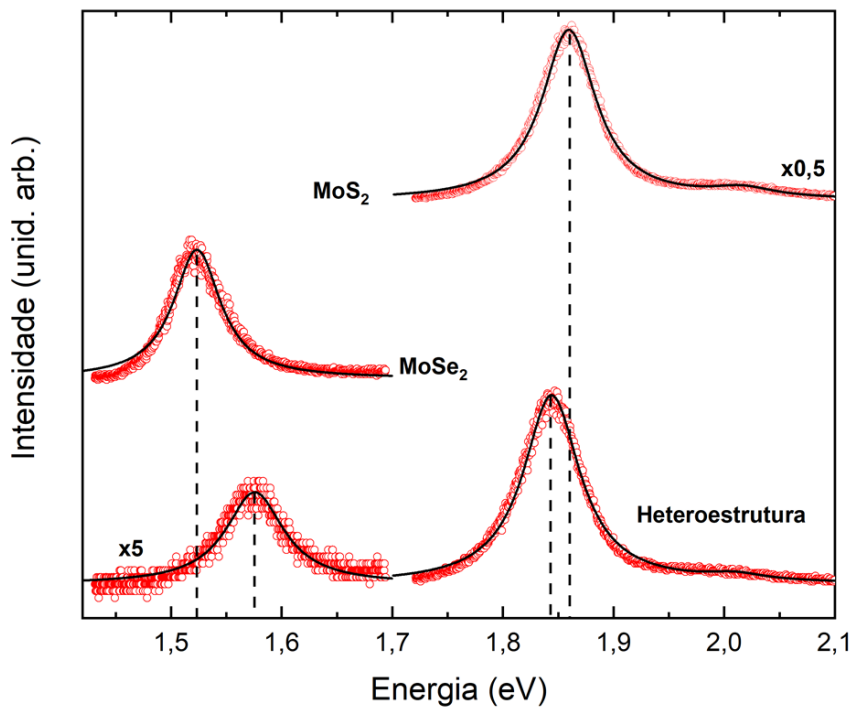
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Intensidade do Exciton A:

Pela intensidade dos picos dos éxcitons A, sugere-se que ambos os semicondutores são monocamadas, uma vez que a intensidade do sinal da fotoluminescência cai já em TMDs bicamada. A queda na intensidade do sinal de fotoluminescência observado nas heteroestruturas verticais crescidas, vistas na Figura 5.15, é um fato esperado devido à alta eficiência na separação de portadores de carga nas heteroestruturas do tipo II, o que leva a uma menor recombinação radioativa dos pares elétron-buraco formados no ponto K da PZ de Brillouin de cada TMD (108). Nota-se também que o sinal da intensidade do éxciton A do MoSe₂ sofre uma diminuição mais acentuada na heteroestrutura totalmente coberta quando comparada com as estrelas que estão semicobertas.

Ainda com a Figura 5.15(c) nota-se a mudanças de outros aspectos nos espectros de PL além da intensidade, como posição e largura dos picos dos éxcitons A. Para uma melhor observação da variação da energia dos éxcitons é apresentada a Figura 5.16, que mostra espectros de PL da heteroestrutura vertical e dos TMDs crescidos na amostra (círculos vermelhos representam os pontos experimentais e a linha preta contínua é a soma dos picos utilizados no *fit*) onde alguns espectros foram multiplicados por fatores indicados na imagem para uma melhor visualização.

Figura 5.16 — Espectros de PL da HS vertical e dos TMDs crescidos (círculos em vermelho são pontos experimentais e linha em preto o *fit* usado), espectros multiplicados por fatores estão indicados na imagem para uma melhor observação. As linhas pontilhadas verticais servem como guia.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Com a Figura 5.16, nota-se que os TMDs crescidos apresentam a energia do pico relativo ao éxciton A em aproximadamente 1,86 eV para MoS₂ e 1,52 eV para o MoSe₂, com pequenas variações entra as amostras. Esses valores condizem com dados experimentais encontrados na literatura (108,128). Observa-se também que a posição desses picos é alterada nas heteroestruturas. O éxciton A do MoS₂ tem sua energia deslocada ligeiramente para um valor menor, indo para cerca de 1,84 eV, enquanto o MoSe₂ sofre uma variação maior, tendo o

gap aumentado para cerca de 1,57 eV. Essas mudanças podem estar associadas com alterações na estrutura cristalina destes nanomateriais, uma vez que a espectroscopia de fotoluminescência é sensível a essas variações, que levam a mudanças nas características elétricas dos TMDs (108). Logo, devido à maneira que as HS foram obtidas, de forma subsequente sem necessidade de transferência, as redes de ambos os TMDs podem ter sofrido compressões ou tensionamentos no momento do crescimento para conseguir se organizar de uma forma estável. Essas mudanças no perfil dos espectros de fotoluminescência são vistas quando se aplicam tensão e compressão nos TMDs. Trabalhos da literatura mostram que, quando aplicada uma compressão em monocamadas de MoSe₂, o comportamento do éxciton A é de aumento do valor do *gap* (155,156); e estudos realizados na aplicação de tensão de estiramento em monocamadas de MoS₂ apontam que o pico excitônico A no espectro de PL sofre uma variação para valores menores de energia, ou seja, sofre uma diminuição no valor do *gap* (157).

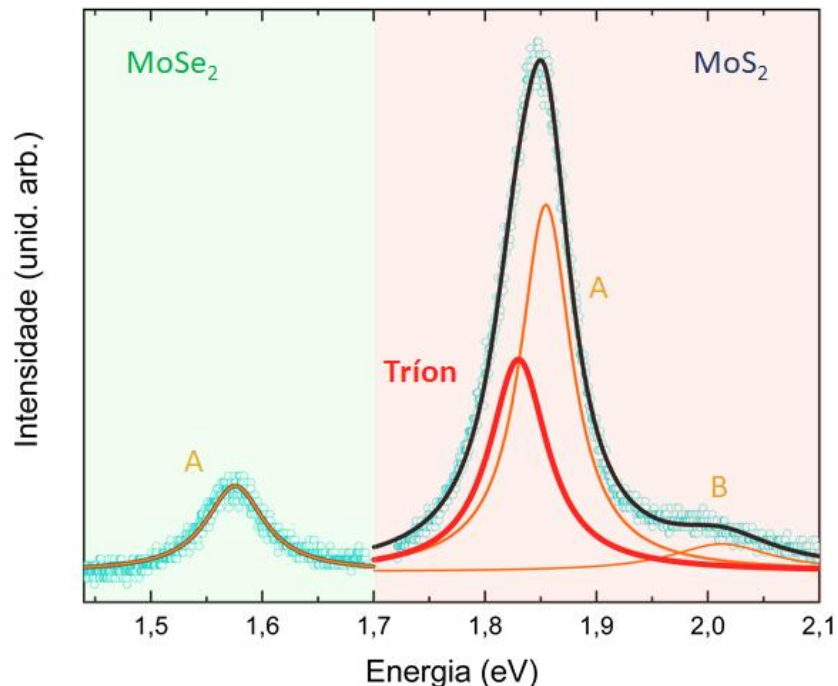
Ou seja, os indícios mostram que essa mudança na energia do éxciton A dos TMDs nas heteroestruturas obtidas tem relação com uma possível compressão da rede cristalina do disseleneto de molibdênio, que pode ter ocorrido no encapsulamento sofrido pelos cristais no momento que ocorreu a síntese do filme contínuo de MoS₂. E, concomitantemente, levou a estrutura cristalina do MoS₂ a sofrer um estiramento quando encobriu os cristais de MoSe₂.

Largura à meia altura do éxciton A como indicador de formação de Tríons:

Outro parâmetro obtido com os *fits* dos espectros de PL que apresentou mudanças entre os TMDs e as HS crescidas foi a largura à meia altura (FWHM, sigla em inglês para *full width at the half maximum*) dos picos dos éxcitons A. Foi observado um aumento do valor de FWHM nas heteroestruturas quando comparado com os TMDs isolados. Isso pode ser resultado da compressão e do estiramento das redes cristalinas discutidos acima, pois um dos efeitos observados nos cristais de MoSe₂ comprimidos é o aumento dessa largura (155,156). Porém quando cristais de MoS₂ sofrem estiramento não é observada mudança na largura (157). Assim existem interações, as quais surgem devido ao acoplamento das camadas dos TMDs na heteroestrutura, que levam a essa variação. Como já comentado, a HS estudada é do tipo II e está sujeita a uma rápida separação de cargas entre suas camadas. De acordo com cálculos, a banda de condução do MoS₂ apresenta uma energia menor do que a do MoSe₂. Logo após a excitação dos elétrons na HS, eles tendem a se acumular na camada de MoS₂ (158). Esse excesso de cargas negativas na camada de dissulfeto de molibdênio pode levar a formação de tríons negativos (estado ligado formado por dois elétrons e um buraco). Com isso o espectro de

PL das HS na região espectral que compreende o MoS_2 estaria medindo não só o éxciton A, como também o trión formado. Esse pico adicional seria o responsável por esse aumento da largura à meia altura observado. Assim, nas HS, o *fit* das medidas do dissulfeto de molibdênio pode ser realizado com três Lorentzianas, duas relativas às transições diretas que ocorrem na fronteira da ZB do MoS_2 e outra relativa ao trión. Esse *fit* pode ser visto na Figura 5.15(c) e para uma melhor observação, ele também é mostrado na Figura 5.17. Nesta Figura, tem-se um espectro de PL de uma heteroestrutura sintetizada com os pontos experimentais e um *fit* com quatro lorentzianas: três em laranja representam os éxcitons de cada TMD (A/B do MoS_2 e A do MoSe_2) e uma em vermelho representa o trión formado devido ao empilhamento das camadas.

Figura 5.17 — Espectro de fotoluminescência de uma heteroestrutura vertical de MoSe_2 - MoS_2 sintetizada, onde além dos pontos experimentais é mostrado também o *fit* utilizado, com o pico relacionado com o trión formado na camada de MoS_2 em vermelho, e as transições excitônicas de cada TMD em laranja.

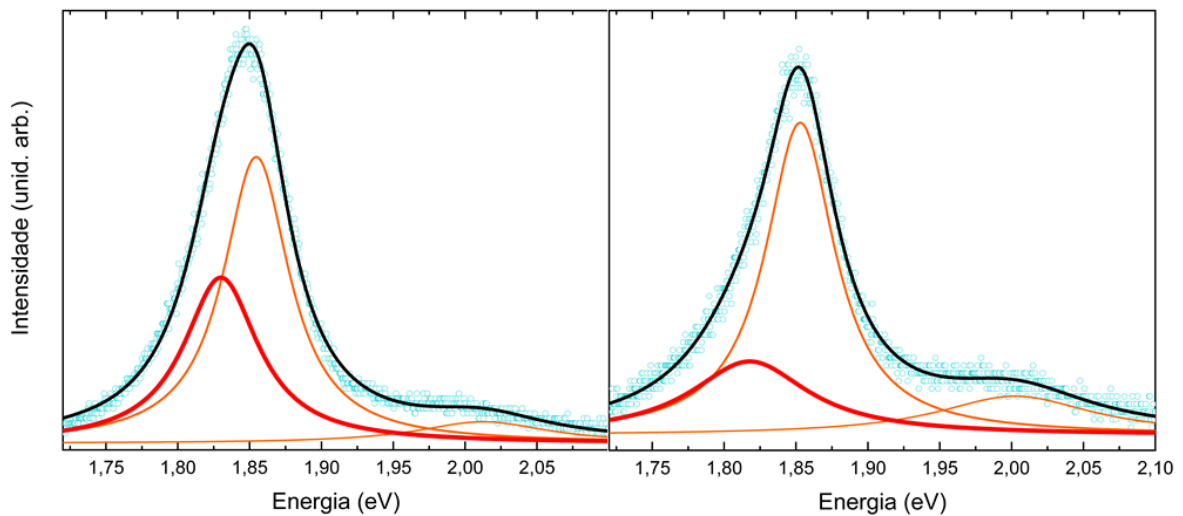


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Apesar desse pico adicional, o padrão dos espectros de PL das heteroestruturas na região que compreende o MoS_2 apresenta certa variação, como exemplificado na Figura 5.18, que mostra espectros de fotoluminescência de dois lugares diferentes da HS crescida no intervalo de energia do dissulfeto de molibdênio. São mostrados tanto os pontos experimentais como os

picos utilizados no *fit* (em laranja as transições diretas e em vermelho o trión). Como os cristais de MoSe₂ e o filme de MoS₂ cresceram no substrato de silício com diferentes orientações das suas redes cristalinas, as HS obtidas também diferem uma da outra tanto com relação ao empilhamento quanto ao ângulo de rotação entre as camadas. Isso pode gerar mudanças locais na estrutura eletrônica, levando as alterações observadas na fotoluminescência.

Figura 5.18 — Espectros de fotoluminescência de diferentes locais de HS verticais sintetizadas, onde é possível ver mudanças no perfil do pico do trión obtido com o ajuste.



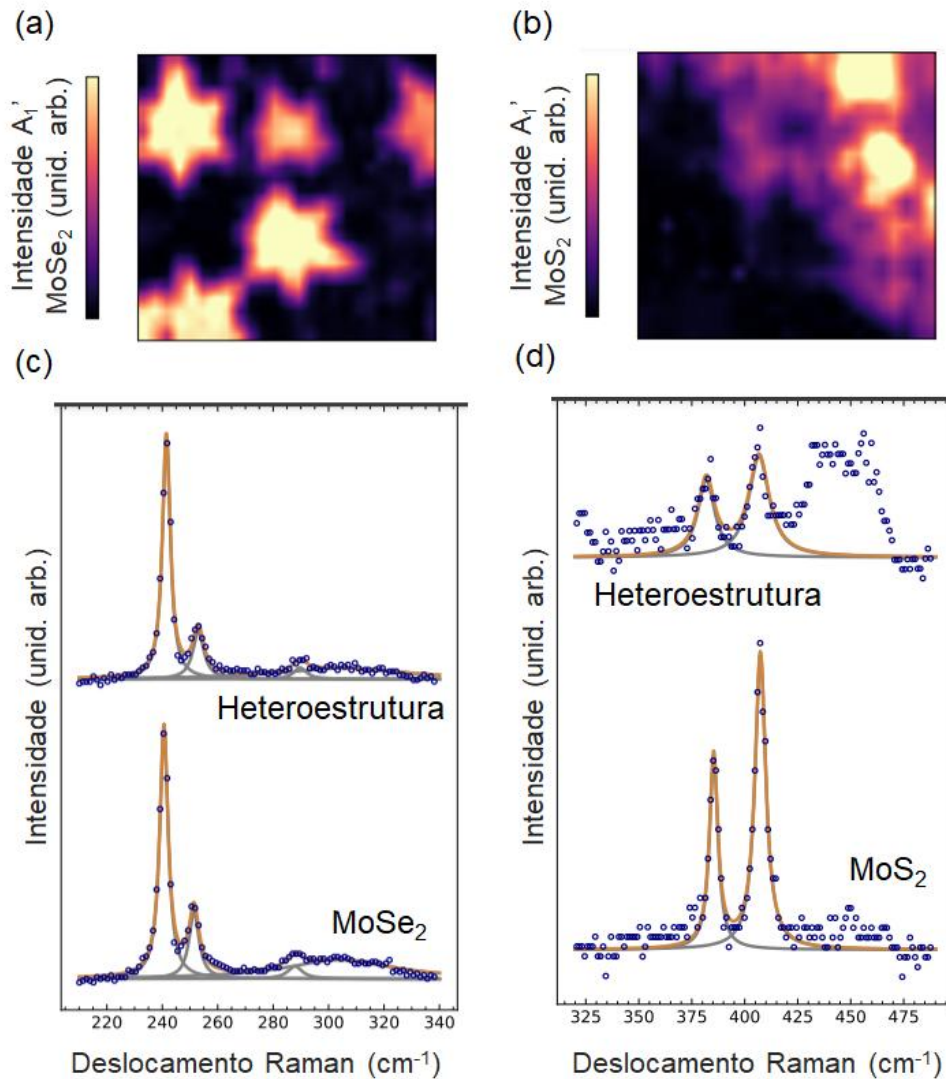
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

5.2.3 Espectro Raman de MoSe₂-MoS₂ com empilhamento vertical.

Assim como feito na análise dos dados da fotoluminescência, é possível utilizar os mapas de contraste para identificar os tipos de amostras que foram crescidas a partir dos espectros Raman. A Figura 5.19 mostra em (a) o mapa da intensidade do modo Raman A₁' (que representa modo de vibração para fora dos planos atômicos da camada) do MoSe₂, onde é possível observar exatamente onde se encontram os cristais sintetizados. Em (b) tem-se o mapa da intensidade do modo A₁' do MoS₂, no qual é possível observar a estrutura de filme crescido, que cobre cerca da metade do mapa. Em (c), tem-se espectros Raman de uma heteroestrutura crescida e do MoSe₂ e em (d) espectros Raman de uma HS obtida e do MoS₂. Em todos esses espectros aparecem tanto os pontos experimentais quanto os *fits* que foram usados. Para o MoSe₂ tem-se quatro lorentzianas: duas delas correspondendo aos picos de primeira ordem, A₁' (~240 cm⁻¹) e E' (~288 cm⁻¹), uma correspondente ao pico de segunda ordem 2ZA(M) (~251 cm⁻¹) e uma com pico na região de ~300 cm⁻¹, que compreende a uma série de modos

Raman de segunda ordem e modos relacionados a defeitos na estrutura cristalina (159). Para o MoS_2 , foi usado um *fit* com duas lorentzianas, que correspondem os picos de primeira ordem A_1' ($\sim 407 \text{ cm}^{-1}$) e E' ($\sim 384 \text{ cm}^{-1}$). Pela análise da Figura 5.19, é possível ver que as medidas Raman estão de acordo com o que foi observado na imagem de microscopia ótica e na espectroscopia de fotoluminescência, ou seja, há regiões com os TMDs crescidos de forma isolada e locais onde ocorreu a síntese de heteroestruturas verticais de MoSe_2 - MoS_2 .

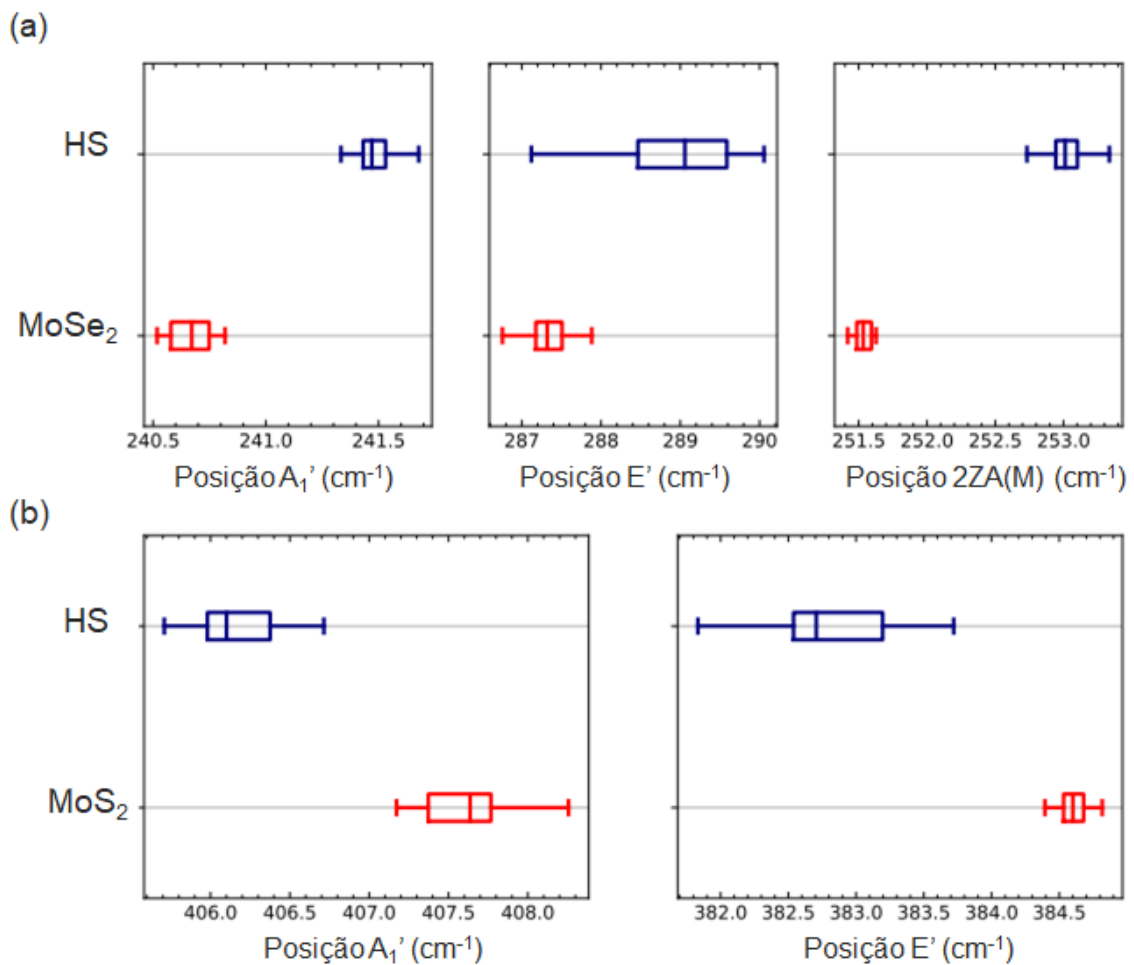
Figura 5.19 — (a) Mapa da intensidade do modo Raman A_1' do MoSe_2 . Nele é possível observar o formato dos cristais crescidos; (b) Mapa da intensidade do modo Raman A_1' do MoS_2 , onde é possível ver a delimitação de onde o filme cresceu; (c) Espectros Raman da HS e do MoSe_2 sintetizados; e (d) Espectros Raman da HS e do MoS_2 crescido.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Após a identificação de cada tipo de nanomaterial, iniciou-se uma análise do comportamento de outros dados obtidos com o *fit* dos espectros. Foram observadas mudanças nas posições dos picos Raman nas heteroestruturas em relação aos TMDs isolados. Essas mudanças podem ser vistas na Figura 5.20, que mostra em (a) diagramas de caixa para a posição dos picos A_1' , E' e $2ZA(M)$ para a heteroestrutura vertical e $MoSe_2$ sintetizados; e em (b) diagramas de caixa para a posição dos picos A_1' e E' para a HS vertical e MoS_2 crescido. Os elementos usados na construção desses diagramas foram adquiridos com espectros de uma certa região do quadrado onde foi realizada a tomada de dados, ou seja, foram obtidos com uso de diversos espectros tanto da HS quanto do respectivo TMD.

Figura 5.20 — (a) Diagrama de caixa para a posição dos picos A_1' , E' e $2ZA(M)$ para heteroestrutura vertical e $MoSe_2$ e (b) Diagrama de caixa a posição dos picos A_1' e E' para a HS vertical e MoS_2 .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Pela análise da Figura 5.20, pode-se chegar a algumas conclusões. Vê-se que a mudança na posição dos modos não é restrita aos picos de primeira ordem, como exemplificado pelo diagrama de caixa do modo 2ZA(M) do MoSe₂. Isso quer dizer que o acoplamento entre as camadas crescidas pelo método CVD faz com que haja alterações significativas na dispersão de fônons da HS. Outra informação que esses diagramas mostram é sobre o quão homogêneo é a distribuição das posições em cada material, obtida pelo tamanho de cada retângulo. Elas apresentam pouca variação tanto no MoS₂ como no MoSe₂ em comparação com as heteroestruturas sintetizadas. Ou seja, assim como foi verificado nos espectros de fotoluminescência, a maior dispersão de posições pode ser indicio de que diferentes tipos de HS foram crescidas, isso no sentido da orientação relativa entre as camadas.

Também se nota um comportamento inverso na variação da posição dos picos Raman dos TMDs. Ao passo que o filme de MoS₂, quando empilhado sobre MoSe₂, apresentou um deslocamento para esquerda, os cristais de disseleneto de molibdênio tiveram um deslocamento para direita. Essas alterações podem ter relação com as mudanças na estrutura cristalina (como alongamentos e apertos das ligações covalentes) dos TMDs no momento do crescimento da HS, para se obter uma estrutura mais sólida. Isso porque o filme contínuo, que cobriu os cristais de MoSe₂ durante seu crescimento, pode ter sofrido uma deformação na sua rede devido a efeitos de tensão que se originaram com a curvatura da rede do MoS₂ ao passar do substrato de silício para o disseleneto de molibdênio, formando uma espécie de domo nesses cristais, os quais foram comprimidos nesse processo. Como foi discutido na análise dos espectros de PL, essas observações são sustentadas pois o espectro Raman dos TMDs é sensível a mudanças na estrutura cristalina dos cristais quando é aplicada tensão e compressão na rede (42,150,155). O espectro Raman do MoS₂, quando é sujeito a uma tensão unilateral, mostra variações que ocorrem, majoritariamente, no pico E' (modo normal de vibração no plano dos átomos que formam do material) e o pico A₁' não sofre alterações na sua posição. Com o aumento da tensão aplicada, o pico E' sofre um ligeiro deslocamento na sua posição para menores valores de frequência e, a partir de uma certa tensão, sofre uma duplicação se dividindo em dois, devido a quebras de simetria. (160). E o espectro Raman de amostras de MoSe₂ sob compressão apresenta um aumento na posição de todos os picos, seja de primeira ordem quanto de ordens maiores (155,156). Ou seja, com esses estudos é possível concluir que realmente as redes cristalinas dos TMDs nas heteroestruturas crescidas apresentam certas distorções, pois o comportamento observado dos picos Raman segue as tendências descritas. Apenas o modo A₁' mostrou uma conduta diferente, o que pode ser explicado pelo fato de que esses trabalhos foram realizados em TMDs isolados.

Para se ter um melhor entendimento dessa dinâmica nas heteroestruturas foram realizados cálculos de DFT com auxílio do Professor Doutor Daniel Vasconcelos Pazzini Massote. A metodologia usada foi a seguinte: os parâmetros de rede para o MoS₂ e MoSe₂ são de, respectivamente, 3,126 Å e 3,261 Å (resultados teóricos), o que dá uma pequena diferença de 4% entre o sistema menor e o maior. A realização de cálculos foi feita com o SIESTA, com o uso de bases DZP e pseudos de norma conservada Troulier-Martins. Os valores para *mesh cutoff* em cálculos do MoS₂ foram 250 Ry e para o MoSe₂ 400 Ry. Foi utilizada uma rede com 15 x 15 x 1 pontos *k* no espaço recíproco. Em cálculos com os dois sistemas, usou-se o maior valor. A energia total foi convergida a menos que 0,001 eV/átomo. A força máxima permitida ao relaxar as estruturas foi de 0.005 eV/Å. Utilizou-se um espaço de vácuo de no mínimo 10 Å. Os cálculos de fônons foram realizados com a interface ASE com uma repetição de sete unidades em cada direção do plano e máximo deslocamento de 0,005 Å. Inicialmente foram realizadas algumas otimizações, dado que as células unitárias possuem diferentes vetores no plano. Assim, foram feitas contas com 1 x 1, 7 x 7 e 12 x 12 (ainda em cálculo) repetições no plano. Quando relaxamos as superfícies juntas, observa-se que a rede do MoS₂ dilata e a do MoSe₂ se contrai, para que os dois sistemas possam coexistir sob o mesmo valor de parâmetro de rede comum. Os resultados obtidos com essas simulações computacionais estão na Tabela 5.4, que apresenta a evolução dos parâmetros de rede, onde valores positivos de tensão indicam estiramento da rede e valores negativos uma compressão.

Tabela 5.4 — Resultados da otimização dos parâmetros de rede após a evolução da rede para heteroestruturas verticais de MoSe₂-MoS₂. Valores positivos de tensão indicam dilatação e valores negativos contração da rede cristalina de cada TMD.

Tamanho do sistema	Parâmetro de rede efetivo	Tensão MoS ₂	Tensão MoSe ₂
1x1	3,201 Å	+2,48%	-1,71%
7x7	3,194 Å	+2,14%	-2,06%

Fonte: Elaborada por Daniel Massote (2022)

Esses resultados indicam que realmente as heteroestruturas crescidas pelo método CVD estão sujeitas a alterações na estrutura cristalina, com o disseleneto de molibdênio sofrendo uma contração na rede, enquanto o dissulfeto sofre uma dilatação. Isso corrobora o que foi observado nas técnicas de caracterização utilizadas, espectroscopia Raman e de fotoluminescência, pelas

mudanças nos perfis dos espectros obtidos. Essas alterações levam a um forte acoplamento entre as camadas, que permitiram a clara observação dos trions no espectro de PL obtido em temperatura ambiente e a variação dos picos Raman de ambos os TMDs, o que não é visto em trabalhos com heteroestruturas obtidas por técnicas de transferência de monocamadas (106,125,153,154).

6 CONCLUSÃO

Nesta dissertação foram estudadas as principais características estruturais e elétricas dos dicalcogenetos de metais de transição, com concentração na fase 2H, bem como de suas heteroestruturas. Foram exploradas técnicas básicas, porém eficazes, de caracterização desses nanomateriais: a espectroscopia Raman e a de fotoluminescência. Elas permitem determinar diversas propriedades dos TMDs como número de camadas, identificar o tipo e a composição das heteroestruturas, estrutura eletrônica, alterações/deformações na rede cristalina seja pela presença de defeitos estruturais ou compressão/dilatação das ligações nos planos atômicos de cada camada, entre outros. Usamos também microscopia óptica, que auxilia na determinação do tamanho e da morfologia dos cristais. Os processos fundamentais de síntese dos TMDs e das HS foram abordados, onde o foco foi no método de deposição química da fase vapor. Essa técnica permite o crescimento de cristais com alto grau de qualidade, diferentes morfologias e espessura, por exemplo. Isso se dá através do controle de uma série de parâmetros de síntese, entre eles o tempo de crescimento, temperatura, pressão de síntese, composição de gases da atmosfera.

O objetivo do trabalho foi dividido em duas partes: a primeira foi a obtenção de MoS_2 no sistema CVD disponível no Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais. Após completa essa etapa, iniciou-se a segunda fase da dissertação que consistiu no crescimento de heteroestruturas de MoSe_2 - MoS_2 , pois o laboratório já era capaz de sintetizar MoSe_2 devido a trabalhos desenvolvidos por membros do grupo.

Na síntese de dissulfeto de molibdênio foi estudada a estequiometria ideal para sua síntese, sendo estabelecida a proporção de 400 mg de enxofre para 02 mg de trióxido de molibdênio. O efeito da temperatura de crescimento nos materiais crescidos foi analisado também, onde as temperaturas de 750/700 °C mostraram a deposição de óxidos compostos de enxofre e molibdênio, um material intermediário entre o MoO_3 e o MoS_2 , como também de cristais de MoS_2 . Já as temperaturas de 650/600 °C apresentaram como resultado a síntese predominantemente de cristais de MoS_2 com diversas morfologias, de triângulos simples até fractais complexos, e tamanhos, com cristais menores 2 μm a maiores de 15 μm . Também foi observada a deposição de filmes no substrato de silício. Ou seja, com a proporção estabelecida conseguiu-se a produção de cristais de dissulfeto de molibdênio em uma larga faixa de temperatura.

O crescimento de heteroestruturas de MoSe_2 - MoS_2 se mostrou de difícil obtenção, porém conseguiu-se uma síntese de HS vertical com sucesso. Ela foi realizada através do

método CVD, onde cada semicondutor foi crescido de maneira subsequente, ou seja, não foi preciso realizar duas montagens experimentais do sistema, o que economiza material e energia necessários para o funcionamento. Também não foi necessário utilizar-se de nenhuma técnica de transferência dos nanomateriais para obter as HS, o que é muito comum em diversas pesquisas com esse tipo de heterojunção. O crescimento se deu primeiro pelo crescimento de cristais de MoSe_2 , com formato majoritariamente de estrelas, seguido da síntese de um filme de MoS_2 . Esse filme encobriu várias dessas estrelas, seja total ou parcialmente. Com isso foi possível caracterizar essas amostras.

Os resultados das espectroscopias usadas na caracterização mostraram que essas heteroestruturas estão sujeitas a fortes efeitos de acoplamentos entre as camadas dos TMDs. Isso foi visto tanto pelas mudanças na posição dos picos Raman de ambos os semicondutores quanto na variação da energia dos éxcitons no espectro de fotoluminescência, inclusive com a observação de trions, com medidas em temperatura ambiente, na camada de MoS_2 . Isso indica mudanças na rede cristalina dos TMDs. Ou seja, as redes se rearranjaram para permitir o crescimento de uma estrutura estável, o que aumentou a interação entre as camadas. Esses dados foram corroborados com simulações computacionais de DFT, onde em ambas as redes foram permitidas variações e procurou-se a configuração de menor energia. Foi visto que a rede do MoS_2 sofre uma dilatação, enquanto a rede do MoSe_2 sofre uma compressão.

REFERÊNCIAS

1. Dickinson RG, Pauling L. THE CRYSTAL STRUCTURE OF MOLYBDENITE. *Journal of the American Chemical Society* [Internet]. 1923 Jun 1;45(6):1466–71. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01659a020>
2. Domínguez-Meister S, Rojas TC, Brizuela M, Sánchez-López JC. Solid lubricant behavior of MoS₂ and WSe₂-based nanocomposite coatings. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2017 Jan 1;18(1):122–33.
3. Novoselov KS, Geim AK, Morozov S v., Jiang D, Zhang Y, Dubonos S v., et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* [Internet]. 2004 Oct 22;306(5696):666–9. Available from: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1102896>
4. Allen MJ, Tung VC, Kaner RB. Honeycomb carbon: A review of graphene. *Chemical Reviews*. 2010 Jan 13;110(1):132–45.
5. Lee XJ, Hiew BYZ, Lai KC, Lee LY, Gan S, Thangalazhy-Gopakumar S, et al. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2019 May 1;98:163–80.
6. Balandin AA, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*. 2008 Mar;8(3):902–7.
7. Lu CC, Lin YC, Yeh CH, Huang JC, Chiu PW. High mobility flexible graphene field-effect transistors with self-healing gate dielectrics. *ACS Nano*. 2012 May 22;6(5):4469–74.
8. Hecht DS, Hu L, Irvin G. Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene, and Metallic Nanostructures. *Advanced Materials*. 2011 Apr 5;23(13).
9. Eissa S, Jimenez GC, Mahvash F, Guermoune A, Tlili C, Szkopek T, et al. Functionalized CVD monolayer graphene for label-free impedimetric biosensing. *Nano Research*. 2015 May 18;8(5):1698–709.
10. Min SK, Kim WY, Cho Y, Kim KS. Fast DNA sequencing with a graphene-based nanochannel device. *Nature Nanotechnology*. 2011 Mar 6;6(3).
11. Castro Neto AH, Guinea F, Peres NMR, Novoselov KS, Geim AK. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*. 2009 Jan 6;81(1):109–62.
12. Zhu H, Gan X, McCreary A, Lv R, Lin Z, Terrones M. Heteroatom doping of two-dimensional materials: From graphene to chalcogenides. Vol. 30, *Nano Today*. Elsevier B.V.; 2020.
13. Miró P, Audiffred M, Heine T. An atlas of two-dimensional materials. Vol. 43, *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry; 2014. p. 6537–54.
14. Ataca C, Şahin H, Ciraci S. Stable, single-layer MX₂ transition-metal oxides and dichalcogenides in a honeycomb-like structure. *Journal of Physical Chemistry C*. 2012 Apr 26;116(16):8983–99.
15. Novoselov KS, Jiang D, Schedin F, Booth TJ, Khotkevich V v, Morozov S v, et al. Two-dimensional atomic crystals [Internet]. 2005. Available from: www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0502848102
16. Huang X, Zeng Z, Zhang H. Metal dichalcogenide nanosheets: Preparation, properties and applications. *Chemical Society Reviews*. 2013 Feb 11;42(5):1934–46.
17. Zhou J, Lin J, Huang X, Zhou Y, Chen Y, Xia J, et al. A library of atomically thin metal chalcogenides. *Nature*. 2018 Apr 19;556(7701):355–9.

18. Ramasubramaniam A. Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2012 Sep 6;86(11).
19. Mak KF, Shan J. Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides. Vol. 10, *Nature Photonics*. Nature Publishing Group; 2016. p. 216–26.
20. Yan R, Simpson JR, Bertolazzi S, Brivio J, Watson M, Wu X, et al. Thermal conductivity of monolayer molybdenum disulfide obtained from temperature-dependent Raman spectroscopy. *ACS Nano*. 2014 Jan 28;8(1):986–93.
21. Nayak AP, Pandey T, Voiry D, Liu J, Moran ST, Sharma A, et al. Pressure-dependent optical and vibrational properties of monolayer molybdenum disulfide. *Nano Letters*. 2015 Jan 14;15(1):346–53.
22. Ghorbani-Asl M, Borini S, Kuc A, Heine T. Strain-dependent modulation of conductivity in single-layer transition-metal dichalcogenides. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2013 Jun 26;87(23).
23. Kim TY, Ha J, Cho K, Pak J, Seo J, Park J, et al. Transparent Large-Area MoS₂ Phototransistors with Inkjet-Printed Components on Flexible Platforms. *ACS Nano*. 2017 Oct 24;11(10):10273–80.
24. Voiry D, Yang J, Chhowalla M. Recent Strategies for Improving the Catalytic Activity of 2D TMD Nanosheets Toward the Hydrogen Evolution Reaction. *Advanced Materials*. 2016 Aug 3;28(29):6197–206.
25. Liang H, Cao Z, Ming F, Zhang W, Anjum DH, Cui Y, et al. Aqueous Zinc-Ion Storage in MoS₂ by Tuning the Intercalation Energy. *Nano Letters*. 2019 May 8;19(5):3199–206.
26. Yin Z, Li H, Li H, Jiang L, Shi Y, Sun Y, et al. Single-layer MoS₂ phototransistors. *ACS Nano*. 2012 Jan 24;6(1):74–80.
27. Velusamy DB, Kim RH, Cha S, Huh J, Khazaeinezhad R, Kassani SH, et al. Flexible transition metal dichalcogenide nanosheets for band-selective photodetection. *Nature Communications*. 2015 Sep 2;6.
28. Chen B, Zhang X, Wu K, Wang H, Wang J, Chen J. Q-switched fiber laser based on transition metal dichalcogenides MoS₂, MoSe₂, WS₂, and WSe₂. *Optics Express*. 2015 Oct 5;23(20):26723.
29. Novoselov KS, Mishchenko A, Carvalho A, Castro Neto AH. 2D materials and van der Waals heterostructures. Vol. 353, *Science*. American Association for the Advancement of Science; 2016.
30. Seyler KL, Rivera P, Yu H, Wilson NP, Ray EL, Mandrus DG, et al. Signatures of moiré-trapped valley excitons in MoSe₂/WSe₂ heterobilayers. *Nature*. 2019 Mar 7;567(7746):66–70.
31. Deng D, Novoselov KS, Fu Q, Zheng N, Tian Z, Bao X. Catalysis with two-dimensional materials and their heterostructures. Vol. 11, *Nature Nanotechnology*. Nature Publishing Group; 2016. p. 218–30.
32. Kononov A, Endres M, Abulizi G, Qu K, Yan J, Mandrus DG, et al. Superconductivity in type-II Weyl-semimetal WTe₂ induced by a normal metal contact. *Journal of Applied Physics*. 2021 Mar 21;129(11).
33. Unuchek D, Ciarrocchi A, Avsar A, Watanabe K, Taniguchi T, Kis A. Room-temperature electrical control of exciton flux in a van der Waals heterostructure. *Nature*. 2018 Aug 16;560(7718):340–4.
34. Wang Y, Liu E, Gao A, Cao T, Long M, Pan C, et al. Negative Photoconductance in van der Waals Heterostructure-Based Floating Gate Phototransistor. *ACS Nano*. 2018 Sep 25;12(9):9513–20.

35. Zhong D, Seyler KL, Linpeng X, Cheng R, Sivadas N, Huang B, et al. Van der Waals engineering of ferromagnetic semiconductor heterostructures for spin and valleytronics. *Science Advances* [Internet]. 2017 May 5;3(5). Available from: <https://www.science.org/doi/10.1126/sciadv.1603113>
36. Yan X, Liu C, Li C, Bao W, Ding S, Zhang DW, et al. Tunable SnSe₂/WSe₂ Heterostructure Tunneling Field Effect Transistor. *Small*. 2017 Sep 13;13(34).
37. Long M, Wang Y, Wang P, Zhou X, Xia H, Luo C, et al. Palladium diselenide long-wavelength infrared photodetector with high sensitivity and stability. *ACS Nano*. 2019 Feb 26;13(2):2511–9.
38. Wypych F. Dissulfeto de molibdênio, um material multifuncional e surpreendente. *Química Nova* [Internet]. 2002 Feb;25(1):83–8. Available from: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000100015&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt
39. Topsøe NY, Tuxen A, Hinnemann B, Lauritsen J v., Knudsen KG, Besenbacher F, et al. Spectroscopy, microscopy and theoretical study of NO adsorption on MoS₂ and Co-Mo-S hydrotreating catalysts. *Journal of Catalysis*. 2011 Apr 25;279(2):337–51.
40. Kolobov A v., Tominaga J. Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides. Vol. 239, *Chemical Modelling*. 2016. 1–545 p.
41. Xu M, Liang T, Shi M, Chen H. Graphene-like two-dimensional materials. Vol. 113, *Chemical Reviews*. 2013. p. 3766–98.
42. Zhang X, Qiao XF, Shi W, Wu J bin, Jiang DS, Tan PH. Phonon and Raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material. Vol. 44, *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry; 2015. p. 2757–85.
43. Ovchinnikov D, Allain A, Huang YS, Dumcenco D, Kis A. Electrical transport properties of single-layer WS₂. *ACS Nano*. 2014 Aug 26;8(8):8174–81.
44. Lembke D, Bertolazzi S, Kis A. Single-layer MoS₂ electronics. *Accounts of Chemical Research*. 2015 Jan 20;48(1):100–10.
45. Nikam RD, Sonawane PA, Sankar R, Chen YT. Epitaxial growth of vertically stacked p-MoS₂/n-MoS₂ heterostructures by chemical vapor deposition for light emitting devices. *Nano Energy*. 2017 Feb 1;32:454–62.
46. Wang F, Wang Z, Xu K, Wang F, Wang Q, Huang Y, et al. Tunable GaTe-MoS₂ van der Waals p-n Junctions with Novel Optoelectronic Performance. *Nano Letters*. 2015 Nov 11;15(11):7558–66.
47. Memaran S, Pradhan NR, Lu Z, Rhodes D, Ludwig J, Zhou Q, et al. Pronounced Photovoltaic Response from Multilayered Transition-Metal Dichalcogenides PN-Junctions. *Nano Letters*. 2015 Nov 11;15(11):7532–8.
48. Li BL, Wang J, Zou HL, Garaj S, Lim CT, Xie J, et al. Low-Dimensional Transition Metal Dichalcogenide Nanostructures Based Sensors. *Advanced Functional Materials*. 2016 Oct 18;26(39):7034–56.
49. Liu B, Chen L, Liu G, Abbas AN, Fathi M, Zhou C. High-performance chemical sensing using Schottky-contacted chemical vapor deposition grown monolayer MoS₂ transistors. *ACS Nano*. 2014 May 27;8(5):5304–14.
50. Naylor CH, Kybert NJ, Schneier C, Xi J, Romero G, Saven JG, et al. Scalable Production of Molybdenum Disulfide Based Biosensors. *ACS Nano*. 2016 Jun 28;10(6):6173–9.
51. Jariwala D, Marks TJ, Hersam MC. Mixed-dimensional van der Waals heterostructures. Vol. 16, *Nature Materials*. Nature Publishing Group; 2017. p. 170–81.

52. Cong X, Liu XL, Lin ML, Tan PH. Application of Raman spectroscopy to probe fundamental properties of two-dimensional materials. Vol. 4, npj 2D Materials and Applications. Nature Research; 2020.
53. Cheng R, Li D, Zhou H, Wang C, Yin A, Jiang S, et al. Electroluminescence and photocurrent generation from atomically sharp WSe₂/MoS₂ heterojunction p-n diodes. Nano Letters. 2014 Oct 8;14(10):5590–7.
54. Rösner M, Steinke C, Lorke M, Gies C, Jahnke F, Wehling TO. Two-Dimensional Heterojunctions from Nonlocal Manipulations of the Interactions. Nano Letters. 2016 Apr 13;16(4):2322–7.
55. Vu QA, Lee JH, Nguyen VL, Shin YS, Lim SC, Lee K, et al. Tuning carrier tunneling in van der Waals heterostructures for ultrahigh detectivity. Nano Letters. 2017 Jan 11;17(1):453–9.
56. de Fazio D, Goykhman I, Yoon D, Bruna M, Eiden A, Milana S, et al. High Responsivity, Large-Area Graphene/MoS₂ Flexible Photodetectors. ACS Nano. 2016 Sep 27;10(9):8252–62.
57. Flöry N, Jain A, Bharadwaj P, Parzefall M, Taniguchi T, Watanabe K, et al. A WSe₂/MoSe₂ heterostructure photovoltaic device. Applied Physics Letters. 2015 Sep 21;107(12).
58. Saito R, Tatsumi Y, Huang S, Ling X, Dresselhaus MS. Raman spectroscopy of transition metal dichalcogenides. Vol. 28, Journal of Physics Condensed Matter. Institute of Physics Publishing; 2016.
59. Roldán R, Silva-Guillén JA, López-Sancho MP, Guinea F, Cappelluti E, Ordejón P. Electronic properties of single-layer and multilayer transition metal dichalcogenides MX₂ (M = Mo, W and X = S, Se). Annalen der Physik. 2014;526(9–10):347–57.
60. Wang QH, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman JN, Strano MS. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. Vol. 7, Nature Nanotechnology. Nature Publishing Group; 2012. p. 699–712.
61. Ribeiro-Soares J, Almeida RM, Barros EB, Araujo PT, Dresselhaus MS, Cançado LG, et al. Group theory analysis of phonons in two-dimensional transition metal dichalcogenides. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. 2014 Sep 29;90(11).
62. Atkins PW, Jones L. Chemical Principles: The Quest for Insight. 5th ed. New York: W. H. Freeman; 2010.
63. Peng B, Zhang H, Shao H, Xu Y, Zhang X, Zhu H. Thermal conductivity of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WS₂: Interplay of mass effect, interatomic bonding and anharmonicity. RSC Advances. 2016;6(7):5767–73.
64. Bernardi M, Palummo M, Grossman JC. Extraordinary sunlight absorption and one nanometer thick photovoltaics using two-dimensional monolayer materials. Nano Letters. 2013 Aug 14;13(8):3664–70.
65. Ashcroft NW, Mermin ND. Solid State Physics. 1°. New York: Saunders College Publishing; 1976.
66. Lopez-Sanchez O, Lembke D, Kayci M, Radenovic A, Kis A. Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂. Nature Nanotechnology. 2013;8(7):497–501.
67. Desai SB, Seol G, Kang JS, Fang H, Battaglia C, Kapadia R, et al. Strain-induced indirect to direct bandgap transition in multilayer WSe₂. Nano Letters. 2014 Aug 13;14(8):4592–7.
68. Yu L, El-Damak D, Radhakrishna U, Ling X, Zubair A, Lin Y, et al. Design, Modeling, and Fabrication of Chemical Vapor Deposition Grown MoS₂ Circuits with E-Mode FETs for Large-Area Electronics. Nano Letters. 2016 Oct 12;16(10):6349–56.

69. Padilha JE, Peelaers H, Janotti A, van de Walle CG. Nature and evolution of the band-edge states in MoS₂: From monolayer to bulk. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2014;90(20):1–5.
70. Munson CA, Gottfried JL, de Lucia FC, Mcnesby KL, Miziolek AW. *Laser-based Detection Methods of Explosives*. 2007.
71. Chang YH, Zhang W, Zhu Y, Han Y, Pu J, Chang JK, et al. Monolayer MoSe₂ grown by chemical vapor deposition for fast photodetection. *ACS Nano*. 2014 Aug 26;8(8):8582–90.
72. Liang WY. Excitons. Vol. 5, *Phys. Educ*. 1970.
73. Ramirez-Torres A, Turkowski V, Rahman TS. Time-dependent density-matrix functional theory for trion excitations: Application to monolayer MoS₂ and other transition-metal dichalcogenides. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2014 Aug 18;90(8).
74. Kaviraj B, Sahoo D. Physics of excitons and their transport in two dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors. Vol. 9, *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry; 2019. p. 25439–61.
75. Mueller T, Malic E. Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors. Vol. 2, *npj 2D Materials and Applications*. Nature Publishing Group; 2018.
76. Ramasubramaniam A. Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2012 Sep 6;86(11).
77. Tongay S, Zhou J, Ataca C, Lo K, Matthews TS, Li J, et al. Thermally driven crossover from indirect toward direct bandgap in 2D Semiconductors: MoSe₂ versus MoS₂. *Nano Letters*. 2012 Nov 14;12(11):5576–80.
78. Noori K, Cheng NLQ, Xuan F, Quek SY. Dielectric screening by 2D substrates. *2D Materials*. 2019 Jun 6;6(3).
79. Xu X, Yao W, Xiao D, Heinz TF. Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides. Vol. 10, *Nature Physics*. Nature Publishing Group; 2014. p. 343–50.
80. Zeng H, Liu G bin, Dai J, Yan Y, Zhu B, He R, et al. Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂. *Optics Express*. 2013 Apr 11;21(4):4908–16.
81. van der Zande AM, Huang PY, Chenet DA, Berkelbach TC, You Y, Lee GH, et al. Grains and grain boundaries in highly crystalline monolayer molybdenum disulphide. *Nature Materials*. 2013 Jun;12(6):554–61.
82. Shwe C, Gal M. Characterisation of Semiconductors by Differential Reflectance Spectroscopy. Vol. 44, *Aust. J. Phys*. 1991.
83. Kozawa D, Kumar R, Carvalho A, Kumar Amara K, Zhao W, Wang S, et al. Photocarrier relaxation pathway in two-dimensional semiconducting transition metal dichalcogenides. *Nature Communications*. 2014 Jul 29;5.
84. Kylänpää I, Komsa HP. Binding energies of exciton complexes in transition metal dichalcogenide monolayers and effect of dielectric environment. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2015 Nov 16;92(20).
85. Wang G, Chernikov A, Glazov MM, Heinz TF, Marie X, Amand T, et al. Colloquium: Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides. *Reviews of Modern Physics*. 2018 Apr 4;90(2).
86. van der Donck M, Zarenia M, Peeters FM. Excitons, trions, and biexcitons in transition-metal dichalcogenides: Magnetic-field dependence. *Physical Review B*. 2018 May 7;97(19).

87. Mak KF, He K, Lee C, Lee GH, Hone J, Heinz TF, et al. Tightly bound trions in monolayer MoS₂. *Nature Materials*. 2013 Mar;12(3):207–11.
88. Ross JS, Wu S, Yu H, Ghimire NJ, Jones AM, Aivazian G, et al. Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor. *Nature Communications*. 2013;4.
89. Carmiggelt JJ, Borst M, van der Sar T. Exciton-to-trion conversion as a control mechanism for valley polarization in room-temperature monolayer WS₂. *Scientific Reports*. 2020 Dec 1;10(1).
90. High AA, Novitskaya EE, Butov L v., Hanson M, Gossard AC. Control of exciton fluxes in an excitonic integrated circuit. *Science*. 2008 Jul 11;321(5886):229–31.
91. Bueno RT, Lopes OF, Carvalho KTG, Ribeiro C, Mouraõ HAJL. Heterostructured semiconductors: An approach about the main challenges for obtaining and application on environmental and energy photochemical processes. *Quimica Nova*. 2019;42(6):661–75.
92. Wu Z, Jie W, Yang Z, Hao J. Hybrid heterostructures and devices based on two-dimensional layers and wide bandgap materials. Vol. 12, *Materials Today Nano*. Elsevier Ltd; 2020.
93. Cai Z, Liu B, Zou X, Cheng HM. Chemical Vapor Deposition Growth and Applications of Two-Dimensional Materials and Their Heterostructures. Vol. 118, *Chemical Reviews*. American Chemical Society; 2018. p. 6091–133.
94. Geim AK, Grigorieva I v. Van der Waals heterostructures. Vol. 499, *Nature*. 2013. p. 419–25.
95. Velický M, Toth PS. From two-dimensional materials to their heterostructures: An electrochemist's perspective. Vol. 8, *Applied Materials Today*. Elsevier Ltd; 2017. p. 68–103.
96. Lee Y, Hwang Y, Chung YC. Achieving type i, ii, and iii heterojunctions using functionalized mxene. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2015 Apr 8;7(13):7163–9.
97. Liao W, Huang Y, Wang H, Zhang H. Van der Waals heterostructures for optoelectronics: Progress and prospects. Vol. 16, *Applied Materials Today*. Elsevier Ltd; 2019. p. 435–55.
98. Low J, Yu J, Jaroniec M, Wageh S, Al-Ghamdi AA. Heterojunction Photocatalysts. Vol. 29, *Advanced Materials*. Wiley-VCH Verlag; 2017.
99. Withers F, del Pozo-Zamudio O, Mishchenko A, Rooney AP, Gholinia A, Watanabe K, et al. Light-emitting diodes by band-structure engineering in van der Waals heterostructures. *Nature Materials*. 2015;14(3):301–6.
100. Jeon PJ, Lee YT, Lim JY, Kim JS, Hwang DK, Im S. Black phosphorus-zinc oxide nanomaterial heterojunction for p-n diode and junction field-effect transistor. *Nano Letters*. 2016 Feb 10;16(2):1293–8.
101. Koswatta SO, Koester SJ, Haensch W. On the possibility of obtaining MOSFET-like performance and Sub-60-mV/dec swing in 1-D broken-gap tunnel transistors. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2010 Dec;57(12):3222–30.
102. Selvaraj R, Kalimuthu KR, Kalimuthu V. A type-II MoS₂/ZnO heterostructure with enhanced photocatalytic activity. *Materials Letters*. 2019 May 15;243:183–6.
103. Zhang H, Zhang YN, Liu H, Liu LM. Novel heterostructures by stacking layered molybdenum disulfides and nitrides for solar energy conversion. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014 Oct 7;2(37):15389–95.
104. Unuchek D, Ciarrocchi A, Avsar A, Sun Z, Watanabe K, Taniguchi T, et al. Valley-polarized exciton currents in a van der Waals heterostructure. Vol. 14, *Nature Nanotechnology*. Nature Research; 2019. p. 1104–9.

105. Zhou X, Hu X, Yu J, Liu S, Shu Z, Zhang Q, et al. 2D Layered Material-Based van der Waals Heterostructures for Optoelectronics. *Advanced Functional Materials*. 2018 Apr 5;28(14).
106. Ceballos F, Bellus MZ, Chiu HY, Zhao H. Ultrafast charge separation and indirect exciton formation in a MoS₂-MoSe₂ van der waals heterostructure. *ACS Nano*. 2014 Dec 23;8(12):12717–24.
107. Gong Y, Lin J, Wang X, Shi G, Lei S, Lin Z, et al. Vertical and in-plane heterostructures from WS₂/MoS₂ monolayers. *Nature Materials*. 2014 Dec 1;13(12):1135–42.
108. Jie W, Yang Z, Bai G, Hao J. Luminescence in 2D Materials and van der Waals Heterostructures. Vol. 6, *Advanced Optical Materials*. Wiley-VCH Verlag; 2018.
109. Lui CH, Ye Z, Ji C, Chiu KC, Chou CT, Andersen TI, et al. Observation of interlayer phonon modes in van der Waals heterostructures. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2015 Apr 8;91(16).
110. Novoselov KS, Mishchenko A, Carvalho A, Castro Neto AH. 2D materials and van der Waals heterostructures. Vol. 353, *Science*. American Association for the Advancement of Science; 2016.
111. Li J, Yang X, Liu Y, Huang B, Wu R, Zhang Z, et al. General synthesis of two-dimensional van der Waals heterostructure arrays. *Nature*. 2020 Mar 19;579(7799):368–74.
112. Preciado E, Schüleïn FJR, Nguyen AE, Barroso D, Isarraraz M, von Son G, et al. Scalable fabrication of a hybrid field-effect and acousto-electric device by direct growth of monolayer MoS₂/LiNbO₃. *Nature Communications*. 2015 Oct 23;6.
113. Zhou N, Xu B, Gan L, Zhang J, Han J, Zhai T. Narrowband spectrally selective near-infrared photodetector based on up-conversion nanoparticles used in a 2D hybrid device. *Journal of Materials Chemistry C*. 2017;5(7):1591–5.
114. Georgiou T, Jalil R, Belle BD, Britnell L, Gorbachev R v., Morozov S v., et al. Vertical field-effect transistor based on graphene-WS₂ heterostructures for flexible and transparent electronics. *Nature Nanotechnology*. 2013;8(2):100–3.
115. Doan MH, Jin Y, Adhikari S, Lee S, Zhao J, Lim SC, et al. Charge Transport in MoS₂/WSe₂ van der Waals Heterostructure with Tunable Inversion Layer. *ACS Nano*. 2017 Apr 25;11(4):3832–40.
116. Liang SJ, Cheng B, Cui X, Miao F. Van der Waals Heterostructures for High-Performance Device Applications: Challenges and Opportunities. Vol. 32, *Advanced Materials*. Wiley-VCH Verlag; 2020.
117. Britnell L, Ribeiro RM, Eckmann A, Jalil R, Belle BD, Mishchenko A, et al. Strong Light-Matter Interactions in Heterostructures of Atomically Thin Films Downloaded from [Internet]. Vol. 340, *www.sciencemag.org SCIENCE*. 2013. Available from: <http://science.sciencemag.org/>
118. Song T, Cai X, Wei-Yuan Tu M, Zhang X, Huang B, Wilson NP, et al. Giant tunneling magnetoresistance in spin-filter van der Waals heterostructures [Internet]. Available from: <http://science.sciencemag.org/>
119. Hong X, Kim J, Shi SF, Zhang Y, Jin C, Sun Y, et al. Ultrafast charge transfer in atomically thin MoS₂/WS₂ heterostructures. *Nature Nanotechnology*. 2014;9(9):682–6.
120. Huang C, Wu S, Sanchez AM, Peters JJP, Beanland R, Ross JS, et al. Lateral heterojunctions within monolayer MoSe₂-WSe₂ semiconductors. *Nature Materials*. 2014 Dec 1;13(12):1096–101.
121. Bellus MZ, Ceballos F, Chiu HY, Zhao H. Tightly Bound Trions in Transition Metal Dichalcogenide Heterostructures. *ACS Nano*. 2015 Jun 23;9(6):6459–64.

122. Jiang Y, Chen S, Zheng W, Zheng B, Pan A. Interlayer exciton formation, relaxation, and transport in TMD van der Waals heterostructures. Vol. 10, *Light: Science and Applications*. Springer Nature; 2021.
123. Li M-Y, Shi Y, Cheng C-C, Lu L-S, Lin Y-C, Tang H-L, et al. Epitaxial growth of a monolayer WSe₂-MoS₂ lateral p-n junction with an atomically sharp interface. *Science* [Internet]. 2015 Jul 31;349(6247):524–8. Available from: <https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.aab4097>
124. Yu H, Liu G-B, Tang J, Xu X, Yao W. P H Y S I C S Moiré excitons: From programmable quantum emitter arrays to spin-orbit-coupled artificial lattices [Internet]. 2017. Available from: <http://advances.sciencemag.org/>
125. Arora A, Nayak PK, Bhattacharyya S, Maity N, Singh AK, Krishnan A, et al. Interlayer excitonic states in MoSe₂/Mo S₂ van der Waals heterostructures. *Physical Review B*. 2021 May 5;103(20).
126. Li H, Zhang Q, Yap CCR, Tay BK, Edwin THT, Olivier A, et al. From bulk to monolayer MoS₂: Evolution of Raman scattering. *Advanced Functional Materials*. 2012 Apr 10;22(7):1385–90.
127. Hajiyev P, Cong C, Qiu C, Yu T. Contrast and Raman spectroscopy study of single-and few-layered charge density wave material: 2H-TaSe₂. *Scientific Reports*. 2013;3.
128. Bilgin I, Raeliarijaona AS, Lucking MC, Hodge SC, Mohite AD, de Luna Bugallo A, et al. Resonant Raman and Exciton Coupling in High-Quality Single Crystals of Atomically Thin Molybdenum Diselenide Grown by Vapor-Phase Chalcogenization. *ACS Nano*. 2018 Jan 23;12(1):740–50.
129. Ramana C v., Becker U, Shutthanandan V, Julien CM. Oxidation and metal-insertion in molybdenite surfaces: Evaluation of charge-transfer mechanisms and dynamics. *Geochemical Transactions*. 2008 Jun 5;9.
130. Liang L, Meunier V. First-principles Raman spectra of MoS₂, WS₂ and their heterostructures. *Nanoscale*. 2014 May 21;6(10):5394–401.
131. Scheuschner N, Gillen R, Staiger M, Maultzsch J. Interlayer resonant Raman modes in few-layer MoS₂. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2015 Jun 8;91(23).
132. Lee C, Yan H, Brus LE, Heinz TF, Hone J, Ryu S. Anomalous lattice vibrations of single- and few-layer MoS₂. *ACS Nano*. 2010 May 25;4(5):2695–700.
133. Lee C, Yan H, Brus LE, Heinz TF, Hone J, Ryu S. Anomalous lattice vibrations of single- and few-layer MoS₂. *ACS Nano*. 2010 May 25;4(5):2695–700.
134. Nayak PK, Horbatenko Y, Ahn S, Kim G, Lee JU, Ma KY, et al. Probing Evolution of Twist-Angle-Dependent Interlayer Excitons in MoSe₂/WSe₂ van der Waals Heterostructures. *ACS Nano*. 2017 Apr 25;11(4):4041–50.
135. Thanh TD, Chuong ND, Hien H van, Kshetri T, Tuan LH, Kim NH, et al. Recent advances in two-dimensional transition metal dichalcogenides-graphene heterostructured materials for electrochemical applications. Vol. 96, *Progress in Materials Science*. Elsevier Ltd; 2018. p. 51–85.
136. Kim SY, Kwak J, Ciobanu C v., Kwon SY. Recent Developments in Controlled Vapor-Phase Growth of 2D Group 6 Transition Metal Dichalcogenides. *Advanced Materials*. 2019;31(20):1–39.
137. Li J, Yang X, Liu Y, Huang B, Wu R, Zhang Z, et al. General synthesis of two-dimensional van der Waals heterostructure arrays. *Nature*. 2020 Mar 19;579(7799):368–74.
138. Li H, Wu J, Yin Z, Zhang H. Preparation and applications of mechanically exfoliated single-layer and multilayer MoS₂ and WSe₂ nanosheets. *Accounts of Chemical Research*. 2014 Apr 15;47(4):1067–75.

139. Chiu MH, Zhang C, Shiu HW, Chuu CP, Chen CH, Chang CYS, et al. Determination of band alignment in the single-layer MoS₂ WSe₂ heterojunction. *Nature Communications*. 2015 Jul 16;6.
140. Wang H, Xu X, Li J, Lin L, Sun L, Sun X, et al. Surface Monocrystallization of Copper Foil for Fast Growth of Large Single-Crystal Graphene under Free Molecular Flow. *Advanced Materials*. 2016 Oct 1;28(40):8968–74.
141. Plutnar J, Pumera M, Sofer Z. The chemistry of CVD graphene. Vol. 6, *Journal of Materials Chemistry C*. Royal Society of Chemistry; 2018. p. 6082–101.
142. Annu A, Bhattacharya B, Singh PK, Shukla PK, Rhee HW. Carbon nanotube using spray pyrolysis: Recent scenario. Vol. 691, *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier Ltd; 2017. p. 970–82.
143. Zhang Z, Chen P, Duan X, Zang K, Luo J, Duan X. Robust epitaxial growth of two-dimensional heterostructures, multiheterostructures, and superlattices [Internet]. 2017. Available from: <http://science.sciencemag.org/>
144. Wang F, Wang Z, Yin L, Cheng R, Wang J, Wen Y, et al. 2D library beyond graphene and transition metal dichalcogenides: A focus on photodetection. Vol. 47, *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry; 2018. p. 6296–341.
145. Kim KK, Lee HS, Lee YH. Synthesis of hexagonal boron nitride heterostructures for 2D van der Waals electronics. Vol. 47, *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry; 2018. p. 6342–69.
146. Li B, Gong Y, Hu Z, Brunetto G, Yang Y, Ye G, et al. Solid-Vapor Reaction Growth of Transition-Metal Dichalcogenide Monolayers. *Angewandte Chemie*. 2016 Aug 26;128(36):10814–9.
147. Cain JD, Shi F, Wu J, Dravid VP. Growth Mechanism of Transition Metal Dichalcogenide Monolayers: The Role of Self-Seeding Fullerene Nuclei. *ACS Nano*. 2016 May 24;10(5):5440–5.
148. Pondick J v., Woods JM, Xing J, Zhou Y, Cha JJ. Stepwise Sulfurization from MoO₃ to MoS₂ via Chemical Vapor Deposition. *ACS Applied Nano Materials*. 2018;1(10):5655–61.
149. Zhang J, Wang F, Shenoy VB, Tang M, Lou J. Towards controlled synthesis of 2D crystals by chemical vapor deposition (CVD). Vol. 40, *Materials Today*. Elsevier B.V.; 2020. p. 132–9.
150. Yang SY, Shim GW, Seo SB, Choi SY. Effective shape-controlled growth of monolayer MoS₂ flakes by powder-based chemical vapor deposition. *Nano Research*. 2017 Jan 1;10(1):255–62.
151. Cardoso F, Maia O, de Fora J. Síntese por CVD do Disseleneto de Molibdênio (MoSe₂) e quantificação de defeitos estruturais por espectroscopia Raman. 2021.
152. Liu B, Fathi M, Chen L, Abbas A, Ma Y, Zhou C. Chemical Vapor Deposition Growth of Monolayer WSe₂ with Tunable Device Characteristics and Growth Mechanism Study. *ACS Nano*. 2015 Jun 23;9(6):6119–27.
153. Luong DH, Lee HS, Neupane GP, Roy S, Ghimire G, Lee JH, et al. Tunneling Photocurrent Assisted by Interlayer Excitons in Staggered van der Waals Hetero-Bilayers. *Advanced Materials*. 2017 Sep 6;29(33).
154. Zheng T, Valencia-Acuna P, Zereshki P, Beech KM, Deng L, Ni Z, et al. Thickness-Dependent Interlayer Charge Transfer in MoSe₂/MoS₂ Heterostructures Studied by Femtosecond Transient Absorption Measurements. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2021 Feb 10;13(5):6489–95.
155. Cheng X, Jiang L, Li Y, Zhang H, Hu C, Xie S, et al. Using strain to alter the energy bands of the monolayer MoSe₂: A systematic study covering both tensile and compressive states. *Applied Surface Science*. 2020 Aug 15;521.

156. Liu Y, Zhou Q, Yan Y, Li L, Zhu J, Zheng YL, et al. Wrinkle and near-resonance effects on the vibrational and electronic properties in compressed monolayer MoSe₂. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2021 May 28;23(20):11709–16.
157. Carrascoso F, Li H, Frisenda R, Castellanos-Gomez A. Strain engineering in single-, bi- and tri-layer MoS₂, MoSe₂, WS₂ and WSe₂. *Nano Research*. 2021 Jun 1;14(6):1698–703.
158. Komsa HP, Krasheninnikov A v. Electronic structures and optical properties of realistic transition metal dichalcogenide heterostructures from first principles. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2013 Aug 23;88(8).
159. Cardoso Ofredi Maia F, Maciel IO, Vasconcelos Pazzini Massote D, Archanjo BS, Legnani C, Quirino WG, et al. Defect activated optical Raman modes in single layer MoSe₂. *Nanotechnology*. 2021 Nov 12;32(46).
160. Conley HJ, Wang B, Ziegler JI, Haglund RF, Pantelides ST, Bolotin KI. Bandgap engineering of strained monolayer and bilayer MoS₂. *Nano Letters*. 2013 Aug 14;13(8):3626–30.