

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS DE MoS_2 POR DEPOSIÇÃO
DE VAPOR QUÍMICO (CVD) EM SUBSTRATOS DE QUARTZO E SILÍCIO**

FLAVIO YUJI ASSAHI

Itajubá - MG
10 de fevereiro de 2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

FLAVIO YUJI ASSAHI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS DE MoS₂ POR DEPOSIÇÃO
DE VAPOR QUÍMICO (CVD) EM SUBSTRATOS DE QUARTZO E SILÍCIO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Não Metais

Orientador: Prof. Dr. Rero Marques Rubinger

Coorientador: Prof. Dr. Adhimar Flávio Oliveira

Itajubá - MG

10 de fevereiro de 2025

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente a Deus que me deu forças para continuar batalhando em busca dos meus sonhos. A minha família pelos ensinamentos, incentivo, amor e apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me deu coragem, força e proteção para continuar batalhando e que me acolheu nos dias mais difíceis.

A toda a minha família, principalmente meus pais, Mario Assahi e Maria Assahi pelo suporte, ensinamentos e força para continuar a seguir em frente.

A minha companheira Thainah Assahi por acreditar no meu sucesso e estar sempre ao meu lado nos momentos bons e ruins que passamos juntos.

Ao meu orientador prof. Rero Rubinger e meu coorientador prof. Adhimar Flávio Oliveira, pelo apoio, ajuda e principalmente por todo conhecimento transmitido e confiança no meu trabalho.

A todo grupo de pesquisa do laboratório de física, em especial ao prof. João Ider, pelo apoio nesta pesquisa e as amizades cultivadas nele.

Aos professores e funcionários da Universidade Federal de Itajubá, os quais tiveram disponibilidade e paciência para auxiliar e apoiar-me nesta jornada.

A FAPEMIG pelo custeio da bolsa de doutorado e a UNIFEI, por tudo que ela me proporcionou.

*“Escolhe um trabalho de que gostes,
e não terás que trabalhar nem um dia na tua vida.”*

Confúcio

RESUMO

Esta tese aborda a síntese e caracterização de cristais bidimensionais de dissulfeto de molibdênio (MoS_2) em substratos de vidro de quartzo e silício oxidado (SiO_2/Si), com potencial aplicação em dispositivos de geração termoelétrica. O MoS_2 pertence ao grupo dos dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) e exibe propriedades eletrônicas, ópticas e mecânicas únicas quando reduzido a poucas camadas, diferenciando-se de sua forma bulk. Destaca-se por apresentar uma transição no gap de energia de indireto (1,2 eV) para direto (1,8 eV) na fase bidimensional, resultando em forte fotoluminescência e grande potencial para aplicações tecnológicas. Para a síntese do MoS_2 , foi utilizada a técnica de Deposição Química de Vapor (CVD), que permite a deposição controlada do material por meio da sublimação de precursores na fase de vapor. Os substratos foram previamente submetidos a um tratamento com ultravioleta-ozônio (UV- O_3), promovendo modificações químicas e morfológicas que favorecem a adesão dos átomos durante a síntese. A câmara UV- O_3 e o forno tubular utilizados no processo foram projetados e construídos no Laboratório de IFQ da Universidade Federal de Itajubá. Os cristais sintetizados foram caracterizados por Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura, revelando morfologias compatíveis com a estrutura trigonal do MoS_2 . A análise por Espectroscopia Raman confirmou a presença das vibrações características do material, com diferença entre os modos E_{2g}^1 e A_{1g} próxima de $18,5 \text{ cm}^{-1}$, indicando predominantemente a forma bidimensional do MoS_2 . Os resultados obtidos demonstraram que a metodologia empregada permitiu a síntese bem-sucedida de cristais bidimensionais de MoS_2 em ambos os substratos estudados. A caracterização confirmou a estrutura e composição esperadas, evidenciando a eficiência do processo de CVD. O tratamento UV- O_3 mostrou-se uma etapa relevante para a preparação dos substratos, podendo influenciar positivamente a qualidade do material depositado.

Palavras-chave: dicalcogenetos de metal de transição (TMDs), cristais bidimensionais, dissulfeto de molibdênio (MoS_2), deposição química de vapor (CVD).

ABSTRACT

This thesis addresses the synthesis and characterization of two-dimensional molybdenum disulfide (MoS_2) crystals on quartz glass and oxidized silicon (SiO_2/Si) substrates, with potential applications in thermoelectric generation devices. MoS_2 belongs to the family of transition metal dichalcogenides (TMDs) and exhibits unique electronic, optical, and mechanical properties when reduced to a few layers, distinguishing itself from its bulk form. Notably, it undergoes an energy bandgap transition from indirect (1.2 eV) to direct (1.8 eV) in the two-dimensional phase, resulting in strong photoluminescence and significant potential for technological applications. For the synthesis of MoS_2 , the Chemical Vapor Deposition (CVD) technique was employed, allowing controlled material deposition through the sublimation of vapor-phase precursors. The substrates were pre-treated with ultraviolet-ozone (UV- O_3), inducing chemical and morphological modifications that enhance atomic adhesion during synthesis. The UV- O_3 chamber and tubular furnace used in the process were designed and built at the IFQ Laboratory of the Federal University of Itajubá. The synthesized crystals were characterized by Optical and Scanning Electron Microscopy, revealing morphologies consistent with the trigonal structure of MoS_2 . Raman Spectroscopy analysis confirmed the presence of characteristic vibrational modes of the material, with a frequency difference of approximately 18.5 cm^{-1} between the E_{2g}^1 and A_{1g} modes, indicating the predominant formation of two-dimensional MoS_2 . The results demonstrated that the adopted methodology successfully enabled the synthesis of two-dimensional MoS_2 crystals on both studied substrates. Characterization confirmed the expected structure and composition, highlighting the efficiency of the CVD process. The UV- O_3 treatment proved to be a relevant step in substrate preparation, potentially influencing the quality of the deposited material positively.

Keywords: transition metal dichalcogenides (TMDs), two-dimensional crystals, molybdenum disulfide (MoS_2), chemical vapor deposition (CVD).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da monocamada de MoS ₂ , os átomos periféricos composto por enxofre e os átomos médios por molibdênio.	5
Figura 2 - Métodos de aquecimento para preparar MoS ₂ : (a) aquecimento em uma etapa e (b) aquecimento em duas etapas.	7
Figura 3 - Micrografias obtidas pelo MEV pelos métodos de aquecimento em: (a) uma etapa e (b) duas etapas.	7
Figura 4 – Gráfico da ΔG_0 pela temperatura para a reação química. (a) Inclinação positiva ($\Delta S_0 < 0$); (b) inclinação negativa ($\Delta S_0 > 0$).	9
Figura 5 - Micrografias obtida pelo MEV de MoS ₂ preparadas a partir de diferentes temperaturas: (a) 775 °C, (b) 800 °C, (c) 825 °C e (d) 850 °C.	11
Figura 6 - Dependência da pressão de evaporação com a temperatura T para MoO ₃	11
Figura 7 – Oxidação da superfície do substrato através do tratamento UV/O ₃	13
Figura 8 – Formação de grupos siloxanos e alteração da polaridade da superfície.	14
Figura 9 - Ilustração do fenômeno da difração em uma rede atômica cristalina.	16
Figura 10 - Esboço do arranjo experimental de um instrumento de DRX.	16
Figura 11 - Representação esquemática do MEV, apresentando seus principais itens constituintes.	18
Figura 12 – Em a) Espectro Raman da monocamada de MoS ₂ e em b) as vibrações associadas a bandas de energia.	19
Figura 13 - Fluxograma esquemático da rota de desenvolvimento do projeto.	21
Figura 14 – a) Esboço da câmara UV/O ₃ para o tratamento dos substratos de quartzo e em b) Fotografia da câmara UV/O ₃	23
Figura 15 – a) Esboço do forno tubular utilizado para preparação do crescimento do MoS ₂ , b) Fotografia do forno (vista externa) e em c) Fotografia do forno (vista interna).	24
Figura 16 – Ilustração do mecanismo de crescimento do MoS ₂ no substrato.	26
Figura 17 - Esboço da formação de MoS ₂ por deposição de vapor químico (CVD).	26
Figura 18 - Mapeamento de temperatura do forno e as distribuições das posições de cada elemento.	27
Figura 19 - Gotas de água pura tratadas por UV/O ₃ em substratos por (a) 0 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 45 min, (e) 60 min e (f) 75 min.	30

Figura 20 – Os ângulos de contato das gotas em função do tempo de tratamento.....	31
Figura 21 – Micrografia do MoS ₂ obtidas pelo MEV.	32
Figura 22 –Análise de EDS obtidas pelo MEV. Em (a) a tabela de percentual atômico de cada elemento identificado e em (b) a micrografia da amostra de MoS ₂	33
Figura 23 – Difratoograma de Raio X da amostra.....	34
Figura 24 – Micrografia das amostras de substrato de silício oxidado.	35
Figura 25 – Micrografia das amostras de substrato de silício oxidado.	36
Figura 26 – Análise de espectroscopia Raman nas amostras de substrato de silício oxidado.	37
Figura 27 – Pôster apresentado no congresso <i>37th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro)</i>	48
Figura 28 – Artigo publicado na revista <i>Materials Science and Engineering B (MSEB)</i>	49
Figura 29 – Artigo publicado na revista <i>Científic@ Universitas – FEPI</i>	50

LISTA DE SIGLAS

CVD – Deposição Química de Vapor;

DRX – Difractometria de Raios X;

EDS – Detector de Energia Dispersiva;

FEPI – Fundação de Ensino e Pesquisa de Itajubá;

IFQ – Instituto de Física e Química;

MDF – Chapa de fibra de madeira de média densidade;

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura;

ML – Monocamada;

MO – Microscopia Óptica;

MSEB – *Materials Science and Engineering B*;

SBMicro – *Symposium on Microelectronics Technology and Devices*;

TMDs – Dicalcogenetos de Metal de Transição;

UNIFEI – Universidade Federal de Itajubá;

UVC – Raios Ultravioleta do tipo C;

UV/O₃ – Tratamento UV/Ozônio;

ZT – Fator de mérito.

LISTA DE SÍMBOLOS

A_{1g} – Refere ao modo vibracional específico no cristal de MoS_2 ;

d_{hkl} – Distância interplanar, e hkl os índices de Miller;

E_{2g}^1 – Refere ao modo vibracional específico no cristal de MoS_2 ;

C_f – Coeficiente de forma;

GaAs – Arsenieto de Gálio;

MoO_x – Óxido de Molibdênio;

MoS_2 – Dissulfeto de Molibdênio;

Si – Silício;

SiO_2 – Dióxido de Silício;

SiO_2/Si – Silício puro com camada oxidada de dióxido de silício;

β – Alargamento integral do perfil intrínseco da difração;

λ – Comprimento de onda de raios X;

ΔV – Potencial elétrico;

ΔT – Diferença de temperatura;

ΔU – Diferença de potencial elétrico;

ΔG – Variação da energia livre de Gibbs;

ΔS – Variação da entropia da reação;

θ – Ângulo do pico mais intenso.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE SIGLAS.....	iii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	iv
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Características do Dissulfeto de Molibdênio (MoS ₂) e técnica de Deposição Química de Vapor (CVD).....	1
1.2 Objetivos.....	3
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	4
2.1 Dicalcogenetos de metal de transição (TMDs).....	4
2.1.1 As propriedades do dissulfeto de molibdênio (MoS ₂).....	4
2.1.2 Técnicas de síntese de MoS ₂	5
2.1.2.1 Técnica de deposição química de vapor (CVD).....	6
2.1.2.1.1 A morfologia de cristais de MoS ₂ pela técnica de CVD	6
2.1.2.1.2 Efeito da temperatura no número de camadas de MoS ₂	10
2.2 Tratamento da superfície dos substratos de quartzo por raios UV e Ozônio .	12
2.2.1 Substrato de vidro de quartzo	13
2.2.2 Substrato de silício oxidado (SiO ₂ /Si).....	14
2.3 Fundamentos de Caracterização	15
2.3.1 Difractometria de Raios X (DRX)	15
2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	17
2.3.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	18
2.3.4 Espectroscopia Raman.....	19
3 MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1 Materiais	22
3.2 Métodos	22
3.2.1 Ultrassom.....	22
3.2.2 Câmara de UV/Ozônio (UV/O ₃).....	22

3.2.3	Forno.....	24
4	CARACTERIZAÇÃO.....	28
4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	28
4.2	Difratometria de Raios X (DRX)	28
4.3	Espectrometria Raman.....	28
4.4	Microscopia Óptica.....	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
5.1	Substrato de vidro de quartzo	30
5.1.1	Ângulos de contato de dispersões de água	30
5.1.2	MEV e EDS	31
5.1.3	Difratometria de Raios X (DRX)	34
5.2	Substratos de silício oxidado (SiO ₂ /Si)	35
5.2.1	Microscopia Óptica.....	35
5.2.2	Espectroscopia Raman.....	37
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	39
7	PROXIMOS PASSOS	41
8	REFERÊNCIAS.....	43
	ANEXOS - PUBLICAÇÕES.....	48
	ANEXO A – <i>Development of a robust low-cost system for substrate preparation and growth of high quality MoS₂ thin films</i>	48
	ANEXO B – <i>Efficiency analysis of thermoelectric generators</i>	49
	ANEXO C - <i>Desenvolvimento de um sistema robusto para preparação de substrato e crescimento de filmes finos de MoS₂, pela técnica de CVD</i>	50

1 INTRODUÇÃO

1.1 Características do Dissulfeto de Molibdênio (MoS_2) e técnica de Deposição Química de Vapor (CVD)

Os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) são uma classe de materiais compostos por um metal de transição (como molibdênio, tungstênio, titânio) e calcogênios (como enxofre, selênio ou telúrio). Eles têm a fórmula química geral MX_2 , onde M é o metal de transição e X é o calcogênio, como o dissulfeto de molibdênio (MoS_2). Esses materiais, quando reduzidos à forma de uma ou poucas camadas atômicas (bidimensionais), tem suas propriedades eletrônicas, ópticas e mecânicas alteradas significativamente. O MoS_2 pertence ao grupo dos TMDs que têm um metal de transição do grupo 6 da Tabela Periódica e suas propriedades semicondutoras são amplamente estudados devido a suas aplicações em eletrônica e optoeletrônica [1].

O MoS_2 é um semicondutor encontrado na forma do mineral como molibdenita. Foi um dos primeiros materiais semicondutores bidimensionais a ser isolado, e, nessa forma, apresentou novas características devido a redução da dimensionalidade do material, como a alteração do *gap* de energia de indireto ($\sim 1,2\text{eV}$) (*bulk*), para direto ($\sim 1,8\text{eV}$) (monocamada) [2-5]. Devido ao seu pequeno *gap* de energia, o MoS_2 pode ser aplicado em diferentes tipos de dispositivos eletrônicos. O MoS_2 pode absorver entre 5 e 10% de toda a luz incidente ao atravessar uma camada de 1 nm de espessura, superando semicondutores como o Arseneto de Gálio (GaAs) e Silício (Si) em mais de uma ordem de grandeza [6-10].

A síntese de cristais bidimensionais de MoS_2 é bastante difundida na literatura. Vários processos para a produção de monocamadas podem ser efetuados, entretanto, um dos mais promissores é a técnica de deposição química na fase de vapor (CVD) [11].

A técnica de CVD permite a deposição controlada de filmes finos de MoS_2 com alta qualidade estrutural e boa uniformidade. Sua reprodutibilidade é garantida pelo controle preciso de variáveis como temperatura, fluxo de gases e tempo de deposição. Além disso, apresenta um custo relativamente baixo quando comparada a outras técnicas,

como esfoliação mecânica, que gera baixa taxa de rendimento e pouca escalabilidade, ou sputtering, que demanda equipamentos de alto custo e condições de vácuo rigorosas [12-13].

Essa técnica possibilita o crescimento de nanomateriais estruturados em substratos relativamente pequenos, com dimensões na ordem de centímetros. Além disso, a técnica minimiza a contaminação externa durante a deposição e facilita a limpeza dos materiais utilizados. [14]. Por essas vantagens o CVD é a técnica escolhida para realização dessa tese.

A técnica de Deposição Química de Vapor (CVD) é um processo empregado para depositar materiais sólidos sobre superfícies, através de reações químicas que ocorrem na fase gasosa. Nessa técnica, gases precursores contendo os elementos do material a ser depositado são introduzidos em uma câmara de reação, onde o substrato é aquecido. Esse aquecimento induz reações químicas entre os precursores na superfície do substrato, favorecendo o crescimento de cristais bidimensionais. A espessura e outras propriedades do material podem ser controladas ajustando parâmetros como temperatura, pressão e fluxo de gás.

Nesta tese, cristais bidimensionais de MoS_2 serão sintetizados por CVD em substratos de quartzo e SiO_2/Si . O processo envolve a vaporização de precursores sólidos e sua reação em uma zona de alta temperatura dentro de um forno tubular, com a presença de um gás inerte para transporte dos reagentes e controle das condições atmosféricas.

Após a síntese dos cristais de MoS_2 , serão realizadas caracterizações utilizando Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para verificar os diferentes tipos e morfologias das substâncias depositadas nos substratos. Além disso, será empregada a Difractometria de Raios X (DRX) para identificar os materiais presentes nos substratos, complementada por medidas de espessura e morfologia dos cristais utilizando a Espectroscopia Raman.

A importância dessas técnicas de caracterização é fundamental para investigar a qualidade do MoS_2 . Estudos anteriores, como o de Ider et al. (2024), discutem as principais abordagens para a otimização dos materiais, com ênfase na eficiência energética. Nesse contexto, destaca-se a relevância do MoS_2 como um material promissor, não apenas devido às suas propriedades intrínsecas, mas também por sua capacidade de aprimorar o desempenho em aplicações tecnológicas, como demonstrado na análise de eficiência de geradores termoelétricos.

A investigação da síntese de monocamadas de MoS₂ é essencial para o desenvolvimento de tecnologias avançadas em dispositivos de geração termoelétrica devido às propriedades únicas desse material. Como um semicondutor bidimensional com estrutura de gap direto na monocamada, o MoS₂ apresenta alta mobilidade de portadores de carga e forte confinamento quântico, características que favorecem a conversão eficiente de calor em eletricidade. Além disso, sua baixa condutividade térmica transversal reduz a dissipação de calor, aumentando o fator de mérito termoelétrico (ZT). A possibilidade de engenharia de bandas e controle da espessura atômica do MoS₂ por técnicas de deposição, como o CVD, torna esse material promissor para aplicações em geradores termoelétricos miniaturizados, permitindo maior eficiência energética em sistemas integrados e dispositivos flexíveis.

1.2 Objetivos

Esta tese tem como objetivo a síntese de cristais bidimensionais de MoS₂ utilizando a técnica de deposição por vapor químico (CVD) em diferentes substratos, como vidro de quartzo e silício oxidado (SiO₂/Si), buscando obter estruturas com propriedades elétricas e ópticas ajustadas para aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. A caracterização dos cristais incluirá uma análise detalhada de suas morfologias e propriedades estruturais, ópticas e elétricas, a fim de avaliar sua adequação para o desenvolvimento de tecnologias avançadas em dispositivos de geração termoelétrica.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Dicalcogenetos de metal de transição (TMDs)

Como o primeiro material bidimensional descoberto, o grafeno mostrou-se excelente em aspectos elétricos, ópticos, térmicos e mecânicos [20-24]. No entanto, o grafeno é um semicondutor sem gap de energia, o que limita seu desenvolvimento para a fabricação de dispositivos optoeletrônicos. Ao contrário do grafeno, dicalcogenetos de metais de transição, apresentam um gap de energia [25]. Essas características permitem que os TMDs sejam usados em uma ampla gama de aplicações optoeletrônicas.

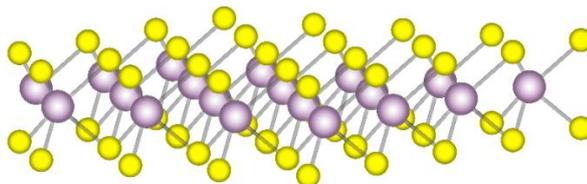
Os TMDs, como MoS₂, WS₂ e outros, são materiais com uma estrutura em camadas que, quando reduzidos a uma única camada ou poucas camadas, exibem propriedades eletrônicas e ópticas distintas. Por exemplo, em sua forma de monocamada, muitos TMDs apresentam um gap de energia direto, o que os torna altamente eficientes para a emissão e absorção de luz. Essa propriedade é essencial para aplicações em transistores de efeito de campo, diodos emissores de luz, células solares e sensores, ampliando significativamente as possibilidades para dispositivos baseados em materiais bidimensionais. Assim, enquanto o grafeno continua a ser um material de grande interesse, os TMDs oferecem novas oportunidades para o avanço de tecnologias em eletrônica e optoeletrônica.

2.1.1 As propriedades do dissulfeto de molibdênio (MoS₂)

Entre os TMDs, o MoS₂ tem se destacado como um material promissor. O *bulk* de MoS₂ é um semicondutor com um gap de energia indireto de 1,2 eV. Quando a espessura de um filme de MoS₂ atinge o nível de camada única, o *gap* de energia eventualmente aumentará em pelo menos 0,6 eV, devido ao efeito de confinamento bidimensional. A redução na espessura eventualmente faz com que o *gap* de energia do filme de monocamada de MoS₂ mude de um *gap* indireto para um direto. Essa mudança resulta em uma fotoluminescência de alto brilho [26–29].

O MoS₂ tem uma estrutura cristalina em camadas hexagonal. A estrutura da monocamada é composta por três faixas atômicas, em que as faixas superior e inferior são planos hexagonais compostos de átomos de enxofre, e a camada média de átomos de molibdênio que separa as duas faixas de átomos de enxofre. Observa-se na Figura 1 a representação da estrutura da monocamada de MoS₂ [29–32].

Figura 1 – Representação da monocamada de MoS₂, os átomos periféricos composto por enxofre e os átomos médios por molibdênio.



Fonte: Adaptado de [50].

2.1.2 Técnicas de síntese de MoS₂

As diferentes técnicas de síntese de MoS₂ mais utilizadas no mercado, incluem esfoliação micromecânica, intercalação de íons de lítio, ultrassonografia em fase líquida e o método de deposição química de vapor [33-36].

A técnica esfoliado micromecânico é simples e rápido, e o produto esfoliado é principalmente a monocamada de MoS₂ com alta mobilidade do transportador. Suas desvantagens são que o número de camadas esfoliadas não podem ser controladas e a produção industrial é difícil de se realizar [33].

A técnica de intercalação de íons de lítio pode preparar materiais de monocamada de MoS₂ de alta qualidade através do controle da inserção de íons de lítio e o processo de esfoliação por uma bateria de lítio eletroquímica, que tem as vantagens de tamanho e alta qualidade. Porém possui uma operação de processo complicada, alta exigência de equipamentos e baixa eficiência de esfoliação [34].

A técnica de ultrassonografia em fase líquida pode preparar uma nanofolha de monocamada de MoS₂. Como este método não é sensível à água e ao ar, é adequado para produção em massa, e as folhas obtidas podem ser facilmente reunidas em um filme. No entanto, é difícil controlar o grau de esfoliação, deixando uma baixa concentração da solução de nanofolhas após a clivagem. Sua desvantagem é que o poder ultrassônico tem grande influência na formação da nanofolha [35, 36].

A técnica de deposição química de vapor (CVD) consiste na formação de um filme fino sólido pela deposição atômica ou molecular, em uma superfície aquecida, sendo o sólido oriundo de uma reação química onde os precursores estão na fase gasosa. O processo de CVD é atomístico por natureza, onde as espécies depositadas são átomos ou moléculas ou a combinação desses [37].

2.1.2.1 Técnica de deposição química de vapor (CVD)

A técnica de CVD é muito utilizada para as mais variadas finalidades. Nas indústrias é empregada desde o revestimento de peças para substituição de articulações humanas que são revestidas por uma fina película tornando-se biocompatíveis, até o revestimento de peças para motores [15]. Na área da eletrônica, os avanços são tão significativos sobretudo na construção de baterias recarregáveis, transistores e células solares, onde é necessário que os de filmes finos sejam uniformes [16-19].

No processo de deposição do MoS_2 na superfície dos substratos, usa-se o vapor de enxofre para reagir quimicamente com vapor de óxido de molibdênio para formar MoS_2 . A monocamada de MoS_2 preparado por este método tem excelente desempenho óptico e elétrico, e pode ser aplicado a dispositivos como ressonadores e transistores baseados em materiais bidimensionais [38-40]. Com um processo de preparação simples, o método CVD pode controlar a estrutura, morfologia e tamanho do filme fino de MoS_2 controlando a temperatura de reação, tempo e vazão de gás.

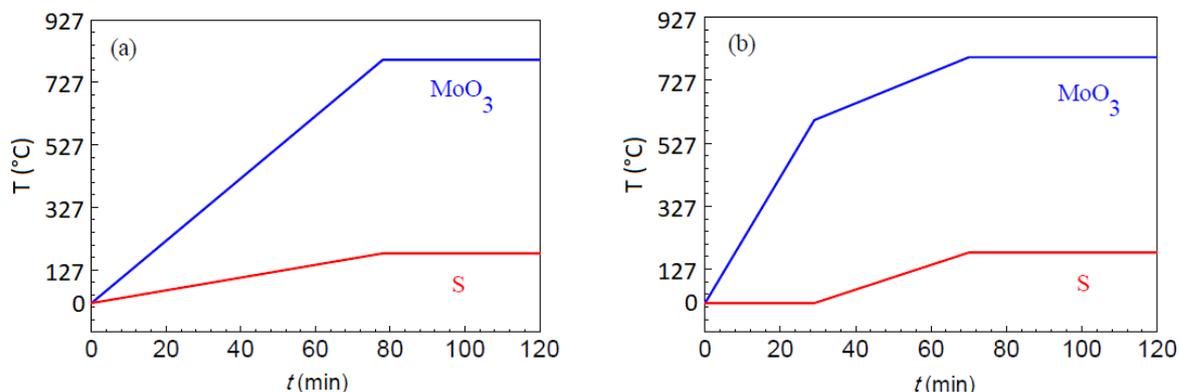
Os efeitos dos métodos de aquecimento (uma etapa e de duas etapas) e temperatura da fonte de MoO_3 na morfologia, tamanho e estrutura podem influenciar na formação do número de camadas de MoS_2 [49].

2.1.2.1.1 A morfologia de cristais de MoS_2 pela técnica de CVD

Durante o aquecimento no forno, Jian J. et al. (2019) reportaram que há uma diferença no desempenho da formação do filme fino de MoS_2 ao se empregar aquecimento em uma ou duas etapas. A Figura 2 apresenta a curva do aumento de temperatura do aquecimento em etapas, sendo que as curvas de aquecimento para os materiais de MoO_3 e do S foram aquecidas simultaneamente e com taxas constantes. Em (a), o aquecimento ocorre em uma etapa atingindo as temperaturas definidas ao mesmo

tempo em 80 minutos após o início de aquecimento. Em (b), o aquecimento ocorre em duas etapas o qual houve uma mudança na taxa de aquecimento até os primeiros 30 minutos e após 40 minutos a curva estabiliza-se na temperatura definida para cada composto [49].

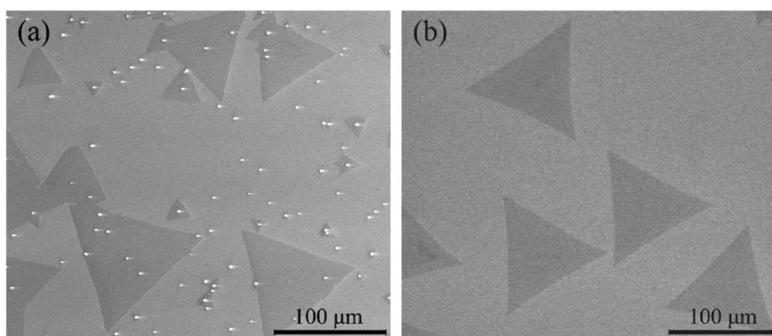
Figura 2 - Métodos de aquecimento para preparar MoS₂: (a) aquecimento em uma etapa e (b) aquecimento em duas etapas.



Fonte: Adaptado de [49].

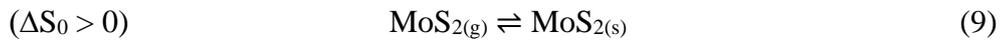
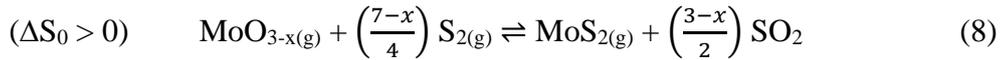
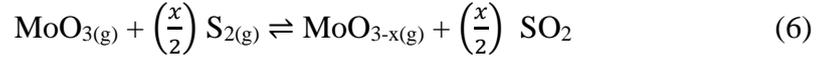
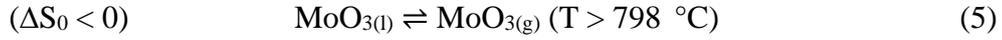
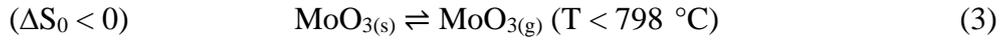
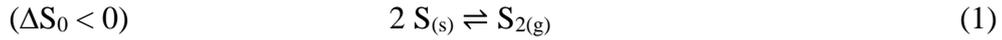
Ao usar a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observar a morfologia da superfície da amostra de aquecimento de uma etapa, verificou-se que um grande número de partículas brancas ou cristais quadriláteros (i.e. o produto intermediário - MoO₂) apareceram na superfície da amostra, conforme mostrado na Figura 3a. [49].

Figura 3 - Micrografias obtidas pelo MEV pelos métodos de aquecimento em: (a) uma etapa e (b) duas etapas.



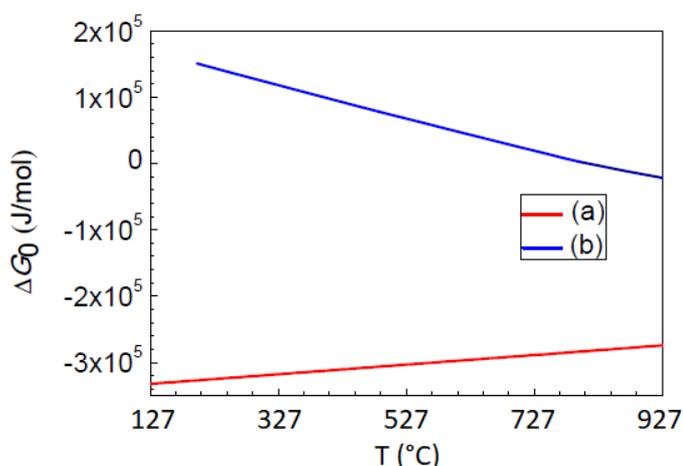
Fonte: Adaptado de [49].

Os resultados experimentais podem ser explicados em termos de reações químicas e transição de fase do sistema Mo-S-O. Na região da temperatura em que ocorrem as reações químicas, as seguintes reações e transições de fase são apresentadas nas Equações de 1 a 9.



O efeito da temperatura em uma reação química pode ser julgado de acordo com a dependência de sua variação de energia livre de Gibbs padrão (ΔG_0) na temperatura (T). Se a curva de dependência de ΔG_0 em T para uma reação química tem uma inclinação positiva, como mostrado na Figura 4 curva a. Assim, a força motriz da reação diminui com o aumento da temperatura. Por outro lado, a força motriz da reação aumenta com o aumento da temperatura quando a inclinação da curva é negativa, como mostra a Figura 4 curva b. A inclinação da curva de dependência de ΔG_0 em T para uma reação química depende da mudança de entropia da reação (ΔS_0). Quando ΔS_0 é positivo, a inclinação é negativa. Em contraste, a inclinação é positiva se ΔS_0 for negativa. Pode-se determinar que as inclinações da curva de dependência de ΔG_0 em T para as reações das Equações (1), (3) e (5) são negativas, o que indica que a força motriz de a reação aumenta com o aumento da temperatura, enquanto as curvas de dependência de ΔG_0 em T para o reações das Equações (2) e (7) – (9) são positivas, o que indica que a força motriz para a reação diminui com o aumento da temperatura. Portanto, o aumento da temperatura é favorável para as reações de Equações (1), (3) e (5), mas adversas para as reações das Equações (2) e (7)–(9). [49].

Figura 4 – Gráfico da ΔG_0 pela temperatura para a reação química. (a) Inclinação positiva ($\Delta S_0 < 0$); (b) inclinação negativa ($\Delta S_0 > 0$).



Fonte: Adaptado de [49].

A formação de MoO_2 depende da reação na Equação (7). A força motriz da reação para a Equação (7) diminui com o aumento da temperatura. Portanto, a reação da Equação (7) é fácil de ocorrer em baixas temperaturas. Além disso, no aquecimento de uma etapa, as fontes de S e MoO_3 são aquecidas no mesmo tempo. A reação de $\text{S}_{2(g)}$ e O_2 pode diminuir a concentração de O_2 no forno, o que pode promover a reação da Equação (7) e produzir $\text{MoO}_{2(s)}$. Portanto, se o aquecimento de $\text{S}_{(s)}$ e $\text{MoO}_{3(s)}$ começa ao mesmo tempo, há muitos cristais de MoO_2 brancos ou quadriláteros [49].

Para reduzir a formação de produtos intermediários, é necessário reduzir a probabilidade de $\text{MoO}_{3(g)}$ entrar em contato com $\text{S}_{2(g)}$ em baixas temperaturas. Para atingir este objetivo, o método de aquecimento em duas etapas, é o mais adequado. Primeiro, a zona MoO_3 é rapidamente aquecida a 564 °C a uma taxa de 20 °C/min, e então ao atingir esta temperatura, aquecido lentamente a 825 °C a uma taxa de 5 °C/min. O aquecimento da zona S começou no momento em que a temperatura da zona MoO_3 foi aquecida a 564 °C, o que pode evitar a formação de MoO_2 , uma vez que não há chance de $\text{MoO}_{3(g)}$ e $\text{S}_{2(g)}$ entrarem em contato a uma temperatura inferior a 564 °C. Durante o aquecimento, o S ainda não está sublimado enquanto a temperatura do MoO_3 for inferior a 564 °C, o que evita o contato de $\text{MoO}_{3(g)}$ e $\text{S}_{2(g)}$ em baixas temperaturas e reduz a possibilidade de gerar o produto intermediário MoO_2 [49].

2.1.2.1.2 Efeito da temperatura no número de camadas de MoS₂

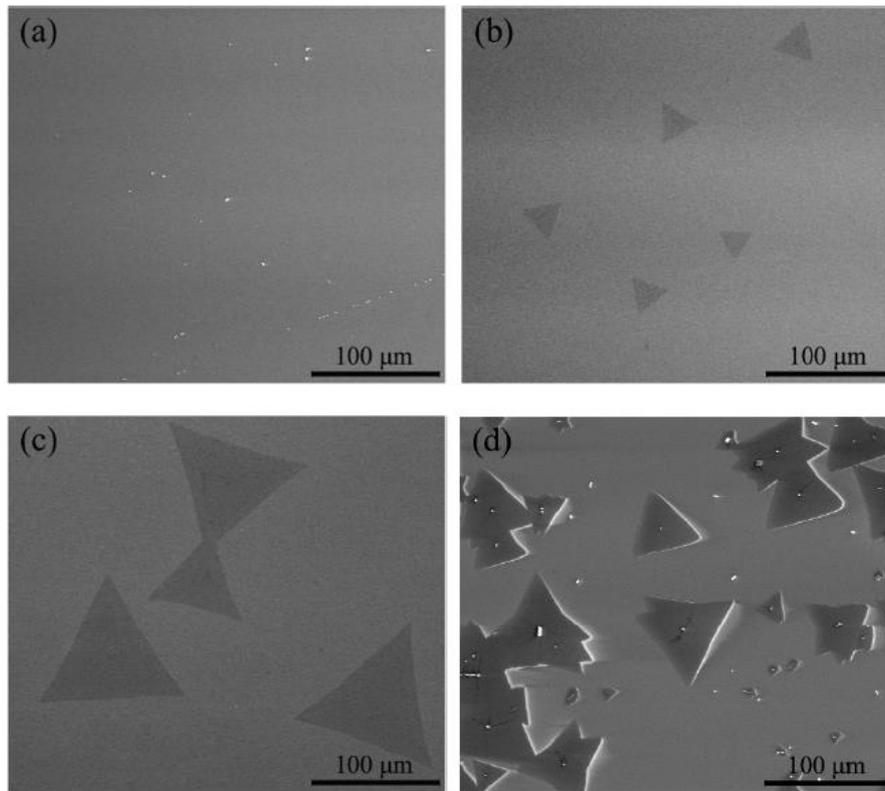
A temperatura influencia diretamente na taxa de sublimação de MoO₃ e S, alterando assim o crescimento de cristais de MoS₂. Para eliminar a influência da temperatura na taxa de volatilização e trazer uma mudança na concentração de S no forno tubular, a temperatura da zona de S é fixada em 180 °C. O efeito da temperatura do MoO₃ (775 °C, 800 °C, 825 °C, 850 °C) no crescimento de cristais de MoS₂ foi estudado com uma na dosagem de fonte de molibdênio de 20 mg, um tempo de retenção de 30 min, um fluxo de gás constante e uma distância entre o transportador e a fonte de molibdênio de 5 cm [49].

A Figura 5 mostra o efeito da temperatura do MoO₃ na morfologia obtido por MEV. Pode-se observar que, como mostra a Figura 5a, existe pouco material quando a temperatura de MoO₃ é 775 °C. A razão para isso é que em baixas temperaturas não há MoO₃ suficiente sublimado, isto é, a quantidade de MoO₃ participando do vapor químico da reação de deposição é insuficiente. Quando a temperatura do MoO₃ é 800 °C, como mostrado na Figura 5b, a temperatura na zona de alta temperatura apenas excede o ponto de fusão do MoO₃ (795 °C), que tornam possível que mais MoO₃ seja evaporado e reduzido pelo S_{2(g)} para formar MoS₂ [49].

O tamanho do MoS₂ depende da pressão de evaporação do MoO₃. A pressão de evaporação do MoO₃ aumenta com o aumento da temperatura, observado na Figura 6. Quando a temperatura do MoO₃ é de 800 °C, o comprimento do lado do triângulo MoS₂ é de aproximadamente 30 μm. Obviamente, o tamanho do cristal triangular de MoS₂ no substrato não é suficientemente grande.

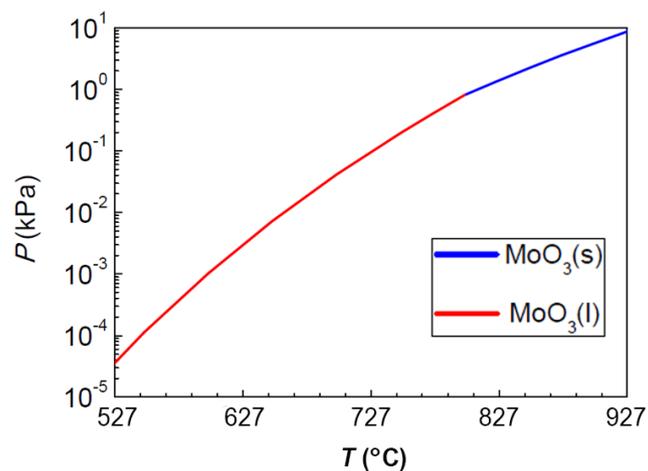
Quando a temperatura de MoO₃ é 825 °C, como mostrado na Figura 5c, uma quantidade de cristais de MoS₂ aparecem com um comprimento lateral de aproximadamente 100 μm. Isso resulta de fato da temperatura mais alta elevar a taxa de evaporação de MoO₃ e a quantidade de MoO₃ evaporada, proporcionando MoO_{3(g)} para reagir com S_{2(g)}; assim, mais MoS₂ é formado e depositado no substrato para o crescimento do cristal. Da Figura 5 b, c, pode-se ver que os monocristais crescidos são triângulos regulares. A superfície e as cores dos monocristais são uniformes e as comparações com os substratos são aparentes. Pode ser julgado preliminarmente que os cristais triangulares são de camada única [49].

Figura 5 - Micrografias obtida pelo MEV de MoS₂ preparadas a partir de diferentes temperaturas: (a) 775 °C, (b) 800 °C, (c) 825 °C e (d) 850 °C.



Fonte: Adaptado de [49].

Figura 6 - Dependência da pressão de evaporação com a temperatura T para MoO₃.



Fonte: Adaptado de [49].

Quando a temperatura do MoO₃ atinge 850 °C, conforme mostrado na Figura 5d, o tamanho do MoS₂ não se torna maior, mas diminui. No entanto, o número de cristais MoS₂ aumenta nesta condição: cristais triangulares regulares de MoS₂ são empilhados

para formar MoS₂. Como o ΔS_0 para a Equação (5) é positiva e ΔG_0 diminui com o aumento da temperatura, a força motriz da reação para a Equação (5) aumenta com o aumento da temperatura. Portanto, quando a temperatura do MoO₃ sobe para 850 °C, a pressão de evaporação do MoO₃ é muito maior, o que pode aumentar a concentração de MoS_{2(g)} no forno [49].

O tamanho crítico do *cluster* atômico de MoS₂ para a nucleação diminui com o aumento da concentração de MoS_{2(g)}. A diminuição do tamanho crítico do aglomerado atômico para o MoS₂ formar nucleação pode levar à formação contínua do núcleo cristalino de MoS₂, suprimindo assim o seu crescimento. Portanto, quando a temperatura do MoO₃ é 850 °C, são formados cristais de multicamada de MoS₂ [49].

Além disso, nesta temperatura mais alta, a taxa de evaporação de MoO₃ é muito maior, e MoO_{3(g)} não pode ser completamente reduzido por S_{2(g)} no tempo. A decomposição do excesso de MoO_{3(g)} pode formar MoO_{2(s)}. Portanto, quando a temperatura do MoO₃ é 850 °C, os depósitos no substrato são uma mistura de MoS₂ e dissulfeto [49].

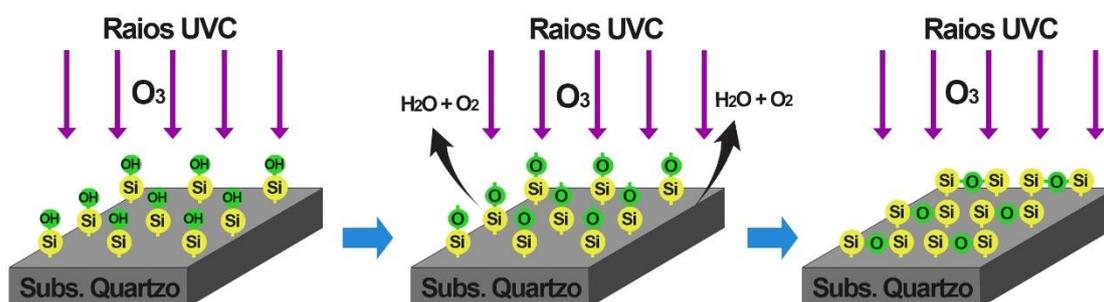
2.2 Tratamento da superfície dos substratos de quartzo por raios UV e Ozônio

O tratamento por raios UV e Ozônio (UV/O₃) tem sido usado para remover contaminantes da superfície de forma eficaz em vários materiais [24]. Comparando-se com outros métodos, como solução fluorídrica (HF) e jatos de ar de alta velocidade, o tratamento UV/O₃ pode gerar gases tóxicos dependendo da concentração de ozônio. No entanto, esse método não produz resíduos líquidos durante o processo de limpeza e pode resultar em superfícies quase atômicaamente limpas. Além da limpeza da superfície, o UV/O₃ também pode ser empregado na modificação da superfície e maior adesão do material a ser depositado [25-27].

2.2.1 Substrato de vidro de quartzo

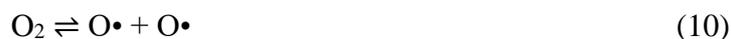
A superfície do vidro de quartzo é composta principalmente por grupos silanol (-SiOH), que podem oxidar na presença de uma atmosfera rica de ozônio e formar grupos siloxanos (-Si-O-Si-). Observa-se a reação de oxidação na Figura 7. Esses grupos siloxanos são naturalmente hidrofóbicos e contribuem para a baixa energia superficial do quartzo e, portanto, sua hidrofobicidade [28-31].

Figura 7 – Oxidação da superfície do substrato através do tratamento UV/O₃.



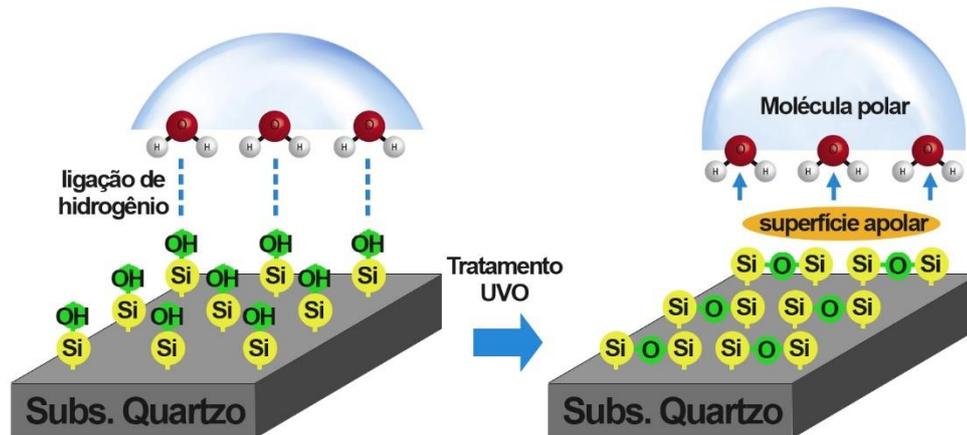
Fonte: Autor.

A exposição do vidro de quartzo a Raios UV pode causar a quebra de algumas ligações químicas na superfície, resultando na formação de grupos radicais livres. Esses radicais livres podem então se combinar e formar grupos siloxanos adicionais na superfície, aumentando sua densidade [28-31]. A formação destes grupos siloxanos são apresentados nas Equações de 10 a 14.



Com a formação dos grupos siloxanos, cria-se uma camada apolar, alterando a polaridade da superfície, conforme Figura 8. É possível notar a eficiência do tratamento com a observação da variação dos ângulos de contato que ocorre quando há o contato de gotas de água na superfície do substrato.

Figura 8 – Formação de grupos siloxanos e alteração da polaridade da superfície.



Fonte: Autor.

O tratamento por radiação UV/ozônio é frequentemente utilizado para melhorar as propriedades superficiais do vidro de quartzo. Durante esse processo, o ozônio atua como um forte oxidante, acelerando a oxidação dos grupos silanol e a formação de grupos siloxanos na superfície. Isso contribui ainda mais para o aumento da hidrofobicidade, e pode interferir diretamente na qualidade da superfície da amostra [28-31].

2.2.2 Substrato de silício oxidado (SiO₂/Si)

O substrato de silício oxidado (SiO₂/Si) passou por um processo de oxidação térmica que formou na superfície uma camada de grupos siloxanos com espessura de 300 nm.

Os grupos siloxanos possuem uma afinidade por grupos funcionais presentes na superfície do substrato, como grupos hidroxila. A reação química resulta na formação de ligações covalentes Si-O-substrato, criando uma camada funcionalizada. A formação dessa camada proporciona pontos de ancoragem eficientes para o crescimento subsequente do MoS₂. Essa modificação química na superfície cria sítios ativos que favorecem a nucleação e o crescimento controlado do MoS₂ [28-31].

Os grupos siloxanos exibem estabilidade térmica, o que é crucial durante os processos de crescimento do MoS₂, frequentemente realizados em temperaturas superiores a 800 °C por métodos como a deposição química de vapor (CVD). A ligação covalente e as pontes químicas formadas pelos grupos siloxanos contribuem para a prevenção da delaminação ou separação do MoS₂ do substrato, pois aumentam a interação

química entre o filme e a superfície, reduzindo tensões interfaciais que poderiam causar descolamento. Essa ancoragem molecular melhora a coesão ao proporcionar uma ligação mais estável entre as camadas depositadas, além de favorecer a adesão mecânica, evitando falhas na interface e promovendo um crescimento mais uniforme do material. A funcionalização da superfície com grupos siloxanos pode resultar em uma distribuição mais uniforme do MoS₂ sobre o substrato, promovendo uma nucleação e um crescimento controlado das camadas. Os grupos siloxanos alteram a energia superficial do substrato, facilitando a adesão do MoS₂ de maneira dispersa e evitando a aglomeração de partículas. Como consequência, a deposição se torna mais homogênea, o que favorece a formação de uma camada contínua [28-31].

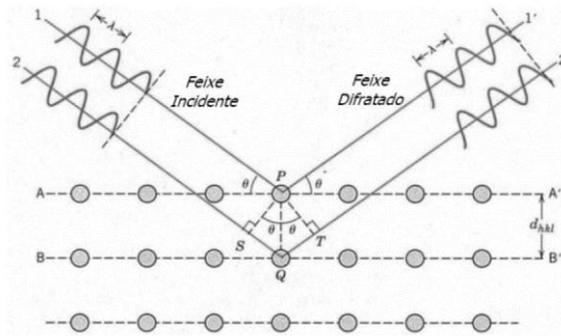
A qualidade do MoS₂ é dependente do estado de ligação entre as moléculas formadoras de filme e o substrato [32]. Portanto, aqui apresentamos uma investigação do processo de formação do MoS₂ por CVD e o seu desempenho para otimizar o processo de preparação e obtenção de filmes finos de alta qualidade com assistência do tratamento por UV/O₃.

2.3 Fundamentos de Caracterização

2.3.1 Difractometria de Raios X (DRX)

A análise por Difractometria de Raios X (DRX) tem como objetivo avaliar as estruturas atômicas e moleculares em um cristal. O DRX se baseia no princípio da difração da luz. Este fenômeno se mostra presente quando uma rede (ou obstáculo) espalha a onda que incide sobre ele, se possuir distância comparável ao comprimento de onda incidida. A Figura 9 mostra o fenômeno da difração em uma rede atômica [59].

Figura 9 - Ilustração do fenômeno da difração em uma rede atômica cristalina.



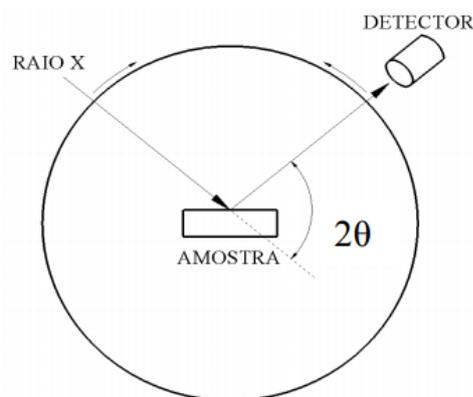
Fonte: Adaptado de [59].

Os feixes de raios incidentes são monocromáticos e incidem paralela e coerentemente nos planos A-A' e B-B'. A distância d é conhecida como distância interplanar, e hkl são os chamados índices de Miller. A Lei de Bragg (Equação 15) relaciona estas grandezas [59]:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen}\theta \quad (15)$$

Se a interação entre o feixe de Raios X e a rede atômica cristalina obedecer à lei de Bragg, os feixes incidentes serão refratados pelos átomos P e Q, mostrados na Figura 9 com o ângulo de incidência, sofrendo uma interferência construtiva e sendo captados pelo detector, que registra um pico no difratograma. O instrumento de difração está esquematizado na Figura 10 [59].

Figura 10 - Esboço do arranjo experimental de um instrumento de DRX.



Fonte: Adaptado de [59].

Os picos indicados no difratograma em cada posição 2θ diferente representam planos cristalinos de alguma fase determinada. Diversas listas de padrões de difração

podem ser encontradas para facilitar a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras [59].

A partir do difratograma também é possível determinar o tamanho das partículas de cristais na forma de pó. A equação de Scherrer é a fórmula que relaciona o tamanho de partículas (ou cristalitos) em um sólido ao alargamento de um pico num padrão de difração, e ela pode ser definida conforme a Equação 16:

$$L_c = \frac{C_f \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (16)$$

onde C_f é o coeficiente de forma, λ é o comprimento de onda dos Raios X, β é definido em radianos como o alargamento integral do perfil intrínseco da difração devido ao efeito do tamanho de cristalito, e θ é o ângulo do pico mais intenso [60].

O fator de forma tem um valor típico adimensional de cerca de 0,9, mas varia com a forma real do cristalito. A fórmula de Scherrer é geralmente mais eficaz para materiais com tamanho de cristalito entre 200 e 300 nm [61].

2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) é um tipo de microscópio eletrônico que produz imagens da superfície de uma amostra a partir da incidência de um feixe de elétrons sobre ela. Os elétrons interagem com os átomos da superfície, produzindo diferentes sinais que contêm informações sobre a topografia e composição da amostra.

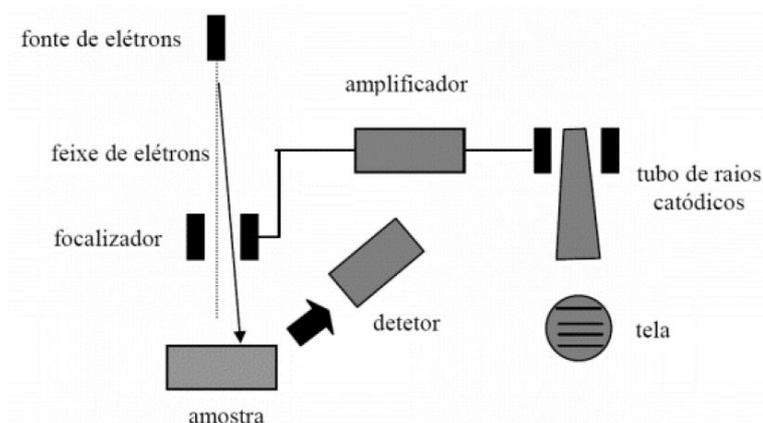
O mecanismo consiste na excitação de um filamento metálico aquecido em alto vácuo, gerando elétrons. Estes elétrons são acelerados, e incidem sobre um ponto da amostra. Após a incidência, o feixe de elétrons “varre” a superfície da amostra, analisando a interação entre a amostra e o feixe. Os sinais gerados podem ser de retroespalhamento de elétrons, elétrons secundários ou emissão de fótons [59].

Os elétrons retroespalhados são altamente energéticos, pois são gerados a partir da colisão dos elétrons do feixe com o núcleo do átomo e, assim, não perdem energia cinética suficientemente. O número de elétrons retroespalhados depende do número atômico Z – quanto maior o número atômico (e, conseqüentemente, o peso do átomo), maior a quantidade de elétrons retroespalhados detectados. Quando o feixe corre de uma

região de menor Z para uma de maior, ocorre um aumento de brilho na imagem gerada – e a diferença no contraste permite diferenciar as fases da amostra [59].

Os elétrons secundários geram imagens de topografia pois sofrem colisão inelástica, perdendo energia e mudando a sua direção. A geração de imagens através destes elétrons fornece a topografia superficial da amostra com grande profundidade de foco, impressão tridimensional e de fácil interpretação. Através da análise por elétrons secundários, é possível determinar, por exemplo, características de fraturas, inclusões ou porosidade, além de poder se observar superfícies rugosas, dentre outras diversas aplicações [62]. Um esquema do funcionamento do MEV está representado na Figura 11.

Figura 11 - Representação esquemática do MEV, apresentando seus principais itens constituintes.



Fonte: Adaptado de [59].

2.3.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Espectroscopia de Energia Dispersiva é uma técnica analítica utilizada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra. Suas capacidades de caracterização são devidas em grande parte ao princípio fundamental de que cada elemento tem uma estrutura atômica única permitindo um conjunto único de picos em seu espectro de emissão eletromagnética [62].

O EDS é uma análise semiquantitativa e semiquantitativa elementar da composição de uma amostra em uma determinada região apontada pelo operador. São gerados dados com relação aos elementos químicos presentes naquele ponto. A ferramenta de mapeamento utiliza este tipo de análise para gerar um “mapa” de composições em uma região limitada da amostra, indicando os diferentes elementos através de núcleos [62].

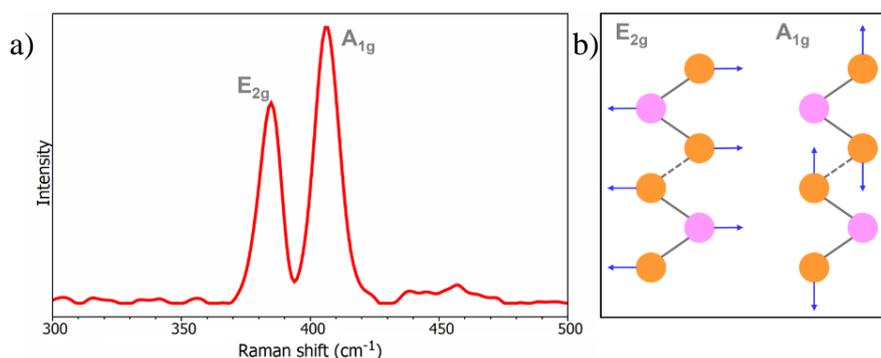
Diferentemente do DRX, o EDS é usado para a identificação química de elementos e sua concentração, enquanto que o DRX é usado para identificar arranjos espaciais de átomos em fases cristalinas. No EDS, um feixe de elétrons excita elétrons dos átomos do material, que quando decaem, produzem Raios X de comprimento de onda característico, e estes Raios X são então detectados para identificar o elemento a partir do qual foram produzidos. No DRX, os Raios X de comprimento de onda conhecido são usados para examinar a estrutura do material, usando a rede cristalina como um plano de difração [62].

2.3.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman baseia-se no espalhamento inelástico da luz. Quando um feixe de luz laser incide sobre o material, a maioria dos fótons é espalhada elasticamente, mas uma pequena fração é espalhada inelasticamente, alterando sua energia. Essa alteração é conhecida como deslocamento Raman e fornece informações sobre as vibrações das ligações químicas no material [63-65].

A partir do espalhamento inelástico, um espectro Raman é gerado, que mostra os picos correspondentes às frequências vibracionais específicas das ligações no MoS₂, conforme Figura 12.

Figura 12 – Em a) Espectro Raman da monocamada de MoS₂ e em b) as vibrações associadas a bandas de energia.



Fonte: Adaptado de [65].

Os picos característicos no espectro Raman do MoS₂ incluem o pico E_{2g}¹, observado em torno de 385 cm⁻¹, relacionado a vibrações do plano basal do MoS₂, onde os átomos de enxofre oscilam perpendicularmente ao plano de molibdênio. O pico A_{1g}, observado em torno de 405 cm⁻¹, e está relacionado a vibrações do átomo de enxofre

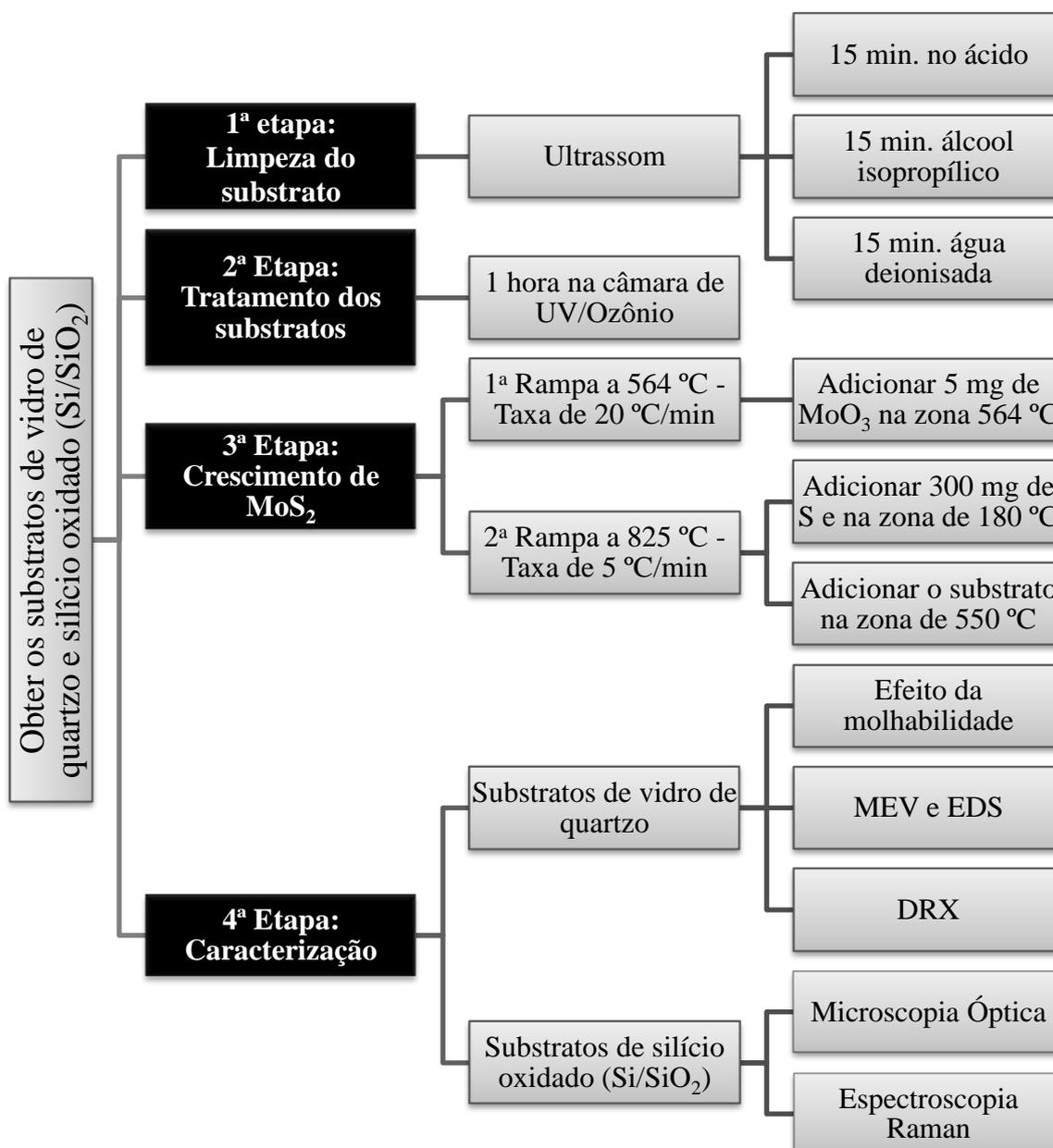
movendo-se para cima e para baixo em relação ao plano basal. Este modo é mais visível quando há uma camada de MoS₂ em um número menor de camadas [63-65].

Conforme o número de camadas aumenta, a frequência do modo E_{2g}¹ tende a diminuir, enquanto a frequência do modo A_{1g} aumenta. Essa variação nos modos vibracionais permite que a separação entre eles seja utilizada para estimar a espessura da amostra. Para uma monocamada de MoS₂, a diferença de frequência entre os dois modos é em torno de 18 a 20 cm⁻¹, enquanto para múltiplas camadas essa diferença pode ser superior a 24 cm⁻¹. Dessa forma, ao medir a separação dos picos no espectro Raman, é possível determinar o número de camadas de MoS₂ presentes na amostra [63-65].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são apresentados os procedimentos experimentais e técnicas de caracterização utilizados neste trabalho. Mostra-se no Figura 13 o fluxograma experimental que descreve a rota de desenvolvimento durante os ensaios.

Figura 13 - Fluxograma esquemático da rota de desenvolvimento do projeto.



Fonte: Autor.

3.1 Materiais

Escolheu-se como substratos: discos de vidro de quartzo da marca *CLOUDRAY*, com nível de pureza geral de 99,99% e compostos por SiO₂; discos de silício oxidado (SiO₂/Si) de alta pureza (11N) que passou por um processo de oxidação na presença de vapor em altas temperaturas, formando uma camada de dióxido de silício (SiO₂) de 300 nm.

Na etapa da limpeza do substrato, utilizou-se a acetona pura da marca *Labsynth* e o álcool isopropílico também da marca *Labsynth*, do modelo A1078.

O enxofre em pó puro utilizado pertence a marca *Êxodo Científica* e o óxido de molibdênio (VI) pertence a marca *Sigma Aldrich*.

3.2 Métodos

3.2.1 Ultrassom

Utilizou-se o aparelho de ultrassom digital para o processo de limpeza dos substratos. Primeiramente os discos foram imergidos em acetona e foram colocados na cuba de ultrassom. Através do processo de sonicação, os substratos ficaram por 15 minutos para remoção de impurezas como pó e poeira. Em sequência, passaram por um banho de etanol e finalmente em água deionizada. Após a higienização, os substratos foram para a próxima etapa, de tratamento de superfície por UV/O₃.

3.2.2 Câmara de UV/Ozônio (UV/O₃)

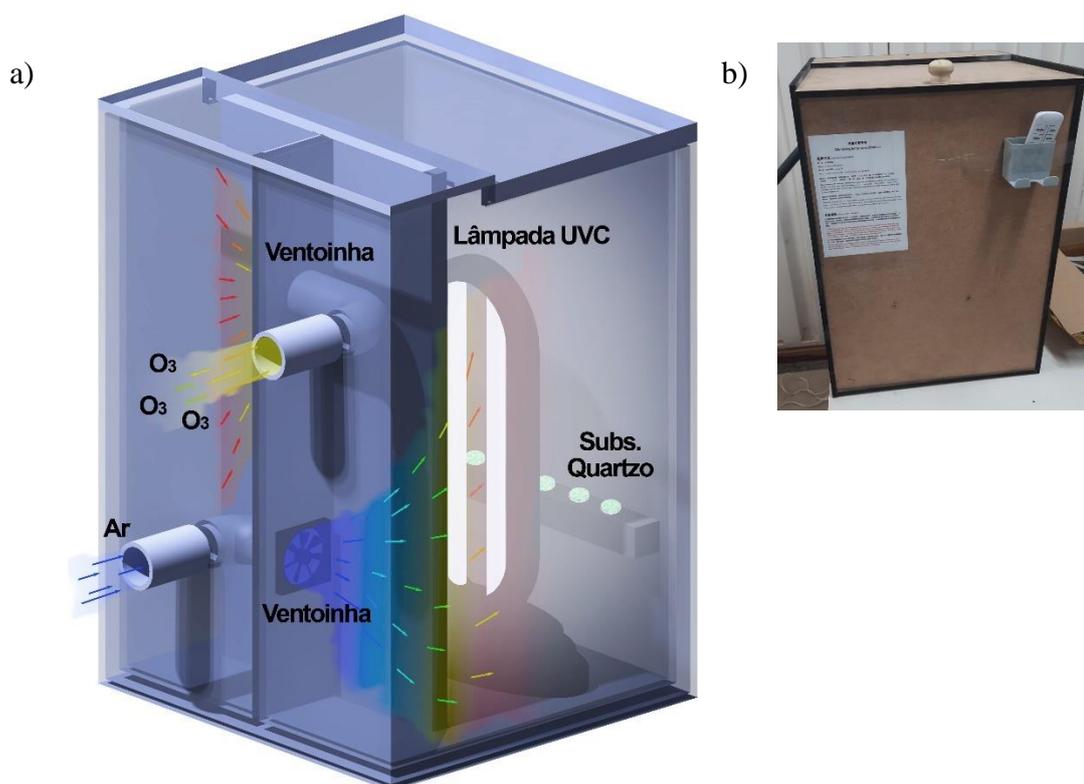
O tratamento UV/O₃ pode modificar a química da superfície, introduzindo grupos funcionais que aumentam a polaridade e a afinidade química com os reagentes, o que favorece a nucleação do MoS₂. Conforme discutido nos artigos de Assahi et al. (2024), a modificação da superfície do substrato desempenhou um papel fundamental na melhoria da qualidade dos cristais de MoS₂, favorecendo a formação de camadas mais uniformes, reduzindo defeitos estruturais e promovendo um crescimento mais controlado durante o processo de deposição. A introdução de grupos funcionais por meio de tratamentos adequados é fundamental para otimizar as condições de crescimento.

Então, fabricou-se uma câmara para o bloqueio dos Raios UV emitidos pela fonte de luz adaptado com *air cooler* para a circulação de ar garantindo a eliminação do ozônio formado durante a exposição dos Raios UV. O material da câmara é de fibra de média densidade (MDF) e encontra-se na sala C2129 do laboratório do IFQ da Universidade Federal de Itajubá, vide Figura 14 b.

Na Figura 14 a, observa-se as aberturas na câmara, que representam a entrada (inferior) e saída (superior) de ar, permitindo as trocas gasosas necessárias devido à formação de ozônio durante as reações químicas. Além disso, foram instalados dois *air coolers* para otimizar o fluxo de ar e o controle da temperatura.

O interior da câmara foi revestido com uma tinta adequada para suportar grandes variações de temperatura e para não ter interferência no tratamento UV/O₃.

Figura 14 – a) Esboço da câmara UV/O₃ para o tratamento dos substratos de quartzo e em b) Fotografia da câmara UV/O₃.



Fonte: Autor.

O efeito do tempo de exposição aos raios UV no desempenho da superfície dos vidros de quartzo foi investigado por meio da análise da molhabilidade e da topografia da superfície. Após o tratamento, as amostras foram preparadas para a deposição de MoS₂,

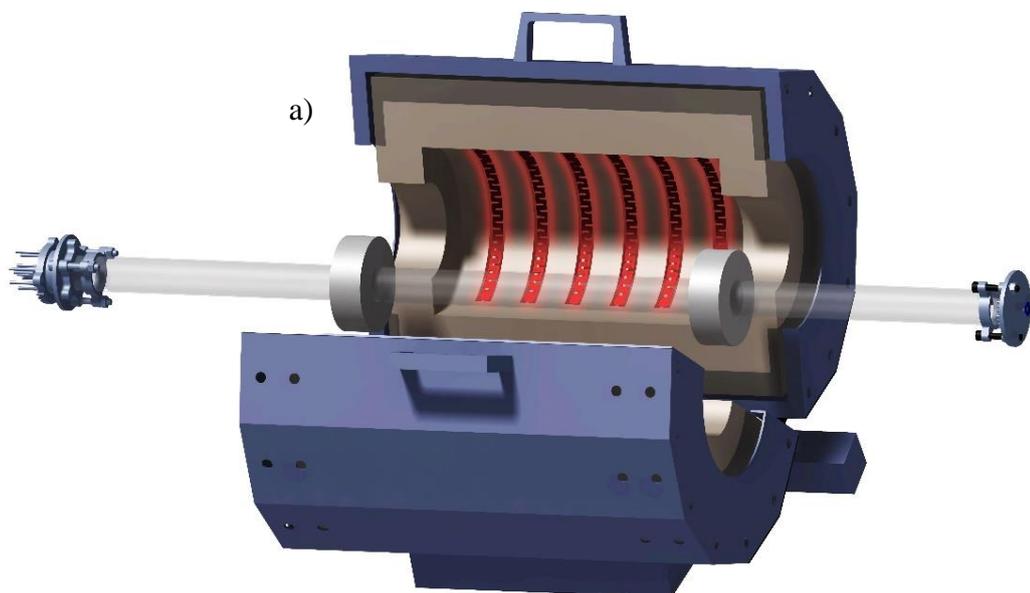
que ocorreu no forno de CVD. Para isso, construiu-se um forno tubular de deposição por vapor químico, utilizado como o dispositivo de crescimento para o MoS₂.

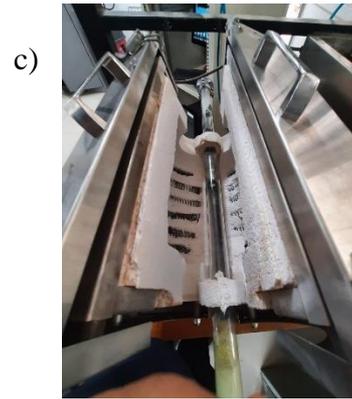
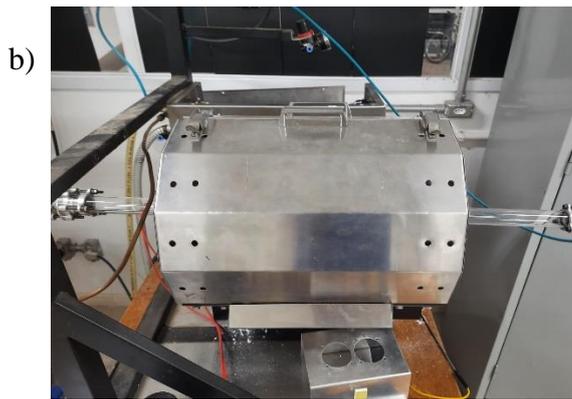
3.2.3 Forno

Um forno tubular de deposição de vapor químico foi adotado como o dispositivo de crescimento para MoS₂ e encontra-se na sala C2129 do laboratório do IFQ da Universidade Federal de Itajubá, vide Figura 15 b e c.

O forno é composto por um tubo de vidro de quartzo em seu interior sustentada por uma forma poligonal de aço inox, vide Figura 15 a. O aquecimento é feito por resistências metálicas montadas nas paredes internas do forno, sendo suportadas por fôrmas refratárias. O tubo de quartzo é fixado no forno por uma fita térmica de fibra de vidro envolvida nas extremidades para a vedação da junção. Em cada extremidade do tubo, foram produzidos anéis de aço inox com aberturas para entrada e saída de gás e 3 perfurações para acomodar os termopares.

Figura 15 – a) Esboço do forno tubular utilizado para preparação do crescimento do MoS₂, b) Fotografia do forno (vista externa) e em c) Fotografia do forno (vista interna).

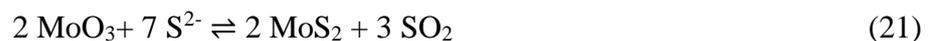




Fonte: Autor.

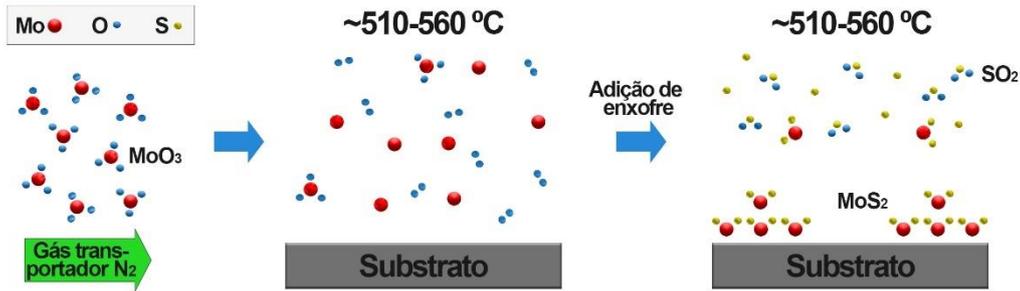
No forno, o MoO_3 e enxofre são os precursores. Eles foram colocados a uma distância específica do substrato. Dividiu-se o aquecimento em 2 etapas. Na primeira etapa, colocou-se o precursor de MoO_3 e aqueceu-se sob uma taxa de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de $564\text{ }^\circ\text{C}$ (1ª rampa) para evitar a formação do MoO_2 . Assim que a temperatura foi atingida, diminuiu-se a taxa de aquecimento para $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e foram introduzidos o precursor de enxofre e o substrato de vidro de quartzo.

À medida que a temperatura do forno atinge a rampa de $825\text{ }^\circ\text{C}$ (2ª rampa), primeiro, o gás de MoO_3 é parcialmente transferido pelo gás de arraste nitrogênio de alta pureza e algumas moléculas de MoO_3 se tornam instáveis, dissociando-se (Equação 18). Em seguida, o enxofre é colocado na zona de $180\text{ }^\circ\text{C}$ e os substratos na zona de $550\text{ }^\circ\text{C}$. A medida em que ocorre a sublimação e oxidação do enxofre (Equação 19), o gás também é arrastado pelo nitrogênio e aparecem, posteriormente, próximos ao substrato ocorrendo a reação de formação de MoS_2 [33]. As reações de crescimento do MoS_2 são apresentadas pelas Equações de 18 a 21.



Observa-se na Figura 16 o esquema do mecanismo de crescimento do MoS_2 .

Figura 16 – Ilustração do mecanismo de crescimento do MoS₂ no substrato.

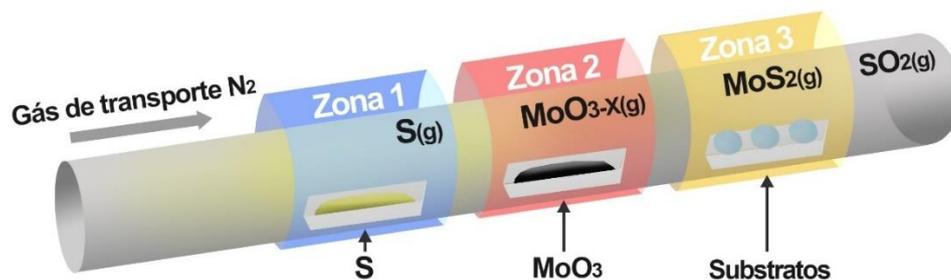


Fonte: Autor.

No experimento, o pó de enxofre foi colocado na zona baixa de temperatura no lado esquerdo do forno, o pó de MoO₃ foi colocado na zona de alta temperatura no meio do forno, e o substrato no lado direito do forno, representado pela Figura 17. Essa disposição dos materiais no forno tem como objetivo otimizar a reação de deposição do MoS₂ no substrato durante o processo de CVD. O enxofre (S) foi colocado na zona de baixa temperatura para garantir sua sublimação gradual, fornecendo vapor de S de maneira controlada. O MoO₃ foi posicionado na zona de alta temperatura para promover sua vaporização eficiente, permitindo que seus vapores sejam transportados pelo fluxo de gás transportador. O substrato, localizado no lado direito do forno, recebe os vapores reagentes (S e MoO₃), onde ocorre a reação química e a nucleação do MoS₂, favorecendo o crescimento do filme sobre sua superfície. Essa configuração garante um gradiente térmico adequado para a formação do MoS₂, evitando deposições não controladas e melhorando a qualidade dos cristais obtidos.

A fonte de enxofre, na zona 1 na faixa de temperatura de 180 °C, estava em torno de 22 cm de distância da fonte de molibdênio na zona 2 na faixa de temperatura de 825 °C, e a fonte de molibdênio estava próximo dos 13 cm de distância do substrato, o qual estava na zona 3 na faixa de temperatura de 550 °C.

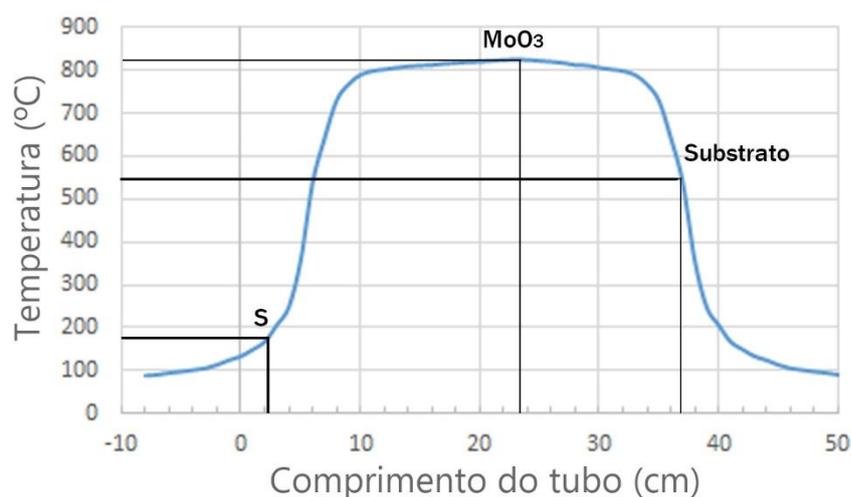
Figura 17 - Esboço da formação de MoS₂ por deposição de vapor químico (CVD).



Fonte: Autor.

Essas distâncias foram calculadas realizando o mapeamento no forno, de acordo com a Figura 18. Com o auxílio do mapeamento possibilitou-se a definição das variações de temperatura em relação ao comprimento do tubo.

Figura 18 - Mapeamento de temperatura do forno e as distribuições das posições de cada elemento.



Fonte: Autor.

Logo após a aspiração do tubo com uma bomba mecânica, ele foi preenchido com gás nitrogênio de alta pureza a uma vazão de ar constante por 5 min. Os processos de evacuação-preenchimento foram repetidos três vezes para ventilar o ar e as impurezas do forno tubular. Depois disso, o gás nitrogênio de alta pureza foi introduzido no forno tubular, e quando a pressão atingiu 1,2 atm, a válvula de exaustão foi aberta e ajustada para tornar a pressão no forno maior que 1 atm. Em seguida, o forno foi aquecido a uma temperatura definida e mantido por um certo tempo. No processo de aquecimento, o gás nitrogênio foi continuamente introduzido no forno. Como um gás de proteção, o gás nitrogênio também foi o meio para transmitir o gás de enxofre da zona baixa para a zona alta de temperatura. Em alta temperatura, o gás de óxido de molibdênio foi reduzido pelo enxofre. O composto produzido reagiu com o gás de enxofre para gerar MoS_2 , que foi depositado no substrato para formar os cristais de MoS_2 . Como o volume de gás no forno tubular reduz com a diminuição da temperatura durante o resfriamento processo, o gás nitrogênio foi fornecido continuamente até que a temperatura fosse completamente reduzida à temperatura ambiente para evitar a entrada de ar externo no forno tubular.

4 CARACTERIZAÇÃO

4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Os substratos foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para observar a morfologia dos cristais por meio de imagens geradas por elétrons retroespalhados (BSE). As microanálises semi-quantitativas foram realizadas utilizando Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Ambas as caracterizações foram conduzidas em um microscópio da marca *Phenom*, modelo *XPro*.

4.2 Difratometria de Raios X (DRX)

Todas as amostras também passaram por uma análise de Difratometria de Raios X (DRX) em um equipamento da marca *PANalytical*, modelo *X'Pert Pro*. Os parâmetros da medição foram definidos para todas as amostras como varredura de 10° a 90°, passo de 0,02° e tempo de contagem por passo de 0,5 s. O tubo utilizado foi o de Cobre, e a tensão e a corrente de 30 kV e 30 mA, respectivamente. A identificação dos picos foi feita a partir da comparação dos difratogramas medidos com simulações obtidos a partir do software *Highscore*.

4.3 Espectrometria Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas utilizando um espectrômetro confocal Raman Alpha300R (*WITec*) com comprimento de onda de excitação de 532 nm e uma objetiva de 100x. Os espectros Raman foram adquiridos com tempo de integração de 10 segundos e 5 acumulações. A potência nominal de excitação do Raman foi sempre inferior a 1 mW.

4.4 Microscopia Óptica

Utilizou-se o microscópio metalúrgico trinocular IM7530 da série IM7500 da *Meiji Techno* para avaliar o formato dos cristais de MoS_2 . Equipado com objetivas *Infinity Corrected Plan Semi Apo* BD 5X, 10X, 20X e LWD 50X, com alta resolução que proporcionaram imagens nítidas. O iluminador de halogênio de 12V/50W proporcionou boa iluminação e contraste.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Substrato de vidro de quartzo

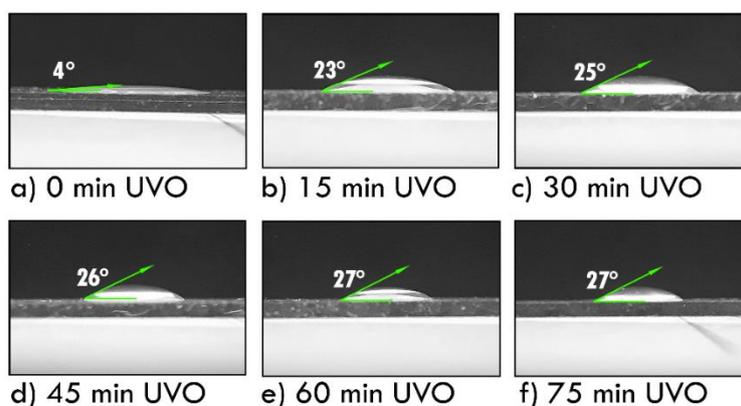
5.1.1 Ângulos de contato de dispersões de água

O tratamento da superfície dos substratos por UV/O₃ podem modificar a química da superfície, introduzindo grupos funcionais que aumentam a polaridade e, conseqüentemente, a molhabilidade. Além disso, pode alterar a rugosidade da superfície, remover contaminantes e aumentar a energia superficial, afetando a forma como a superfície interage com líquidos. Essas mudanças podem ser avaliadas por técnicas como medição do ângulo de contato e análise de superfície.

O efeito do tempo de exposição de raios UV/O₃ no desempenho da superfície dos substratos de vidro de quartzo foram investigados através da detecção de molhabilidade e topografia da superfície. Em seguida, a condição de deposição do filme foi investigada a fim de avaliar, por meio da análise da curvatura das gotas de água depositadas sobre o filme, a polaridade da superfície.

A fim de investigar a molhabilidade após os tratamentos por UV/O₃, os ângulos de contato de água nos substratos foram medidos. A Figura 19 mostra as gotas de água sobre o correspondente aos diferentes tempos de exposição.

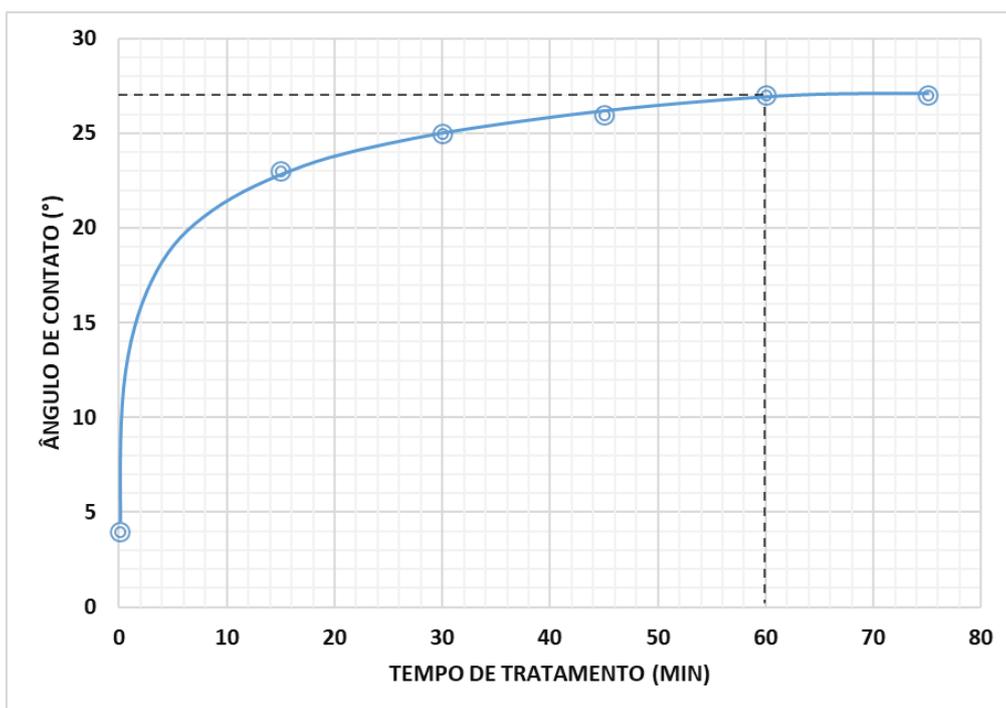
Figura 19 - Gotas de água pura tratadas por UV/O₃ em substratos por (a) 0 min, (b) 15 min, (c) 30 min, (d) 45 min, (e) 60 min e (f) 75 min.



Fonte: Autor.

Na Figura 20 as curvas dos ângulos de contato em função ao tempo de tratamento. Mediu-se o ângulo de contato a partir do momento em que a gota se permaneceu estática. O ângulo de contato aumentou de 5° para 29° quando o tempo de tratamento é de até 75 min. Observa-se então que a hidrofobicidade é aumentada através da modificação química da superfície. De acordo com a literatura, os grupos siloxanos induzidos pelo tratamento UV/O₃ são hidrofóbicos, o que aumenta a tensão superficial da dispersão das gotas de água pura.

Figura 20 – Os ângulos de contato das gotas em função do tempo de tratamento.



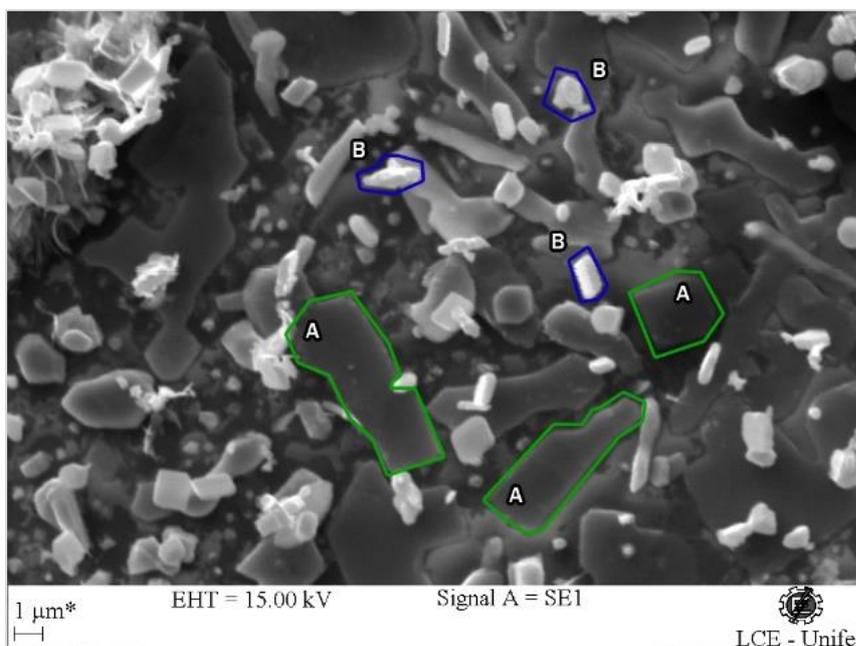
Fonte: Autor.

Adotou-se o tempo de exposição de 60 minutos para o tratamento dos substratos, pois a partir desse período não há variações relevantes no ângulo de contato da água, apresentando o ângulo em torno de 27° com a superfície dos substratos.

5.1.2 MEV e EDS

Após o tratamento dos substratos de vidro de quartzo, estes foram alocados no forno tubular para que houvesse a deposição de material na superfície para a formação de MoS₂. Após a síntese do composto, realizou-se a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e obteve a micrografia da Figura 21.

Figura 21 – Micrografia do MoS₂ obtidas pelo MEV.



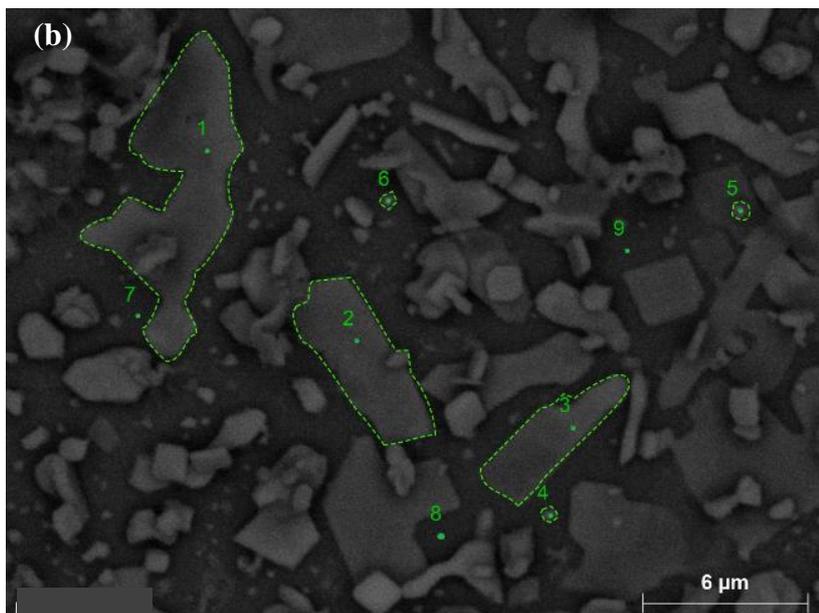
Fonte: Autor.

Observa-se que na Figura 21, formaram-se diferentes tipos de estruturas: em A, no formato de placas na parte próxima ao substrato com uma tonalidade mais escura e por cima em B, partículas com menor tamanho e tonalidade mais clara. Para obter o detalhamento de cada tipo de partícula identificado, realizou-se uma análise que permite identificar os elementos químicos presentes na amostra, a Espectroscopia de energia dispersiva de Raios X (EDS) integrada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Na Figura 22, observa-se em (b) a micrografia da amostra de MoS₂, que foi possível identificar algumas placas e pequenas partículas por cima do substrato. Então a seleção dos pontos escolhidos foi subdividida em 3 grupos: do 1 ao 3 em cima das placas, do 4 ao 6 em cima das pequenas partículas e do 7 ao 9 em cima do substrato. Observa-se em (a) os resultados da identificação dos elementos químicos em porcentagem atômica.

Figura 22 –Análise de EDS obtidas pelo MEV. Em (a) a tabela de percentual atômico de cada elemento identificado e em (b) a micrografia da amostra de MoS₂.

(a) Porc. Atômica(%)			
Spec.	O	S	Mo
1		11	89
2		25	75
3		11	89
Média		16	84
4	87		13
5	47		53
6	59		41
Média	64		36
7	78		22
8	71		29
9	74		26
Média	74		26



Fonte: Autor.

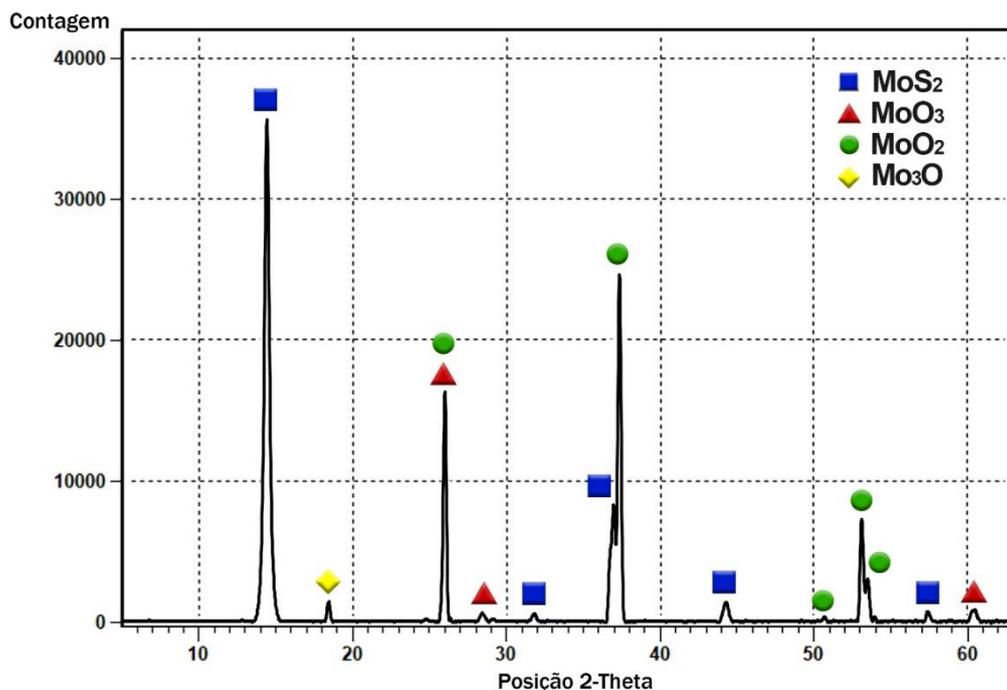
A partir dos resultados obtidos por EDS, observou-se a formação de diferentes compostos em cada grupo analisado. No grupo de 1 a 3, a composição atômica indica uma razão de aproximadamente 5 partes de molibdênio para 1 de enxofre (Mo₅S_x), evidenciando a presença de MoS₂, embora em uma proporção desbalanceada. No grupo de 4 a 6, a análise revelou uma composição atômica de aproximadamente 1 parte de molibdênio para 2 de oxigênio (Mo_xO_{2x}), indicando a formação de óxidos de molibdênio. Já no grupo de 7 a 9, a relação atômica encontrada foi de 1 parte de molibdênio para 3 de oxigênio (Mo_xO_{3x}), confirmando a presença predominante de MoO₃.

Apesar da formação de MoS₂, observou-se que os cristais não apresentam a morfologia triangular típica, exibindo um formato irregular. Além disso, a presença significativa de óxidos indica que o processo de sulfetação pode não ter sido completamente eficiente, possivelmente devido a um fornecimento insuficiente de enxofre ou a uma temperatura inadequada durante a deposição.

5.1.3 Difractometria de Raios X (DRX)

Então realizou-se a análise de Difractometria de Raio X (DRX), para identificação do material depositado. A partir dos conjuntos de picos formados pela difração dos feixes, obtém-se o difratograma observado na Figura 23.

Figura 23 – Difractograma de Raio X da amostra.



Fonte: Autor.

Com os resultados do DRX, foi possível determinar a presença de 4 tipos de materiais. Temos o MoS₂, além de identificar os óxidos: MoO₃, MoO₂ e Mo₃O.

A formação do MoO₂ ocorre em temperaturas abaixo de 564 °C. Apesar de introduzir os substratos após esta temperatura para evitar a formação deste óxido, observou-se a presença deste composto na amostra, porém em pequena quantidade. Sabe-se que a decomposição do excesso de MoO_{3(g)} pode formar MoO_{2(s)}. Portanto a presença do MoO₂ pode ter ocorrido devido à alta concentração de MoO_{3(g)} na região do substrato.

Observa-se também a presença do MoO₃, o qual a sua formação pode ter ocorrido devido a concentração dos gases precursores não estarem balanceados estequiometricamente durante a reação química na região do substrato. Se a taxa de evaporação de MoO₃ é muito maior que o S₂, e MoO_{3(g)} pode não ser completamente reduzido por S_{2(g)} a tempo, favorecendo a formação do MoO₃ no substrato.

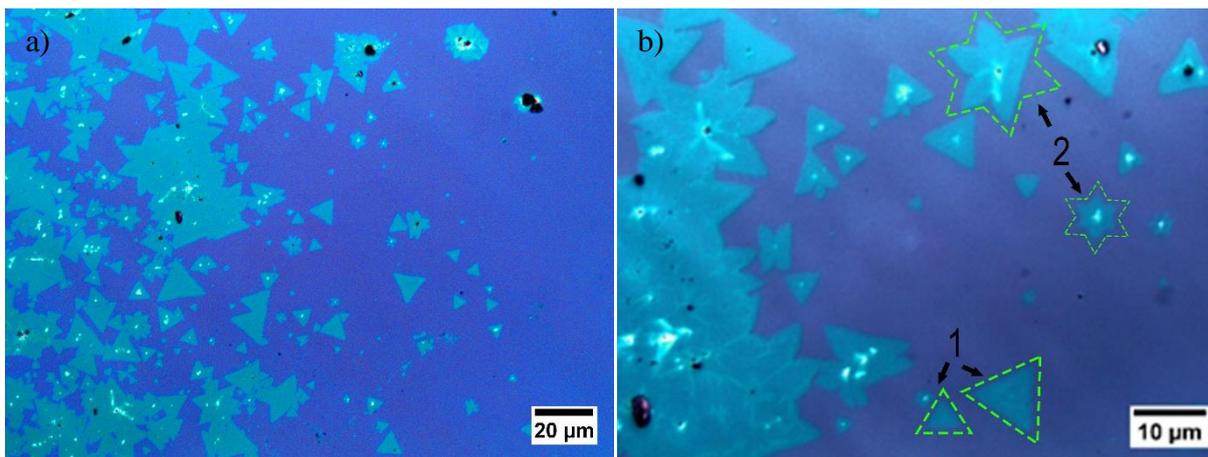
5.2 Substratos de silício oxidado (SiO₂/Si)

Em uma segunda etapa, utilizou-se substratos de silício oxidado (SiO₂/Si) para o crescimento de MoS₂, pelo processo de CVD. Escolheu-se esse substrato devido aos grupos siloxanos ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) na superfície do SiO₂ contribuindo para a inércia química do substrato, permitindo o crescimento de MoS₂ sem reações indesejadas. Essa inércia é benéfica para garantir um crescimento limpo e controlado do MoS₂, com alta estabilidade térmica durante o processo de CVD.

5.2.1 Microscopia Óptica

Realizou-se a análise de microscopia óptica nas amostras de substrato de silício oxidado, observado na Figura 24.

Figura 24 – Micrografia das amostras de substrato de silício oxidado.



Fonte: Autor.

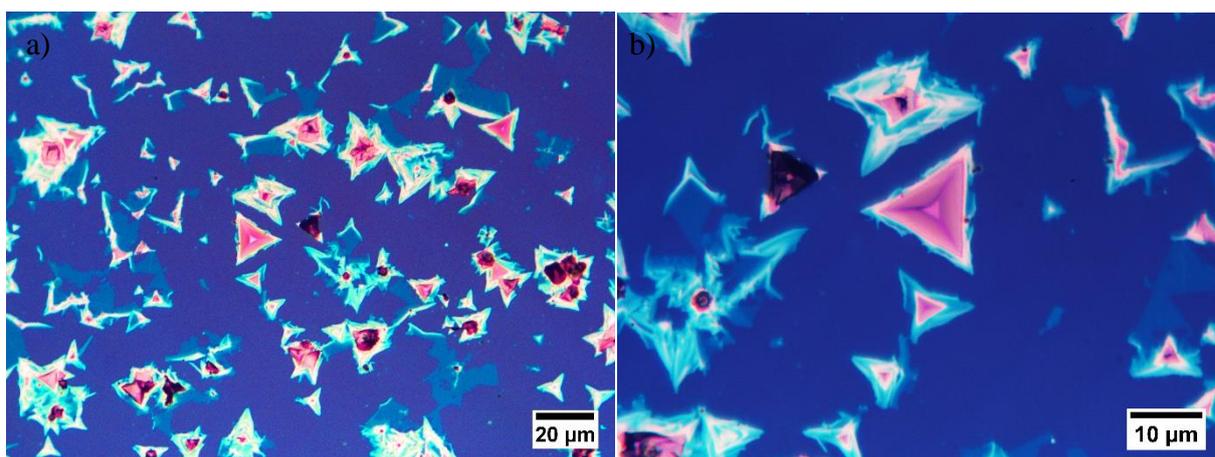
Na Figura 24, em a) observa-se cristais de MoS₂ de diversos formatos, o que indicam diferentes aspectos da cristalização e condições de crescimento, além de influenciarem as propriedades físicas e eletrônicas do material. No entanto, o formato predominante dos cristais é triangular como esperado para o MoS₂, observado na Figura 24 b) identificado pelo número 1, uma vez que reflete sua simetria trigonal característica. Esse padrão indica que o crescimento ocorreu de forma controlada, e aparentemente não houve o aparecimento de pontos atribuídos a óxidos, o que pode estar relacionado à realização da taxa de aquecimento em duas etapas, conforme descrito na literatura. A presença de cristais com formato trigonal, também sugere a formação de monocamadas

de MoS₂, reforçando que a temperatura, em lugares pontuais, se manteve em 825°C, valor otimizado para a obtenção de estruturas bidimensionais bem definidas. Algumas regiões apresentam formatos distintos, o que pode ser atribuído à temperatura maiores, atingindo até 850°C, favorecendo o crescimento multicamadas em certas áreas.

Além disso, observa-se na Figura 24 b) identificado pelo número 2, o formato em estrela pode surgir devido a ramificações durante o crescimento das bordas do cristal. Isso pode ocorrer por causa de pequenas variações nas condições de crescimento, como a supersaturação de material, a presença de impurezas ou variações na energia superficial do substrato.

Observa-se na Figura 25 que existem regiões que formaram ilhas tridimensionais, em estruturas piramidais, quando os átomos preferem interagir entre si ao invés de interagir com o substrato.

Figura 25 – Micrografia das amostras de substrato de silício oxidado.



Fonte: Autor.

Na Figura 25, observa-se a presença de cristais de MoS₂ dispostos de maneira desordenada, com algumas áreas exibindo estruturas tridimensionais. Além disso, é possível notar cristais com tamanho aproximado de 20 µm, apresentando uma forma piramidal. Essa formação piramidal pode ocorrer devido a quantidade excessiva de precursores (MoO₃ e S) no processo de CVD, resultando em um rápido crescimento que ultrapassa o regime de monocamada. Quando a superfície atinge a saturação, os átomos começam a se acumular, resultando na formação de estruturas piramidais. Esse fenômeno ocorre com maior frequência quando o controle do fluxo de gás e da temperatura não é rigoroso. Para minimizar esse efeito, é essencial otimizar os parâmetros de crescimento, garantindo um fluxo de gás estável e homogêneo, além de uma taxa de aquecimento

precisa e gradual. O uso de sistemas de controle avançados, como válvulas de fluxo massivo e sensores de temperatura de alta precisão, pode ajudar a manter a estabilidade do ambiente de deposição.

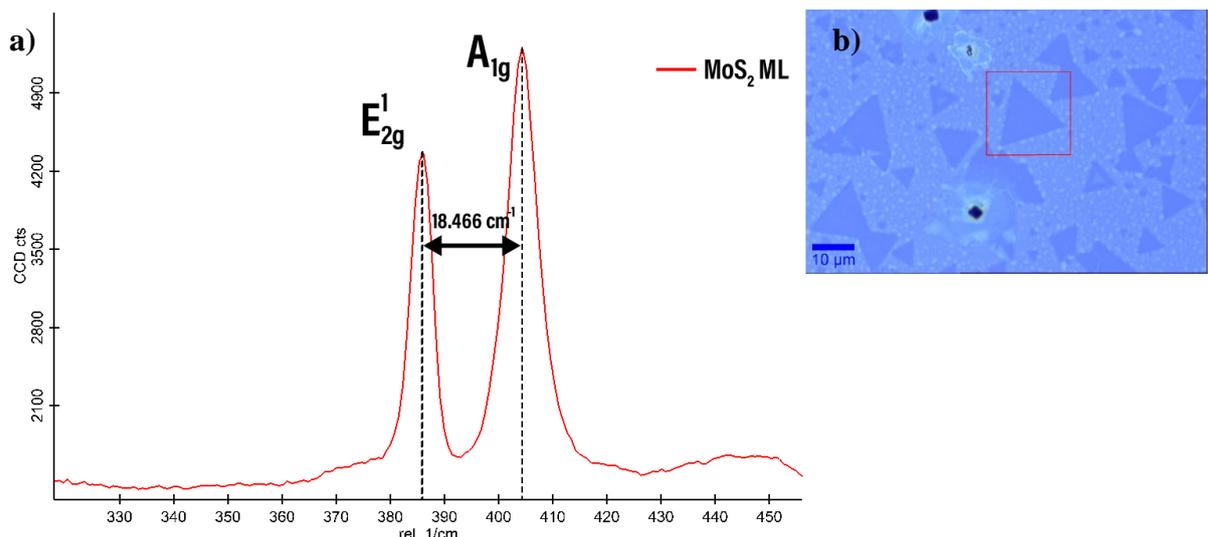
Temperaturas mais altas também podem promover a mobilidade superficial dos átomos de Mo e S, o que pode levar a um aumento na taxa de crescimento vertical. O calor excessivo pode enfraquecer a ligação entre o MoS₂ e o substrato, favorecendo a formação de pirâmides em vez de camadas planas.

A taxa de aquecimento também pode ser uma das causas do crescimento vertical. Se o substrato for aquecido rapidamente, os átomos de Mo e S podem não ter tempo suficiente para se difundir lateralmente e formar uma camada uniforme. Esse aquecimento rápido favorece o crescimento tridimensional, já que os átomos tendem a se empilhar em vez de se espalharem.

5.2.2 Espectroscopia Raman

Utilizou-se a técnica de espectroscopia Raman para fornecer informações detalhadas sobre as propriedades estruturais e funcionais das amostras de MoS₂ e obteve os resultados da Figura 26.

Figura 26 – Análise de espectroscopia Raman nas amostras de substrato de silício oxidado.



Fonte: Autor.

Na Figura 26b, foi selecionado um cristal específico para a análise dos modos vibracionais dos átomos de molibdênio (Mo) e enxofre (S) por espectroscopia Raman. Na

Figura 26a, observa-se que a diferença de frequência entre os picos Raman medidos é de $18,466 \text{ cm}^{-1}$. O modo vibracional E_{2g}^1 do MoS_2 foi identificado em aproximadamente 385 cm^{-1} , sendo este associado à vibração simultânea dos átomos de Mo e S em planos adjacentes. Já o pico correspondente ao modo A_{1g} , registrado em torno de 405 cm^{-1} , está relacionado à vibração fora do plano dos átomos de enxofre.

Esse resultado está em concordância com valores esperados para cristais bidimensionais de MoS_2 , uma vez que, para monocamadas, a diferença de frequência entre esses dois modos costuma ser inferior a 20 cm^{-1} . Assim, a medição de um espaçamento de $18,466 \text{ cm}^{-1}$ confirma a obtenção de uma estrutura predominantemente bidimensional, evidenciando que a metodologia empregada foi capaz de sintetizar com sucesso cristais de MoS_2 na fase monocamada.

Esse resultado é especialmente significativo, pois confirma a eficácia da técnica empregada e evidencia que a deposição pode ser controlada para obter camadas bidimensionais. O resultado é promissor, pois abre caminho para a fabricação de dispositivos optoeletrônicos baseados em MoS_2 com alta qualidade estrutural.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta tese, foi desenvolvida uma câmara UV/O₃ para o tratamento dos substratos de vidro de quartzo por radiação, com o objetivo de modificar a superfície e aumentar a nucleação do MoS₂. A eficiência do tratamento foi confirmada por meio da análise de molhabilidade, que revelou uma redução significativa no ângulo de contato da gota após 60 minutos de exposição, indicando uma superfície mais hidrofílica e favorável ao crescimento dos cristais.

Além disso, foi projetado e modificado um forno tubular para a síntese de MoS₂ pelo método CVD. As amostras depositadas sobre vidro de quartzo foram caracterizadas por MEV, evidenciando diferentes morfologias e distribuições das substâncias depositadas. A análise qualitativa por DRX confirmou a presença de MoS₂ como um dos principais componentes formados.

Além da síntese realizada em substratos de quartzo, os experimentos também foram conduzidos em substratos de silício oxidado (SiO₂/Si), nos quais foi observado um crescimento mais controlado e uniforme dos cristais. A microscopia óptica revelou que a morfologia dos cristais apresentou um padrão de simetria trigonal, característico do MoS₂, confirmando a formação da estrutura esperada. Esse resultado reforça a adequação do processo de síntese empregado, que seguiu as diretrizes da literatura e demonstrou eficiência na obtenção de cristais bidimensionais de alta qualidade. A uniformidade e o controle no crescimento sobre o substrato de SiO₂/Si destacam o potencial dessa metodologia para aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos baseados em MoS₂. Embora a formação de monocamadas tenha sido predominante, algumas regiões apresentaram percolação de camadas, possivelmente influenciada por fatores como taxa de deposição, temperatura, quantidade de precursores e tensões interfaciais.

A comparação entre os substratos revelou que o silício oxidado (SiO₂/Si) proporcionou melhores resultados em termos de controle de crescimento e uniformidade dos cristais em relação ao vidro de quartzo. Isso se deve à sua superfície mais estável e interação favorável com os precursores durante a síntese, permitindo um crescimento mais homogêneo e reprodutível das monocamadas de MoS₂.

A construção de todo o sistema experimental, apesar de utilizar equipamentos reciclados do laboratório e peças feitas em fundição, demonstrou ser eficiente na obtenção

de filmes finos de MoS₂ com propriedades promissoras. O material sintetizado apresenta grande potencial para aplicação em dispositivos fotoeletrônicos e, especialmente, em termogeradores, onde sua estrutura bidimensional e boas propriedades eletrônicas podem favorecer a eficiência da conversão de energia térmica em elétrica. O MoS₂ pode melhorar o desempenho desses dispositivos ao atuar como um material semicondutor de alta mobilidade eletrônica, reduzindo perdas energéticas e aumentando a resposta termoelétrica.

Portanto, os resultados obtidos nesta pesquisa contribuem significativamente para o entendimento e aprimoramento da síntese de MoS₂ por CVD, oferecendo bases para o desenvolvimento de novas aplicações em eletrônica flexível, sensores e dispositivos de conversão energética (termogeradores).

7 PROXIMOS PASSOS

Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram a viabilidade da síntese de cristais bidimensionais de MoS₂ por deposição de vapor químico (CVD) sobre diferentes substratos. No entanto, para aprimorar a qualidade dos cristais e obter um maior controle sobre sua morfologia e estrutura, algumas etapas adicionais são propostas para trabalhos futuros.

- Tratamento UV-O₃ em Substrato de Silício Oxidado

Uma das investigações futuras prevê a aplicação de tratamento com ultravioleta-ozônio (UV-O₃) nos substratos de SiO₂/Si antes da síntese do MoS₂. Esse procedimento pode modificar as propriedades superficiais do substrato influenciando o crescimento dos cristais. Assim, será possível avaliar se a modificação química superficial por UV-O₃ impactam a nucleação e distribuição dos cristais, contribuindo para um crescimento mais uniforme.

- Otimização de Parâmetros de Crescimento

Outro aspecto relevante para estudos futuros é a investigação de diferentes condições experimentais no processo de CVD, visando aperfeiçoar a qualidade e uniformidade dos cristais. Explorar diferentes faixas de temperatura para identificar as condições ideais de sublimação do MoO₃ e formação do MoS₂, buscando evitar o crescimento descontrolado de multicamadas. Investigar como a variação da pressão influencia a distribuição dos precursores e o tamanho final dos cristais. Avaliar a influência da taxa de fluxo de gases, na morfologia dos cristais e na taxa de crescimento. Ajustar a relação entre MoO₃ e S para evitar excesso de crescimento em espessura e garantir uma síntese mais controlada de monocamadas.

- Investigação da Taxa de Resfriamento

A taxa de resfriamento após a síntese é um fator crítico para a qualidade final dos cristais. Uma resfriamento muito rápido pode induzir estresses térmicos e defeitos estruturais, enquanto um resfriamento mais lento pode promover crescimento descontrolado. Dessa forma, serão realizadas experiências com diferentes taxas de

resfriamento para entender sua influência na qualidade estrutural e na homogeneidade dos cristais de MoS₂.

- Análise de Outras Superfícies e Substratos

Outro caminho a ser explorado é a utilização de diferentes substratos para verificar sua influência na síntese e adesão dos cristais. Materiais como safira, háfnio e substratos flexíveis poderão ser considerados para avaliar a viabilidade de integração do MoS₂ em dispositivos avançados.

- Realização de Medidas Elétricas nos Cristais Formados

Uma etapa fundamental para validar a qualidade dos cristais sintetizados é a realização de medidas elétricas. A caracterização das propriedades eletrônicas dos cristais de MoS₂ permitirá avaliar sua mobilidade de portadores de carga, resistência e resposta à aplicação de campos elétricos. Esses experimentos são essenciais para determinar a viabilidade dos cristais para aplicações em dispositivos eletrônicos e sensores.

As próximas etapas visam um refinamento do processo de síntese de MoS₂, buscando uma maior precisão na formação de monocamadas e controle da morfologia dos cristais. A investigação dos parâmetros mencionados permitirá avançar na compreensão dos mecanismos de crescimento e abrirá novas perspectivas para aplicações em eletrônica, optoeletrônica e dispositivos baseados em materiais bidimensionais.

8 REFERÊNCIAS

1. B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, *Single-layer MoS₂ transistors*, *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 3, pp. 147–150, Mar. (2011).
2. Chen, Y., Deng, W., Chen, X. et al. *Carrier mobility tuning of MoS₂ by strain engineering in CVD growth process*. *Nano Res.* 14, 2314–2320, (2021).
3. Splendiani, A.; Sun, L.; Zhang, Y. B.; Li, T. S.; Kim, J.; Chim, C. Y.; Galli, G.; Wang, F., *Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂*, *Nano Lett*, 10 (4), 1271-1275, (2010).
4. Deep Jariwala, Vinod K Sangwan, Liconln J. Lauhon, Tobin J. Marks, and Mark C. Hersam, *Emerging Device Applications for Semiconducting Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides*, *ACS Nano*, 8(2), 1102–1120, (2014).
5. S. Ghatak, A. N. Pal, and A. Ghosh, *Nature of Electronic States in Atomically Thin MoS₂ Field-Effect Transistors*, *ACS Nano*, vol. 5, no. 10, pp. 7707–7712, Oct. (2011).
6. Bernardi, M., Palummo, M., & Grossman, J. C. *Extraordinary sunlight absorption and one nanometer thick photovoltaics using two-dimensional monolayer materials*, *Nano Letters*, 13(8), 3664–3670, (2013).
7. Yina Wang, Lei Zhang, Hang Xiao, Chenhui Su, Shanshan Lv, Faye Zhang, Qingmei Sui, Lei Jia, Mingshun Jiang, *Coverage-dependent differential reflectance spectra of MoS₂ atomic films synthesized by CVD using a large-diameter quartz tube*, *Solid State Communications*, Volume 318, 2020, 113976, ISSN 0038-1098, (2021).
8. Eda, G.; Yamaguchi, H.; Voiry, D.; Fujita, T.; Chen, M. W.; Chhowalla, M., *Photoluminescence from Chemically Exfoliated MoS₂*. *Nano Letters*, 11, 5111-5116, (2011).
9. Yin, Z. Y.; Li, H.; Jiang, L.; Shi, Y. M.; Sun, Y. H.; Lu, G.; Zhang, Q.; Chen, X. D.; Zhang, H., *Single-Layer MoS₂ Phototransistors*. *Acs Nano*, 6, 74-80, (2012).
10. Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K., *Two-dimensional atomic crystals*. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102, 10451-10453, (2005).
11. Coleman, J. N.; Lotya, M.; O'Neill, A.; Bergin, S. D.; King, P. J.; Khan, U.; Young, K.; Gaucher, A.; De, S.; Smith, R. J.; Shvets, I. V.; Arora, S. K.; Stanton, G.; Kim, H. Y.; Lee, K.; Kim, G. T.; Duesberg, G. S.; Hallam, T.; Boland, J. J.; Wang, J. J.; Donegan, J. F.; Grunlan, J. C.; Moriarty, G.; Shmeliov, A.; Nicholls, R. J.; Perkins, J. M.; Grievson, E. M.; Theuwissen, K.; McComb, D. W.; Nellist, P. D.; Nicolosi, V., *Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials*. *Science*, 331, 568-571, (2011).

12. Zhan, Y.; Liu, Z.; Najmaei, S.; Ajayan, P. M.; Lou, J., *Large Area Vapor Phase Growth and Characterization of MoS₂ Atomic Layers on SiO₂ Substrate*. *Materials Science, Small-Journal*, 8, No. 7, 966–971, 10.1002/sml.201102654, (2012).
13. M. Ohring, *A Review of Materials Science, in Materials Science of Thin Films, Elsevier*, pp. 1–56, (2002).
14. L. X. Song, J. Xia, Z. Dang, J. Yang, L. B. Wang, and J. Chen, *Formation, structure and physical properties of a series of α -MoO₃ nanocrystals: from 3D to 1D and 2D*, *CrystEngComm*, vol. 14, no. 8, p. 2675, (2012).
15. H. Pedersen, *Simple Chemical Vapor Deposition Experiment*, *J. Chem. Educ.*, vol. 91, no. 9, pp. 1495–1497, Sep. (2014).
16. M. Ohring, *A Review of Materials Science, in Materials Science of Thin Films, Elsevier*, pp. 1–56, (2002).
17. López-Posadas, C. B.; Wei, Y.; Shen, W.; Kahr, D.; Hohage, M.; Sun, L. Beilstein J. *Nanotechnol.* 2019, 10, 557–564. doi:10.3762/bjnano.10.57, (2019).
18. I. Bilgin et al., *Chemical Vapor Deposition Synthesized Atomically-Thin Molybdenum Disulfide with Optoelectronic-Grade Crystalline Quality*, *ACS Nano*, vol. 10, no. 1021, p. 5b02019, (2015).
19. Jian J, Chang H, Xu T. *Structure and Properties of Single-Layer MoS₂ for Nano-Photoelectric Devices*. *Materials (Basel)*. doi: 10.3390/ma12020198. PMID: 30634404; PMCID: PMC6357088. (2019).
20. Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Morozov, S.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S.V.; Grigorieva, I.V.; Firsov, A.A. *Discover of Graphene: Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. *Science*, 306, 666–669. (2004).
21. Novoselov, K.S.; Jiang, Z.M.; Zhang, Y.; Morozov, S.V.; Stormer, H.L.; Zeitler, U.; Maan, J.C.; Boebinger, G.S.; Kim, P.C.; Geim, A.K. *Room Temperature Quantum Hall Effect in Graphene*. *Science*, 315, 1379. (2007).
22. Mayorov, A.S.; Gorbachev, R.V.; Morozov, S.V.; Britnell, L.; Jalil, R.; Ponomarenko, L.A.; Blake, P.; Novoselov, K.S.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; et al. *Micrometer-scale Ballistic Transport in Encapsulated Graphene at Room Temperature*. *Nano Lett.*, 11, 2396–2399. (2011).
23. Wang, F.; Zhang, Y.B.; Tian, C.S.; Girit, C.; Zettl, A.; Crommie, M.; Shen, Y.R. *Gate-variable optical transitions in Grapheme*. *Science*, 320, 206–209. (2008).
24. Lu, Q.; Huang, R. *Nonlinear Mechanics of Single-atomic-layer Graphene Sheets*. *Int. J. Appl. Mech.* 1, 443–467. (2009).
25. Mak, K.F.; Lee, C.; Hone, J.; Shan, J.; Heinz, T.F. *Atomically Thin MoS₂: A New Direct Gap Semiconductor*. *J. Phys. Rev. Lett.* 105, 136805. (2010).

26. Splendiani, A.; Sun, L.; Zhang, Y.; Li, T.; Kim, J.; Chim, C.Y.; Galli, G.; Wang, F. *Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂*. *Nano Lett.* 10, 1271–1275. (2010).
27. Yoon, Y.; Ganapathi, K.; Salahuddin, S. *How Good Can Monolayer MoS₂ Transistors Be?* *Nano Lett.* 11, 3768–3773. (2011).
28. Radenovic, A.; Brivio, J.; Giacometti, V.; Kis, A. *Single-layer MoS₂ transistors*. *Nat. Nanotechnol.* 6, 147–150. (2011).
29. De, S.; Kunal, K.; Aluru, N.R. *Nonlinear Intrinsic Dissipation in Single Layer MoS₂ Resonators*. *Rsc Adv.* 7, 6403–6410. (2017).
30. Tang, H.J.; Wang, J.G.; Yin, H.J.; Zhao, H.J.; Wang, D.; Tang, Z.Y. *Growth of Polypyrrole Ultrathin Films on MoS₂ Monolayers as High-Performance Supercapacitor Electrodes*. *Adv. Mater.* 27, 1117–1123. (2015).
31. Yin, Z.Y.; Li, H.; Li, H.; Jiang, L.; Shi, Y.M.; Sun, Y.H.; Lu, G.; Zhang, Q.; Chen, X.D.; Zhang, H. *Single-layer MoS₂ Phototransistors*. *ACS Nano* 6, 74–80. (2012).
32. Lopez-Sanchez, O.; Lembke, D.; Kayci, M.; Radenovic, A.; Kis, A. *Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂*. *Nat. Nanotechnol.* 8, 497. (2013).
33. Wu, J.; Li, H.; Yin, Z.Y.; Li, H.; Liu, J.Q.; Cao, X.H.; Zhang, Q.; Zhang, H. *Layer Thinning and Etching of Mechanically Exfoliated MoS₂ Nanosheets by Thermal Annealing in Air*. *Small* 9, 3314–3319. (2013).
34. Zeng, Z.Y.; Sun, T.; Zhu, J.X.; Huang, X.; Yin, Z.Y.; Lu, G.; Fan, Z.X.; Yan, Q.Y.; Hng, H.H.; Zhang, H. *An Effective Method for the Fabrication of Few-layer-thick Inorganic Nanosheets*. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 51, 9052–9056. (2012).
35. Ji, S.S.; Yang, Z.; Zhang, C.; Liu, Z.Y.; Weng, W.T.; Phang, I.Y.; Zhang, Z.; Pan, J.S.; Liu, T.X. *Exfoliated MoS₂ Nanosheets as Efficient Catalysts for Electrochemical Hydrogen Evolution*. *Electrochim. Acta* 109, 269–275. (2013).
36. Lee, Y.H.; Zhang, X.Q.; Zhang, W.; Chang, M.T.; Lin, C.T. *Synthesis of large-area MoS₂ atomic layers with chemical vapor deposition*. *Adv. Mater.* 24, 2320–2325. (2012).
37. Zhan, Y.J.; Liu, Z.; Najmaei, S.; Ajayan, P.M.; Lou, J. *Large-area Vapor-phase Growth and Characterization of MoS(2) Atomic Layers on a SiO(2) Substrate*. *Small* 8, 966–971. (2012).
38. Li, W.; Birdwell, A.G.; Amani, M.; Burke, R.A.; Ling, X.; Lee, Y.H.; Liang, X.L.; Peng, L.M.; Richter, C.A.; Kong, J.; et al. *Broadband Optical Properties of Large-area Monolayer CVD Molybdenumdisulfide*. *Phys. Rev. B* 90, 195434. (2014).
39. Zhang, W.; Huang, J.K.; Chen, C.H.; Chang, Y.H.; Cheng, Y.J.; Li, L.J. *High-Gain Phototransistors Based on a CVD MoS₂ Monolayer*. *Adv. Mater.* 25, 3456–3461. (2013).
40. Lee, J.; Wang, Z.; He, K.; Shan, J.; Feng, P.X.L. *High frequency MoS₂ nanomechanical resonators*. *ACS Nano* 7, 6086–6091. (2013).

41. Kohli, R.; Mittal, K.L. *Developments in Surface Contamination and Cleaning: Applications of Cleaning Techniques*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, (2019).
42. Wang, H.; Yu, B.; Jiang, S.; Jiang, L.; Qian, L. *UV/ozone-assisted tribochemistry-induced nanofabrication on Si(100) surface*. RSC Adv. 7, 39651–39656. (2017).
43. Wu, L.; Fan, Z.; Peng, Y.; Zhou, H.; Wang, H.; Yu, B.; Qian, L. *Rapid nanofabrication via UV-assisted selective etching on GaAs without templates*. Chem. Phys. Lett. 717, 152–157. (2019).
44. Kimura, Y.; Kasai, K.; Miyata, S. *Feeder-free culture for mouse induced pluripotent stem cells by using UV/ozone surface-modified substrates*. Mat. Sci. Eng. C-Mater. 92, 280–286. (2018).
45. Ge, D.; Li, Y.; Yang, L.; Fan, Z.; Liu, C.; Zhang, X. *Improved self-assembly through UV/ozone surface-modification of colloidal spheres*. Thin Solid Films 519, 5203–5207. (2011).
46. Boinovich, L.B.; Domantovskiy, A.G.; Emelyanenko, A.M.; Pashinin, A.S.; Ionin, A.A.; Kudryashov, S.I.; Saltuganov, P.N. *Femtosecond laser treatment for the design of electro-insulating superhydrophobic coatings with enhanced wear resistance on glass*. ACS Appl. Mater. Int. 6, 2080–2085. (2014).
47. Li, J.; Wang, N.; Yan, H.; Ji, S.; Zhang, G. *Designing superhydrophobic surfaces with SAM modification on hierarchical ZIF-8/polymer hybrid membranes for efficient bioalcohol pervaporation*. RSC Adv. 4, 59750–59753. (2014).
48. Yu, B.; Qian, L.; Yu, J.; Zhou, Z. *Effects of tail group and chain length on the tribological behaviors of self-assembled dual-layer films in atmosphere and in vacuum*. Tribol. Lett. 34, 1–10. (2009).
49. Jian, J.; Chang, H.; Xu, T. *Structure and Properties of Single-Layer MoS₂ for Nano-Photoelectric Devices*. Materials, 12, 198 (2019).
50. Fraga, A. L. S., *Nanoestruturas de Dissulfeto de Molibdênio: Síntese e Caracterização para produção de Hidrogênio*. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. (2017).
51. Disalvo, F. J. *Thermoelectric Cooling and Power Generation*. Science, v. 285, n. 5428, p. 703–706, (1999).
52. Koutomo, K. et al. *Thermoelectric ceramics for energy harvesting*. Journal of the American Ceramic Society, v. 96, n. 1, p. 1–23, (2013).
53. Weier, H. U.; Gray, J. W. *A Programmable System to Perform the Polymerase Chain Reaction*. DNA, v. 7, n. 6, p. 441–447, (1988).

54. Mahan, G.; Sales, B.; Sharp, J. *Thermoelectric Materials New Approaches to an Old Problem*. *Physics Today*, v. 3, n. 3, p. 42–47, (1997).
55. Blundell, S. J.; Blundell, K. M. *Concepts in Thermal Physics*. Second ed. Oxford: Oxford University Press, (2010).
56. Bulusu, A.; Walker, D. G. *Review of electronic transport models for thermoelectric materials*. *Superlattices and Microstructures*, v. 44, n. 1, p. 1–36, (2008).
57. Kim, H. J. et al. *System to Measure Thermal Conductivity and Seebeck Coefficient for Thermoelectrics*. (2012).
58. Lowhorn, N. D. et al. *Development of a Seebeck coefficient Standard Reference Material*. *Applied Physics A*, v. 96, n. 2, p. 511–514, (2009).
59. Portolan, E. *Propriedades estruturais e mecânicas do carbeto de vanádio obtido por magnetron sputtering reativo*. Caxias do Sul, Universidade de Caxias do Sul, (2009).
60. Araújo, J. C. DE et al. *Determinação dos parâmetros microestruturais de amostras de caulinitas usando o método de refinamento do perfil de difração de raios X*. *Revista Escola de Minas*, v. 58, n. 4, p. 299–307, dez. (2005).
61. Patterson, A. L. *The scherrer formula for X-ray particle size determination*. *Physical Review*, v. 56, n. 10, p. 978–982, (1939).
62. Goldstein, J. et al. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Springer Science + Business Media New York, v.3, (2003).
63. J. Pei et al., *Exciton and Trion Dynamics in Bilayer MoS₂*, *Small*, 11, 6384–6390 (2015)
64. M. Amani et al., *Near-unity photoluminescence quantum yield in MoS₂*, *Science*, 350, 1065–1068 (2015)
65. S. Golovynskyi et al., *Exciton and trion in few-layer MoS₂: Thickness- and temperature-dependent photoluminescence*, *Appl. Surf. Sci.* 515 (2020).

ANEXOS - PUBLICAÇÕES

ANEXO A – Development of a robust low-cost system for substrate preparation and growth of high quality MoS₂ thin films

Figura 27 – Pôster apresentado no congresso 37th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro).



UNIFEI
UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

Development of a robust low-cost system for substrate preparation and growth of high quality MoS₂ thin films

Flavio Assahi, João Ider, Adhimar Oliveira, Carla Rubinger, Rero Rubinger
flavioassahi@gmail.com; joaoider@gmail.com; adhimarflavio@unifei.edu.br; carlaidr@unifei.edu.br; rero@unifei.edu.br
Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI



CHIP
in Rio
SBMicro 2023
37th SYMPOSIUM ON MICROELECTRONICS TECHNOLOGY AND DEVICES

I. INTRODUCTION

MoS₂ has excellent electronic behavior and mechanical properties. Research shows that it is a photothermal material with higher absorbance in the IR region than graphene oxide and gold nanorods [1]. Thus, it is possible to design suitable applications in biomedical, such as cancer therapy or drug delivery.

There are several methods of preparing the MoS₂ film. Common preparation methods include micromechanical exfoliation, lithium-ion intercalation, liquid-phase ultrasonography, and the chemical vapor deposition (CVD) method [2].

Among the different types of preparation, there is the CVD technique, which allows the growth of a thin film of nanostructured material on a relatively small substrate, in the order of centimeters, in addition to not having external contamination during deposition and there is the ease of cleaning of the materials used [3].

The CVD technique is widely used for a variety of purposes. In industries, it is used from the coating of parts to replace human joints that are coated with a thin film making them biocompatible, to the coating of parts for engines [4]. In the area of electronics, advances are as significant as in the construction of rechargeable batteries, transistors, and solar cells, where it is necessary that thin films are uniform [5].

Due to MoS₂ being a promising two-dimensional semiconductor, this work is devoted to describing the construction of a CVD furnace and a UV chamber for substrate treatment and MoS₂ film growth aiming at the application of thermogenerators. Both the construction of the chamber and the oven aim at successfully low-cost sample growth and at the production of a higher-performing semiconductor.

II. METHODOLOGY

To produce high quality thin film MoS₂ by the CVD technique, it is necessary good adhesion. For that, a surface treatment that leaves open or dangling bonds is necessary allowing the materials to resist wear due to contact [6]. This research is carried out by exposing fused quartz glass discs to UV/Ozone rays (UVO).

UVO treatment has been used to effectively remove surface contaminants from various materials [7]. Compared to other methods such as hydrofluoric solution and high velocity air blasts, UVO treatment generates little toxic or noxious gases and no residual liquid during the cleaning process. It can even produce nearly atomically clean surfaces. In addition to surface cleaning, UVO can also be used to modify the surface and improve the adhesion of the material to be deposited [8]-[10].

The chemical reactions that occur in the CVD oven use MoO₃ and sulfur are the precursor. They are placed at a specific position corresponding to temperature zones that vaporize them prior to combination and chemical reaction and subsequent drift towards the substrate by an inert gas. For this, the oven temperature is increased to 800°C, first, the MoO₃ vapor is partially transferred by the high purity nitrogen carrier gas and the MoO₃ molecules are reduced to metallic Mo prior to binding to the substrate. In sequence, the sulfur is also vaporized and part of it reacts with oxygen, and part reaches the substrates and reacts with metallic Mo. So, the result is the formation of MoS₂ and the scheme is represented by Figure 3.

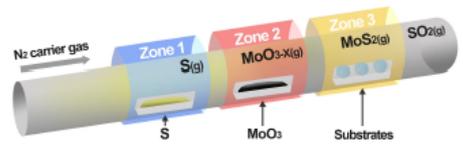


Figure 3 - Sketch of MoS₂ preparation by chemical vapor deposition (CVD)

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

The Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis was performed, and the micrograph of Figure 4 (a) was obtained. From SEM micrographs it is observed that different types of structures are formed: in the form of plates in the part close to the substrate with a darker color and on top of smaller particles with a lighter color.

To obtain the details of each type of particle identified, X-Ray Diffraction analysis (XRD) was performed to identify the deposited material. From the sets of peaks formed by the diffraction of the beams, the diffractogram of the analyzed material is obtained, Figure 4 (b).



(a)



(b)

Fonte: Autor.

ANEXO B – Efficiency analysis of thermoelectric generators

Figura 28 – Artigo publicado na revista *Materials Science and Engineering B (MSEB)*.

Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Materials Science & Engineering B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mseb

Efficiency analysis of thermoelectric generators

J. Ider*, F.Y. Assahi, A.F. Oliveira, R.M. Rubinger, C.P.L. Rubinger

Universidade Federal de Itajubá, Av BPS, 1303, Pinheirinho, Itajubá, MG 37500-903, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Thermoelectric generator
Seebeck effect
Self-adaptive differential evolution
Clean energy

ABSTRACT

The negative environmental and economic impact, derived from the use of fossil fuels – oil, coal, gas, and other non-renewable sources of energy – has stimulated scientific research on clean and economically viable sources. Photovoltaics and wind power are intermittent sources which stimulates the quest for other energy sources. In this sense, a promising source of energy is made up of Thermoelectric Generators (TEGs), which have the property of converting thermal energy into electrical energy, through the well-known Seebeck Effect. A new methodology for the characterization of these devices is presented in this work. For a robust analysis of the measures, the extraction of parameters is done through the meta-heuristic Self-Adaptive differential evolution method. This is made possible by simultaneous fitting of three equations and five parameters in a consistent autonomous fashion. Besides a robust experimental setup which allows the generation and precise control of the temperature variable as electrical measurements, in a controlled environment, and a thorough statistical analysis is carried for eight TEGs, model SP-184827145 which gives the mean performance of the manufactured devices. The results obtained with low uncertainties indicates that this methodology is a reliable and low-cost option for the characterization of thermoelectric devices.

1. Introduction

Energy sources are a major concern and growing target for research throughout the scientific community and concern by government agencies, due to their great importance for the social and economic development of the world.

The fabrication of TEGs can be done using different types of technology, a variety of manufacturing methods, and a plurality of materials in the function of the substrate such as silicon [15–18], aluminum [19–23] and polymers [24–26].

Its applications are in diverse and very important areas. Some

Fonte: Autor.

ANEXO C - Desenvolvimento de um sistema robusto para preparação de substrato e crescimento de filmes finos de MoS₂, pela técnica de CVD

Figura 29 – Artigo publicado na revista *Científic@ Universitas* – FEPI.

Desenvolvimento de um sistema robusto para preparação de substrato e crescimento de filmes finos de MoS₂, pela técnica de CVD		
Development of a robust system for substrate preparation and growth of MoS₂ thin films by CVD technique		
Flavio Yuji Assahi ¹ , João Ider ² , Adhimar Flavio Oliveira ³ , Carla Rubinger ⁴ , Rero Marques Rubinger ⁵		
1 - Discente do Curso de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI. E-mail.: flavioassahi@gmail.com		
2 - Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI. E-mail.: joaoider@gmail.com		
3 - Docente da Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI. E-mail.: adhimarflavio@unifei.edu.br		
4 - Docente da Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI. E-mail.: carlalr@unifei.edu.br		
5 - Docente da Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI. E-mail.: rero@unifei.edu.br		
Recebido em: 22/02/24	Revisado em: 03/07/24	Aprovado em: 05/08/24
Resumo: O primeiro material bidimensional descoberto foi o grafeno em 2004. A partir de então, estudos foram desenvolvidos com outros materiais e, um dos primeiros semicondutores a ser isolado foi o dissulfeto de molibdênio, o MoS ₂ . Ao contrário do grafeno, o MoS ₂ tem gap de energia, e na forma de monocamada o gap passa de indireto para direto. Essa mudança resulta em uma fotoluminescência de alto brilho. Devido ao alto desempenho elétrico e óptico, o MoS ₂ (2D) tem grande potencial de aplicação nos dispositivos eletrônicos e campos fotoeletrônicos. Existem diversas técnicas para produzir este material, e uma delas é através do método de Deposição Química de Vapor (CVD) que consiste na formação de cristais no substrato, pela deposição atômica ou molecular, sendo o sólido oriundo de uma reação química onde os precursores estão na fase de vapor. O objetivo		

Fonte: Autor.