

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

Julia Willow Ambrosio de Souza Benvenuti

Obtenção de dissulfeto de tungstênio pelo método de deposição química por
vapores

Porto Alegre
2023

Julia Willow Ambrosio de Souza Benvenuti

Obtenção de dissulfeto de tungstênio pelo método de deposição química por vapores

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

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Radtke

Porto Alegre

2023

CIP - Catalogação na Publicação

Benvenutti, Julia Willow Ambrosio de Souza
Obtenção de dissulfeto de tungstênio pelo método de
deposição química por vapores / Julia Willow Ambrosio
de Souza Benvenutti. -- 2023.
50 f.
Orientador: Cláudio Radtke.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Química, Bacharelado em Química, Porto Alegre,
BR-RS, 2023.

1. Dicalcogenetos de metais de transição. 2.
Dissulfeto de tungstênio. 3. Microeletrônica. I.
Radtke, Cláudio, orient. II. Título.

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

FOLHA DE APROVAÇÃO

Julia Willow Ambrosio de Souza Benvenuti

Obtenção de dissulfeto de tungstênio pelo método de deposição química por vapores.

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

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Radtke

Aprovada em: Porto Alegre, 17 de abril de 2023.

BANCA EXAMINADORA:

Nome e titulação do orientador: Prof. Dr. Cláudio Radtke
Instituição do orientador: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Nome e titulação do membro da banca: Profa. Dra. Daniele Raupp
Instituição do membro da banca: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Nome e titulação do membro da banca: Profa. Dra. Jessie Sobieski
Instituição do membro da banca: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho à minha gente. É por ela que eu estudo e por ela que sigo lutando.

AGRADECIMENTOS

Muito difícil depois de tanto tempo de caminhada conseguir mensurar em poucos parágrafos minha gratidão àqueles que contribuíram durante a jornada. Primeiramente agradeço a Deus, que mesmo por estar em um local tido como contraditório à fé, eu sigo acreditando e confiando. Em segundo lugar agradeço a minha família, nas figuras de minha mãe e de meu pai, que me deram suporte emocional e também financeiro, permitindo que eu apenas me dedicasse aos estudos.

Em terceiro lugar eu não poderia colocar outros senão meu grupo de amigos mais próximo: Leandro Segat, Leonardo Pavan, Douglas Guidotti, Vinicius Resem, Pedro Acosta, Erick Urban, Lucas Alves, Victor Ribeiro e Eduardo Kuhn, por terem sido luz e calma nos momentos que eu precisava, tendo paciência em lidar comigo e me rendendo boas risadas. E minhas amigas, Sthefany, Julia, Juliana, Helen e Amanda por iguais motivos.

Também agradeço ao meu orientador e ao grupo de trabalho do FQSSIS, nas figuras do Alex e da Lidiane, que me acolheram muito bem e me ajudaram sempre que necessitei. Por fim, gostaria de agradecer a todos os professores e técnicos que além de me guiar durante o período, contribuíram na minha evolução com bons conselhos.

“Um cientista em seu laboratório não é um mero técnico: ele também é uma criança enfrentando fenômenos naturais que o impressionam como se fossem contos de fadas”

Marie Curie

RESUMO

O trabalho busca elucidar a síntese e compreender o mecanismo de reação para a formação do TMD, ou *transition metals dichalcogenide* (dicalcogeneto de metais de transição) WS₂ em monocamadas, estruturado em triângulos em um filme de SiO₂. Para isso é necessário investigar diversos fatores experimentais e debater com aqueles encontrados na literatura, onde o mecanismo de formação do dissulfeto de tungstênio nessa estrutura ainda não está bem elucidado e necessita de maiores dados e discussões. O presente trabalho não tem por objetivo a sua síntese apenas, mas sim conseguir estruturá-lo em monocamadas, possivelmente aprimorando suas propriedades físicas e caracterizando pelos métodos de microscopia, espectrometria de Rutherford, raman e fotoluminescência. A síntese do dissulfeto de tungstênio foi alcançada com sucesso, como mostrado pelas técnicas espectroscópicas utilizadas, através da otimização de fatores. Porém o objetivo de alcançar essa síntese com o material sendo estruturado em monocamadas não logrou êxito, precisando de novas análises e estudos para entender como alcançá-lo em uma eventual pesquisa futura.

Palavras-chave: grafeno; monocamada; dicalcogenetos de metais de transição.

ABSTRACT

The work seeks to elucidate the synthesis and understand the reaction mechanism for the formation of TMD, or transition metals dichalcogenide (transition metal dichalcogenide) WS_2 in monolayers, structured in triangles in a SiO_2 film. For this, it is necessary to investigate several experimental factors and debate with those found in the literature, where the mechanism of formation of tungsten disulfide in this structure is still not well elucidated and needs more data and discussions. The present work does not aim at its synthesis only, but rather manage to structure it in monolayers, possibly improving its physical properties and characterizing it using the methods of microscopy, Rutherford spectrometry, Raman and photoluminescence. The synthesis of tungsten disulfide was successfully achieved, as shown by the spectroscopic techniques used, through factor optimization. However, the objective of achieving this synthesis with the material being structured in monolayers was not successful, requiring further analyzes and studies to understand how to achieve it in an eventual future research.

Keywords: graphene; monolayer; transition metals dichalcogenides.

Sumário

1 Introdução	9
2 Revisão Bibliográfica	11
2.1 Debate inicial sobre o grafeno	11
2.2 Grafeno e suas propriedades	13
2.3 Entendendo o que são dicalcogenetos de metal de transição	18
2.4 Estrutura do dissulfeto de tungstênio	19
2.5 Propriedades do WS ₂ em monocamada.	20
2.6 A síntese do WS ₂	22
3 Metodologia	23
3.1 A deposição química por vapores	23
3.2 Caracterização do Material	25
4 Resultados e discussão	26
4.1 Determinando as condições de reação para o WO ₃	26
4.2 Primeiras tentativas de síntese	27
4.3 Primeiras amostras pós borbulhador	28
4.4 Alterações nas condições reacionais do enxofre	30
4.5 Amostras J6.1 e J6.2	31
4.6 Espectroscopia de Rutherford para as amostras J6.1 e J6.2	33
4.7 Amostras J7	35
4.8 Caracterização das camadas por PL e Raman	39
4.9 Caracterização das espécies depositadas por XPS	41
5 Conclusões	43
Referências	44

1 INTRODUÇÃO

Por muito tempo se discutiu a possibilidade de existir um material extremamente fino e com propriedades físico-químicas notáveis. Pesquisadores escolheram os materiais de carbono como um potencial candidato, pois suas formas alotrópicas apresentavam grande resistência e capacidade de conduzir, além de uma grande variedade de formatos. Compostos de grafite tinham suas propriedades aprimoradas quando muito finos e não se tinha o real entendimento do assunto.

Quando de fato surgiu o grafeno e sua síntese muito bem estabelecida, a microeletrônica deu um salto, pois agora se tinha um material com uma resistência muito acima das demais com uma condutividade superior tanto de calor quanto eletricidade. Sua estrutura em monocamadas propiciavam fenômenos incríveis e já discutidos por resultados de simulação e pesquisas anteriores, que indicavam que uma nova gama de tecnologias poderiam surgir a partir desse material. O grafeno foi obtido em 2004, em uma pesquisa liderada por Andre Geim e Konstantin Novoselov a partir da esfoliação do grafite, trabalho que lhe rendeu o prêmio nobel de física no ano de 2010 (por "experiências inovadoras com o grafeno bidimensional") e desde então, pesquisas que tentam criar materiais finos e em monocamadas, ditos como 2D cresceu substancialmente.

O presente trabalho se propõe a buscar a síntese e estudar a formação de WS_2 em monocamada ou estrutura 2D, devido a todos os possíveis ganhos referidos anteriormente no grafeno. Inúmeros TMDs foram pesquisados, e o WS_2 2D uma vez entendido, poderia ser aplicado na área de microeletrônica como em dispositivos emissores, moduladores de luz, dentre outras coisas. Igualmente fascinante como grafeno ou os demais materiais monolayers, o WS_2 tem ganhado notoriedade e o objetivo é torná-lo aplicável na nova geração de eletrônicos.

O dissulfeto de tungstênio é formado por um átomo de tungstênio ligado a seis átomos de enxofre, formando uma estrutura cristalina hexagonal, sendo possível tornar direto a banda proibida através da síntese da monocamada, ao invés do gap indireto formado por múltiplas camadas. Portanto, afinar cada vez mais o material tornou-se um objeto de estudo em grandes proporções, podendo levar resultados consideráveis, não só para a área de eletrônica ou engenharia, mas para a ciência de materiais como um todo.

Porém o desafio de sintetizar esse TMD das formas convencionais envolve grande dificuldade, muito maiores do que as enfrentadas para sintetizar o grafeno por exemplo. Então o presente trabalho tenta obter esse material a partir da deposição química por vapores, comumente abreviada por CVD (*chemical vapor deposition*), que já se mostrou um método bem apropriado para a síntese de outro TMD, o MoS₂, que possui também propriedades consideradas eficientes para o mesmo emprego do grafeno e do WS₂. Entretanto, diferentemente para a síntese do dissulfeto de molibdênio, ainda não se conseguiu a obtenção do WS₂, sendo necessário portanto uma revisão dos parâmetros experimentais.

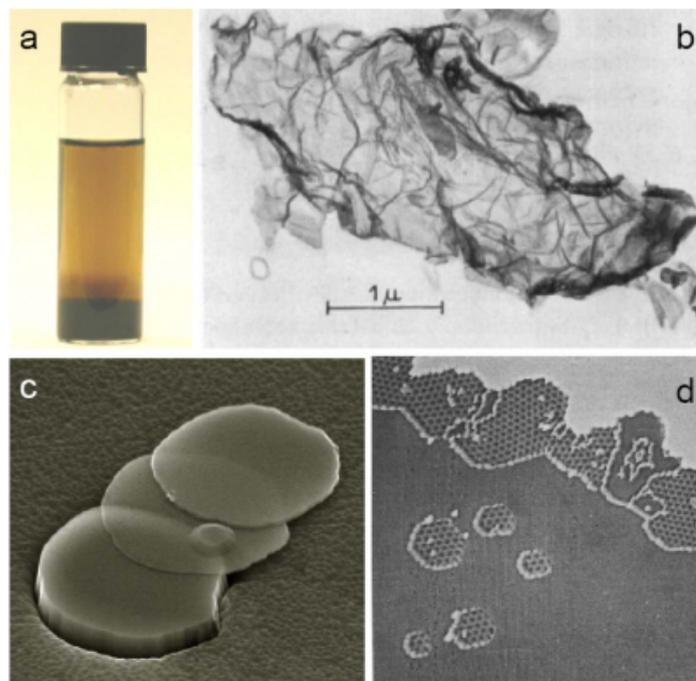
2 Revisão bibliográfica

2.1 Debate inicial sobre o grafeno

Apesar de ter sido sintetizado na forma que nós conhecemos apenas em 2004, acredita-se que esse material já devesse ter sido sintetizado de forma acidental em pequenas quantidades no ano de 1859, pelo químico britânico Benjamin Brodie⁶. Na ocasião, acredita-se que ele acidentalmente conseguiu pequenos cristais de óxido de grafeno (Fig. 1 a) ao adicionar grafite a uma série de ácidos fortes. Apesar de o próprio pesquisador ter para ele que o material obtido fosse ácido carbônico, se sabe que era grafeno com outros grupos funcionais⁷, evidenciado pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Em 1962 alguns fragmentos foram isolados e por TEM se verificou que partes do material eram estruturadas em monocamadas (Fig. 1 b).

Camadas finas desse tipo também eram obtidas ao se adicionar carbono em substratos metálicos e clivagem⁸ (Fig. 1 c,d). Na imagem abaixo pode-se ver exemplos das estruturas obtidas.

Figura 1: primeiros materiais sintetizados com pequenas concentrações de grafeno⁹



(A. K. Geim 2012)

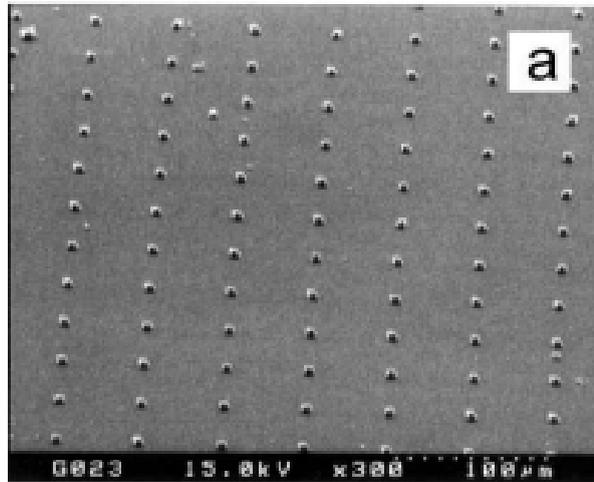
Até sua síntese nos anos 2000, muitos pesquisadores estiveram próximos de entender as estruturas finas de grafite como grafeno, através de simulações computacionais e análises espectroscópicas. Mas é bem verdade que as limitações experimentais e tecnológicas de cada época atrasaram o real entendimento desse material.

Em 1970, um grupo de pesquisadores investigou o chamado “*pyrolytic graphite coating process*” ou o processo de revestimento de grafite pirolítico¹⁰, já que as propriedades e capacidades desse material em comparação ao silício poderiam trazer inovações interessantes na área de transistores. Em comparação ao próprio grafite e outras formas alotrópicas do carbono, esse novo grafite pirolítico apresentou resultados interessantes e de certa forma incomuns, como resistência à oxidação e à temperatura. Por exemplo, o grafite por si só é considerado muito resistente a altas temperaturas, e quando sintetizado por esse método, foi observado que em 2480°C o material também alcançava o seu pico de resistência (da mesma forma que o grafite comercial), porém num grau de pureza muito maior⁹. Demorou mais algum tempo para se conseguir isolar as monocamadas desse material, possibilitando entendê-lo não mais como uma espécie de grafite pirolítico, mas também como grafeno.

Com o desenvolvimento e aprimoramentos das técnicas cristalográficas e espectroscópicas, a comunidade científica, já intrigada pelas propriedades de diversos materiais de grafite sem entendê-los, conseguiu estudar de uma forma muito mais assertiva as finas estruturas, isolando as monocamadas. Algumas camadas de grafite pirolítico como HOPG (*highly orientated pyrolytic graphite*) foram isoladas no ano de 1999, por Xuekun Lu *et al*, como pequenas ilhas de grafite (fig. 2) produzidas por plasma de oxigênio, cada uma com menos de 200 nm de largura. O estudo demonstrou que é possível obter com certa reprodutibilidade diversas formas de ilhas de HOPG, com tamanhos bem variados, obtendo-as em pequenas camadas ou até mesmo em uma única¹¹.

Além de sua utilidade na produção de novos materiais, foi possível obter a partir delas pequenas camadas de grafeno e óxido de grafeno, ainda que em quantidades insuficientes para se afirmar que seria um processo viável para tal, porém contribuiu significativamente para o estudo das propriedades físicas e químicas do grafeno, e dos materiais finos e em monocamadas.

Figura 2: ilhas de HOPG produzida por Xuekun Lu *et al* (adaptado)¹¹.



(Xuekun Lu 1999)

2.2 Grafeno: sua estrutura e suas propriedades

A síntese do grafeno em monocamada foi obtida em meados de 2004, desde então um leque de possibilidades surgiu. O grafeno é uma forma alotrópica do carbono com propriedades singulares e além de ser estruturado de forma 2D, é um material considerado extremamente resistente quando comparado a outros. É possivelmente o material com maior módulo de young já encontrado (1TPa).¹² O módulo de young é a propriedade mecânica que define a relação entre a tensão sobre um material com a deformação causada por ela. Em outras palavras, é a propriedade que mede a rigidez dos materiais sólidos.

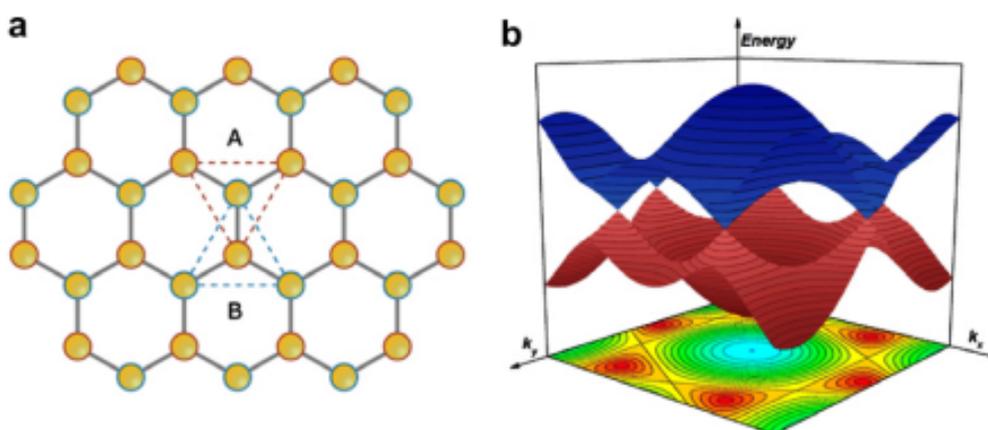
Porém não foi a resistência que chamou a atenção dos pesquisadores e da comunidade científica. Ou não somente ela (outras formas alotrópicas do carbono são resistentes, porém o grafeno é o material mais forte). Ele é leve, possui certa transparência e diferentemente do diamante, é condutor de calor e eletricidade. Sua mobilidade eletrônica é o que motivou, principalmente na área de microeletrônica, mas também em outras áreas, sendo um assunto de interesse multidisciplinar, a síntese de materiais 2D.

Apesar de ser um semicondutor, por suas bandas de valência estarem nos chamados Cones de Dirac¹³ possui *band-gap* direto. Em outras palavras e trazendo a mecânica quântica para o debate, a banda de valência do grafeno se encontra em pontos

onde os elétrons podem escapar com muita facilidade, sendo a energia de valência e as bandas de condução diferentes do que qualquer outro ponto. Os Cones de Dirac são utilizados para explicar esse comportamento diferente de condutividade não só do grafeno, mas também de outras formas alotrópicas do carbono. São materiais que próximos do Nível de Fermi, as bandas de valência e condução tem comportamento de ondas em que o ponto máximo da primeira se encontra com o ponto mínimo da segunda.

O grafeno possui formato de colmeia, ou hexagonal em que três dos quatro elétrons de valência do carbono estão em uma hibridização sp^2 ligados ao outro carbono por ligações sigma, cujo comprimento é de 0,142 nanômetros¹⁴. A estrutura também pode ser entendida como uma estrutura triangular centrada por um átomo de carbono e cada ponta do triângulo se liga por ligação sigma ao carbono central do triângulo vizinho (fig.3 a). Ainda há o quarto elétron do nível de valência, que não está hibridizado junto aos outros e ocupa a posição z no plano, hibridizando e formando as bandas de valência e de condução. Essa estrutura confere ao grafeno a sua estabilidade mecânica e proporciona que a sua fina camada possua sua condutividade.

Figura 3: a estrutura de colmeia do grafeno, em formato triangular (a) e as bandas de valência e condução em seus pontos de encontro, que confere propriedades especiais aos materiais de grafeno à luz da mecânica quântica¹⁵.



(Harald Ibach, 2009)

Vale destacar a forma que essas bandas se encontram. A energia das bandas de valência e condução dependerá sempre do momento daqueles que conduzem a carga na Zona de Brillouin¹⁵, que é definida como a célula unitária do estado recíproco¹⁶. Nessa condição diferenciada do material, os pontos k e k_0 , acabam se encontrando (fig. 3 b), permitindo uma passagem com certa facilidade dos elétrons através dos vales cônicos formados. Apesar de ser um conceito avançado no estudo de sólidos, não há a real necessidade de se dominar esses conceitos para que se entenda as propriedades do grafeno e dos TMDs, e sim, serve apenas para que se saiba a origem. Porém, é inegável que a complexidade e diversidade de fenômenos embasados em teorias tão avançadas resultem em um material com propriedades ímpares e com capacidade de aplicabilidade pela humanidade, desencadeando uma série de estudos não só pelo aprimoramento do grafeno, mas a síntese de outros materiais 2D e os TMDs, como o fosforeno e os de germânio, germanano e germaneno.

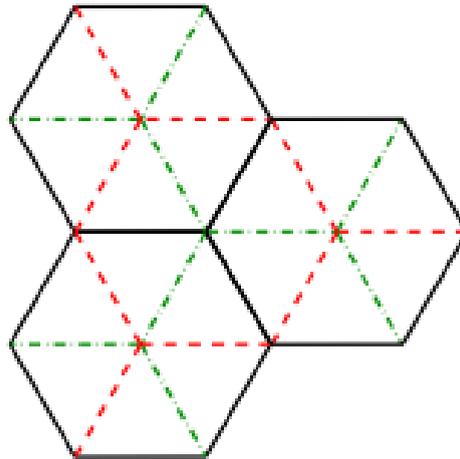
Sabe-se também que ao se obter uma pilha de grafeno (uma estrutura com várias camadas, uma acima da outra), o material assume uma forma ordenada em que uma das camadas estão com os átomos de sua sub-rede diretamente acima de outras sub-redes da camada abaixo (fig 4). A terceira camada tem sua orientação definida por uma das duas camadas abaixo, ou seja, há duas possibilidades: pode assumir uma configuração idêntica à camada mais abaixo ou uma diferente das outras duas. Apesar de ser possível obter e encontrar outras formas de pilhas de grafeno, essa é a mais usual.

Ainda que sua estrutura garanta a estabilidade que o material necessita para ser empregado, sempre há a possibilidade de que as monocamadas de grafeno sofram com defeitos topológicos e demais imperfeições. Ao se fazer análises minuciosas na superfície do material quando 3D, pode-se encontrar lacunas, anéis de cinco ou de sete carbonos e outras combinações, além da possibilidade de haver outros materiais adsorvidos na estrutura e adatoms (átomos isoladas na estrutura cristalina, em sentido oposto de vacância).

Outros experimentos indicam que essas falhas podem ser induzidas através de irradiação de elétrons¹⁸ na superfície da estrutura do grafeno. Essas análises normalmente são feitas através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) utilizando correções para que se consiga obter uma resolução atômica. Foi possível observar defeitos como Stone-Wales, que nada mais é do que uma falha cristalográfica na conectividade entre os orbitais π da ligação C-C¹⁹, além de comprovarem a existência de anéis de 5 e 7

membros entre os anéis de seis membros característicos do formato “favo de mel” característico do grafeno nas amostras *in situ*²⁰ analisadas.

Figura 4: Conformação das camadas de grafeno em uma pilha. Nota-se em vermelho a camada acima, em que sua sub-rede está acima de frações das três sub-redes abaixo, em verde¹⁷.



(Hashimoto, 2004)

Análise de microscopia eletrônica de transmissão sub-angstrom de alta resolução também foram realizadas e trouxeram informações riquíssimas acerca da estrutura e seus defeitos. As conformações zigue-zague e *armchair* passaram pelo método, indicando que a primeira conformação é estável a irradiação de elétrons, ou seja, não sofre deformações sob uma tensão de 80 kV²¹, uma informação bastante interessante do ponto de vista estrutural e científico.

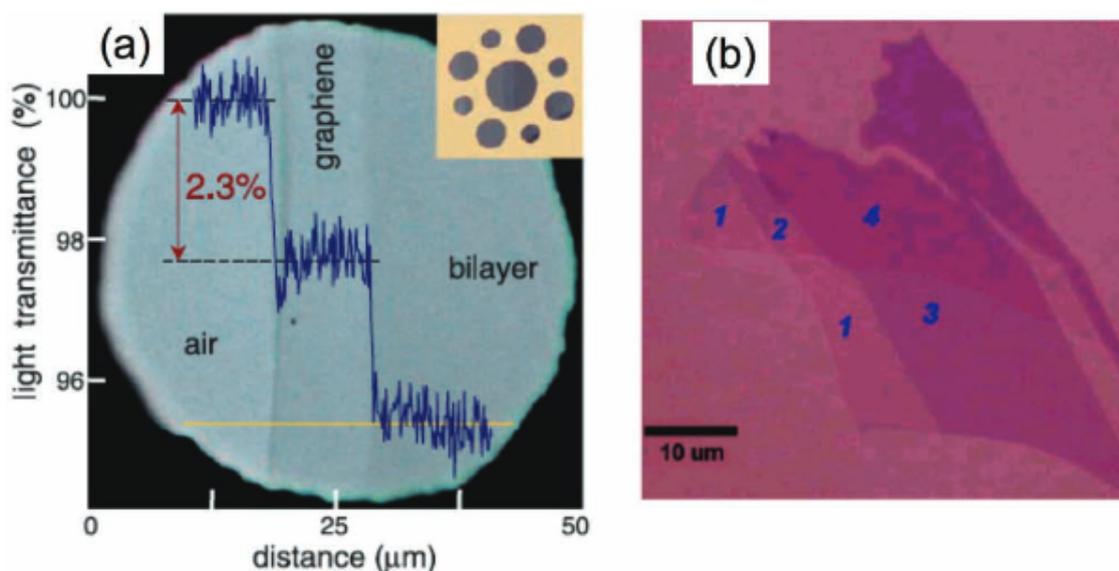
Amostras de grafeno também foram analisadas por espectroscopia Raman e o material apresentou pico G em 1580 cm⁻¹ e 2D em 2700 cm⁻¹ devido a vibração ótica²². O método é importante por permitir através dos seus modos o entendimento dos efeitos da aplicação de uma tensão no plano do material, como o endurecimento do plano quando o grafeno cresce sobre SiC, ao se aplicar uma tensão após o resfriamento da amostra após seu crescimento²³. Ficou indicado que há a presença de pequenas interações entre as monocamadas de grafeno com o substrato que são extremamente fracas, não interferindo na resolução do espectro, podendo ser ignoradas²⁴. As bordas foram analisadas por

Raman, onde se determinou que a intensidade de seu pico depende do tipo de sua estrutura, sendo o sinal mais fraco nas bordas em formato zigue-zague e mais fortes em bordas que apresentam formato de cadeira²⁵.

O grafeno apresenta também propriedades ópticas interessantes. Por exemplo: quando falamos de férmions de Dirac, ou seja, todos os férmions com exceção do neutrino, podemos considerar que sua condutividade de alta frequência é constante e possui como valor a expressão $\pi e^2/2h$, quando tratamos da faixa do infravermelho até a faixa do espectro visível²⁶. Seus índices de transmitância (T) e reflectância (R) também apresentaram serem constantes durante os testes, sendo $T = (1+1/2\pi\alpha)^{-2}$ e $R = 1/4\pi^2\alpha^2T$, cujos valores foram definidos não pelos parâmetros materiais do grafeno, apenas pelas propriedades eletrônicas dele²⁷.

Na figura 5a pode-se ver uma comparação da transparência que o material de grafeno possui ao se adicionar uma camada. Fica evidente que ao se adicionar mais camadas ao grafeno, tornando 3D, sua transparência diminui de forma constante e linear a cada camada adicionada. Sua constante de transparência foi determinada experimentalmente como de aproximadamente 97,7%²⁸.

Figura 5: exemplos de filmes de grafeno e bicamadas indicando sua transparência (a) e uma imagem óptica de um floco de grafeno com uma, duas, três e quatro camadas (b)²⁹.

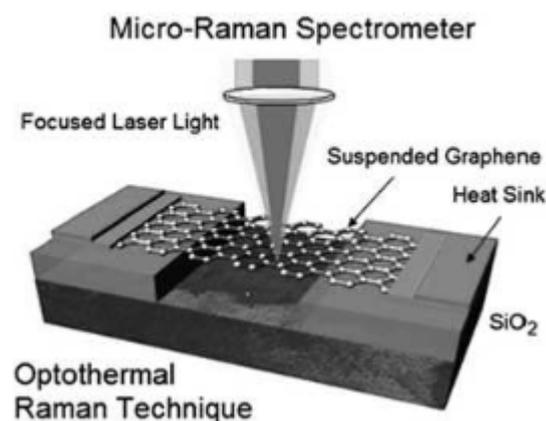


(Hosh, S. 2008)

Para se determinar o número de camadas que um material de grafeno possui, alguns métodos se apresentaram inefetivos, então se utilizou o contraste óptico como solução. A figura 5b apresenta o teste feito pelo estudo de Yanwu Zhu²⁹, onde se determinou a espessura de uma amostra de grafeno com menos de 10 camadas através do contraste óptico com luz branca em um substrato de SiO₂ com 285 nm. O método se apresentou bastante eficaz, mas dependente do comprimento de onda e ângulo de incidência da luz.

Como dito anteriormente, a estrutura em formato de favo de mel permite que os carbonos estejam ligados de forma que o material tenha grande capacidade de condução térmica. Os primeiros estudos sobre a condutividade térmica do grafeno foram feitos na Universidade da Califórnia, utilizando espectroscopia raman pelo método optotérmico³⁰, em que o espectrômetro atua como um termômetro, indicando o aumento de temperatura causado pelo laser do equipamento (fig. 6). Se determinou que a condutividade das camadas de grafeno estava na faixa de 2000-5000 W/mK³¹, valores superiores aos dos materiais de grafite de alta qualidade, e confirmados por outros testes da mesma natureza.

Figura 6: esquema elucidando o funcionamento do método optotérmico através da espectroscopia Raman³².



(Amim, B. 2015)

2.3 Entendendo o que são os dicalcogenetos de metais de transição

Finalmente o trabalho começa a tratar do objeto de estudo principal: os TMDs. De certa forma, apesar de ser um assunto mais específico dentro dos materiais 2D, tem-se uma quantidade enorme de pontos a serem tocados. Porém o objetivo aqui é dar uma apresentação clara do tema, para que se consiga compreender de forma proveitosa os motivos e validade da presente pesquisa.

Afinal, após tantas vantagens terem sido colocadas à mostra em relação ao grafeno, o leitor poderia se perguntar qual a real necessidade de síntese de novos materiais, ainda mais em composições diferentes sem o carbono ou sem a estrutura “favo de mel”. E o motivo é mais simples do que se pode imaginar: os pesquisadores estudaram a hipótese de síntese de um material estruturado em monocamadas, com grandes potencialidades de aplicação na área de microeletrônica, mas que ainda possuísse um *bandgap*³³. Por isso os esforços para síntese de materiais 2D a partir de semicondutores foram somados, pouco a pouco até se ter uma vasta gama de materiais além dos já citados anteriormente. Os próprios materiais de germânio, descritos acima, foram sintetizados devido a essa lógica, se mostrando bem eficazes nas funções que foram originalmente pensados, com propriedades interessantes do ponto de vista eletrônico.

Os TMDs são materiais estruturados em forma de MX_2 , onde o “M”, o metal de transição, normalmente é tungstênio ou molibdênio e o “X”, o calcogênio, na maioria das vezes é enxofre, silício ou telúrio. Essas estruturas passaram por diversas análises computacionais para que se entendesse o comportamento de suas bandas³⁴, comparando as estruturas entre si e com o próprio grafeno, assim tendo-se a real idéia das vantagens que esses materiais poderiam gerar.

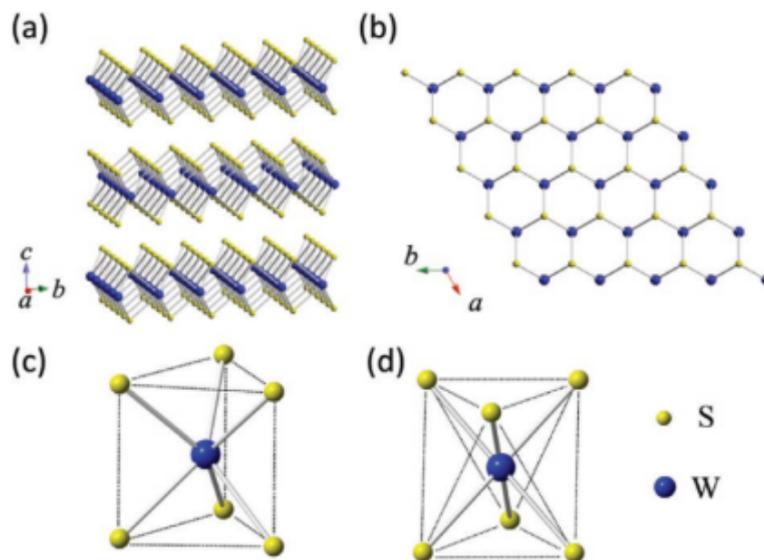
2.4 A estrutura do dissulfeto de tungstênio.

O que torna o dissulfeto de tungstênio um material tão fascinante e tão estudado é o fato de suas propriedades físicas, mais especificamente eletrônicas, o tornarem candidato ao emprego tanto industrial quanto científico. É um material capaz de transicionar entre o

bandgap direto e o indireto simplesmente alterando sua formação de camadas, permitindo sua aplicação como em transistores, diodos, LEDs entre outras coisas.

A estrutura cristalina do WS_2 é composta por camadas³⁵, (figura 11) que por sua vez são constituídas por três planos atômicos centrados pelo átomo de tungstênio. Esses planos são empacotados cada um em uma estrutura hexagonal, onde o tungstênio e o enxofre estão ligados de tal forma a não existir ligações pendentes conferindo uma estabilidade à estrutura. Uma reatividade controlada é um fator essencial para esses materiais, que podem ser submetidos a condições experimentais e de trabalho mais extremas sem comprometer o sistema ao qual estão inseridos, além do que uma grande estabilidade permite que sua síntese seja facilitada sem risco de decomposição ou trocas. Além do que o dissulfeto de tungstênio quando monocamada, pode ser facilmente esfoliado, já que a força entre as camadas são mais fracas (interações de van der Waals), aumentando ainda mais as possibilidades.

Figura 7: as camadas de WS_2 (a), visão da estrutura pelo eixo z (b), celas unitárias do prisma trigonal (c) e da estrutura octaédrica (d)².



(Changyong Lan, 2020)

2.3 Propriedades do WS_2 em monocamadas.

É necessário que se entenda que as propriedades eletrônicas do dissulfeto de tungstênio são provenientes de seu número de camadas³⁶, por isso se faz tão necessário dominar a síntese desse material da forma mais viável possível. De fato, a principal questão tratada quando se fala em WS_2 é o fato de sua monocamada possuir *bandgap* direto, tendo, de forma semelhante ao grafeno, os pontos da banda de condução e de valência unidos em um ponto k , conferindo grande mobilidade para as partículas, que nesse caso são os elétrons. Portanto, se faz justo os esforços para que sintetize um material de WS_2 , estruturado em camadas, ainda mais quando já se sabe que o intervalo das bandas é diminuído com o aumento das camadas³⁷.

Como consequência desse intervalo de banda direto, é esperado que ao submeter esse material a análise de fotoluminescência, o sinal seja muito mais intenso quando aplicado na monocamada do que quando aplicado em mais camadas. Quanto mais camadas esse TMD possuir depositada em um substrato, menos intenso será o sinal (por volta de uma ordem de grandeza de diferença entre uma monocamada e uma bicamada), sendo que o sinal é máximo em monocamadas. Com isso, uma das formas de caracterização possíveis para o dissulfeto de tungstênio é submetê-lo a fotoluminescência, e comparar a intensidade de seus picos. Outra técnica bastante utilizada é a espectroscopia Raman, que além de não ser destrutiva, tem a capacidade de estudar e dar resultados precisos do dissulfeto de tungstênio devido às suas propriedades. O WS_2 possui modos de primeira ordem muito bem definidos, tanto no centro da Zona de Brillouin, quanto na borda³⁸.

O WS_2 também pode ser utilizado para aplicações fotônicas, já que seu índice de refração pode ser facilmente manipulado por um campo elétrico³⁹. As monocamadas tem essa capacidade de ajuste fácil de refração devido ao alargamento espectral possível causado por transportadores de carga. Não é o objetivo do presente trabalho se aprofundar muito nas dopagens que o material pode ser submetido, nem aos índices de refração que o WS_2 pode adquirir, porém é válido ressaltar que existe essa possibilidade de aplicação em moduladores ópticos, já que as monocamadas possuem satisfatória resposta em comprimentos de onda no infravermelho próximo⁴⁰.

Outra propriedade importante que é imprescindível ressaltar é a capacidade que os TMDs possuem de proporcionar grande interações da luz com a matéria. Estudos teóricos foram feitos para investigar a densidade dos estados dessa família de materiais, que no final demonstraram que possuem grande pico na área do visível⁶⁹. O dissulfeto de tungstênio, quando estruturado em monocamadas, proporciona elevada interação

luz-matéria, absorvendo de forma elevada os fótons que são incididos na amostra, propiciando facilmente pares elétron-buraco. Estudos experimentais também foram feitos e obtiveram resultados que indicam que uma monocamada pode absorver mais de 10% da luz incidente⁴¹, permitindo que esse material também possa ser empregado para fins optoeletrônicos.

Por fim, uma última propriedade se faz importante de ser destacada, que é sua considerável mobilidade eletrônica. Muitos estudos teóricos foram feitos para que se compreendesse essa propriedade, levando a crer que o WS₂ monolayer possui uma maior resistência elétrica com uma maior mobilidade eletrônica para os pares elétron-buracos. O material possui entre todos os TMDs (como o molibdênio, telúrio e selênio), a maior capacidade de transportar elétrons, sendo possível utilizar o dissulfeto de tungstênio como canal de alto desempenho⁴⁹.

Por tudo que foi levantado neste capítulo, fica evidente que as propriedades do dissulfeto de tungstênio são de grande potencial para a ciência de materiais e a eletrônica, sendo bastante conveniente maiores esforços para que se consiga obter uma rota de síntese viável e eficiente. O trabalho procura justamente sintetizar o WS₂ estruturado em monocamadas, definindo os melhores parâmetros experimentais para tal.

2.6 A síntese do WS₂.

Como já discutido nos capítulos acima, a maior dificuldade que a comunidade científica encontra ao se falar de TMDs, é seu processo de síntese, já que não basta apenas sintetiza-lo, mas também fazê-lo de uma forma que o material se estruture em monocamadas, ou comumente falado, em estrutura 2D, além de claro, com rendimento apropriado e de maneira de fácil reprodução em laboratórios e na indústria futuramente, para que assim seja possível aplicá-lo como tecnologia.

O trabalho se propõe a sintetizar o material pelo método CVD buscando a síntese de WS₂ por sulfurização sem a deposição prévia de WO₃ no substrato. Formas semelhantes de síntese já foram tentadas, obtendo um certo sucesso⁴², com a vantagem de se obter o mesmo material em um processo abreviado e menos custoso, além de simplificado.

3. Metodologia

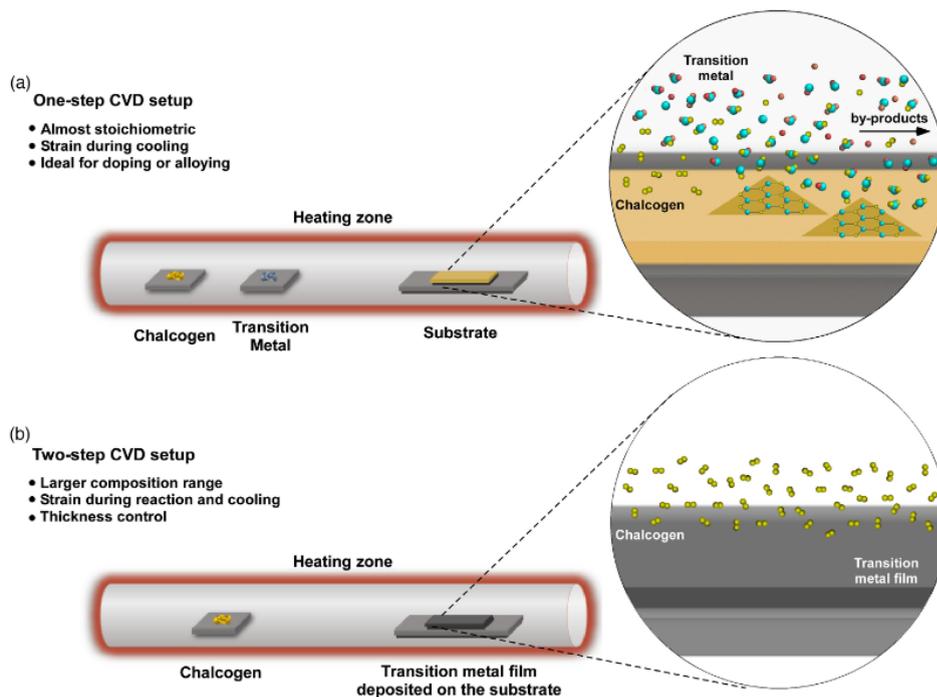
3.1 A deposição química por vapores

A deposição química de vapor pode não ser muito conhecida fora do mundo da química ou da microeletrônica, porém está longe de ser um método novo de síntese de materiais, principalmente quando se trata de materiais finos ou monolayers, como é o caso do presente trabalho. Como o grafeno, outras formas alotrópicas de carbono podem ser produzidas por esse método, como fulereno e nanotubos⁴³, e outros materiais nanoestruturados, sendo um método muito eficiente para tal mesmo com suas dificuldades.

Quando se pensa na síntese de dicalcogenetos de metal de transição é preciso que se entenda que o método de deposição química de vapor (CVD) é largamente aplicado. O método por si só permite o controle de uma variedade satisfatória de parâmetros⁴⁴, como vazão, temperatura, quantidades, tempo e distância dos reagentes em questão.

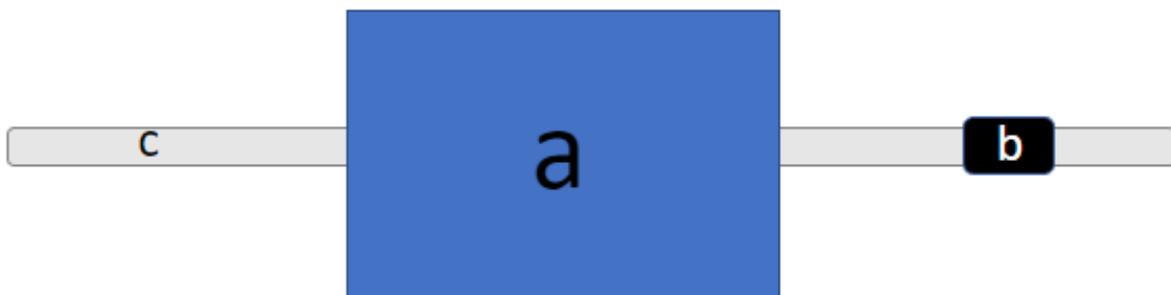
O método consiste basicamente na utilização de um forno monotubular com entrada para gás de arraste em que o calcogênio é colocado dentro junto do substrato e o metal de transição. Pode-se utilizar dentro o metal de transição junto ou separado do substrato (figura 8), conforme descrito por Hernandez Ruiz⁴⁵ em sua revisão sobre o tema. As diferenças entre o método “one-step” (em que se utiliza o metal de transição unido ao substrato) e o método “two-step” (em que o metal de transição e o substrato estão separados) depende dos objetivos da pesquisa em questão, sendo ambos entendidos como eficazes e com reprodutibilidade aceitável.

Figura 8: esquema demonstrando ambos métodos possíveis para cvd: “one-step” (a) e “two-step” (b)⁴⁵.



(K. H. Ruiz. 2022)

Figura 9: arranjo do forno principal (a), forno auxiliar do enxofre (b) e do tubo de quartzo (c).



No caso desse trabalho, se utilizou o método “one-step”, em que o precursor do metal de transição era óxido de tungstênio, de forma WO_3 , adicionado ao cadinho de alumina. O substrato de SiO_2 foi adicionado ao cadinho de forma inclinada, em cima do

precursor de tungstênio (figura 10). Dentro do tubo, mas fora do forno, se utilizou como calcogênio o enxofre, que foi aquecido se utilizando de um forno auxiliar. Foram utilizados no trabalho dois cadinhos diferentes para o enxofre, a fim de entender a influência na taxa de aquecimento do cadinho de enxofre; o primeiro de aço e o segundo também de alumina. O gás de arraste escolhido foi argônio que foi padronizado a 100 sccm depois, por limitação do MFC (mass flow controller).

Figura 10: arranjo experimental do substrato em cima do cadinho



3.2 Caracterização do material

Para que se pudesse entender o produto da síntese, algumas técnicas de caracterização foram aplicadas no material. Além da oxidação, é possível a obtenção de outros compostos, inclusive o próprio TMD, porém não em sua estrutura em monocamada. Para que se pudesse analisar se o produto obtido era WS_2 *monolayer*, sua estrutura cristalina, natureza e composição, algumas técnicas de caracterização foram empregadas, como microscopia, RBS (espectrometria de Rutherford), Fotoluminescência, espectroscopia RAMAN e XPS (espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios x).

4. Resultados e discussão

O objetivo do estudo era obter a síntese de monocamadas de dissulfeto de tungstênio, cuja estrutura cristalina é triangular. Por isso, o presente trabalho focou em alterar parâmetros como vazão, temperatura do forno principal, temperatura do forno auxiliar, tempo de síntese, quantidade de reagente e material do cadinho.

4.1 Determinando as condições de reação para o WO_3

A primeira questão estudada foi encontrar a temperatura em que o WO_3 funde e esteja pronto para reagir com o enxofre, gerando WS_2 na superfície do substrato de silício. Em tese, as substâncias com tungstênio necessitam de altas quantidades de energia para mudar de fase, pontos de fusão e ebulição extremamente altos. O próprio WO_3 possui um ponto de fusão de 1472 °C e ponto de ebulição superior aos 1700 °C⁴⁶. Esses valores extremos são observados quando se trata do dissulfeto de tungstênio como um cristal perfeito, portanto os testes serviram para determinar os impactos disso na prática.

Os primeiros testes foram feitos sem enxofre e o forno auxiliar, apenas adicionando trióxido de tungstênio no cadinho com o silício. A ideia era fazer uma bateria de testes apenas alterando a temperatura final do forno principal. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 30 °C por minuto em todos os testes, variando apenas a temperatura de platô: 750 °C, 850 °C e 950 °C. Nessa etapa dos testes não foram testadas as diferenças causadas pelo material do cadinho, sendo em todos os testes utilizado o cadinho de alumina. Apesar do forno principal ter a capacidade de temperaturas mais elevadas, não foi considerada viável uma síntese com condições mais extremas até porque o tubo de quartzo também impõe uma limitação de temperatura devido à sua degradação.

Em nenhum dos inúmeros testes feitos, houve deposição de tungstênio no substrato de SiO_2 , o qual permanecia visualmente inalterado. As amostras foram visualizadas por microscopia, onde se teve a certeza de que não houve quase nenhuma deposição e a estratégia deveria ser alterada, não sendo apenas a temperatura o fator a ser alterado. Então a opção mais viável a ser testada foi a utilização de uma mistura eutética de tungstênio com sódio. Em uma proporção de 3 para 1 em massa, uma mistura de trióxido de tungstênio e nitrato de sódio foi misturada usando gral de Ágata (também chamado de almofariz com pistilo) e armazenada em um tubo falcon.

Então, à luz da literatura existente, foram feitos novos testes semelhantes aos anteriores, mas desta vez utilizando a mistura de WO_3 e $NaNO_3$. Dessa vez, os primeiros testes utilizando a temperatura de $950\text{ }^\circ\text{C}$ já se mostraram proveitosos, mas como o objetivo era a síntese nas condições mais brandas possíveis, foi se gradualmente baixando a temperatura de platô. A menor temperatura em que houve uma deposição consistente de material no substrato de silício foi a $850\text{ }^\circ\text{C}$, por isso essa foi a condição experimental escolhida para dar sequência aos trabalhos.

4.2 Primeiras tentativas de síntese

As primeiras tentativas de sintetizar o material 2D foram feitas a uma vazão de 300 sccm, uma temperatura de platô de $850\text{ }^\circ\text{C}$, tempo de platô de 15 minutos, temperatura do forno auxiliar de $150\text{ }^\circ\text{C}$, sendo variado apenas o atraso do forno auxiliar do enxofre em relação ao forno principal (temperatura em que o forno principal estava ao se ligar o forno auxiliar. Quando descrito que o atraso ocorreu em $620\text{ }^\circ\text{C}$, se está dizendo que o forno auxiliar foi ligado quando o forno principal estava nessa temperatura). A variação desse parâmetro se dá pela necessidade de encontrar o momento apropriado para que o enxofre atinja o tungstênio: se muito antes, o enxofre impede a deposição do WS_2 , se muito tarde o tungstenio se deposita sozinho no substrato. A essas "famílias" de amostras se deu o nome de W1, W2, W3, W4 e W5 conforme tabela 1. Vale ressaltar que todas essas amostras foram sintetizadas utilizando um cadinho de aço para o enxofre.

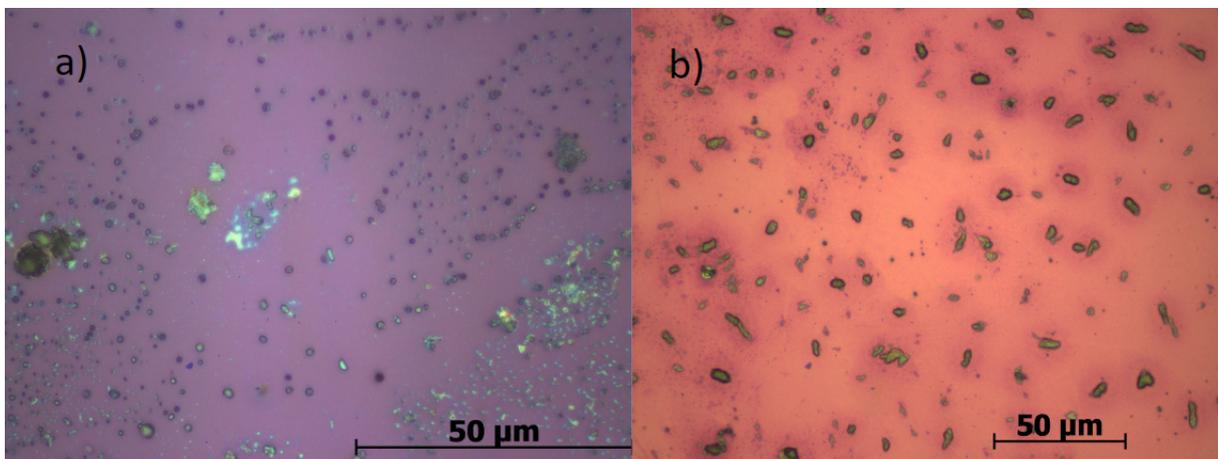
Tabela 1: condições experimentais das famílias de amostra W1 a W5.

Nome da amostra	Atraso ($^\circ\text{C}$)	Temperatura de platô ($^\circ\text{C}$)	Tempo de platô (min)	Vazão (sccm)	Repetições
W1	250	850	15	300	1
W2	350	850	15	300	2
W3	450	850	15	300	2
W4	550	850	15	300	2
W5	620	850	15	300	3

Conforme o atraso foi maior, foi-se notando que a deposição de material na superfície do silício foi crescendo. Em outras palavras, as amostras W5 (W5.1, W5.2 e W5.3) foram as amostras com maior deposição material na superfície do silício, indicando que esse foi o melhor atraso dentre as tentativas feitas. Ainda sim, a deposição não foi homogênea e consistente, tendo também características de que o material havia sido oxidado, levando a uma investigação das possíveis causas do insucesso. Após um grande tempo de investigação e por um acaso, se descobriu um vazamento no sistema do forno, o que dificultava o arraste do gás e permitia o contato da amostra com oxigênio externo, dando sentido a oxidação notada nas amostras.

O fato de visivelmente não haver grande deposição levou a decisão de não submetê-las à grandes caracterizações, apenas à visualização por microscópio (figura 11), onde se obteve a certeza da não síntese dos triângulos de WS_2 , não necessitando de maiores análises referentes a essas famílias de amostras.

Figura 11: Imagens microscópicas das amostras W4.1 (a) e W5.2 (b).



4.3 Primeiras amostras pós-borbulhador

Além de consertar o forno, o sistema de exaustão também foi trocado por um sistema de borbulhador que acusava quando havia a passagem do gás de arraste, o que permitiu a detecção de novos vazamentos. Então repetiram-se todos os procedimentos

experimentais com o sistema forno-tubo consertados, chamando essas novas variações de amostras de JX, conforme tabela 2.

Tabela 2: condições experimentais das primeiras sínteses após a troca pelo borbulhador.

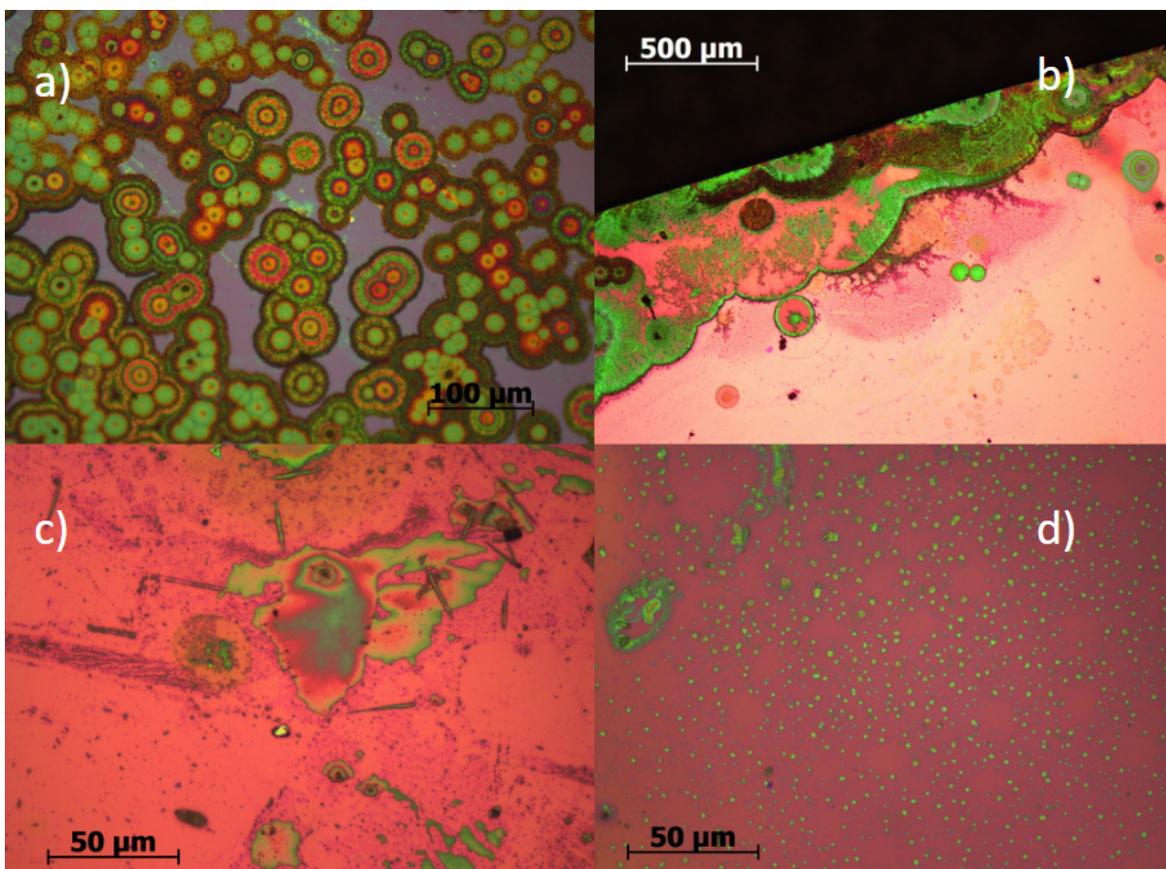
Amostras	Atraso (°C)	Temperatura de platô (°C)	Tempo de platô (min)	Vazão (sccm)	Temperatura do forno auxiliar (°C)
J1	250	850	15	300	250
J2	350	850	15	300	250
J3	450	850	15	300	250
J4	550	850	10	300	250
J5	620	850	10	100	250

Como mudanças nos parâmetros experimentais, além de variar o momento em que se liga o forno auxiliar (atraso), em algumas amostras também se diminuiu o tempo de platô de 15 para 10 minutos. Na família J5 também houve mudança na vazão do gás de arraste, pois um novo MFC foi instalado, cuja vazão máxima é 100 sccm. Já com o sistema funcional, as amostras obtiveram deposição, sendo as amostras J5 as com maior deposição na superfície de silício, porém notou-se, de modo geral, que as amostras JX tinham ao final da síntese mais material depositado do que as amostras WX, indicando que o conserto do tubo contribuiu com o processo.

As amostras J1 e J2 tiveram a deposição intensa na base do substrato, onde justamente havia contato com o cadinho, porém sem deposições relevantes nas outras áreas do silício. As imagens de microscópio mostraram que as deposições dessas amostras se pareciam muito com círculos com colorações verde e laranja (fig. 12a). A partir da amostra J3 (fig. 12c), se percebeu uma deposição maior por partes mais variadas do substrato, ainda que minúsculas ainda, tendo a amostra J4 um comportamento parecido. Nas amostras J5 finalmente se obteve deposição por todo filme de silício, mesmo que com tamanhos irregulares. Mas o que surpreendeu foi o substrato ter sido tomado por pequenos pontos verdes por inteiro (fig. 12d).

Essas amostras foram sintetizadas todas utilizando a temperatura máxima do forno auxiliar em 250°C e o cadinho de enxofre sendo ainda o de aço. Apesar dos avanços em relação às amostras WX, as amostras JX não apresentaram estruturas triangulares, que são indicativos de formação de WS₂, que era o objetivo da síntese, forçando uma grande investigação e novas estratégias foram propostas para que se alcançasse o objetivo.

Figura 12: imagens de microscópio dos círculos da amostra J1 (a), da região de contato do substrato com o cadinho na amostra J2 (b), da deposição na amostra J3 (c) e dos pontos verdes por todo substrato da amostra J5 (d).



4.4 Alterações nas condições reacionais do enxofre

Foi suposto que a dificuldade de formação dos triângulos se dava pela velocidade de aquecimento do cadinho de enxofre, que por ser de aço, aquecia muito rapidamente. A

temperatura final do forno auxiliar também foi posta em questão, por talvez estar elevada demais. Portanto novos parâmetros experimentais foram traçados, segundo a tabela 3 abaixo. Todas as amostras da série J6 e J7 foram sintetizadas utilizando uma vazão de 100 sccm e 10 minutos de tempo de platô.

Tabela 3: parâmetros experimentais das amostras J6 e J7.

Amostra	Atraso (°C)	Temperatura de platô (°C)	Temperatura forno auxiliar (°C)	Material do cadinho
J6.1	620	850	200	Aço
J6.2	550	850	200	Aço
J7.1	620	850	200	Alumina
J7.2	750	850	200	Alumina
J7.3	550	850	200	Alumina
J7.4	450	850	200	Alumina

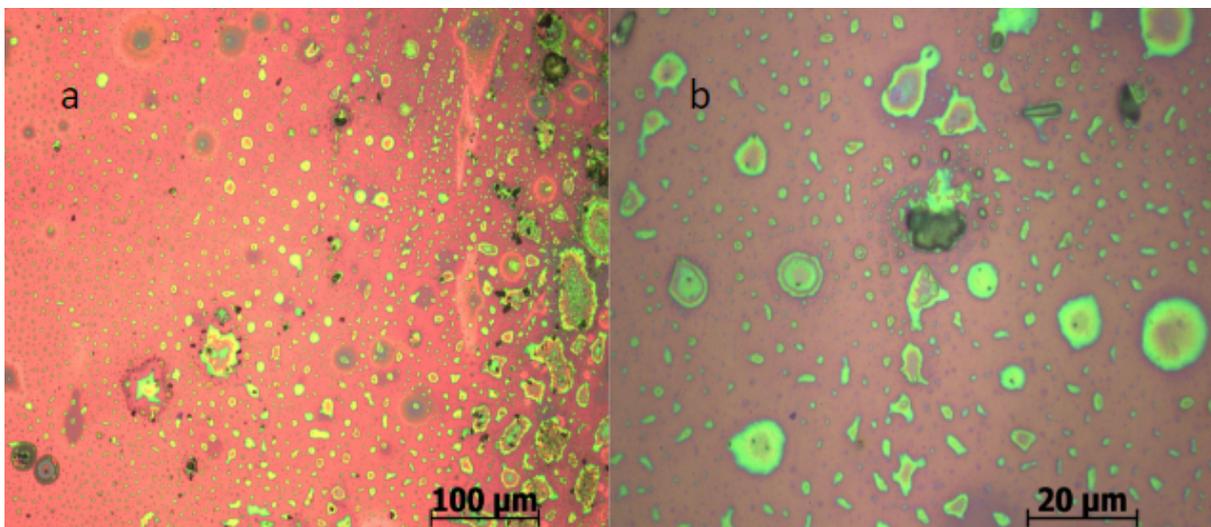
4.5 Amostras J6.1 e J6.2

Então o objetivo foi sintetizar uma quantidade aceitável de amostras com as alterações no atraso do enxofre e analisar com o microscópio a aparência da superfície do substrato. Mesmo que só a análise por microscópio seja pouco para fazer grandes afirmações, a partir dela pode-se ter uma boa ideia se o material depositado foi considerado satisfatório em termos de quantidade e de composição. Na figura 17 pode-se ver as imagens microscópicas das amostras J6.1, em que se manteve o cadinho de enxofre feito de aço e se reduziu a temperatura máxima do forno auxiliar de 250°C para 200°C.

A amostra J6. foi a primeira nesses novos moldes. De certa forma a amostra foi sintetizada com êxito, como mostrada na figura 13. A deposição ocorreu por toda a

superfície do substrato de SiO_2 , (fig. 13a), sendo considerado um grande avanço em comparação com as amostras J5 e anteriores. Ainda que, de forma análoga às amostras anteriores, fosse notado grande deposição principalmente na parte do substrato em contato com o cadinho, o SiO_2 estava tomado de deposições de tamanho menor (fig. 13b) por inteiro.

Figura 13: imagens feitas por microscópio da amostra J6.1 em objetiva de 5x (a) e 100x (b).

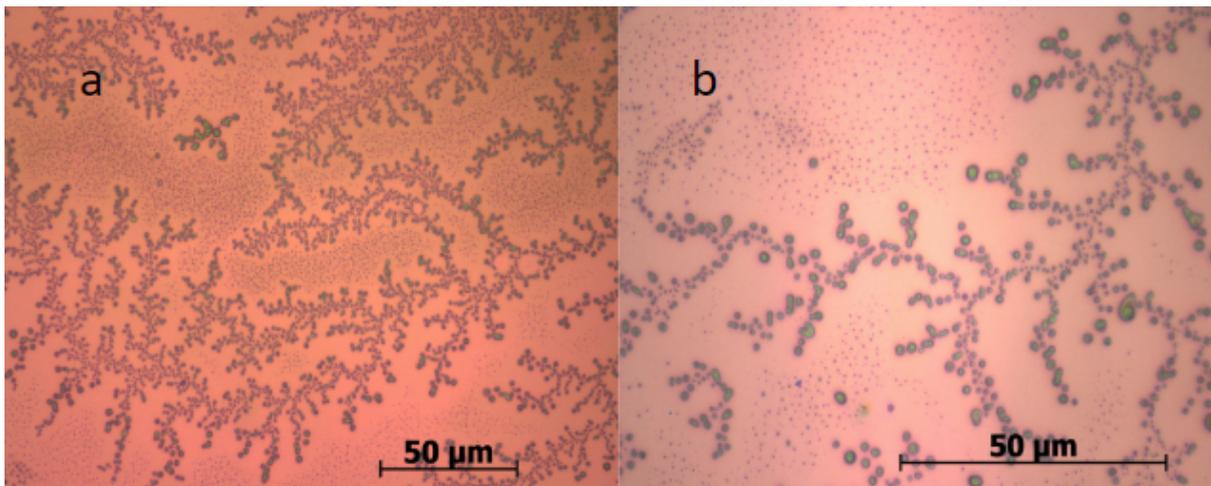


Logo depois foi sintetizada a amostra J6.2, em que o atraso do enxofre foi menor. A amostra deu sequência à tentativa de analisar quais impactos a diminuição da temperatura de platô do forno auxiliar acarretaria. O resultado foi bem positivo, com as imagens microscópicas (figura 14) indicando que de fato a alteração da temperatura tende a gerar resultados melhores de síntese. Essa amostra obteve um padrão diferente de deposição, como se os pontos depositados formassem um formato de raiz. Essa foi a única amostra em que se notou esse padrão de formação.

De forma semelhante a amostra J6.1, essa amostra teve a deposição de tungstênio por toda a superfície do substrato, indicando que a decisão de reduzir a temperatura do forno auxiliar foi acertada. As deposições de tamanho maior se encontraram em formato de "raiz" enquanto que entre elas se encontravam as deposições menores, semelhantes às da amostra J6.1, indicando um padrão. Porém vale ressaltar que não houve a formação dos

triângulos de WS_2 em nenhuma parte da superfície do substrato, tanto na J6.1, quanto na J6.2, indicando que o objetivo de síntese ainda não havia sido alcançado, sendo necessário novo exame e novas propostas de alterações da síntese. As amostras J6.1 e J6.2, obtiveram resultados bastante positivos, frente aos resultados que as amostras WX e as J5 e anteriores demonstraram.

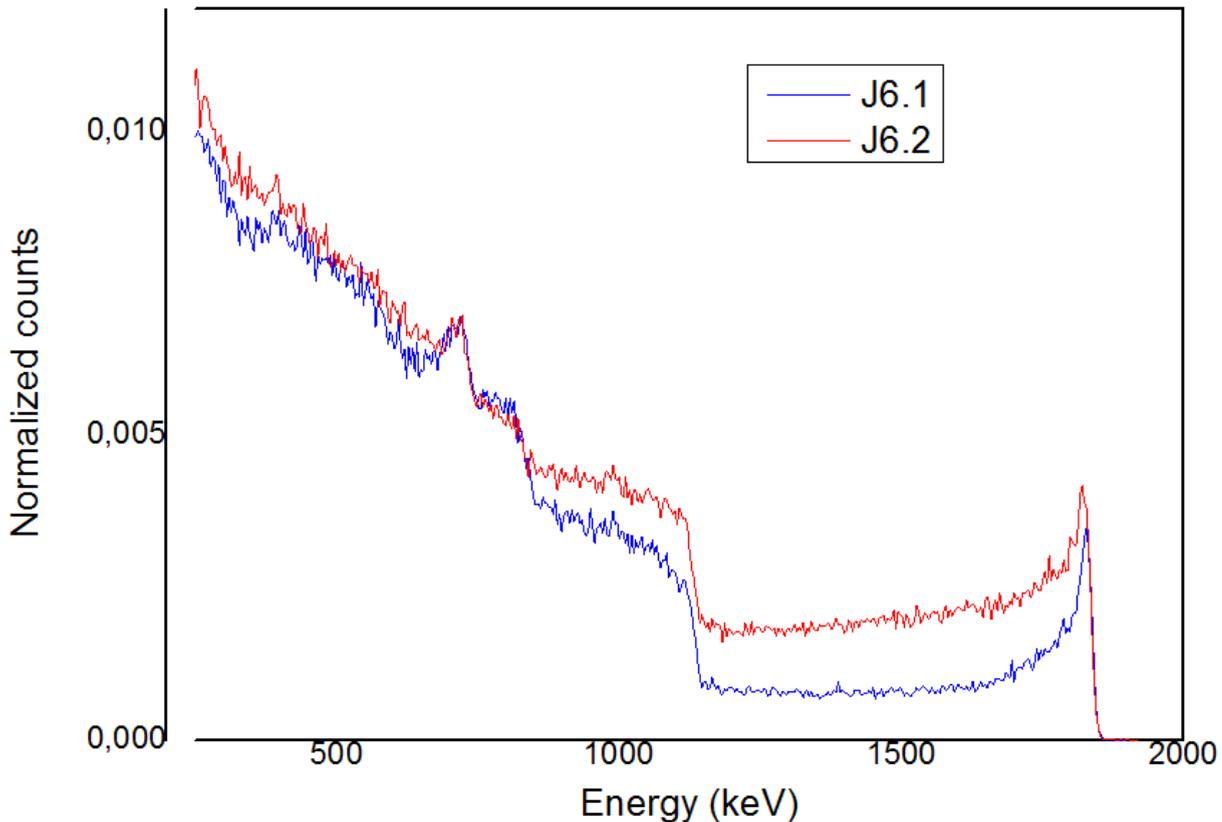
Figura 14: imagens de microscópio da amostra J6.2 com objetiva de 50x (a) e de 100x (b)



4.6 Espectroscopia de Rutherford para as amostras J6.1 e J6.2

Os resultados das imagens de microscópio foram interessantes, pois indicavam que ao final da síntese o produto formado era WS_2 . Por isso, diferentemente das amostras anteriores, elas foram submetidas a outra caracterização além das imagens por microscópio. Em um primeiro momento, as amostras foram submetidas ao Retroespalhamento de Rutherford (RBS), para que fosse possível ter o entendimento da natureza elementar da deposição de cada amostra. Na figura 15 é possível ver os resultados do RBS para as amostras J6.1 e J6.2. Caso o RBS não fosse esclarecedor para tratar a natureza da deposição, poder-se-ia recorrer a outras formas de caracterização.

Figura 15: espectro do retroespalhamento de Rutherford das amostras J6.1 (azul) e J6.2 (vermelho).



Analisando o gráfico, é possível dizer que de fato as amostras J6 tiveram uma deposição de tungstênio muito maior que as amostras antecessoras, representada pelo pico em 1830 keV, característico desse elemento. Porém não foi notado nenhum pico característico do enxofre, que deveria aparecer por volta de 1220 keV. No espectro é possível perceber a presença de outros picos, como o do silício, oriundo do substrato, e do oxigênio, também presente no substrato e possivelmente do processo de oxidação, ainda que minimizado.

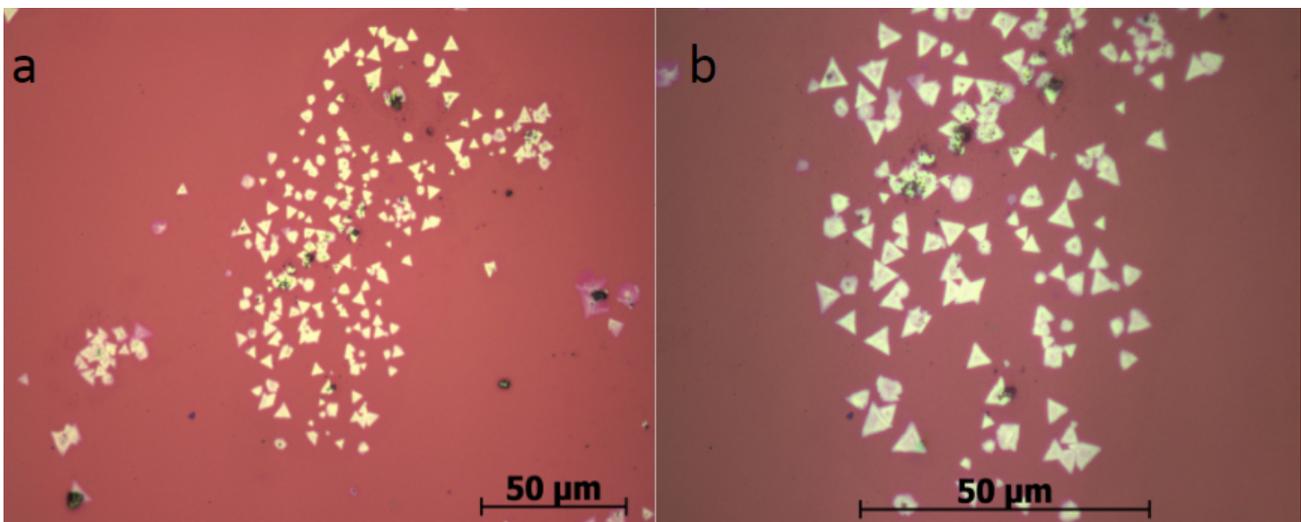
O RBS foi importante para que fosse possível entender a deposição do material e se ter em mente se as mudanças propostas surtiram efeitos positivos. Demonstrou que as deposições vistas a olho nu e por microscópio eram de fato de tungstênio, cumprindo seu objetivo. Como o RBS não indicou presença significativa de enxofre, nem foi notado no microscópio a presença de triângulos de WS_2 , as amostras J6.1 e J6.2 não foram levadas para o Raman.

4.7 Amostras J7

Como nova alteração dos procedimentos experimentais, foi adotado um novo cadinho para o enxofre aquecido pelo forno auxiliar, já que a suspeita era de que a velocidade que o enxofre era aquecido também estava influenciando na não formação de WS_2 . Com isso, o aço deu lugar à alumina, já que o segundo material conduz calor de forma menos satisfatória que o primeiro, retardando o aquecimento do enxofre. Então, de igual forma que as amostras J6, se variou o momento do atraso do enxofre e sua temperatura máxima, conforme descrito na tabela 3.

A primeira tentativa foi ligar o forno auxiliar com o forno principal em $620^\circ C$, condição experimental que havia levado a um resultado satisfatório na amostra J6.1. A essa amostra foi dada a nomenclatura de J7.1. E finalmente, nessas condições experimentais, foi observada por microscopia os primeiros triângulos depositados no substrato de SiO_2 , como mostrado na figura 16.

Figura 16: imagens de microscópio da amostra J7.1 com objetiva de 50x (a) e 100x (b).

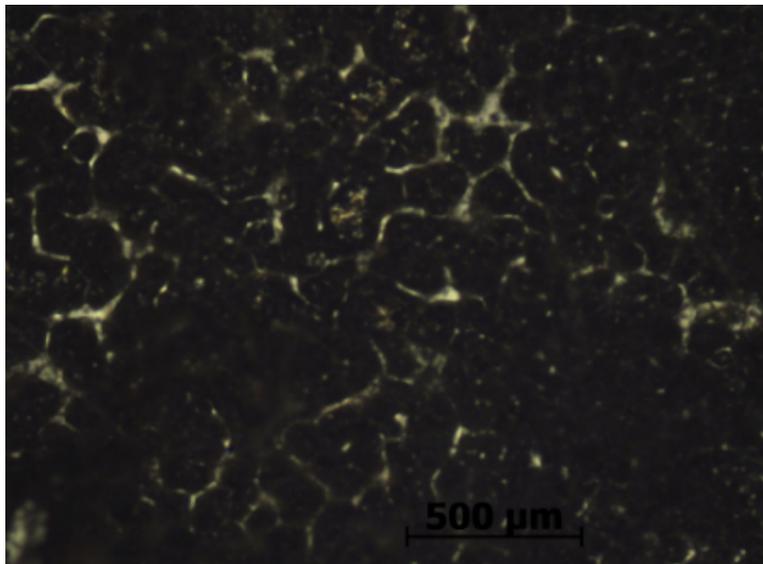


Os triângulos da amostra J7.1 apesar de pequenos (como mostrados tanto na figura 16a quanto na 16b) representaram um grande avanço: pela primeira vez os triângulos do TMD WS_2 foram sintetizados pelo método de deposição química de vapor desde o início da pesquisa. A deposição dos triângulos, contudo, não foi uniforme por toda a amostra. Diferentemente das amostras predecessoras, o substrato apresentou uma superfície quase

“limpa”, algo que não se via desde as amostras J3, que apesar de tímida, possuía pontos por regiões variadas do silício. Os aglomerados de triângulos foram percebidos em poucos pontos do substrato, ainda que existentes, tendo no meio deles alguns pontos de nucleação incompletos, como se a amostra demandasse mais tempo ou outra condição experimental para uma formação mais efetiva.

A segunda amostra utilizando cadinho de alumina (J7.2) não foi adiantando o momento de ligar o forno auxiliar, mas sim o contrário. Pela primeira vez se tentou ligar o forno auxiliar quando o forno principal estivesse em 750°C, fazendo com que o enxofre começasse a fundir quando o forno principal já estivesse na temperatura de platô, sendo o maior atraso testado. Na figura 17 é possível ver a imagem de microscópio da amostra J7.2. A amostra apresentou uma deposição maciça por absolutamente toda a superfície do substrato, com coloração preto-esverdeada, o que gerou bastante curiosidade sobre sua composição, mesmo que evidentemente não fosse o material desejado. Não foram feitos outros testes utilizando atrasos superiores a 620°C pois o resultado da amostra J7.2 foi considerado satisfatório para a compreensão de que o enxofre estaria entrando em um momento muito tardio.

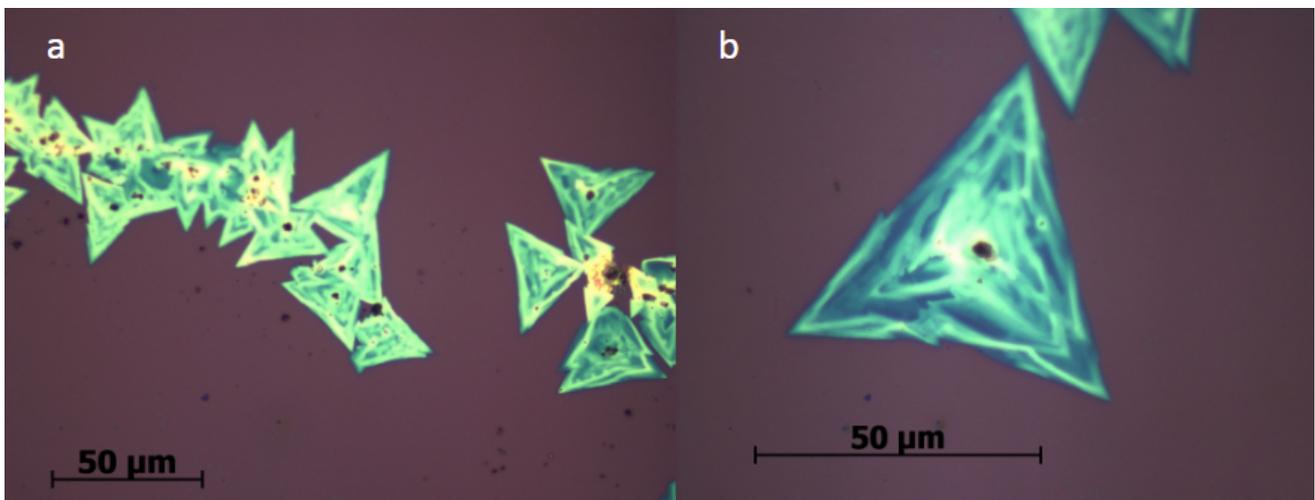
Figura 17: imagem de microscópio da amostra J7.2 em objetiva de 5x



Então a outra opção era testar um atraso menor, sendo feito em 520°C. Essa amostra foi chamada de J7.3, e as imagens de microscópio dela podem ser vistas na figura 22. Novamente a síntese resultou na formação de triângulos, sendo os presentes na

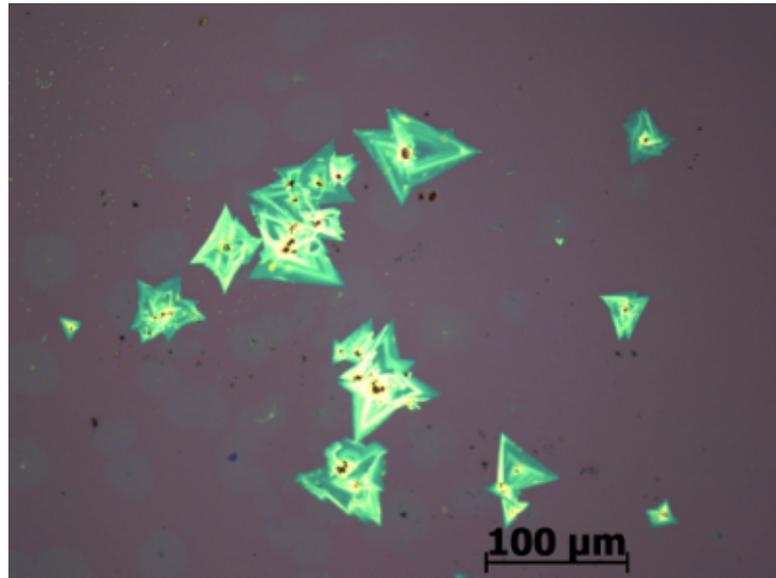
amostra J7.3 consideravelmente maiores dos presentes na J7.1. Falando apenas dos triângulos em si, uma diferença que pode ser notada foi que ao invés dos aglomerados de triângulos da amostra J7.1 (fig. 16a), a deposição dos cristais se deu em linha (fig. 18a), com muito mais pontos de nucleação aparentemente incompletos. Outra coisa a ser ressaltada é o tamanho dos triângulos dessa amostra em comparação com os triângulos daquela amostra, já que utilizando uma mesma objetiva, se pode perceber tamanhos muito maiores no substrato da amostra J7.3 (fig. 18b).

Figura 18: imagens de microscopia da amostra J7.3 mostrando sua deposição em linha (a) e um único triângulo em uma objetiva de 100x (b).



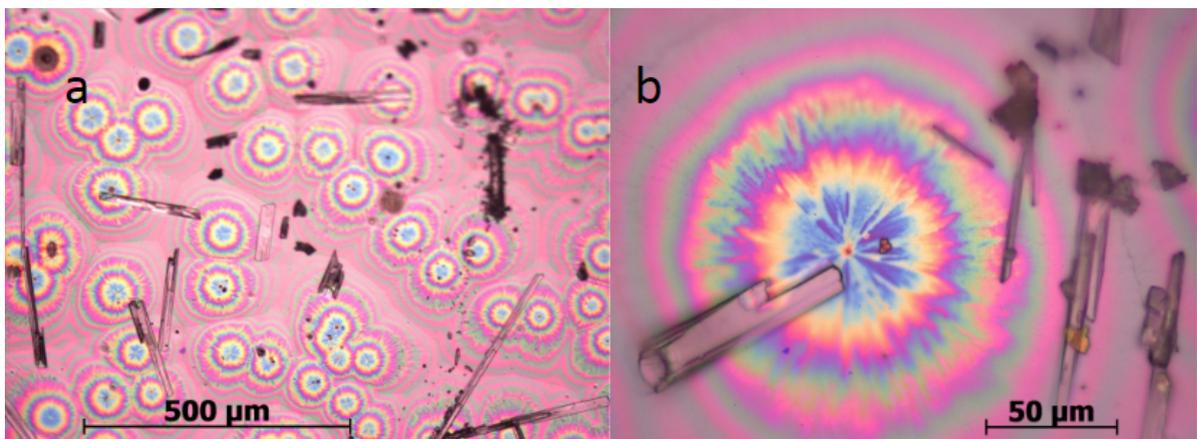
Um segundo fator que pode ser destacado da amostra J7.3 é a deposição como um todo, que nesse caso voltou a ser por toda a superfície do substrato. As linhas de deposição do material foram muito semelhantes a da amostra J6.2, em formato de “raiz”, estando presente por toda a amostra, além da presença de manchas entre os triângulos (figura 19). Ao se comparar as amostras sintetizadas com essas condições experimentais (redução da temperatura máxima do forno auxiliar e mudança do material do cadinho), pode-se inferir que a amostra com resultado mais satisfatório foi a J7.3, porque foi a única que apresentou triângulos com tamanho proeminente, distribuição por toda a superfície do substrato e presença de pontos entre os triângulos. Ou seja, reuniu qualidades que foram observadas separadamente entre as outras amostras.

Figura 19: imagem de microscópio da amostra J7.3 com uma objetiva de 20x.



Por fim, uma última amostra foi testada adiantando ainda mais o momento de entrada do enxofre na reação. A amostra J7.4 apresentou uma deposição semelhante à da amostra J7.2, com aparência bem grossa e consistente por toda a superfície do substrato. Porém nenhum triângulo foi sintetizado nestas condições experimentais, talvez indicando que o enxofre acabou entrando muito precocemente na reação. A deposição ocorreu em círculos, porém pode-se notar a presença de pequenas estruturas por todo silício, conforme mostrado na figura 20.

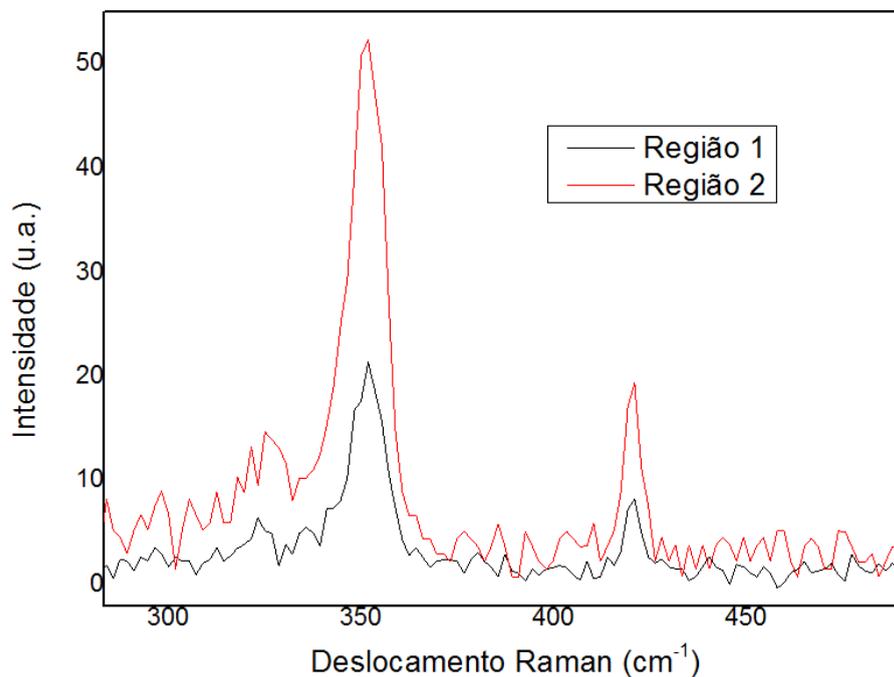
Figura 20: imagens de microscopia da amostra J7.4 com objetiva de 10x (a) e 50x (b)



4.8 Caracterização das camadas por PL e Raman.

Para que fosse possível compreender a natureza do material depositado bem como para saber a quantidade de camadas que o WS_2 se depositou, as amostras J7.1 e J7.2 foram submetidas à análise por espectroscopia Raman e de fotoluminescência. Os espectros das amostras J7.2 e J7.4 não apresentaram resultados significativos para o estudo, não estando presentes no presente trabalho.

Figura 21: espectro Raman de duas regiões da amostra J7.1

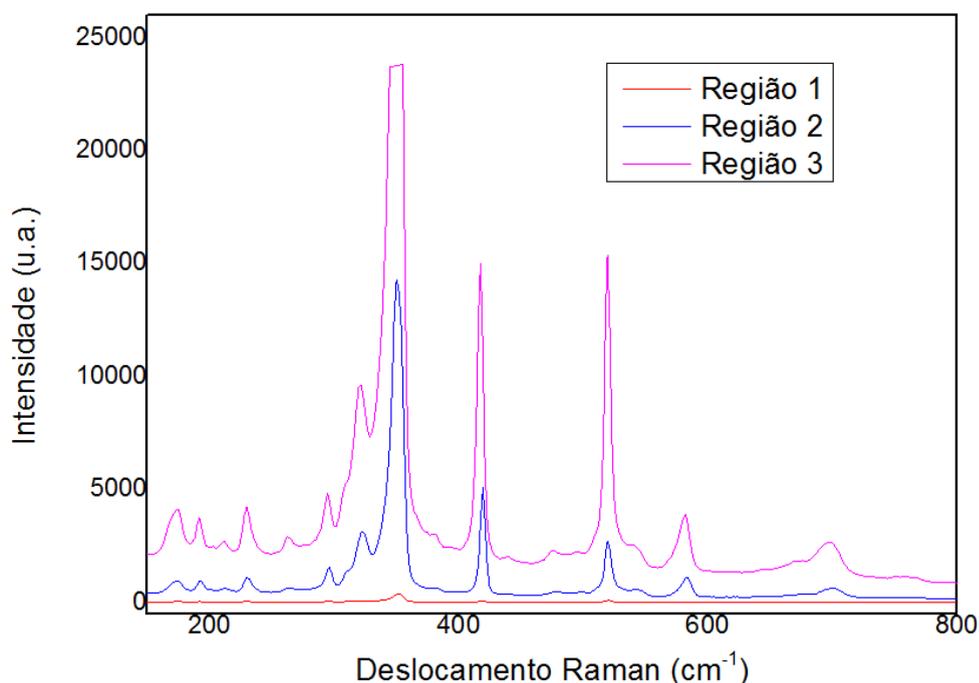


Para cada amostra analisada se escolheu alguns pontos para produzir o espectro, a fim de se comparar os valores dos picos em cada região, sendo a região 1 no triângulo depositado e outra região de deposição sendo a região 2. Na figura 21 é possível ver o espectro obtido por Raman da amostra J7.1, que foi a primeira série de amostras cuja imagem por microscopia avistou triângulos formados. Fazendo o intervalo do deslocamento Raman dos dois picos, é possível determinar se o material depositado está em monocamada, bicamada ou *bulk*. Para a amostra J7.1 o intervalo para a região do triângulo (1) foi de $68,89 \text{ cm}^{-1}$ e para a região 2 foi de $69,24 \text{ cm}^{-1}$, indicando que a deposição no triângulo envolve menos camadas que a outra região, mas ainda assim estruturada em

bulk, já que o valor esperado para uma monocamada desse material teria um intervalo de aproximadamente 60 cm^{-1} .

Para a amostra J7.3, cuja imagem de microscopia mostrou que os triângulos eram cerca de 10 vezes maiores que a J7.1, se repetiu o processo de análise de diferentes regiões. Na figura 22 é possível ver o espectro Raman da amostra, que passou por análise em três diferentes pontos. Pode-se afirmar que para essa amostra, o resultado foi similar à da amostra J7.1, com pequenas diferenças no número de camadas depositadas em cada região analisada, mas ainda sem o alcance do objetivo, que é a monocamada. Ainda assim, a amostra J7.3 além de ter na superfície triângulos de WS_2 maiores e em maior quantidade, também obteve resultados melhores no Raman do que a amostra antecessora. O intervalo entre os picos da região 3, exatamente no triângulo, foi de $66,11 \text{ cm}^{-1}$ e da região 2, fora do triângulo foi de $69,01 \text{ cm}^{-1}$, indicando que os triângulos da amostra J7.3 possuem menos camadas que os triângulos da amostra J7.1

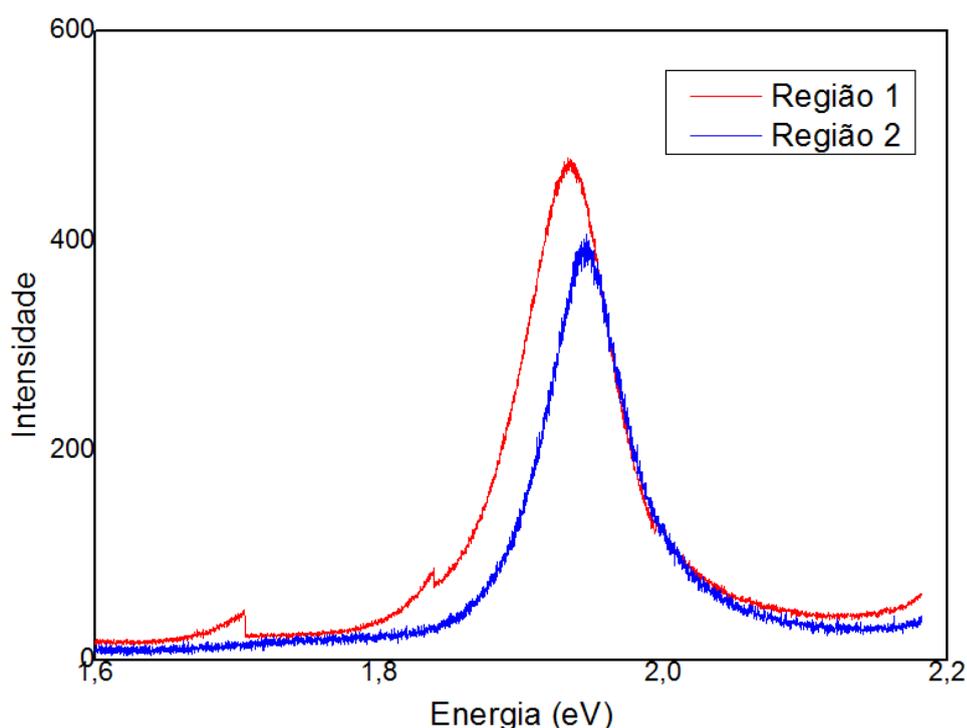
Figura 22: espectro Raman de duas regiões da amostra J7.3



Para o WS_2 monolayer é esperado uma alta intensidade de sinal na fotoluminescência e por isso as amostras foram também levadas para essa análise. Esse

material, como já citado anteriormente, tem a propriedade de possuir o máximo de intensidade de fotoluminescência na monocamada, diminuindo a intensidade do sinal ao passo que se aumenta o número de camadas. Na figura 23 é possível comparar, de forma similar aos espectros Raman, a intensidade de sinal de fotoluminescência em duas regiões da amostra J7.3 sendo a região 1 sendo bem em cima do triângulo depositado na superfície do substrato e a região 2 sendo bem em cima de outro ponto da deposição. É notável que as intensidades de sinal foram consideradas baixas ao se comparar com os resultados já encontrados na literatura para as monocamadas de dissulfeto de tungstênio, indicando que de fato, apesar de, no final da síntese, a obtenção dos triângulos por deposição química por vapores ter sido alcançada, a deposição ainda não ocorrer estruturada em monocamadas.

Figura 23: espectro de fotoluminescência da amostra J7.3.

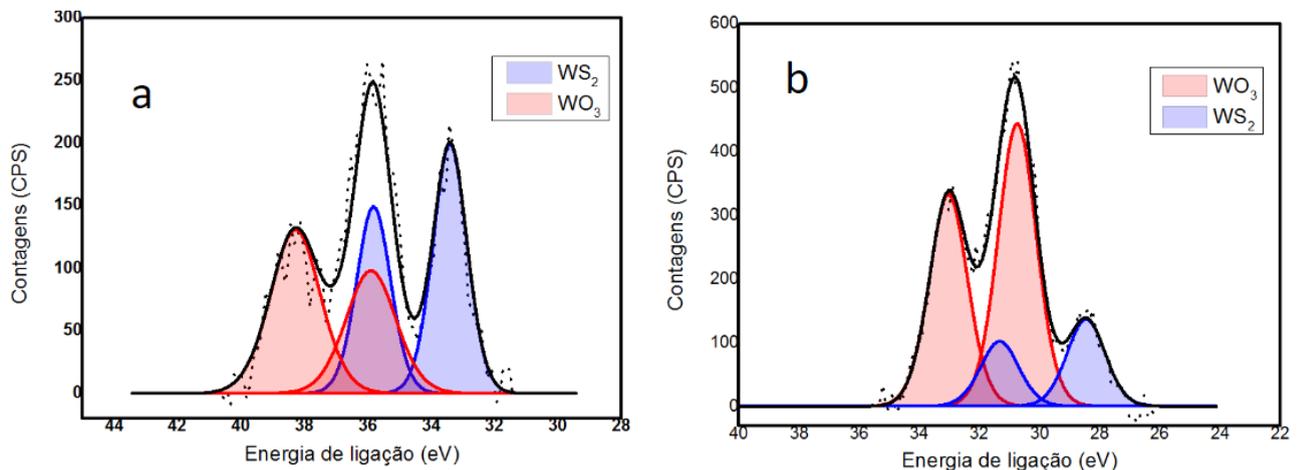


4.9 Caracterização das espécies depositadas por XPS.

Após a certeza de que o objetivo não foi alcançado plenamente, se julgou necessário a caracterização elementar do material depositado, para que se tivesse a

certeza de que a obtenção do dissulfeto de tungstênio foi alcançada. Na figura 24 o espectro de XPS das amostras com deposição dos triângulos indica que, tanto na amostra J7.3 quanto na J7.1, de fato houve formação de WS_2 na superfície do substrato, evidenciado pelos picos na região de 32 eV, característica do WS_2 . indicando que após todas as alterações nos parâmetros experimentais, logrou-se certo sucesso na síntese, faltando apenas entender a estruturação do material e conseguir conduzir o processo de forma que o dissulfeto de tungstênio cresça em monocamadas.

Figura 24: espectro de XPS das amostras J7.1 (a) e J7.3 (b).



5. Conclusões

O trabalho encontrou dificuldades tanto no campo científico quanto nos campos materiais e até mesmo humanos. Foi gasto um longo tempo até que se percebesse que o sistema de tubos do forno estava danificado, comprometendo as sínteses, porém após a troca da exaustão por um borbulhador que indicasse a passagem do gás de arraste, o trabalho fluiu de forma natural, desde encontrar uma temperatura e eutético que fizesse com que o material reagisse, até a formação de triângulos de dissulfeto de tungstênio. Esse problema de vazamento mostra o quão precisa as condições experimentais devem estar para que a síntese ocorra.

Contudo, mesmo com as dificuldades de se sintetizar algo novo, pode-se afirmar com base nos resultados obtidos que o trabalho conseguiu alcançar parte dos objetivos propostos, que foi a síntese do WS_2 pelo método de deposição química por vapores (CVD) ainda que não em sua forma estruturada em monocamadas. Através do XPS pode-se afirmar que o material sintetizado é de fato WS_2 , apesar do Raman e da PL indicarem que a estrutura está em *bulk*.

Entretanto, uma vez conseguindo a síntese, o caminho para se obter monocamadas se encurta, permitindo que no futuro seja logrado êxito completo na pesquisa. Como futuras mudanças, está sendo estudada a alteração do substrato de SiO_2 para um substrato de vidro, cuja estrutura permite melhor deposição.

REFERÊNCIAS

1. Geim, A., Novoselov, K. The rise of graphene. *Nature Mater* 6, 183–191 (2007). <https://doi.org/10.1038/nmat1849>
2. Changyong Lan, Chun Li, Johnny C. Ho, and Y. L. (2020). 2D WS₂: From Vapor Phase Synthesis to Device Applications. *Advanced Electronic Materials*, 2000688, 1–36 <https://doi.org/10.1002/aelm.202000688>
3. Liu, A. T. Neal, Zhen Z., Zhe L., Xianfan X, D. Tománek, and Peide D. Ye. Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility *ACS Nano* 2014, 8, 4, 4033–4041 <https://doi.org/10.1021/nn501226z>
4. Bianco E, Butler S, Jiang S, Restrepo OD, Windl W, Goldberger JE. Stability and exfoliation of germanane: a germanium graphene analogue. *ACS Nano*. 2013 May 28;7(5):4414-21. doi: 10.1021/nn4009406.
5. Wang QH, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman JN, Strano MS. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nat Nanotechnol*. 2012 Nov;7(11):699-712. doi: 10.1038/nnano.2012.193.
6. Brodie Benjamin Collins 1859XIII. On the atomic weight of graphite *Phil. Trans. R. Soc.* 149249–259 <http://doi.org/10.1098/rstl.1859.0013>
7. Dreyer D R, Park S, Bielawski C W and Ruoff R S 2010. *Chem. Soc. Rev.* 39 228 DOI <https://doi.org/10.1039/B917103G>
8. J.T. Grant, T.W. Haas, A study of Ru(0001) and Rh(111) surfaces using LEED and Auger electron spectroscopy, *Surface Science*, Volume 21, Issue 1, 1970, Pages 76-85, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(70\)90064-6](https://doi.org/10.1016/0039-6028(70)90064-6).
9. A K Geim Graphene prehistory 2012 *Phys. Scr.* 2012 014003 DOI 10.1088/0031-8949/2012/T146/014003
10. Park, S., Ruoff, R. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotech* 4, 217–224 (2009). <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.58>
11. X. Tan, J. Wu, K. Zhang, X. Peng, L. Sun, J. Zhong Nanoindentation models and Young's modulus of monolayer graphene: A molecular dynamics study *Appl. Phys. Lett.* 102, 071908. 2013 <https://doi.org/10.1063/1.4982226>

12. D. Malko, C. Neiss, F. Viñes, A. Görling, Phys.Competition for Graphene: Graphynes with Direction-Dependent Dirac Cones Rev. Lett. 108, 086804 <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.086804>
13. Heyrovska, R. Atomic Structures of Graphene, Benzene and Methane with Bond Lengths as Sums of the Single, Double and Resonance Bond Radii of Carbo arXiv. 0804. 408.
14. Caterina Soldano, Ather Mahmood, Erik Dujardin, Production, properties and potential of graphene, Carbon, Volume 48, Issue 8, 2010, Pages 2127-2150, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.01.058>
15. Ibach H. Luth H. Solid-state physics: an introduction to principles of materials science. 4. ed. Springer. 2009.
16. A. H. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim. The electronic properties of graphene Rev. Mod. Phys. 81, 109 <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>
17. Hashimoto, A., Suenaga, K., Gloter, A. et al. Direct evidence for atomic defects in graphene layers. Nature 430, 870–873 (2004). <https://doi.org/10.1038/nature02817>
18. Brayfindley, E.; Irace, E. E.; C., Claire; Karney, L. Stone–Wales Rearrangements in Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Computational Study J. Org. Chem. 80 (8): 3825–3831 <https://doi.org/10.1021/acs.joc.5b00066>
19. J. C. Meyer, C. Kisielowski, R. Erni, M. D. Rossell, M. F. Crommie, A. Zettl, Direct Imaging of Lattice Atoms and Topological Defects in Graphene Membranes Nano Lett. 2008, 8, 3582. <https://doi.org/10.1021/nl801386m>
20. Piscanec, S., Lazzeri, M., Mauri, F. et al. Optical phonons of graphene and nanotubes. Eur. Phys. J. Spec. Top. 148, 159–170 (2007). <https://doi.org/10.1140/epjst/e2007-00236-2>
21. J. Rohrl, M. Hundhausen, K. V. Emtsev, T. Seyller, R. Graupner, L. Ley, Raman spectra of epitaxial graphene on SiC(0001) Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 201918. <https://doi.org/10.1063/1.2929746>
22. Wang, Y.Y., Ni, Z.H., Yu, T., Shen, Z.X., Wang, H.M., Wu, Y.H., Chen, W., Wee, A.T.S. (2008-07-24). Raman studies of monolayer graphene: The substrate effect. Journal of Physical Chemistry C 112 (29) : 10637-10640. <https://doi.org/10.1021/jp8008404>

23. Y. M. You, Z. H. Ni, T. Yu, Z. X. Shen, Edge chirality determination of graphene by Raman spectroscopy *Appl. Phys. Lett.* 2008, 93, 163112. <https://doi.org/10.1063/1.3005599>
24. N. M. R. Peres, F. Guinea, A. H. C. Neto, Electronic properties of disordered two-dimensional carbon *Physical Review B.* 2006, 73, 125411. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.125411>
25. N. M. R. Peres, Scattering in one-dimensional heterostructures described by the Dirac equation *J. Phy. Condens. Matter.* 2009, 21. DOI 10.1088/0953-8984/21/9/095501
26. Nair RR, Blake P, Grigorenko AN, Novoselov KS, Booth TJ, Stauber T, Peres NM, Geim AK. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science.* 2008 Jun 6;320(5881):1308. doi: 10.1126/science.1156965.
27. Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. R. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications *Adv.Mater.* 2010, 22, 3906–3924. <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>
28. Alandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W. et al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene *Nano Lett.*, 2008,8, pp. 902–907 DOI:10.1021/nl0731872
29. Hosh, S., Calizo, I., Teweldebrhan, D., et al., Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92, p. 151911. <https://doi.org/10.1063/1.2907977>
30. Zhong Yan, Denis L. Nika, Alexander A. Balandin. Thermal properties of graphene and few-layer graphene: applications in electronics *IET Circuits Devices Syst.*, 2015, Vol. 9, pp. 4–12. <https://doi.org/10.1049/iet-cds.2014.0093>
31. Manzeli, S., Ovchinnikov, D., Pasquier, D. et al. 2D transition metal dichalcogenides. *Nat Rev Mater* 2, 17033 (2017). <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.33>
32. B. Amin, N. Singh, and U. Schwingenschlögl. Heterostructures of transition metal dichalcogenides *Phys. Rev. B* 92, 075439 (2015). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.075439>

33. W. Schutte, J. De Boer, F. Jellinek, Crystal structures of tungsten disulfide and diselenide *J. Solid State Chem.* 1987, 70, 207. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(87\)90057-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90057-0)
34. H. Zeng, G.-B. Liu, J. Dai, Y. Yan, B. Zhu, R. He, L. Xie, S. Xu, X. Chen, W. Yao, Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides *Sci. Rep.* 2013, 3, 1608. <https://doi.org/10.1038/srep01608>
35. W. S. Yun, S. Han, S. C. Hong, I. G. Kim, J. Lee, Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-MX₂ semiconductors (M = Mo, W; X = S, Se, Te) *Phys. Rev. B* 2012, 85, 033305. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.033305>
36. C. Sourisseau, F. Cruege, M. Fouassier, M. Alba, Second-order Raman effects, inelastic neutron scattering and lattice dynamics in 2H-WS₂ *Chem. Phys.* 1991, 150, 281. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(91\)80136-6](https://doi.org/10.1016/0301-0104(91)80136-6)
37. Y. Yu, Y. Yu, L. Huang, H. Peng, L. Xiong, L. Cao, Giant Gating Tunability of Optical Refractive Index in Transition Metal Dichalcogenide Monolayers *Nano Lett.* 2017, 17, 3613. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b00768>
38. Lieber, C.M.; Chen, Ehrenreich, H., Spaepen, F., Eds.; Academic Press: Boston, MA, USA, 1994; Volume 48, pp. 109–148.
39. L. Britnell, R. Ribeiro, A. Eckmann, R. Jalil, B. Belle, A. Mishchenko, Y.-J. Kim, R. Gorbachev, T. Georgiou, S. Morozov, Strong light-matter interactions in heterostructures of atomically thin films *Science* 2013, 340, 1311. <https://doi.org/10.1126/science.1235547>
40. M. Bernardi, M. Palummo, J. C. Grossman, Extraordinary Sunlight Absorption and One Nanometer Thick Photovoltaics Using Two-Dimensional Monolayer Materials *Nano Lett.* 2013, 13, 3664. <https://doi.org/10.1021/nl401544y>
41. Zhang, W., Huang, Z., Zhang, W. et al. Two-dimensional semiconductors with possible high room temperature mobility. *Nano Res.* 7, 1731–1737 (2014). <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0532-x>
42. C. Cong, J. Shang, X. Wu, B. Cao, N. Peimyoo, C. Qiu, L. Sun, T. Yu Giant photoluminescence enhancement in monolayer WS₂ by energy transfer from CsPbBr₃ quantum dots *Adv. Optical Mater.* 2014, 2, 131–136. <https://doi.org/10.1364/OME.7.001327>

43. Sung JH, Heo H, Si S, Kim YH, Noh HR, Song K, Kim J, Lee CS, Seo SY, Kim DH, Kim HK, Yeom HW, Kim TH, Choi SY, Kim JS, Jo MH. Coplanar semiconductor-metal circuitry defined on few-layer MoTe₂ via polymorphic heteroepitaxy. *Nat Nanotechnol.* 2017 Nov;12(11):1064-1070. doi: 10.1038/nnano.2017.161.
44. K. H. Ruiz, Z. Wang, M. Ciprian, M. Zhu, R. Tu, L. Zhang, W. Luo, Y. Fan, W. Jiang Chemical Vapor Deposition Mediated Phase Engineering for 2D Transition Metal Dichalcogenides: Strategies and Applications *Small Sci.* 2022,2, 2100047. <https://doi.org/10.1002/smsc.202100047>
45. Patnaik, P. *Handbook of Inorganic Chemical Compounds.* McGraw-Hill. 2002.
46. R. A. Neville, B. L. Evans, The Band Edge Excitons in 2HMoS₂ *Phys. Status Solidi B* 1976, 73, 597. <https://doi.org/10.1002/pssb.2220730227>
47. A. M. van der Zande, P. Y. Huang, D. A. Chenet, T. C. Berkelbach, Y. M. You, G.-H. Lee, T. F. Heinz, D. R. Reichman, D. A. Muller, J. C. Hone, Grains and grain boundaries in highly crystalline monolayer molybdenum disulphide *Nat. Mater.* 2013, 12, 554. <https://doi.org/10.1038/nmat3633>