

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
**Instituto de Química**  
Mestrado em Microeletrônica

Alexsandro Vieira da Silva

**Controle da Transição de Fase Cristalina de Dissulfeto de  
Molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) com Feixe de Íons**

Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil.

2023

Alexsandro Vieira da Silva

**Controle da Transição de Fase Cristalina de Dissulfeto de  
Molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) com Feixe de Íons**

Dissertação apresentada como requisito  
parcial à obtenção do título de mestre em  
Microeletrônica do Instituto de Química da  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul.  
Orientador:

Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil.

2023

## CIP - Catalogação na Publicação

Silva, Alexsandro Vieira da  
Controle da Transição de Fase Cristalina de  
Dissulfeto de Molibdênio (MoS<sub>2</sub>) com Feixe de Íons /  
Alexsandro Vieira da Silva. -- 2023.  
92 f.  
Orientador: Cláudio Radtke.

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

1. Dicalcogeneto de Metal de Transição. 2.  
Materiais 2D. 3. Transição de Fase Cristalina. 4.  
Feixe de Íons. 5. Semicondutores. I. Radtke, Cláudio,  
orient. II. Título.

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

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Prof. Carlos André Bulhões

Vice-Reitora: Profa. Patricia Pranke

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

Diretora do Instituto de Informática: Profa. Carla Maria Dal Sasso Freitas

Coordenador do PGMICRO: Prof. Cláudio Radtke

Bibliotecário-chefe do Instituto de Informática: Alexsander Borges Ribeiro

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Alexsandro Vieira da Silva

### Controle da Transição de Fase Cristalina de Dissulfeto de Molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) com Feixe de Íons

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Microeletrônica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador:

**Aprovado em:** Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil., 21 de dezembro de 2023.

BANCA EXAMINADORA:

---

Professor Doutor Cláudio Radtke  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

---

Professor Doutor Henri Ivanov Boudinov  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

---

Professor Doutor Marcus Vinícius Castegnaro  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

---

Professora Doutora Silma Alberton Corrêa  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

*Este trabalho é dedicado a toda a minha família.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a meu orientador Professor Dr. Cláudio Radtke, pela oportunidade que me deu e pela enorme compreensão e confiança no meu trabalho, estando sempre presente e disponível para ensinar, atitudes essas que acabam incentivando em sempre tirar o melhor de mim. Muito obrigado por tudo.

Ao CNPq, Capes e a UFRGS pelo apoio e incentivo à pesquisa científica.

Aos professores se aceitaram o convite e se dispuseram em me auxiliar no meu trabalho através da banca, professora Dra. Silma Albertom (que por muitos anos já compartilho admiração e amizade), e os professor doutores Marcus e Henry.

Aos atuais colegas de laboratório do grupo LASIS pelas boas conversas descontraídas, troca de aprendizado e grande parceria de trabalho, Lidiane Pluczinski, Vitória Cantergi, Gabriel Cruz, Dheryck Cabeda (lendário) e Alexandra Milaya. Aos colegas que já passaram pelo laboratório: A Dra. Louise Patron Etcheverry, que sempre serei grato pela prestatividade e afeto comigo em laboratório; ao Dr. Guilherme Koszeniewski Rolim, por me ensinar quase tudo que sabia (sempre terei saudades de nossas conversas sobre tudo ao som de Jethro Thull); Júlia Benvenuti, por ter o mesmo gosto de humor extremamente duvidoso que o meu.

Aos meus amigos Rodrigo Morawski, Matheus Marafiga, Lilian Luz, Melissa Lazzari, Leonardo Medeiros, Camila Gonzatti, Guilherme Cabral, João Pedro Gubert. Apesar de não saber me expressar muito bem, queria agradecer por serem as melhores coisas que a vida acadêmica me deu.

E por fim, e não menos importante, a todos da minha família que me apoiaram ao longo de todos esses anos. Minha mãe Silvana da Silva Vieira, meu pai Cassiano Ornelas da Silva, minhas avós Selma Correa da Silva e Elaine Ornelas, minhas irmãs e irmão e a todas minhas tias e tios, tias e tios avós, primas e primos, minha sobrinha Manuela, meus afilhados, entre outros. Espero algum dia poder retribuir todos os sacrifícios ao longo da que me puderam ser capaz de seguir. Amo todos vocês.

*“A fúria negra ressuscita outra vez!”*

Racionais, Capítulo 4, Versículo 3.

## RESUMO

Recentemente, os dicalcogenetos de metais de transição, ou simplesmente TMDs, têm atraído grande atenção devido às suas vastas aplicações tecnológicas. Entre esses materiais, o dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ), um material bidimensional com propriedades eletrônicas e ópticas interessantes, destaca-se. No entanto, suas propriedades são significativamente influenciadas tanto pelo número de camadas formadas quanto por sua estrutura cristalina, que pode se apresentar em duas principais formas: 2H e 1T. A forma cristalina 2H é a mais comum e estável do  $\text{MoS}_2$ , sendo um semicondutor de gap direto frequentemente estudado para uso em dispositivos eletrônicos. A forma cristalina 1T do  $\text{MoS}_2$  apresenta propriedades metálicas com alta condutividade elétrica. Devido a essas mudanças significativas em suas propriedades, nota-se a importância de um estudo sobre o controle da transição de fase desses materiais. Considerando todos esses aspectos, o presente trabalho investigou a transição de fase cristalina do  $\text{MoS}_2$  induzida pela técnica de bombardeio iônico via canhão de gás inerte, para a promoção da transformação da estrutura cristalina. As amostras de  $\text{MoS}_2$  foram sintetizadas via processo de crescimento homogêneo pelo método de fusão de uma solução de precursor metálico  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sobre substrato  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  com posterior sulfurização da amostra. As amostras foram então analisadas por Microscopia Óptica, Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios X (XPS), Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS), espectroscopia Raman e Fotoluminescência (PL). Os resultados obtidos mostraram efetividade das irradiações com hélio com a metodologia utilizada para transição da fase cristalina 2H para 1T, e que a transição induzida por 5 keV ocorre de maneira mais rápida, enquanto 1 keV resulta em uma transição mais gradual porém menos danosa a superfície da amostra.

**Palavras-chave:**  $\text{MoS}_2$ ; TMDs; Monocamada; Materiais 2D; Semicondutores; Feixe de íons; Transição de fase; 2H; 1T.

## ABSTRACT

Recently, transition metal dichalcogenides, or simply TMDs, have attracted significant attention due to their broad technological applications. Among these materials, molybdenum disulfide ( $\text{MoS}_2$ ), a two-dimensional material with interesting electronic and optical properties, stands out. However, its properties are significantly influenced by both the number of layers formed and its crystalline structure, which can exist in two main forms: 2H and 1T. The 2H crystalline form is the most common and stable form of  $\text{MoS}_2$ , being a direct bandgap semiconductor frequently studied for use in electronic devices. The 1T crystalline form of  $\text{MoS}_2$  presents metallic properties with high electrical conductivity. Due to these significant changes in its properties, the importance of a study on the control of the phase transition of these materials is noted. Considering all these aspects, the present work investigated the crystalline phase transition of  $\text{MoS}_2$  induced by the technique of ionic bombardment via inert gas gun, aiming to promote the transformation of the crystalline structure.  $\text{MoS}_2$  samples were synthesized through a homogeneous growth process using the fusion of a solution of the metallic precursor  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  on a  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrate, followed by sulfurization of the sample. The samples were then analyzed using Optical Microscopy, X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), Raman spectroscopy, and Photoluminescence (PL). The results obtained demonstrated the effectiveness of helium irradiation with the methodology used for the transition from the 2H to 1T crystalline phase. The induced transition at 5 keV occurred more rapidly, while 1 keV resulted in a more gradual transition, albeit less damaging to the sample surface.

**Keywords:**  $\text{MoS}_2$ ; TMDs; Monolayer; 2D Materials; Semiconductors; Ion Beam; PhaseTransition; 2H; 1T.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 - Esquemático de um transistor MOSFET, mostrando a estrutura MOS (metal-óxido- semicondutor) e os três eletrodos principais: fonte (S), dreno (D) e porta (G). As dimensões W e L representam a largura do transistor e o comprimento do canal, respectivamente .....20
- Figura 2 – Representação esquemática de um diagrama de bandas para semicondutores extrínsecos **(a)** do tipo n e **(b)** p em comparação a **(c)** um intrínseco. BC: banda de condução; BV: banda de valência;  $E_f$ : nível de Fermi do semicondutor intrínseco;  $E_{fn}$ : nível de Fermi do semicondutor n;  $E_{fp}$ : nível de Fermi do semicondutor p.....21
- Figura 3 – Diagrama mostrando as formas alotrópicas do C. Em três dimensões, a estrutura grafite é mostrada. Grafeno bidimensional consiste em uma folha de átomos de C dispostos em uma rede hexagonal. Nanotubos de C são folhas de grafeno enroladas formando estruturas unidimensionais com diâmetros na escala do nanômetro. O Fullereno e outras moléculas orgânicas podem ser considerados sistemas de carbono de dimensão zero.....23
- Figura 4 – Estrutura de TMDs monocamadas. Existem cerca de 40 compostos de TMD em camadas diferentes. Os metais de transição e os três elementos calcogênios que predominantemente cristalizam nessas estruturas em camadas são destacados na tabela periódica.....24
- Figura 5 – Ilustração de aplicações MoS<sub>2</sub> em vários campos. ....25
- Figura 6 – Representação esquemática do reator CVD para crescimento de MoS<sub>2</sub>. 27
- Figura 7 – Representação da estrutura de monocamadas de TMD com coordenadas trigonais prismáticas (a) e octaédricas (b). Cores do átomo: roxo, metal; amarelo, calcogênio. AbA e AbC representam a sequência de empilhamento onde as letras maiúsculas e minúsculas representam calcogênio e elementos de metal, respectivamente. ....28

Figura 8 – Figura esquemática qualitativa que mostra o preenchimento progressivo dos orbitais d que estão localizados dentro do intervalo de ligação ( $\sigma$ ) e dos estados anti-ligação ( $\sigma^*$ ) no grupo 4, 5, 6, 7 e 10 TMDs. Os estados preenchido e não preenchido são sombreados com azul escuro e azul claro, respectivamente. Quando um orbital está totalmente preenchido (como no grupo 6 TMDs), o nível de Fermi ( $E_f$ ) está na lacuna de energia e um caráter semicondutor é observado. ....	29
Figura 9 – Estruturas de bandas do arseneto de gálio (à esquerda) e do silício (à direita). Em vermelho estão indicadas as transições de energia em cada caso. ....	31
Figura 10 – Estrutura de bandas de quatro camadas (4L), bicamada (2L) e monocamada (1L) $\text{MoS}_2$ , da esquerda para a direita. A linha tracejada horizontal representa a energia de um máximo de banda no ponto K. As linhas vermelhas e azuis representam as bordas da banda de condução e valência, respectivamente. A transição de energia mais baixa (indicada pelas setas sólidas) é direta (vertical) apenas no caso de uma única camada. ....	32
Figura 11 – Estrutura de bandas de $\text{MoS}_2$ nas fases cristalinas 2H e 1T, respectivamente. ....	33
Figura 12 – Desdobramento dos orbitais d de $\text{Mo}^{4+}$ correspondentes a $\text{MoS}_2$ nas fases 2H e 1T, respectivamente. ....	34
Figura 13 - Representação ilustrativa do mecanismo de síntese de $\text{MoS}_2$ por meio da formação de intermediário líquido fundido. ....	38
Figura 14 - Representação ilustrativa do mecanismo de síntese de $\text{MoS}_2$ por meio da formação de intermediário líquido fundido. ....	40
Figura 15 - Esquema representativo da metodologia de indução de transição de fase de $\text{MoS}_2$ utilizando câmara de plasma. ....	41

Figura 16 - Esquemas representativos da etapa de indução de transição de fase de MoS <sub>2</sub> por bombardeio iônico via canhão de <i>sputtering</i> . .....	43
Figura 17 - Figura do efeito fotoelétrico para um átomo de oxigênio. O raio X incidente disponibiliza energia suficiente para que um elétron de nível interno seja emitido do átomo. ....	45
Figura 18 - Equipamento de XPS utilizado no presente trabalho. ....	46
Figura 19 - Representação esquemática da técnica de análise RBS, identificando as posições do feixe incidente, ângulo de espalhamento e posicionamento do detector. ....	48
Figura 20 - Implantador de íons do Instituto de Física da UFRGS onde foram realizados as medidas de RBS. ....	50
Figura 21 - Representação do espalhamento Raman Stokes e Anti-Stokes. A flecha para cima corresponde à frequência $\nu_i$ do laser, e as flechas para baixo representam as frequências $\nu_{\text{Stokes}}$ e $\nu_{\text{Anti-Stokes}}$ dos fótons no espalhamento Raman Stokes (vermelho) e Anti-Stokes (azul). ....	51
Figura 22 - Representação do arranjo experimental para espectroscopia Raman....	53
Figura 23 - (a) Deslocamentos atômicos dos dois modos ativos Raman de uma monocamada MoS <sub>2</sub> (bandas A <sub>1g</sub> e E <sup>1</sup> <sub>2g</sub> ). (b) Deslocamentos atômicos nos dois modos vibracionais ativos Raman de MoS <sub>2</sub> . ....	54
Figura 24 - Equipamento utilizado para as medidas de espectroscopia Raman.....	54
Figura 25 - Representação das bandas de valência e de condução em um semicondutor, evidenciando a energia de <i>gap</i> . ....	56
Figura 26 - Figura esquemática dos modelos de interação “elétron (e) –buraco (h)” para formação de éxciton e trion, respectivamente. ....	57

Figura 27 - Imagens de microscopia óptica das dispersões de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sobre a superfície do substrato de óxido de silício: **(a)** antes da formação do intermediário líquido fundido, com aproximação das lentes objetivas em 5 e **(b)** após formação do intermediário líquido fundido, com aproximação de 50 vezes.....60

Figura 28 - Imagens de microscopia óptica das formações de  $\text{MoS}_2$ , após processo de sulfurização da amostra, com aproximação das lentes objetivas em 5 **(a)** e 20 **(b)** vezes.....60

Figura 29 - Imagens de microscopia óptica das formações de  $\text{MoS}_2$ , após processo de sulfurização da amostra, pelo método de Deposição Química por Vapores (CVD), com aproximação das lentes objetivas em 5 **(a)** e 100 **(b)** vezes.....61

Figura 30 - Imagens de microscopia óptica das amostras de  $\text{MoS}_2$ , após processo de 30 segundos bombardeio iônico com argônio, com aproximação das lentes objetivas em 10 vezes para energia de irradiação de 1 keV **(a)** e 20 vezes para irradiação com energia de 5 keV **(b)**.....62

Figura 31 - Imagens de microscopia óptica das amostras de  $\text{MoS}_2$ , após processo de bombardeio iônico com hélio, com aproximação das lentes objetivas em 5 vezes para energia de irradiação de 1 keV durante 1 minuto **(a)** e 5 minutos para irradiação de 5 keV **(b)**.....63

Figura 32 - Região do nível Mo 3d do espectro de XPS da amostra D. Os picos em vermelho correspondem a Mo ligado à S ( $\text{MoS}_2$ -2H). O pico azul refere-se ao pico de enxofre S 2s. O espectro apresentado corresponde aos dados subtraídos por um fundo do tipo Shirley. Os pontos correspondem aos dados experimentais. As linhas, às componentes e sua soma utilizadas no ajuste dos dados.....65

Figura 33 - Região do nível Mo 3d do espectro de XPS das amostras irradiadas com argônio com energia de 1 keV em diferentes tempos. Os picos em vermelho correspondem a Mo ligado à S ( $\text{MoS}_2\text{-2H}$ ). O pico azul refere-se ao enxofre S 2s. O espectro apresentado corresponde aos dados subtraídos por um fundo do tipo Shirley. Os pontos correspondem aos dados experimentais. As linhas, às componentes e sua soma utilizadas no ajuste dos dados. ....66

Figura 34 - Gráfico de porcentagem de componentes por tempo de irradiação de argônio com energia de 1 keV.....67

Figura 35 - Região do nível Mo 3d do espectro de XPS das amostras irradiadas com hélio com energia de 5 keV em diferentes tempos. Os picos em vermelho correspondem a Mo ligado à S ( $\text{MoS}_2\text{-2H}$ ). Já os picos em amarelos representam a ligação Mo-S do  $\text{MoS}_2\text{-1T}$ . O pico azul refere-se ao enxofre S 2s. O espectro apresentado corresponde aos dados subtraídos por um fundo do tipo Shirley. Os pontos correspondem aos dados experimentais. As linhas, às componentes e sua soma utilizadas no ajuste dos dados.....68

Figura 36 - Gráfico de porcentagem de componentes por tempo de irradiação de hélio com energia de 5 keV .....70

Figura 37 - Região do nível Mo 3d do espectro de XPS das amostras irradiadas com hélio com energia de 1 keV em diferentes tempos. Os picos em vermelho correspondem a Mo ligado à S ( $\text{MoS}_2\text{-2H}$ ). Os picos em amarelos representam a ligação Mo-S do  $\text{MoS}_2\text{-1T}$ . O pico azul refere-se ao enxofre S 2s. O espectro apresentado corresponde aos dados subtraídos por um fundo do tipo Shirley. Os pontos correspondem aos dados experimentais. As linhas, às componentes e sua soma utilizadas no ajuste dos dados .....71

Figura 38 - Gráfico de porcentagem de componentes por tempo de irradiação de hélio com energia de 1 keV .....72

Figura 39 - Espectro de RBS de MoS <sub>2</sub> após síntese sobre substrato de SiO <sub>2</sub> /Si, mostrando todos os elementos presente na amostra.....	73
Figura 40 – Espectro de RBS de MoS <sub>2</sub> após síntese sobre substrato de SiO <sub>2</sub> /Si, aproximando nos picos referentes ao enxofre e molibdênio .....	74
Figura 41 – Espectro Raman para a amostra sintetizada, evidenciando seus picos característicos. ....	76
Figura 42 – Espectros Raman MoS <sub>2</sub> após bombardeamento iônico com 5 keV de energia em função da duração do tratamento. Novos picos podem ser observados na monocamada MoS <sub>2</sub> (J <sub>1</sub> , J <sub>2</sub> e J <sub>3</sub> ), confirmando uma mistura de MoS <sub>2</sub> de fase 1T e 2H.....	77
Figura 43 – Espectros Raman MoS <sub>2</sub> após bombardeamento iônico com 1 keV de energia em função da duração do tratamento. Novos picos podem ser observados na monocamada MoS <sub>2</sub> (J <sub>1</sub> , J <sub>2</sub> e J <sub>3</sub> ), confirmando uma mistura de MoS <sub>2</sub> de fase 1T e 2H.....	78
Figura 44 – Espectro de PL referente a monocamada (azul) e multicamada (vermelho) de MoS <sub>2</sub> .....	79
Figura 45 – Representação da fotoluminescência em semicondutores de <i>gap</i> direto (a) e indireto (b), respectivamente.....	80
Figura 46 – Espectros de PL comparando a síntese de monocamada de MoS <sub>2</sub> utilizando os métodos de síntese por Deposição Química por Vapores (vermelho) e por Intermediário Líquido Fundido (azul).....	81
Figura 47 – Espectro de PL referente a MoS <sub>2</sub> após o processo de bombardeamento iônico com hélio com energia de 5 keV, durante 10 (vermelho), 30 (azul) e 60 (rosa) segundos.....	82

Figura 48 – Espectro de PL referente a MoS<sub>2</sub> após o processo de bombardeamento iônico com hélio com energia de 1 keV, durante 10 (vermelho), 30 (azul) e 60 (rosa) segundos.....83

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1T – Um Trigonal

2D - Bidimensional

2H – Dois Hexagonal

3D - Tridimensional

BE – *Binding Energy*

BCM – Banda de Condução Mínima

BJT - *Bipolar Junction Transistor*

BVM – Banda de Valência Máxima

CVD – *Chemical Vapor Deposition*

$E_f$  – Energia de *Fermi*

$E_g$  – Energia de gap

eV – Elétron-volts

HER – *Hydrogen Evolution Reaction*

KE – *Kinetic Energy*

keV – Quilo Elétron-volts

MeV – Mega Electron-volts

MOSFET – *Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*

nm - nanômetro

PL - *Photoluminescence*

RBS – *Rutherford Backscattering Spectrometry*

TMD – *Transition Metal Dichalcogenides*

XPS – *X ray Photoemission Spectroscopy*

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
1.1. Importância dos materiais semicondutores .....	18
1.2. Dissulfeto de molibdênio e outros materiais bidimensionais .....	22
1.3. Métodos de síntese de $\text{MoS}_2$ .....	25
1.4. Estrutura eletrônica de $\text{MoS}_2$ é dependente de sua estrutura cristalina.....	27
1.4.1. $\text{MoS}_2$ -2H.....	30
1.4.2. $\text{MoS}_2$ -1T .....	32
1.5. Desafios de tentativas de provocar a transição de fase .....	35
<b>2 OBJETIVO</b> .....	<b>37</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>38</b>
3.1 Técnicas de síntese .....	38
3.1.1 Crescimento de dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ).....	38
3.1.2 Bombardeamento Iônico .....	41
3.1 Técnicas de Caracterização .....	44
3.1.1 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X (XPS).....	44
3.1.2 Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS).....	47
3.1.2 Espectroscopia Raman .....	50
3.1.2 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL) .....	55
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>59</b>
4.1 Microscopia Óptica.....	59
4.1.1 Bombardeios com Argônio .....	62
4.1.1 Bombardeios com Hélio .....	63
4.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) .....	64
4.3 Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS).....	73
4.4 Espectroscopia Raman .....	75
4.5 Espectroscopia de fotoluminescência (PL).....	79
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	<b>84</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>86</b>

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Importância dos materiais semicondutores

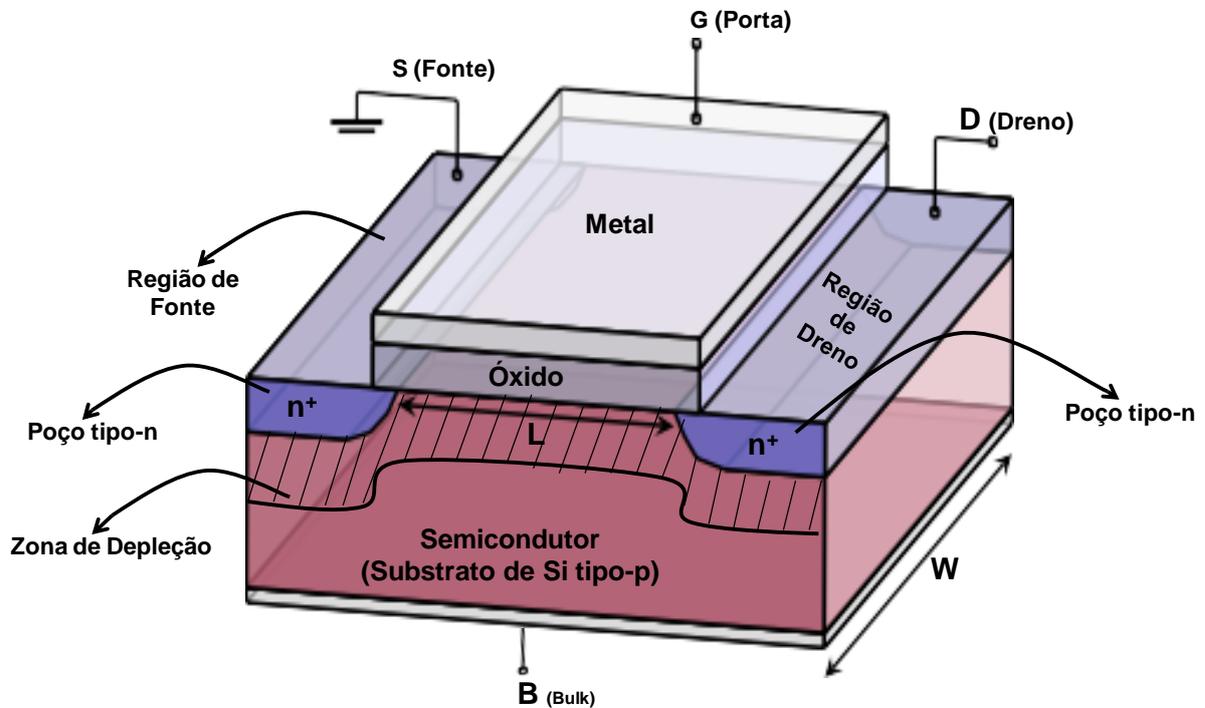
A microeletrônica, uma das áreas mais impactantes da revolução tecnológica contemporânea, tem sido caracterizada por avanços notáveis que transformaram radicalmente a capacidade de processamento e armazenamento de dados em dispositivos eletrônicos. Desde sua concepção inicial em meados do século XX [1] até os avanços tecnológicos atuais, a evolução da microeletrônica tem sido um produto das incansáveis pesquisas e inovações que se estenderam por décadas. Desde os primeiros transistores de junção até os mais complexos e sofisticados circuitos integrados de hoje, os avanços na tecnologia têm sido impulsionados por décadas de pesquisa intensiva e desenvolvimento meticuloso. À medida que a demanda por dispositivos mais eficientes e poderosos aumentava, surgiu a necessidade de aprimorar ainda mais os componentes-chave.

O silício tem sido a material base fundamental da indústria de microeletrônica [2]. Amplamente utilizado na fabricação de semicondutores, foi crucial para o avanço de tecnologias dos dispositivos eletrônicos modernos, como os diodos, transistores, circuitos integrados, microprocessadores e memórias de computador. O silício desempenha um papel crucial devido a uma combinação de vários fatores que o deixam em vantagem em relação a outros materiais, tanto em termos físico-químicos (suas propriedades semicondutoras, estabilidade térmica e mecânica, óxido que se forma estável ao ar e de fácil processo de passivação) quanto ao acesso e facilidade de compatibilidade de processamento para a fabricação em massa (silício é o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre, o que o torna uma opção econômica e viável para a produção em larga escala de dispositivos semicondutores) que o torna um dos materiais semicondutores mais utilizados para o desenvolvimento contínuo de tecnologia de fabricação.

O pontapé inicial para toda essa revolução tecnológica dos dispositivos semicondutores baseados em silício foi a evolução da fabricação dos transistores de junção bipolar (BJT do inglês *Bipolar Junction Transistor*) para transistores de efeito

de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFETs do inglês *Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor* [3][4]. Os MOSFETs demonstraram uma habilidade notável em controlar o fluxo de corrente a partir de sinais aplicados em um terminal de porta, oferecendo eficiência e versatilidade incomparáveis na manipulação de sinais eletrônicos. Esses transistores são integrados em diversos dispositivos eletrônicos, combinando alta velocidade de processamento e economia de energia. Atualmente, computadores extremamente rápidos e baratos são fabricados a partir de circuitos contendo bilhões de transistores. Além disso, dispositivos eletrônicos foram introduzidos em nosso cotidiano, sendo encontrados em veículos, aparelhos domésticos, meios de comunicação e diversas outras aplicações [5]. A medida que a demanda por dispositivos cada vez mais rápidos e complexos foi aumentando ao longo dos anos, foi necessária a miniaturização desses transistores até dimensões nanométricas, de modo a permitir que mais elementos fossem inseridos numa mesma área de um circuito integrado, dessa forma melhorando seu desempenho. No ano de 1965 é proposta a chamada Lei de Moore [6], uma previsão formulada por Gordon E. Moore de que a densidade de transistores em um circuito integrado dobraria a cada dois anos.

**Figura 1** - Esquemático de um transistor MOSFET, mostrando a estrutura MOS (metal-óxido-semicondutor) e os três eletrodos principais: fonte (S), dreno (D) e porta (G). As dimensões  $W$  e  $L$  representam a largura do transistor e o comprimento do canal, respectivamente.

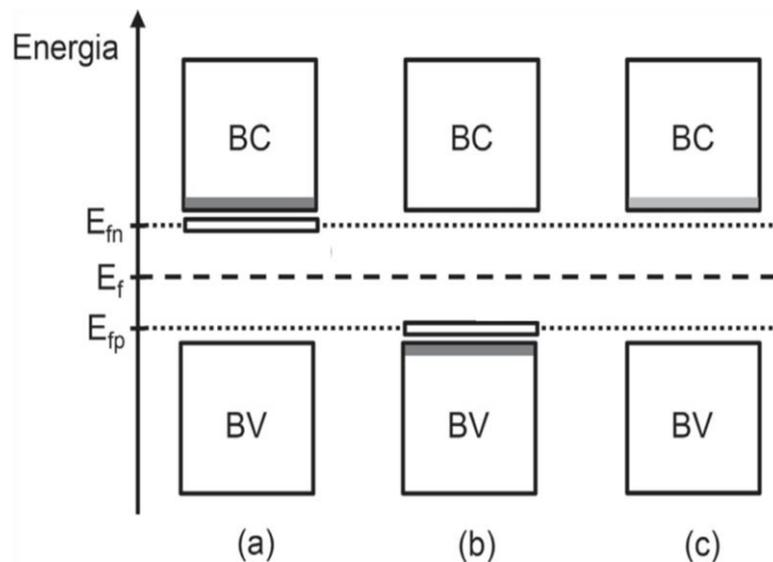


**Fonte** - Adaptado de [7].

O desenvolvimento de dispositivos semicondutores (que no geral são componentes eletrônicos que exploram as propriedades eletrônicas de materiais semicondutores) exercem um papel muito importante na revolução tecnológica contemporânea como um todo, além de fundamentais no desenvolvimento das mais diversas áreas de estudo e de produção desses materiais, como a indústria microeletrônica, ciência dos materiais, etc. A fabricação e produção desses dispositivos são amplamente utilizadas nas mais diversas aplicações: fabricação de chips [8], sensores [9], células solares [10], processadores para computador e celulares, OLEDs [11], etc. Além do silício, existem uma grande variedade de materiais semicondutores, com as mais diversas propriedades físico-químicas intrínsecas [12].

Os materiais semicondutores possuem todas essas variadas utilidades, pois esses materiais podem ser facilmente manipulados por determinados condicionamentos, que alteram suas propriedades físico-químicas (condutividade, flexibilidade, resistência, etc). Um exemplo dessas manipulações são as chamadas dopagens. Esses processos de dopagem consistem quando uma baixa concentração de elemento com mais ou menos elétrons em sua camada de valência, em relação ao elemento que o material semicondutor é constituído, são inseridos na rede do material [13]. Essas inserções causam alteração na condutividade do semicondutor. Semicondutores dopados com elementos com elétrons a mais na camada de valência são chamados de semicondutores extrínsecos do tipo  $n$ , cujo elétron excedente ocupa um nível de energia dentro do *band gap* logo abaixo da banda de condução. Já os semicondutores dopados com elementos com elétrons a menos na camada de valência são chamados de semicondutores extrínsecos do tipo  $p$ , cujo a lacuna do elétron do átomo acceptor se encontra dentro do *band gap* logo acima da banda de valência. Um breve resumo a respeito desse fenômeno encontra-se na Figura 2 a seguir:

**Figura 2** – Representação esquemática de um diagrama de bandas para semicondutores extrínsecos **(a)** do tipo  $n$  e **(b)**  $p$  em comparação a **(c)** um intrínseco. BC: banda de condução; BV: banda de valência;  $E_f$ : nível de Fermi do semicondutor intrínseco;  $E_{fn}$ : nível de Fermi do semicondutor  $n$ ;  $E_{fp}$ : nível de Fermi do semicondutor  $p$ .



Fonte – Adaptado de [14].

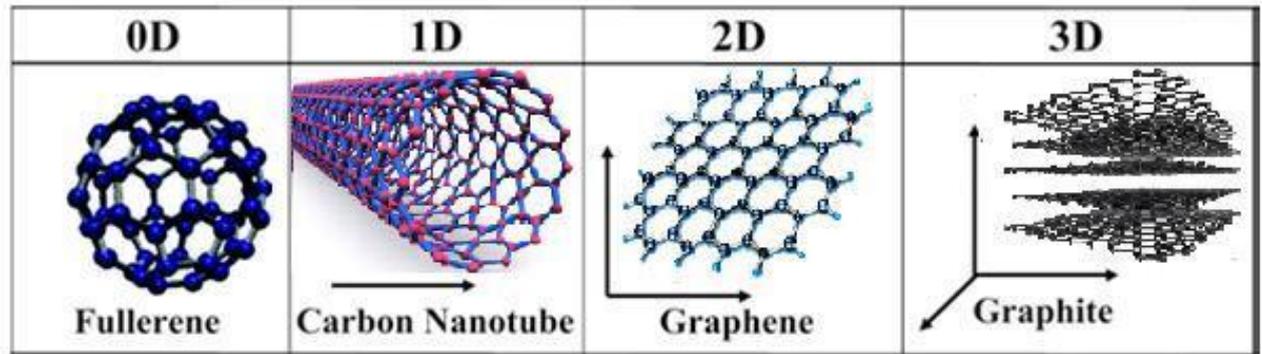
O parâmetro de estudo muito importante é as respeito da miniaturização desses materiais semicondutores, pois com ela vem a produção de dispositivos mais eficientes (pois o desenvolvimento de circuitos integrados utiliza-se de bilhões de transistores interligados sobre um único substrato), melhorias de portabilidade dos aparelhos desenvolvidos e o efeito de superfície muito mais pronunciado, pois, a diminuição da dimensionalidade facilita o processo de modificação na superfície e/ou na morfologia do material, gerando ganhos de propriedades e de desempenho. A compreensão dessas propriedades é crucial para desenvolvimento de estudos para produção desses dispositivos.

## **1.2. Dissulfeto de Molibdênio e outros Materiais Bidimensionais**

As propriedades físico-químicas fundamentais dos materiais são determinadas pela composição, rearranjo e dimensionalidade de seus átomos. Esses estudos vêm ganhando destaque desde a síntese do grafeno bidimensional (2D) com camada ultrafina, com o qual descobriram que este possui propriedades diferentes do grafite [15,16].

Uma monocamada plana de átomos de carbono ligados em uma estrutura 2D é chamada de grafeno, e é a estrutura básica para a construção de materiais baseados em carbono de outras dimensionalidades. Ele pode ser enrolado em um nanotubo de carbono (1D), pode ser empilhado com diferentes camadas formando o grafite (3D), ou até mesmo formar estruturas esféricas (0D) como os fulerenos [17]. A Figura 3 a seguir exemplifica as diferentes formas que essas estruturas podem tomar.

**Figura 3** - Diagrama mostrando as formas alotrópicas do C. Em três dimensões, a estrutura grafite é mostrada. Grafeno bidimensional consiste em uma folha de átomos de C dispostos em uma rede hexagonal. Nanotubos de C são folhas de grafeno enroladas formando estruturas unidimensionais com diâmetros na escala do nanômetro. O Fullerenos e outras moléculas orgânicas podem ser considerados sistemas de carbono de dimensão zero.



Fonte - Adaptado de [18]

Em 2004, os pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov isolaram pela primeira vez uma monocamada de grafite, chamada de grafeno [19]. Com essa inovação, eles receberam o Nobel em física em 2010 [20], e tornou-se evidente o potencial deste novo material para diversas aplicações tecnológicas em diferentes áreas. As propriedades únicas do grafeno chamaram a atenção para o quanto um material isolado em duas dimensões poderia ser diferente (e talvez superior) ao seu análogo 3D. O grafeno está sendo explorado fundamentalmente e tecnologicamente para uma grande variedade de aplicações. Tendo isto em vista, há um grande interesse de desenvolvimento no preparo e nas técnicas de produção de camadas ultrafinas de outros materiais 2D.

Entre esses outros materiais bidimensionais se encontram os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs, do inglês *Transition Metal Dichalcogenides*). TMD's, são materiais de fórmula generalizada  $MX_2$  (M = metal de transição do Grupo 4-10; e X = calcogênio; Figura 4) vêm atraindo grande atenção devido à sua camada estrutural bidimensional ser semelhante à estrutura do grafeno [21].

**Figura 4** - Estrutura de TMDs monocamadas. Existem cerca de 40 compostos de TMD em camadas diferentes. Os metais de transição e os três elementos calcogênios que predominantemente cristalizam nessas estruturas em camadas são destacados na tabela periódica.

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

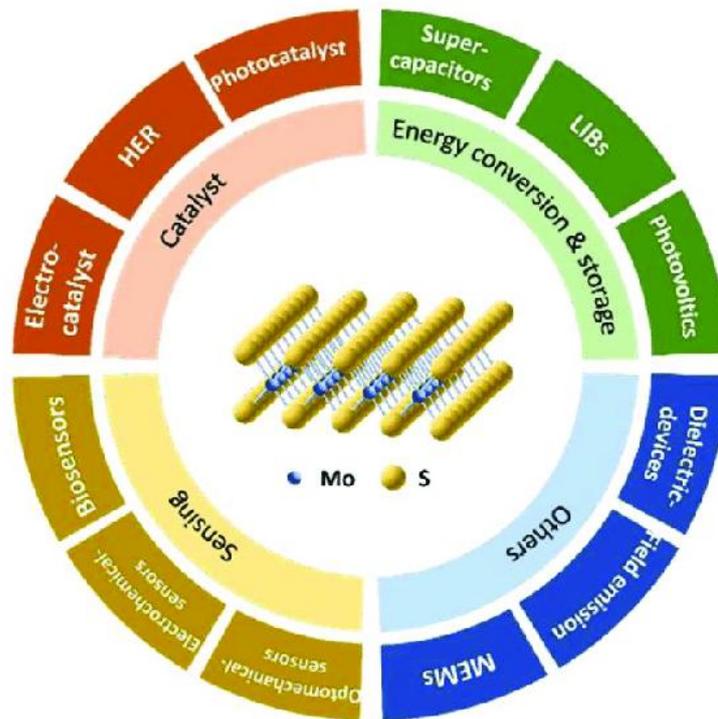
**Fonte** – Adaptado de [22].

Com suas estruturas atômicas bidimensionais únicas, esses materiais oferecem promissoras propriedades para a próxima geração de dispositivos semicondutores. Avanços significativos na compreensão e manipulação desses materiais estão possibilitando novas aplicações em dispositivos microeletrônicos. A capacidade de modular suas propriedades por meio de técnicas de engenharia de nanofabricação tem sido crucial para explorar seu potencial máximo na produção de semicondutores avançados.

O dissulfeto de molibdênio (MoS<sub>2</sub>) é um composto químico com várias aplicações em várias áreas devido às suas propriedades únicas. Algumas das possíveis aplicações são: utilizado como aditivo em lubrificantes de alta performance [23]; utilizado em materiais de revestimento para aumentar a resistência ao desgaste e à corrosão de superfícies metálicas; aplicações biomédicas, como agentes de imagem em diagnósticos médicos e como plataformas para liberação controlada de medicamentos devido à sua biocompatibilidade [24]; usado como um catalisador em reações químicas, como na hidrogenação de compostos orgânicos e na produção de hidrogênio; tem sido estudado para aplicações eletrônicas, incluindo transistores de camada única e dispositivos semicondutores de alta velocidade, devido à sua alta mobilidade de portadores e

capacidade de formar camadas extremamente finas [22]. Essas são apenas algumas das muitas aplicações potenciais do dissulfeto de molibdênio, e a pesquisa contínua pode levar a mais usos inovadores em diversas áreas tecnológicas e industriais. Um apanhado das aplicações de  $\text{MoS}_2$  é exemplificado através da Figura 5 a seguir:

**Figura 5** - Ilustração de aplicações  $\text{MoS}_2$  em vários campos.



Fonte – Adaptado de [25]

### 1.3. Métodos de Síntese de $\text{MoS}_2$

Com o objetivo de aplicação prática, a síntese de TMDs uniformes e de grande área segue sendo um grande desafio [26]. Cada método de síntese tem suas próprias vantagens e desvantagens, e a escolha da técnica de síntese depende das propriedades desejados e da aplicação. As técnicas de síntese mais utilizadas de  $\text{MoS}_2$  estão representadas no Quadro 1 a seguir:

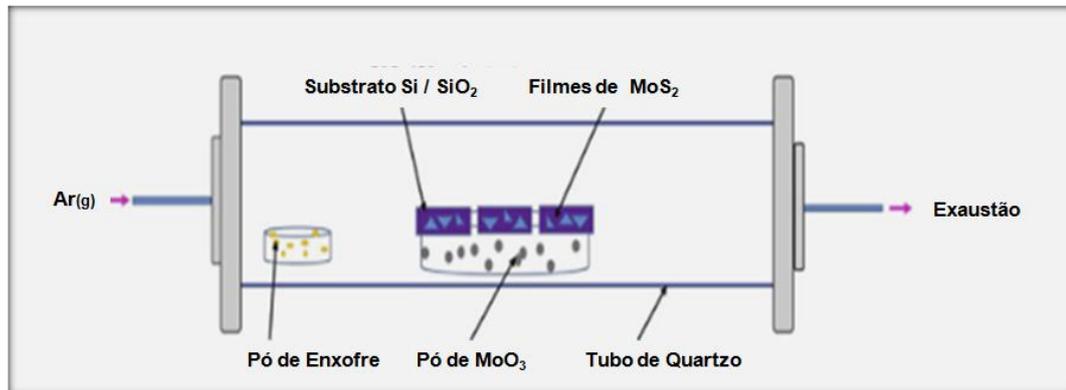
Quadro 1: Técnicas de síntese de MoS<sub>2</sub> mais comuns

<b>Método de Síntese</b>	<b>Precursores</b>
Intercalação Hidrotermal	LiOH, etileno glicol e cristal MoS <sub>2</sub> bulk
Método Hidrothermal	Molibdato de amônio ((NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·4H <sub>2</sub> O) pó de enxofre e água deionizada
Técnica de Evaporação Termal	MoO <sub>3</sub> em pó sobre substrato de quartzo, Pó de enxofre
Transferência	Sólido de MoS <sub>2</sub>
Síntese por Solução	Molibdato de Sódio (Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ), Sulfeto de Sódio (Na <sub>2</sub> S), tioacetamida (CH <sub>3</sub> CSNH <sub>2</sub> ),
Método por Ultrassom	Pó de MoS <sub>2</sub> , clorofórmio, acetonitrila
Aquecimento	Pó de MoS <sub>2</sub> e vapor de enxofre
Deposição Química por Vapores	Substrato de silício, MoO <sub>3</sub> , pó de enxofre

Fonte – Adaptado de [27]

A técnica mais comum para a síntese desses materiais é via deposição química por vapores (CVD, do inglês, *chemical vapor deposition*). Esta técnica, representada esquematicamente na Figura 6, consiste na formação de cristais desses TMDs sobre um substrato através de uma reação entre espécies gasosas oriundas de precursores sólidos (óxidos/cloretos metálicos) com o vapor de uma fonte de enxofre, arrastadas por um gás inerte a uma certa temperatura [28,29].

**Figura 6** - Representação esquemática do reator CVD para crescimento de MoS<sub>2</sub>.



Fonte – Adaptado de [29].

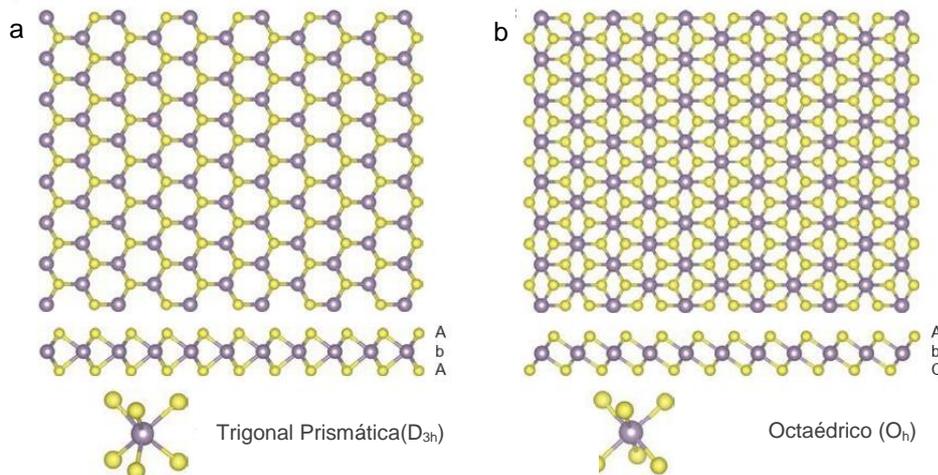
Apesar de altamente difundido, neste processo existem dificuldades de controle de dispersão, o que implica principalmente no crescimento não uniforme dos cristais sobre o substrato. A nucleação e o crescimento dos TMDs são significativamente influenciados pelo transporte do precursor vaporizado. É difícil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

#### 1.4. Estrutura eletrônica de MoS<sub>2</sub> é dependente de sua estrutura cristalina

Os TMDs dos Grupos 4-7 possuem estruturas em camadas com espessura de 6-7 Å (TMDs dos Grupos 8-10 possuem estruturas sem camadas) [22]. O estado de oxidação do metal de transição é +4, já do calcogênio é -2. Suas camadas são constituídas por ligações covalentes entre o metal de transição com o calcogênio com empacotamento hexagonal, formando lamelas de calcogênios intercaladas por uma lamela de metal. Microscopicamente, os filmes desses materiais bidimensionais

apresentam formas triangulares. Monocamadas de  $\text{MoS}_2$  possuem duas morfologias termodinamicamente favorecidas: coordenação em fase trigonal prismática (com grupo pontual  $D_{3h}$ ) e trigonal anti-prismática ou octaédrica distorcida (grupo pontual  $D_{3d}$ ). Ambas as morfologias são mostradas na Figura 7 abaixo.

**Figura 7** - Representação da estrutura de monocamadas de TMD com coordenadas trigonais prismáticas **(a)** e octaédricas **(b)**. Cores do átomo: roxo, metal; amarelo, calcogênio. AbA e AbC representam a sequência de empilhamento onde as letras maiúsculas e minúsculas representam calcogênio e elementos de metal, respectivamente.



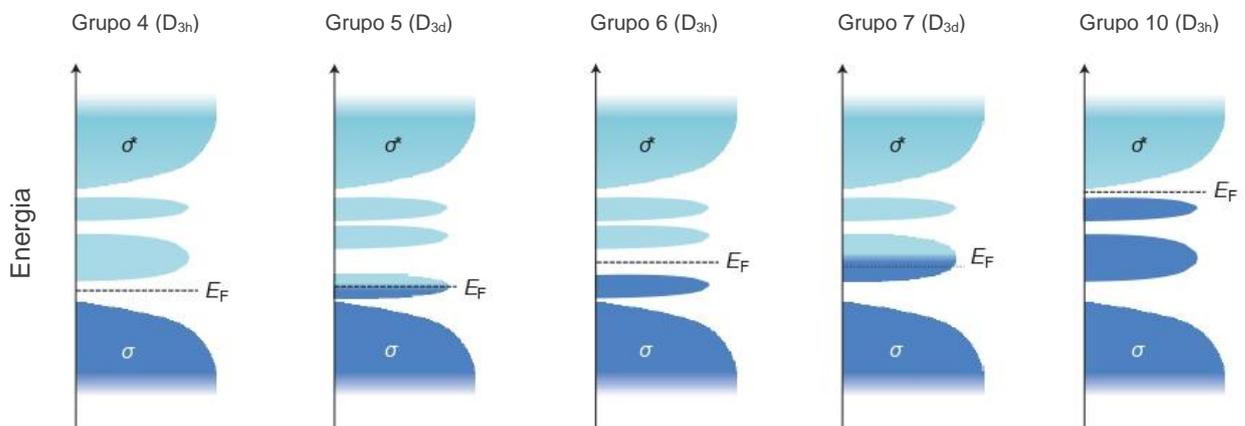
**Fonte** – Adaptado de [22].

Suas fases cristalinas são hexagonal 2H e trigonal 1T respectivamente (onde as letras indicam as formas cristalinas e o número indica o número de molibdênios entre as camadas de enxofre na célula unitária). Esses modos de coordenação são obtidos dependendo dos átomos presentes nas ligações M-X. Em sua forma de cristal 3D, cujas camadas X-M-X empilhadas estão juntas por interações do tipo van der Waals [30], são comumente encontrados em três formas, chamados 1T, 2H e 3R.

Assim como a morfologia, a estrutura eletrônica dos TMDs também é dependente do tipo de coordenação do metal de transição com o calcogênio. Dependendo da configuração eletrônica dos orbitais d do metal, os materiais vão possuir as mais diversas propriedades eletrônicas e magnéticas [22]. Para as coordenações 2H e 1T, as bandas não-ligantes estão localizadas dentro da lacuna

entre as bandas ligante ( $\sigma$ ) e anti-ligante ( $\sigma^*$ ) da ligação M-X (Figura 8). Os orbitais d dos materiais de coordenação trigonal anti-prismática ( $D_{3d}$ ) se desdobram em dois grupos de orbitais degenerados:  $e_g$  ( $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$ ) e  $t_{2g}$  ( $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{xy}$ ) que acomodam os elétrons dos TMDs. Já os orbitais d referentes aos materiais com coordenação trigonal prismática ( $D_{3h}$ ) se dividem em 3 grupos:  $a_1$  ( $d_{z^2}$ ),  $e$  ( $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{xy}$ ) e  $e'$  ( $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ ), com lacuna de aproximadamente 1 eV entre os 2 primeiros grupos de orbitais. As propriedades eletrônicas dos TMDs surgem do preenchimento das bandas d não-ligantes das espécies dos Grupos 4-10. Quando os orbitais estão parcialmente preenchidos, os TMDs apresentam condutividade metálica, já quando os orbitais estão totalmente ocupados, os TMDs apresentam propriedades semicondutoras.

**Figura 8** – Figura esquemática qualitativa que mostra o preenchimento progressivo dos orbitais d que estão localizados dentro do intervalo de ligação ( $\sigma$ ) e dos estados anti-ligação ( $\sigma^*$ ) no grupo 4, 5, 6, 7 e 10 TMDs. Os estados preenchido e não preenchido são sombreados com azul escuro e azul claro, respectivamente. Quando um orbital está totalmente preenchido (como no grupo 6 TMDs), o nível de Fermi ( $E_F$ ) está na lacuna de energia e um caráter semicondutor é observado.



**Fonte** – Adaptado de [22].

A distinção mais significativa entre as estruturas 2H e 1T do  $\text{MoS}_2$  é a natureza das propriedades eletrônicas. A estrutura 2H é semicondutora e possui uma banda proibida, permitindo a modulação da condutividade elétrica. A estrutura 1T é metálica, sem banda proibida, o que a torna altamente condutiva e adequada para aplicações em que a condutividade elétrica é essencial.

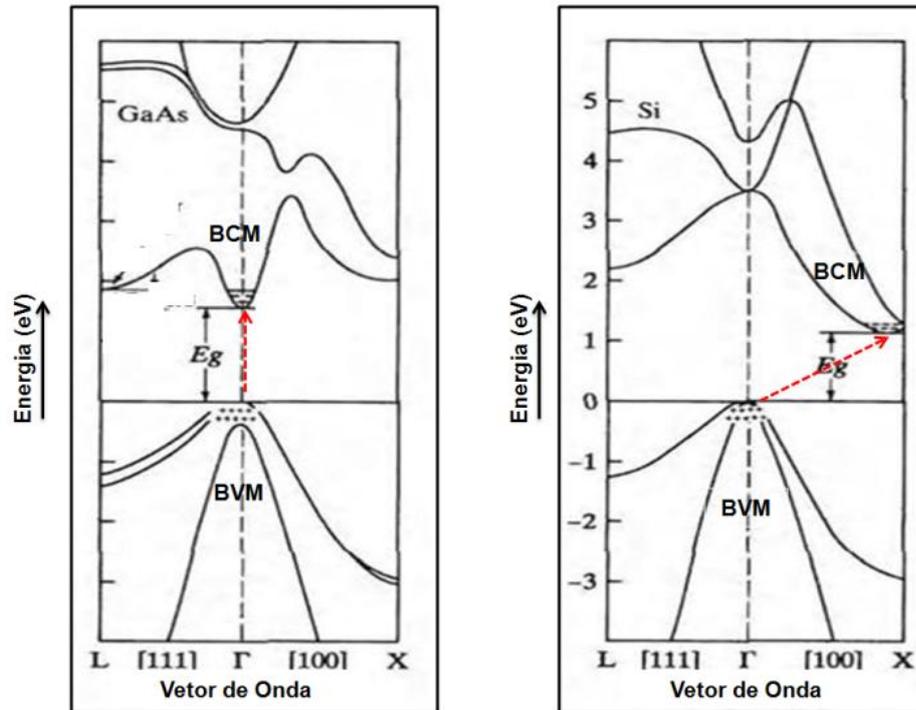
### 1.4.1. $\text{MoS}_2$ -2H

A estrutura 2H do  $\text{MoS}_2$  é uma das formas mais comuns e amplamente estudadas. Nessa estrutura, as camadas de átomos de molibdênio (Mo) e enxofre (S) são empilhadas de maneira alternada. É uma estrutura bidimensional em que as camadas são mantidas juntas por forças de Van der Waals.

O efeito das propriedades conforme o número de camadas afeta particularmente as propriedades semicondutoras dos materiais. Em semicondutores, as bandas de valência (abaixo do gap) estão totalmente ocupadas por elétrons, enquanto as bandas de condução (acima do gap) estão totalmente vazias [31].

Pela perspectiva da formação de suas bandas, existem dois tipos de semicondutores, aqueles que são de gap direto, ou seja, onde o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução ocorrem no mesmo vetor de onda  $k$  (no exemplo mostrado na Figura 9, o GaAs, isto ocorre no ponto  $\Gamma$ ) e aqueles de gap indireto, em que o topo da banda de valência máxima (BVM) e o fundo da banda de condução mínima (BCM) ocorrem em pontos  $k$  distintos (como é o caso do Si). A distinção entre semicondutores de gap direto e indireto é muito importante para o estudo das propriedades optoeletrônicas [31]. Para a transição entre as bandas seja facilitada e satisfazer a conservação do momento, elétron e lacuna deve ter o mesmo vetor de onda, o que não ocorrerá com facilidade em um material de gap indireto. Assim, os materiais semicondutores ideais, ou seja, aqueles com boa eficiência eletrônica e de emissão de luz, e, portanto, com maior uso em optoeletrônica, são aqueles com gap direto.

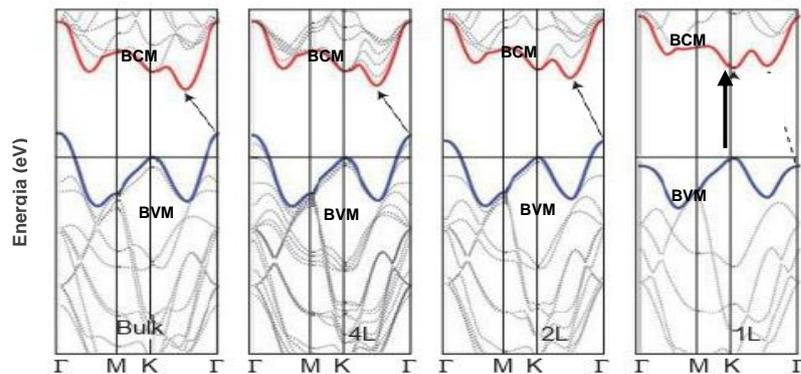
**Figura 9** – Estruturas de bandas do arseneto de gálio (à esquerda) e do silício (à direita). Em vermelho estão indicadas as transições de energia em cada caso.



**Fonte** – Adaptado de [31].

As estruturas de bandas do  $\text{MoS}_2$ -2H são mostradas na Figura 10 a seguir. Os dicalcogenetos constituídos em multicamadas são semicondutores de gap indireto, com band gap de aproximadamente 1,8 eV com a banda de valência máxima (BVM) no ponto  $\Gamma$  e uma banda de condução mínima (BCM) no ponto médio ao longo das linhas de simetria  $\Gamma$ -K. Já monocamadas dos materiais são semicondutores de gap direto, com BVM e BCM coincidindo no ponto K. Estas diferenças ocorrem de acordo com efeito de confinamento quântico.

**Figura 10** - Estrutura de bandas de quatro camadas (4L), bicamada (2L) e monocamada (1L) MoS<sub>2</sub>, da esquerda para a direita. A linha tracejada horizontal representa a energia de um máximo de banda no ponto K. As linhas vermelhas e azuis representam as bordas da banda de condução e valência, respectivamente. A transição de energia mais baixa (indicada pelas setas sólidas) é direta (vertical) apenas no caso de uma única camada.



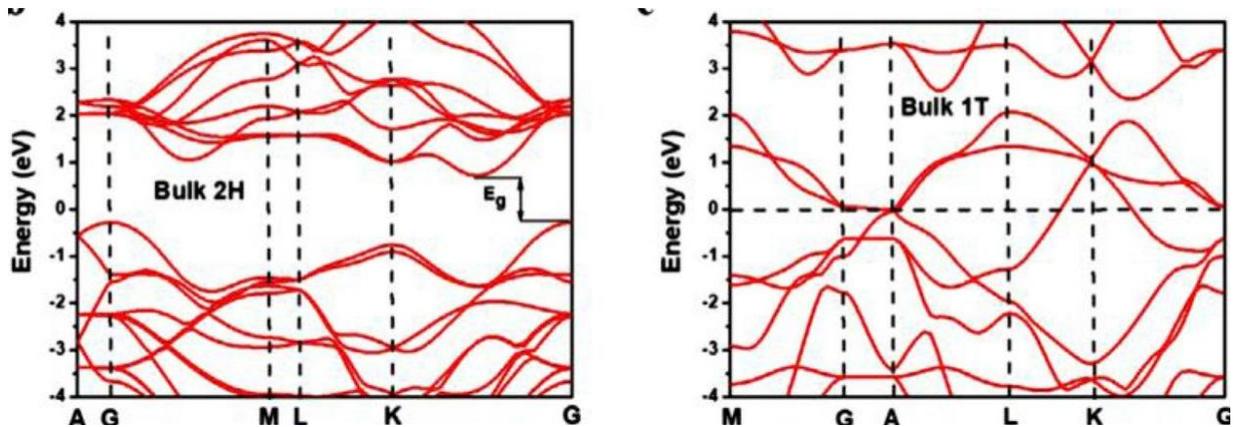
**Fonte** – Adaptado de [32].

Esta distinção da estrutura 2H semicondutora e com band gap direto acaba tornando-a atraente para aplicações em dispositivos optoeletrônicos.

#### 1.4.2. MoS<sub>2</sub>-1T

A estrutura 1T é outra forma cristalina possível do MoS<sub>2</sub>. Nessa estrutura, os átomos de enxofre (S) formam uma camada hexagonal e os átomos de molibdênio (Mo) estão distribuídos acima e abaixo dessa camada hexagonal de enxofre. Possui coordenação trigonal anti-prismática (ou octaédrica) e é uma fase metaestável do MoS<sub>2</sub>. Nesta estrutura, os átomos de molibdênio e enxofre se organizam de maneira ordenada, resultando em propriedades eletrônicas distintas das fases semicondutoras do MoS<sub>2</sub>. Ele exibe comportamento metálico e paramagnético [33,34], comprovado por sua estrutura de banda sem band gap mostrada na Figura 11 abaixo. Além disso, o MoS<sub>2</sub>-1T metálico demonstra uma série de propriedades físicas e químicas peculiares que o tornam atrativo para uma ampla gama de aplicações. Tem três formas metaestáveis nessa fase 1T, ou seja, 1T', 1T'' e 1T''' que podem coexistir em uma única monocamada.

Figura 11 – Estrutura de bandas de MoS<sub>2</sub> nas fases cristalinas 2H e 1T, respectivamente.

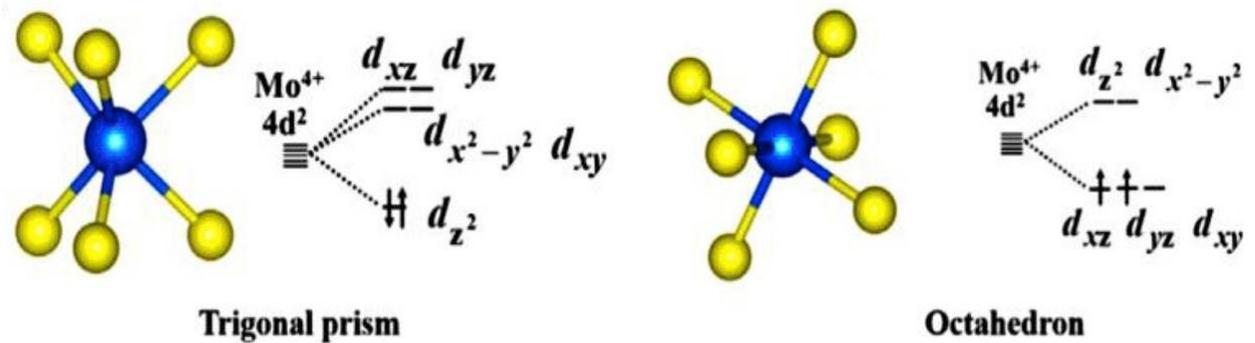


Fonte – Adaptados de [35].

Este material por recozimento ou envelhecimento se transforma em uma forma mais estável de MoS<sub>2</sub>-2H. MoS<sub>2</sub>-1T sofre transição para MoS<sub>2</sub>-2H em temperatura constante  $T = 95^{\circ}\text{C}$  [36]. Possui excelente aplicação como eletrodos de fonte e dreno em dispositivos de transistor de efeito de campo feitos de semicondutores do próprio dissulfeto de molibdênio [37,38]. Devido à combinação estrutural e elétrica com o material base (MoS<sub>2</sub>), eles fornecem baixa resistência de contato ( $\sim 200 \Omega \mu\text{m}$ ), resultando em alta eficiência e desempenho [38].

No entanto, a aplicação mais importante do MoS<sub>2</sub>-1T metaestável é na química de intercalação. Por ser mais estável, o MoS<sub>2</sub>-2H não é acessível à outros átomos nas vacâncias do material, já a fase 1T é a melhor opção para intercalação, pois podem hospedar e modificar suas características. Este fenômeno pode ser atribuído à sua simetria (Figura 12 a seguir) no estado metálico ser  $O_h$ . O orbital  $d_{z^2}$  de simetria  $D_{3h}$  do forma 2H está totalmente ocupado. O elétron do átomo de intercalação só pode ser acomodado nos orbitais  $d_{xy}$  e  $d_{x^2-y^2}$ . Entretanto, MoS<sub>2</sub>-1T possui os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  e  $d_{xz}$  parcialmente ocupados, que são de energia mais baixa, podendo assim acomodar elétrons de intercalação.

**Figura 12** – Desdobramento dos orbitais d de  $\text{Mo}^{4+}$  correspondentes a  $\text{MoS}_2$  nas fases 2H e 1T, respectivamente.



Fonte – Adaptados de [35].

Diferente de sua forma de bulk, as bordas e os planos basais dos materiais na forma de monocamadas são “expostos”. Isso faz com que não ocorram interações entre os orbitais s e  $p_z$  com os orbitais das camadas adjacentes. Com isso, os átomos dos planos basais se mantêm inertes enquanto os átomos presentes nas bordas dos triângulos serão ativos quimicamente, fazendo com que possam reagir com outros elementos no meio e produzindo vacâncias nas bordas. Esse efeito mais reativo nas bordas das nanofolhas triangulares de  $\text{MX}_2$  dá origem aos chamados estados metálicos de borda. Esse efeito só é possível em monocamadas, tem uma grande importância para esses materiais atuarem como substrato com atividade catalítica nas reações de hidrosulfurização e principalmente atuando como eletrocatalisadores de baixo custo na reação de redução da água na reação de evolução de hidrogênio (HER), sendo assim um possível substituto para os caros eletrodos de platina [39]. Além disso,  $\text{MoS}_2$ -1T são investigados como materiais de eletrodo para baterias de íon-lítio, pois os íons  $\text{Li}^+$  podem ser facilmente intercalados nestes matérias [40].

Sua alta condutividade elétrica e térmica, combinada com a capacidade de ser funcionalizado com várias espécies químicas, o torna um candidato promissor para aplicações em nanoeletrônica, catalisadores e dispositivos de armazenamento de energia.

### 1.5. Desafios de tentativas de provocar a transição de fase

O MoS<sub>2</sub>-1T continua a ser uma área de intenso estudo e pesquisa devido ao seu potencial para desempenhar um papel crucial no desenvolvimento de tecnologias emergentes e na exploração de novos paradigmas na eletrônica e na ciência dos materiais. Porém, a obtenção dessa estrutura cristalina de MoS<sub>2</sub> apresenta desafios intrínsecos devido à instabilidade dessa fase em condições ambientes e à tendência natural devido a estabilidade termodinâmica do dissulfeto de molibdênio em adotar a configuração MoS<sub>2</sub>-2H, que exibe propriedades semicondutoras.

A estabilização da fase 1T requer uma cuidadosa distorção da estrutura cristalina e induzir a transição para a configuração metálica desejada. Alguns dos desafios associados do controle da fase para garantir a síntese seletiva de MoS<sub>2</sub>-1T, uma vez que a maioria dos métodos de síntese resulta na formação preferencial da fase 2H. A fase 1T do MoS<sub>2</sub> é conhecida por ser mais reativa e ter uma maior tendência a oxidação em comparação com a fase 2H, obter amostras puras e uniformes é desafiador devido à tendência de formação de outras fases e impurezas durante a síntese. Alguns métodos de síntese podem ser difíceis de escalar para produção em massa, o que limita a aplicabilidade industrial do MoS<sub>2</sub>-1T.

Diversos métodos de síntese têm sido explorados para a obtenção de MoS<sub>2</sub> metálico, muitos dos quais envolvem o processo de intercalação. Para induzir a transição para a fase desejada, pesquisadores têm explorado a intercalação de soluções contendo lítio (Li) entre as camadas de MoS<sub>2</sub> [41]. O processo de hidratação e intercalação fornece elétrons extras que auxiliam na formação de uma estrutura octaédrica [36]. Já a técnica de exfoliação química, por exemplo, utiliza agentes de intercalação para separar as camadas de MoS<sub>2</sub>-2H e promover a transição para a fase 1T em amostras em bulk [42]. No entanto, um dos principais desafios é controlar com precisão a concentração de Li e sua distribuição dentro da estrutura cristalina do MoS<sub>2</sub> para estabilizar de forma consistente a fase 1T e preservar suas propriedades eletrônicas favoráveis.

Além disso, abordagens de crescimento por deposição a vapor e epitaxia têm sido desenvolvidas para controlar durante o processo de crescimento, permitindo a produção de MoS<sub>2</sub>-1T, induzindo a troca de fase através de condições muito

específicas de temperatura e pressão, com o risco de ocorrer danos físicos as amostras [43].

A síntese hidrotérmica, por exemplo, envolve o uso de condições controladas de temperatura e pressão em um ambiente aquoso para promover a formação da fase desejada [44]. Porém a solução coloidal de dissulfeto de molibdênio formada nessa técnica sintética não promove uma formação homogênea de suas fases cristalinas, com grande parte das amostras com fase 2H e em alguns pontos espalhados com fase 1T.

Além de todos esses métodos, a aplicação de plasma tem sido explorada para alterar a estrutura cristalina do MoS<sub>2</sub>, promovendo a transição para a fase 1T-MoS<sub>2</sub>. O plasma proporciona condições energéticas intensas que podem alterar a configuração atômica do material, resultando na estabilização da fase metálica, na qual o tratamento com plasma de gás nobre, geralmente argônio, é usado para ativar a transição de fase 2H para 1T [45]. O bombardeio de íons de Ar (em plasma) com certas energias cinéticas em monocamadas de MoS<sub>2</sub> na fase 2H pode efetivamente desencadear o deslizamento lateral da camada superior de enxofre para formar nanoestruturas da fase 1T estabilizada a partir da retirada controlada de enxofre. O grande problema nesse método é a aplicação de plasma para induzir a transição de fase apresenta desafios técnicos consideráveis. Um dos principais reside na necessidade de controlar com precisão os parâmetros do plasma. A otimização desses parâmetros é crucial para garantir a formação consistente e controlada de nanoestruturas da fase 1T, evitando danos indesejados ao material (principalmente a retirada total do material sob o substrato) e mantendo a integridade estrutural e eletrônica do MoS<sub>2</sub>. Além disso, a caracterização precisa das propriedades estruturais e eletrônicas do MoS<sub>2</sub> após a exposição ao plasma é um desafio crítico. Compreender os efeitos do tratamento com plasma nas propriedades físicas e químicas do material, como mudanças na estrutura cristalina, defeitos induzidos e propriedades de transporte, é essencial para avaliar a viabilidade e a eficácia desse método de modificação de fase, para a validação de sua utilidade em aplicações práticas.

Superar esses desafios exigirá o desenvolvimento contínuo de novas abordagens de síntese, técnicas de caracterização avançadas e uma compreensão mais profunda dos mecanismos que governam a estabilidade e a formação de fases do MoS<sub>2</sub>.

## 2 OBJETIVO

Esta dissertação abordará um estudo de indução da transição de fase do dissulfeto de molibdênio de fase de 2H para a fase 1T, por meio de irradiação por feixe de íons. A compreensão do processo de indução da transição de fase é um ponto interessante a ser explorado visando a utilização do  $\text{MoS}_2$  para otimizar futuras aplicações em dispositivos optoeletrônicos, pois essa transformação influencia diretamente nas propriedades físico-químicas do material, semicondutoras e metálicas, respectivamente.

Inicialmente, a síntese de  $\text{MoS}_2$  utilizando intermediário líquido fundido será investigada, enfocando a homogeneidade das monocamadas, um aspecto crítico para aplicações em escala nanométrica. A análise será realizada por meio de microscopia óptica, identificando padrões de crescimento e uniformidade.

O bombardeamento iônico será explorado como uma ferramenta para induzir essa transição via irradiação por canhão de *sputtering*, avaliando os efeitos do bombardeamento de íons de argônio e hélio a 1 keV e 5 keV. O acompanhamento será realizado por microscopia óptica, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), retroespalhamento de íons (RBS), espectroscopia Raman e fotoluminescência (PL).

Ao finalizar, o objetivo é correlacionar os resultados obtidos, enfatizando que o bombardeamento iônico a 5 keV promove uma transição mais rápida, enquanto o bombardeamento a 1 keV resulta em uma transição mais gradual, minimizando os danos à superfície da amostra. Essa correlação fornecerá insights valiosos para a manipulação controlada das propriedades do  $\text{MoS}_2$ , visando aplicações específicas em dispositivos optoeletrônicos avançados

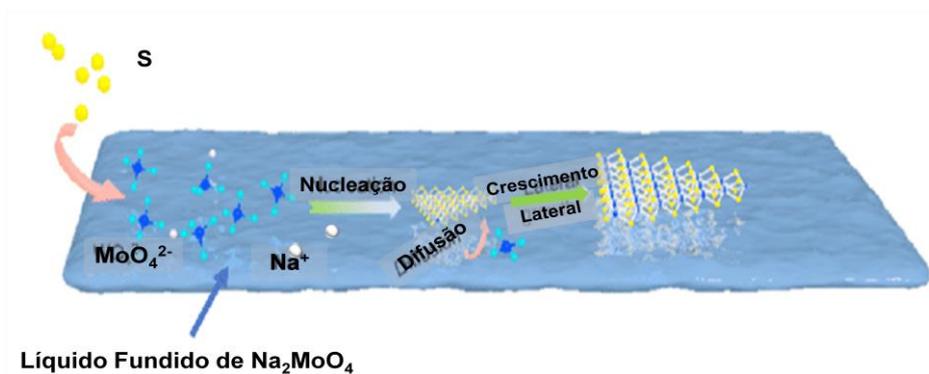
### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Técnicas de Síntese

##### 3.1.1 Crescimento de Dissulfeto de Molibdênio ( $\text{MoS}_2$ )

Com todas as problemáticas de difusão e distribuição dos pontos de nucleação ao longo do substrato da amostra, estudos introduziram um estado intermediário líquido fundido no processo CVD [46], aproveitando a barreira de migração de líquidos mais baixa do que a de sólidos, evitando agregações indesejadas, o que promete ser um método eficaz de crescimento lateral de cristais 2D. De acordo com essa técnica, a formação de um intermediário líquido fundido surge sob a superfície de todo o substrato durante a etapa de aquecimento a um determinado platô de temperatura. O líquido fundido evita e/ou diminui o excesso de agregação do precursor e melhora a difusão dos pontos de nucleação, facilitando o crescimento lateral das camadas de  $\text{MoS}_2$ . Quando o vapor de enxofre é adsorvido na superfície do líquido fundido de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , os núcleos  $\text{MoS}_2$  começam a se formar na interface líquido fundido / substrato. O mecanismo de crescimento proposto é ilustrado na Figura 13.

**Figura 13** – Representação ilustrativa do mecanismo de síntese de  $\text{MoS}_2$  por meio da formação de intermediário líquido fundido.



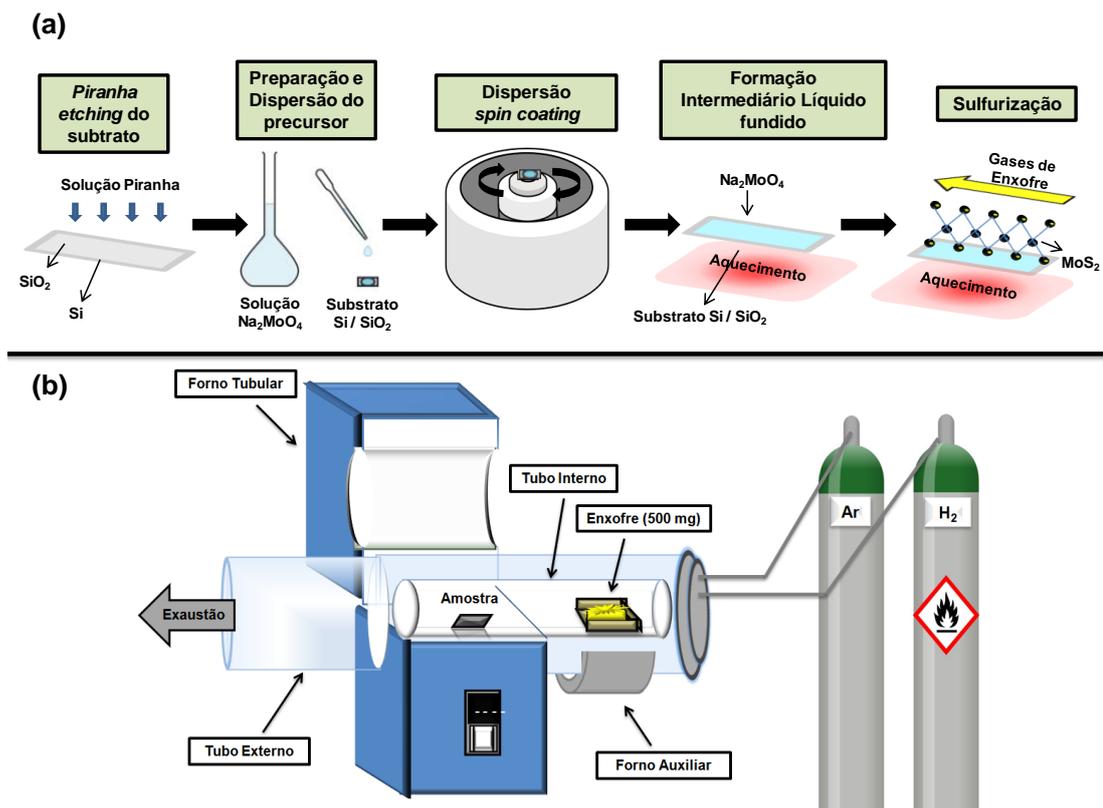
Fonte – Adaptado de [46].

Partiu-se de soluções aquosas com diferentes concentrações de precursor de crescimento, preparadas a partir de molibdato de sódio dihidratado ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , P.A. – Elibra) dissolvido em água deionizada e homogeneizadas por ultrassom (Unique USC 700) com frequência de 40 kHz e potência de 100 W, durante 30 min. Uma lâmina de Si /  $\text{SiO}_2$  (óxido crescido no Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física da UFRGS) serviu de base para o corte de amostras de 4  $\text{cm}^2$  para sua manipulação na síntese. O substrato de  $\text{SiO}_2$  / Si foi então tratado pelo método de *Piranha Etching*, em que a amostra é mergulhada em solução *piranha* ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  /  $\text{H}_2\text{O}_2$  – 4:1) (Ácido Sulfúrico P.A. – ACS e Peróxido de Hidrogênio P.A. - Dinâmica) visando a limpar a superfície retirando resquícios de materiais orgânicos sobre a amostra e, como consequência, aumentar a hidrofiliabilidade da superfície do substrato. Essa melhora na adesão das moléculas de água é crucial para melhorar o espalhamento da solução de precursor e, assim, obter um crescimento uniforme de  $\text{MoS}_2$ . Após secagem com ar comprimido, gotejaram-se alíquotas dessas soluções sobre o substrato. Essas amostras então foram homogeneizadas via *spin-coating* (Spinner Laurell Tech Corporation, modelo WS 650 M-Z-23NPPB) a 3000 rpm, com aceleração de  $10 \text{ rad/s}^2$ , durante 40 segundos, e, logo após, secas após exposição ao ar.

Depois da secagem, uma amostra de aproximadamente 1  $\text{cm}^2$  então foi colocada em um tubo de quartzo (com 50 centímetros de comprimento e 23 mm de diâmetro) o qual está no centro de um forno tubular pré evacuado. O forno (Sanchis) possui forma retangular com 58,8 cm de altura e com base 35,4 cm x 43,5 cm, e seu tubo possui 95,5 cm por 50 mm de diâmetro. As etapas do processo de síntese foram divididas em duas partes. Na primeira, com fluxo de argônio (cilindro Air Liquide Ar 5.0 200 kg.f/cm<sup>2</sup> e controlador de fluxo MKS Digital Mass Flow), a amostra foi aquecida até a temperatura de 740 °C (um pouco acima de 698 °C, temperatura de fusão do molibdato de sódio), com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min (controlador de temperatura Novus N480D). A amostra foi mantida nesta temperatura durante aproximadamente 10 minutos. Nessa etapa ocorre a fusão do precursor metálico e a formação do intermediário fundido, promovendo uma distribuição homogênea dos pontos de nucleação sobre o substrato. Na segunda etapa, utilizou-se um forno auxiliar localizado a 28 cm de distância da amostra, onde ficou posicionado um cadinho com enxofre sólido (P.A. – Sigma Aldrich) que foi

posteriormente aquecido a 200 °C até sua evaporação por um forno auxiliar com 15 cm de comprimento (controlador de temperatura Novus N2000). A partir no momento que ocorre a fusão do enxofre, foi utilizado gás hidrogênio (cilindro Air Liquide H<sub>2</sub> 5.0 150 kg.f/cm<sup>2</sup> e controlador de fluxo Omega 3.0) para de manter um fluxo de *forming gas* (Ar / H<sub>2</sub>) de proporção 4:1, para que assim, durante 5 minutos a partir da evaporação, ocorresse a sulfurização da amostra. Após os 5 minutos de reação desligaram-se os fornos e as amostras foram resfriadas com fluxo de Ar. Todas as etapas ocorreram à pressão ambiente. A Figura 14 apresenta um esquema contendo todas as etapas experimentais e o forno para o crescimento de MoS<sub>2</sub>.

**Figura 14** – Esquemas representativos de (a) todas as etapas reacionais realizadas e (b) do reator de crescimento de MoS<sub>2</sub>.

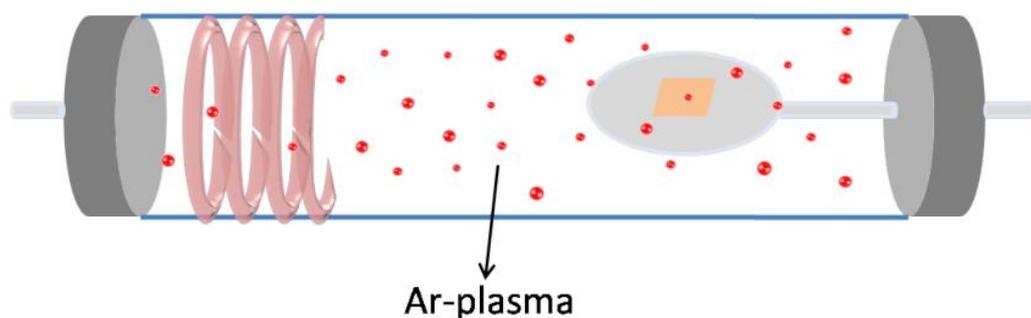


Fonte – O autor.

### 3.1.2 Bombardeamento Iônico

Segundo Zhu e colaboradores [45], a mudança de fase controlada de  $\text{MoS}_2$ -2H para 1T por meio de uma câmara de plasma de argônio é uma estratégia inovadora na transformação da fase cristalina. A amostra de  $\text{MoS}_2$ -2H é introduzida em uma câmara evacuada, onde o gás nobre argônio é introduzido na câmara e uma descarga elétrica é aplicada, ionizando o argônio e gerando plasma altamente reativo sobre a superfície da amostra, fornecendo energia suficiente para induzir a transição de fase para a estrutura 1T. O processo é descrito na Figura 15 a seguir. Contudo, é crucial mencionar os riscos associados a essa metodologia. O plasma de argônio, embora eficaz na indução da transição de fase, possui alta energia e pode apresentar riscos de danificar a superfície da amostra. A intensidade do plasma, o tempo de exposição e a energia dos íons devem ser cuidadosamente controlados para evitar *sputtering* (ejeção de átomos de uma superfície) excessivo e degradação da camada superficial do  $\text{MoS}_2$ . A otimização desses parâmetros é essencial para garantir uma mudança de fase bem-sucedida sem comprometer a integridade da amostra, destacando a importância do controle preciso em processos de manipulação de materiais em escala nanométrica.

**Figura 15** - Esquema representativo da metodologia de indução de transição de fase de  $\text{MoS}_2$  utilizando câmara de plasma.

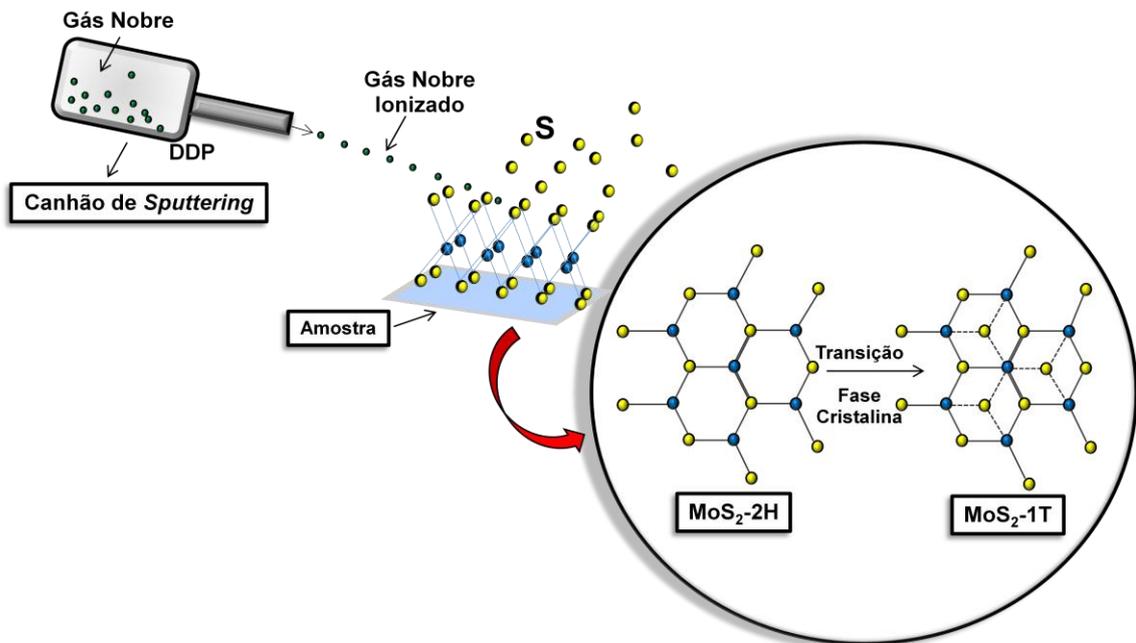


Fonte – Adaptado de [45]

Na tentativa de criar uma abordagem eficaz para induzir a transição de fase no dissulfeto de molibdênio, foi introduzida a ideia de utilizar um canhão de *sputtering* (técnica já consagrada para manipulação de deposição altamente precisa de filmes finos) para agregar um controle refinado a esse processo. Nessa etapa, a realização foi facilitada, pois se acabou aproveitando da integração desse canhão dentro da conformação do equipamento de medidas de XPS presente no nosso grupo de pesquisa, o Laboratório de Análises de Superfícies e Interfaces Sólidas (LASIS).

Após a síntese de  $\text{MoS}_2$  já descrita, as amostras então foram levadas ao equipamento de XPS, onde a amostra ficou exposta a ultra alto vácuo e levada até sua câmara de análise. A amostra então foi posicionada para que sua face superficial ficasse de frente a fonte de íons. Dentro do canhão ocorre a introdução de um gás nobre (neste caso argônio ou hélio), onde aplicou-se um campo elétrico com energia suficiente para ionizar os átomos do gás nobre (ou seja, retirando elétrons de sua camada de valência) e resultando em uma fonte de íons devido a formação de um plasma (mistura de íons positivos e elétrons livre) que é altamente reativo. Após aplicação de um campo elétrico os íons positivos desse plasma são então acelerados e ejetados, na forma de feixe de íons, em direção à superfície do  $\text{MoS}_2\text{-2H}$ . Ao atingir a superfície do material-alvo, esses íons transferem sua energia cinética, promovendo o rompimento de algumas ligações S-Mo e removendo enxofre da superfície pelo processo de *sputtering*. Esse bombardeio iônico também acaba promovendo uma reorganização estrutural da superfície do material, pois exerce energia suficiente para promover um deslizamento lateral dos átomos de enxofre presentes na parte superior da monocamada de  $\text{MoS}_2$ , movimentação esta que promove o rearranjo estrutural do material, alterando assim a sua fase cristalina para a conformação  $\text{MoS}_2\text{-1T}$ . A etapa de bombardeamento iônico para provocar o deslizamento lateral e mudança da fase cristalina da amostra é apresentada na Figura 16 a seguir.

**Figura 16** – Esquemas representativos da etapa de indução de transição de fase de MoS<sub>2</sub> por bombardeio iônico via canhão de *sputtering*.



**Fonte** – O autor.

Os gases nobres testados foram argônio e hélio. As condições experimentais de todas as etapas de bombardeamento iônico são descritas na tabela 2 a seguir. A pressão dentro da câmara de análise era de aproximadamente  $8,0 \times 10^{-8}$  torr.

**Tabela 1** - Condições experimentais para realização do bombardeamento iônico.

Gás Nobre	Energia (keV)	Tempos de irradiação (s)
Ar	1	60, 300, 600
	5	30
He	1	10, 30, 60, 300
	5	10, 30, 60, 300

**Fonte** – O autor.

### 3.2 Técnicas de Caracterização

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

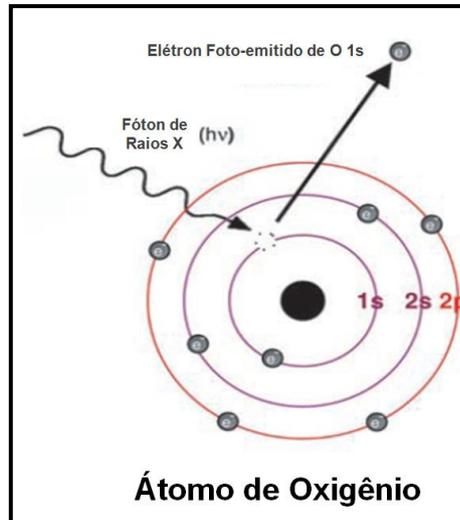
#### 3.2.1 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

O princípio físico da técnica de XPS (do inglês *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) é o efeito fotoelétrico, formulado por Einstein em 1905 [47]. Basicamente consiste em incidir um feixe de raios X de alta energia sobre a amostra, os fótons desses raios X atingem os elétrons da camada mais externa do material e, então, é possível medir a energia cinética dos fotoelétrons ejetados, cuja energia é diretamente proporcional à energia dos raios X incidentes e é característica dos estados eletrônicos do material (Figura 17). O fotoelétron ejetado possui energia cinética dada pela relação de Einstein, dada pela equação abaixo:

$$BE = h\nu - KE_e \quad (1)$$

Que corresponde a equação de Einstein para o efeito fotoelétrico, onde  $BE$  é a energia de ligação do elétron (as vezes chamado de função trabalho  $\varphi$ ),  $KE_e$  é a energia cinética do elétron ejetado medida pelo instrumento e  $h\nu$  é a energia do fóton.

**Figura 17** - Figura do efeito fotoelétrico para um átomo de oxigênio. O raio X incidente disponibiliza energia suficiente para que um elétron de nível interno seja emitido do átomo.



**Fonte** – Adaptado de [48].

A técnica de XPS é sensível apenas à superfície da amostra, por volta de 5 nm, por isso é tão interessante para estudar materiais bidimensionais [49]. Os elétrons emitidos (fotoelétrons) saem da região superficial da amostra e são analisados por um analisador hemisférico, que os diferencia em energia, e finalmente são contados. Essa distribuição de energia dos fotoelétrons fornece um espectro. Desta forma, a partir do espectro de fotoelétrons emitidos, podem-se identificar os elementos presentes na amostra. A técnica de XPS deve ser realizada em uma câmara de ultra alto vácuo (pressão menores que  $10^{-8}$  torr), o que aumenta o livre caminho médio dos elétrons e fótons, além de evitar a contaminação e modificação da superfície da amostra. Os raios X são gerados acelerando os elétrons sobre um ânodo metálico através de aplicação de uma diferença de potencial, ocorrendo transições eletrônicas nos átomos do ânodo, ocorrendo assim à emissão de raios X com determinada energia de fóton suficiente para ionizar os elétrons mais próximos do núcleo do átomo.

Esses espectros de XPS são usualmente mostrados como função da energia de ligação dos fotoelétrons (*BE*, do inglês *Binding Energy*). Em algumas amostras são observados deslocamentos na energia dos picos de um determinado elemento, que trazem informações sobre o ambiente químico em que o átomo emissor do

fotoelétron se encontra [48]. Essas energias dos picos de XPS e os deslocamentos de energia geralmente são comparados com valores existentes na literatura, tornando possível a identificação dos elementos presentes no material, seu estado de oxidação e de seus respectivos estados químicos.

Outro conceito importante é o efeito do acoplamento spin-órbita. Se houver uma interação magnética entre o *spin* do elétron (para cima ou para baixo) e seu momento angular orbital, isto pode levar a uma divisão do estado degenerado em duas componentes, o que gera dubletos no espectro de XPS [48].

Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) foi usada para determinar o ambiente químico das amostras de  $\text{MoS}_2$  sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Neste trabalho, as análises de XPS foram realizadas no equipamento situado no Laboratório de Análises de Superfícies e Interfaces Sólidas (Equipamento *Omicron Sphera* com 7 channeltrons), que é mostrado na Figura 18 a seguir. Foi utilizada a emissão  $\text{K}\alpha$  do Al com energia de 1486,8 eV.

**Figura 18** - Equipamento de XPS utilizado no presente trabalho.



Fonte – O autor.

O espectro completo (*survey*) obtido através da técnica de XPS revela todos os elementos presentes nas amostras, utilizando uma energia de passagem de 50 eV para uma faixa de varredura de 0 a 1100 eV. Para os espectros de alta resolução, a energia de passagem utilizada foi de 10 eV durante 5 minutos nas regiões dos elementos observados, com foco maior na região do molibdênio Mo 3d, pois a partir de seus espectros foi possível detectar a presença de MoS<sub>2</sub> nas amostras. As análises dos dados foram realizadas utilizando o programa CasaXPS. Além disso, quando MoS<sub>2</sub> passa para a fase 1T, ocorrem mudanças na configuração eletrônica e no ambiente químico dos átomos de molibdênio. Essas mudanças podem afetar as energias dos níveis de energia dos elétrons e, por conseguinte, os picos no espectro XPS.

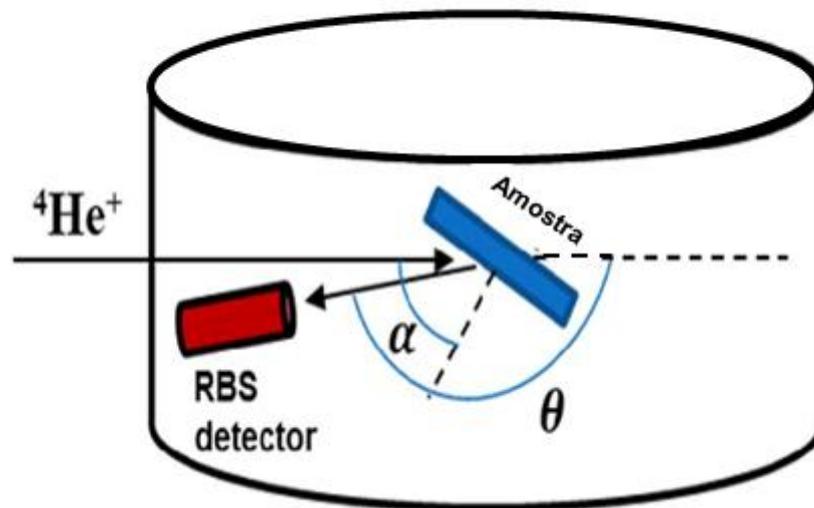
### 3.2.2 Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

A Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (*RBS* do inglês *Rutherford Backscattering Spectrometry*) é uma técnica analítica poderosa utilizada para caracterizar a composição de materiais sólidos, finos filmes e superfícies. Essa técnica baseia-se na dispersão de partículas alfa por núcleos atômicos, conhecida como retroespalhamento de Rutherford. As partículas alfa são direcionadas para a amostra em estudo [50]. Quando essas partículas interagem com os núcleos atômicos da amostra, ocorre o fenômeno de retroespalhamento, no qual as partículas alfa são desviadas em ângulos característicos. A detecção das partículas alfa retroespalhadas permite a obtenção de informações precisas sobre a composição da amostra. A intensidade e a distribuição angular das partículas retroespalhadas são medidas e, a partir desses dados, é possível determinar a espessura e a concentração dos elementos presentes na amostra.

Os íons ao atingirem a amostra são elasticamente espalhados e contados com o auxílio de um detector posicionado em um ângulo conhecido (Figura 19). Esse tipo de colisão pode ser descrita por um processo clássico. A interação entre o íon e o núcleo do alvo pode ser descrita utilizando-se um potencial de Coulomb e pode ser tratada como a colisão entre dois corpos rígidos em campo de força central entre

duas massas puntiformes com carga positiva. Assim, a perda de energia de um íon numa colisão pode ser calculada pela conservação de energia e de momentum linear [51].

**Figura 19** - Representação esquemática da técnica de análise RBS, identificando as posições do feixe incidente, ângulo de espalhamento e posicionamento do detector.



Fonte – Adaptado de [52].

A razão entre a energia do íon detectado após o espalhamento ( $E_f$ ) e do íon incidente ( $E_0$ ) é dependente das massas dos íons e dos átomos da amostra envolvidos e do ângulo de espalhamento. Essa razão é conhecida por fator cinemático ( $K_M$ ) e é dado pela equação 2 abaixo:

$$K_M \cong \frac{E_f}{E_0} = \left[ \frac{(1 - (m_1/m_2)^2 \cdot \sin^2 \theta)^{1/2} + (m_1/m_2) \cdot \cos \theta}{1 + (m_1/m_2)} \right]^2 \quad (2)$$

Onde o Fator Cinemático ( $K_M$ ), que é a razão entre a energia do íon detectado após o espalhamento ( $E_f$ ) e do íon incidente ( $E_0$ ). A massa do íon incidente é  $m_1$ , a massa do elemento da amostra é  $m_2$  e  $\theta$  é o ângulo de espalhamento.

Essa equação é válida somente para quando a massa do elemento da amostra é maior que a massa do ( $m_2 > m_1$ ). Por esse motivo, os íons incidentes geralmente usados são de baixo número atômico, como  $H^+$  ou  $He^+$ . Quanto maior a massa do elemento presente na amostra, maior o fator cinemático e maior o valor da energia do íon espalhado. Através da expressão, uma medida da energia dos íons espalhados num ângulo conhecido permite a determinação da massa  $m_2$  do elemento da amostra, sendo esse o objetivo principal de aplicação desta técnica [51].

Além da análise qualitativa dos elementos presentes na amostra, é possível determinar a quantidade do elemento, relacionando a quantidade e concentração do elemento com a quantidade de íons detectados. Isso é possível devido ao conceito de seção de choque diferencial de espalhamento, que se baseia numa interpretação da dimensão de uma área efetiva da probabilidade de colisão e espalhamento do íon com o núcleo do átomo alvo. Isso resultará em um sinal no detector, de acordo do potencial utilizado. Essa relação é dada pela equação abaixo:

$$A = \xi \cdot \rho_i \cdot \Delta x \cdot n_0 \cdot \Omega \cdot \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \quad (3)$$

Que relaciona a quantidade de um elemento na amostra com a quantidade de íons detectados no experimento RBS.  $A$  é o número de íons detectados,  $\xi$  é a eficiência da detecção,  $\rho_i$  é a concentração volumétrica do elemento  $i$  na amostra,  $\Delta x$  é a espessura da amostra,  $n_0$  é o número de íons incidentes,  $\Omega$  é o ângulo sólido do detector e  $(d\sigma/d\Omega)$  é a seção de choque diferencial de espalhamento.

A técnica de RBS é não destrutiva, o que significa que a amostra não é danificada durante a análise. Isso é crucial em aplicações onde a preservação da integridade da amostra é essencial. No entanto, a técnica tem algumas limitações, como a necessidade de vácuo na câmara de análise e a dependência da geometria da amostra para a obtenção de dados precisos. Apesar dessas limitações, a RBS continua sendo uma ferramenta valiosa em diversas áreas, como ciência dos materiais, física de superfícies e nanotecnologia.

Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) foi utilizada neste trabalho para quantificar o enxofre e molibdênio das amostras de  $MoS_2$  crescido sobre  $SiO_2$ . As análises de RBS foram realizadas no acelerador de íons do tipo

Tandem de 3 MV do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS. A Figura 20 mostra o equipamento.

**Figura 20** – Implantador de íon do Instituto de Física da UFRGS onde foram realizadas as medidas de RBS.



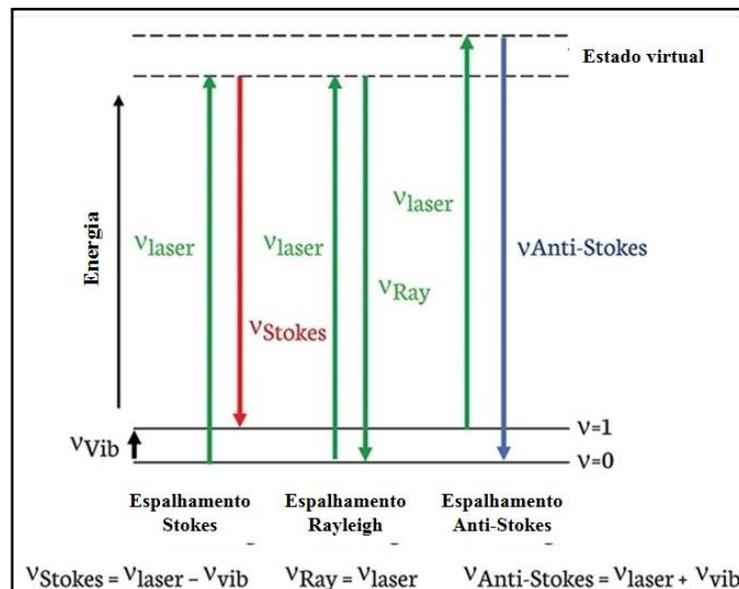
Fonte – O autor

### 3.2.3 Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman, nomeada pelo físico indiano Sir C. V. Raman (Nobel de Física de 1930) [53], é uma técnica de caracterização das propriedades eletrônicas, estruturais e vibracionais moleculares. A técnica explora o espalhamento inelástico da luz, e consiste em incidir fótons de um laser monocromático na amostra que transferem energia para as moléculas [54]. Quando a luz incidente interage com a amostra, uma parte dela é espalhada de forma elástica, mantendo a mesma energia, enquanto outra parte é espalhada inelástica, resultando em um deslocamento na frequência da luz espalhada em relação à luz incidente, que

resulta em mudanças em suas energias vibracionais, onde é possível medir a variação de energia relativa entre a luz incidente e a luz espalhada. Quando uma molécula do material absorve um fóton do laser incidente, esta atinge um nível eletrônico virtual instável e, após retornar ao nível de estado fundamental vibracional, emite um fóton espalhado. Quando este nível vibracional ao qual a molécula retorna é igual ao inicial, houve o chamado espalhamento *Rayleigh*, quando o nível vibracional está acima do inicial, houve o chamado espalhamento Raman *Stokes*, e quando o nível vibracional está abaixo do inicial, houve o chamado espalhamento Raman *Anti-Stokes* [55]. A representação do espalhamento Raman é descrita na Figura 21 a seguir.

**Figura 21** - Representação do espalhamento Raman Stokes e Anti-Stokes. A flecha para cima corresponde à frequência  $\nu_i$  do laser, e as flechas para baixo representam as frequências  $\nu_{\text{Stokes}}$  e  $\nu_{\text{Anti-Stokes}}$  dos fótons no espalhamento Raman Stokes (vermelho) e Anti-Stokes (azul).



**Fonte** – Adaptado de [54].

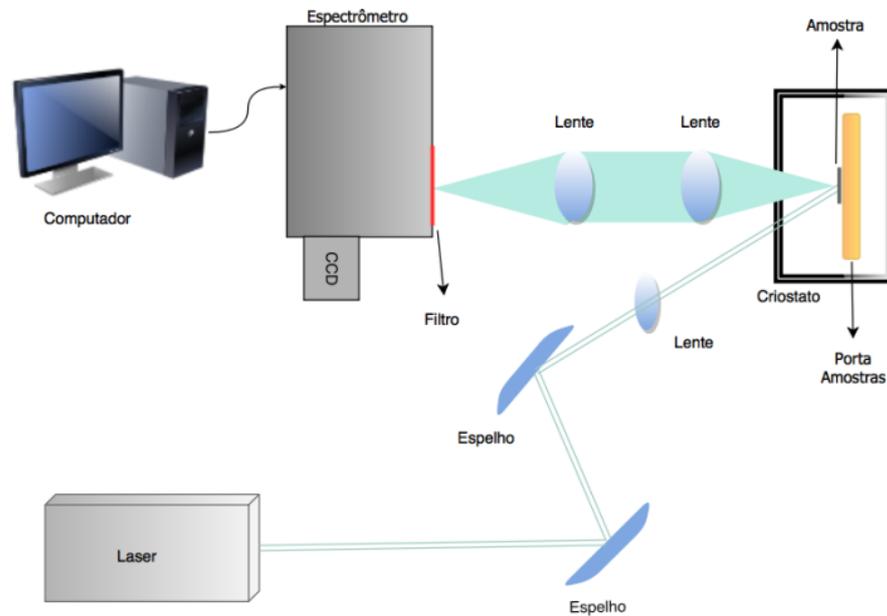
Essas diferentes transições vibracionais afetam diretamente a energia do fóton emitido. Quando a energia deste fóton do nível vibracional ao qual a molécula retorna é igual à energia do fóton incidente inicial, houve um espalhamento elástico, também chamado de espalhamento *Rayleigh*. Quando a energia do fóton emitido do

nível vibracional é menor que a energia do fóton inicial, houve o chamado espalhamento inelástico chamado de espalhamento Raman *Stokes*, e quando a energia do fóton emitido do nível vibracional é maior que a energia do fóton incidente inicial, houve o chamado espalhamento inelástico Raman *Anti-Stokes*. A diferença de energia entre esses fótons da luz incidente e da luz espalhada se igualam as frequências de fônons das amostras, é normalmente medida em número de onda e geralmente apresentada como deslocamento Raman (em  $\text{cm}^{-1}$ ), e é relacionada com as propriedades vibracionais de cada material característica para cada molécula, sendo uma maneira de identificar compostos e o ambiente químico da molécula de interesse.

O espectro Raman é gerado plotando a intensidade da luz espalhada em função do deslocamento de frequência em relação à luz incidente, o chamado Raman *shift*. Os picos no espectro Raman correspondem às frequências das vibrações moleculares específicas, fornecendo informações sobre a estrutura molecular da amostra. Picos intensos indicam modos vibracionais mais prováveis. Além disso, a técnica é não invasiva, permitindo a análise de materiais em seus estados naturais. Com sua capacidade de fornecer informações específicas sobre ligações químicas e estruturas moleculares, a espectroscopia Raman é amplamente utilizada em diversas áreas, como química, física, biologia e ciência dos materiais, proporcionando uma ferramenta valiosa para a caracterização molecular e estrutural [54].

A configuração experimental para a espectroscopia Raman (mostrado na Figura 22 a seguir) consiste em um laser que excita a amostra, onde a emissão da luz é colimada por lentes até o espectrômetro, onde dentro dele o sinal é transmitido por um monocromador, que seleciona os comprimentos de onda que passarão por um filtro chamado grade de difração (ou *grating*), e que serão transmitidos ao detector. O detector é composto por dispositivos que convertem a energia dos fótons incidentes em sinais elétricos que serão transmitidos a um computador [55]. O detector em um espectrômetro Raman é, geralmente, posicionado em um ângulo de 180 graus em relação à fonte de excitação. Isso significa que o detector está posicionado na direção oposta à luz incidente para minimizar a luz *Rayleigh*, que é espalhada elasticamente e pode ser muito intensa em comparação com o sinal Raman, o que melhora a sensibilidade da técnica.

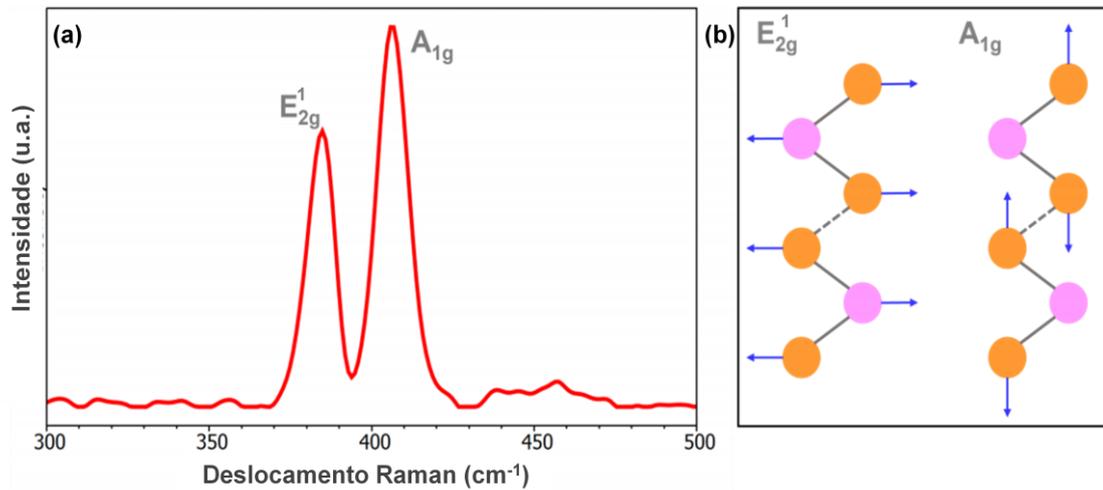
**Figura 22** - Representação do arranjo experimental para espectroscopia Raman.



**Fonte** – Adaptado de [55].

Espectroscopia Raman foi usada neste trabalho para acessar as características estruturais dos dissulfetos crescidos sobre os substratos. Dissulfeto de molibdênio possui dois modos ativos observáveis: os modos de vibração  $E_{2g}^1$  (onde ocorrem as vibrações de molibdênio e de enxofre dentro do plano molecular da amostra) e  $A_{1g}$  (onde ocorrem as vibrações somente de enxofre fora do plano) [56]. A Figura 23 mostra os modos de vibração ativos no espectro Raman. Além disso, a espectroscopia Raman de  $\text{MoS}_2$  na fase 1T possui vibrações características próprias que torna essa técnica extremamente eficiente para diferenciar ambas as fases cristalinas.

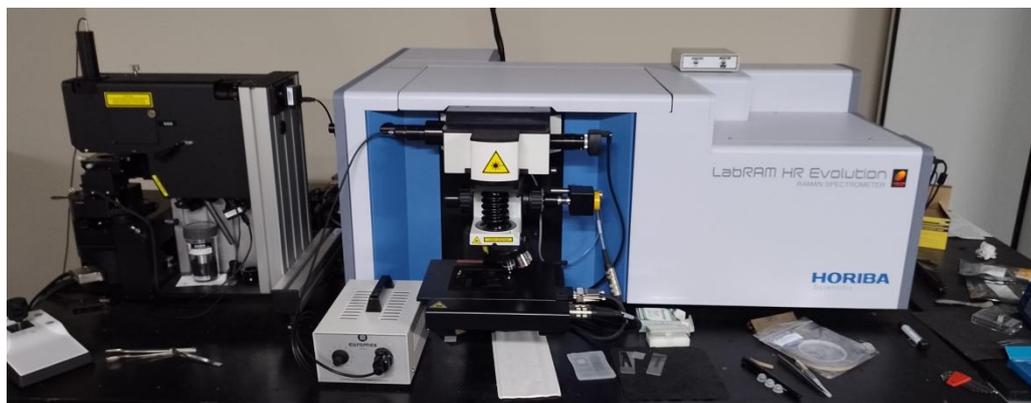
**Figura 23** – (a) Deslocamentos atômicos dos dois modos ativos Raman de uma monocamada MoS<sub>2</sub> (bandas A<sub>1g</sub> e E<sub>2g</sub><sup>1</sup>). (b) Deslocamentos atômicos nos dois modos vibracionais ativos Raman de MoS<sub>2</sub>.



Fonte – Adaptado de [56].

No presente trabalho, o equipamento utilizado (Figura 24 a seguir, localizado no laboratório do Grupo de Laser & Óptica situado no Instituto de Física da UFRGS) para medidas de espectroscopia Raman foi um Microscópio Raman Confocal HORIBA Modelo LabRAM HR Evolution, e o laser utilizado tem comprimento de onda de 532 nm, com medidas na faixa espectral de 100 a 1000 cm<sup>-1</sup> e com 5% de passagem de luz pelo *grating*.

**Figura 24** – Equipamento utilizado para as medidas de espectroscopia Raman.



Fonte – O Autor.

### 3.2.3. – Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

A espectroscopia de fotoluminescência (*PL* do inglês *Photoluminescence*) é uma técnica de caracterização utilizada para investigar processos dinâmicos das propriedades ópticas e eletrônicas de materiais. A emissão de radiação eletromagnética por um material após excitação luminosa é denominada fotoluminescência, e neste caso, o material emitirá luz com uma frequência diferente daquela que foi absorvida [58].

O processo de fotoluminescência pode ser dividido em três etapas [60]: Absorção de energia de fótons da luz incidente (com energia maior que a energia de band gap) pelos elétrons de um material que são excitados, em torno de  $10^{-15}$  segundos, para estados de maior energia; O relaxamento vibracional dos elétrons que estão no estado excitado para níveis de menor energia dentro da banda de condução, via liberação de fônons na estrutura cristalina, em torno de  $10^{-12}$  segundos, fazendo com que os fótons percam energia e assim ocorrendo um decréscimo na energia com relação aos fótons absorvidos; Retorno dos elétrons para o estado fundamental com a emissão de fótons, em torno de  $10^{-9}$  segundos, energias específicas, que são características da estrutura eletrônica do material. A detecção e análise desses fótons permitem a obtenção de informações detalhadas sobre as propriedades ópticas e eletrônicas do material em estudo.

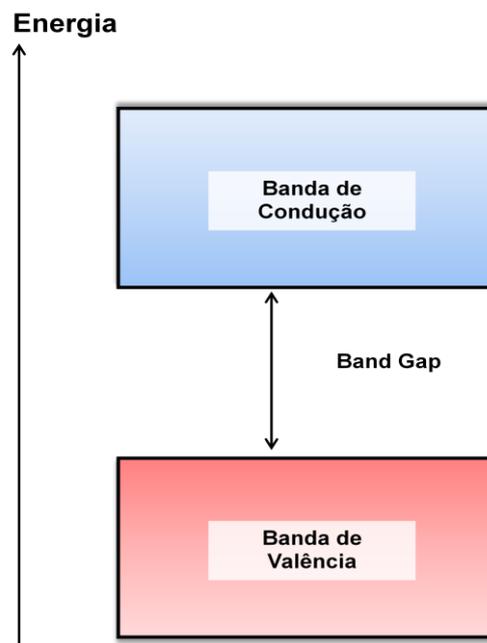
A lei de conservação da energia faz com que a frequência do fóton emitido obedeça à equação a seguir, correspondendo à diferença de energia entre dois níveis [61]. Portanto, pode-se afirmar que cada átomo (ou molécula) possui um espectro de emissão característico, determinado por seus níveis de energia.

$$E_{\text{fóton}} = h \cdot f = h \cdot \frac{c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \nu \quad (4)$$

Que corresponde a expressão fundamental do Efeito Fotoelétrico para energia do fóton, onde  $c$  representa a velocidade da luz,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $f$  é a frequência,  $E$  é a energia,  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é o número de onda.

Quando um semicondutor é excitado por luz, os elétrons absorvem energia suficiente para saltar da banda de valência para a banda de condução, criando pares elétron-buraco [59]. Quando esses pares recombinaem, eles emitem fótons, produzindo um sinal de PL característico, como indica a Figura 25 a seguir. Em semicondutores, o espectro PL revela informações sobre a largura da banda proibida, impurezas e defeitos estruturais, permitindo identificar e caracterizar o material. Por outro lado, em materiais metálicos, a resposta PL é geralmente fraca ou inexistente, devido ausência de band gap, elétrons na banda de valência podem mover-se livremente para a banda de condução já parcialmente ocupada, dissipação de energia através da condução de elétrons livres, contribuindo para a alta condutividade elétrica característica dos metais.

**Figura 25** - Representação das bandas de valência e de condução em um semicondutor, evidenciando a energia de *gap*.

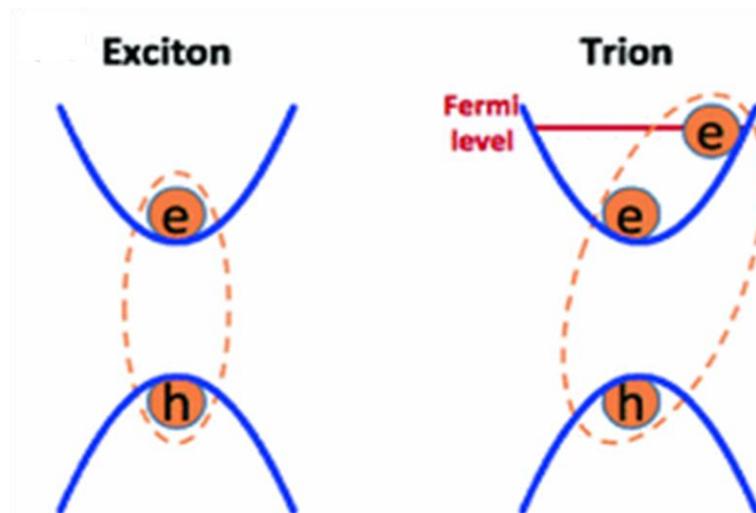


Fonte – O autor.

Em semicondutores, a emissão da luz é conhecida como recombinação “elétron-buraco” radiativa [60]. A interação entre o elétron promovido para a banda de condução e o buraco deixado na banda de valência, formando um estado ligado,

o éxciton. Em termos simples, um éxciton é uma espécie de par "elétron-buraco" que pode se comportar como uma partícula carregada negativamente (quando o elétron se move) e positivamente (quando o buraco se move) ao mesmo tempo. Éxcitons são comuns em semicondutores e são frequentemente responsáveis por transições eletrônicas em processos de fotoluminescência. O comportamento do éxciton durante a fotoluminescência é um importante indicador da qualidade da amostra. Se o semicondutor for muito puro, há uma maior probabilidade de formação do éxciton. Um tríon é uma partícula quase-quântica que consiste em um elétron ou buraco e dois portadores de carga oposta (por exemplo, um elétron e dois buracos ou um buraco e dois elétrons). Tríons surgem quando uma partícula carregada interage com outras partículas de carga oposta em um semicondutor, formando um complexo tríon [61]. Em resumo, tanto éxcitons quanto tríons são estados excitados que podem ocorrer em semicondutores durante processos de fotoluminescência (Figura 26). A natureza específica desses estados depende das propriedades do material em questão, incluindo a estrutura da banda de energia e as interações entre portadores de carga. Esses fenômenos têm implicações importantes para a compreensão das propriedades ópticas e eletrônicas de materiais semicondutores.

**Figura 26** – Figura esquemática dos modelos de interação “elétron (e) –buraco (h)” para formação de éxciton e tríon, respectivamente.



**Fonte** – Adaptado de [61].

A espectroscopia de fotoluminescência é amplamente aplicada em diferentes áreas da pesquisa científica e tecnológica. Em semicondutores, por exemplo, a técnica é essencial para estudar a recombinação de portadores de carga, defeitos estruturais, e a eficiência de emissão de luz em dispositivos como LEDs (diodos emissores de luz) e lasers [61].

Neste trabalho, a espectroscopia de fotoluminescência foi utilizada auxiliar na distinção entre as estruturas semicondutora e metálica do MoS<sub>2</sub> dos polítipos 2H e 1T, respectivamente. Portanto, a presença, ausência ou a fraca intensidade de sinais PL pode indicar a natureza semicondutora ou metálica do material [62].

A fonte luminosa utilizada em uma medida de PL pode ser qualquer laser cuja energia dos fótons exceda a energia do *gap* do material a ser analisado. Também é necessário que a potência seja suficientemente capaz de excitar um sinal de PL adequado. Em relação à montagem experimental, o *setup* experimental para a PL é o mesmo Raman. A espectroscopia Raman se aproxima bastante da fotoluminescência, com a diferença dos filtros utilizados e da região espectral utilizada na medida. No presente trabalho foi utilizado o mesmo equipamento das medidas de Raman (Figura 24), o laser utilizado tem comprimento de onda de 532 nm, com medidas na faixa espectral de 400 a 8000 cm<sup>-1</sup> e com 1% de passagem de luz pelo *grating*.

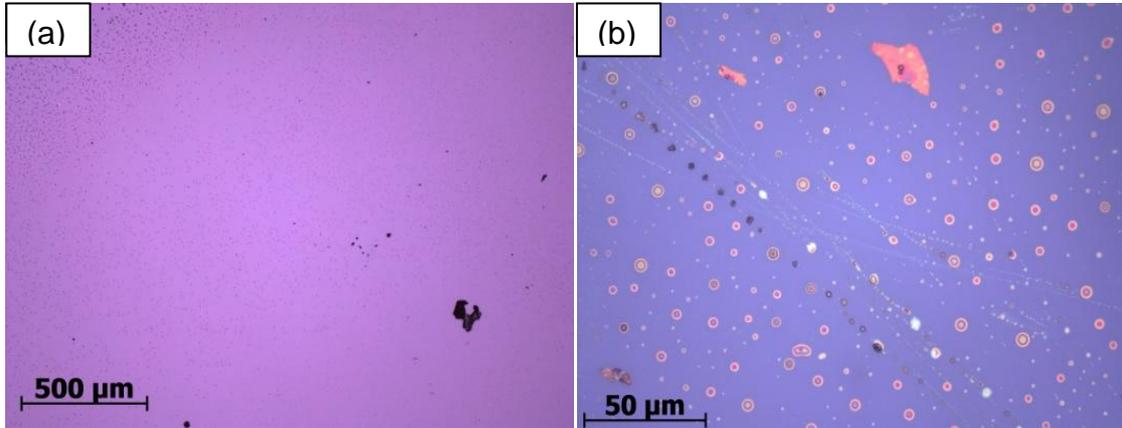
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO:

### 4.1 Microscopia Óptica:

O ajuste das condições reacionais previamente descritas - como temperatura do final de reação, razão das vazões dos gases de arraste e momento de início da sulfurização – foram realizadas para a obtenção de MoS<sub>2</sub> com as propriedades desejadas. Vários parâmetros de crescimento, como a concentração de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, podem influenciar na síntese de MoS<sub>2</sub>. A síntese efetiva de MoS<sub>2</sub> ocorreu partindo da amostra depositada de precursor de concentração 0,02 M.

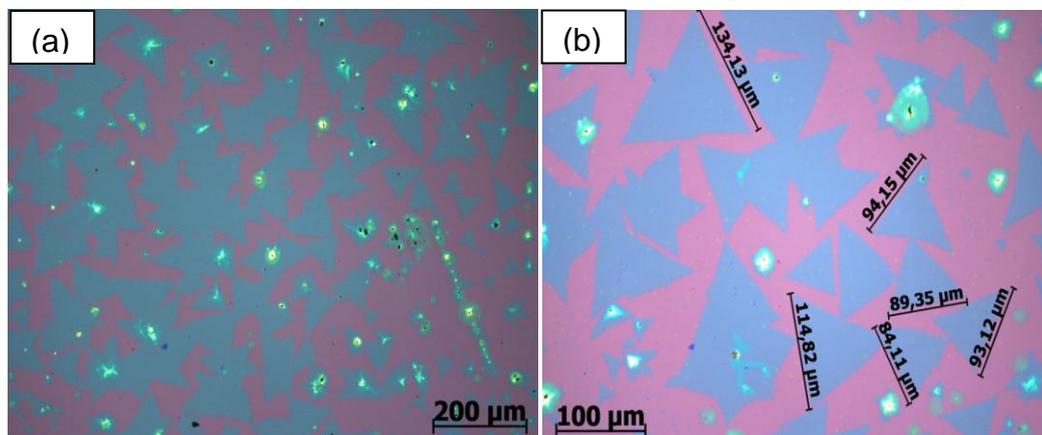
Primeiramente foi realizada uma análise detalhada da estrutura da solução de precursor de molibdênio, molibdato de sódio dihidratado, previamente depositada sobre o substrato SiO<sub>2</sub>/Si via *spin coating*, mostrada na Figura 27 a seguir. Observando pela microscopia, destacou-se a notável homogeneidade na disposição dos pontos de nucleação, ao observar através da lente do microscópio a evidente distribuição uniforme de pontos circulares escuros ao longo da superfície do substrato (Figura 27.a). Já a Figura 27.b mostra uma amostra aquecida no forno na temperatura reacional, sem passar pelo processo de sulfurização, para analisar as características da formação do intermediário líquido fundido. A imagem indicou que durante o processo de formação do intermediário líquido fundido, ocorrem concomitantemente aglomerações dos pontos de fonte de molibdênio o espalhamento homogêneo e uniforme dessas novas formas de pontos de nucleação ao longo da amostra. Esta uniformidade de espalhamento sugere um controle meticuloso das condições de deposição para o processo de sulfurização, resultando em uma formação organizada de maneira precisa e regular sobre o substrato SiO<sub>2</sub>/Si para o crescimento homogêneo de MoS<sub>2</sub>.

**Figura 27** – Imagens de microscopia óptica das dispersões de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sobre a superfície do substrato de óxido de silício: **(a)** antes da formação do intermediário líquido fundido, com aproximação das lentes objetivas em 5 e **(b)** após formação do intermediário líquido fundido, com aproximação de 50 vezes.



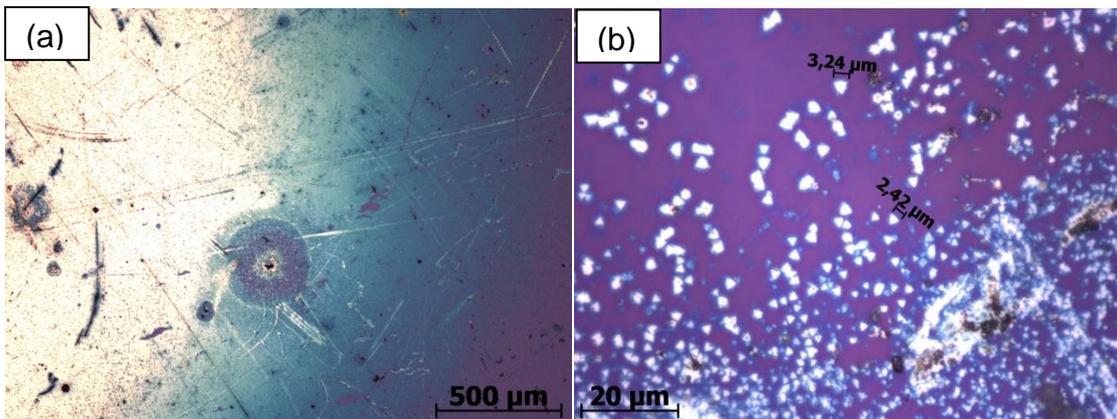
Ao fim de cada síntese, a amostra é analisada via microscopia óptica. TMDs geralmente aparecem de formas triangulares sobre as amostras. Como mostra a microscopia a seguir (Figura 28), os cristais triangulares de  $\text{MoS}_2$  aparecem com tamanhos homogêneos com aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ . Essa visualização foi possível devido a diferença de contrastes de cores entre os triângulos de  $\text{MoS}_2$  (azuis) formados óxido de silício (rosa, devido a sua espessura de 2900  $\text{\AA}$ ).

**Figura 28** – Imagens de microscopia óptica das formações de  $\text{MoS}_2$ , após processo de sulfurização da amostra, com aproximação das lentes objetivas em 5 **(a)** e 20 **(b)** vezes.



A metodologia aplicada neste trabalho para a síntese de MoS<sub>2</sub> se mostrou superior em relação aos resultados obtidos por meio de CVD tradicional. Observando a Figura 29 a seguir que mostra a síntese de MoS<sub>2</sub> via deposição química por vapores utilizando óxido de molibdênio como precursor metálico, foi possível afirmar que o método de sulfurização do intermediário líquido fundido disperso sobre a amostra gerou uma síntese muito mais homogênea e de melhor homogeneidade ao longo de toda a amostra em comparação com resultados anteriores obtidos por CVD, pois por utilizar uma solução precursora a melhoria da mobilidade e deposição dos pontos de nucleação sobre o substrato se mostra muito mais efetiva do que em relação ao método de CVD altamente difundido pela literatura.

**Figura 29** – Imagens de microscopia óptica das formações de MoS<sub>2</sub>, após processo de sulfurização da amostra, pelo método de Deposição Química por Vapores (CVD), com aproximação das lentes objetivas em 5 **(a)** e 100 **(b)** vezes.

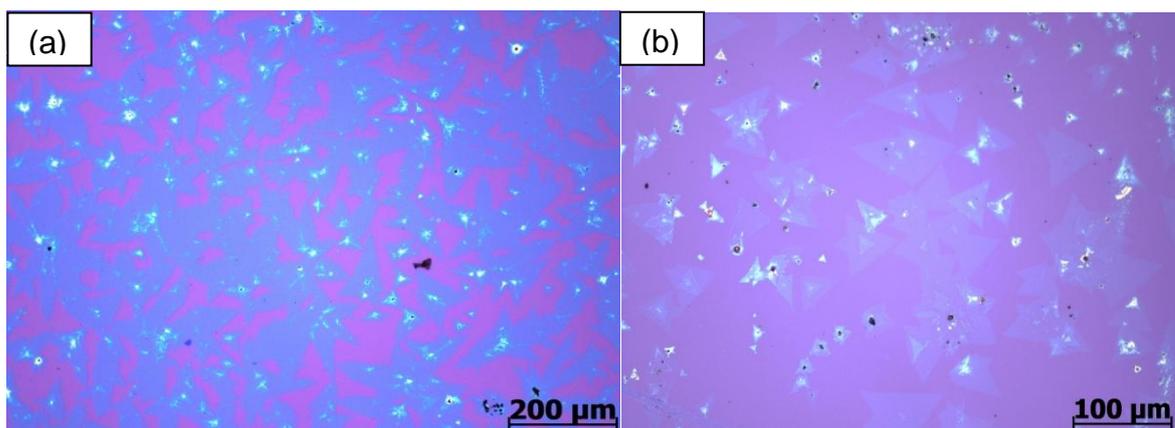


Análise por microscopia óptica revelou que ao ajustar a energia do feixe de gás nobre durante o processo de irradiação, é preciso buscar encontrar um equilíbrio crítico que permita induzir a transição de fase desejada sem causar danos significativos ao material. Essa otimização é fundamental para alcançar resultados bem-sucedidos na manipulação das propriedades do MoS<sub>2</sub> por meio da irradiação.

#### 4.1.2. Bombardeios com Argônio:

A investigação da transição de fase de 2H para 1T do dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) mediante irradiação com gás argônio com energias de 1 e 5 keV pela análise por microscopia óptica evidenciou que, sob condições de baixa energia de irradiação, não houve alteração discernível nas propriedades do material mesmo em tempos de exposição mais elevados (Figura 30.a). Em contraste, a aplicação de níveis mais elevados de energia de irradiação já resultou em desgaste, o qual é visível no material mesmo em tempos curtos de exposição (Figura 30.b) sugerindo uma influência adversa sobre a integridade estrutural do  $\text{MoS}_2$ . Esse desgaste indicou que no impacto sobre a superfície das amostras de  $\text{MoS}_2$ , a associação entre a energia do feixe aplicada e o tamanho específico dos átomos de argônio é o fator principal para promover o processo de *sputtering* total dos átomos de enxofre da face superior do plano basal do dissulfeto e de átomos de molibdênio, independente do tempo de bombardeamento iônico estabelecido.

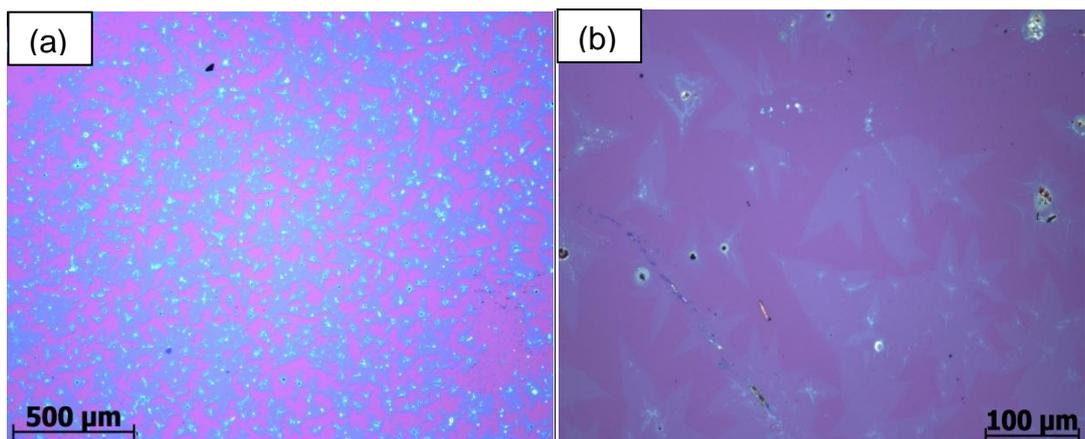
**Figura 30** - Imagens de microscopia óptica das amostras de  $\text{MoS}_2$ , após processo de 30 segundos bombardeio iônico com argônio, com aproximação das lentes objetivas em 10 vezes para energia de irradiação de 1 keV **(a)** e 20 vezes para irradiação com energia de 5 keV **(b)**.



#### 4.1.2. Bombardeios com Hélio:

A análise da transição de fase do dissulfeto de molibdênio de 2H para 1T por meio de microscopia óptica (Figura 31) revelou resultados durante experimentos de irradiação com hélio em diferentes energias. Inicialmente, ao utilizar baixa energia de irradiação, não foram observadas mudanças significativas no material, indicando uma estabilidade notável na fase 2H. A medida que a energia de irradiação foi aumentada, o MoS<sub>2</sub> permaneceu praticamente inalterado, sugerindo uma maior resistência ao desgaste físico da amostra nessas condições. Em contrapartida, independentemente da energia de irradiação, identificou-se um desgaste no material após 5 minutos de exposição. Diferente dos bombardeamento iônico com argônio, a etapa crítica para o desgaste de material está mais associado ao tempo de exposição da amostra ao feixe. A influência da energia de irradiação foi investigada na sequencia.

**Figura 31** - Imagens de microscopia óptica das amostras de MoS<sub>2</sub>, após processo de bombardeio iônico com hélio, com aproximação das lentes objetivas em 5 vezes para energia de irradiação de 1 keV durante 1 minuto **(a)** e 5 minutos para irradiação de 5 keV **(b)**.



## 4.2. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS):

Para realizar a caracterização das amostras por meio da técnica de XPS, o procedimento inicial foi a obtenção de medidas utilizando padrões conhecidos, no caso de amostras de MoS<sub>2</sub> padrão, de óxido de molibdênio e de molibdato de sódio dihidratado. Essas medidas foram essenciais para a determinação cuidadosa dos parâmetros matemáticos que seriam posteriormente utilizados para estabelecer e otimizar o ajuste (*fitting*) das deconvoluções dos espectros, permitindo uma análise mais precisa das componentes presentes. Os valores que foram obtidos e fixados são as de espectro de alta resolução da região Mo 3d referentes componentes Mo 3d<sub>5/2</sub> (fundamental para confirmação na literatura) de cada amostra padrão utilizada. Enquanto o valor do padrão de MoS<sub>2</sub> foi caracterizado para determinar e fixar as componentes referente a ligação Mo-S do próprio dissulfeto, os padrões de óxido de molibdênio e de molibdato de sódio foram utilizadas para determinar e fixar as componentes da ligação Mo-O da porção oxidada sobre a amostra. Todos os valores e parâmetros matemáticos utilizados estão descritos no Quadro 2 a seguir, resultados esses obtidos usando o método Shirley de redução de fundo e o método de soma das convoluções foi Gaussiana-Lourentziana (GL), alterando a porção Louretziana de cada componente.

**Quadro 2** – Valores de componentes obtidas pelo padrões utilizados.

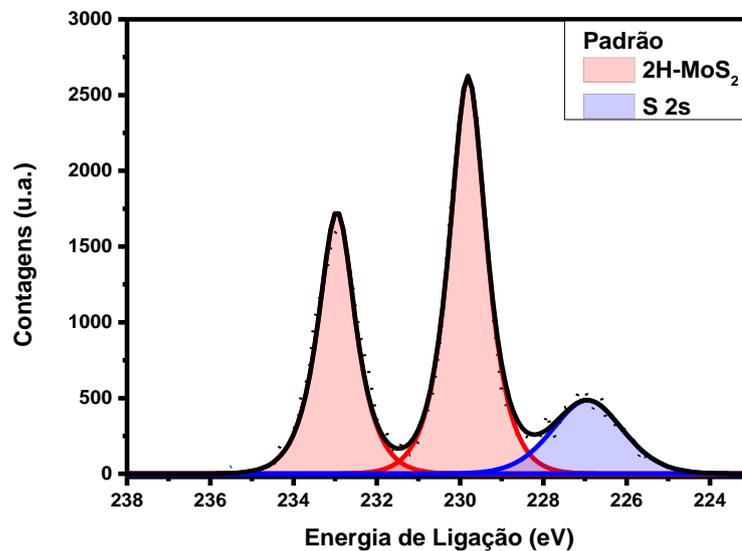
Amostra	Intervalo Mo 3d <sub>5/2</sub>	Largura de Meia Altura (FWHM)	Porção Louretziana na Convolução
MoO <sub>3</sub>	231-232	1.6	30
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	232	1.6	30
MoS <sub>2</sub> -2H	229.8-229.3	1.0	80

Esse procedimento de caracterização contribuiu significativamente para a qualidade e confiabilidade das informações obtidas a respeito da presença das componentes provenientes da transição de fase por meio da técnica de XPS.

A análise de XPS, mostrada na Figura 32, confirma a presença de MoS<sub>2</sub> sobre a amostra, pois os valores dos deslocamentos dos picos da região Mo 3d para a ligação Mo-S obtidos da amostra são condizentes com os valores obtidos na

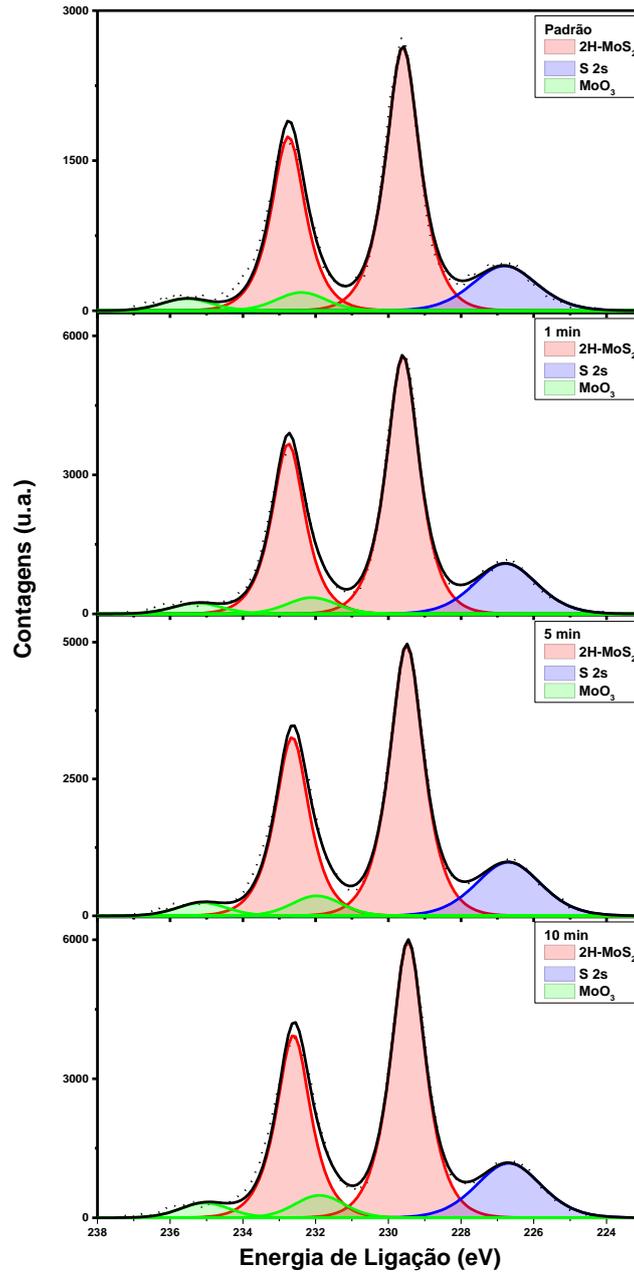
literatura referentes a dissulfeto de molibdênio [62], na fase 2H. Além disso, o pico de baixa intensidade em torno 226,5 eV é atribuído ao enxofre (S 2s) do MoS<sub>2</sub>. Todos os espectros foram calibrados pelo pico Si 2p em 103,6 eV.

**Figura 32** - Região do nível Mo 3d do espectro de XPS da amostra D. Os picos em vermelho correspondem a Mo ligado à S (MoS<sub>2</sub>-2H). O pico azul refere-se ao pico de enxofre S 2s. O espectro apresentado corresponde aos dados subtraídos por um fundo do tipo Shirley. Os pontos correspondem aos dados experimentais. As linhas, às componentes e sua soma utilizadas no ajuste dos dados.



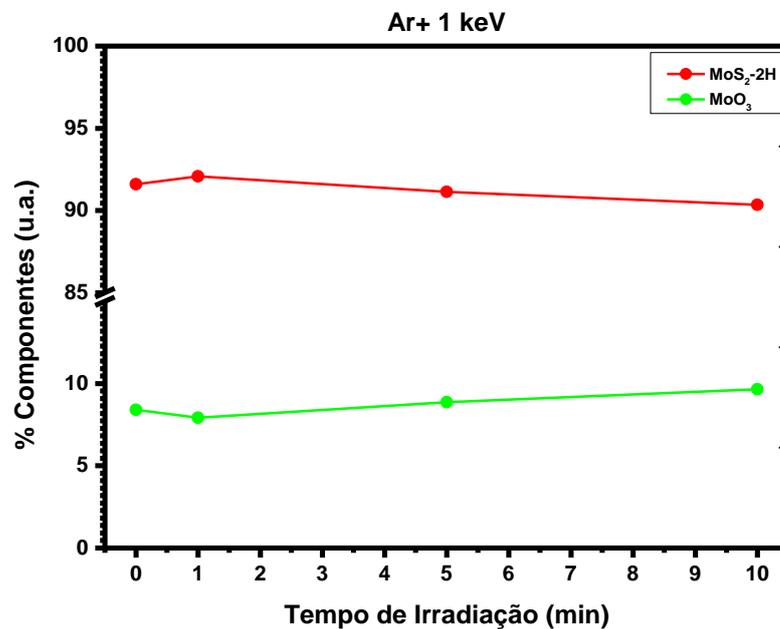
A Figura 33 mostra os espectros correspondentes às irradiações realizadas com argônio. Segundo as análises realizadas com microscopia óptica das amostras irradiadas com 5 keV de energia, descartou-se o uso de tal energia. Após irradiação à 1 keV, notou-se que não houve alterações nos picos da componente referente ao Mo<sup>4+</sup> após o tratamento com feixe de argônio em todos os intervalos de tempo utilizados no processo, o que foi um forte indicativo da ausência da fase 1T na amostra.

**Figura 33** - Região do nível Mo 3d do espectro de XPS das amostras irradiadas com argônio com energia de 1 keV em diferentes tempos. Os picos em vermelho correspondem a Mo ligado à S ( $\text{MoS}_2\text{-2H}$ ). O pico azul refere-se ao enxofre S 2s. O espectro apresentado corresponde aos dados subtraídos por um fundo do tipo Shirley. Os pontos correspondem aos dados experimentais. As linhas, às componentes e sua soma utilizadas no ajuste dos dados.



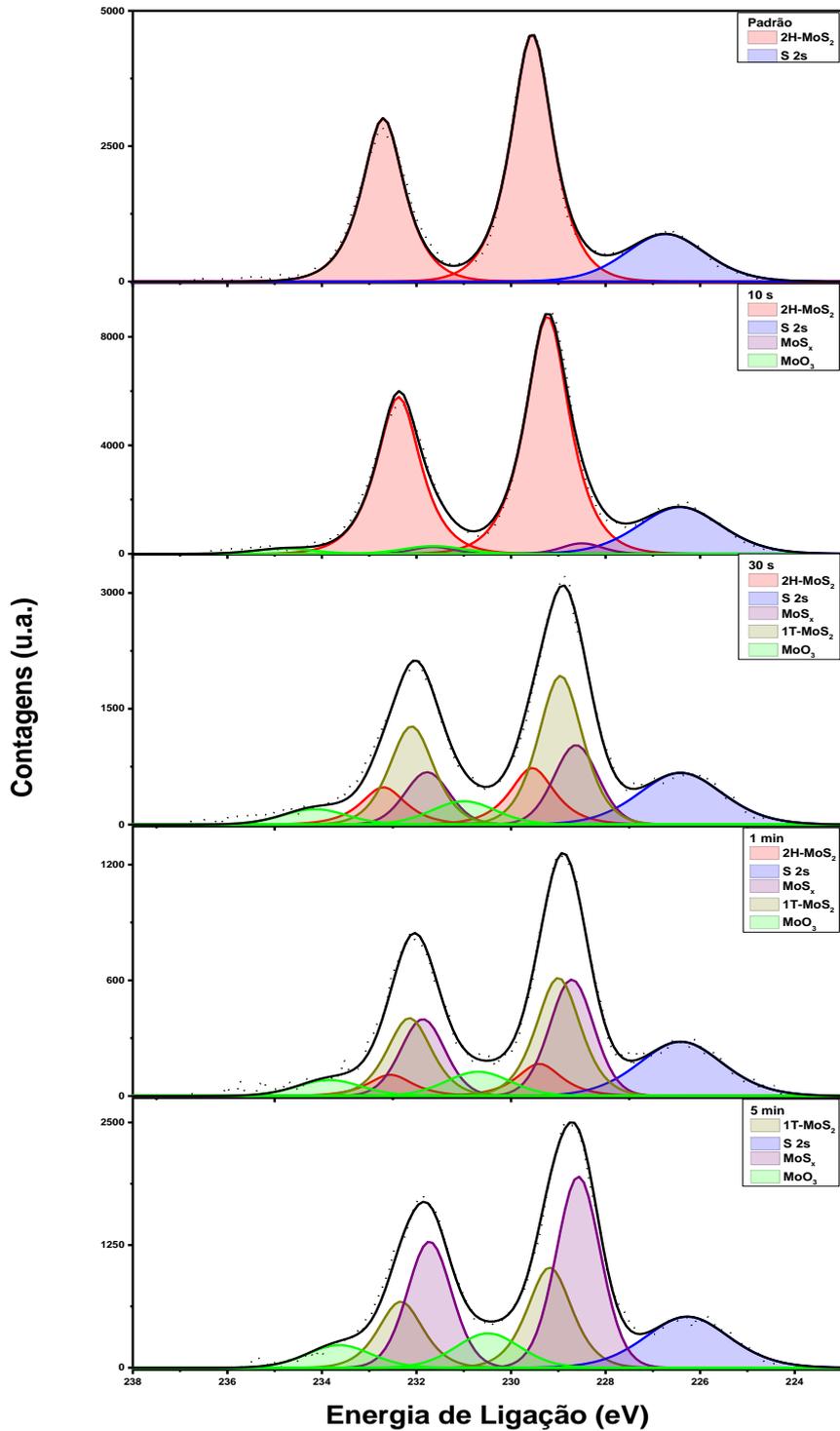
Na Figura 34 refere-se a um gráfico com os valores das proporções das componentes presentes pelo tempo de irradiação com feixe de argônio. Observando o perfil dos gráficos comprovou-se que não houve alterações na amostra após o tratamento em todos os intervalos de tempo utilizados no processo, comprovando a ausência da fase 1T na amostra.

**Figura 34** - Gráfico de porcentagem de componentes por tempo de irradiação de argônio com energia de 1 keV.



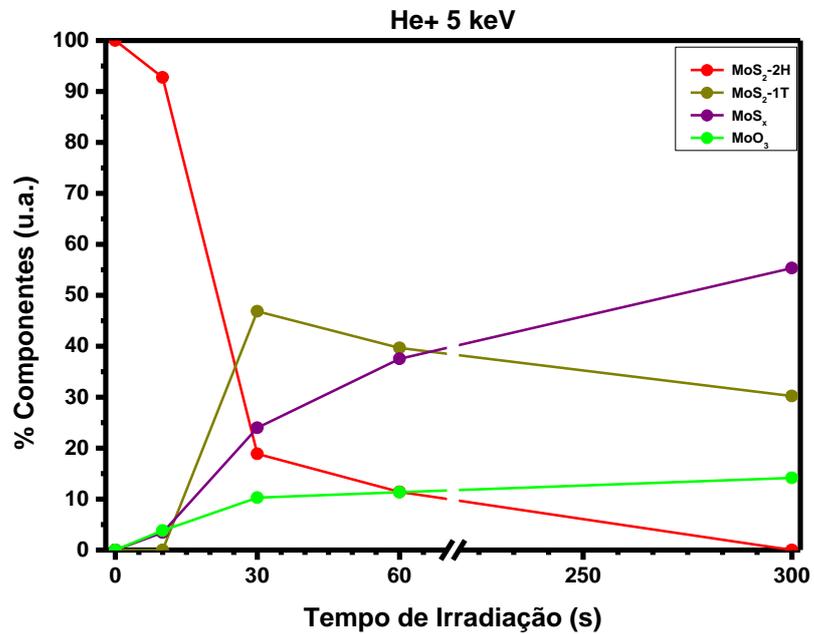
A Figura 35 mostra os espectros correspondentes às irradiações realizadas com hélio. Iniciando com as irradiações utilizando energias de 5 keV, os componentes dos orbitais  $\text{Mo}^{4+} 3d_{5/2}$  e  $\text{Mo}^{4+} 3d_{3/2}$  em  $\text{MoS}_2$  em fase 2H foram deslocados para energias mais baixas após o bombardeio iônico (em torno de 228 e 232 eV, respectivamente) nos tempos de exposição utilizados, o que se mostrou uma evidência importante da presença da fase 1T, valores condizentes com a literatura [61].

**Figura 35** - Região do nível Mo 3d do espectro de XPS das amostras irradiadas com hélio com energia de 5 keV em diferentes tempos. Os picos em vermelho correspondem a Mo ligado à S ( $\text{MoS}_2\text{-2H}$ ). Já os picos em amarelos representam a ligação Mo-S do  $\text{MoS}_2\text{-1T}$ . O pico azul refere-se ao enxofre S 2s. O espectro apresentado corresponde aos dados subtraídos por um fundo do tipo Shirley. Os pontos correspondem aos dados experimentais. As linhas, às componentes e sua soma utilizadas no ajuste dos dados.



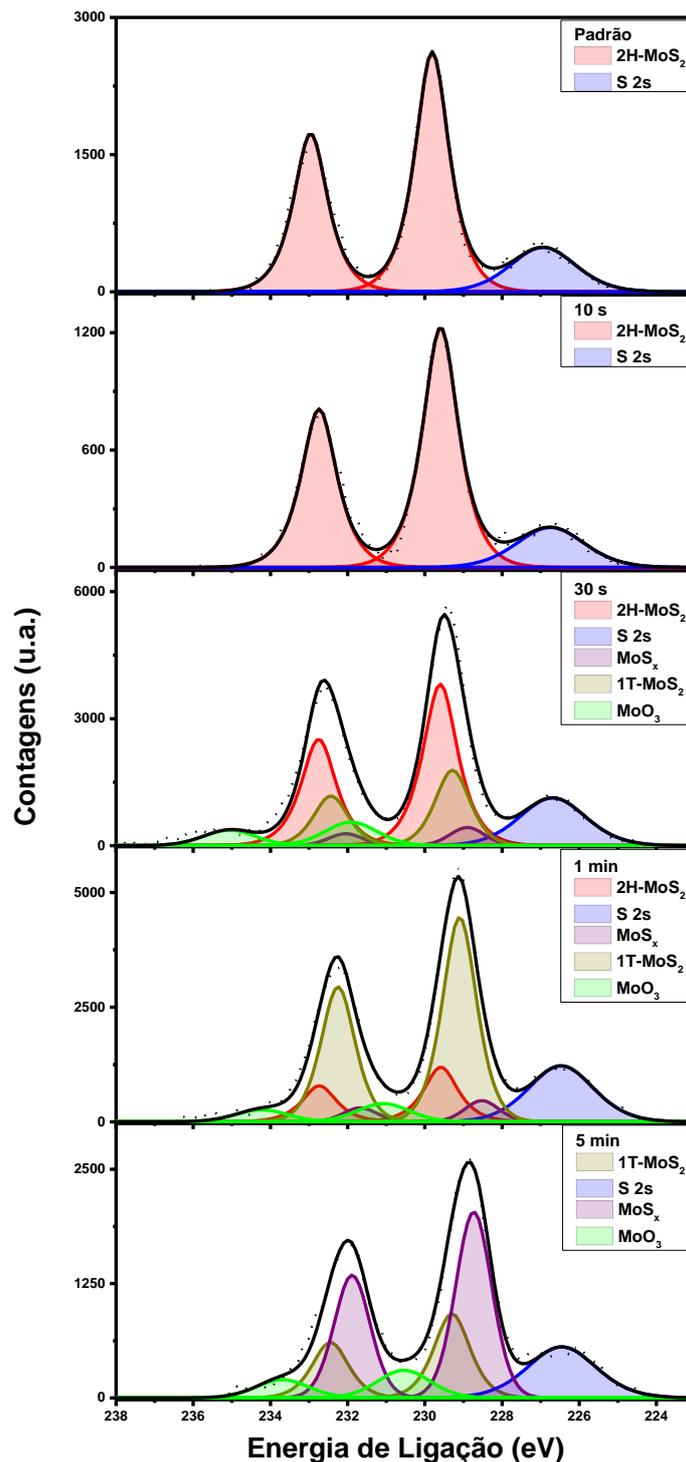
O deslocamento nos picos Mo 3d reflete essas mudanças no ambiente químico dos átomos de molibdênio. Em geral, a energia de ligação dos fotoelétrons é sensível ao ambiente químico dos átomos em questão. À medida que o ambiente químico muda durante a transição de fase, a energia de ligação dos elétrons pode ser afetada, resultando em um deslocamento nos picos do espectro de fotoelétrons. Além disso, a presença de vacância de enxofre leva à quebra de ligação Mo-S, fazendo com que o molibdênio se ligue ao oxigênio para formar MoO<sub>3</sub>. É por isso que a intensidade dos picos de MoO<sub>3</sub> são maiores em MoS<sub>2</sub>-1T do que a do MoS<sub>2</sub> em fase 2H. O gráfico da Figura 36 a seguir mostra o perfil das composições dos componentes em relação ao tempo de irradiação, indicando que a partir de 30 segundo de exposição ao bombardeio iônico nessas condições a componente majoritária do MoS<sub>2</sub>-1T, evidenciando uma rápida indução de transição de fase. O gráfico também mostra que ao longo do tempo de irradiação iônica, ocorre o aumento da componente da ligação Mo-S não estequiométrica (MoS<sub>x</sub>) até que essa predomine no tempo de 5 minutos, indicando que a retirada de boa parte de enxofre durante o processo.

**Figura 36** - Gráfico de porcentagem de componentes por tempo de irradiação de hélio com energia de 5 keV.



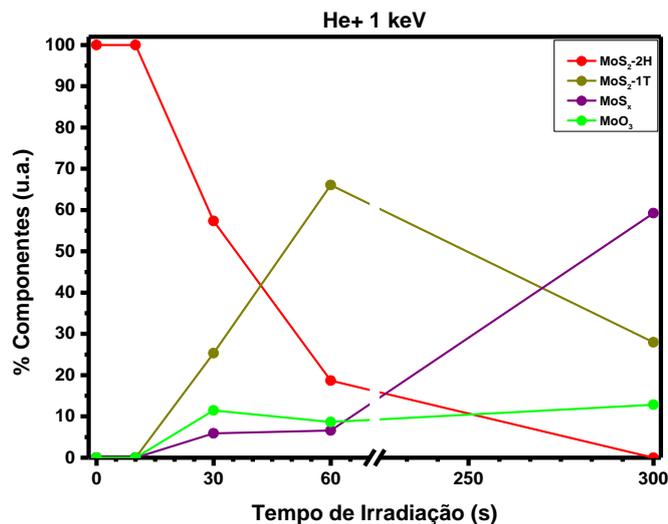
As irradiações utilizando energias de 1 keV (Figura 37 a seguir), notou-se que também ocorreu os deslocamentos componentes dos orbitais  $\text{Mo}^{4+} 3d_{5/2}$  e  $\text{Mo}^{4+} 3d_{3/2}$  para energias de ligação mais baixas após o bombardeamento para os valores de energia típico de  $\text{MoS}_2\text{-1T}$ , ao longo dos tempos de exposição.

**Figura 37** - Região do nível Mo 3d do espectro de XPS das amostras irradiadas com hélio com energia de 1 keV em diferentes tempos. Os picos em vermelho correspondem a Mo ligado à S ( $\text{MoS}_2$ -2H). Os picos em verde correspondem a Mo ligado à S ( $\text{MoS}_2$ -2H). Já os picos em amarelos representam a ligação Mo-S do  $\text{MoS}_2$ -1T. O pico azul refere-se ao enxofre S 2s. O espectro apresentado corresponde aos dados subtraídos por um fundo do tipo Shirley. Os pontos correspondem aos dados experimentais. As linhas, às componentes e sua soma utilizadas no ajuste dos dados.



O gráfico da Figura 38 a seguir mostra o perfil das composições dos componentes em relação ao tempo de irradiação, indicando que, diferente do que as irradiações com energia de 5 keV, o bombardeio iônico nessas condições a componente majoritária do MoS<sub>2</sub>-1T a partir de 1 minuto de exposição, evidenciando uma indução de transição de fase um pouco mais gradual em relação a irradiação com maior energia. O gráfico também mostra o aumento mais gradual da componente da ligação Mo-S não estequiométrica (MoS<sub>x</sub>) ao longo do tempo de irradiação iônica, até predominância dessa no tempo de 5 minutos.

**Figura 38** - Gráfico de porcentagem de componentes por tempo de irradiação de hélio com energia de 1 keV.

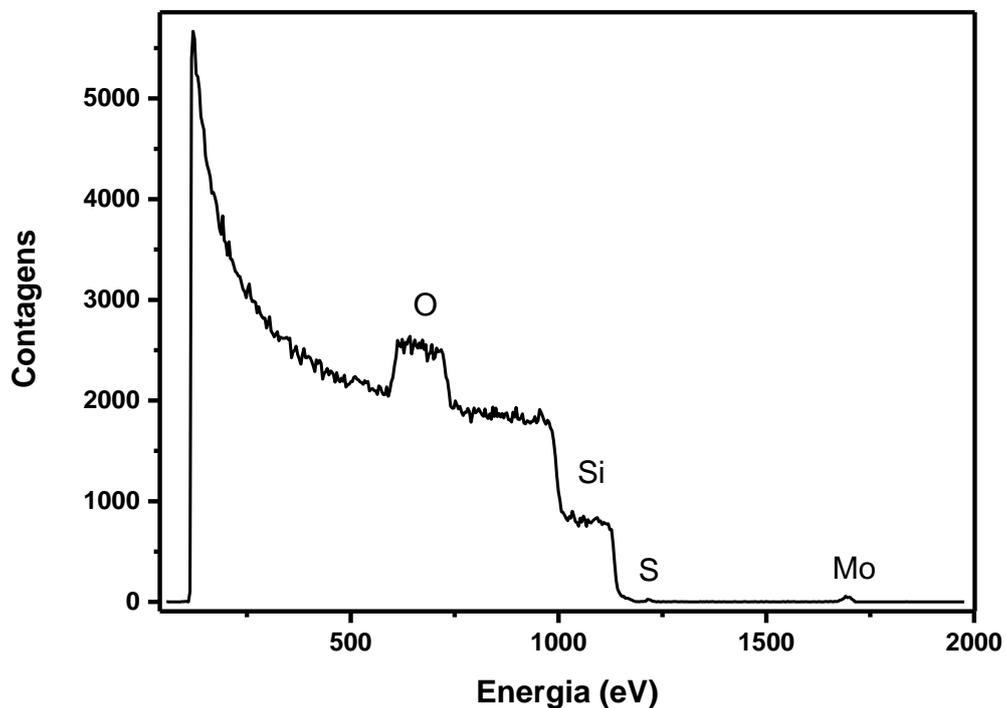


Na busca de um melhor controle da transição de fase, os resultados mostraram que o uso de hélio no bombardeamento iônico, com energias de 1 e 5 keV demonstrou ser eficaz nesse processo. O hélio, por ser um íon mais leve, ao ser irradiado diretamente sobre a amostra transfere momentum capaz de retirar enxofre da camada superior do material independente das energias aplicadas, o que se mostrou ser crucial para garantir que a modificação da estrutura cristalina do MoS<sub>2</sub>. O argônio, sendo mais pesado (motivo pelo qual é comumente utilizado em processo de *sputtering*, em altas energias), não foi capaz de exercer essa transição quando irradiado com baixa energia

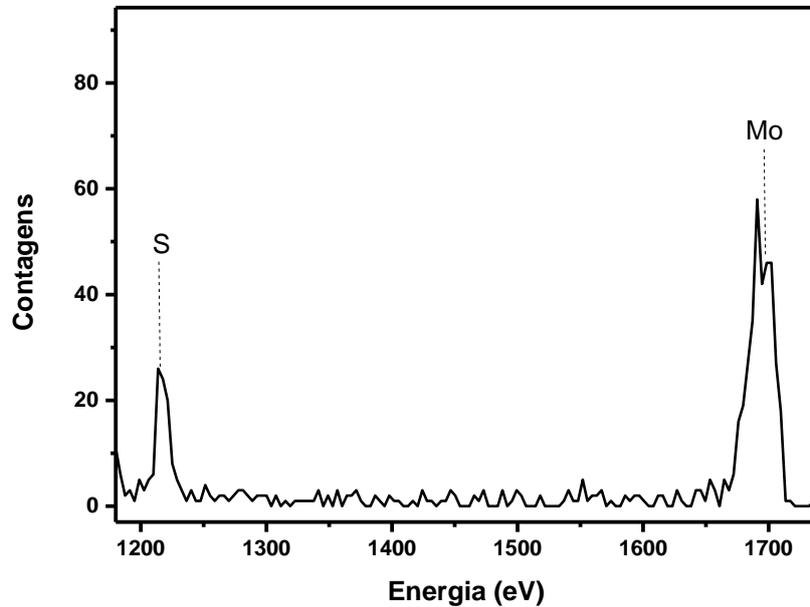
### 4.3. Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS):

Na sequência foram realizadas medidas de RBS sobre as amostras irradiadas com hélio para verificar a densidade superficial de Mo presente sobre a amostra. Os espectros obtidos podem ser visualizados nas Figuras 39 e 40, nas quais é possível observar os picos referentes a O, Si, S e Mo, mais uma vez assim evidenciando a presença desses elementos sobre a superfície das amostras após a tentativa de transição de fase.

**Figura 39** – Espectro de RBS de MoS<sub>2</sub> após síntese sobre substrato de SiO<sub>2</sub>/Si, mostrando todos os elementos presente na amostra.



**Figura 40** – Espectro de RBS de MoS<sub>2</sub> após síntese sobre substrato de SiO<sub>2</sub>/Si, aproximando nos picos referentes ao enxofre e molibdênio.



Para se estimar a quantidade de um elemento presente sobre a amostra por RBS, é necessário obter a área do pico do elemento e comparar, após normalização pela seção de choque de cada elemento, com a área de um pico de outro elemento, cuja quantidade já deverá ser conhecida previamente em uma amostra referência. Nesse trabalho foi um substrato de Si monocristalino implantado com bismuto, com quantidade elemental de Bi no material de aproximadamente  $1,49 \times 10^{16}$  átomos/cm<sup>2</sup>. A quantidade de Mo obtida na amostra padrão de MoS<sub>2</sub>-2H ficaram próximas de  $1,1 \times 10^{15}$  átomos/cm<sup>2</sup>. Esse valor permanece praticamente inalterado para as amostras que foram bombardeadas nos tempos 10, 30 e 60 segundos. Já para as amostras que foram expostas a irradiações de 5 min, a quantidade de Mo foi de  $9,2 \times 10^{14}$  átomos/cm<sup>2</sup>.

A Tabela 2 a seguir apresenta a razão entre as quantidades medidas de enxofre e molibdênio (S/Mo). Esta razão é importante para determinar a estequiometria do filme de MoS<sub>2</sub> após os tempos de irradiação realizados em 1 e 5 keV, respectivamente, pois podem ser comparadas a razão estequiométrica 2:1 para amostra padrão.

**Tabela 2** – Proporções estequiométricas da razão S/Mo.

Tempo de Irradiações (s)	Razão S/Mo	
	5 keV	1 keV
10	*	2,13
30	1,98	1,97
60	1,81	1,95
300	1,14	1,21

Fonte – O autor

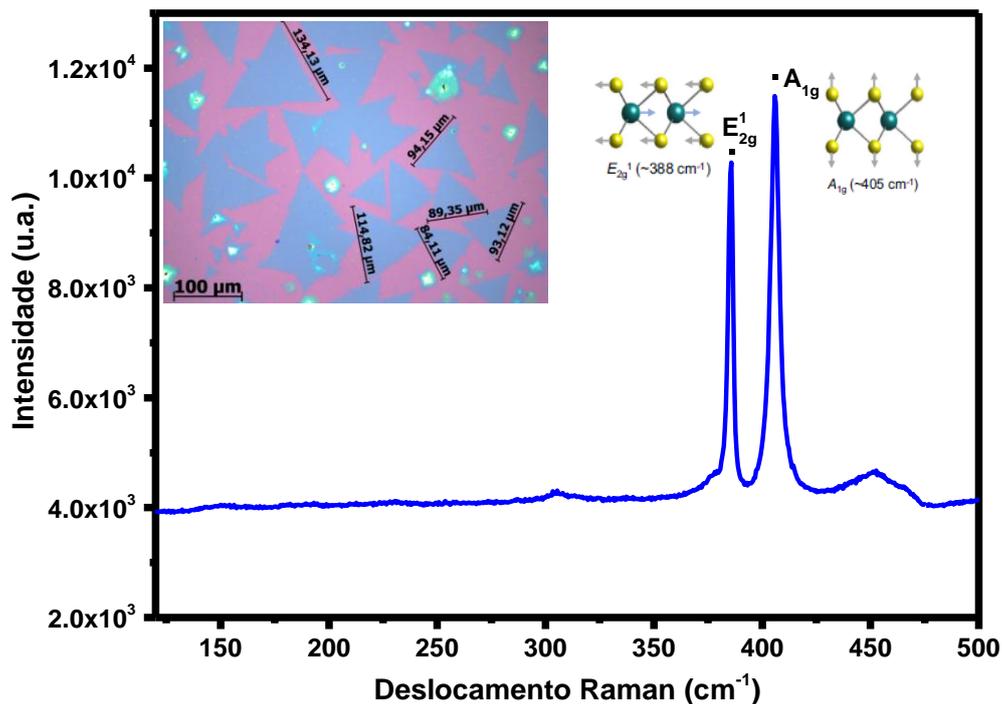
Os resultados obtidos mostraram uma nítida deficiência de enxofre em relação ao molibdênio quando os materiais foram submetidos a bombardeamento iônico com hélio. Ainda, mostraram uma tendência esperada, que as amostras expostas a energia de irradiação de 1 keV sofreram uma retirada mais sutil de enxofre de sua superfície em comparação quando foi utilizada energia de 5 keV. O asterisco (\*) no valor de irradiação a 5 keV por 10 segundos significa que o espectro obtido possuiu discrepância a respeito do pico de enxofre na amostra. Isso foi um indicativo de que irradiações com a energia mais baixa proporcionam um melhor controle no processo de mudança de fase. Após 5 minutos de irradiação, a área de do pico de enxofre foi diminuída consideravelmente, e os cálculos condizem com os resultados obtidos anteriormente com as outras caracterizações a respeito da predominância sobre a amostra de  $\text{MoS}_x$  não estequiométrico.

#### 4.4. Espectroscopia Raman:

A espectroscopia Raman também foi utilizada para confirmar a presença de  $\text{MoS}_2$  através dos picos característicos para as amostras padrão de  $\text{MoS}_2\text{-2H}$ . As regiões a serem analisadas são mostradas na imagem de microscópio inserido na Figura 41, regiões essas indicadas como pontos de cor verde. Os espectros obtidos para a amostra indicam a presença de  $\text{MoS}_2\text{-2H}$ , através dos modos  $A_{1g}$  e  $E_{2g}^1$  com

valores em torno de 405 e 385  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. O modo  $E_{2g}^1$  representa as vibrações de dois átomos de S no plano da amostra vibrando em direções opostas ao Mo entre os mesmos, enquanto o modo  $A_{1g}$  representa vibrações em direções opostas de átomos de S fora do plano.

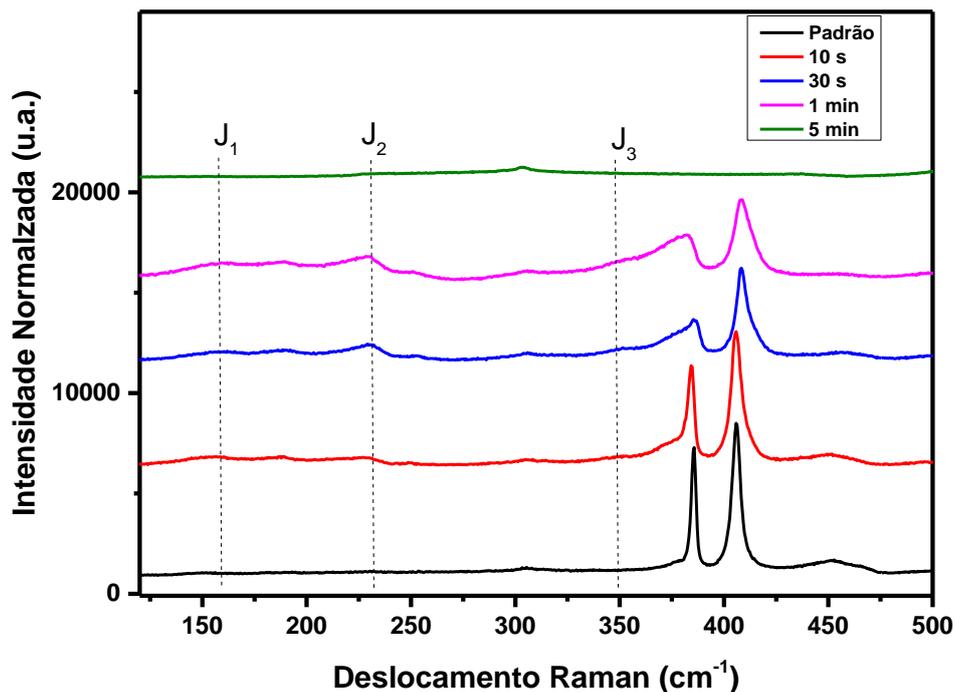
**Figura 41** - Espectro Raman para a amostra sintetizada, evidenciando seus picos característicos.



Por essa análise espectroscópica também é possível pré-determinar o número de camadas dos dissulfetos sintetizados através da diferença dos valores dos picos dos modos dele. De acordo com a literatura [62], a diferença obtida dos picos na amostra ( $\Delta = 20 \text{ cm}^{-1}$ ) indicam que se obteve monocamadas de  $\text{MoS}_2$ . O modo  $A_{1g}$  sofre um deslocamento de energia para energias maiores (*blue shift*) de acordo com o aumento no número de camadas. Já o modo  $E_{2g}^1$  é levemente deslocado para energias menores (*red shift*), pois este modo mostra um enrijecimento devido às interações coulombianas de longo alcance entre os átomos de molibdênio.

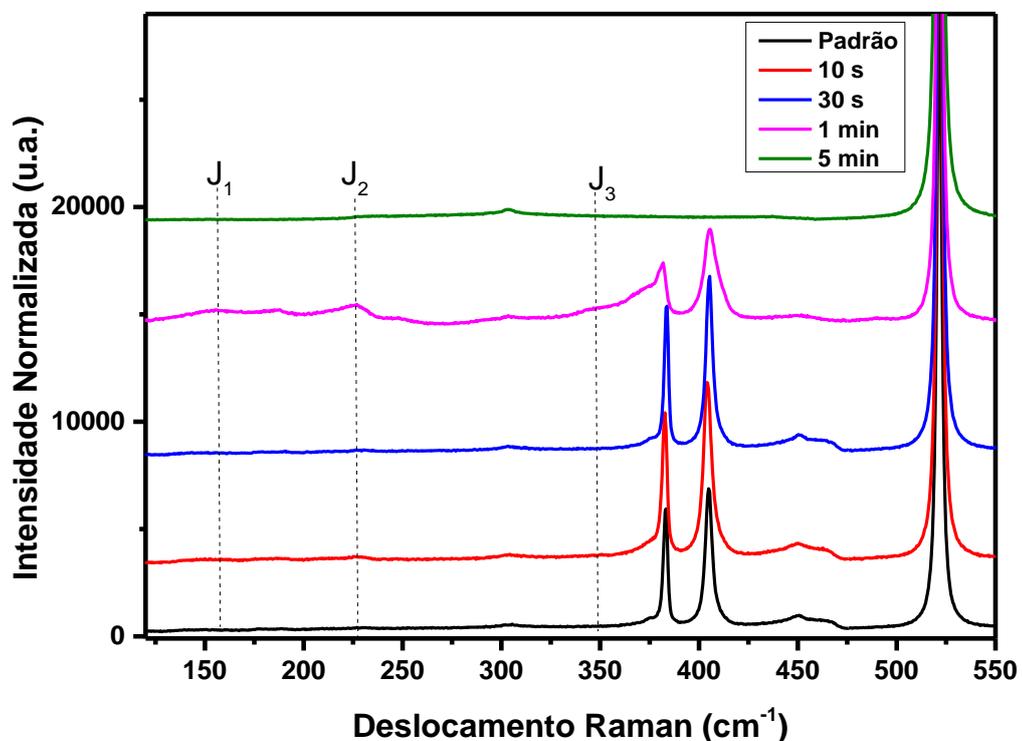
A análise por Raman é uma técnica crucial para confirmação de mudança de fase cristalina das amostras. Na Figura 42, são mostrados os resultados de irradiação com He a 5 keV. Observou-se que a partir dos tempos de 30 segundos e 1 minuto de exposição, três picos novos fracos, mas distintos, aparecem após a indução de transições de fase, relativos aos modos  $J_1$  (em torno de  $150\text{ cm}^{-1}$ ),  $J_2$  (em torno de  $230\text{ cm}^{-1}$ ) e  $J_3$  (em torno de  $350\text{ cm}^{-1}$ ), picos característicos de monocamadas de  $\text{MoS}_2$  na fase 1T [62]. O alargamento contínuo e a atenuação da intensidade das bandas  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$ , como resultado do aumento da duração do tempo de tratamento, sugeriram a perda crescente da simetria cristalina do  $\text{MoS}_2$ -2H e o aumento gradual da porcentagem de fase 1T. Notou-se também o alargamento do pico do modo  $E_{2g}^1$ . Esses alargamentos ao longo das irradiações indicaram possíveis amorfização da superfície da amostra, que interfere na intensidade dos picos. Enfim, houve a confirmação de que o tempo de irradiação de 5 minutos desgastou todo dissulfeto da superfície do substrato.

**Figura 42** - Espectros Raman  $\text{MoS}_2$  após bombardeamento iônico com 5 keV de energia em função da duração do tratamento. Novos picos podem ser observados na monocamada  $\text{MoS}_2$  ( $J_1$ ,  $J_2$  e  $J_3$ ), confirmando uma mistura de  $\text{MoS}_2$  de fase 1T e 2H.



Os resultados para as irradiações de hélio com 1 keV de energia são mostrados na Figura 43. Notou-se que o surgimento dos picos  $J_1$ ,  $J_2$  e  $J_3$  característicos de  $\text{MoS}_2$ -1T aparecem somente após 1 minuto de irradiação, provando assim que a transição de fase cristalina com bombardeio iônico de He com menor energia provoca uma transição de fase cristalina mais gradual do que em relação ao processo com 5 keV. Assim como o alargamento dos picos ao longo do tempo de irradiação também se mostraram mais sutis em 1 keV do que em relação as irradiações com 5 keV, mostrando que possivelmente o processo de amorfização da superfície da amostra é menos danoso quando o bombardeio iônico é realizado com energia menor.

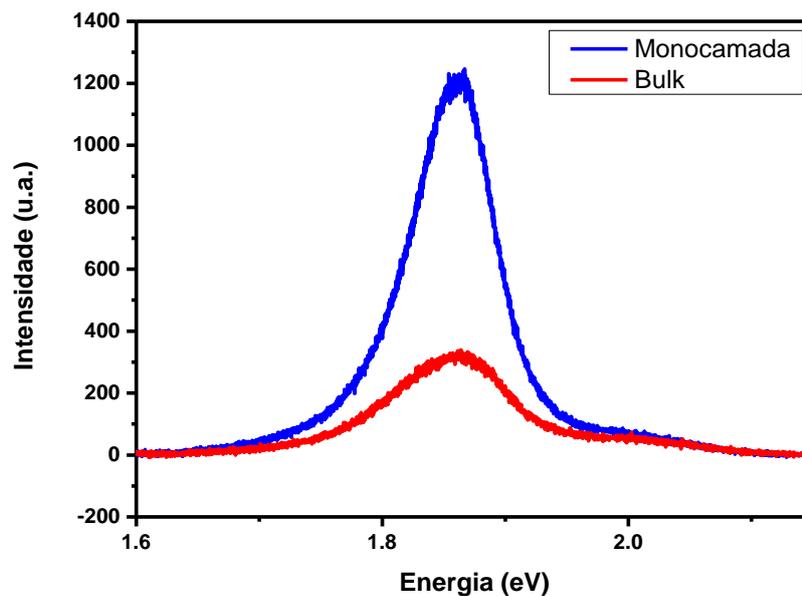
**Figura 43** - Espectros Raman  $\text{MoS}_2$  após bombardeamento iônico com 1 keV de energia em função da duração do tratamento. Novos picos podem ser observados na monocamada  $\text{MoS}_2$  ( $J_1$ ,  $J_2$  e  $J_3$ ), confirmando uma mistura de  $\text{MoS}_2$  de fase 1T e 2H.



#### 4.5. Espectroscopia Fotoluminescência (PL):

A espectroscopia de fotoluminescência foi utilizada para investigar as propriedades ópticas e eletrônicas do MoS<sub>2</sub> de suas formas semicondutora e metálica. Primeiramente foram analisadas as amostras de MoS<sub>2</sub>-2H em monocamada e em multicamadas para comparação de seus perfis de fotoluminescência (Figura 44 a seguir).

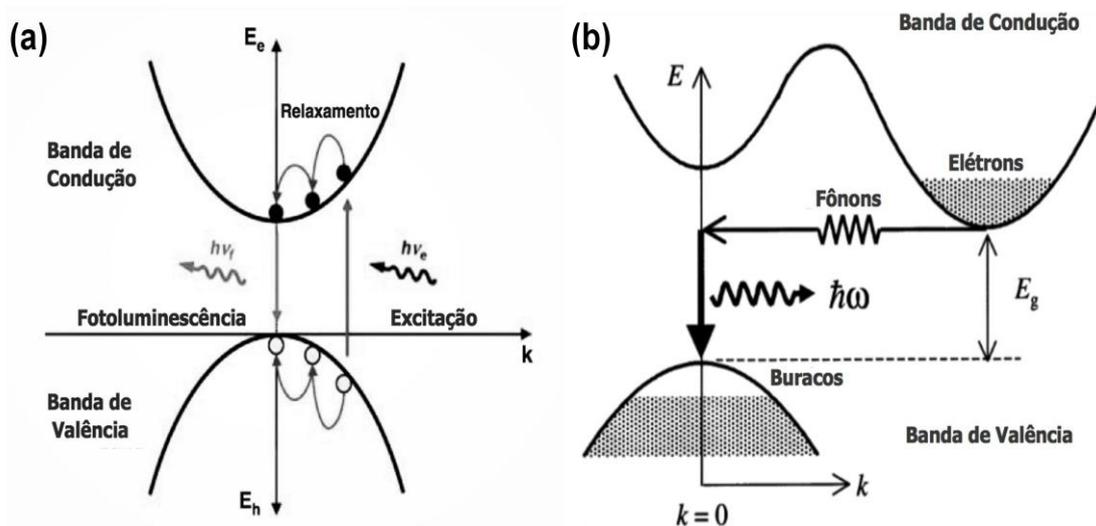
**Figura 44** – Espectro de PL referente a monocamada (azul) e multicamada (vermelho) de MoS<sub>2</sub>.



Em MoS<sub>2</sub>-2H em monocamada, a PL é fortemente influenciada pelo efeito de gap direto, caracterizado pela presença de transições eletrônicas permitidas verticalmente entre bandas de valência e condução, resultando em uma intensa emissão de PL. A monocamada exibe um comportamento mais eficiente em termos de PL, com uma resposta óptica mais direta e intensa. Por outro lado, o MoS<sub>2</sub> em bulk apresenta um espectro de PL distinto devido às interações significativas entre as camadas. A presença de múltiplas camadas induz um efeito de gap indireto, onde

as transições eletrônicas ocorrem de forma menos eficiente, resultando em uma PL mais fraca e em deslocamento espectral, como é mostrada na Figura 45 a seguir. As interações intercamadas também contribuem para a formação de complexos excitônicos, afetando a dinâmica de emissão.

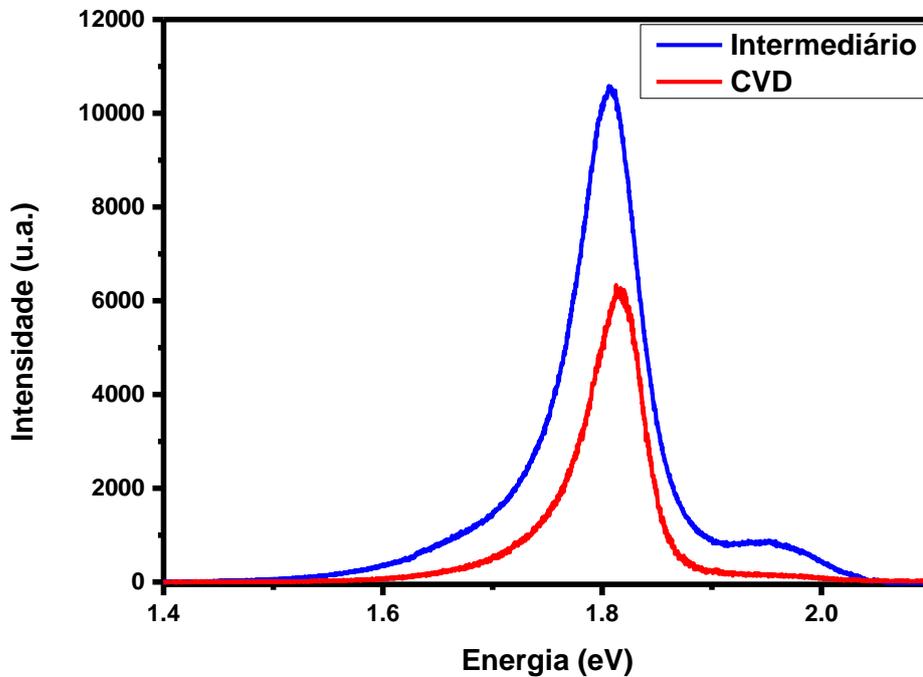
**Figura 45** – Representação da fotoluminescência em semicondutores de *gap* direto (a) e indireto (b), respectivamente.



Fonte – Adaptado de [63]

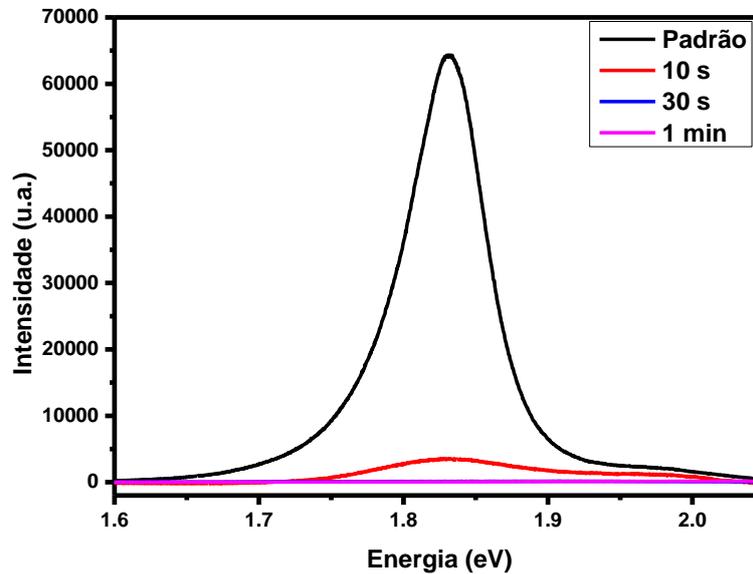
A técnica de fotoluminescência desempenha um papel crucial na avaliação da qualidade da síntese de dissulfeto de molibdênio. A intensidade da emissão característica de  $\text{MoS}_2$  medida por PL fornece informações essenciais sobre as características estruturais a respeito do material. A Figura 46 a seguir mostra uma comparação entre os espectros das sínteses realizada por CVD e pelo método do intermediário líquido fundido. Ao comparar métodos de síntese, observou-se que a síntese utilizando intermediário líquido fundido apresentou picos mais intensos em comparação com o método de CVD. A maior intensidade registrada no espectro PL para a síntese por intermediário líquido fundido sugere uma maior eficiência na produção de monocamadas de  $\text{MoS}_2$  ao longo do substrato, indicando potencialmente uma estrutura mais uniforme e menos defeituosa.

**Figura 46** - Espectros de PL comparando a síntese de monocamada de MoS<sub>2</sub> utilizando os métodos de síntese por Deposição Química por Vapores (vermelho) e por Intermediário Líquido Fundido (azul) .



A Figura 47 mostra os espectros de fotoluminescência do MoS<sub>2</sub> monocamada com tentativas mudança de fase cristalina sob diferentes durações de irradiações com íon de hélio, com energia de 5 keV. O MoS<sub>2</sub> na configuração 2H original (linha preta) exibe pico de aproximadamente 1,82 eV. Foi possível observar a redução progressiva da PL com a evolução do tempo, e sua extinção completa ocorreu após um tratamento de aproximadamente 30 segundos. Essa diminuição gradual da PL sugere um aumento na componente da fase metálica 1T, pois nessa fase o dissulfeto não possui band gap.

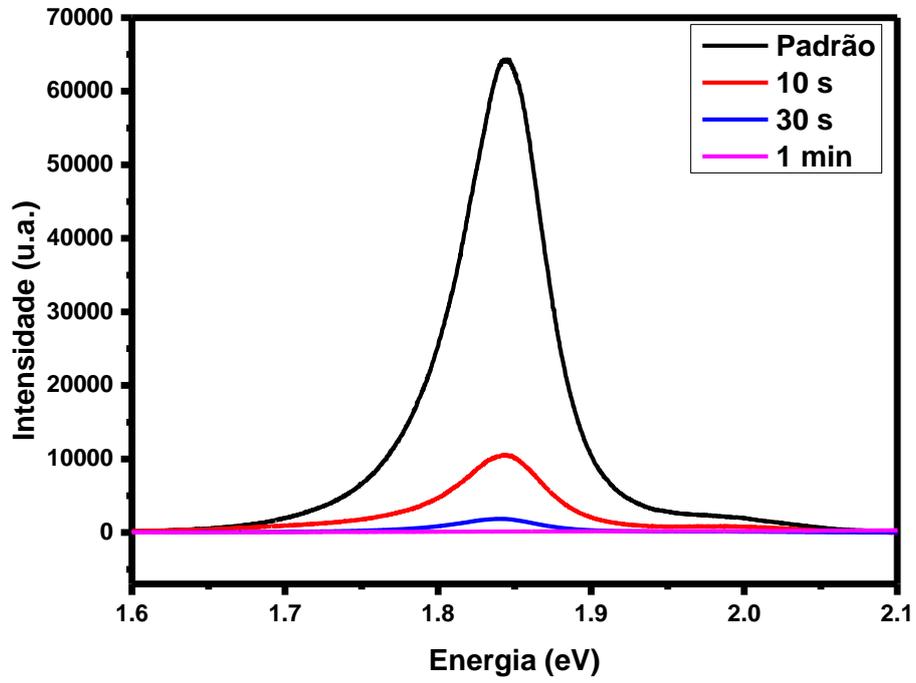
**Figura 47** - Espectro de PL referente a MoS<sub>2</sub> após o processo de bombardeamento iônico com hélio com energia de 5 keV, durante 10 (vermelho), 30 (azul) e 60 (rosa) segundos.



A diminuição da intensidade de fotoluminescência comprova que as irradiações com a metodologia apresentada, apesar de serem efetivas, ainda provocam amorfizações na superfície da amostra, o que altera na intensidade e qualidade de emissões de fótons pelo material.

A Figura 48 a seguir mostra os espectros de PL obtidos do MoS<sub>2</sub> sob diferentes tempos de exposição a hélio com energia de irradiação de 1 keV. Aqui se notou claramente a diminuição progressiva da intensidade de fotoluminescência do pico de band gap do MoS<sub>2</sub> e seu total desaparecimento somente após 1 minuto de irradiação, comprovando que o comportamento transição para a fase 1T utilizando esse perfil de bombardeamento ocorreu de maneira ainda mais gradual em comparação a irradiação de 5 keV. A diminuição de intensidade dos picos ao longo do tempo de irradiação também se mostraram mais sutis em 1 keV do que em relação as irradiações com 5 keV, o que comprovam que o processo de amorfização da superfície da amostra é menos danoso quando o bombardeio iônico é realizado com energia menor.

**Figura 48** - Espectro de PL referente a  $\text{MoS}_2$  após o processo de bombardeamento iônico com hélio com energia de 1 keV, durante 10 (vermelho), 30 (azul) e 60 (rosa) segundos.



## 4 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram estudados a efetividade da síntese homogênea de monocamada de dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) e do comportamento frente a bombardeamento iônico com gases nobre (argônio e hélio) para induzir sua transição de fase cristalina  $\text{MoS}_2$ -2H para  $\text{MoS}_2$ -1T.

O presente trabalho primeiramente proporcionou uma síntese bem-sucedida de dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) por meio de formação intermediário líquido fundido de uma solução precursora de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , evidenciando uma notável homogeneidade de monocamadas, conforme observado por microscopia óptica.

A análise da transição de fase de 2H para 1T através do bombardeamento iônico revelaram resultados intrigantes. O uso de íons de argônio a 1 keV não desencadeou a transição, enquanto a 5 keV resultou em desgaste total prematuro da amostra já em curto intervalo. A confirmação dessa transição foi corroborada pela espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), que demonstrou a ausência de alterações de fase com Ar a 1 keV e a transição efetiva com hélio em 1 e 5 keV. Este fenômeno sugere uma resistência intrínseca do  $\text{MoS}_2$  à transição de fase em questão quando submetido a níveis mais baixos de energia de irradiação por argônio e melhor penetração dos íons de hélio nas camadas de enxofre do plano basal superior da camada do dissulfeto.

A análise por retroespalhamento de íons (RBS) ofereceu *insights* adicionais, revelando uma remoção mais gradual de enxofre da superfície com hélio a 1 keV. Porém, para ambos perfis energéticos ocorreu o desgaste da amostra com tempos de irradiação de 5 minutos. Essa descoberta foi corroborada pelos resultados da espectroscopia Raman, que confirmou não apenas a síntese bem-sucedida de monocamadas, mas também evidenciou a transição de fase em 30 segundos com 5 keV e em 1 minuto com 1 keV.

Ao explorar a fotoluminescência (PL), foram identificadas diferenças nos picos entre monocamada e bulk, e proporcionou evidências claras da transição para a fase metálica, com a diminuição gradual da intensidade do pico do band gap da fase 2H até seu total desaparecimento ao transicionar para fase 1T, obtida em 30 segundos com 5 keV e em 1 minuto com 1 keV.

Com todos os resultados obtidos neste trabalho, foi possível concluir, em última análise, a efetividade superior para provocar a transição de fase da estrutura

que o bombardeamento iônico a 5 keV induz a transição de maneira mais rápida, enquanto o bombardeamento a 1 keV resultou em uma transição mais gradual, minimizando danos à superfície da amostra.

Além dos resultados apresentados, este trabalho estabelece uma base sólida para futuras investigações visando aprimorar a metodologia empregada. Uma extensão natural deste estudo seria a exploração do tempo de saturação de irradiação, buscando compreender a dinâmica temporal das mudanças induzidas pelo bombardeamento iônico. Além disso, a aplicação de microscopias mais rebuscadas, poderão oferecer respostas mais detalhadas sobre a morfologia e estrutura das camadas de MoS<sub>2</sub> durante e após o processo de transição de fase.

Considerando o potencial do MoS<sub>2</sub> em dispositivos optoeletrônicos, estudos elétricos mais aprofundados são cruciais. A investigação do comportamento do MoS<sub>2</sub> como barreira Schottky, bem como sua resposta a diferentes condições de campo elétrico, contribuiria para uma compreensão mais abrangente das propriedades elétricas do material. Além disso, a exploração de características específicas, como a mobilidade dos portadores de carga, pode fornecer informações valiosas para aplicações práticas.

Essas direções futuras de pesquisa são essenciais para maximizar o potencial do dissulfeto de molibdênio em dispositivos optoeletrônicos avançados. Ao aprofundar a compreensão da metodologia e explorar novas facetas do comportamento do material, espera-se que este trabalho sirva como um trampolim para pesquisas subsequentes, impulsionando o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e inovadoras.

## REFERÊNCIAS

- [1] BARDEEN, J., & BRATTAIN, W. H. The transistor, a semiconductor triode. **Physical Review**, v. 74, p. 230-231, 1948.
- [2] SEDRA, A. S., & SMITH, K. C. **Microeletrônica**. 2007.
- [3] KANO, K; Semiconductor Devices. **Prentice Hall**, 1995.
- [4] ARNS, R. G. The other transistor: early history of the metal-oxide-semiconductor field-effect transistor. **Engineering Science and Educational Journal**, v. 7, p. 233-240, 1998.
- [5] CAMPBELL, S.A. The science and engineering of microelectronic fabrication. **New York: Oxford University Press**, 2001.
- [6] MOORE, G. E. Cramming more components onto integrated circuits. **Electronics**, v. 38, p. 114 – 117, 1965.
- [7] KNOBLOCH, T.; SELBERHERR, S.; GRASSER, T. Challenges for Nanoscale CMOS Logic Based on Two-Dimensional Materials. **Nanomaterials**, v. 12, p. 35-48, 2022.
- [8] RABAEY, J. M.; CHANDRAKASAN, A.; NIKOLIC, B. Digital integrated circuits - A design perspective. 2ed.: **Prentice Hall**, 2004.
- [9] DEY, A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. **Materials Science & Engineering B**, v. 229, p. 206 – 217, 2018.
- [10] SHARMA, S.; JAIN K. K.; SHARMA, A. Solar Cells: In Research and Applications - A Review. **Materials Sciences and Applications**, v. 6, n. 12, p. 1145-1155, 2015.
- [11] HONG, G.; GAN, X.; LEONHARDT, C.; ZHANG, Z.; SEIBERT, J.; BUSCH, J. M.; BRÅSE, S. A Brief History of OLEDs - Emitter Development and Industry Milestones. **Advanced Materials**, v. 33, n. 9, 2021.
- [12] OBA, F.; KUMAGAI, Y. Design and exploration of semiconductors from first principles: A review of recent advances. **Applied Physics Express**, v. 11, n. 6, 2018.
- [13] DoITPoMS. Dissemination of IT for the Promotion of Materials Science (DoITPoMS), c2004. Página inicial. Disponível em: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/semiconductors/direct.php>. Acesso em: 20 de Nov. de 2023.
- [14] BACCARO, A L. B.; GUTZ, I G. R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, v. 41, n. 3, p. 326-339, 2018.
- [15] CASTRO NETO, A. H., et al.; The electronic properties of graphene. **Rev. Mod. Phys.**, v. 81, p. 109-162. 2009.

- [16] GEIM, A. K.; Graphene: Status and prospects. **Science**, v. 324, p. 1530-1534, 2009.
- [17] GEIM, A. K. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p. 183-191, 2007.
- [18] BERGMANN, C. P., & MACHADO, F. Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications. **Library of Congress, Springer Cham Heidelberg, New York**, 2015
- [19] NOVOSELOV, K. S. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, p. 666-669, 2004.
- [20] GEIM, A. K. Van der Waals heterostructures. **Nature**, v. 499, p. 419-425, 2013.
- [21] WANG, Q. H., et al.; Electronics and opto-electronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. **Nature Nanotech.** v. 7, p. 699-712, 2012.
- [22] CHHOWALLA, M., *et al.*; The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. **Nature Chem**, v. 5, p. 263-275, 2013.
- [23] GUO. J, et al. The Application of Nano-MoS<sub>2</sub> Quantum Dots as Liquid Lubricant Additive for Tribological Behavior Improvement. **Nanomaterials**, v. 10, n. 200, 2020.
- [24] LIU M., et al. Functionalized MoS<sub>2</sub>-Based Nanomaterials for Cancer Phototherapy and Other Biomedical Applications. **ACS Materials Letters**, v. 3, n. 5, p. 462-496, 2021.
- [25] SHIN, J.-H.; CHOI, Y.-S.; PARK, H.-J. Remote Plasma-Induced Synthesis of Self-Assembled MoS<sub>2</sub>/Carbon Nanowall Nanocomposites and Their Application as High-Performance Active Materials for Supercapacitors. **Nanomaterials**, v. 12, n. 1338, 2022.
- [26] LEE Y-H, et al.; Synthesis of large-area MoS<sub>2</sub> atomic layers with chemical vapor deposition. **Advanced materials**, v. 24, n. 17, p. 2320-2325, 2012.
- [27] KRISHNAN U., KAUR M., SINGH K., KUMAR M., KUMAR A. A synoptic review of MoS<sub>2</sub>: Synthesis to applications. **Superlattices and Microstructures**, v. 128, p. 274-297, 2019.
- [28] PONDICK, J. V., et al.; Stepwise Sulfurization from MoO<sub>3</sub> to MoS<sub>2</sub> by Chemical Vapor Deposition. **ACS Applied Nano Materials**, v. 10, n. 1, p. 5655-5661, 2020.
- [29] SINGH A., et al; Effect of different precursors on CVD growth of molybdenum disulfide, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 782, p. 772-779, 2019.
- [30] WYPYCH F., Dissulfeto de Molibdênio, um Material Multifuncional e Surpreendente, **Quimica Nova**, v. 25, n. 1, p. 83-88, 2002.

- [31] ASHCROFT, N. and MERMIN, N.; Solid State Physics, **Harcourt Brace College Publishers**, New York, Cap 28, 1976.
- [32] SPLENDIANI A., et al. Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS<sub>2</sub>. **Nano Lett.** , v. 10, n. 4, p. 1271-1275, 2010.
- [33] FENG C., MA J., LI H., ZENG R., GUO Z., LIU H. Synthesis of molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) for lithium ion battery applications, **Mater. Res. Bull**, v. 44, p. 1811-1815, 2009.
- [34] ENYASHIN A.N., et al. New route for stabilization of 1T-WS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> phases, **J. Phys. Chem. C** , v. 115, p. 24586–24591, 2011.
- [35] ZHAO W., et al. Metastable MoS<sub>2</sub>: crystal structure, electronic band structure, synthetic approach and intriguing physical properties, **Chem. Eur J.**, p. 15942-15954, 2018
- [36] WYPYCH F., SCHOLLHORN R. 1T- MoS<sub>2</sub>, a New Metallic Modification of Molybdenum Disulfide. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.** p. 1386-1388, 1992.
- [37] KAPPERA R., et al. Metallic 1T phase source/drain electrodes for field effect transistors from chemical vapor deposited MoS<sub>2</sub>, **Appl. Mater.**, v. 203506, n. 92516, 2014.
- [38] KAPPERA R., et al. Phase-engineered low-resistance contacts for ultrathin MoS<sub>2</sub> transistors, **Nat. Mater.**, v. 13, n. 1128, 2014.
- [39] MAHLER, B., et al.; Colloidal Synthesis of 1T-WS<sub>2</sub> and 2H-WS<sub>2</sub> Nanosheets: Applications for Photocatalytic Hydrogen Evolution, **J. Am. Chem. Soc**, v. 136, p. 14121–14127, 2014.
- [40] BHANDEVAT, R., DAVID, L. & SINGH, G.; Synthesis of surface-functionalized WS<sub>2</sub> nanosheets and performance as Li-ion battery anodes. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 3, p. 1523–1530, 2012.
- [41] AMANI M., et al. High Luminescence Efficiency in MoS<sub>2</sub> Grown by Chemical Vapor Deposition. **ACS Nano**, v. 10 , n. 7, p. 6535-6541, **2016**.
- [42] FIORI, S. Li intercalation across and along the van der Waals surfaces of MO & (0001). **American Physical Society**, v. 96, 2017.
- [43] Li, L.; Chen, J.; Wu, K.; Cao, C.; Shi, S.; Cui, J. The Stability of Metallic MoS<sub>2</sub> Nanosheets and Their Property Change by Annealing. **Nanomaterials**, v. 9, n. 1366, 2019.
- [44] LIU Z., et al. General Bottom-Up Colloidal Synthesis of Nano-Monolayer Transition-Metal Dichalcogenides with High 1T'-Phase Purity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 144, n. 11, p. 4863-4873, **2022**.

- [45] ZHU J, et al. Argon Plasma Induced Phase Transition in Monolayer MoS<sub>2</sub>. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 30, p. 10216-10219, **2017**.
- [46] LIU, H., et al.; Growth of Large-Area Homogeneous Monolayer Transition-Metal Disulfides via a Molten Liquid Intermediate Process, **ACS Applied Materials and Interfaces**, , v. 12, p. 13174-1318, 2020.
- [47] BAUSER, H. & HELLWIG, G.; Em Test Procedures for the Blood Compatibility of Biomaterials, **Springer Netherlands**, p. 117–136, 1993.
- [48] RATNER, B. D., Electron Spectroscopy for Chemical Analysis. Em J. C. Vickerman, *Surface Analysis - The Principal Techniques*. **John Wiley & Sons**, p. 47 - 112, 2009.
- [49] HALIM, J.; X-ray photoelectron spectroscopy of select multi-layered transition metal carbides (MX<sub>enes</sub>). **Applied Surface Science**, v. 362, p. 406-417, 2016.
- [50] STEDILE F. C., DOS SANTOS J.H. Analysis and characterization of real catalysts using ion beam analysis. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B** v. 136-138, p. 1259-1266, 1998.
- [51] CHU, W.-K. Backscattering spectrometry. **New York: Academic Press**. 1978.
- [52] PHUC, T. V., et al. Communications in Physics, v. 29, n. 3SI, p. 393-400, 2019.
- [53] RAMAN, C.V. A new radiation, **Indian J. Phys.**, v. 2, n. 387, 1928.
- [54] PELLETIER, M.; Analytical applications of Raman spectroscopy. **Wiley-Blackwell**. 1999.
- [55] HEATH, J., TAYLOR, N.; Raman Microscopy, **John Wiley & Sons Ltd**, 2017.
- [56] MOOS, R. **Técnicas experimentais de propriedades ópticas**: como ideias antigas são aplicadas aos novos sistemas nanoestruturados, Curitiba, 2018.
- [57] GILLILAND G.D. Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors. **Materials Science and Engineering**, p. 99-200, 1997.
- [58] PRASAD P. N. Nanophotonics, 1st ed., **Wiley-interscienceJ**, New Jersey, 2004.
- [59] THOMAS M. E. Optical Propagation in Linear Media: Atmospheric Gases and Particles, Solid-State Components, and Water, **Oxford University Press**, Oxford, 1st ed., 2006.
- [60] RONG Y., et al. Controlled Preferential Oxidation of Grain Boundaries in Monolayer Tungsten Disulfide for Direct Optical Imaging. **ACS Nano**, v. 9, n. 4, p. 3695-3703, **2015**.

- [61] GANTA D. 2-D Material Molybdenum Disulfide Analyzed by XPS. **Surface Science Spectra**, v. 21, p. 19-27, 2014.
- [62] Li, H., et al. From Bulk to Monolayer MoS<sub>2</sub>: Evolution of Raman Scattering. **Advanced Functional Materials**, v. 22, p. 1385 – 1390, 2012.
- [63] PLACIDI M., et al. Multiwavelength excitation Raman scattering analysis of bulk and two-dimensional MoS<sub>2</sub>: vibrational properties of atomically thin MoS<sub>2</sub> layers. **2D Materials**, v. 2, 2015.
- [64] ROGACH A. L. Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots, Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications, 1st ed., **Springer**.