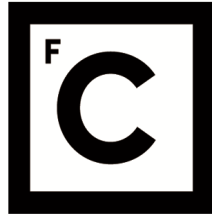


UNIVERSIDADE DE LISBOA  
FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



**Ciências**  
**ULisboa**

**Nanoestruturas bidimensionais de MoSe<sub>2</sub>:  
de triângulos a fractais**

Maria del Carmen Gallardo González

**Mestrado Integrado em Engenharia Física**

Dissertação orientada por:

Prof.<sup>a</sup> Doutora Olinda Maria Quelhas Fernandes Conde



# Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à Prof.<sup>a</sup> Doutora Olinda Conde por me ter transmitido todo o seu gosto pela Ciência, por me incentivar a chegar mais longe, pela confiança que depositou em mim desde o início ao abrir-me as portas do seu laboratório, pelos seus ensinamentos, conselhos e partilha de conhecimento, que permitiram uma progressão constante. Sem a sua presença, apoio, paciência e compreensão, esta experiência não teria sido tão enriquecedora a nível pessoal e académico.

Gostaria também de agradecer à Eng.<sup>a</sup> Isabel Nogueira por me ter ensinado a usar o microscópio eletrónico de varrimento do laboratório MicroLab do Instituto Superior Técnico (IST) e pelo apoio constante. A aprendizagem do funcionamento do microscópio permitiram-me ser mais independente.

Pertencente ao mesmo laboratório, a Isabel Alves obteve as imagens SEM da primeira amostra em que se verificou a síntese de MoSe<sub>2</sub>, quando o acesso ao laboratório estava restrito devido à pandemia COVID-19. O seu apoio contribuiu para o avançar da dissertação, numa altura em que a Física experimental estava estagnada e me sentia impotente.

Gostaria de expressar também a minha profunda gratidão à Prof.<sup>a</sup> Doutora Ana Viana pela sua disponibilidade na análise das amostras por AFM e pelo seu entusiasmo, além da sua habitual simpatia, ao Prof. Doutor Luís Santos que realizou as medidas de espectroscopia Raman no IST e sempre se prontificou para discutir os dados experimentais e à Prof.<sup>a</sup> Doutora Maria Margarida da Cruz pela sua generosidade e por me permitir utilizar a balança digital do seu laboratório.

O laboratório para mim tornou-se um espaço de desenvolvimento pessoal e de partilha. Agradeço ao Doutor Ivo Rosa por me ter ajudado a calibrar a câmara do microscópio óptico, bem como à Prof.<sup>a</sup> Doutora Guiomar Evans pela sua amabilidade e disponibilidade.

Fora do laboratório, gostaria de agradecer à Carolina Marques por me ter respondido aos e-mails quando tinha algumas dúvidas acerca do procedimento experimental e ao Prof. Doutor Bartomeu Montserrat, professor da Universidade de Cambridge, pelo seu tempo dedicado à discussão de ideias.

Também quero deixar um agradecimento especial ao CeFEMA (*Center of Physics and Engineering of Advanced Materials*) por acreditar em mim desde o início, tendo financiado o estágio prévio à dissertação, e por assegurar a prosperidade da investigação científica portuguesa na área da Ciência dos Materiais.

A título pessoal, agradeço ao David pela sua ajuda. Por último, dedico este trabalho à minha família, e em especial ao meu pai, pelo seu apoio incondicional, por me encorajar a lutar pelos meus objetivos, mesmo que muitas vezes sejam muito ambiciosos e pareçam “impossíveis”.



*“Remember to look up at the stars and not down at your feet. Try to make sense of what you see and wonder about what makes the universe exist. Be curious. And however difficult life may seem, there is always something you can do and succeed at. It matters that you don't just give up.”*

**Stephen Hawking**



# Abstract

The semiconductor transition metal dichalcogenides (TMDs) are materials, with chemical formula  $\text{MX}_2$ , where M represents the transition metal (M: Mo, W) and X the chalcogen (X: S, Se, Te). These materials have been studied intensively in recent years due to the appearance of attractive physical, chemical and electronic properties when they reach the monolayer thickness, such as high electronic mobility and direct band gap between 1 and 2 eV. This value is comparable to that of silicon, which makes them promising candidates for the development of new electronic and optoelectronic devices. The morphology of the monolayers influences the performance of these compounds. For instance, the triangular shape in domains of high lateral dimension is desirable for electronic applications, while a morphology with a high number of active sites favors the use of TMDs in catalytic applications such as the hydrogen evolution reaction (HER).

Within the TMDs,  $\text{MoSe}_2$  has attracted a lot of interest, because in addition to being a semiconductor material, it also has a high optical absorption. The chemical vapor deposition (CVD) technique has proved to be the preferred  $\text{MoSe}_2$  synthesis methodology, because it provides better control over experimental parameters and a higher yield at a lower cost. However, the height of the  $\text{MoSe}_2$  monolayers belongs to the nanometric scale and during the synthesis of  $\text{MoSe}_2$  by CVD there is competition between lateral and vertical growth. For this reason, an in-depth study of the most relevant experimental synthesis parameters is necessary, in addition to the temperature profile of the furnace, which guarantees the maintenance of the monolayers growth temperature. Currently, the growth mechanisms of  $\text{MoSe}_2$  monolayers are not fully understood and the optimization of the system is far from being achieved, which would ensure the quality and reproducibility of the results.

In this work, the influence of the total flow rate of argon and hydrogen, the partial flow of hydrogen, the growth time, the ratio of the precursor masses and the geometry and position of the substrate were investigated, based on several characterization techniques such as optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), atomic force microscopy (AFM) and Raman spectroscopy. Triangles and hexagons with high lateral dimension were obtained for gas flow rates between 50 and 80 sccm. The largest approximately equilateral triangle was about 40  $\mu\text{m}$  in lateral size, synthesized with  $\approx 0.6$  g of selenium and  $\approx 0.08$  g of  $\text{MoO}_3$ , a total gas flow rate of 70 sccm, a relative percentage of hydrogen of 12.50% and a growth time of 15 minutes. The highest average lateral size obtained was 5.30  $\mu\text{m}$  for the same masses and the same total flow rate, but for a relative hydrogen percentage of 17.50% and a growth time of 10 minutes. For a high flow rate ( $\phi = 200$  sccm) morphological transitions occur, resulting in fractal nanostructures that can be irregular or dendritic, depending on the mass ratio of the precursors.

The correlation between experimental parameters and morphological results provides greater control over lateral size, nucleation density and thickness at the nanometer scale. Therefore, future step would be the characterization of the monolayers by photoluminescence in order to determine their optical band gap and evaluate their crystalline quality.

**Keywords:** transition metal dichalcogenides, molybdenum diselenide, two-dimensional materials, chemical vapour deposition.



# Resumo

Os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) semicondutores são materiais com fórmula química  $MX_2$ , em que M representa o metal de transição (M: Mo, W) e X o calcogénio (X: S, Se, Te). Estes materiais têm sido estudados intensivamente nos últimos anos devido ao aparecimento de atrativas propriedades físicas, químicas e eletrónicas quando atingem a espessura de monocamada, tais como elevada mobilidade eletrónica e hiato de energia direto entre 1 e 2 eV, comparável ao do silício, o que os tornam candidatos perfeitos para o desenvolvimento de novos dispositivos eletrónicos e optoeletrónicos. A morfologia das monocamadas influencia o desempenho destes compostos. Por exemplo, a forma triangular em domínios de elevada dimensão lateral é desejável para aplicações eletrónicas, enquanto uma morfologia com um elevado número de locais ativos favorece a utilização dos TMDs em aplicações catalíticas como a reação de evolução do hidrogénio (HER).

Dentro dos TMDs, o  $MoSe_2$  suscitou bastante interesse porque, para além de ser um material semicondutor, apresenta uma elevada absorção óptica. A técnica de deposição química em fase vapor (CVD) tem-se revelado a metodologia de síntese de  $MoSe_2$  mais favorável, porque proporciona um melhor controlo nos parâmetros experimentais e um rendimento mais elevado a um menor custo. Porém, a espessura das monocamadas de  $MoSe_2$  situa-se na escala nanométrica e, durante a síntese de  $MoSe_2$  por CVD, ocorre a competição entre o crescimento lateral e vertical. Por este motivo é necessário um estudo aprofundado dos parâmetros experimentais de síntese mais relevantes para além do perfil de temperatura do forno utilizado que garante a manutenção da temperatura dos precursores durante o crescimento das monocamadas. Atualmente, os mecanismos de crescimento das monocamadas de  $MoSe_2$  não são totalmente compreendidos e a optimização do sistema encontra-se longe de ser alcançada, o que permitiria assegurar a qualidade e a reprodutibilidade dos resultados.

Neste trabalho foi investigada a influência do fluxo total de árgon e hidrogénio, do fluxo parcial de hidrogénio, do tempo de crescimento, da razão das massas dos precursores e da geometria e posição do substrato, fundamentada em diversas técnicas de caracterização como microscopia óptica, microscopia eletrónica de varrimento (SEM), espetroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), microscopia de força atómica (AFM) e espetroscopia Raman. Triângulos e hexágonos de elevada dimensão lateral foram obtidos para fluxos entre 50 e 80 sccm. O maior triângulo aproximadamente equilátero possuía cerca de 40  $\mu\text{m}$  de aresta, sintetizado com  $\approx 0,6$  g de selénio e  $\approx 0,08$  g de  $MoO_3$ , um fluxo total de 70 sccm, uma percentagem relativa de hidrogénio de 12,50% e um tempo de crescimento de 15 minutos. O tamanho lateral médio mais elevado obtido foi de 5,30  $\mu\text{m}$  para as mesmas massas e o mesmo fluxo total, mas para uma percentagem relativa de hidrogénio de 17,50% e um tempo de crescimento de 10 minutos. Para um fluxo elevado ( $\phi = 200$  sccm) ocorrem transições morfológicas surgindo nanoestruturas fratais que podem ser irregulares ou dendríticas, conforme a razão da massa dos precursores.

O encadeamento entre os parâmetros experimentais e os resultados morfológicos fornece um maior controle no tamanho lateral, na densidade de nucleação e na espessura à escala nanométrica. Por conseguinte, a etapa futura seria a caracterização das monocamadas por fotoluminescência de forma a determinar o hiato de energia e avaliar a qualidade cristalina.

**Palavras Chave:** Dicalcogenetos de metais de transição, diselenieto de molibdênio, materiais bidimensionais, deposição química a partir da fase vapor.

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Contextualização	1
1.2	Objetivos	2
1.3	Estrutura da Dissertação	2
<b>2</b>	<b>Propriedades, síntese e aplicações de MoSe<sub>2</sub></b>	<b>3</b>
2.1	Ligações químicas, polimorfismo e hiato de energia de MoSe <sub>2</sub>	3
2.2	Eletrônica de vale	5
2.3	Síntese, morfologia e aplicações de MoSe <sub>2</sub>	8
<b>3</b>	<b>Métodos experimentais</b>	<b>17</b>
3.1	Perfil de temperatura	17
3.1.1	Montagem experimental	17
3.1.2	Procedimento experimental	19
3.1.3	Aquisição e interpretação do perfil de temperatura	20
3.2	Deposição química em fase vapor do MoSe <sub>2</sub>	27
3.2.1	Montagem e procedimento experimental	27
3.2.2	Técnicas de caracterização	30
3.2.2.1	Microscopia óptica	30
3.2.2.2	Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)	31
3.2.2.3	Espetroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS ou EDX)	32
3.2.2.4	Microscopia de força atômica (AFM)	32
3.2.2.5	Espetroscopia Raman	32
<b>4</b>	<b>Resultados experimentais e discussão</b>	<b>35</b>
4.1	Colorimetria da superfície do substrato	35
4.2	Fluxo total de argônio e hidrogênio para a geometria habitual	37
4.3	Porcentagem relativa de H <sub>2</sub> na geometria habitual	47
4.4	Tempo de deposição	56
4.5	Massa de selênio	59
4.6	Geometria e posição do substrato	64
4.7	Fluxo total de argônio e hidrogênio para a geometria em “V”	70
4.8	Otimização dos parâmetros experimentais	71

<b>5 Conclusão e trabalho futuro</b>	<b>75</b>
5.1 Conclusão . . . . .	75
5.2 Trabalho futuro . . . . .	77
<b>Bibliografia</b>	<b>79</b>
<b>Anexo A</b>	<b>87</b>
A.1 Diferença de caminho óptico . . . . .	87
<b>Anexo B</b>	<b>89</b>
B.1 Distribuição log-normal . . . . .	89
<b>Anexo C</b>	<b>93</b>
C.1 Noções topológicas relacionadas com Hausdorff e a geometria fractal . . . . .	93
C.2 Dimensão topológica . . . . .	95

# Lista de Figuras

2.1	<b>Vista lateral do MoSe<sub>2</sub> realizado com o software VESTA. [1].</b> Vista lateral de uma monocamada do politipo 2H <sub>c</sub> do MoSe <sub>2</sub> . Os átomos amarelos representam o selênio e os roxos o molibdênio. . . . .	3
2.2	<b>Polítipos de MoSe<sub>2</sub> realizado no software VESTA [1].</b> Os átomos amarelos representam o selênio e os roxos o molibdênio, estabelecendo ligações covalentes. . . . .	4
2.3	<b>Diagrama de estrutura de bandas eletrônicas para MoSe<sub>2</sub>.</b> O topo da banda de valência está marcado a azul e a parte inferior da banda de condução está marcada a vermelho. As setas indicam o hiato de energia, que é direto para a monocamada e indireto para mais do que uma camada e no <i>bulk</i> . O nível de Fermi encontra-se nos 0 eV [2]. . . . .	4
2.4	<b>Simetria de inversão para a bicamada e monocamada de MoSe<sub>2</sub>-2H com recurso ao software Mercury [3].</b> À esquerda encontra-se uma bicamada de MoSe <sub>2</sub> , em que a simetria de inversão apenas se encontra entre as camadas. À direita situa-se uma monocamada de MoSe <sub>2</sub> , em que há a quebra da simetria de inversão entre camadas, além da inexistência de simetria de inversão intracamada. Os átomos de Mo estão representados a roxo e os de Se a amarelo. Os centros de inversão são as pequenas esferas laranjas. . . . .	7
2.5	<b>Esquema da primeira zona de Brillouin.</b> a) Representação de K e K' nos vértices da célula hexagonal da rede recíproca, onde ocorre incidência da luz polarizada circularmente [4]. b) Fenómenos físicos que ocorrem na excitação e desexcitação durante a fotoluminescência (PL). Apenas está representada a banda de maior energia na banda de valência. . . . .	7
2.6	<b>Parâmetros de influência intervenientes num sistema CVD.</b> Os parâmetros de influência podem ser agrupados em oito classes principais, representadas nos retângulos a azul. . . . .	9
2.7	<b>Terminações em MoSe<sub>2</sub> e gráfico de evolução do comprimento das arestas ao longo do tempo.</b> À esquerda, estão representadas as terminações Mo-zz, Se-zz e Mo-Se, realizadas no software VESTA [1] e à direita encontra-se um histograma da relação do tamanho do domínio com o número de átomos da terminação. O histograma foi adaptado de Hulian Wang <i>et al.</i> [5]. . . . .	11
2.8	<b>Terminações presentes em MoSe<sub>2</sub> de acordo com a razão do número de átomos dos precursores, realizadas no software VESTA [1].</b> Se a razão Mo:Se for 1/2, o domínio será hexagonal. De outra forma, será triangular com bordas de Se-zz caso a razão do número de átomos dos precursores seja inferior a 1/2 e será triangular com bordas de Mo-zz, caso contrário. Os átomos violeta representam o Mo e os átomos amarelos representam o Se. . . . .	13

2.9	<b>Conjunto de três geometrias testadas por Zhou <i>et al.</i> [6].</b> a) APCVD <i>standard</i> , b) APCVD invertida e c) APCVD evoluída. . . . .	13
2.10	<b>Representação esquemática das etapas da HER.</b> A etapa Volmer é a primeira a ocorrer, seguindo-se as etapas de Heyrovsky ou Tafel. Na etapa de Heyrovsky, é necessário absorver um próton para obter hidrogénio molecular, enquanto na etapa de Tafel, o hidrogénio molecular é produzido diretamente [7]. . . . .	14
2.11	<b>FETs fabricados a partir de monocamadas de MoSe<sub>2</sub>.</b> a) Configuração dos constituintes do FET. b)-d) Imagens ópticas para o FET com MoSe <sub>2</sub> hexagonal, triangular truncado e triangular, respetivamente. e) Gráfico de $I_{ds}$ em função de $V_{bg}$ para $V_{ds} = 0,5$ V, em que “Tri” significa triangular, “Tru” significa triangular truncado e “Hex” significa hexagonal [8]. . . . .	15
3.1	<b>Montagem experimental utilizada para a obtenção do perfil de temperatura com a presença de árgon, realizada com o editor de imagens vetoriais <i>Inkscape</i> [9]</b> a) Vista frontal da montagem experimental, incluindo os fluxímetros, as garrafas de árgon e H <sub>2</sub> e o controlador Multi-Gas 647C. b) Representação esquemática da montagem experimental. . . . .	19
3.2	<b>Método experimental utilizado para a obtenção dos perfis de temperatura.</b> Conjunto de etapas que permitem traçar o perfil de temperatura do forno. . . . .	19
3.3	<b>Perfis de temperatura relativos à alteração do fluxo e à alteração da posição do termopar.</b> a) Variação de temperatura da zona “quente”, $T_Q$ , da zona “fria”, $T_F$ , e do termopar, $T_T$ , para uma temperatura de <i>setpoint</i> da zona “fria” de 400 °C, variando apenas o fluxo de árgon ( $\phi = 100$ sccm e $\phi = 200$ sccm), b) Idem, para uma temperatura de <i>setpoint</i> da zona “fria” de 300 °C, com e sem patamar nos 600 °C na zona “quente” na ausência de fluxo. Em ambas as figuras, a temperatura de <i>setpoint</i> da zona “quente” foi de 800 °C. . . . .	20
3.4	<b>Perfis de temperatura relativos à alteração da rampa de subida de temperatura sem a presença de árgon.</b> a) Perfil de temperatura para uma temperatura de <i>setpoint</i> da zona “fria” de 300 °C, variando apenas a rampa de aquecimento (8,0 °C/min, 9,0 °C/min e 10,0 °C/min) para uma temperatura de <i>setpoint</i> da zona “quente” de 800 °C, b) Ampliação das retas obtidas para a zona “fria” e para o termopar durante o processo de aquecimento. . . . .	22
3.5	<b>Perfis de temperatura relativos à alteração do tempo programado para a zona “fria”, sem a presença de árgon e à posição do termopar na presença de árgon.</b> a) Perfis de temperatura para tempos programados da zona “fria” de 0 min, 31 min e 41 min, b) Perfis de temperatura variando a posição do termopar para uma temperatura da zona “fria” de 400 °C. . . . .	23
3.6	<b>Perfis de temperatura relativos à alteração da temperatura da zona “fria” e à posição do termopar.</b> a) Perfil de temperatura para uma temperatura de <i>setpoint</i> da zona “fria” de 340 °C e 375 °C, b) Perfil de temperatura para uma temperatura de <i>setpoint</i> da zona “fria” de 375 °C, variando apenas a posição do termopar. . . . .	24
3.7	<b>Comparação entre os perfis de temperatura do termopar para temperaturas da zona “fria” de 375 °C e 400 °C.</b> Variação da temperatura do termopar em função da posição para temperaturas da zona “fria” de 375 °C e 400 °C, mantendo $T_Q = 800$ °C. . . . .	25

3.8	<b>Perfil de temperatura do forno para uma temperatura da zona “fria” de 375 °C.</b> Perfil de temperatura obtido para uma temperatura da zona “quente” de 800 °C, uma temperatura da zona “fria” de 375 °C, na presença de um fluxo de argon de 100 sccm. . . . .	26
3.9	<b>Aumento e decréscimo de temperatura linear no perfil de temperatura</b> a) Regressão linear que simboliza o aumento de temperatura com declive de 30,22 °C/min. b) Regressão linear que simboliza o decréscimo de temperatura com declive de 31,92 °C/min. . . . .	26
3.10	<b>Montagem experimental realizada no software Solidworks 2019 [10].</b> Vista superior do corte longitudinal do forno, onde se encontram representados os precursores e os substratos de SiO <sub>2</sub> /Si nas barquinhas situadas no tubo de quartzo. . . . .	29
3.11	<b>Geometrias e posição dos substratos realizadas no software Solidworks 2019 [10]</b> a) <b>Geometria habitual</b> - dois substratos são posicionados em cima da barquinha. b) <b>Geometria em “V”</b> - dois substratos ocupam as faces laterais da barquinha. Não há fluxo a atravessar o centro da barquinha que incida nos substratos. c) <b>Geometria “1 cm da fonte”</b> - o substrato está a 1 cm do pó de MoO <sub>3</sub> . d) <b>Geometria “menor altura”</b> - utilizam-se dois substratos com menores dimensões que as habituais a uma altura menor do centro da barquinha. . . . .	29
3.12	<b>Parâmetros mais relevantes inseridos no software Quantax Esprit 1.9 utilizado na microscopia eletrónica de varrimento.</b> Definição e valor de cada um dos parâmetros utilizados no software Quantax Esprit 1.9. . . . .	31
3.13	<b>Modos Raman para a monocamada e a bicamada de MoSe<sub>2</sub> realizados com o software VESTA [1].</b> À esquerda encontra-se representada a monocamada de MoSe <sub>2</sub> e os seus dois modos Raman caraterísticos: $E_{2g}^1$ e $A_{1g}$ . À direita encontra-se representada a bicamada de MoSe <sub>2</sub> e além dos modos anteriormente mencionados, um modo adicional caraterístico, $B_{2g}^1$ . Os átomos violeta representam o Mo e os átomos amarelos representam o Se. . . . .	33
4.1	<b>Interferência em filmes finos e aspeto visual da superfície das amostras.</b> a) Efeito interferométrico observável em filmes finos como MoSe <sub>2</sub> e b) Colorimetria da superfície dos substratos. As amostras 20 e 21 têm aproximadamente 2 cm de comprimento e 1,8 cm de largura e as restantes três amostras têm dimensão aproximada de 3,2 cm de comprimento e 1 cm de largura. A região amarela tracejada na amostra 21 corresponde à região de deposição do MoSe <sub>2</sub> . A deposição em ambos os substratos da amostra 21 é simétrica. . . . .	36
4.2	<b>Micrografias ópticas obtidas no centro do substrato da amostra 23.</b> a) Representação esquemática do substrato, onde a região violeta localizada inferiormente e superiormente à região rosa corresponde ao filme contínuo de MoSe <sub>2</sub> . No centro do substrato, obtiveram-se as micrografias ópticas nas regiões: b) Região acinzentada da semi-elipse, c) Borda da semi-elipse e d) região amarelada externa à semi-elipse. O fluxo total atravessa o substrato da esquerda para a direita, logo a imagem a) corresponde à primeira zona atravessada pelo fluxo e a imagem c) corresponde à região a jusante. . . . .	37
4.3	<b>Micrografia óptica e eletrónica de varrimento da amostra 19 (<math>\phi = 30</math> sccm).</b> a) Micrografia óptica da parte superior central do substrato da amostra 19 e b) Imagem SEM da amostra 19. Foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV. . . . .	39

4.4	<b>Micrografias eletrônicas de varrimento da amostra 13 (<math>\phi = 50</math> sccm).</b> a) e b) Imagens SEM das regiões de elevada densidade de nucleação de hexágonos da amostra 13. Foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV. . . . .	40
4.5	<b>Micrografias eletrônicas de varrimento e distribuição do tamanho lateral dos triângulos da amostra 16 (<math>\phi = 60</math> sccm).</b> a) e b) Imagens SEM dos domínios da amostra 16. Foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV. A figura b) é uma ampliação da região tracejada azul da figura a); c) Distribuição do tamanho lateral dos triângulos correspondente à área da micrografia 4.5 a), assumindo que todos os triângulos são equiláteros. Os triângulos que se encontram em coalescência não foram incluídos. No total, foram medidos 181 triângulos. . . . .	41
4.6	<b>Micrografias eletrônicas de varrimento dos triângulos da amostra 18 (<math>\phi = 70</math> sccm).</b> a) e b) Imagens SEM dos triângulos aproximadamente equiláteros da amostra 18. Foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV. . . . .	42
4.7	<b>Micrografias eletrônicas de varrimento da amostra 18 (<math>\phi = 70</math> sccm).</b> a), b), c) e d) Imagens SEM da amostra 18 - evolução dos hexágonos com dentes de serra. Foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV. . . . .	43
4.8	<b>Micrografia óptica da amostra 23 (<math>\phi = 60</math> sccm).</b> Caracterização óptica dos triângulos e triângulos com vértices adicionais presentes na amostra 23. As setas vermelhas indicam o crescimento de vértices adicionais nos triângulos. . . . .	43
4.9	<b>Micrografias eletrônicas de varrimento e distribuição do tamanho lateral dos triângulos da amostra 17 (<math>\phi = 80</math> sccm).</b> a) e b) Imagens SEM dos domínios da amostra 17. Foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV; c) Distribuição do tamanho lateral dos triângulos correspondente à área da micrografia 4.9 a), assumindo que todos os triângulos são equiláteros. Os triângulos que se encontram em coalescência não foram incluídos. No total, foram medidos 186 triângulos. . . . .	44
4.10	<b>Imagens AFM e perfis de altura para a amostra 17.</b> Imagens AFM de a) um triângulo com um vértice adicional e uma bicamada AB, b) uma estrela de David e c) um polígono com forma irregular e os respectivos perfis de altura correspondentes aos gráficos d), e), f) e g), respectivamente. . . . .	45
4.11	<b>Micrografias eletrônicas de varrimento da amostra 12 (<math>\phi = 100</math> sccm).</b> a) Imagem SEM da amostra 12 com menor ampliação. b) Ampliação da área com tracejado azul da imagem SEM da figura 4.11 a). Foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV. . . . .	46
4.12	<b>Micrografias óptica e eletrônica de varrimento da amostra 10 (<math>\phi = 200</math> sccm).</b> a) Micrografia óptica das pirâmides da amostra 10. b), c) e d) Imagens SEM relativas aos diferentes tipos de domínios presentes na amostra 10. Foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV. . . . .	46
4.13	<b>Micrografias eletrônicas de varrimento das amostras 39 e 13 (<math>\phi = 50</math> sccm).</b> a) Imagem SEM da amostra 39 para uma percentagem relativa de hidrogénio de 10% e b) Imagem SEM da amostra 13 para uma percentagem relativa de hidrogénio de 15%. . . . .	47



- 4.14 **Imagens AFM e perfis de altura para as amostras 25 e 26.** Imagens AFM de: a) um triângulo com as bordas bem definidas rodeado de triângulos de pequenas dimensões e b) um triângulo com as bordas irregulares compostas por triângulos de pequenas dimensões e os respetivos perfis de altura correspondentes aos gráficos d), e) e f). . . . . 49
- 4.15 **Micrografias SEM das amostras produzidas com a percentagem de H<sub>2</sub> indicada.** Imagens SEM que ilustram a morfologia quando aplicada uma percentagem de H<sub>2</sub>, respetivamente, de 5%, 10 %, 12,5%, 15%, 17,5% e 20%. Foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV. . . . . 50
- 4.16 **Espetros Raman para as amostras 25 e 26.** Espetros Raman da amostra 25 para: a) uma pirâmide (a vermelho) formada em cima de uma monocamada (a azul) e b) uma monocamada triangular. Espetros Raman da amostra 26 para: c) a junção entre um triângulo com um vértice adicional e d) uma bicamada AB, onde a bicamada (a vermelho) encontra-se sobreposta a uma monocamada (a azul). . . . . 50
- 4.17 **EDS realizada à região central da amostra 27.** a) Imagem SEM da região central da amostra 27, onde se encontram assinalados quatro pontos correspondentes a um triângulo de MoSe<sub>2</sub> (cor amarela), a um losango branco (cor verde), a um losango cinzento (cor vermelha) e ao fundo (cor azul) e b) Espetros associados aos pontos coloridos da figura a). A tensão de aceleração utilizada foi de 20 kV. . . . . 51
- 4.18 **Distribuição do tamanho lateral dos triângulos segundo uma curva de ajuste log-normal.** A distribuição corresponde à área das micrografias eletrónicas da figura 4.15, assumindo que todos os triângulos são equiláteros, para a: a) amostra 24, b) amostra 25, c) amostra 26 e d) amostra 28. Os triângulos que se encontram em coalescência não foram incluídos. No total, foram medidos 258, 91, 169 e 217 triângulos, para as figuras a), b), c) e d), respetivamente. . . . . 52
- 4.19 **Micrografias eletrónicas de varrimento e distribuição do tamanho lateral dos triângulos das amostras 34, 31 e 36 ( $\phi = 70$  sccm), segundo uma curva de ajuste log-normal.** Imagem SEM da: a) amostra 34 (percentagem relativa de hidrogénio de 10%), b) amostra 31 (percentagem relativa de hidrogénio de 15%), c) amostra 36 (percentagem relativa de hidrogénio de 17,5%) e distribuição do tamanho lateral correspondente à área da: d) micrografia eletrónica 4.19 a), e) micrografia eletrónica 4.19 b) e f) micrografia eletrónica 4.19 c). Para a contagem, assume-se que todos os triângulos são aproximadamente equiláteros e os triângulos que se encontram em coalescência não foram incluídos. No total, foram medidos 56, 229 e 43 triângulos, para as figuras d), e), e f), respetivamente. 53
- 4.20 **Imagem AFM e perfis de altura para as amostras 32 e 36.** Imagens AFM de a) um triângulo equilátero onde as nanopartículas nas bordas são mais visíveis (amostra 32), b) um triângulo com vértices adicionais (amostra 36) e c) outro triângulo equilátero (amostra 36) e os respetivos perfis de altura correspondentes aos gráficos d), e), f) e g). . . . . 54
- 4.21 **Espetros Raman para as amostras 32 e 36** Espetros Raman da amostra 32 para: a) um triângulo, b) camadas sobrepostas (a vermelho) e junção de triângulos (a azul) e c) um losango esbranquiçado. Espetros Raman da amostra 36 para: d) hexágono com dentes de serra. . . . . 55

4.22	<b>Micrografias eletrônicas de varrimento dos triângulos das amostras 11 e 10 (<math>\phi = 200</math> sccm).</b> a) Imagem SEM da amostra 11 para uma percentagem relativa de hidrogénio de 10% e b) Imagem SEM da amostra 10 para uma percentagem relativa de hidrogénio de 15%. . . . .	56
4.23	<b>Micrografias eletrônicas de varrimento dos triângulos da amostra 33 (<math>\phi = 70</math> sccm e tempo de crescimento de 5 minutos).</b> a) Imagem SEM da amostra 33 com uma menor ampliação e b) Imagem SEM de um triângulo ampliado da amostra 33. . . . .	58
4.24	<b>Imagens SEM das amostras 10 e 14.</b> a) Imagem SEM dos fratais da amostra 10 e b) Imagem SEM das dendrites da amostra 14. Em ambas as amostras foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV. . . . .	59
4.25	<b>Representação esquemática dos processos que ocorrem a <math>\phi = 200</math> sccm, com variação da massa de selénio.</b> Processos que ocorrem durante o crescimento de um cristal: nucleação, difusão e agregação limitada por difusão (fratais da amostra 10) ou crescimento segundo direções preferenciais (dendrites da amostra 14). . . . .	62
4.26	<b>Dimensões fratais correspondentes aos elementos inseridos das amostras 10 e 14.</b> a) e b) Dimensões fratais de dois elementos das amostras 10 e 14, respetivamente, utilizando o método <i>box-counting</i> . . . . .	63
4.27	<b>Espetros Raman para a amostra 14.</b> Espetros Raman da amostra 14 para: a) dendrite de menor dimensão e b) dendrite de maior dimensão. . . . .	64
4.28	<b>Imagens SEM das amostras 18 e 22.</b> a) Imagem SEM dos triângulos da amostra 18 e b) Imagem SEM dos triângulos da amostra 22. Em ambas as amostras foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV. . . . .	65
4.29	<b>Distribuição do tamanho lateral dos triângulos para a amostra 22.</b> A distribuição corresponde à área da micrografia 4.28 b), assumindo que todos os triângulos são equiláteros. Os triângulos que se encontram em coalescência não foram incluídos. No total, foram medidos 117 triângulos. . . . .	66
4.30	<b>Imagens SEM das amostras 29 e 20.</b> a) Imagem SEM para a amostra 29, b) Ampliação da imagem SEM da figura c) para a amostra 20 indicada pelo retângulo tracejado azul dessa figura, c) Imagem SEM da região central da amostra 20 e d) Imagem SEM de outra região localizada no centro da amostra. Em ambas as amostras foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV. . . . .	67
4.31	<b>Domínios de MoSe<sub>2</sub> da imagem SEM da amostra 20.</b> a) e b) Regiões adjacentes no centro da amostra 20 com domínios de MoSe <sub>2</sub> presentes com mais de 2 $\mu\text{m}^2$ identificados com o <i>software</i> ImageJ. . . . .	68
4.32	<b>Áreas dos domínios de MoSe<sub>2</sub> do centro da amostra 20.</b> Dispersão das áreas dos setenta e um domínios da figura 4.31 a) (pontos a azul) e dos oitenta e três domínios de MoSe <sub>2</sub> da figura 4.31 b) (pontos a vermelho). As retas tracejadas a azul e a vermelho indicam a média do tamanho dos domínios para os três estágios de crescimento referentes aos dados das figuras 4.31 a) e b), respetivamente. . . . .	69
4.33	<b>Imagens SEM das amostras 21 e 20.</b> Imagens SEM dos hexágonos com dentes de serra das amostras a) 21 e b) 20. Foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV. . . . .	70

4.34	<b>Imagem SEM dos triângulos da amostra 21.</b> a) e b) Imagens SEM de dois dos triângulos presentes na amostra 21 na vizinhança dos hexágonos com dentes de serra. A linha tracejada azul indica a fronteira de uma bicamada. Em ambas as amostras foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV. . . . .	71
4.35	<b>Box plots dos dados das amostras com maior densidade de nucleação triangular e tamanho lateral, considerando o ajuste da distribuição log-normal.</b> <i>Box plots</i> com a inserção dos respectivos gráficos de dispersão para as 10 amostras com melhores resultados experimentais. A mediana, os quartis e os valores inferiores e superiores dos <i>box plots</i> foram calculados de acordo com os dados da distribuição log-normal. . . . .	72
4.36	<b>Gráfico polar relativo à densidade de nucleação triangular.</b> No eixo das ordenadas, está representada a densidade de nucleação triangular (triângulos/ $\mu\text{m}^2$ ) para cada uma das 10 amostras com melhores resultados experimentais. . . . .	73
4.37	<b>Gráfico que relaciona o tamanho lateral médio com a densidade de nucleação triangular.</b> Gráfico de dispersão das amostras em função do tamanho lateral médio (em $\mu\text{m}$ ) e a densidade de nucleação (triângulos/ $\mu\text{m}^2$ ). . . . .	74
C.1	<b>Esquema relativo à medida de Hausdorff para <math>X \subset \mathbb{R}^2</math> com aproximação a <math>\delta</math>.</b> A medida de Hausdorff com aproximação a $\delta$ permite obter a medida de Hausdorff para duas dimensões. . . . .	93
C.2	<b>Definição gráfica da dimensão de Hausdorff.</b> A dimensão de Hausdorff para $X$ é o valor de $s$ para o qual ocorre o salto de $\infty$ para 0. . . . .	95
C.3	<b>Exemplos da dimensão da cobertura de Lebesgue.</b> a) Refinamento de $\mathbb{R}$ através de intervalos abertos e b) Refinamento de uma circunferência onde as circunferências pontilhadas simbolizam as regiões onde existe a sobreposição, no máximo, de dois arcos. Adaptada de [11]. . . . .	98



# Lista de Tabelas

3.1	Dados obtidos para as duas temperaturas da zona “quente” que se encontram acima e abaixo de 750 °C, respetivamente, e as correspondentes temperaturas do termopar, para uma temperatura da zona “fria” fixa em 400 °C. . . . .	24
3.2	Dados obtidos para as duas temperaturas da zona “quente” que se encontram acima e abaixo de 750 °C, respetivamente, e as correspondentes temperaturas do termopar, para uma temperatura da zona “fria” fixa em 375 °C. . . . .	25
3.3	Parâmetros de deposição (massa dos precursores, tempo de deposição, fluxos dos gases de arraste (Ar) e redutor (H <sub>2</sub> ) e percentagem relativa de H <sub>2</sub> na fase gasosa) para as amostras 10 a 39. Todas as amostras foram preparadas usando a geometria habitual com exceção das assinaladas com * (em “V”), ** (menor altura) e † (1 cm da fonte). . . . .	28
3.4	Caraterísticas do microscópio óptico e da câmara integrada na cabeça trinocular do mesmo, utilizados para caraterizar as amostras. . . . .	30
4.1	Parâmetros de deposição das amostras em que se manteve constante as massas dos precursores, a geometria (habitual) e a posição do substrato, o tempo de deposição e a percentagem relativa de hidrogénio, variando apenas o fluxo total. . . . .	38
4.2	Parâmetros de deposição das amostras 13 e 39 em que se manteve constante as massas dos precursores, a geometria (habitual) e a posição do substrato, o tempo de deposição, o fluxo total (Ar + H <sub>2</sub> ), variando apenas a percentagem relativa de hidrogénio. . . . .	47
4.3	Parâmetros de deposição das amostras 15, 18 e 24-28 em que se manteve constante as massas dos precursores, a geometria (habitual) e a posição do substrato, o tempo de deposição, o fluxo total (Ar + H <sub>2</sub> ), variando apenas a percentagem relativa de hidrogénio. . . . .	48
4.4	Parâmetros de deposição das amostras 30-38 em que se manteve constante as massas dos precursores, a geometria (habitual) e a posição do substrato, o tempo de deposição, o fluxo total (Ar + H <sub>2</sub> ), variando apenas a percentagem relativa de hidrogénio. . . . .	53
4.5	Parâmetros de deposição das amostras 10 e 11 em que se manteve constante as massas dos precursores, a geometria (habitual) e a posição do substrato, o tempo de deposição, o fluxo total (Ar + H <sub>2</sub> ), variando apenas a percentagem relativa de hidrogénio. . . . .	55
4.6	Parâmetros de deposição das amostras 25 e 34 em que se manteve constante as massas dos precursores, a geometria (habitual) e a posição do substrato, o fluxo total (Ar + H <sub>2</sub> ) e a percentagem relativa de hidrogénio, variando apenas o tempo de deposição. . . . .	56

4.7	Parâmetros de deposição das amostras em que se manteve constante as massas dos precursores, a geometria (habitual) e a posição do substrato, o fluxo total (Ar + H <sub>2</sub> ) e a percentagem relativa de hidrogénio, variando apenas o tempo de deposição. . . . .	57
4.8	Parâmetros de deposição das amostras 27 e 36 em que se manteve constante as massas dos precursores, a geometria (habitual) e a posição do substrato, o fluxo total (Ar + H <sub>2</sub> ) e a percentagem relativa de hidrogénio, variando apenas o tempo de deposição. . . . .	58
4.9	Parâmetros de deposição das amostras 10 e 14 em que se manteve constante a massa de MoO <sub>3</sub> , a geometria (habitual) e a posição do substrato, o tempo de deposição, o fluxo total (Ar + H <sub>2</sub> ) e a percentagem relativa de hidrogénio, variando apenas a massa de Se. . . . .	59
4.10	Parâmetros de deposição das amostras em que se manteve constante as massas dos precursores, o tempo de deposição, o fluxo total (Ar + H <sub>2</sub> ) e a percentagem relativa de hidrogénio, variando apenas a geometria e a posição do substrato. . . . .	65
4.11	Parâmetros de deposição das amostras 20 e 21 em que se manteve constante as massas dos precursores, a geometria (foi utilizada uma geometria em “V”) e a posição do substrato, o tempo de deposição, a percentagem relativa de hidrogénio, variando apenas o fluxo total (Ar + H <sub>2</sub> ). . . . .	70

# Glossário

- 2D** Duas dimensões
- 3D** Três dimensões
- AFM** Do inglês, *atomic force microscopy*, que significa microscopia de força atômica
- ALD** Do inglês, *atomic layer deposition*, que significa deposição de camada atômica
- APCVD** Do inglês, *atmospheric pressure chemical vapor deposition*, que significa deposição química em fase vapor à pressão atmosférica
- BSEs** Do inglês, *backscattered electrons*, que significa elétrons retrodifundidos
- BZ** Do inglês, *Brillouin zone*, que significa zona de Brillouin
- CMOS** Do inglês, *complementary metal-oxide-semiconductor*, que significa metal-óxido-semicondutor complementar
- CVD** Do inglês, *chemical vapor deposition*, que significa deposição química em fase vapor
- DFT** Do inglês, *density functional theory*, que significa Teoria do Funcional de Densidade
- DLA** Do inglês, *diffusion limited aggregation*, que significa agregação limitada por difusão
- EDS** Do inglês, *energy-dispersive X-ray spectroscopy*, que significa espectroscopia de raios X por dispersão em energia
- FETs** Do inglês, *field-effect transistors*, que significa transistor de efeito de campo
- HER** Do inglês, *hydrogen evolution reaction*, que significa reação de evolução do hidrogénio
- IQR** Do inglês, *interquartile range*, que significa distância interquartil
- LCD** Do inglês, *liquid crystal display*, que significa ecrã de cristal líquido
- LEDs** Do inglês, *light emitting diode*, que significa díodos emissores de luz
- LPCVD** Do inglês, *low pressure chemical vapor deposition*, que significa deposição química em fase vapor a baixa pressão
- MBE** Do inglês, *molecular beam epitaxy*, que significa epitaxia por feixe molecular
- DPO** Diferença de percurso óptico
- CPO** Comprimento de percurso óptico

- PDF** Do inglês, *probability density function*, que significa função de densidade de probabilidade
- PID** Do inglês, *proportional–integral–derivative*, que significa proporcional-integral-derivativo
- PL** Do inglês, *photoluminescence*, que significa fotoluminescência
- PSPD** Do inglês, *position-sensitive photodetector*, que significa fotodetector sensível à posição
- PVD** Do inglês, *physical vapor deposition*, que significa deposição física em fase vapor
- RS** Do inglês, *resistive switching*, que significa comutação resistiva
- SEM** Do inglês, *scanning electron microscopy*, que significa microscopia eletrônica de varrimento
- SEs** Do inglês, *secondary electrons*, que significa elétrons secundários
- TMDs** Do inglês, *transition metal dichalcogenides*, que significa dicalcogenetos de metais de transição
- VESTA** Do inglês, *Visualization for Electronic and Structural Analysis*, que significa visualização para análise eletrônica e estrutural



# Lista de símbolos

$\alpha$	Coeficiente de aderência
$\boldsymbol{\mu}(\mathbf{k})$	Momento magnético orbital
$\mathbf{B}$	Vetor do campo magnético
$\mathbf{E}$	Vetor do campo elétrico
$\mathbf{k}$	Vetor de onda
$\delta$	Diferença de fase
$\dot{\mathbf{r}}(\mathbf{k})$	Velocidade dos portadores de carga
$\frac{1}{\epsilon}$	Fator de escala
$\kappa$	Condutividade térmica
$\lambda$	Comprimento de onda no meio
$\lambda_0$	Comprimento de onda no vácuo
$\mathbb{R}$	Espaço real de dimensão 1
$\mathbb{R}^n$	Espaço real de dimensão $n$
$\mathcal{H}_\delta^2$	Medida de Hausdorff bidimensional
$\mathcal{H}^s(X)$	Medida de Hausdorff $s$ -dimensional
$\mathcal{H}_\delta^s(X)$	Medida de Hausdorff $s$ -dimensional com aproximação a $\delta$
$\mathcal{I}$	Operador de simetria de inversão espacial
$\mathcal{T}$	Operador da simetria de inversão temporal
$\mu$	Média amostral
$\Omega(\mathbf{k})$	Curvatura de Berry
$\Phi$	Função de distribuição normal acumulada <i>standard</i>
$\phi$	Fluxo total de árgon e hidrogénio
$\phi_n$	Fase de Berry

$\sigma$	Desvio padrão amostral
$\sigma^+$	Luz polarizada circularmente no sentido contrário aos ponteiros do relógio
$\sigma^-$	Luz polarizada circularmente no sentido dos ponteiros do relógio
$\theta$	Ângulo de torção
$\theta_1$	Ângulo formado pelo raio incidente e a normal à superfície no ponto A
$\theta_2$	Ângulo formado entre o raio refratado que atinge o ponto B e a normal à superfície
$A_n(\mathbf{k})$	Conexão de Berry
$D$	Dimensão do fractal
$d$	Espessura do filme
$D_{HB}$	Dimensão de Hausdorff-Besicovitch
$D_{MB}$	Dimensão de Minkowski-Bouligand
$D_T$	Dimensão topológica
$dim_H(X)$	Dimensão de Hausdorff
$E[X]$	Valor esperado da variável aleatória $X$
$F$	Fluxo de partículas incidentes na superfície do substrato
$k$	Constante de proporcionalidade
$K_\alpha$	Transição dos elétrons de $n=2$ para $n=1$ produzindo raios $X$
$L_\alpha$	Transição dos elétrons de $n=3$ para $n=2$ produzindo raios $X$
$M$	Transição dos elétrons para o nível $n=3$ produzindo raios $X$
$m$	Número inteiro
$M_m$	Massa molar
$n$	Índice de refração
$n_0$	Índice de refração do ar
$n_1$	Índice de refração do meio 1
$n_2$	Índice de refração do meio 2
$P$	Pressão do gás
$p$	Probabilidade
$R$	Constante universal dos gases
$SD[X]$	Desvio padrão da variável aleatória $X$

$U_i$	Subconjuntos de $\mathbb{R}^n$ que cobrem o conjunto $X$
$Var(X)$	Variância da variável aleatória $X$
$Ind(\cdot)$	Grande dimensão indutiva
$ind(\cdot)$	Pequena dimensão indutiva
Q1	Primeiro quartil amostral
Q2	Mediana amostral
Q3	Terceiro quartil amostral
$T_F$	Temperatura da zona “fria”
$T_Q$	Temperatura da zona “quente”
$T_T$	Temperatura do termopar



# Capítulo 1

## Introdução

---

### 1.1 Contextualização

Em 1965, Gordon Earl Moore, co-fundador da Intel, previu que o poder de processamento de um computador duplicaria a cada 18 meses, ficando esta previsão conhecida como Lei de Moore [12]. Por outras palavras, a quantidade de transístores que poderiam ser colocados numa determinada área iria duplicar nesse intervalo temporal. Atualmente, o desenvolvimento da nanotecnologia permitiu a miniaturização dos transístores, respondendo aos grandes desafios políticos, económicos, sociais, ambientais e tecnológicos da era da globalização, deixando os anteriores dispositivos eletrónicos e optoeletrónicos obsoletos. Por conseguinte, materiais emergentes com características únicas e inovadoras têm sido investigados para colmatar as necessidades da “indústria 4.0”.

Em 2004, Novoselov *et al.* [13] descobriram o grafeno, quebrando paradigmas, descoberta que mereceu o prémio Nobel da Física atribuído em 2010. As suas insólitas propriedades como uma dureza superior à do diamante, a sua elasticidade, a impermeabilidade a todos os elementos excepto à água e a sua excelente condutividade térmica ( $\kappa \approx 5000$  W/mK [14]) tornaram-no num material multidisciplinar que abarca inúmeras áreas desde o fabrico de raquetes de ténis ultra-resistentes até à filtragem de contaminantes da água. Apesar destas promissoras aplicações, o grafeno possui um hiato de energia nulo não sendo, portanto, um semiconductor, o que limita a sua integração em dispositivos eletrónicos, por exemplo, os transístores. Por esta razão, outros novos materiais bidimensionais semicondutores começaram a ser investigados como os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs), com fórmula química  $\text{MX}_2$ , em que M representa um metal de transição (M: Mo, W) e X simboliza o calcogénio (X: S, Se, Te) [15]. Estes materiais apresentam um hiato de energia compreendido entre 1 e 2 eV [2], alargando o espetro das aplicações potenciais na indústria eletrónica, fotovoltaica e catalítica. Os TMDs permitem o fabrico de transístores mais rápidos e eficientes que os fabricados tendo como base o grafeno, viabilizando o aparecimento de dispositivos mais inteligentes e autónomos. Em particular, o disselenieto de molibdénio ( $\text{MoSe}_2$ ) é um material semiconductor pertencente a este grupo, que em monocamada apresenta um hiato de energia direto de 1,5 eV [16], que além de poder ser utilizado no fabrico de transístores é adequado para fotodetetores e células fotovoltaicas. A tecnologia de ponta adquire agora uma geometria triangular, que é a morfologia predileta dos TMDs para as recentes aplicações eletrónicas e optoeletrónicas.

É inegável que a janela de oportunidades para estes novos materiais é infundável. Contudo, a optimização da sua síntese ainda não foi atingida. Várias técnicas de síntese desde a exfoliação, utilizada por Novoselov *et al.* [13] para a obtenção de grafeno a partir de grafite, à deposição química em fase vapor (CVD) têm sido adotadas pela comunidade científica. A técnica CVD, a mais abordada na litera-

tura [8, 17, 18], revelou-se ser a mais eficaz para a síntese de  $\text{MoSe}_2$ , mas o estudo dos parâmetros que influenciam a morfologia tem sido um verdadeiro desafio nos últimos anos, não permitindo a massificação de dispositivos inovadores.

## 1.2 Objetivos

Nesta dissertação pretendemos: 1) estudar alguns dos inúmeros parâmetros experimentais que influenciam a morfologia dos domínios de  $\text{MoSe}_2$ , sintetizados por CVD; 2) estabelecer os intervalos de variação desses parâmetros em que se obtém uma determinada morfologia; 3) analisar a reprodutibilidade das experiências tendo em vista a aplicação futura das nanoestruturas de  $\text{MoSe}_2$  utilizadas por si só ou em combinação com outros materiais.

## 1.3 Estrutura da Dissertação

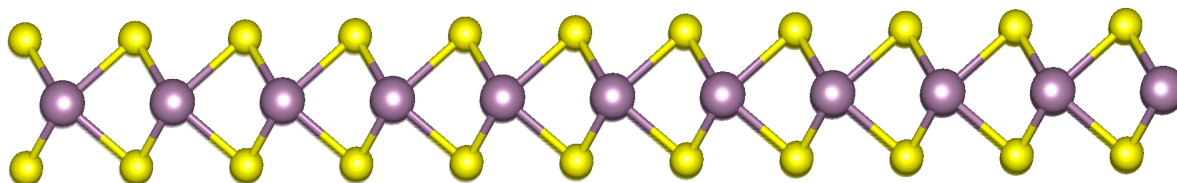
A dissertação foi condensada em cinco capítulos, de forma a tornar-se mais clara e concisa. O capítulo 1 é composto pela presente contextualização do tema de investigação e pela definição de objetivos. O capítulo 2 apresenta as características principais do  $\text{MoSe}_2$ , bem como os métodos e parâmetros de influência já estudados anteriormente na literatura. No capítulo 3 são especificados o material e os métodos experimentais empregues nesta dissertação. Em particular, é analisado o estudo do perfil de temperatura do forno CVD, essencial à realização das experiências de síntese de  $\text{MoSe}_2$ . Os resultados e a sua discussão encontram-se no capítulo 4. Com a realização e caracterização das amostras, estas são comparadas resultando num conjunto de parâmetros otimizados, detalhados nas conclusões do capítulo 5. Neste capítulo também se encontram as perspetivas futuras e algumas recomendações.

# Capítulo 2

## Propriedades, síntese e aplicações de MoSe<sub>2</sub>

### 2.1 Ligações químicas, polimorfismo e hiato de energia de MoSe<sub>2</sub>

A descoberta do grafeno em 2004 abriu caminho a que outros materiais que se podem reduzir a uma rede bidimensional, nos quais se integram os dicalcogenetos de metais de transição, suscitassem interesse pelas suas exóticas propriedades. Os dicalcogenetos de metais de transição, usualmente designados pela sigla inglesa TMDs, com estequiometria MX<sub>2</sub>, em que M representa o metal de transição e X o calcogénio, são compostos que, tal como a grafite, apresentam estrutura em camadas. Os átomos do metal de transição localizam-se num plano e acima e abaixo deste encontram-se os átomos de calcogénio, unidos por ligações covalentes (figura 2.1) [15]. As camadas de TMDs interagem entre si por ligações fracas de Van der Waals, pelo que é possível produzir estes materiais na forma de monocamadas bidimensionais (2D).

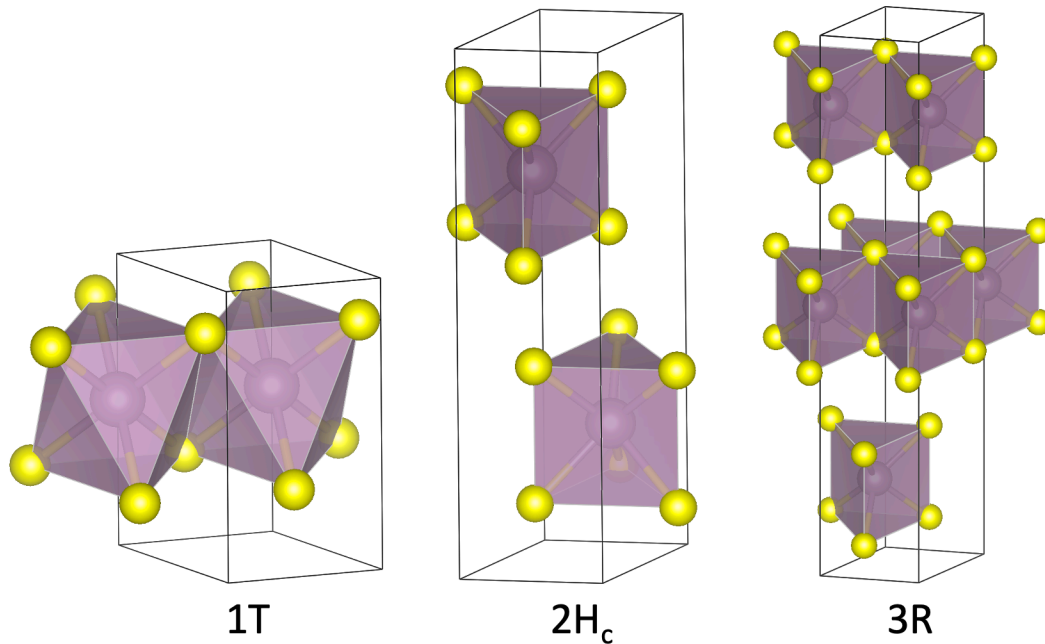


**Figura 2.1:** Vista lateral do MoSe<sub>2</sub> realizado com o *software* VESTA. [1]. Vista lateral de uma monocamada do politipo 2H<sub>c</sub> do MoSe<sub>2</sub>. Os átomos amarelos representam o selénio e os roxos o molibdénio.

Os TMDs abrangem uma extensa gama de propriedades eletrónicas, abarcando isolantes (HfS<sub>2</sub> e ZnS<sub>2</sub>), semicondutores tipo n (MoS<sub>2</sub> e MoSe<sub>2</sub>), semicondutores tipo p (WS<sub>2</sub> e WSe<sub>2</sub>), semimetais (WTe<sub>2</sub> e NbTe<sub>2</sub>) e metais (NbS<sub>2</sub> e CoTe<sub>2</sub>). Os mais investigados são MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> e WSe<sub>2</sub>. Embora o MoS<sub>2</sub> seja alvo de uma maior investigação, o MoSe<sub>2</sub> suscita um maior interesse em aplicações ópticas e fotovoltaicas devido ao valor do hiato de energia e elevada absorção óptica.

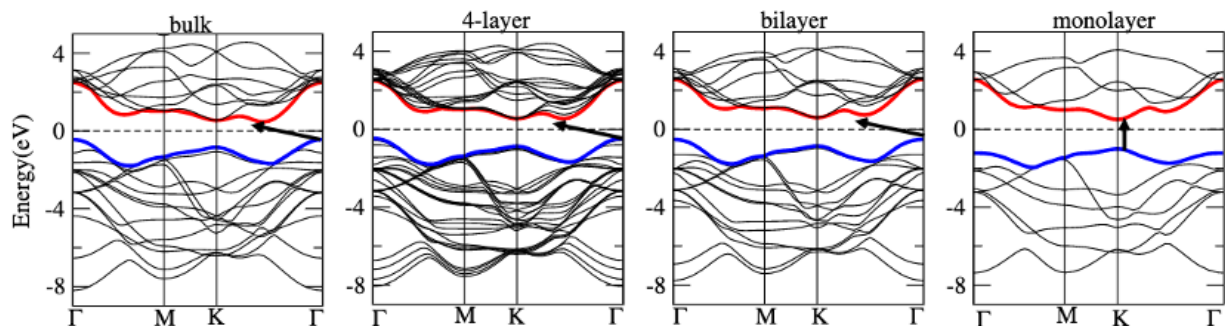
Uma das propriedades físicas interessantes do MoSe<sub>2</sub> é o polimorfismo. Os politipos mais habituais são as formas 1T, 2H e 3R [19]. Na fase 1T, os átomos estão empilhados segundo uma sequência do tipo AbC, onde as letras maiúsculas representam os átomos de calcogénio e a letra minúscula simboliza o metal de transição [20]. No MoSe<sub>2</sub>-1T, a posição de Wyckoff do molibdénio é 1b enquanto a do selénio é 2d. O grupo espacial do MoSe<sub>2</sub>-1T no *bulk* é  $P\bar{3}m1$ , de acordo com a notação de Hermann-Mauguin,  $D_{3d}^3$ , segundo a notação de Schönflies e o número é 164, segundo as Tabelas Internacionais da Cristalografia [21]. O politipo 2H assume duas formas predominantes, 2H<sub>a</sub> (empilhamento AbA CbC) e 2H<sub>c</sub> (empilhamento CaC AcA) [20]. No politipo 2H<sub>a</sub>, a posição de Wyckoff ocupada pelo átomo de molibdénio é 2b e a ocupada pelo átomo de selénio é 4f, enquanto no politipo 2H<sub>c</sub>, as posições de

Wyckoff ocupadas pelo Mo e pelo Se são, respectivamente, 2c e 4f. Ambos os politipos no *bulk* pertencem ao grupo espacial P6<sub>3</sub>/mmc, ou D<sub>6h</sub><sup>4</sup>, segundo a notação de Schönflies e o número é 194, segundo as Tabelas Internacionais da Cristalografia [21]. No politipo 3R, os átomos estão empilhados segundo uma sequência do tipo CaC BcB AbA, ocupando o átomo de Mo a posição de Wyckoff 3a e os átomos de selênio as posições 3a. O grupo espacial do MoSe<sub>2</sub>-3R em forma de *bulk* é R3m, de acordo com a notação de Hermann-Mauguin, C<sub>3v</sub><sup>5</sup>, segundo a notação de Schönflies e o número é 160, segundo as Tabelas Internacionais da Cristalografia [21]. A representação dos politipos mais frequentes do MoSe<sub>2</sub> (figura 2.2) foi realizada com recurso ao *software* VESTA (*Visualization for Electronic and Structural Analysis*), que permite a visualização em 3D da morfologia do composto [1].



**Figura 2.2:** Politipos de MoSe<sub>2</sub> realizado no *software* VESTA [1]. Os átomos amarelos representam o selênio e os roxos o molibdênio, estabelecendo ligações covalentes.

Além do polimorfismo, outra propriedade única que justifica a veemente procura por monocamadas de MoSe<sub>2</sub> encontra-se representada na figura 2.3. Devido ao confinamento quântico, o diagrama de bandas de energia do MoSe<sub>2</sub> (figura 2.3), calculado pela Teoria do Funcional de Densidade (DFT), permite concluir que há uma transição do hiato de energia indireto presente no MoSe<sub>2</sub> com mais do que uma camada para hiato de energia direto ( $\sim 1,5$  eV), existente nas monocamadas.



**Figura 2.3:** Diagrama de estrutura de bandas eletrônicas para MoSe<sub>2</sub>. O topo da banda de valência está marcado a azul e a parte inferior da banda de condução está marcada a vermelho. As setas indicam o hiato de energia, que é direto para a monocamada e indireto para mais do que uma camada e no *bulk*. O nível de Fermi encontra-se nos 0 eV [2].



## 2.2 Eletrônica de vale

Além das propriedades anteriormente mencionadas, existe um crescente interesse na utilização de TMDs como materiais *valleytrônicos*.

Existem dois tipos de simetria envolvidos no aparecimento das propriedades relacionadas com a eletrônica de vale: a simetria de inversão espacial e a simetria de inversão temporal, que vão afetar de forma distinta a curvatura de Berry ( $\Omega(\mathbf{k})$ ), definida como a fase de Berry por unidade de área, e o momento magnético orbital ( $\mu(\mathbf{k})$ ).

A fase de Berry ou fase geométrica, por sua vez, é definida como a diferença de fase num caminho fechado, num processo adiabático. A fase de Berry é definida matematicamente na zona de Brillouin (BZ), pela seguinte fórmula [22]:

$$\phi_n = \oint_{BZ} A_n(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = \oint_{BZ} \langle u_{n,\mathbf{k}} | i \partial_{\mathbf{k}} u_{n,\mathbf{k}} \rangle d\mathbf{k} \quad (2.1)$$

em que  $A_n(\mathbf{k}) = \langle u_{n,\mathbf{k}} | i \partial_{\mathbf{k}} u_{n,\mathbf{k}} \rangle$  denomina-se conexão de Berry,  $n$  é o índice da banda,  $\mathbf{k}$  é o vetor de onda e  $|u_{n,\mathbf{k}}\rangle$  é um estado de Bloch.

Além da fase de Berry poder ser definida por um integral de caminho fechado (por exemplo, P) que depende dos parâmetros espaciais  $\lambda$ , pode ser definida como um integral de superfície devido ao Teorema de Stokes [22]:

$$\phi = \oint_P A \cdot d\lambda = \int_S \Omega \cdot \hat{\mathbf{n}} dS = \int_S \Omega \cdot d\mathbf{S} \quad (2.2)$$

A curvatura de Berry é o rotacional da conexão de Berry e encontra-se representada pela seguinte expressão matemática [22]:

$$\Omega_{n,\mu\nu}(\mathbf{k}) = \partial_\mu A_{n,\nu}(\mathbf{k}) - \partial_\nu A_{n,\mu}(\mathbf{k}) \quad (2.3)$$

em que  $\partial_\mu \equiv \frac{\partial}{\partial k_\mu}$ ,  $\partial_\nu \equiv \frac{\partial}{\partial k_\nu}$ , com  $\mu, \nu \in \{x, y, z\}$

A curvatura de Berry e o momento magnético orbital são funções ímpares em relação à simetria de inversão temporal ( $\Omega(-\mathbf{k}) = -\Omega(\mathbf{k})$  e  $\mu(-\mathbf{k}) = -\mu(\mathbf{k})$ ) e pares em relação à simetria de inversão espacial ( $\Omega(-\mathbf{k}) = \Omega(\mathbf{k})$  e  $\mu(-\mathbf{k}) = \mu(\mathbf{k})$ ) [23].

Por exemplo, sob a simetria de inversão temporal, a propriedade  $\Omega(-\mathbf{k}) = -\Omega(\mathbf{k})$  e sob a simetria de inversão espacial, a propriedade  $\Omega(-\mathbf{k}) = \Omega(\mathbf{k})$  podem ser demonstradas, recorrendo a fundamentos de Mecânica Quântica:

(1) Sob a simetria de inversão temporal:

O operador da simetria de inversão temporal muda o sinal de  $\mathbf{k}$  e transforma o *ket* no complexo conjugado:  $\mathcal{T}|u_{n,\mathbf{k}}\rangle = |u_{n,-\mathbf{k}}^*\rangle$ . Aplicando o operador da simetria de inversão temporal à curvatura de Berry, na equação 2.3 e sabendo que a curvatura de Berry é antisimétrica, obtém-se:

$$\mathcal{T} \Omega_{n,\mu\nu}(\mathbf{k}) = \langle \partial_\mu \mathcal{T} u_{n,\mathbf{k}} | i \partial_\nu \mathcal{T} u_{n,\mathbf{k}} \rangle - \langle \partial_\nu \mathcal{T} u_{n,\mathbf{k}} | i \partial_\mu \mathcal{T} u_{n,\mathbf{k}} \rangle \quad (2.4)$$

$$= i \int d\mathbf{r} \partial_\mu \mathcal{T} u_{n,\mathbf{k}}^* \partial_\nu \mathcal{T} u_{n,\mathbf{k}} - i \int d\mathbf{r} \partial_\nu \mathcal{T} u_{n,\mathbf{k}}^* \partial_\mu \mathcal{T} u_{n,\mathbf{k}} \quad (2.5)$$

$$= i \int d\mathbf{r} \partial_\mu u_{n,-\mathbf{k}} \partial_\nu u_{n,-\mathbf{k}}^* - i \int d\mathbf{r} \partial_\nu u_{n,-\mathbf{k}} \partial_\mu u_{n,-\mathbf{k}}^* \quad (2.6)$$

$$= \Omega_{n,\nu\mu}(-\mathbf{k}) \quad (2.7)$$

$$= -\Omega_{n,\mu\nu}(-\mathbf{k}), \quad (2.8)$$

(2) Sob a simetria de inversão espacial:

O operador de simetria de inversão espacial conduz à alteração de sinal do vetor  $\mathbf{k}$  no estado de Bloch:  $\mathcal{I}|u_{n,\mathbf{k}}\rangle = |u_{n,-\mathbf{k}}\rangle$ .

Se o sistema possuir simetria de inversão espacial, então:

$$\mathcal{I}|u_{n,\mathbf{k}}\rangle = e^{i\varphi_{\mathbf{k}}}|u_{n,\mathbf{k}}\rangle \implies |u_{n,-\mathbf{k}}\rangle = e^{i\varphi_{\mathbf{k}}}|u_{n,\mathbf{k}}\rangle \quad (2.9)$$

Aplicando o operador da simetria de inversão espacial à conexão de Berry,  $\mathcal{I}A_{n,\mu}(\mathbf{k}) = A_{n,\mu}(-\mathbf{k})$ . Se o sistema possuir simetria de inversão espacial, então é possível aplicar-se a expressão 2.9 à conexão de Berry e obter-se uma expressão em que  $A_{n,\mu}(-\mathbf{k})$  difere de  $A_{n,\mu}(\mathbf{k})$  por uma transformação gauge:

$$A_{n,\mu}(-\mathbf{k}) = \langle u_{n,-\mathbf{k}} | i\partial_{\mu} u_{n,-\mathbf{k}} \rangle \quad (2.10)$$

$$= \langle u_{n,\mathbf{k}} | e^{-i\varphi_{\mathbf{k}}} i\partial_{\mu} (e^{i\varphi_{\mathbf{k}}} u_{n,\mathbf{k}}) \rangle \quad (2.11)$$

$$= \langle u_{n,\mathbf{k}} | e^{-i\varphi_{\mathbf{k}}} i e^{i\varphi_{\mathbf{k}}} \partial_{\mu} u_{n,\mathbf{k}} \rangle + \langle u_{n,\mathbf{k}} | e^{-i\varphi_{\mathbf{k}}} i^2 e^{i\varphi_{\mathbf{k}}} u_{n,\mathbf{k}} \rangle \partial_{\mu} \varphi_{\mathbf{k}} \quad (2.12)$$

$$= \langle u_{n,\mathbf{k}} | i\partial_{\mu} u_{n,\mathbf{k}} \rangle - \partial_{\mu} \varphi_{\mathbf{k}} \quad (2.13)$$

$$= A_{n,\mu}(\mathbf{k}) - \partial_{\mu} \varphi_{\mathbf{k}} \quad (2.14)$$

Os mesmos cálculos aplicam-se a  $A_{n,\nu}(-\mathbf{k})$ . Aplicando o operador da simetria de inversão espacial à curvatura de Berry:  $\mathcal{I}\Omega_{n,\mu\nu}(\mathbf{k}) = \Omega_{n,\mu\nu}(-\mathbf{k})$  e introduzindo o resultado obtido na equação 2.14, se o sistema apresenta simetria de inversão espacial obtém-se:

$$\Omega_{n,\mu\nu}(-\mathbf{k}) = \partial_{\mu} A_{n,\nu}(-\mathbf{k}) - \partial_{\nu} A_{n,\mu}(-\mathbf{k}) \quad (2.15)$$

$$= \partial_{\mu} (A_{n,\nu}(\mathbf{k}) - \partial_{\nu} \varphi_{\mathbf{k}}) - \partial_{\nu} (A_{n,\mu}(\mathbf{k}) - \partial_{\mu} \varphi_{\mathbf{k}}) \quad (2.16)$$

$$= \partial_{\mu} A_{n,\nu}(\mathbf{k}) - \partial_{\nu} A_{n,\mu}(\mathbf{k}) - \partial_{\mu} \partial_{\nu} \varphi_{\mathbf{k}} + \partial_{\nu} \partial_{\mu} \varphi_{\mathbf{k}} \quad (2.17)$$

$$= \partial_{\mu} A_{n,\nu}(\mathbf{k}) - \partial_{\nu} A_{n,\mu}(\mathbf{k}) \quad (2.18)$$

$$= \Omega_{n,\mu\nu}(\mathbf{k}) \quad (2.19)$$

Logo, um sistema que possua ambas as simetrias terá uma curvatura de Berry e um momento magnético orbital nulos, impossibilitando a manipulação das propriedades inerentes à *valleytronics*. No entanto, como as monocamadas de TMDs possuem apenas quebra da simetria de inversão espacial (figura 2.4), a curvatura de Berry e o momento magnético orbital assumem valores não nulos.

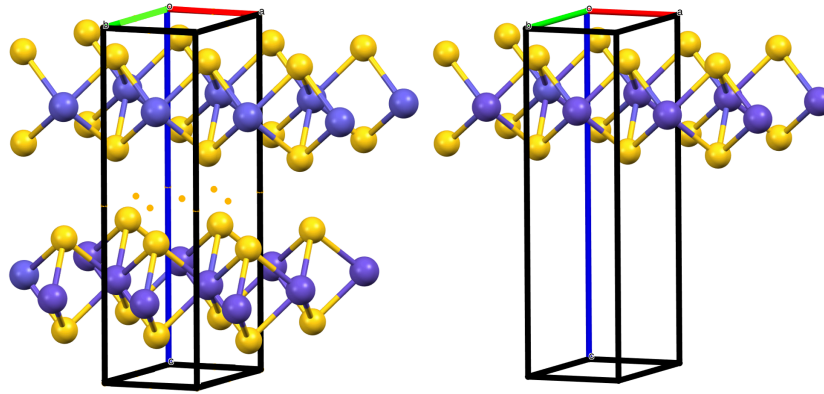
Como a curvatura de Berry nas monocamadas não é nula, devido à quebra da simetria de inversão espacial, a simetria de inversão temporal continuará a impôr  $\Omega(-\mathbf{k}) = -\Omega(\mathbf{k})$  e os portadores de carga vão adquirir uma velocidade anômala [24, 25]:

$$\dot{\mathbf{r}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} - \dot{\mathbf{k}} \times \Omega_n(\mathbf{k}) \quad (2.20)$$

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = -e\mathbf{E} - e\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B} \quad (2.21)$$

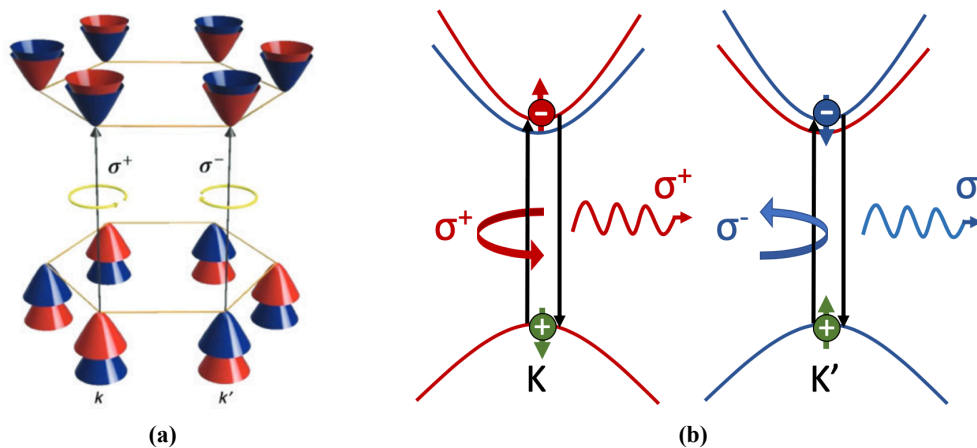
onde o primeiro termo da equação 2.20 representa a velocidade de grupo e o segundo termo relacionado com a curvatura de Berry introduz a velocidade anômala. A equação 2.21 representa a força de Lorentz.

Logo, a importância da curvatura de Berry e do acoplamento spin-órbita foram bem estabelecidos em vários fenômenos de transporte verificados nas monocamadas de TMDs [26].



**Figura 2.4: Simetria de inversão para a bicamada e monocamada de MoSe<sub>2</sub>-2H com recurso ao *software Mercury* [3].** À esquerda encontra-se uma bicamada de MoSe<sub>2</sub>, em que a simetria de inversão apenas se encontra entre as camadas. À direita situa-se uma monocamada de MoSe<sub>2</sub>, em que há a quebra da simetria de inversão entre camadas, além da inexistência de simetria de inversão intracamada. Os átomos de Mo estão representados a roxo e os de Se a amarelo. Os centros de inversão são as pequenas esferas laranjas.

Outra propriedade dos TMDs em monocamada com especial relevância na *valleytronics* encontra-se representada na figura 2.5. Para uma rede cristalina hexagonal no espaço real de uma monocamada de TMD, existirá no espaço recíproco uma rede hexagonal com pontos denominados K e K' (que é equivalente a -K) que pertencem à primeira zona de Brillouin e constituem pontos de elevada simetria. Os pontos K e K' e as bandas de valência e condução encontram-se representados na figura 2.5.



**Figura 2.5: Esquema da primeira zona de Brillouin.** a) Representação de K e K' nos vértices da célula hexagonal da rede recíproca, onde ocorre incidência da luz polarizada circularmente [4]. b) Fenómenos físicos que ocorrem na excitação e desexcitação durante a fotoluminescência (PL). Apenas está representada a banda de maior energia na banda de valência.

As bandas de valência e condução estão sujeitas a algumas regras consoante o sistema possua simetria de inversão temporal ou simetria de inversão espacial:

- (1) Se possuir simetria de inversão temporal e existir um eletrão com spin voltado para cima ( $\uparrow$ ) no ponto K, haverá um eletrão com o spin voltado para baixo ( $\downarrow$ ) no ponto K', com a mesma energia.
- (2) Se possuir simetria de inversão espacial e existir um eletrão com spin voltado para cima ( $\uparrow$ ) no ponto K, haverá um eletrão com o spin voltado para cima ( $\uparrow$ ) no ponto K', com a mesma energia.
- (3) Se apresentar ambas as simetrias, ambas as condições supracitadas são aplicáveis e cada estado do eletrão é duplamente degenerado.

Como os TMDs em monocamada não possuem simetria de inversão espacial, apenas a primeira condição se verifica. O acoplamento spin-órbita para a banda de valência (na ordem de 100 a 500 meV para os TMDs [24]) é muito maior do que para a banda de condução, originando um desdobramento maior na banda de valência. Portanto, a simetria de inversão temporal aliada ao acoplamento spin-órbita conduzem ao levantamento da degenerescência na banda de valência, em que estados de spins opostos correspondem à mesma energia nos pontos K e K'. Consequentemente, existem regras de seleção óptica para a excitação dos vales K e K', como pode ser observado na figura 2.5b. O vale K pode ser excitado com luz polarizada circularmente no sentido contrário aos ponteiros do relógio ( $\sigma^+$ ) e, por sua vez, o vale K' pode ser excitado com luz polarizada circularmente no sentido dos ponteiros do relógio ( $\sigma^-$ ). No vale K, os excitões são compostos por um elétron com spin voltado para cima ( $\uparrow$ ) e por um buraco com spin voltado para baixo ( $\downarrow$ ). No vale K', os excitões são compostos por um elétron com spin voltado para baixo ( $\downarrow$ ) e por um buraco com spin voltado para cima ( $\uparrow$ ). Quando os excitões relaxam, emitem por fotoluminescência  $\sigma^+$  e  $\sigma^-$ , de acordo com o vale onde estão situados e a energia emitida fornece informação sobre o hiato de energia [23]. Comparando o vale K com o vale K' sujeitos a um campo magnético nulo, é visível na figura 2.5b que a energia das partículas com spin opostos se encontra degenerada. Em adição, as bandas de valência no vale K têm o mesmo valor de momento magnético, mas com sentido oposto ao das bandas de valência no vale K', ocorrendo o mesmo fenômeno para as bandas de condução de ambos os vales ( $\mu_K^{c,v} = -\mu_{K'}^{c,v}$ ). É possível levantar a degenerescência energética entre os dois vales, quebrando a simetria de inversão temporal, recorrendo ao efeito de Zeeman, que permite controlar as propriedades dos vales através da aplicação de um campo magnético, que culminará com o aparecimento de novos dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, futuramente.

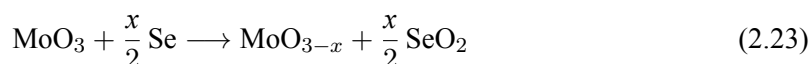
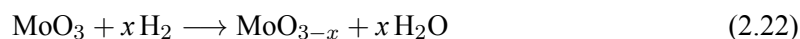
### 2.3 Síntese, morfologia e aplicações de MoSe<sub>2</sub>

Nos últimos anos tem-se assistido a um interesse crescente pelo desenvolvimento de novas técnicas de síntese de monocamadas de TMDs, visando obter um crescimento controlado e reprodutível das mesmas e, assim, contribuir para a melhoria da sua qualidade e aplicabilidade em micro e nanodispositivos.

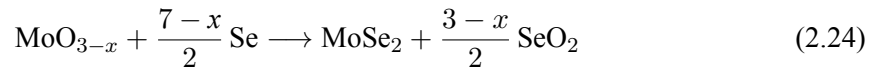
As estratégias de síntese podem ser divididas em duas categorias: métodos *top-down* e *bottom-up*. Os primeiros abarcam técnicas físicas e químicas para enfraquecer as forças de *Van der Waals* entre as camadas, como a exfoliação mecânica, realizada pela primeira vez no grafeno por Novoselov *et al* [13], a exfoliação química e a exfoliação via intercalação iônica [27]. Os métodos *bottom-up* consistem na produção de camadas de MoSe<sub>2</sub> em diversos substratos, a partir de precursores sólidos ou líquidos, como ocorre nas técnicas de reação hidrotérmica, epitaxia por feixe molecular (MBE), deposição de camada atômica (ALD), deposição física em fase vapor (PVD) e deposição química em fase vapor (CVD). Contudo, a técnica CVD é a mais utilizada porque proporciona um melhor controle dos parâmetros de crescimento, maior uniformidade nas camadas e um rendimento mais elevado, além do seu custo inferior.

O processo de CVD empregue na síntese de MoSe<sub>2</sub> pode ser dividido em cinco etapas [28]:

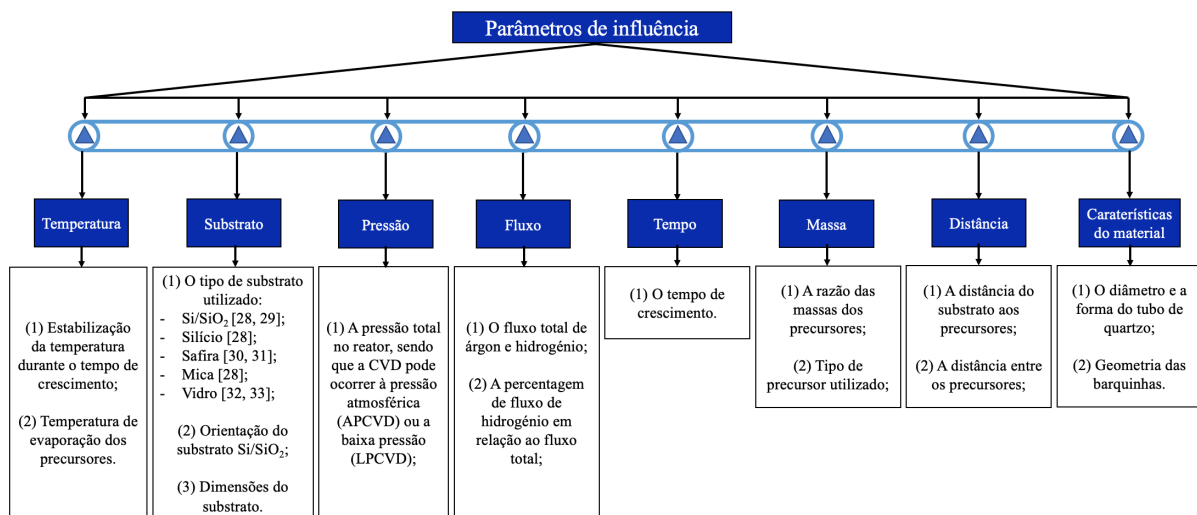
- (1) Evaporação: ocorre a evaporação dos precursores sólidos (MoO<sub>3</sub> e Se) que são arrastados por um gás portador (Ar ou N<sub>2</sub>) e um gás redutor (H<sub>2</sub>). O vapor de MoO<sub>3</sub> é reduzido a MoO<sub>3-x</sub> pelo H<sub>2</sub> (equação 2.22) e menos frequentemente pelo vapor de Se (equação 2.23):



- (2) Transporte: os reagentes na fase vapor difundem-se através da camada limite.
- (3) Adsorção: o vapor é adsorvido na superfície do substrato;
- (4) Difusão: os átomos/moléculas dos precursores difundem-se ao longo da superfície do substrato.
- (5) Reação: ocorre a produção de MoSe<sub>2</sub> (equação 2.24). É condição necessária ao crescimento do cristal que a condição de minimização da energia livre de Gibbs da reação seja satisfeita durante o processo de nucleação.



Embora a técnica de CVD seja concepcionalmente simples, reduzida a três equações químicas, se esquecermos a cinética da reação, o que torna o processo mais complexo são as inúmeras variáveis de controlo (esquema 2.6) que influenciam o crescimento lateral e vertical [29].



**Figura 2.6: Parâmetros de influência intervinientes num sistema CVD.** Os parâmetros de influência podem ser agrupados em oito classes principais, representadas nos retângulos a azul.

A síntese de TMDs por CVD ocorre num forno com até três zonas de temperatura distintas, que garantem o controlo da temperatura de evaporação dos precursores e a estabilização da temperatura dos mesmos durante o tempo de crescimento, que é outro parâmetro de influência. O tipo de substrato que ficará sujeito aos gradientes de temperatura influencia as aplicações industriais e o contraste óptico, sendo os materiais mais habituais o Si/SiO<sub>2</sub> [30, 31] em que o óxido deverá ter 90 nm ou 300 nm [28], o silício [30], a safira (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [32, 33], a mica [30] e o vidro. O vidro pode encontrar-se cristalizado [34] ou fundido [35] durante o tempo de crescimento, sendo utilizado como substrato devido à sua transparência, útil nas aplicações optoeletrónicas, ou pode atuar como catalisador [36]. Além do tipo de substrato, a sua dimensão, forma e orientação são parâmetros críticos que condicionam a síntese. A pressão, um dos parâmetros de influência que afeta todo o sistema, permite atribuir uma nomenclatura à técnica CVD. Esta técnica de síntese pode classificar-se segundo as siglas inglesas LPCVD ou APCVD, caso seja realizada a baixa pressão ou à pressão atmosférica, respetivamente. Além da pressão, o substrato está sujeito a um fluxo que habitualmente é constituído por um gás de transporte e um gás redutor, como por exemplo, o argon e o hidrogénio, em que a percentagem do hidrogénio em relação ao fluxo total costuma ser alvo de estudo na literatura. Os gases vão interagir com os precursores, que comumente encontram-se em

pó [37,38], em filme [39–41] ou em solução [42], propiciando as reações químicas. A morfologia é condicionada não apenas pelo tipo de precursor, mas também pela razão entre as massas dos mesmos. Todos os elementos desde os precursores, barquinhas até ao tubo de quartzo onde se processa todo o mecanismo químico requerem geometrias específicas. Por exemplo, apesar do tubo de quartzo habitualmente usado ser oco por dentro, existem autores que colocam um tubo interior com menor diâmetro [17,43] ou usam células de Knudsen [44] ou uma ampola [45] para obterem um melhor resultado com os seus parâmetros de controlo.

Para testar o impacto de todas as variáveis mencionadas anteriormente, na síntese de TMDs, tem ocorrido um crescimento substancial da pesquisa científica nos últimos anos. Por exemplo, em 2014, Xin Lu *et al.* [46] sintetizaram um filme de MoSe<sub>2</sub> com 1 cm<sup>2</sup>, composto essencialmente por monocamadas e bicamadas. Além da síntese de filmes monocamada, podem ser sintetizados domínios com diferente morfologia.

Jin Xia *et al.* [30] sintetizaram por APCVD monocamadas de MoSe<sub>2</sub> em diferentes substratos: Si/SiO<sub>2</sub>, Si e mica. A maioria dos domínios crescidos em Si/SiO<sub>2</sub> e mica eram triângulos equiláteros com comprimentos de borda variando de poucos micrómetros a 40 micrómetros. Por outro lado, os domínios sintetizados em Si tinham tamanhos maiores (até 50 μm), mas formas irregulares.

O tamanho das monocamadas é relevante para o bom desempenho de dispositivos optoeletrónicos. Com este propósito, Yongji Gong *et al.* [47] sintetizaram, em 2016, monocamadas triangulares até 1,3 mm e hexágonos com bordas irregulares cuja diagonal mais longa media 1,6 mm. Para fluxos baixos, não ocorreu síntese; para fluxos intermédios obtiveram-se os melhores resultados e para fluxos elevados (100 e 200 sccm), a densidade de nucleação aumentou drasticamente e o tamanho dos cristais diminuiu. Mantendo o fluxo constante e incrementando a temperatura de crescimento, o domínio passa de monocamadas triangulares para multicamada.

O fluxo total tem um papel crucial na morfologia dos domínios obtidos. Nesse sentido, Yue Li *et al.* [48] concluíram que o número de camadas aumenta quando o fluxo total diminui. Para tal, variaram o fluxo total (5 a 40 sccm) e verificaram que para fluxos muito baixos ocorria a formação de partículas e nanocristais; para fluxos intermédios obtiveram cristais com várias camadas e para fluxos mais elevados obtiveram-se bicamadas e monocamadas. Em suma, uma diminuição do fluxo total favorece o crescimento vertical, enquanto um aumento propicia o crescimento lateral. No entanto, ao variarem o fluxo total até 110 sccm, verificaram que o tamanho lateral diminui para fluxos tão elevados, o que valida os resultados de Yongji Gong *et al.* [47].

Em 2017, seguindo os passos de Xin Lu *et al.* mencionado anteriormente [46], Yu Zhao *et al.* [49] sintetizaram filmes de monocamada de MoSe<sub>2</sub> na escala milimétrica.

Com o intuito de analisar a morfologia dendrítica de MoSe<sub>2</sub> para aplicação em HER (*hydrogen evolution reaction*), Huang *et al.* [50] obtiveram em 2017 domínios triangulares com arestas retas, afiadas e estruturas dendríticas maioritariamente hexagonais. Com uma razão H<sub>2</sub>/Ar de 3:10 e um tempo de crescimento de 15 minutos obtiveram-se pequenos domínios triangulares. Quando se aumentou a razão H<sub>2</sub>/Ar, surgiram monocamadas de hexágonos dendríticos com dimensões superiores a 20 μm. Quando a temperatura foi ajustada para 820 °C, variou-se o fluxo de H<sub>2</sub>. Para fluxos de 10 e 15 sccm, obtiveram-se domínios triangulares. Quando se aumentou o fluxo de H<sub>2</sub> surgiram estruturas dendríticas que aumentam de tamanho conforme o aumento do fluxo. Mantendo o fluxo de H<sub>2</sub> em 30 sccm e alterando a temperatura não ocorre alteração morfológica. As estruturas obtidas são hexágonos dendríticos; porém, com o aumento da temperatura, ocorre um ligeiro aumento do tamanho lateral.

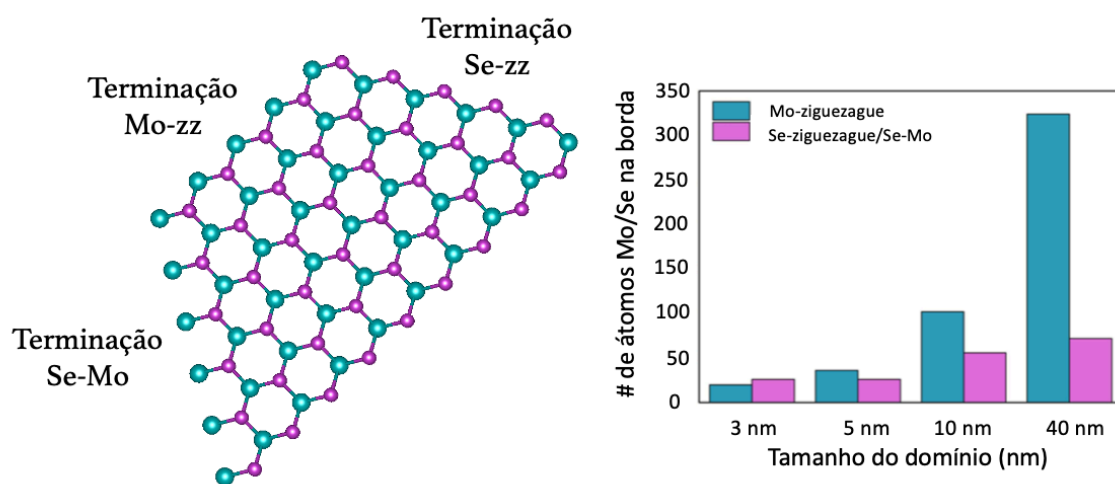
Estes autores [50] estudaram ainda o efeito do tempo de crescimento, tendo concluído que o crescimento de monocamadas de MoSe<sub>2</sub> hexagonais dendríticas compreende quatro estágios: a selenização, o

crescimento epitaxial, o aparecimento de bordas afiadas nos domínios triangulares e a recristalização. A vantagem das monocamadas dendríticas obtidas consiste na sua utilização em HER, uma vez que possuem bordas abundantes e, conseqüentemente, dispõem de muitos locais ativos.

Com uma técnica CVD semelhante à aplicada na produção de  $\text{MoS}_2$  [18, 31, 51, 52] e  $\text{WS}_2$  [52–55], Tao Chen *et al.* [56], em 2018, sintetizaram uma monocamada triangular de  $\text{MoSe}_2$  com  $195 \mu\text{m}$  de tamanho lateral. Dada a baixa reatividade do selênio em comparação com o enxofre, a presença de um agente redutor, como é o caso do hidrogénio, é fundamental. Com o aumento ligeiro do fluxo de  $\text{H}_2$ , ocorre a transição de formas hexagonais monocamadas de elevadas dimensões com dentes de serra para um filme contínuo monocamada, bicamada e multicamada. A variação da temperatura de crescimento também alterou a morfologia das bicamadas: de  $730 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $740 \text{ }^\circ\text{C}$  verificou-se a transição de triângulo para hexágono. Esta ação tornou-se reversível quando se atingiu  $780 \text{ }^\circ\text{C}$ , porém alcançaram-se domínios de menores dimensões.

Em 2018, Huihan Wang *et al.* [5], utilizando um fluxo total elevado de 500 sccm, concluíram que sem adição de hidrogénio ocorria a formação de flocos triangulares de várias camadas e nanopartículas de  $\text{MoO}_x$ , enquanto com a adição de uma pequena quantidade de hidrogénio ocorria formação de flocos monocamada e as nanopartículas eram constituídas por  $\text{MoSe}_2$ , ao invés de  $\text{MoO}_x$ . À medida que o fluxo de  $\text{H}_2$  foi aumentado, mantendo o fluxo total constante, os domínios evoluíram de triângulos truncados para triângulos com bordas arredondadas para domínios irregulares. O tamanho lateral diminuiu com o aumento do fluxo de hidrogénio e a área ocupada por monocamadas atingiu o máximo (28%) para uma percentagem de hidrogénio intermédia (10 sccm).

Existem três principais terminações: Mo-ziguezague (Mo-zz), Se-ziguezague (Se-zz) e Mo-Se (figura 2.7 à esquerda). Para um fluxo de hidrogénio de 10 sccm, à medida que o tamanho do domínio aumentou, o crescimento das bordas Se-ziguezague e Se-Mo era muito menor que o crescimento das bordas Mo-ziguezague (figura 2.7 à direita).



**Figura 2.7: Terminações em  $\text{MoSe}_2$  e gráfico de evolução do comprimento das arestas ao longo do tempo.** À esquerda, estão representadas as terminações Mo-zz, Se-zz e Mo-Se, realizadas no *software* VESTA [1] e à direita encontra-se um histograma da relação do tamanho do domínio com o número de átomos da terminação. O histograma foi adaptado de Huihan Wang *et al.* [5].

No mesmo ano, Yue Li *et al.* [8] concluíram que, com o aumento de fluxo de H<sub>2</sub>, a morfologia de MoSe<sub>2</sub> transitava de formas hexagonais para triângulo truncados e, finalmente, para triângulos bem definidos. Ao aumentar gradualmente a razão dos fluxos de Ar/H<sub>2</sub>, os cristais de MoSe<sub>2</sub> mantiveram a forma triangular, mas com tamanho decrescente.

Em 2018, M. N. Sial *et al.* [57] sintetizaram MoSe<sub>2</sub> com diferentes morfologias. A altura do centro da barquinha ao substrato foi o parâmetro de variação. Para a menor altura, obtiveram-se nanofolhas de MoSe<sub>2</sub> verticalmente orientadas e à medida que a altura aumentou, surgiram pirâmides triangulares ( $\approx 5 \mu\text{m}$ ), triângulos ( $\approx 10 \mu\text{m}$ ) e hexágonos ( $\approx 100 \mu\text{m}$ ).

No ano seguinte, os mesmos autores [58] concluíram que o tamanho do domínio aumentava com a temperatura de crescimento, havendo uma variação de 4 a 50  $\mu\text{m}$ . As monocamadas e bicamadas surgiram para temperaturas baixas, enquanto que para altas temperaturas os flocos triangulares apresentavam no centro pequenos flocos e nanopartículas nas bordas.

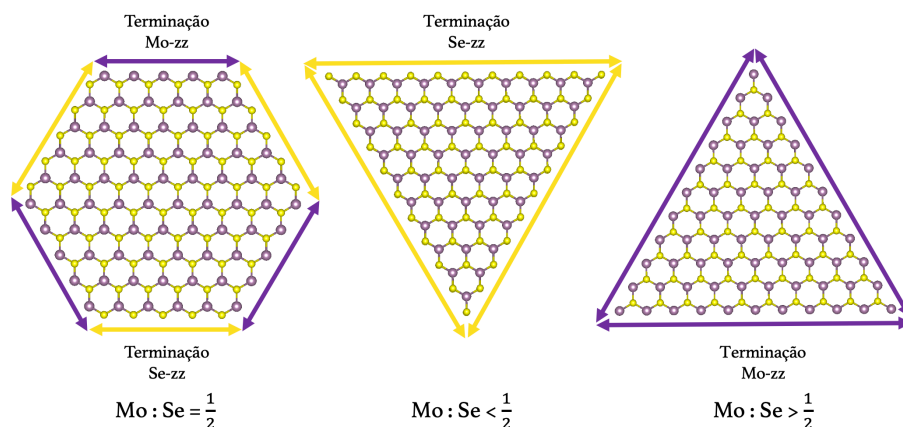
Fixando a temperatura em 800 °C, variaram o fluxo total de 25 a 100 sccm. Abaixo de 25 sccm, não ocorreu deposição cristalina. Para 25 sccm, obtiveram-se flocos de pequenas dimensões com nanopartículas centrais e flocos de elevadas dimensões com nanopartículas distribuídas em cima do mesmo. O aumento do fluxo leva a um aumento da densidade de nucleação até aos 75 sccm, inclusive.

Em 2019, Chen *et al.* [59] sintetizaram monocamadas hexagonais com bordas em dente de serra com tamanho lateral de 20 micrómetros. No mesmo ano, uma nova técnica mais sofisticada denominada CVD por inversão de fluxo, relatada por Zhang *et al.* [60], conduziu à síntese de monocamadas de MoS<sub>2</sub>. Wang *et al.* [61] aplicaram esta mesma técnica na síntese de MoSe<sub>2</sub>, em que a maior monocamada obtida media 110  $\mu\text{m}$ . Durante o aumento da temperatura, um fluxo inverso é aplicado, impedindo a nucleação homogênea descontrolada, enquanto que um fluxo direto é adotado durante o crescimento epitaxial. Este recente procedimento introduz o tempo de comutação de fluxos, um novo parâmetro que influencia o crescimento e a morfologia dos cristais. Os autores inferiram que uma diminuição do tempo de comutação promovia uma diminuição da densidade de nucleação e uma transição de multicamadas para monocamadas. Além do tempo de comutação, o tempo de crescimento influencia o aparecimento das monocamadas, que surgem em maiores dimensões com um tempo de 10 minutos. Para um tempo de crescimento de 5 minutos, apenas se depositam monocamadas de pequenas dimensões, enquanto que com um tempo de crescimento de 15 minutos surgem bicamadas. De forma semelhante, para uma temperatura de crescimento de 720 °C apenas se observam pequenos flocos de MoSe<sub>2</sub>, enquanto a 810 °C obtêm-se monocamadas com elevado tamanho lateral e multicamadas. A densidade de nucleação diminui com o aumento do tempo e da temperatura de crescimento.

Os mesmos autores [62], no mesmo ano, utilizando novamente a CVD por fluxo inverso, estudaram também as condições ótimas para o crescimento de bicamadas triangulares com empilhamento AA (ângulo de torção,  $\theta = 0^\circ$ ) e AB (ângulo de torção,  $\theta = 60^\circ$ ). A bicamada de MoSe<sub>2</sub> com empilhamento AA formou-se a 810 °C, sendo que a de maior tamanho atingiu mais de 100  $\mu\text{m}$  e o empilhamento AB prefere crescer a uma temperatura mais alta (860 °C). Posteriormente, Zhang *et al.* [63] aplicaram a mesma técnica na síntese de WS<sub>2</sub> e WSe<sub>2</sub>.

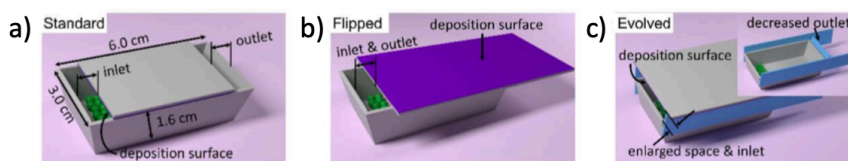
Juncheng Li *et al.* [64] afirmaram que quando a razão entre o número de átomos Mo:Se é 1/2, a forma do domínio é hexagonal. Se a razão for menor que esse valor, obtêm-se essencialmente triângulos com terminações Se-zz, pois as terminações de Mo-zz cresceram mais rápido. Caso contrário, formar-se-ão triângulos com terminações de Mo-zz. A morfologia, de acordo com a razão do número de átomos dos precursores, encontra-se ilustrada na figura 2.8. Este fenómeno já tinha sido relatado por Wang *et al.* em 2014 para o MoS<sub>2</sub> [65].





**Figura 2.8:** Terminações presentes em MoSe<sub>2</sub> de acordo com a razão do número de átomos dos precursores, realizadas no software VESTA [1]. Se a razão Mo:Se for 1/2, o domínio será hexagonal. De outra forma, será triangular com bordas de Se-zz caso a razão do número de átomos dos precursores seja inferior a 1/2 e será triangular com bordas de Mo-zz, caso contrário. Os átomos violeta representam o Mo e os átomos amarelos representam o Se.

Zhou *et al.* [6], em 2020, modificaram a disposição espacial do substrato na barquinha, com forma prismática, mas aberta numa face lateral. A primeira geometria consistia na APCVD *standard*, onde o substrato é colocado com a face oxidada voltada para baixo, no meio da barquinha (imagem 2.9 a)); a segunda geometria (APCVD invertida) consistia em tapar a saída do fluxo com o substrato voltado para cima, de forma que o local de entrada do fluxo era o mesmo que o local de saída (imagem 2.9 b)) e a terceira geometria adotada (APCVD evoluída) baseava-se em colocar o substrato voltado para baixo no centro da barquinha, mas a abertura para a entrada de fluxo era maior do que a da saída (imagem 2.9 c)).



**Figura 2.9:** Conjunto de três geometrias testadas por Zhou *et al.* [6]. a) APCVD *standard*, b) APCVD invertida e c) APCVD evoluída.

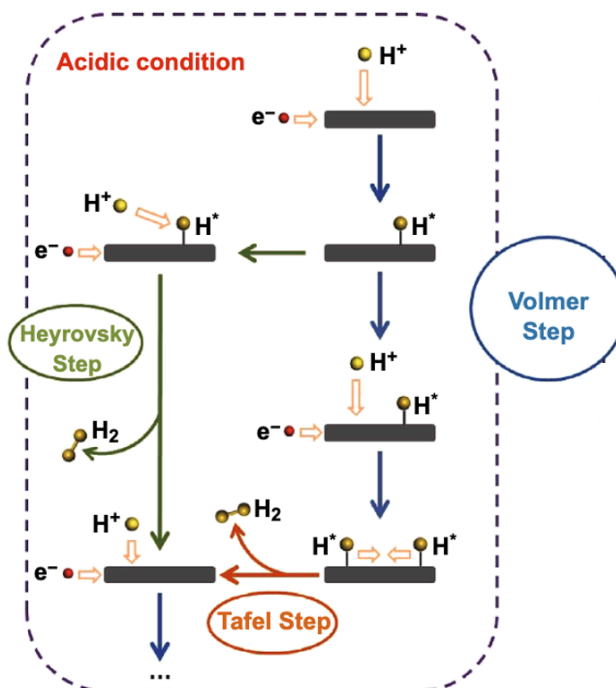
Com a APCVD *standard*, os domínios triangulares perfeitos e triangulares truncados estão distribuídos de uma forma pouco homogênea, havendo zonas do substrato com domínios muito pequenos e pouca densidade de nucleação. A APCVD invertida favorece a formação de domínios multicamada. Os produtos mudam de partículas dispersas para pequenos triângulos e hexágonos dentes de serra, ao longo do comprimento do substrato. A APCVD evoluída beneficia o crescimento de um filme MoSe<sub>2</sub> de monocamada contínua, exceto numa região de multicamadas. Nas bordas maiores do substrato ocorreu maior deposição de MoSe<sub>2</sub>.

Com o intuito de investigar a evolução dos produtos intermédios obtidos nas reações químicas, Vineeta Singh *et al.* [66] analisaram as amostras por espectrometria em dispersão de energia (EDS) e espectroscopia Raman. Obtiveram losangos com uma elevada percentagem de oxigénio na sua constituição e uma percentagem de selénio desprezável, tratando-se de MoO<sub>3-x</sub>, o que corrobora as equações químicas 2.22, 2.23 e 2.24.

Apesar destes enormes avanços científicos, os parâmetros de crescimento ainda se encontram longe de estarem otimizados e serem reproduzíveis, sendo necessário analisá-los e compreendê-los com mais cuidado, de forma a se poder fabricar dispositivos com MoSe<sub>2</sub> em massa num futuro próximo.

As propriedades físicas únicas dos TMDs em monocamada tornam-nos candidatos promissores para dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos e fotônicos, tais como células fotovoltaicas, transistores de efeito de campo (FETs), fotodetetores, baterias de lítio [45], etc. Também são usados como catalisadores na reação de evolução do hidrogênio (HER).

O interesse dos TMDs para a aplicação em HER, que consiste na extração de hidrogênio molecular, surge da procura de energias limpas, que não contêm carbono na sua composição, evitando as energias não renováveis como o petróleo e o carvão. O problema da HER é a baixa taxa de reação e o alto custo, que impede a produção em massa, daí ser necessário o maior número de locais ativos nas bordas no MoSe<sub>2</sub> para esta aplicação.

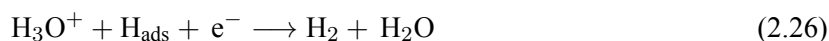


**Figura 2.10: Representação esquemática das etapas da HER.** A etapa Volmer é a primeira a ocorrer, seguindo-se as etapas de Heyrovsky ou Tafel. Na etapa de Heyrovsky, é necessário absorver um próton para obter hidrogênio molecular, enquanto na etapa de Tafel, o hidrogênio molecular é produzido diretamente [7].

Na literatura existem dois tipos de HER: a HER realizada em meio ácido e a HER fotocatalítica [67]. A HER realizada em meio ácido consiste em três etapas, representadas na figura 2.10. A primeira é denominada etapa de Volmer (equação 2.25), que consiste na redução de prótons e na obtenção de prótons adsorvidos ( $H_{ads}$ ):

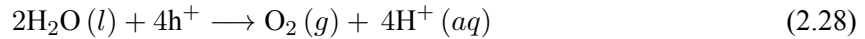


Em seguida, podem ocorrer duas etapas como a de Heyrovsky (equação 2.26) ou a de Tafel (equação 2.27), ocorrendo sempre produção de hidrogênio molecular:



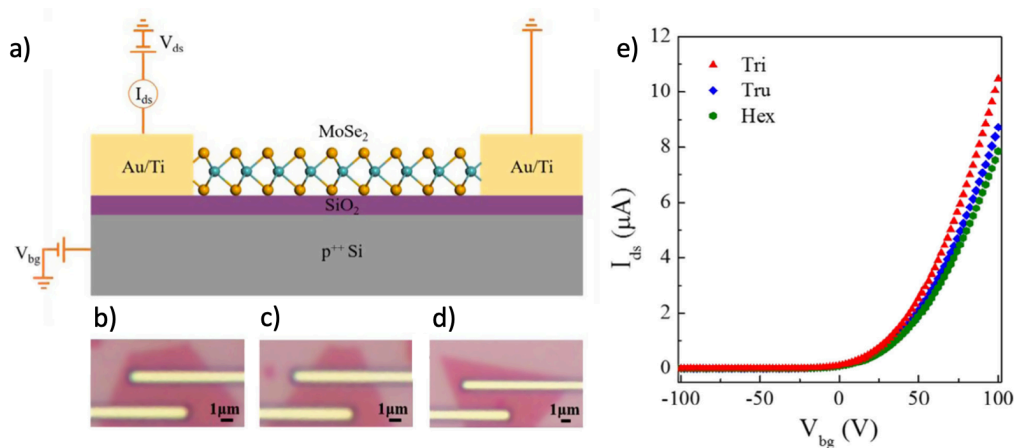
Por outro lado, a produção de hidrogênio por separação fotocatalítica da água emprega um catalisador semicondutor como é o caso do MoSe<sub>2</sub>, que é utilizado para converter a energia da luz em energia química.

Quando os fótons têm uma energia igual ou superior à do hiato do MoSe<sub>2</sub>, ocorre a formação de pares elétron-buraco que vão atuar nas seguintes reações químicas no ânodo (equação 2.28) e no cátodo (2.29), em meio ácido:



Enquanto a HER beneficia de bordas irregulares, com o maior número de ramificações possíveis, os FETs e fotodetetores requerem estruturas monocamada triangulares perfeitas ou filmes contínuos.

Yue Li *et al.* [8] sintetizaram monocamadas triangulares, triangulares truncadas e hexagonais e fabricaram FETs com base nestas amostras (figura 2.11 a-d)). A mobilidade para as formas hexagonal, triangular truncada e triangular foi de, aproximadamente, 16, 18 e 21 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, respectivamente, deduzida do gráfico da figura 2.11 e). Logo, a forma triangular com os vértices formados registra melhores características nestes transístores, o que justifica a preferência de sintetizar esta morfologia.



**Figura 2.11:** FETs fabricados a partir de monocamadas de MoSe<sub>2</sub>. a) Configuração dos constituintes do FET. b-d) Imagens ópticas para o FET com MoSe<sub>2</sub> hexagonal, triangular truncado e triangular, respectivamente. e) Gráfico de  $I_{ds}$  em função de  $V_{bg}$  para  $V_{ds} = 0,5$  V, em que “Tri” significa triangular, “Tru” significa triangular truncado e “Hex” significa hexagonal [8].

Chen *et al.* [59] sintetizaram monocamadas de MoSe<sub>2</sub> hexagonais com dentes de serra com 20 μm, obtendo uma mobilidade de 0,21 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, que é um valor menor que as mobilidades obtidas por Yue Li *et al.* [8]. Pode-se concluir que a forma triangular é a morfologia que resulta num melhor desempenho neste tipo de transístores.

Além destas aplicações, as monocamadas triangulares de TMDs podem ser utilizadas para criar heteroestruturas, na qual vários materiais partilham diferentes interfaces. As heteroestruturas proporcionam uma forma de estudar diferentes fenómenos e abrem possibilidades sem precedentes de combiná-los para uso tecnológico, pois a mesma adquire na totalidade novas propriedades inexistentes nas suas camadas individuais.

Yongji Gong *et al.* [68], em 2015, demonstraram pela primeira vez um método de CVD de duas etapas para o crescimento de heteroestruturas de MoSe<sub>2</sub> e de WSe<sub>2</sub> do tipo I e II. A heteroestrutura tipo I consistia numa bicamada de WSe<sub>2</sub> e WSe<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> nas bordas e no centro uma monocamada de MoSe<sub>2</sub>. Em oposição, a heteroestrutura tipo II difere da heteroestrutura tipo I, por possuir no centro uma bicamada de WSe<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub>, em vez de apenas a monocamada de MoSe<sub>2</sub>. A maior heteroestrutura obtida por Yongji Gong *et al.* media 169 μm.

Xufan Li *et al.* [69] relataram o crescimento de heteroestruturas GaSe/MoSe<sub>2</sub> verticais e laterais, que demonstraram um bom desempenho fotovoltaico.

Para um baixo fluxo de árgon e um curto tempo de deposição, pequenas ilhas monocamada de GaSe são depositadas na monocamada de MoSe<sub>2</sub>. À medida que o tempo de crescimento aumenta, os domínios de GaSe acabam por cobrir na totalidade a monocamada de MoSe<sub>2</sub>. Para um elevado fluxo de árgon, alguns domínios de GaSe depositam-se verticalmente, enquanto outros domínios tentam sintetizar-se lateralmente à monocamada de MoSe<sub>2</sub>. As heteroestruturas empilhadas verticalmente exibem um crescimento epitaxial com orientação de rede bem alinhada entre as duas camadas. No entanto, verificou-se que as heteroestruturas laterais não exibem alinhamento epitaxial lateral, existindo na interface uma sobreposição de ambos os materiais.

Muitas das propriedades ópticas e elétricas nesta estrutura são devidas ao MoSe<sub>2</sub>, porque o GaSe tem uma absorção muito fraca de luz visível. Desta forma, o bom funcionamento do dispositivo baseado na heteroestrutura GaSe/MoSe<sub>2</sub> assenta em dois desafios: (1) na optimização do crescimento de uma heteroestrutura lateral de GaSe/MoSe<sub>2</sub>, que é um processo energético menos favorável e (2) na síntese de monocamadas de MoSe<sub>2</sub> de elevado tamanho e qualidade.

Além das heteroestruturas mencionadas anteriormente, podem ser sintetizadas heteroestruturas constituídas por TMDs e por outro tipo de materiais como ferroelétricos.

J. P. B. Silva *et al.* [70] produziram e analisaram uma heteroestrutura de MoSe<sub>2</sub>/BTO (BaTiO<sub>3</sub> - BTO) para a sua aplicação em dispositivos de memória resistiva não volátil controlada pela polarização ferroelétrica. O efeito RS (*resistive switching*) é atribuído ao acoplamento de carga na interface e ao processo da inversão da polarização ferroelétrica.

Em vez de recorrerem a um material como BTO, Caiyun Wang *et al.* [71] obtiveram uma heteroestrutura de MoSe<sub>2</sub> e NiO. A qualidade da monocamada de MoSe<sub>2</sub> constituinte da heteroestrutura influencia bastante o desempenho do dispositivo, logo Caiyun Wang *et al.* estudaram também o efeito da massa de MoO<sub>3</sub>, da temperatura de selénio e da razão da pressão de vapor de Se/MoO<sub>3</sub> e a influência destes parâmetros na fotoluminescência (PL). Concluíram que o aumento da razão da pressão de vapor de Se/MoO<sub>3</sub> resulta num valor de hiato de energia mais baixo e que o tamanho do floco de MoSe<sub>2</sub> origina um sinal de PL mais intenso. A maioria dos díodos emissores de luz (LEDs) de TMDs emitem na faixa do comprimento de onda infravermelho, o que é vantajoso para aplicações de controlo à distância, como por exemplo, os comandos de ar condicionado.

Por sua vez, Jia *et al.* [72], em vez de criarem uma heteroestrutura vertical, sintetizaram heteroestruturas laterais de MoSe<sub>2</sub>-WSe<sub>2</sub> monocamada, que têm excelente desempenho em díodos e dispositivos fotovoltaicos. A síntese foi realizada tendo em consideração que a temperatura de sublimação de WO<sub>3</sub> é superior à de MoO<sub>3</sub> e foi utilizada uma quantidade reduzida de pó de MoO<sub>3</sub>, para este sublimar completamente antes do crescimento lateral de WSe<sub>2</sub> evitando a contaminação cruzada; logo, para a formação da heterojunção p-n, nestas condições, só foi necessário um processo de CVD.

O conjunto infundável de aplicações é o mecanismo propulsor para a obtenção de uma síntese confiável de monocamadas de elevadas dimensões de MoSe<sub>2</sub>, que permitam obter a próxima geração de dispositivos eletrónicos e optoeletrónicos, bem como contribuir para a descarbonização do ambiente através da utilização de MoSe<sub>2</sub> em células fotoeletroquímicas para a produção de “hidrogénio verde”.

# Capítulo 3

## Métodos experimentais

---

Entre a miríade de metodologias experimentais utilizadas, a técnica CVD a pressão atmosférica tornou-se o procedimento de eleição pela comunidade científica. Ao contrário, por exemplo, da exfoliação mecânica, com um baixo rendimento e com pouco controlo sobre a morfologia, a altura e o tamanho do  $\text{MoSe}_2$ , a técnica CVD revelou-se mais eficaz, pois a deposição a altas temperaturas evita o aparecimento de resíduos em regiões indesejadas. Além disso, como habitualmente são obtidos vários domínios num mesmo substrato, a técnica CVD é de baixo custo com um elevado rendimento. Tradicionalmente, este procedimento baseia-se no aquecimento dos precursores num forno, cujo perfil de temperatura tem de ser estudado minuciosamente para identificar a posição de colocação dos precursores. Neste capítulo são abordados os avanços e recuos experimentais até à elaboração do perfil de temperatura do forno CVD, bem como o material e a metodologia utilizada, não apenas no estudo do forno, mas também na síntese de  $\text{MoSe}_2$ .

### 3.1 Perfil de temperatura

#### 3.1.1 Montagem experimental

O elemento principal empregue na síntese das monocamadas de  $\text{MoSe}_2$  consiste num forno tubular horizontal com região dupla de aquecimento. O forno utilizado é o modelo TM 50X300 da Termolab *High Temperature Technology*, com número de série 168/19, adquirido em janeiro de 2020. O fabricante não forneceu informação sobre o perfil de temperatura do mesmo, pelo que, previamente à síntese dos cristais de  $\text{MoSe}_2$  foi fundamental determinar este perfil.

O forno contém dois écrans programáveis onde se inserem os parâmetros de aquecimento da região onde a temperatura é máxima e é colocado o pó de  $\text{MoO}_3$  na deposição química em fase vapor e da região circundante desta, designadas por zona “quente” e zona “fria”, respetivamente. Cada écran de temperatura encontra-se acoplado a um termopar interno que permite a leitura da temperatura real. O sistema responsável por assegurar o aumento desejado de temperatura por unidade de tempo (rampa de subida de temperatura) integra um controlador proporcional-integral-derivativo (PID). O controlador PID minimiza as perturbações de forma a que a temperatura real se encontre cada vez mais próxima da temperatura de referência. A temperatura real e a temperatura de referência são atualizadas em cada instante, aparecendo na parte superior e inferior, respetivamente, de cada um dos écrans. O manual do fabricante não indica as localizações exatas dos termopares internos. Como o forno tem apenas 45 cm de comprimento, ocorre a transferência de energia térmica da zona “quente” para a zona “fria”, pelo que a temperatura indicada pelos termopares internos apenas é válida numa pequena região espacial. Um dos maiores desafios é, de facto, não só obter os valores desejados de temperatura nas posições pretendidas

onde irão ser colocados os precursores sólidos da reação de CVD, como garantir que a temperatura se mantém estável durante o processo de deposição. O forno suporta uma temperatura máxima de 1150 °C, mas a temperatura máxima utilizada neste trabalho foi de 817 °C.

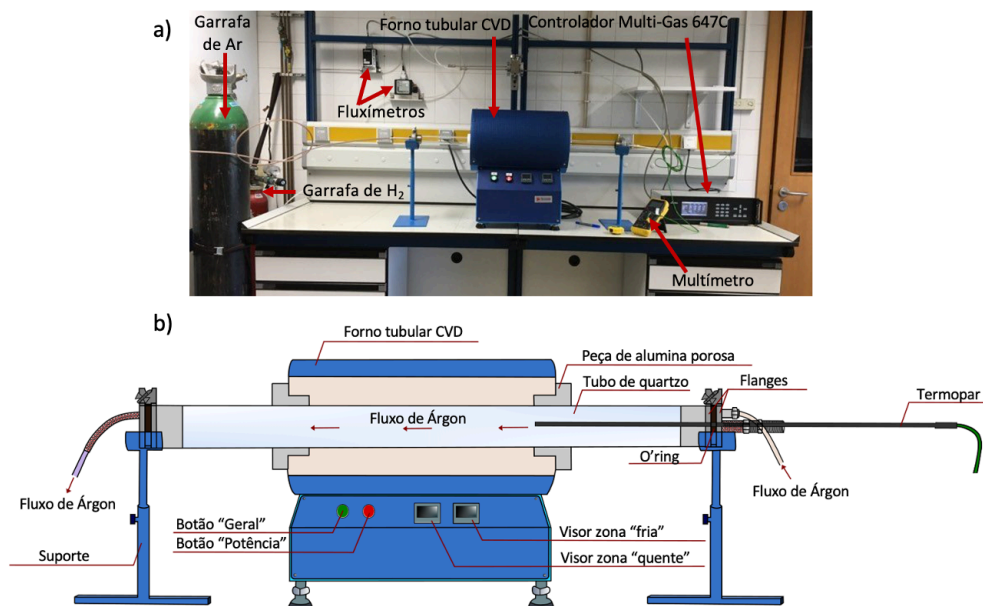
Além disso, o forno permite a escolha de até quatro programas de aquecimento. Os programas podem ser ativados consecutivamente, ou podem ser executados a seguir a um patamar (temperatura constante durante um certo intervalo de tempo) e, nesse caso, cada programa permite traçar um perfil de temperatura; contudo, foi apenas utilizado um programa para traçar o perfil de temperatura do forno, visto que a temperatura inicial tinha sempre de ser a temperatura ambiente ( $\approx 25$  °C). Nenhum dos programas permite o retrocesso à temperatura inicial, o que é logrado apenas com o arrefecimento de forma natural do forno. Um programa de temperatura é definido através dos seguintes parâmetros nos écrans:

- (1) **Temperatura de *setpoint*** - consiste na temperatura final que se pretende atingir; habitualmente, a temperatura final não estabiliza imediatamente no écran devido às oscilações geradas pelo controlador PID. Se a temperatura escolhida como *setpoint* não estiver no intervalo de temperaturas para o qual o fabricante definiu os parâmetros do controlador PID, ou seja, entre 500 °C e 1000 °C, é necessário realizar o “Auto-Tune”. Com esta função ativada, o forno alcança a temperatura de *setpoint* à máxima potência e os parâmetros do controlador PID são automaticamente otimizados. Antes de se definir a temperatura de *setpoint* da “zona fria” para se traçar o perfil, recorrentemente era necessário proceder ao “Auto-Tune”;
- (2) **Rampa de subida de temperatura** - como mencionado anteriormente, consiste na variação da temperatura por unidade de tempo. Apesar de no écran se poder inserir qualquer valor de temperatura, a máxima taxa de variação de temperatura que o forno consegue suportar é aproximadamente 20 °C/min;
- (3) **Tempo de manutenção a uma dada temperatura** - baseia-se no intervalo de tempo em que a temperatura de *setpoint* é mantida aproximadamente constante, antes do forno arrefecer até à temperatura ambiente. Na síntese de MoSe<sub>2</sub>, o tempo de manutenção corresponde ao tempo de crescimento dos respetivos cristais.

Para a configuração experimental do estudo do perfil de temperatura à pressão atmosférica, introduziu-se no forno CVD, centrado no seu eixo, um tubo de quartzo com diâmetro exterior de 4 cm e 100 cm de comprimento. Este era sustentado por dois suportes cilíndricos ocios de alumina porosa, que permitiam o bom isolamento térmico do forno. O tubo de quartzo era fechado nas extremidades por flanges de aço inoxidável KF40, O-rings de viton e tampas cegas.

Como o perfil de temperatura pode ser traçado na presença ou ausência de argon foram utilizadas duas montagens experimentais, que diferiam entre si pelo número de aberturas existentes na tampa cega a montante do tubo. Quando se utilizava argon, uma das aberturas destinava-se à entrada de gás, enquanto na outra abertura, um termopar externo tipo K era encaixado à pressão, assegurando que mantinha a sua posição ao longo do tempo experimental, como é ilustrado na figura 3.1.

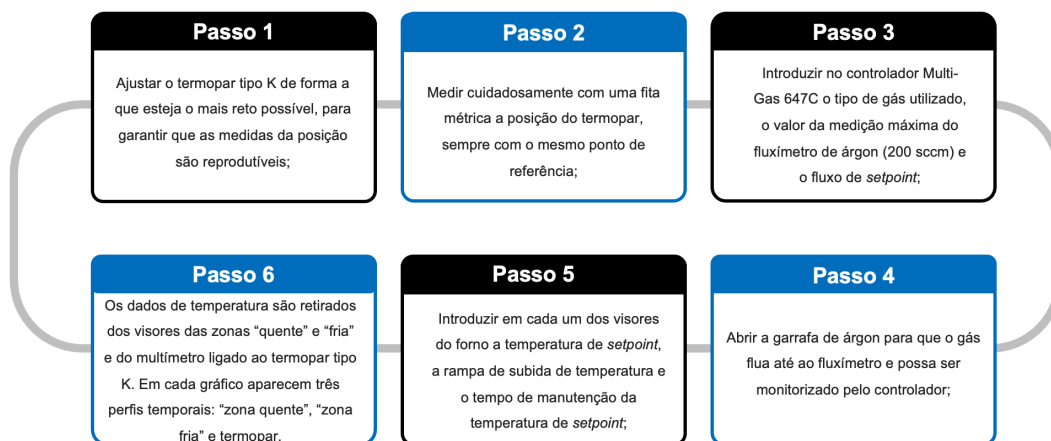
O termopar tipo K encontrava-se ligado a um multímetro Univolt DT-64 ( $\pm 1$  °C), que permitia a leitura dos valores de temperatura. Em todas as experiências, o fluxo de argon, medido com um fluxímetro que atingia 200 sccm e monitorizado pelo controlador Multi-Gas 647C, atravessava o forno da extremidade direita para a extremidade oposta. O controlador Multi-Gas 647C possuía quatro canais, que permitiam introduzir até 4 gases em simultâneo. O écran LCD do mesmo indicava o fluxo a cada instante que atravessava o tubo e o fluxo de *setpoint*. O fluxo de *setpoint* é introduzido manualmente no écran antes do início da experiência e representa o fluxo que se pretende utilizar.



**Figura 3.1: Montagem experimental utilizada para a obtenção do perfil de temperatura com a presença de árgon, realizada com o editor de imagens vetoriais Inkscape [9]** a) Vista frontal da montagem experimental, incluindo os fluxímetros, as garrafas de árgon e H<sub>2</sub> e o controlador Multi-Gas 647C. b) Representação esquemática da montagem experimental.

### 3.1.2 Procedimento experimental

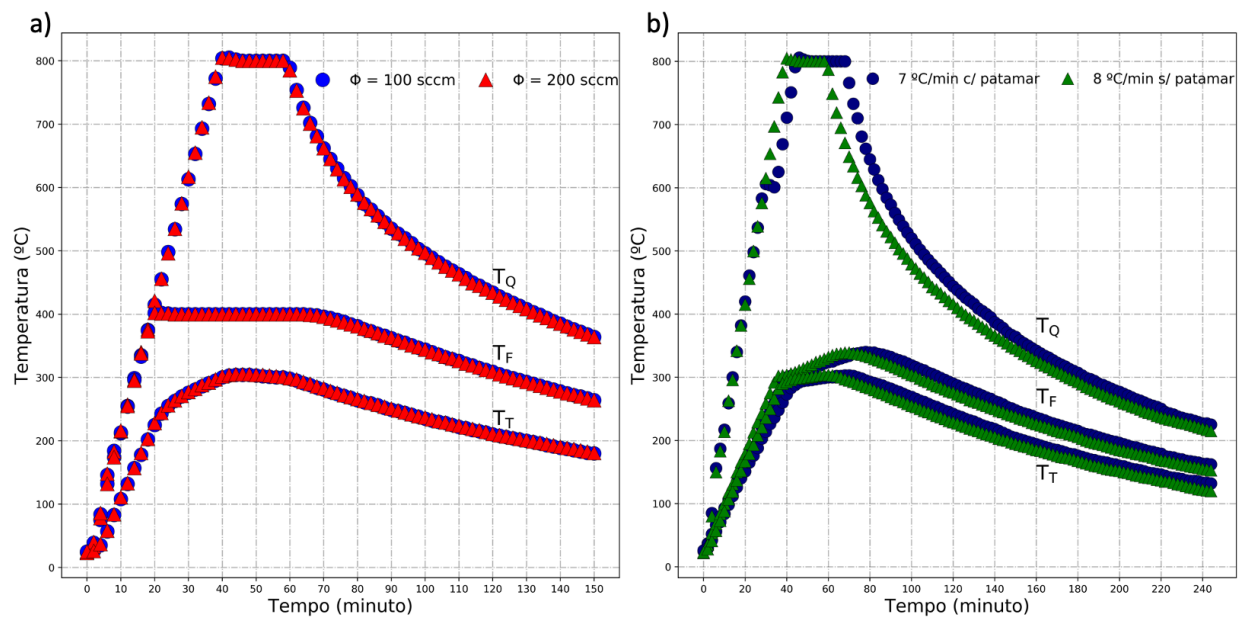
O perfil de temperatura do forno é essencial para a síntese de MoSe<sub>2</sub>, pois fornece a informação das posições onde se têm de colocar os pós dos precursores. Como se mencionou anteriormente, o manual do forno fornecido pelo fabricante não indica as posições dos termopares internos no forno; por outro lado, existe transferência de energia térmica da zona “quente” para a zona “fria”, devido ao pequeno comprimento do forno CVD (45 cm). Deste modo, a posição do termopar tipo K é um parâmetro fundamental, pois irá definir a posição da barquinha que contém o pó de selénio. O objetivo do estudo do perfil de temperatura é determinar a posição em que a temperatura do termopar se mantém estável, aproximadamente nos 300 °C, durante o período de crescimento dos cristais, atingindo no mínimo uma temperatura de 290 °C quando a zona “quente” se encontre próxima de 750 °C para assegurar o aprovisionamento de uma atmosfera rica em selénio antes do início do crescimento. Este propósito exige um procedimento experimental metódico e rigoroso, que pode ser resumido de acordo com as seis etapas da figura 3.2.



**Figura 3.2: Método experimental utilizado para a obtenção dos perfis de temperatura.** Conjunto de etapas que permitem traçar o perfil de temperatura do forno.

### 3.1.3 Aquisição e interpretação do perfil de temperatura

Um dos objetivos deste trabalho foi o estudo da influência do fluxo gasoso na densidade de nucleação e dimensão dos cristais de  $\text{MoSe}_2$ . Para se comprovar se o perfil de temperatura era independente do fluxo de argon, utilizou-se como referência para a posição do termopar, a distância da extremidade da flange de entrada à extremidade do termopar. Os fluxos utilizados para se traçar o perfil de temperatura foram 100 sccm e 200 sccm, para uma rampa de subida de temperatura de  $20,0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , tempo de crescimento de 20 minutos, temperatura da zona “quente” ( $T_Q$ ) de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  e temperatura da zona “fria” ( $T_F$ ) de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Ambos os perfis de temperatura para os fluxos de argon de 100 sccm e 200 sccm podem ser observados no gráfico da figura 3.3 a). Para cada região do gráfico foram registados 76 pontos. Cada ponto (excepto o ponto  $t = 0\text{ min.}$ ) corresponde à temperatura obtida a cada dois minutos.



**Figura 3.3: Perfis de temperatura relativos à alteração do fluxo e à alteração da posição do termopar.** a) Variação de temperatura da zona “quente”,  $T_Q$ , da zona “fria”,  $T_F$ , e do termopar,  $T_T$ , para uma temperatura de *setpoint* da zona “fria” de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , variando apenas o fluxo de argon ( $\phi = 100\text{ sccm}$  e  $\phi = 200\text{ sccm}$ ), b) Idem, para uma temperatura de *setpoint* da zona “fria” de  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , com e sem patamar nos  $600\text{ }^\circ\text{C}$  na zona “quente” na ausência de fluxo. Em ambas as figuras, a temperatura de *setpoint* da zona “quente” foi de  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .

Na figura 3.3 a) pode-se observar que nos primeiros 6 minutos de aquecimento, o aumento da temperatura nas duas zonas do forno ocorre de forma muito irregular. Nos primeiros dois minutos, a temperatura da zona “quente” aumenta  $9\text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto a temperatura da zona “fria” aumenta  $17\text{ }^\circ\text{C}$ , em vez dos  $20,0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  programados no forno. No intervalo de 2 a 4 minutos, a temperatura da zona “quente” aumenta  $45\text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto a temperatura da zona “fria” aumenta  $46\text{ }^\circ\text{C}$ , que são valores mais próximos de  $20,0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . No entanto, dos 4 aos 6 minutos, a temperatura da “zona quente” aumenta drasticamente. Na zona “quente” verifica-se um aumento de temperatura de  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto na zona “fria” verifica-se um aumento de temperatura de  $46\text{ }^\circ\text{C}$ . Este fenómeno ocorreu em todos os gráficos obtidos e deve-se ao aumento da potência de forma muito brusca no início da experiência, até estabilizar passado 6 minutos do início da mesma. Os perfis de temperatura para os fluxos de argon de 100 sccm e 200 sccm sobrepõem-se, o que confirma que o perfil de temperatura não depende do fluxo utilizado. Em 2016, Carolina Marques [28] concluiu que para fluxos de argon baixos e médios (50 sccm e 80 sccm), o perfil de temperatura era independente do fluxo utilizado. O resultado obtido no presente estudo permite estender a conclusão retirada anteriormente para um intervalo alargado.



No programa introduzido nos ecrãs do forno, é possível adicionar patamares de temperatura constante antes de se atingir o tempo de crescimento. Inicialmente, sem a presença de árgon, foi introduzido um patamar na temperatura da zona “quente” nos 600 °C com a duração de 5 minutos, como observado no gráfico da figura 3.3 b). A taxa de variação de temperatura imposta à zona “fria” foi de 7,0 °C/min. Este perfil foi comparado a um perfil sem patamar com uma rampa de temperatura da zona “fria” de 8,0 °C/min. Ambos os perfis de temperatura têm a mesma forma (com exceção dos três pontos de medição que representam o patamar no gráfico), sendo que o perfil sem patamar se encontra deslocado em relação ao perfil com patamar devido à diferença de 1,0 °C/min na rampa de aquecimento. Pensou-se inicialmente que a existência de um patamar nos 600 °C poderia auxiliar na estabilização da temperatura da zona “fria” e do termopar, mas tal não se verificou. O efeito do patamar é negligenciável para a estabilização da temperatura, pelo que foi omitido nas experiências seguintes.

Além do mencionado anteriormente, convém frisar que os perfis obtidos para a zona “fria” em ambos os casos mostram um aumento de temperatura que se inicializa durante o período de crescimento. Este aumento foi um dos principais obstáculos no estudo do perfil de temperatura devido ao seu complicado controlo.

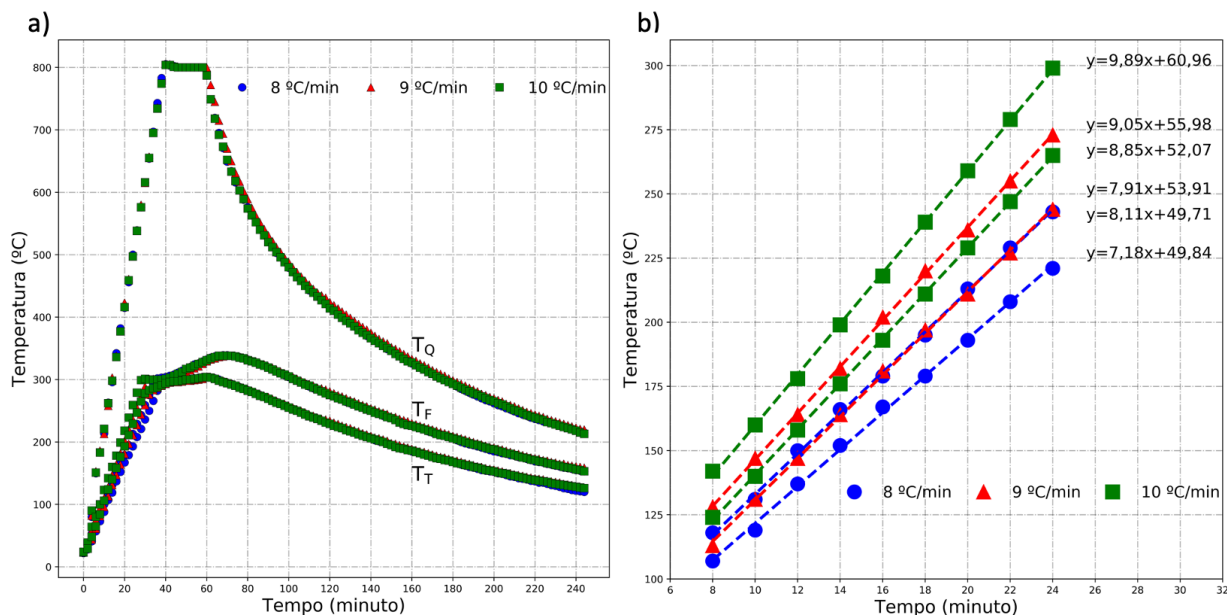
Se o forno CVD dispusesse de um maior comprimento, as duas zonas de temperatura seriam quase independentes e a temperatura manter-se-ia estável, resultando graficamente em valores constantes. Neste caso, o forno tem apenas 45 cm de comprimento, o que conduz a que a zona “quente” influencie e eleve a temperatura da zona “fria”, em virtude do elevado gradiente de temperatura entre ambas. Em adição, o aumento de temperatura indesejado na zona “fria” provoca um ligeiro aumento da temperatura do termopar. Quando se inicia o crescimento, a temperatura do termopar para o perfil com e sem patamar era de  $(292 \pm 1)$  °C e  $(293 \pm 1)$  °C, respetivamente. A curva atinge o seu máximo em  $(303 \pm 1)$  °C e  $(304 \pm 1)$  °C para o perfil com e sem patamar, respetivamente, no fim do período de crescimento. Como o maior desvio (4 °C) comparado com 300 °C constitui um erro de 1,33%, é um valor aceitável para o perfil de temperatura. O principal inconveniente da curva é que alarga em demasia o intervalo de tempo de evaporação do selénio, devido ao seu máximo ser atingido no fim do período de crescimento.

O efeito do valor da rampa de subida de temperatura, sem a presença de árgon no tubo de quartzo, foi alvo de análise no gráfico da figura 3.4 a). Utilizaram-se taxas de aquecimento de 8,0 °C/min, 9,0 °C/min e 10,0 °C/min. Os outros parâmetros foram mantidos fixos: tempo de crescimento de 20 minutos, temperatura da zona “quente” de 800 °C e temperatura da zona “fria” de 300 °C. As retas para o termopar com rampa de subida de temperatura superior atingem os 300 °C mais rápido do que as retas com rampa inferior, porém os perfis acabam por se sobrepôr. Este fenómeno está relacionado com a posição da curva em que ocorre o aumento de temperatura da zona “fria”, que permanece inalterada para todos os declives. Quando os perfis com rampa superior para a zona “fria” alcançam a temperatura desejada, mantêm a temperatura mais tempo do que os perfis com rampa de subida de temperatura inferior.

Adicionalmente, os perfis não cumprem o requisito da temperatura do termopar se encontrar aproximadamente em 290 °C, quando a temperatura da zona “quente” se situa aproximadamente em 750 °C. Para uma rampa de 8,0 °C/min, o termopar atinge  $(290 \pm 1)$  °C, quando a temperatura da zona quente se situa em  $(783 \pm 1)$  °C. Para uma rampa de 9,0 °C/min, o termopar atinge  $(290 \pm 1)$  °C, quando a temperatura da zona quente se situa em  $(774 \pm 1)$  °C. Para uma rampa de 10,0 °C/min, o termopar atinge  $(291 \pm 1)$  °C, quando a temperatura da zona quente se situa em  $(774 \pm 1)$  °C. Apesar de  $(774 \pm 1)$  °C se encontrar próximo de 750 °C, a partir de 750 °C já existe MoO<sub>3</sub> a evaporar, logo, é preferível haver uma aproximação a 750 °C por defeito do que por excesso. Além de não cumprir a exigência anterior, o tempo de evaporação do selénio excede 14 minutos em relação ao tempo programado, o que, consequentemente, originaria uma atmosfera enriquecida em selénio e uma nucleação da fase sólida descontrolada, enquanto

ainda restasse  $\text{MoO}_3$  a evaporar ou o mesmo estivesse presente no tubo já em estado gasoso.

O gráfico da figura 3.4 b) é uma ampliação das curvas  $T_F$  e  $T_T$  do gráfico da figura 3.4 a) desde  $t = 8$  min a  $t = 24$  min. Os primeiros quatro pontos foram excluídos, para garantir que os pontos obtidos não estavam condicionados à instabilidade inicial da potência do forno.



**Figura 3.4: Perfis de temperatura relativos à alteração da rampa de subida de temperatura sem a presença de argon.** a) Perfil de temperatura para uma temperatura de *setpoint* da zona “fria” de 300 °C, variando apenas a rampa de aquecimento (8,0 °C/min, 9,0 °C/min e 10,0 °C/min) para uma temperatura de *setpoint* da zona “quente” de 800 °C, b) Ampliação das retas obtidas para a zona “fria” e para o termopar durante o processo de aquecimento.

Foram traçadas as regressões lineares e adicionadas as equações da reta de tendência. Neste gráfico, a reta do termopar para uma rampa de 9,0 °C/min sobrepõe-se à reta para a zona “fria” com rampa de 8,0 °C/min. Isto é comprovado comparando os declives das regressões lineares. Para a reta do termopar com rampa programada de 9,0 °C/min, o declive é 8,11 °C/min, enquanto que para a reta da zona “fria” com rampa de 8,0 °C/min, o declive é 7,91 °C/min. Para rampas superiores, como 9,0 °C/min e 10,0 °C/min, há uma maior diferença de declives entre as regressões lineares. Para a reta do termopar com rampa programada de 10,0 °C/min, o declive é 8,85 °C/min, enquanto que para a reta da zona “fria” com rampa de 9,0 °C/min, o declive é 9,05 °C/min. Como os declives, apesar de apresentarem um ligeiro desvio, são muito similares, a rampa anterior serve como referência para a rampa seguinte, com o intuito de saber com quanto tempo de antecedência se vai atingir a temperatura de 290 °C para o termopar. Conclui-se pelos gráficos da figura 3.4, que é necessário aumentar bastante a rampa de aquecimento.

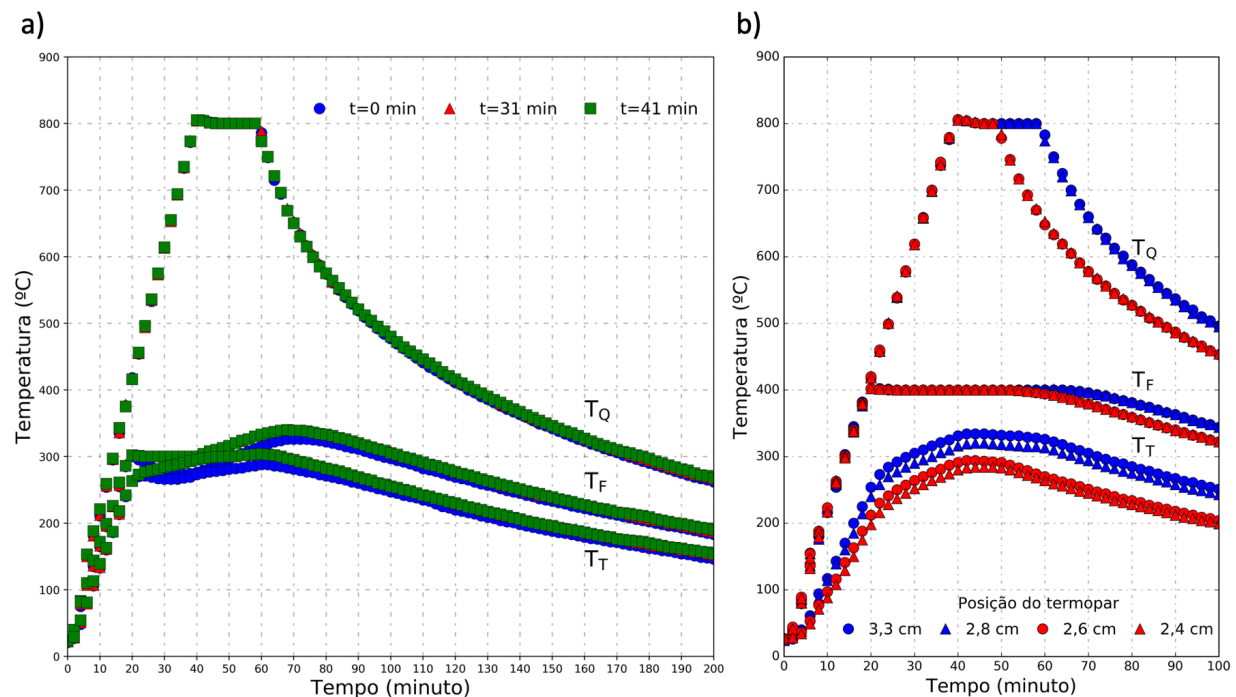
No gráfico da figura 3.5 a) foi utilizada uma rampa de subida de temperatura superior de 15,0 °C/min e um tempo de crescimento de 20 minutos. A temperatura da zona “quente” para este gráfico foi de 800 °C, enquanto a temperatura da zona “fria” foi de 300 °C. Apenas foi alterado o tempo programado para a zona “fria”, ou seja, o tempo em que a temperatura se deveria manter constante em 300 °C. O objetivo deste gráfico é a compreensão do impacto do tempo programado para a zona “fria” no perfil de temperatura do termopar.

O primeiro tempo programado para a zona “fria” foi 41 min., que corresponderia, idealmente, a terminar o tempo de crescimento em simultâneo com a zona “quente”. O segundo tempo programado para a zona “fria” foi 31 min. A zona “fria” começaria, idealmente, a arrefecer até à temperatura ambiente, quando a zona “quente” ainda estivesse a metade do tempo de crescimento. O último tempo programado

foi 0 min. A zona “fria” começaria a arrefecer no início do tempo de crescimento.

Verificou-se que os perfis da zona “fria” para 31 min. e 41 min. se sobrepõem, bem como os perfis para o termopar para esses tempos programados. O aumento de temperatura indesejado permanece na mesma posição independentemente de se utilizar 31 min. ou 41 min. Porém, para um tempo programado de 0 min., aquando do começo do tempo de crescimento, a temperatura da zona “fria” diminui bastante, voltando a aumentar a meio do tempo de crescimento. O aumento de temperatura indesejado permanece na mesma posição mas a curva que o caracteriza apresenta uma menor amplitude (26 °C) em comparação com os restantes tempos utilizados (40 °C), o que torna incontornável o problema da nucleação descontrolada após o tempo de crescimento. Por conseguinte, o controlo do tempo programado da zona “fria” não suprime ou desloca temporalmente a curva que simboliza o aumento indesejado de temperatura.

Para uma temperatura da zona “fria” de 400 °C e uma temperatura da zona “quente” de 800 °C, variou-se a posição do termopar, em que a posição de referência era a extremidade do forno, na presença de um fluxo de 100 sccm de árgon. Para as posições ( $2,40 \pm 0,05$ ) cm e ( $2,60 \pm 0,05$ ) cm, o tempo de crescimento foi de 10 minutos, enquanto para as posições ( $2,80 \pm 0,05$ ) cm e ( $3,30 \pm 0,05$ ) cm, o tempo de crescimento foi de 20 minutos. Cada perfil tem 51 pontos, em que cada ponto corresponde a dois minutos. Na figura 3.5 b) encontra-se a representação gráfica.



**Figura 3.5:** Perfis de temperatura relativos à alteração do tempo programado para a zona “fria”, sem a presença de árgon e à posição do termopar na presença de árgon. a) Perfis de temperatura para tempos programados da zona “fria” de 0 min, 31 min e 41 min, b) Perfis de temperatura variando a posição do termopar para uma temperatura da zona “fria” de 400 °C.

Para uma temperatura da zona “fria” de 400 °C, não há um aumento indesejado da temperatura, porque o gradiente térmico entre a zona “quente” e a zona “fria” diminui. Para se evitar o aumento indesejado da temperatura, para uma temperatura da zona “quente” de 800 °C, a temperatura da zona “fria” não pode ser muito baixa (no mínimo, terá de ser 400 °C) e para o termopar atingir 300 °C no tempo de crescimento, este deve estar localizado mais próximo da extremidade do forno.

Neste sistema, um milímetro de distância tem muito impacto na temperatura dos precursores, uma vez que o termopar tem de se localizar próximo da extremidade do forno ficando sujeito às perturbações

do meio ambiente, além de estar mais próximo da peça de alumina porosa, que é um isolante. A medição da posição do termopar tem de ser muito exata porque cada milímetro em excesso provoca um aumento brusco da temperatura do precursor.

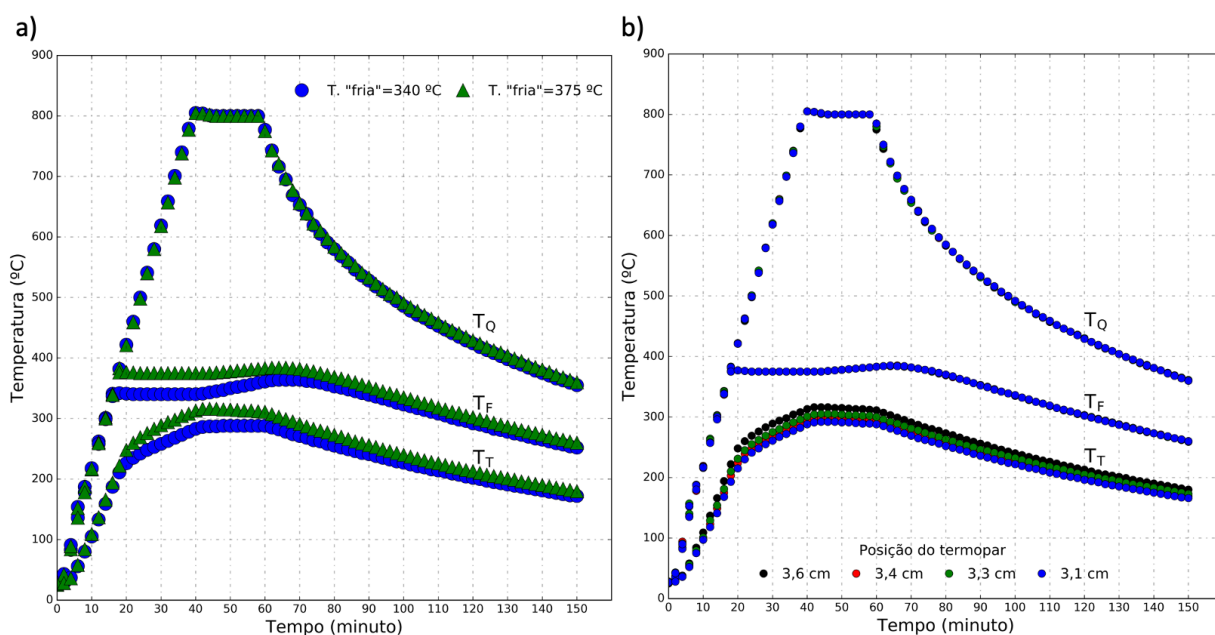
Na tabela 3.1 encontram-se resumidas, para cada posição, a temperatura prévia e posterior a 750 °C na zona “quente” e a respetiva temperatura do termopar.

Para as posições  $(2,40 \pm 0,05)$  cm e  $(2,60 \pm 0,05)$  cm, a 750 °C, o termopar não atingiu 290 °C. A temperatura máxima atingida durante o tempo de crescimento foi  $(284 \pm 1)$  °C e  $(294 \pm 1)$  °C, respetivamente. Para  $(2,80 \pm 0,05)$  cm e  $(3,30 \pm 0,05)$  cm, a  $(750 \pm 1)$  °C, o termopar ultrapassou a temperatura de 300 °C. A temperatura de  $(290 \pm 1)$  °C, foi atingida a  $(618 \pm 1)$  °C e a  $(528 \pm 1)$  °C, respetivamente, ou seja, muito antes da temperatura pretendida. Estes perfis não foram utilizados para a síntese de  $\text{MoSe}_2$ , porque o pó de selénio iria evaporar completamente antes do início da evaporação de  $\text{MoO}_3$ .

**Tabela 3.1:** Dados obtidos para as duas temperaturas da zona “quente” que se encontram acima e abaixo de 750 °C, respetivamente, e as correspondentes temperaturas do termopar, para uma temperatura da zona “fria” fixa em 400 °C.

Posição do termopar	Temperatura da zona “quente” (°C)	Temperatura do termopar (°C)
$(2,40 \pm 0,05)$ cm	$(738 \pm 1)$ °C	$(269 \pm 1)$ °C
	$(779 \pm 1)$ °C	$(274 \pm 1)$ °C
$(2,60 \pm 0,05)$ cm	$(742 \pm 1)$ °C	$(281 \pm 1)$ °C
	$(779 \pm 1)$ °C	$(287 \pm 1)$ °C
$(2,80 \pm 0,05)$ cm	$(738 \pm 1)$ °C	$(306 \pm 1)$ °C
	$(778 \pm 1)$ °C	$(310 \pm 1)$ °C
$(3,30 \pm 0,05)$ cm	$(737 \pm 1)$ °C	$(321 \pm 1)$ °C
	$(776 \pm 1)$ °C	$(325 \pm 1)$ °C

Com a finalidade de se analisar o efeito indesejado do aumento de temperatura, empregaram-se duas temperaturas da zona “fria” diferentes: 340 °C e 375 °C. Os perfis de temperatura estão representados na figura 3.6 a).



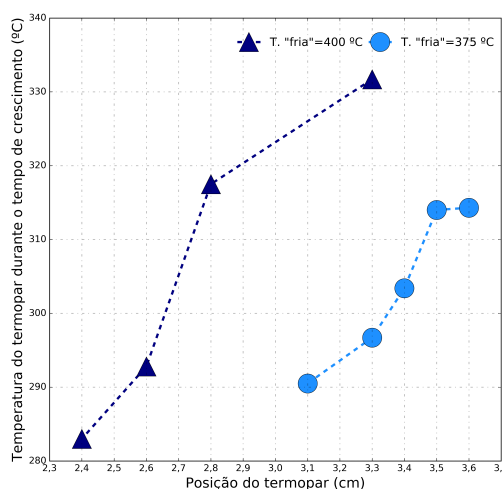
**Figura 3.6:** Perfis de temperatura relativos à alteração da temperatura da zona “fria” e à posição do termopar. a) Perfil de temperatura para uma temperatura de *setpoint* da zona “fria” de 340 °C e 375 °C, b) Perfil de temperatura para uma temperatura de *setpoint* da zona “fria” de 375 °C, variando apenas a posição do termopar.

Previamente concluiu-se que, para uma temperatura da zona “fria” de 300 °C, ocorria um aumento indesejado de temperatura de 40 °C. Para a temperatura da zona “fria” de 340 °C, ocorre um aumento indesejado de temperatura de 26 °C, enquanto que para a temperatura da zona “fria” de 375 °C, esse aumento é de apenas 9 °C. Apesar de existir um aumento indesejado de temperatura de 9 °C para uma temperatura da zona “fria” de 375 °C, este valor de *setpoint* permite colocar o termopar mais no interior do forno em comparação com a posição do termopar para uma temperatura da zona “fria” de 400 °C, diminuindo o efeito sentido pelo termopar do gradiente súbito de temperatura na extremidade do tubo. Consequentemente, manteve-se constante a temperatura da zona “fria” em 375 °C e variou-se a posição do termopar. Na tabela 3.2 encontram-se resumidos, para cada posição, a temperatura prévia e posterior a 750 °C na zona “quente” e a respetiva temperatura do termopar.

**Tabela 3.2:** Dados obtidos para as duas temperaturas da zona “quente” que se encontram acima e abaixo de 750 °C, respetivamente, e as correspondentes temperaturas do termopar, para uma temperatura da zona “fria” fixa em 375 °C.

Posição do termopar	Temperatura da zona “quente” (°C)	Temperatura do termopar (°C)
$(3,10 \pm 0,05)$ cm	$(736 \pm 1)$ °C	$(277 \pm 1)$ °C
	$(780 \pm 1)$ °C	$(282 \pm 1)$ °C
$(3,30 \pm 0,05)$ cm	$(740 \pm 1)$ °C	$(284 \pm 1)$ °C
	$(780 \pm 1)$ °C	$(289 \pm 1)$ °C
$(3,40 \pm 0,05)$ cm	$(739 \pm 1)$ °C	$(291 \pm 1)$ °C
	$(780 \pm 1)$ °C	$(296 \pm 1)$ °C
$(3,60 \pm 0,05)$ cm	$(738 \pm 1)$ °C	$(304 \pm 1)$ °C
	$(777 \pm 1)$ °C	$(308 \pm 1)$ °C

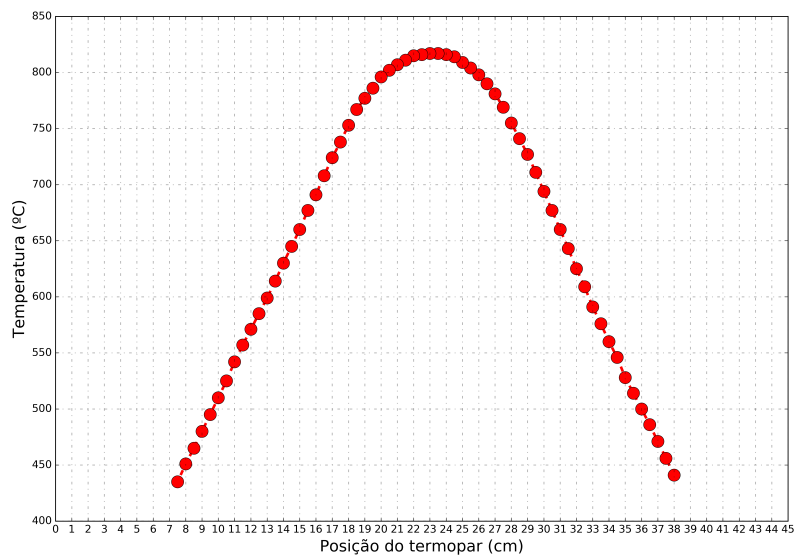
O perfil escolhido para ser empregue na síntese de  $\text{MoSe}_2$  foi o correspondente à posição do termopar  $(3,40 \pm 0,05)$  cm, uma vez que, quando a temperatura da zona “quente” é  $(739 \pm 1)$  °C, que é um valor aproximado por defeito a 750 °C, o termopar mede  $(291 \pm 1)$  °C. Se a temperatura da zona “fria” fosse 400 °C, em vez de 375 °C, o termopar teria de estar situado entre  $(2,60 \pm 0,05)$  cm e  $(2,80 \pm 0,05)$  cm. Volta-se a enfatizar que o efeito indesejado do aumento de temperatura, desde que seja ligeiro, pode ter um efeito benéfico na estabilização da temperatura do termopar permitindo deslocá-lo 6 a 8 mm para o interior do forno. Para uma melhor comparação dos dados das tabelas 3.1 e 3.2, a figura 3.7 mostra a variação da temperatura medida pelo termopar em função da sua posição.



**Figura 3.7:** Comparação entre os perfis de temperatura do termopar para temperaturas da zona “fria” de 375 °C e 400 °C. Variação da temperatura do termopar em função da posição para temperaturas da zona “fria” de 375 °C e 400 °C, mantendo  $T_Q = 800$  °C.

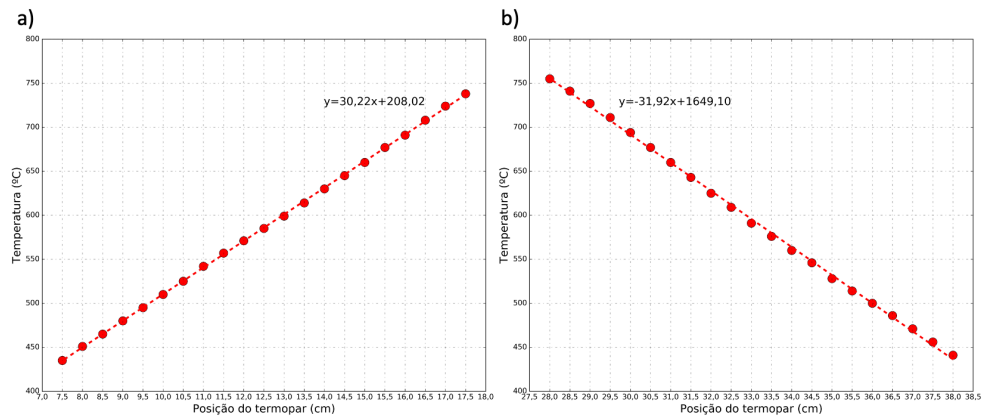
Como para uma temperatura da zona “fria” de 400 °C o termopar se encontra mais perto da extremidade do forno, o declive na região onde se situa os 300 °C (123,50 °C/cm) é superior ao declive para a temperatura da zona “fria” de 375 °C (106,00 °C/cm). Para uma temperatura da zona “fria” de 400 °C, o gradiente de temperatura é menor de 800 °C para 400 °C e maior de 400 °C para a temperatura ambiente ( $\approx 25$  °C). Em oposição, para uma temperatura da zona “fria” de 375 °C, o gradiente de temperatura é maior de 800 °C para 375 °C e menor de 375 °C para a temperatura ambiente.

O perfil de temperatura do forno encontra-se representado na figura 3.8. A temperatura correspondente a cada um dos 62 pontos foi medida em intervalos de  $(0,50 \pm 0,05)$  cm ao longo do tubo de quartzo com o termopar. Constata-se que no centro do perfil de temperatura, correspondente à posição  $(23,00 \pm 0,05)$  cm do termopar, a temperatura atinge um máximo de  $(817 \pm 1)$  °C, em vez de 800 °C, que era a temperatura programada no écran da esquerda do forno.



**Figura 3.8:** Perfil de temperatura do forno para uma temperatura da zona “fria” de 375 °C. Perfil de temperatura obtido para uma temperatura da zona “quente” de 800 °C, uma temperatura da zona “fria” de 375 °C, na presença de um fluxo de argon de 100 sccm.

Como era expectável, o perfil de temperatura do forno é aproximadamente simétrico. No lado esquerdo do perfil, há um aumento de temperatura de 30,22 °C/cm (figura 3.9 a)), enquanto no lado direito do perfil há um decréscimo de temperatura de 31,92 °C/cm (figura 3.9 b)).



**Figura 3.9:** Aumento e decréscimo de temperatura linear no perfil de temperatura a) Regressão linear que simboliza o aumento de temperatura com declive de 30,22 °C/min. b) Regressão linear que simboliza o decréscimo de temperatura com declive de 31,92 °C/min.

Os declives não são exatamente iguais porque com o decorrer do tempo começa a verificar-se um ligeiro aumento de temperatura devido à influência da zona “quente” na zona “fria” e a possíveis erros de medição. A regressão linear relativa ao aumento de temperatura é referente ao intervalo de posições entre  $(7,50 \pm 0,05)$  cm e  $(17,50 \pm 0,05)$  cm, enquanto a regressão linear relativa ao decréscimo de temperatura é referente ao intervalo de posições entre  $(28,00 \pm 0,05)$  cm e  $(38,00 \pm 0,05)$  cm.

Enquanto o gráfico da figura 3.8 fornece uma informação mais exata da posição onde se atinge o máximo de temperatura, o gráfico da figura 3.6 b) indica a posição onde o termopar atinge  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante o tempo de crescimento. Os dados de ambos os gráficos permitem descodificar o comportamento térmico do forno, concedendo ao utilizador um maior controlo sobre os parâmetros experimentais.

## 3.2 Deposição química em fase vapor do $\text{MoSe}_2$

Uma das principais vantagens da técnica CVD é a adaptabilidade e flexibilidade na montagem experimental. Após a determinação das posições dos pó dos precursores como relatado na seção anterior, o *setup* da técnica CVD é alterado removendo o termopar e introduzindo os consumíveis da reação como os pó dos reagentes, os fluxos de argón e hidrogénio e os substratos de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

### 3.2.1 Montagem e procedimento experimental

Os substratos utilizados na CVD de  $\text{MoSe}_2$  foram cortados com uma caneta com ponta de diamante, a partir de *wafers* de 10 cm de diâmetro, em que a face de interesse fica em contacto com papel de limpeza de lentes da Kodak para evitar danificar a superfície. As *wafers* utilizadas são de Si (111), com uma espessura de  $(525 \pm 25)\ \mu\text{m}$ , oxidado, em que a camada de óxido tem 300 nm de espessura, permitindo um maior contraste óptico no microscópio [73]. As *wafers* de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , devido à sua camada de óxido, são mais difíceis de cortar na direção preferencial do que aquelas que apenas contêm Si. Para eliminar as impurezas dos substratos após o corte, estes são limpos primeiramente com acetona da Chem-Lab ( $> 99,5\%$  de pureza) e posteriormente com isopropanol da Scharlau ( $\geq 99,5\%$ ). Após a realização de cada experiência, quando o forno arrefece à temperatura ambiente, o tubo de quartzo, as barquinhas dos precursores, as espátulas e as pinças têm sempre de ser limpos em acetona e isopropanol e secos com ar comprimido. Os O-rings são limpos apenas com isopropanol.

A montagem experimental é a mesma que se utilizou quando se obteve o perfil de temperatura. Apenas foi fechado o orifício onde o termopar era acondicionado e acrescentaram-se as barquinhas com os precursores nas posições determinadas pelo perfil de temperatura. Nesta montagem experimental utilizam-se argón (Gasin,  $\geq 99,9992\%$  de pureza) e  $\text{H}_2$  (Carburos Metálicos,  $99,9992\%$  de pureza), em vez de se utilizar apenas argón como ocorria no perfil de temperatura. Consequentemente, esta montagem emprega dois fluxímetros e o controlador Multi-Gas 647C precisa de dois canais disponíveis ligados para a inserção dos parâmetros.

Após a limpeza dos materiais, o procedimento experimental para a deposição química em fase vapor do  $\text{MoSe}_2$  consiste nos seguintes passos:

1. Os precursores são pesados numa balança digital Sartorius AG Göttingen CP124S com uma incerteza de  $\pm 0,0001$  g. As massas dos precursores são aproximadamente iguais em todas as amostras, com uma razão  $m(\text{MoO}_3)/m(\text{Se}) \approx 14\%$ , excepto para a amostra 14, em que a massa de selénio foi reduzida sensivelmente a metade, como observado na tabela de síntese 3.3;

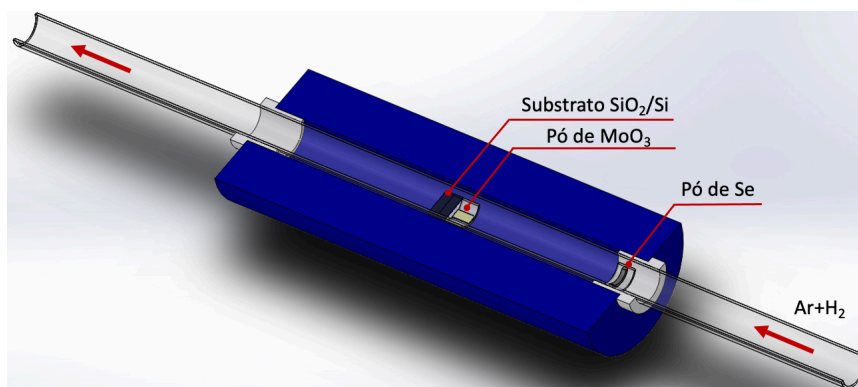
**Tabela 3.3:** Parâmetros de deposição (massa dos precursores, tempo de deposição, fluxos dos gases de arraste (Ar) e redutor (H<sub>2</sub>) e percentagem relativa de H<sub>2</sub> na fase gasosa) para as amostras 10 a 39. Todas as amostras foram preparadas usando a geometria habitual com exceção das assinaladas com \* (em “V”), \*\* (menor altura) e † (1 cm da fonte).

Amostra	m[Se] (g)	m[MoO <sub>3</sub> ] (g)	Tempo de deposição (min)	Fluxo total (sccm)	Fluxo de H <sub>2</sub> (sccm)	Fluxo de Ar (sccm)	% H <sub>2</sub>
10	0,6047	0,0856	15	200	30	170	15
11	0,6021	0,0856	15	200	20	180	10
12	0,6033	0,0806	15	100	15	85	15
13	0,6044	0,0836	15	50	7,5	42,5	15
14	0,3246	0,0849	15	200	30	170	15
15	0,6051	0,0824	15	70	10,5	59,5	15
16	0,6026	0,0887	15	60	9	51	15
17	0,6092	0,0857	15	80	12	68	15
18	0,6034	0,0826	15	70	10,5	59,5	15
19	0,6024	0,0842	15	30	4,5	25,5	15
20*	0,6048	0,0842	15	70	10,5	59,5	15
21*	0,6023	0,0842	15	50	7,5	42,5	15
22**	0,6045	0,0823	15	70	10,5	59,5	15
23	0,6021	0,0844	15	60	9	51	15
24	0,6022	0,0831	15	70	3,5	66,5	5
25	0,6037	0,0818	15	70	7	63	10
26	0,6049	0,0827	15	70	8,75	61,3	12,50
27	0,6035	0,0852	15	70	12,25	57,8	17,50
28	0,6083	0,0835	15	70	14	56	20
29†	0,6027	0,0828	15	70	10,5	59,5	15
30	0,6039	0,0870	10	70	10,5	59,5	15
31	0,6027	0,0822	10	70	10,5	59,5	15
32	0,6023	0,0832	10	70	10,5	59,5	15
33	0,6038	0,0820	5	70	10,5	59,5	15
34	0,6048	0,0816	10	70	7	63	10
35	0,6042	0,0844	10	70	10,5	59,5	15
36	0,6017	0,0826	10	70	12,25	57,8	17,50
37	0,6021	0,0826	10	70	10,5	59,5	15
38	0,6033	0,0819	10	70	10,5	59,5	15
39	0,6041	0,0817	15	50	5	45	10

2. Após a pesagem, os precursores em pó são distribuídos nas barquinhas. O pó de MoO<sub>3</sub> é colocado no centro da barquinha, onde a superfície é mais plana, numa camada fina e homogênea. Como no perfil de temperatura do forno, a temperatura de MoO<sub>3</sub> se mantém constante ao longo de uma distância razoável (a temperatura encontra-se entre  $(814 \pm 1)$  °C e  $(817 \pm 1)$  °C em 2,5 cm), o pó pode ser distribuído no centro ao longo do comprimento da barquinha, mantendo todas as regiões onde se encontra o pó aproximadamente à mesma temperatura. Contrariamente ao pó de MoO<sub>3</sub>, o Se foi distribuído numa camada estreita ao longo da largura da barquinha.

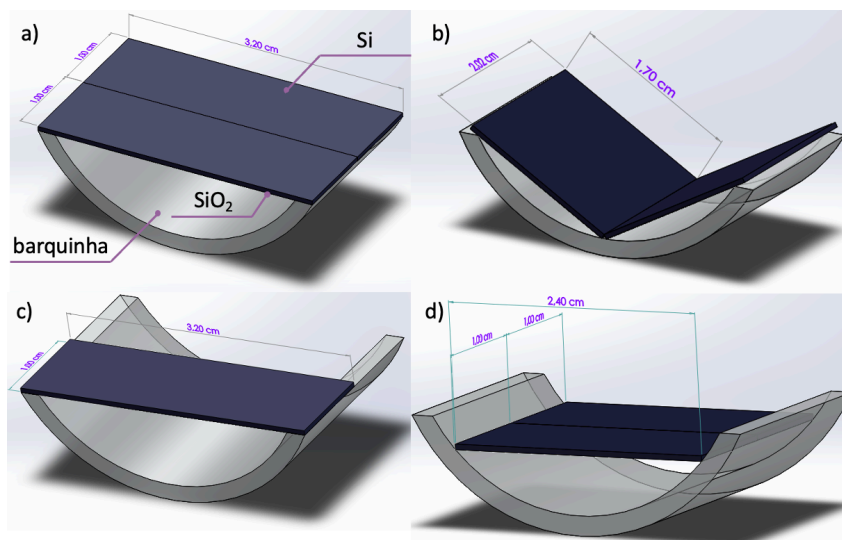
3. As barquinhas com os pós de MoO<sub>3</sub> e Se são introduzidas no interior do tubo de quartzo, conforme ilustrado na figura 3.10. O pó de Se é colocado na posição  $(3,40 \pm 0,05)$  cm e o pó de MoO<sub>3</sub> é colocado em  $(23,00 \pm 0,05)$  cm a partir da extremidade direita do forno. A jusante da barquinha de MoO<sub>3</sub> são colocados os substratos. Até à amostra 17, inclusivé, foi colocado um substrato com comprimento de  $(2,000 \pm 0,025)$  cm e largura  $(3,200 \pm 0,025)$  cm, medido com um paquímetro, no topo da barquinha de MoO<sub>3</sub> e dois substratos com comprimento de  $(1,000 \pm 0,025)$  cm e largura  $(3,200 \pm 0,025)$  cm juntos numa barquinha ao lado desta.





**Figura 3.10:** Montagem experimental realizada no *software* Solidworks 2019 [10]. Vista superior do corte longitudinal do forno, onde se encontram representados os precursores e os substratos de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  nas barquinhas situadas no tubo de quartzo.

Quando são utilizados dois substratos com a face  $\text{SiO}_2$  para baixo, em cima de uma barquinha justaposta à barquinha de  $\text{MoO}_3$ , a geometria e posição do substrato é denominada “habitual”. Na geometria “habitual”, os substratos estão a uma altura de  $(0,800 \pm 0,025)$  cm do centro da barquinha. Após a amostra 17, deixou de se colocar o substrato de maiores dimensões na barquinha de  $\text{MoO}_3$ . A geometria em “V”, utilizada apenas nas amostras 20 e 21, consiste em posicionar dois substratos de forma inclinada ao longo da superfície lateral da barquinha. A geometria denominada “menor altura”, utilizada apenas na amostra 22, consiste na colocação de dois substratos a uma altura mais próxima do centro da barquinha,  $(0,625 \pm 0,025)$  cm. Na geometria “a 1 cm da fonte” apenas foi situado um substrato na barquinha justaposta à barquinha de  $\text{MoO}_3$ , que se localizava a 1 cm do pó de  $\text{MoO}_3$ . Um esquema ilustrativo de todas as geometrias encontra-se na figura 3.11 realizado no *software* Solidworks 2019 [10];



**Figura 3.11:** Geometrias e posição dos substratos realizadas no *software* Solidworks 2019 [10] a) **Geometria habitual** - dois substratos são posicionados em cima da barquinha. b) **Geometria em “V”** - dois substratos ocupam as faces laterais da barquinha. Não há fluxo a atravessar o centro da barquinha que incida nos substratos. c) **Geometria “1 cm da fonte”** - o substrato está a 1 cm do pó de  $\text{MoO}_3$ . d) **Geometria “menor altura”** - utilizam-se dois substratos com menores dimensões que as habituais a uma altura menor do centro da barquinha.

4. O tubo de quartzo com as barquinhas que sustentam os precursores e os substratos é centrado no forno, fechado nas extremidades pelas flanges e purgado com um fluxo de Ar de 200 sccm durante 2 horas. As primeiras nove experiências realizadas não se encontram na tabela 3.3, porque o tubo apenas foi purgado durante 1 hora, o que é um tempo insuficiente para a eliminação de  $\text{O}_2$ . Os substratos obtidos

continham essencialmente óxidos de molibdénio;

5. Em seguida, são abertas as garrafas de Ar e H<sub>2</sub>. O forno está programado para uma temperatura da zona “quente” de 800 °C e para uma temperatura da zona “fria” de 375 °C. As rampas de subida de temperatura (20,0 °C/min) foram mantidas constantes em todas as amostras para ambas as regiões de temperatura. No controlador Multi-Gas 647C são colocados os fluxos pretendidos. Antes de se atingir a temperatura de crescimento, o fluxo de Ar é mantido constante em todas as amostras a 10 sccm.

6. Quando a temperatura da zona “quente” atinge (580 ± 1) °C no écran, é necessário mudar os fluxos de Ar e H<sub>2</sub> para os que se pretendem empregar aquando do tempo de crescimento, de forma a criar uma atmosfera rica em selénio, Ar e H<sub>2</sub> antes da evaporação do MoO<sub>3</sub>.

7. Após a finalização do tempo de crescimento, o fluxo é alterado para 10 sccm de Ar, sendo mantido durante 10 minutos. O forno e o controlador Multi-Gas 647C são desligados e as garrafas de Ar e H<sub>2</sub> são fechadas. O forno vai arrefecendo lentamente até à temperatura ambiente.

8. Os substratos são retirados do tubo. Esta é uma das etapas mais delicadas e das que mais condiciona a qualidade da amostra: se o substrato cair da barquinha ou se partir pela metade, como o tubo está repleto de resíduos (MoO<sub>3</sub> e Se que evaporaram e se depositaram nas paredes do tubo), a amostra apresentará partículas sobrepostas aos domínios de TMDs, impossibilitando a sua visualização no microscópio óptico.

### 3.2.2 Técnicas de caracterização

#### 3.2.2.1 Microscopia óptica

A microscopia óptica é uma técnica simples, que através de um sistema de lentes consegue construir uma imagem ampliada de estruturas que dificilmente se conseguiriam observar a olho nu. Dentro dos diversos tipos de microscopia óptica, a microscopia de luz refletida é normalmente utilizada para analisar amostras opacas como metais e semicondutores, por exemplo, o silício.

Neste tipo de microscopia, os raios luminosos são emitidos por uma lâmpada, habitualmente de tungsténio, e focados na superfície da amostra pela lente objetiva. Os raios são refletidos na superfície da mesma, atravessando novamente a objetiva e dirigindo-se para a lente ocular ou para a câmara que se encontra na cabeça trinocular do microscópio. Na tabela 3.4 encontram-se resumidas as características do microscópio e da câmara integrada utilizados na caracterização das amostras.

**Tabela 3.4:** Características do microscópio óptico e da câmara integrada na cabeça trinocular do mesmo, utilizados para caracterizar as amostras.

Material	Caraterísticas do equipamento
Microscópio óptico	<b>Modelo do equipamento:</b> Nikon OPTIPHOT 104 trinocular
	<b>Ampliação das lentes oculares:</b> 10×
	<b>Ampliação das lentes objetivas:</b> 5×, 20× e 40×
	<b>Outras caraterísticas:</b> Ajuste interpupilar
Câmara integrada	<b>Modelo do equipamento:</b> Dino-Eye Eyepiece (AM7023B)
	<b>Tipo de sensor:</b> CMOS ( <i>complementary metal-oxide-semiconductor</i> )
	<b>Diâmetro:</b> 30 mm, mas com o adaptador pode atingir 30,5 mm
	<b>Resolução da imagem:</b> Até 5 MP
	<b>Resolução do vídeo:</b> Até 30 fps
	<b>Software:</b> DinoXcope 2.0.2 (MacOS)

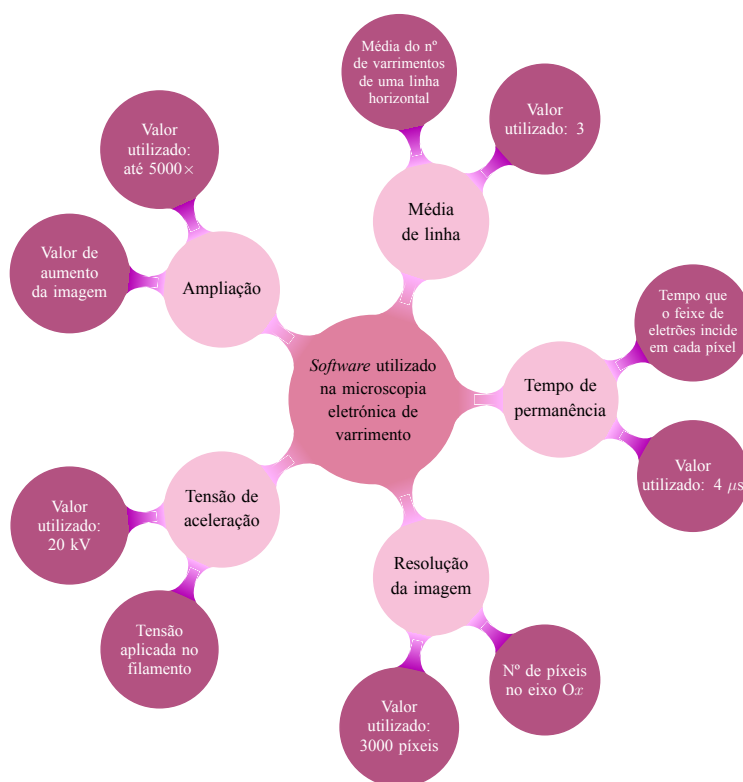
Adicionalmente à microscopia óptica, foi necessário usar o microscópio eletrônico de varrimento (subseção 3.2.2.2) para observar estruturas nanométricas ou com poucos micrómetros mais detalhadamente, uma vez que a microscopia óptica apenas permite observar estruturas na ordem de alguns micrómetros e o microscópio óptico do laboratório só permite uma ampliação total máxima de  $400\times$ .

### 3.2.2.2 Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)

A microscopia eletrônica de varrimento (SEM) é uma técnica não destrutiva utilizada para a análise da morfologia da superfície de amostras. Um microscópio de varrimento habitualmente encontra-se em vácuo, permitindo apenas a entrada de ar nos minutos antecessores à colocação da amostra. As amostras eram fixadas no porta-amostras através de fita-cola de carbono e, adicionalmente, era colocada uma tira de fita-cola de carbono no meio da amostra, para evitar o efeito de carga na superfície.

Neste trabalho, foi utilizado o microscópio Hitachi SEM S2400 com emissão termiônica, que se encontra no MicroLab do Instituto Superior Técnico. A emissão termiônica consiste em aplicar uma tensão bastante elevada a um filamento de tungstênio, provocando o aquecimento do mesmo. Os elétrons são ejetados do filamento, constituindo a corrente de emissão. No microscópio eletrônico de varrimento são empregues lentes eletromagnéticas, que direccionam os elétrons para a superfície do material. Quando os elétrons atingem a amostra, o volume de interação tem forma de “pêra”. Próximo da superfície são ejetados elétrons secundários (SE), enquanto mais em profundidade surgem os elétrons retrodispersos (BSE) e os raios X.

O microscópio Hitachi SEM S2400 possuía como interface o *software* Quantax Esprit 1.9 que permitia ajustar os parâmetros que definiam a qualidade da imagem e os dados a colocar no rodapé da mesma. A figura 3.12 apresenta a definição e o valor dos parâmetros utilizados no *software*. Após a inserção dos parâmetros, o tempo de aquisição de uma imagem era de, aproximadamente, 1 minuto e 21 segundos.



**Figura 3.12: Parâmetros mais relevantes inseridos no *software* Quantax Esprit 1.9 utilizado na microscopia eletrônica de varrimento.** Definição e valor de cada um dos parâmetros utilizados no *software* Quantax Esprit 1.9.

### 3.2.2.3 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS ou EDX)

A espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS ou EDX) consiste na ejeção de elétrons de camadas internas atômicas pelos elétrons projetados pelo filamento e na transição de um elétron de um nível energético superior para um nível energético inferior, originando raios X, característicos de cada elemento em estudo.

Para a realização da EDS no microscópio Hitachi SEM S2400, a microsonda da marca Bruker tinha de ser aproximada ao porta-amostras. No *software* Quantax Esprit 1.9, o modo de operação selecionado era “Object” ao contrário de “Imaging” utilizado na captura de imagens por SEM. Uma aquisição de uma imagem nítida da seção da amostra onde se pretende realizar a EDS é fundamental para a posterior realização da EDS pontual ou por área. Também é possível ajustar polígonos às áreas que se pretendem analisar. A EDS tem de ser realizada rapidamente e com uma ampliação grande, porque o microscópio eletrônico acaba por se desfocar com frequência nesta técnica. Na EDS também foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV.

### 3.2.2.4 Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM) permite obter perfis topográficos 2D e 3D à escala nanométrica. A AFM permite analisar uma amostra, adquirindo continuamente a sua altura através de uma ponta cristalina piramidal anexada a um *cantilever*. Um raio laser é focado na extremidade do *cantilever*. As forças, sobretudo as de Van der Waals, detetadas pela ponta cristalina provocam a deflexão do *cantilever* e, conseqüentemente, a deslocação do feixe laser refletido, sendo este registado no fotodetector dividido em quatro quadrantes. O fotodetector é denominado mais frequentemente por *position-sensitive photo-detector* (PSPD). Existe um material piezoelétrico a auxiliar o *cantilever*, ou debaixo do porta-amostras. Um material piezoelétrico permite distensões, contrações e movimentos laterais, através da aplicação de uma tensão. Os atuadores piezoelétricos permitem um mecanismo de deslocamento de grande exatidão (abaixo do Ångstrom) possibilitando o *cantilever* a regressar à sua posição inicial após a deflexão, através do movimento do mesmo ou através do deslocamento da amostra [74]. O microscópio de força atômica pode atuar em três modos: modo contacto (separação menor que 0,5 nm entre a superfície e a ponta cristalina), intermitente (separação entre 0,5-2 nm entre a superfície e a ponta cristalina) e não contacto (separação entre 0,1-10 nm entre a superfície e a ponta cristalina) [75].

O modo contacto mede a topografia da amostra deslizando a ponta cristalina sobre a superfície e as forças que atuam são de natureza repulsiva de Van der Waals. O modo intermitente produz imagens de alta resolução através da oscilação do *cantilever* a uma frequência de ressonância. Em oposição, o modo não contacto consiste na oscilação de uma ponta cristalina em cima da amostra, sem a tocar. Este modo remete para as forças atrativas de Van der Waals.

Neste trabalho foi utilizado um microscópio de força atômica Multimode<sup>TM</sup> no modo intermitente e o *software* NanoScope Analysis para o tratamento de imagens. Segundo a literatura, as monocamadas de MoSe<sub>2</sub> têm uma baixa espessura entre 0,65-0,89 nm [46, 56, 59, 61]. Foram obtidos, com esta técnica, os perfis de altura e os mapas topográficos em 2D e 3D.

### 3.2.2.5 Espectroscopia Raman

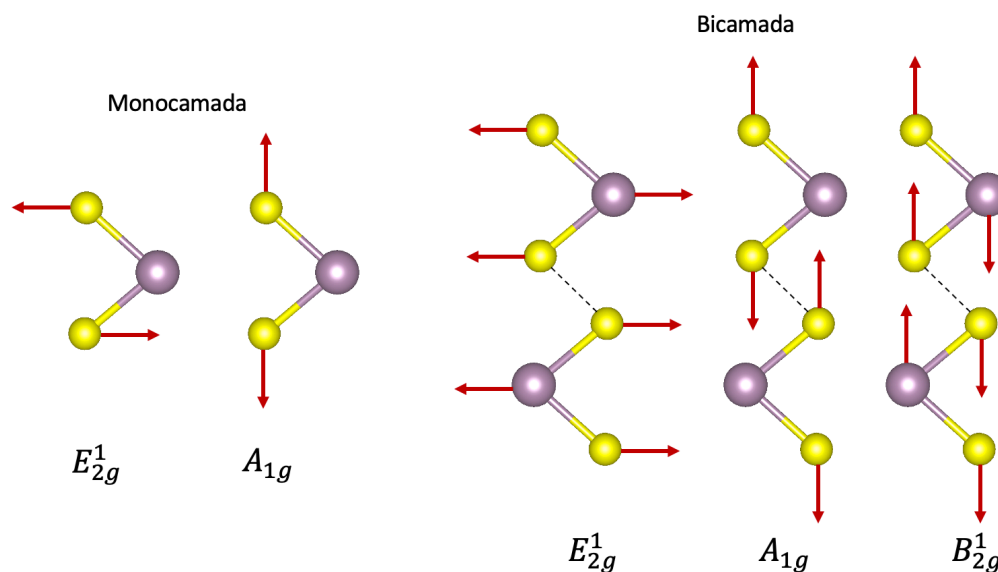
A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva, que se baseia na análise vibracional das ligações químicas após a incidência de luz nas moléculas. Esta técnica consiste na incidência de um feixe laser monocromático com uma frequência  $\nu_0$  numa amostra. A maior parte da luz dispersa possui a mesma

frequência que a luz incidente. No entanto, há uma pequena fração da luz dispersa que tem uma frequência inferior ou superior à frequência da luz incidente. O valor da variação da frequência,  $\nu_0 \pm \nu_r$ , é característico de cada molécula, fornecendo informação sobre a composição elementar da amostra.

As moléculas não são estruturas estáticas, estando sujeitas a movimentos vibracionais e rotacionais característicos. Quando um fóton incide numa molécula podem ocorrer três tipos de espalhamento:

- (1) **Dispersão de Rayleigh.** Neste tipo de dispersão, o fóton incidente com energia  $h\nu_0$  (em que  $h$  é a constante de Planck) colide elasticamente com a molécula, sendo disperso um fóton com a mesma energia do fóton inicial. A dispersão de Rayleigh não proporciona informação molecular relevante para a análise da amostra.
- (2) **Espalhamento de Stokes.** Quando a energia  $e$ , conseqüentemente, a frequência do fóton disperso ( $\nu_0 - \nu_r$ ) é menor que a energia do fóton inicial, significa que ocorreu uma colisão inelástica com um átomo ou molécula no estado fundamental e produz-se o espalhamento de Stokes.
- (3) **Espalhamento anti-Stokes.** Quando a energia  $e$ , conseqüentemente, a frequência do fóton disperso ( $\nu_0 + \nu_r$ ) é maior que a energia do fóton inicial, significa que ocorreu uma colisão inelástica com um átomo ou molécula num estado excitado e produz-se o espalhamento anti-Stokes.

Estes três espalhamentos são os intervenientes na aquisição do espectro Raman. No material em estudo, MoSe<sub>2</sub>, existem dois principais modos de vibração,  $A_{1g}$  e  $E_{2g}^1$ , que surgem no espectro. O pico mais intenso corresponde ao modo  $A_{1g}$ , dado pelas vibrações fora do plano dos átomos de Se e o pico menos intenso  $E_{2g}^1$  é dado pelas vibrações dentro do plano dos átomos de Se [59], conforme ilustrado na figura 3.13. Há ligeiras variações nas posições dos picos principais no espectro Raman conforme se aumenta o número de camadas de MoSe<sub>2</sub>. O pico  $A_{1g}$  desloca-se para o azul quando ocorre a transição de 240 cm<sup>-1</sup> para a monocamada para 241 cm<sup>-1</sup> relativo à bicamada. O pico  $E_{2g}^1$  desloca-se para o vermelho quando ocorre a transição de 287 cm<sup>-1</sup> para a monocamada para 285 cm<sup>-1</sup> relativo à bicamada [61]. Além dos modos  $A_{1g}$  e  $E_{2g}^1$ , o modo  $B_{2g}^1$  manifesta-se em 352 cm<sup>-1</sup> em bicamadas [45], mas encontra-se ausente em monocamadas.



**Figura 3.13: Modos Raman para a monocamada e a bicamada de MoSe<sub>2</sub> realizados com o software VESTA [1].** À esquerda encontra-se representada a monocamada de MoSe<sub>2</sub> e os seus dois modos Raman característicos:  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$ . À direita encontra-se representada a bicamada de MoSe<sub>2</sub> e além dos modos anteriormente mencionados, um modo adicional característico,  $B_{2g}^1$ . Os átomos violeta representam o Mo e os átomos amarelos representam o Se.



# Capítulo 4

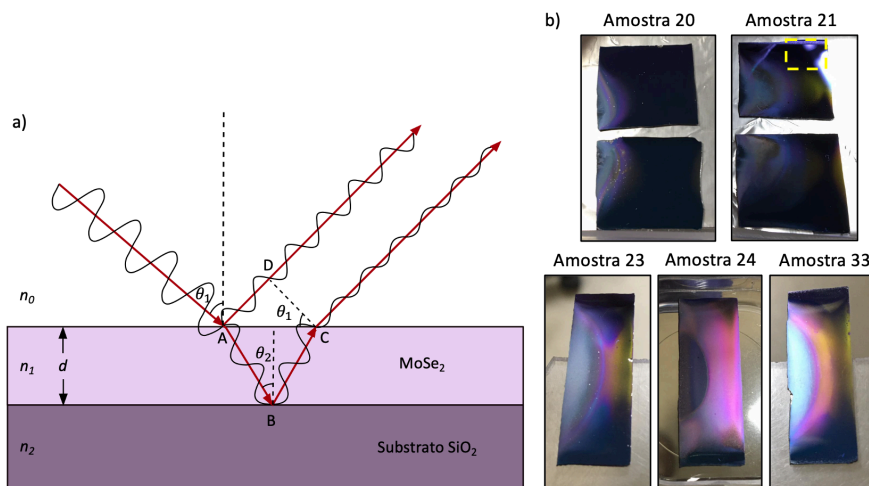
## Resultados experimentais e discussão

---

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para as amostras sintetizadas por CVD e a comparação dos parâmetros experimentais usados nas mesmas, com o intuito de se obter a combinação ótima que potencia o crescimento lateral do MoSe<sub>2</sub> em monocamada. As amostras foram analisadas com as técnicas de caracterização referidas anteriormente: microscopia óptica, microscopia eletrônica de varrimento, espectroscopia de raios X por dispersão em energia, microscopia de força atômica e espectroscopia Raman. Nas primeiras nove experiências o material depositado consistia apenas em óxido de molibdênio, indicando que o tempo de purga do reator (1 hora) foi insuficiente. Nas amostras 10 a 39, nas quais concentramos este estudo, o tempo de purga foi incrementado para 2 horas, utilizando um fluxo de 200 sccm de Ar. Nestas amostras foi investigada a influência da massa dos precursores, da geometria e posição do substrato, do tempo de deposição, dos fluxos de H<sub>2</sub> e Ar e, conseqüentemente, do fluxo total e da percentagem relativa do fluxo de H<sub>2</sub>. Até à amostra 17, inclusivé, foi colocado um substrato voltado para baixo a tapar o topo da barquinha que continha o precursor MoO<sub>3</sub>, além de se colocarem os dois substratos na geometria habitual. A partir da amostra 18, inclusivé, esse substrato foi retirado, pois verificou-se que a distribuição de MoSe<sub>2</sub> na superfície do substrato mantinha-se inalterada. Algumas amostras foram sintetizadas com os mesmos parâmetros de deposição, tendo-se obtido resultados similares, o que comprova a reprodutibilidade das experiências.

### 4.1 Colorimetria da superfície do substrato

A colorimetria da superfície das amostras depende do material depositado e da sua espessura. Os substratos utilizados são compostos por SiO<sub>2</sub>/Si, em que a camada de SiO<sub>2</sub> tem 300 nm de espessura e a espessura total das *wafers* segundo o fabricante é  $(500 \pm 25) \mu\text{m}$ . Para efeitos de aproximação, considera-se que o índice de refração do segundo meio é o de SiO<sub>2</sub> ( $n_2 = 1,462$  para  $\lambda = 500 \text{ nm}$  [76]). Considera-se que o meio 1 são monocamadas de MoSe<sub>2</sub> como ilustrado na figura 4.1 a) ( $n_1 = 4,570$  para  $\lambda = 500 \text{ nm}$  [77]). Como  $n_1$  é maior que o índice de refração do ar ( $n_0 = 1$ ), o ângulo de incidência  $\theta_1$  é maior que o ângulo de refração  $\theta_2$ . Quando a luz atinge o meio 1, com índice de refração  $n_1$ , uma parte é refletida e outra é refratada percorrendo  $\overline{AB}$ . Do mesmo modo, quando atinge o segundo meio, pode ser refletida, percorrendo  $\overline{BC}$  ou refratada. Na imagem da figura 4.1 a), apenas foi representada a reflexão da luz no segundo meio porque apesar de ocorrer a refração no meio 2, esta não vai influenciar os cálculos. Quando a luz atinge o ponto C, vai ser refratada de novo, mas neste caso, o índice de refração do meio onde está a ser propagada atualmente (meio 1) é maior do que o índice de refração do ar, logo o ângulo de incidência é menor que o ângulo de refração. Os raios luminosos emanados dos pontos A e C vão sofrer interferência, dando origem às cores que se observam a olho nu (figura 4.1 b)).



**Figura 4.1: Interferência em filmes finos e aspecto visual da superfície das amostras.** a) Efeito interferométrico observável em filmes finos como MoSe<sub>2</sub> e b) Colorimetria da superfície dos substratos. As amostras 20 e 21 têm aproximadamente 2 cm de comprimento e 1,8 cm de largura e as restantes três amostras têm dimensão aproximada de 3,2 cm de comprimento e 1 cm de largura. A região amarela tracejada na amostra 21 corresponde à região de deposição do MoSe<sub>2</sub>. A deposição em ambos os substratos da amostra 21 é simétrica.

A diferença de percurso óptico (DPO) é calculada com mais detalhe no Anexo A, tendo como base a figura 4.1, sendo  $d$  a espessura do filme. Quando o raio é refletido no meio 1, como  $n_1$  é maior que o índice de refração do ar, há uma mudança de fase adicional de  $\pi$  rad. A diferença de fase ( $\delta$ ), em função do comprimento de onda no vácuo ( $\lambda_0$ ) e do DPO é dada por [78]:

$$\delta = 2\pi \frac{DPO}{\lambda_0} \pm \pi = \frac{4\pi n_1 d \cos(\theta_2)}{\lambda_0} \pm \pi \quad (4.1)$$

Para ocorrer uma interferência construtiva, a diferença de fase é igual a um número inteiro ( $m$ ) multiplicado por  $2\pi$  [78, 79]:

$$\delta = 2m\pi \Leftrightarrow \frac{4\pi n_1 d \cos(\theta_2)}{\lambda_0} - \pi = 2m\pi \Leftrightarrow 2d \cos(\theta_2) = \left(m + \frac{1}{2}\right)\lambda \quad (4.2)$$

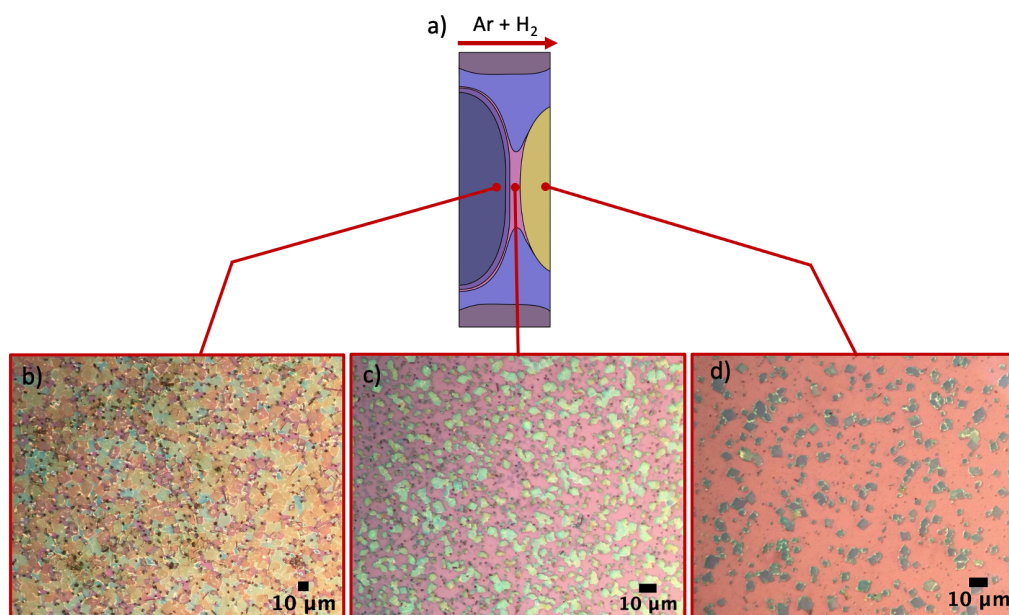
em que  $\lambda$  é o comprimento de onda no meio 1. De forma análoga, procede-se à interferência destrutiva, mas a diferença de fase é  $\delta = (2m \pm 1)\pi$ , obtendo-se como resultado final [78]:

$$2d \cos(\theta_2) = m\lambda \quad (4.3)$$

Considerando incidência normal ou quase normal  $\theta_1 \approx \theta_2 \approx 0$ , resulta da equação 4.2 uma proporcionalidade direta entre o comprimento de onda no meio 1 e a espessura do filme depositado. As tonalidades mais amareladas dos substratos da figura 4.1 b) representam as regiões com maior espessura, enquanto as tonalidades violáceas representam as regiões mais finas, onde se encontram as monocamadas de MoSe<sub>2</sub>. Para exemplificar, na figura 4.2 a) encontra-se a representação esquemática do substrato da amostra 23. A região mais escura situada a montante do fluxo total (figura 4.2 b)) é a mais densa, constituída por cristais sobrepostos em forma de losango amarelados e esverdeados e por pontos pretos, que provavelmente são partículas de selênio que não reagiram. Na área representada pela cor violeta clara é visível o filme contínuo de MoSe<sub>2</sub>. O filme não se deposita no centro da amostra na superfície rosa; apenas se deposita nas regiões superior e inferior a esta. Nessa região observam-se pequenos domínios isolados, a maioria triangulares (figura 4.2 c)). Nas regiões laterais do filme contínuo, domínios isolados



e em coalescência são visualizados no substrato. Nas bordas superior e inferior do substrato também existem domínios de  $\text{MoSe}_2$  isolados, mas de maiores dimensões que os anteriores, uma vez que não existem muitos cristais em forma de losango, o que permite um crescimento homogêneo, não limitado pelas fronteiras dos cristais de  $\text{MoO}_3$  ou  $\text{MoO}_{3-x}$ . Adicionalmente, as extremidades do substrato estão representadas por uma cor diferente (violeta escuro), porque a barquinha sustentava o substrato nessa extensão. A jusante do fluxo total (figura 4.2 d)), losangos da cor verde-água de menores dimensões que os anteriores, alguns cobertos parcialmente por um filme violeta encontram-se depositados originando a cor amarelada do substrato.



**Figura 4.2: Micrografias ópticas obtidas no centro do substrato da amostra 23.** a) Representação esquemática do substrato, onde a região violeta localizada inferiormente e superiormente à região rosa corresponde ao filme contínuo de  $\text{MoSe}_2$ . No centro do substrato, obtiveram-se as micrografias ópticas nas regiões: b) Região acinzentada da semi-elipse, c) Borda da semi-elipse e d) região amarelada externa à semi-elipse. O fluxo total atravessa o substrato da esquerda para a direita, logo a imagem a) corresponde à primeira zona atravessada pelo fluxo e a imagem c) corresponde à região a jusante.

Em síntese, a colorimetria da superfície espelha a densidade da amostra, convertendo-se num indicador macroscópico qualitativo fiável para a localização das monocamadas de  $\text{MoSe}_2$ , mas que deve ser complementado com outras técnicas de caracterização como SEM, AFM e espectroscopia Raman, além da microscopia óptica.

## 4.2 Fluxo total de árgon e hidrogénio para a geometria habitual

O fluxo total de árgon e hidrogénio é o responsável pelo transporte de Se vaporizado ao longo do tubo condicionando a dinâmica fluídica da reação química entre o  $\text{MoO}_3$  e o Se vaporizados. O crescimento de  $\text{MoSe}_2$  nos substratos de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  está sujeito a um fluxo laminar, onde o vapor viaja mais rápido no centro do que nas bordas do substrato dada a geometria semi-cilíndrica das barquinhas. A alteração do fluxo encontra-se intimamente vinculada a um gradiente de concentração que diminui de montante a jusante. A dinâmica fluídica depende da reatividade química, que é menor para o selénio em relação ao enxofre, e do livre percurso médio das partículas que é inversamente proporcional ao quadrado do seu diâmetro. Como nas reações de síntese de  $\text{MoSe}_2$  participam espécies com massas bastante díspares, o livre percurso médio será, considerando apenas esta lei, menor para os átomos de Se. Por conseguinte, um sistema de

CVD com um manuseamento aparentemente simples em relação aos outros métodos de síntese de TMDs, escala em complexidade física. Devido ao elevado número de variáveis, onde se integra a influência do fluxo total, a atividade experimental desempenha um papel basilar na compreensão fenomenológica.

Em 2016, Carolina Marques *et al.* [28] utilizaram apenas dois fluxos totais de 20 sccm e 60 sccm, não tendo testado o efeito de outros valores de fluxo baixos, médios ou altos, compreendidos entre 20 e 50 sccm, 50 e 80 sccm, e 80 e 200 sccm respetivamente, no crescimento lateral de monocamadas de MoSe<sub>2</sub>. Neste estudo, para analisar a influência do fluxo total de Ar + H<sub>2</sub> mantiveram-se constantes os outros parâmetros de crescimento, isto é, as massas dos precursores, a geometria e posição do substrato (daqui em adiante, geometria habitual), o tempo de deposição (15 minutos) e a percentagem relativa de H<sub>2</sub> (15%), conforme pode ser observado na tabela 4.1. Nesta tabela, os fluxos de Ar + H<sub>2</sub> também se encontram representados. As amostras 16 + 23 e 15 + 18 são realizadas sob as mesmas condições experimentais.

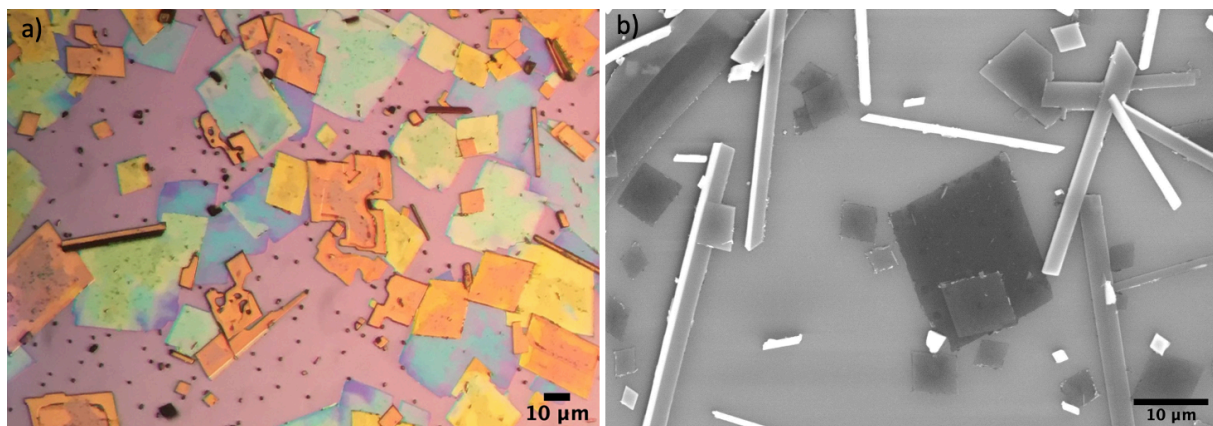
Os fluxos totais baixos originam um tempo de residência maior dos precursores na fase vapor, que difundem para o substrato através da camada limite. Isto pode ser observado macroscopicamente no dia seguinte às experiências quando se procede à limpeza do tubo do forno. Para fluxos baixos, há uma maior quantidade de precursores depositada nas paredes do tubo de quartzo, correspondendo a cor avermelhada aos resíduos da vaporização de Se e a acinzentada ao MoO<sub>3</sub> remanescente que não reagiu. Tais depósitos colados à parede do tubo não são tão notórios com fluxos altos. Porém, os fluxos altos condicionam a que os átomos e moléculas se depositem rapidamente no substrato, em vez de se disporem na sua configuração mais estável, de menor energia.

**Tabela 4.1:** Parâmetros de deposição das amostras em que se manteve constante as massas dos precursores, a geometria (habitual) e a posição do substrato, o tempo de deposição e a percentagem relativa de hidrogénio, variando apenas o fluxo total.

Amostra	m[Se] (g)	m[MoO <sub>3</sub> ] (g)	Tempo de deposição (min)	Fluxo total (sccm)	Fluxo de H <sub>2</sub> (sccm)	Fluxo de Ar (sccm)	% H <sub>2</sub>
19	0,6024	0,0842	15	30	4,5	25,5	15
13	0,6044	0,0836	15	50	7,5	42,5	15
16	0,6026	0,0887	15	60	9	51	15
23	0,6021	0,0844	15	60	9	51	15
15	0,6051	0,0824	15	70	10,5	59,5	15
18	0,6034	0,0826	15	70	10,5	59,5	15
17	0,6092	0,0857	15	80	12	68	15
12	0,6033	0,0806	15	100	15	85	15
10	0,6047	0,0856	15	200	30	170	15

A amostra 19 esteve sujeita ao fluxo mais baixo ( $\phi = 30$  sccm). Quando a amostra foi retirada do forno, era facilmente perceptível a olho nu que apresentava uma maior quantidade de resíduos nas bordas do que amostras anteriores realizadas com fluxos mais elevados, uma vez que houve um maior tempo

de residência dos precursores. A figura 4.3 apresenta as imagens de microscopia óptica e eletrônica de varrimento da amostra 19. Na micrografia óptica (figura 4.3 a)) são visíveis estruturas maioritariamente romboidais sobrepostas. Algumas destas estruturas tinham uma cor azulada e arroxeadada. A cor arroxeadada começa a aparecer nos vértices dos losangos e indica o começo da formação de  $\text{MoSe}_2$ . No entanto, não foram observados domínios triangulares de  $\text{MoSe}_2$  no substrato. Os outros cristais mais alaranjados, sem a presença da cor arroxeadada são constituídos por  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  ou  $\text{MoO}_2$  e não reagiram com o selênio para formar  $\text{MoSe}_2$ .



**Figura 4.3: Micrografia óptica e eletrônica de varrimento da amostra 19 ( $\phi = 30$  sccm).** a) Micrografia óptica da parte superior central do substrato da amostra 19 e b) Imagem SEM da amostra 19. Foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV.

Nas experiências de deposição de  $\text{MoS}_2$ , Durairaj *et al.* [80] caracterizaram por espectroscopia Raman os cristais mais alaranjados das suas amostras, constatando-se que era  $\text{MoO}_2$ , uma subespécie intermediária na síntese por CVD de  $\text{MoS}_2$ . Singh *et al.* [66] caracterizaram por espectroscopia Raman e EDS os losangos correspondendo às fases de óxido  $\text{MoO}_2$  e  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ . Apesar do tempo de residência ser maior para um fluxo de 30 sccm, este mesmo fluxo é responsável pela selenização incompleta do  $\text{MoO}_{3-x}$ . Consideremos a equação de Hertz-Knudsen [45, 81]:

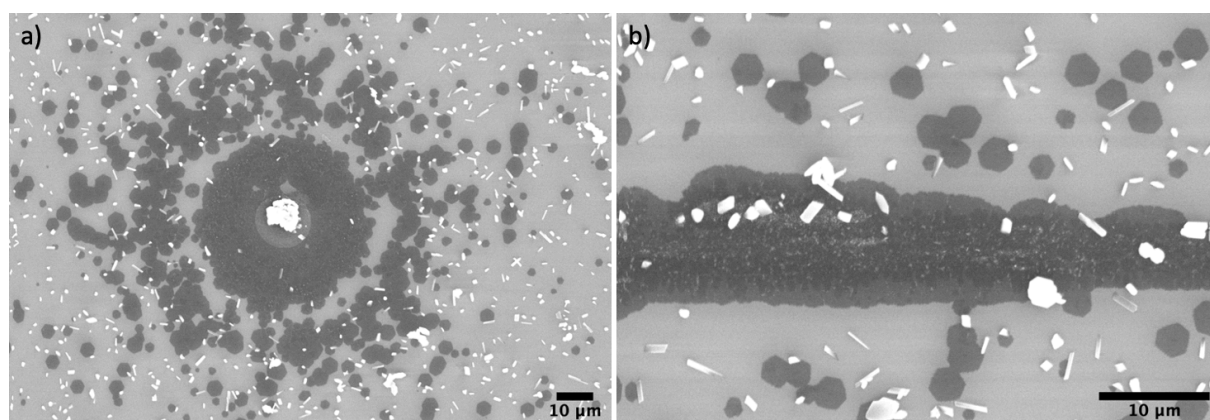
$$F = \frac{PN_A}{\sqrt{2\pi M_m RT}} \quad (4.4)$$

onde  $F$  é o fluxo de partículas incidentes na superfície do substrato ( $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ),  $P$  é a pressão do gás (Pa),  $M_m$  é a massa molar do gás ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $R$  é a constante universal dos gases ( $\text{JK}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura absoluta (K). Se multiplicarmos  $F$  pelo coeficiente de aderência,  $\alpha$ , a equação de Hertz-Knudsen descreve a aderência das moléculas de um gás, em equilíbrio numa superfície, por unidade de área e de tempo.

Vê-se da equação 4.4 que mantendo a pressão e a temperatura constantes, o que é o caso das nossas experiências, o fluxo de partículas incidentes no substrato só depende da massa molar das mesmas. Se ambos os precursores estivessem localizados à mesma distância do substrato, o  $\text{MoO}_3$  e  $\text{MoO}_{3-x}$  seriam menos depositados que o Se. No entanto, os precursores não partem sob as mesmas condições iniciais: o pó de Se encontra-se a uma distância do substrato bastante elevada (19,6 cm) pelo que a concentração de Se pode ser considerada aproximadamente constante na vizinhança do substrato. Em contrapartida, encontrando-se o pó de  $\text{MoO}_3$  na barquinha adjacente ao substrato, daí resulta um elevado gradiente de concentração deste precursor, que se acumula no lado a montante do substrato.

Além disso, como o fluxo total de Ar + H<sub>2</sub> é baixo, o fornecimento de Se é insuficiente, induzindo uma fraca redução do MoO<sub>3-x</sub> e a reação completa entre o MoO<sub>3</sub> e o Se acaba por não ocorrer durante o tempo de crescimento.

Quando o fluxo aumenta para 50 sccm (amostra 13), ocorre síntese de MoSe<sub>2</sub>. A amostra é essencialmente constituída por hexágonos. Na figura 4.4 a) está representada uma região com uma elevada densidade de nucleação. O tamanho lateral dos hexágonos varia de  $\approx 0,8 \mu\text{m}$  a  $\approx 2,8 \mu\text{m}$ . A área ocupada pelos domínios de MoSe<sub>2</sub> na figura 4.4 a) é 28,3%. Na figura 4.4 b) os hexágonos têm uma maior ampliação. Além dos hexágonos equiláteros, são observadas estruturas hexagonais em crescimento, com uns lados maiores que outros a evoluir para um triângulo com as bordas arredondadas e os vértices truncados. Contudo, existiam poucos triângulos com os vértices truncados em comparação com o número de hexágonos. Os triângulos com bordas arredondadas e vértices truncados evoluíam para triângulos com o mesmo tipo de bordas, mas vértices pontiagudos e completos.

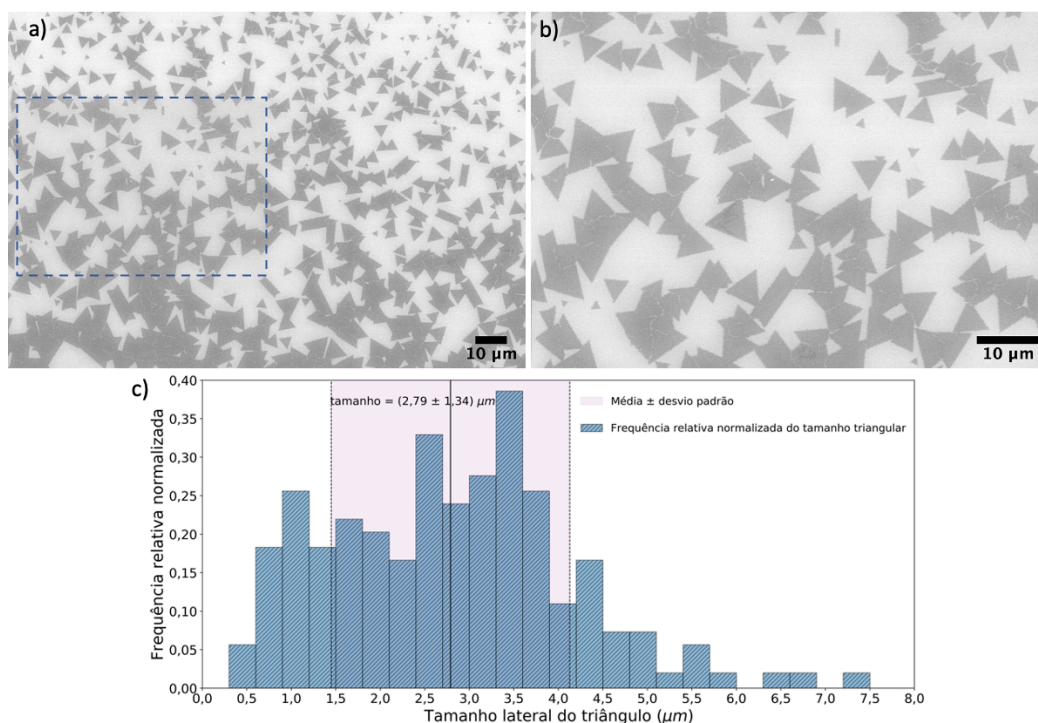


**Figura 4.4:** Micrografias eletrônicas de varrimento da amostra 13 ( $\phi = 50$  sccm). a) e b) Imagens SEM das regiões de elevada densidade de nucleação de hexágonos da amostra 13. Foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV.

As diferentes morfologias e, mais concretamente, a hexagonal são obtidas na literatura pela alteração da percentagem relativa de hidrogénio, pela variação da temperatura da zona “quente” e/ou pela razão entre os números de átomos dos precursores. Por exemplo, Yue Li *et al.* [8] para Ar/H<sub>2</sub> de 47 sccm/3 sccm obtiveram hexágonos equiláteros, para 46 sccm/4 sccm obtiveram triângulos de MoSe<sub>2</sub> truncados e para 45 sccm/5 sccm obtiveram triângulos com os vértices formados. De forma semelhante, Liu *et al.* [54], para o WS<sub>2</sub>, variando o fluxo total de 50 sccm a 180 sccm, obtiveram triângulos com os vértices truncados com tamanho lateral de  $\approx 40 \mu\text{m}$  que gradualmente se transformaram em triângulos com os vértices pontiagudos com tamanho lateral de  $\approx 60 \mu\text{m}$ . Tao Chen *et al.* [56] obtiveram hexágonos de menores dimensões a 740 °C e hexágonos de maiores dimensões a 750 °C, embora a maioria se encontrasse sobrepostos. Também a forma hexagonal foi sintetizada quando a razão do número de átomos de Mo:Se era igual a 1/2 por Juncheng Li *et al.* [64]. Anteriormente não foi estudada na literatura a forma hexagonal resultante da variação do fluxo total. Como o fluxo de 50 sccm é baixo, mas mais elevado que 30 sccm ocorre a síntese de MoSe<sub>2</sub>.

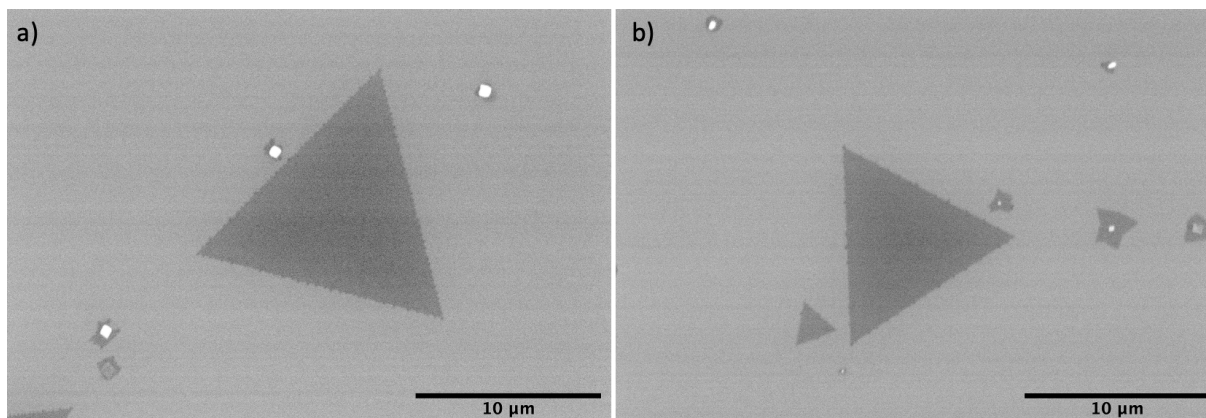
A quantidade de precursores transportada pelo fluxo de 50 sccm permite obter Mo:Se=1/2. Conclui-se que não apenas a percentagem relativa de hidrogénio no fluxo total e a temperatura da zona “quente” influenciam a deposição de domínios com morfologia hexagonal, mas também o fluxo total seleccionado no controlador, porque define a quantidade de precursores que atinge o substrato.

Com um fluxo ligeiramente superior,  $\phi = 60$  sccm, como foi utilizado na amostra 16, os triângulos de  $\text{MoSe}_2$  com uma elevada densidade de nucleação depositaram-se nos extremos superior e inferior do substrato até formarem um filme contínuo. Nas imagens SEM das figuras 4.5 a) e b) está representada a extremidade superior do substrato (os precursores vaporizados  $\text{MoO}_3$  e Se são transportados da esquerda para a direita) e são distinguíveis três regiões (figura 4.5 a)) com diferentes taxas de nucleação e tamanho de domínio. A coalescência de triângulos que origina o filme contínuo pode ser observada na figura 4.5 b). A região mais afastada do filme contínuo possui triângulos de menores dimensões e com menor sobreposição. A figura 4.5 b) constitui uma ampliação da região tracejada a azul da figura 4.5 a). Nesta área, os triângulos têm uma maior tendência a coalescer até que começa a ocorrer a formação do filme contínuo na parte inferior da figura 4.5 a). A área ocupada pelos domínios de  $\text{MoSe}_2$  na figura 4.5 a) é de 40,9% medida com o *software* ImageJ. Na figura 4.5 c) encontra-se o histograma que reúne os tamanhos de todos os triângulos individuais encontrados na amostra 16. Quando se ajusta uma função de distribuição de probabilidade (PDF),  $\int_0^\infty \text{PDF}(x, \mu, \sigma) = 1$ , a frequência relativa tem de ser normalizada. Para o histograma, o integral é dado pela soma do produto do valor à esquerda de cada uma das barras pela largura de cada barra ( $0,3 \mu\text{m}$ ). O valor obtido foi aproximadamente 0,30, diferente da unidade. Para se normalizar a frequência relativa, divide-se cada uma das frequências pelo valor de normalização calculado anteriormente, de modo a que o integral seja unitário. Neste caso não foi ajustada nenhuma função de distribuição, porque qualquer distribuição unimodal não se ajustaria bem aos dados, mas para efeitos de comparação com os outros gráficos, a frequência relativa foi normalizada. A média amostral dos 181 triângulos medidos foi  $2,79 \mu\text{m}$ , com um desvio padrão de  $1,34 \mu\text{m}$ . A maioria dos triângulos (30,4%) tinham 3 a  $4 \mu\text{m}$  de tamanho lateral. Além disso, 55,3% tinham 2 a  $4 \mu\text{m}$  de tamanho lateral. O maior cristal individual obtido tinha  $7,25 \mu\text{m}$  de tamanho lateral.



**Figura 4.5: Micrografias eletrônicas de varrimento e distribuição do tamanho lateral dos triângulos da amostra 16 ( $\phi = 60$  sccm).** a) e b) Imagens SEM dos domínios da amostra 16. Foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV. A figura b) é uma ampliação da região tracejada azul da figura a); c) Distribuição do tamanho lateral dos triângulos correspondente à área da micrografia 4.5 a), assumindo que todos os triângulos são equiláteros. Os triângulos que se encontram em coalescência não foram incluídos. No total, foram medidos 181 triângulos.

Na amostra 18 foi utilizado um fluxo intermédio ( $\phi = 70$  sccm). A densidade de nucleação diminuiu consideravelmente, contudo os domínios triangulares obtidos tinham maior dimensão, como ilustrado na figura 4.6. Na figura 4.6 a), o triângulo possui  $13,82 \mu\text{m}$  de tamanho lateral e na figura 4.6 b), o triângulo de maior dimensão possui  $10,43 \mu\text{m}$  e o triângulo de menor dimensão possui  $2,23 \mu\text{m}$ .

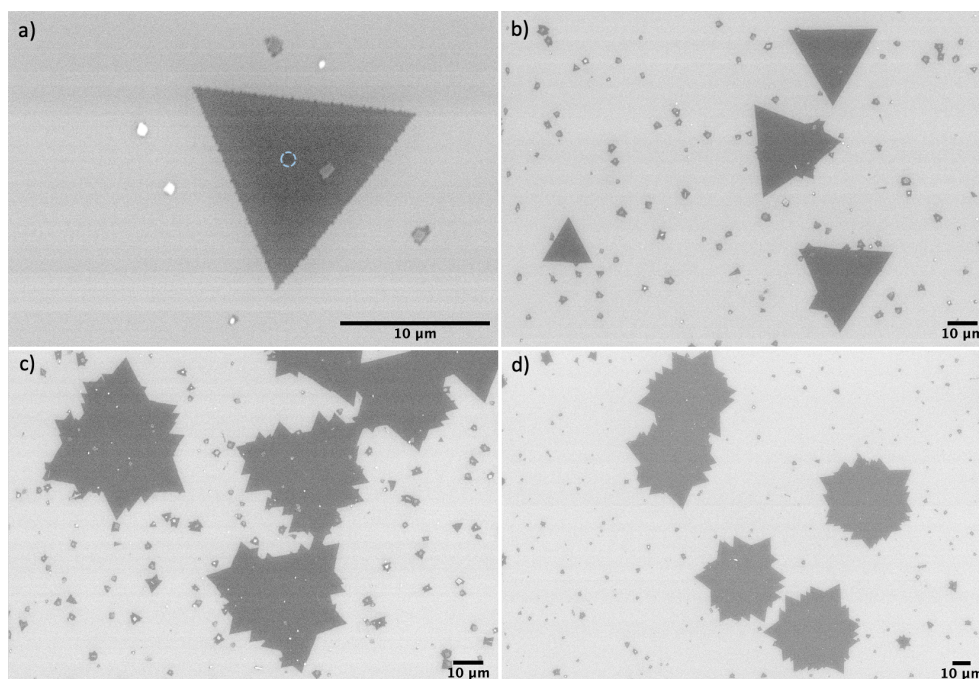


**Figura 4.6: Micrografias eletrônicas de varrimento dos triângulos da amostra 18 ( $\phi = 70$  sccm).** a) e b) Imagens SEM dos triângulos aproximadamente equiláteros da amostra 18. Foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV.

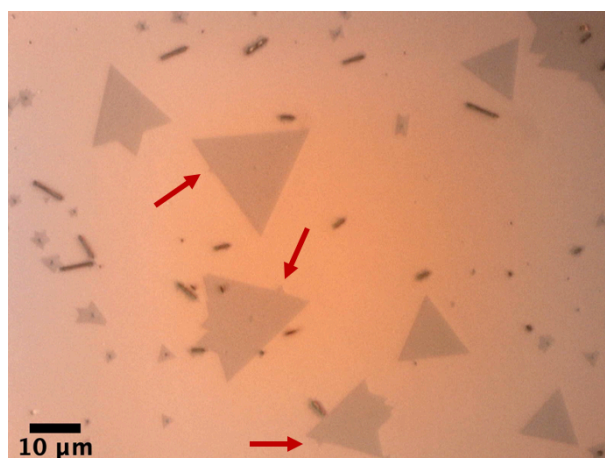
Sublinha-se que em cima das monocamadas maiores triangulares de  $\text{MoSe}_2$ , outras pequenas monocamadas começam a depositar-se com forma irregular (figura 4.7 a)), dando lugar a bicamadas, assinaladas pelo círculo azul tracejado. Como o fluxo é mais elevado que o das amostras anteriores, uma maior quantidade de precursores incide no substrato e ocorre nucleação de  $\text{MoSe}_2$  nos cristais esbranquiçados constituídos essencialmente por molibdénio e oxigénio, mas os precursores têm um tempo menor disponível para reagirem entre si. A composição química destes losangos esbranquiçados caracterizados por EDS irá ser discutida na subsecção 4.3 com mais detalhe. O  $\text{MoSe}_2$  depositado na vizinhança desses cristais possui formas irregulares, indicando que os átomos se depositaram rapidamente em torno destes elementos. Embora o substrato apresente monocamadas triangulares bem definidas e homogêneas, também se encontravam domínios triangulares com vértices adicionais no meio das bordas (figura 4.7 b)). Nas amostras anteriores, não se verificava o crescimento de  $\text{MoSe}_2$  em redor desses cristais romboidais, que pode estar a ser originado pelo fornecimento de uma quantidade mais elevada de  $\text{MoO}_3$ , visto que o fluxo é mais elevado. A figura 4.7 ilustra o processo de evolução dos triângulos com bordas retas bem definidas até triângulos com bordas em dentes de serra, que se começam a assemelhar a hexágonos. A maioria dos domínios presentes na amostra 18 eram triângulos monocamada e triângulos com vértices muito pequenos a formarem-se nas bordas.

Na literatura os triângulos e hexágonos com bordas em dentes de serra são descritos e caracterizados, mas não é apresentado um modelo consensual para o desenvolvimento dos vértices adicionais. Aqui propõem-se duas hipóteses para o crescimento de triângulos e hexágonos com dentes de serra. A primeira teoria baseia-se na coalescência dos domínios adjacentes aos triângulos. Esta teoria é menos provável, uma vez que o  $\text{MoSe}_2$  que sintetizou em redor dos cristais esbranquiçados tem forma irregular, enquanto os picos têm forma triangular. Na amostra 23, com as mesmas condições experimentais que a amostra 16 previamente analisada, através de microscopia óptica (figura 4.8), vários triângulos foram visualizados com picos muito pequenos assinalados com setas vermelhas, iniciando a formação de dentes de serra. Em redor destes triângulos a maioria dos domínios de  $\text{MoSe}_2$  tinha formato irregular e maiores dimensões que os picos triangulares que cresceram nas suas bordas. Logo, é expetável que estes picos não tenham sido produto da coalescência.

A segunda teoria assenta na difusão dos precursores no substrato que reagem para formar  $\text{MoSe}_2$ . O  $\text{MoSe}_2$  formado deposita-se na borda do triângulo, que tenta aumentar a sua superfície lateral. Contudo, o crescimento lateral é limitado por nanopartículas visualizadas nas imagens AFM da amostra 17, que serão analisadas posteriormente. Na imagem 4.7 d) há menos cristais esbranquiçados depositados na superfície do substrato do que na imagem 4.7 c), o que indica que o  $\text{MoO}_3$  reagiu mais formando picos adicionais. Porém, estas imagens SEM apesar de apoiarem a segunda teoria, não são *per se* suficientes para a sustentar, pois não explicam a morfologia da expansão.



**Figura 4.7: Micrografias eletrônicas de varrimento da amostra 18 ( $\phi = 70$  sccm).** a), b), c) e d) Imagens SEM da amostra 18 - evolução dos hexágonos com dentes de serra. Foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV.



**Figura 4.8: Micrografia óptica da amostra 23 ( $\phi = 60$  sccm).** Caracterização óptica dos triângulos e triângulos com vértices adicionais presentes na amostra 23. As setas vermelhas indicam o crescimento de vértices adicionais nos triângulos.

A amostra 17 corrobora a segunda teoria. Nesta amostra há uma elevada densidade de nucleação e os triângulos de maiores dimensões, ao contrário das restantes amostras, encontravam-se mais dispersos dos triângulos de menores dimensões, como se pode observar nas imagens 4.9 a) e b).

Na imagem 4.9 c), foi calculada a frequência relativa normalizada, pelo mesmo método usado na amostra 16 e ajustada uma distribuição log-normal. A função de densidade de probabilidade log-normal para uma variável aleatória  $X$ , com parâmetros  $\mu$  e  $\sigma$ , para  $x > 0$  é dada pela seguinte fórmula [82]:

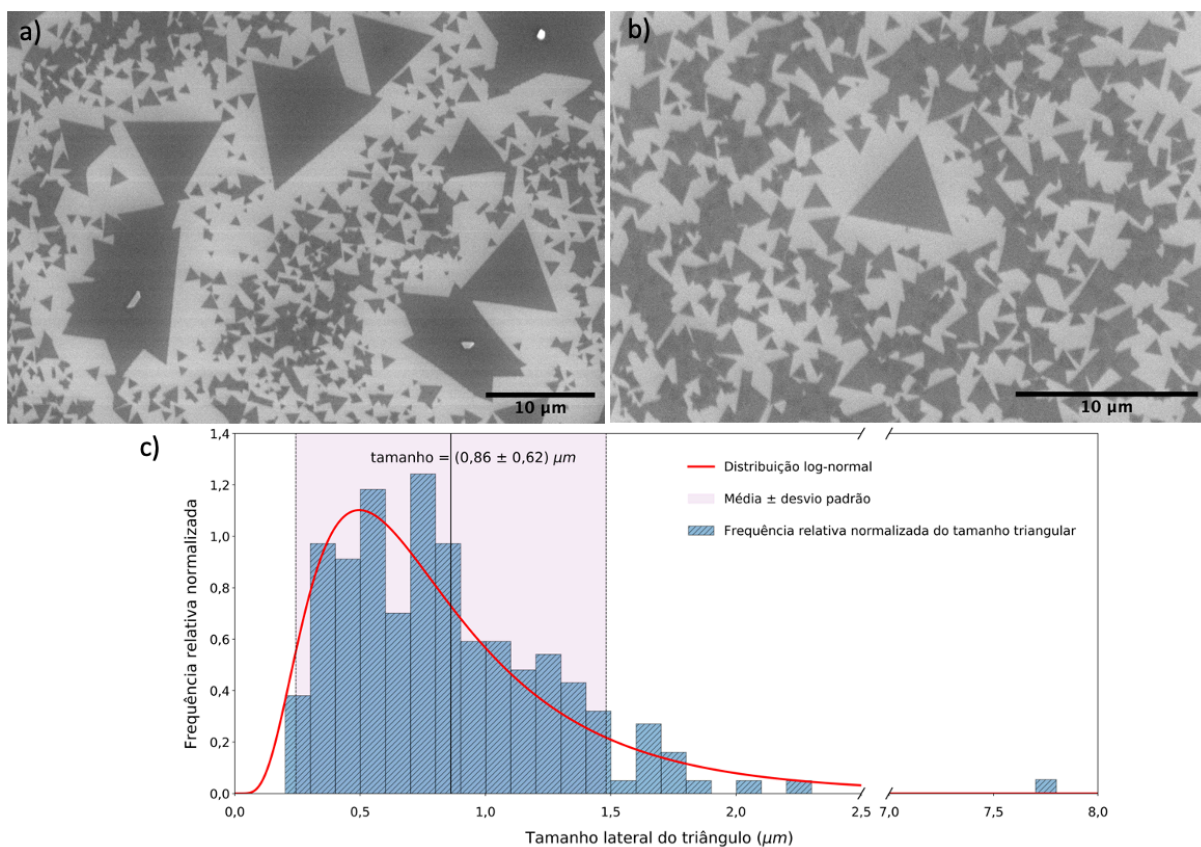
$$f_X(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln(x) - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.5)$$

cujos valores esperados ( $E[X]$ ) e desvio padrão ( $SD[X]$ ) são dados pelas expressões seguintes [83]:

$$E[X] = e^{\mu + \frac{1}{2}\sigma^2} \quad (4.6)$$

$$SD[X] = e^{\mu + \frac{1}{2}\sigma^2} \sqrt{e^{\sigma^2} - 1} \quad (4.7)$$

As demonstrações matemáticas das fórmulas utilizadas encontram-se no Anexo B. O programa realizado em *Python* gera dois parâmetros,  $\mu$  e  $\sigma$ , que substituídos nas equações 4.6 e 4.7 permitem o cálculo do valor esperado e do desvio padrão. Recorrendo às equações, o valor esperado do tamanho triangular e o desvio padrão são  $0,86 \mu\text{m}$  e  $0,62 \mu\text{m}$ , respectivamente. Os triângulos da amostra 17 são menores que os da amostra 16, no entanto a densidade de nucleação é maior na amostra 17. Na amostra 17, para uma área aproximadamente nove vezes inferior em relação à amostra 16 nuclearam 186 triângulos, valor muito próximo dos 181 triângulos da amostra 17.

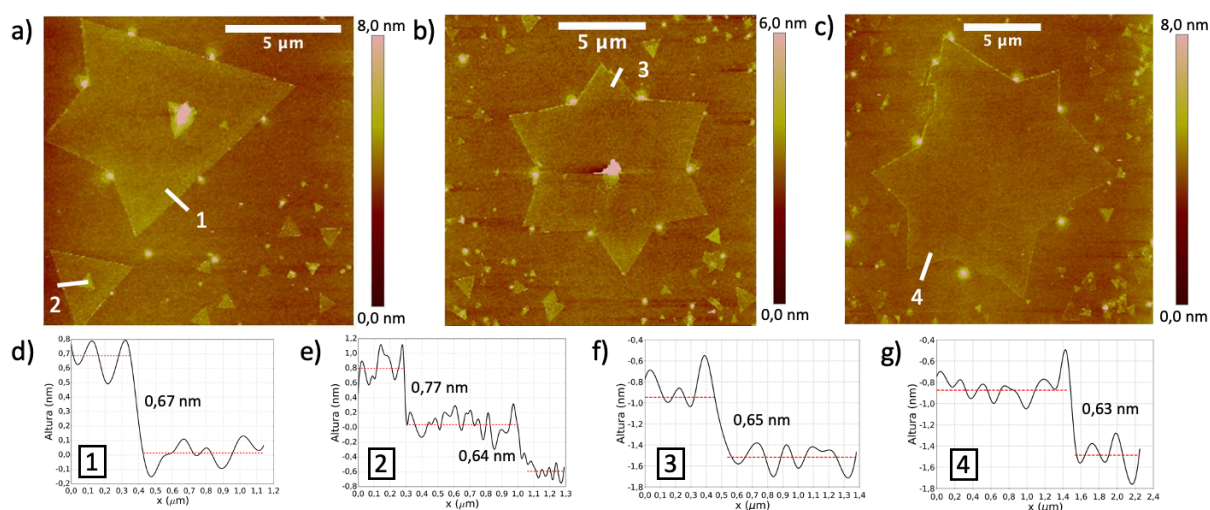


**Figura 4.9: Micrografias eletrônicas de varrimento e distribuição do tamanho lateral dos triângulos da amostra 17 ( $\phi = 80 \text{ sccm}$ ).** a) e b) Imagens SEM dos domínios da amostra 17. Foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV; c) A distribuição do tamanho lateral dos triângulos corresponde à área da micrografia 4.9 a), assumindo que todos os triângulos são equiláteros. Os triângulos que se encontram em coalescência não foram incluídos. No total, foram medidos 186 triângulos.



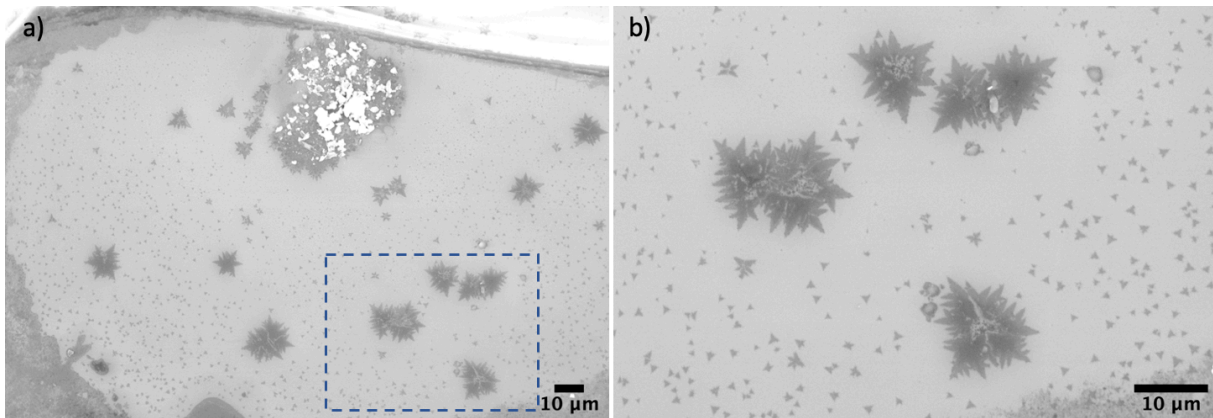
As imagens AFM da amostra 17 e os seus perfis de altura adquiridos ao longo das linhas brancas encontram-se presentes na figura 4.10. Nas imagens 4.10 a), b) e c), os domínios apresentam uma cor uniforme e bordas bem delimitadas, o que evidencia a homogeneidade das camadas. Na imagem 4.10 a), ao contrário das restantes imagens AFM para a presente amostra, foram retirados dois perfis de altura correspondentes a um triângulo de elevada dimensão lateral com um vértice adicional (perfil de altura 1) e a uma bicamada AB (perfil de altura 2). Surpreendentemente, o triângulo com um vértice adicional era uma única monocamada com 0,67 nm de altura e não duas monocamadas triangulares sobrepostas com um ângulo de rotação. Do mesmo modo, a estrela de David da figura 4.10 b) e o polígono altamente irregular da figura 4.10 c) também constituíam monocamadas com altura 0,65 nm e 0,63 nm, respetivamente. As nanopartículas já tinham sido visualizadas em outras imagens AFM sobretudo de domínios triangulares, mas nunca foram descritas na literatura [84].

Conclui-se que o aparecimento dos vértices não é conduzido pela sobreposição de camadas, mas é limitado pelas nanopartículas representadas a amarelo claro. As nanopartículas são as barreiras que cingem as monocamadas inviabilizando o aumento do crescimento lateral triangular. Supomos que se trata de nanopartículas de Se, atendendo ao diagrama de equilíbrio de fases.



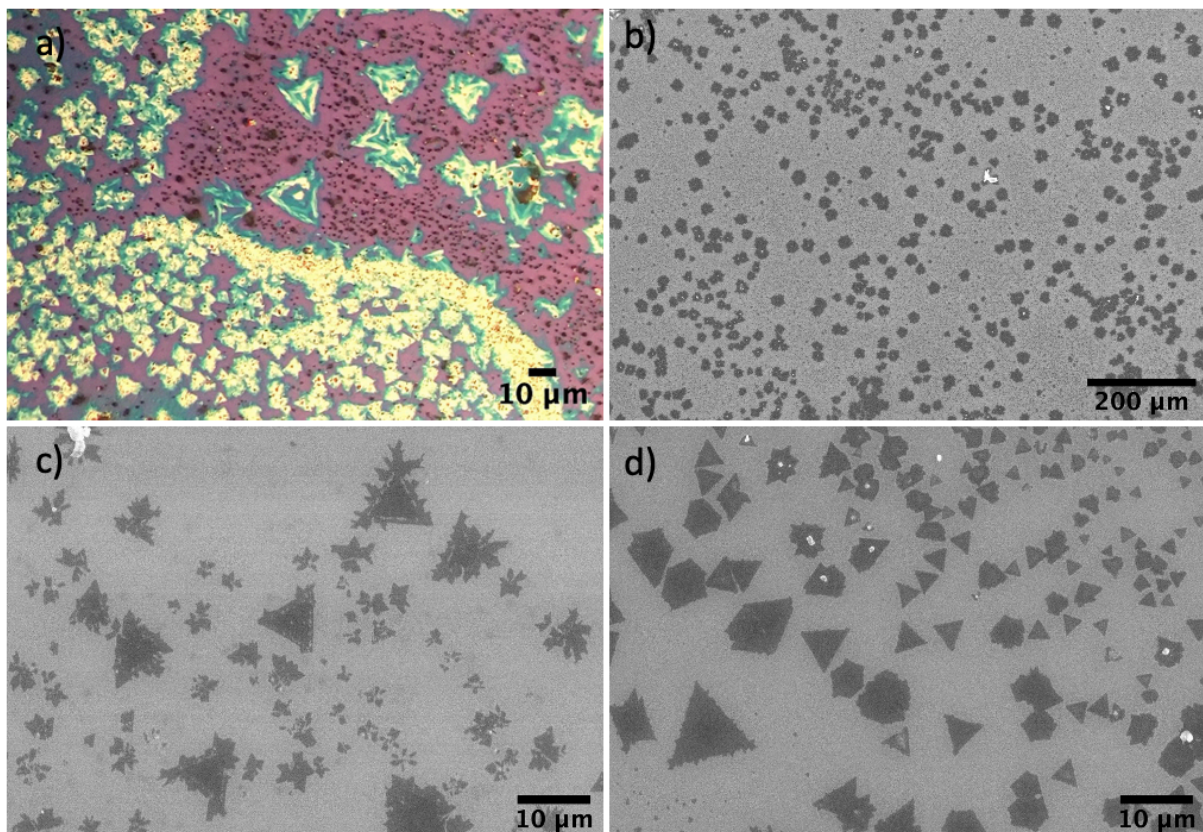
**Figura 4.10: Imagens AFM e perfis de altura para a amostra 17.** Imagens AFM de a) um triângulo com um vértice adicional e uma bicamada AB, b) uma estrela de David e c) um polígono com forma irregular e os respetivos perfis de altura correspondentes aos gráficos d), e), f) e g), respetivamente.

Para um fluxo mais elevado ( $\phi = 100$  sccm), na amostra 12, estruturas parecidas com triângulos mas com os vértices mais agudos, denominados na literatura por estrelas de três pontas [85], são visualizadas nas imagens SEM da figura 4.11. Segundo Yang *et al.* [85], na síntese de  $\text{MoS}_2$ , estes domínios são originados em ambientes com excesso de calcogénio, em que uma baixa razão Mo:S é alcançada controlando a temperatura dos precursores. Neste estudo a temperatura dos precursores manteve-se aproximadamente constante durante o crescimento e o parâmetro de variação foi o fluxo total. Como o  $\text{MoO}_3$  se situa ao lado do substrato, independentemente do fluxo, a quantidade depositada é aproximadamente igual em todas as amostras onde se verificou a síntese de  $\text{MoSe}_2$ . Este facto foi comprovado visualizando a olho nu os anéis concêntricos da superfície do substrato, discutidos com detalhe na seção 4.1. O fluxo total vai influenciar significativamente a quantidade de selénio transportada, uma vez que são átomos mais leves e estão estabelecidos a uma distância maior ao substrato, diminuindo a razão Mo:Se. Conclui-se que não apenas a variação da temperatura origina estrelas de três pontas como relatado por Yang *et al.* [85], mas também uma variação do fluxo total, visto que altera a razão Mo:Se.



**Figura 4.11: Micrografias eletrônicas de varrimento da amostra 12 ( $\phi = 100$  sccm).** a) Imagem SEM da amostra 12 com menor ampliação. b) Ampliação da área com tracejado azul da imagem SEM da figura 4.11 a). Foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV.

O maior fluxo testado foi 200 sccm (amostra 10). Nesta amostra, o fluxo apresentou-se pouco homogêneo numa região muito limitada (canto inferior na região a montante do fluxo). Devido à sua geometria semi-cilíndrica e ao facto de estar muito próximo do  $\text{MoO}_3$ , um filme repleto de pirâmides foi observado por microscopia óptica (imagem 4.12 a)). Todavia, a maioria do substrato apresentava fratais de elevadas dimensões com formas hexagonais (imagem 4.12 b)) e aproximadamente triangulares (imagem 4.12 c)). O comportamento fratal é discutido com rigor na seção 4.5. A imagem 4.12 d) revela os diferentes estágios de crescimento, devido a uma ligeira alteração no fluxo total, até se atingir uma estrutura fratal.



**Figura 4.12: Micrografias óptica e eletrônica de varrimento da amostra 10 ( $\phi = 200$  sccm).** a) Micrografia óptica das pirâmides da amostra 10. b), c) e d) Imagens SEM relativas aos diferentes tipos de domínios presentes na amostra 10. Foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV.

### 4.3 Percentagem relativa de H<sub>2</sub> na geometria habitual

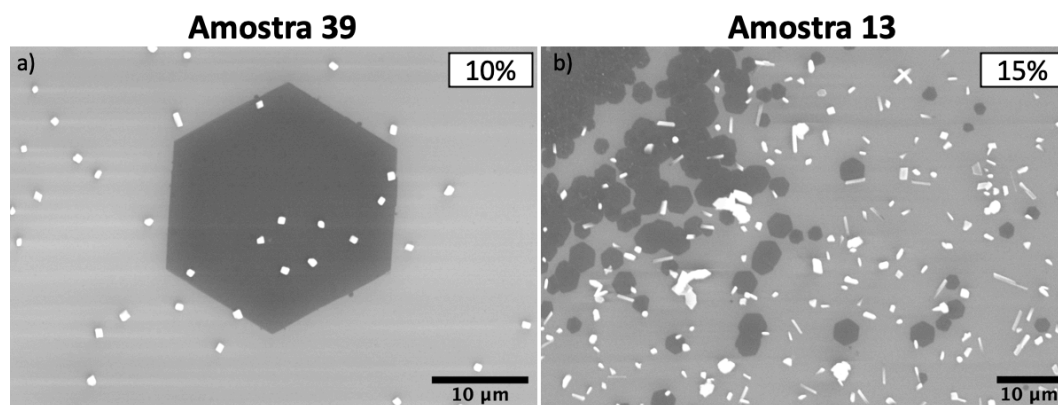
O hidrogénio constitui um dos principais intervenientes na obtenção de monocamadas de MoSe<sub>2</sub> triangulares. Como o selénio é menos reativo que o enxofre, para a síntese de MoSe<sub>2</sub> é essencial o uso de H<sub>2</sub> para reduzir o MoO<sub>3</sub> para MoO<sub>3-x</sub>.

A quantidade otimizada de H<sub>2</sub> para cada fluxo total ainda não foi estabelecida. Para o estudo da influência da percentagem relativa de H<sub>2</sub>, que atua como gás redutor, foram analisados três conjuntos de amostras. Cada um dos conjuntos estava sujeito a um fluxo total constante, que poderia ser baixo ( $\phi = 50$  sccm), médio ( $\phi = 70$  sccm) ou alto ( $\phi = 200$  sccm). Para o primeiro conjunto, foram analisadas duas amostras (39 e 13) com uma percentagem relativa de hidrogénio de 10% e 15%, respetivamente, conforme indicado na tabela 4.2.

**Tabela 4.2:** Parâmetros de deposição das amostras 13 e 39 em que se manteve constante as massas dos precursores, a geometria (habitual) e a posição do substrato, o tempo de deposição, o fluxo total (Ar + H<sub>2</sub>), variando apenas a percentagem relativa de hidrogénio.

Amostra	m[Se] (g)	m[MoO <sub>3</sub> ] (g)	Tempo de deposição (min)	Fluxo total (sccm)	Fluxo de H <sub>2</sub> (sccm)	Fluxo de Ar (sccm)	% H <sub>2</sub>
39	0,6041	0,0817	15	50	5	45	10
13	0,6044	0,0836	15	50	7,5	42,5	15

Na amostra 39 apenas se obteve um hexágono aproximadamente equilátero de elevada dimensão, com  $\approx 14 \mu\text{m}$  de aresta. Também foram observadas estruturas romboidais com elevado tamanho lateral, pelo que se conclui que um fluxo de H<sub>2</sub> de 10% é insuficiente para a redução do MoO<sub>3</sub>. Como apenas se obteve um hexágono na amostra 39, não foi realizada a síntese para uma percentagem de H<sub>2</sub> inferior a 10%. Por outro lado, na amostra 13, analisada previamente na seção 4.2, hexágonos com elevada densidade de nucleação e com uma aresta máxima de  $\approx 2,8 \mu\text{m}$  foram observados por microscopia eletrónica de varrimento. Para um fluxo total baixo, constata-se uma conservação na morfologia hexagonal, mas uma diminuição do tamanho lateral e um aumento da densidade de nucleação com o incremento da percentagem relativa do fluxo de H<sub>2</sub>. A amostra 13 origina um maior rendimento da reação química, o que é desejável para as aplicações eletrónicas e optoeletrónicas.



**Figura 4.13:** Micrografias eletrónicas de varrimento das amostras 39 e 13 ( $\phi = 50$  sccm). a) Imagem SEM da amostra 39 para uma percentagem relativa de hidrogénio de 10% e b) Imagem SEM da amostra 13 para uma percentagem relativa de hidrogénio de 15%.

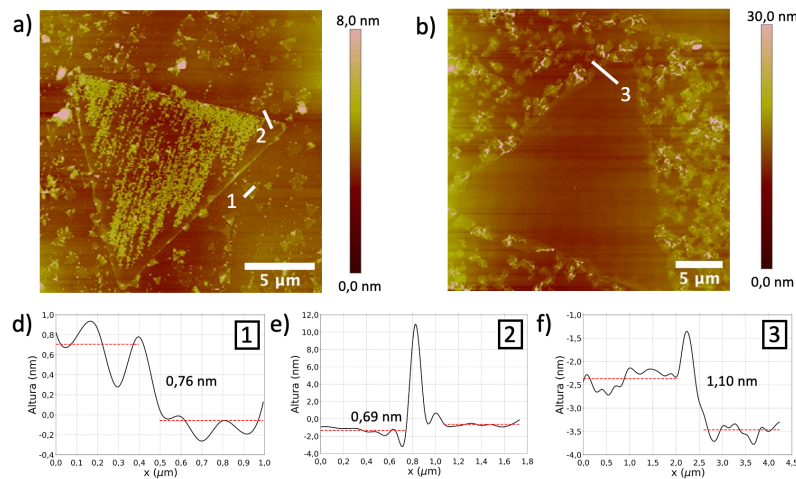
Como se concluiu na seção anterior, o fluxo intermédio foi o único que contribuiu para a elevada nucleação de domínios triangulares. O fluxo de hidrogénio é considerado vital para o crescimento de  $\text{MoSe}_2$ , evitando a formação de compostos intermediários. No conjunto de amostras abrangidas pela tabela 4.3 foi utilizado um fluxo de 70 sccm e um tempo de deposição de 15 minutos, alterando-se a percentagem de  $\text{H}_2$  de 5% a 20%. As imagens AFM e SEM das figuras 4.14 e 4.15 caracterizam a topografia e a morfologia dos domínios.

**Tabela 4.3:** Parâmetros de deposição das amostras 15, 18 e 24-28 em que se manteve constante as massas dos precursores, a geometria (habitual) e a posição do substrato, o tempo de deposição, o fluxo total ( $\text{Ar} + \text{H}_2$ ), variando apenas a percentagem relativa de hidrogénio.

Amostra	m[Se] (g)	m[MoO <sub>3</sub> ] (g)	Tempo de deposição (min)	Fluxo total (sccm)	Fluxo de H <sub>2</sub> (sccm)	Fluxo de Ar (sccm)	% H <sub>2</sub>
24	0,6022	0,0831	15	70	3,5	66,5	5
25	0,6037	0,0818	15	70	7	63	10
26	0,6049	0,0827	15	70	8,75	61,3	12,50
15	0,6051	0,0824	15	70	10,5	59,5	15
18	0,6034	0,0826	15	70	10,5	59,5	15
27	0,6035	0,0852	15	70	12,25	57,8	17,50
28	0,6083	0,0835	15	70	14	56	20

Para uma melhor compreensão da evolução da morfologia em função da percentagem de hidrogénio, na figura 4.15 as imagens das amostras estão representadas por ordem crescente da percentagem de  $\text{H}_2$ . Para uma percentagem de  $\text{H}_2$  de 5%, pequenos triângulos com uma elevada densidade de nucleação dispõem-se no substrato. Quando na atmosfera gasosa existe 10% (amostra 25) ou 12,5% de  $\text{H}_2$  (amostra 26), uma elevada densidade de nucleação é alcançada originando monocamadas cujo tamanho lateral atinge até  $\approx 40 \mu\text{m}$ . Este foi o maior tamanho lateral obtido para monocamadas perfeitamente triangulares neste trabalho, embora se tenham sintetizado também monocamadas triangulares com vértices adicionais com dimensões superiores a  $40 \mu\text{m}$ . Na imagem AFM da figura 4.14 a), o triângulo analisado da amostra 25 estava sobreposto com pequenas partículas de precursores que não reagiram, representadas a amarelo, o que indica que as partículas são mais espessas que o domínio triangular. O perfil topográfico conduziu a uma altura de 0,69 nm, atribuída às monocamadas, onde o perfil foi traçado num dos vértices do triângulo.

Por outro lado, na figura 4.14 b), as bordas do triângulo são rugosas e pouco nítidas devido à elevada densidade de nucleação dos triângulos de menores dimensões que se vão depositar também nas bordas. Estes triângulos dificultam a medição topográfica. O triângulo tinha uma espessura de 1,10 nm, indicando que se tratava de uma monocamada. As amostras 25 e 26 também tinham na sua constituição pirâmides e bicamadas, tendo a amostra 25 mais estruturas com esta tipologia. Um fluxo intermédio de hidrogénio de 10 a 12,5% propicia a densidade de nucleação, a qualidade cristalina e um aumento da área dos domínios.

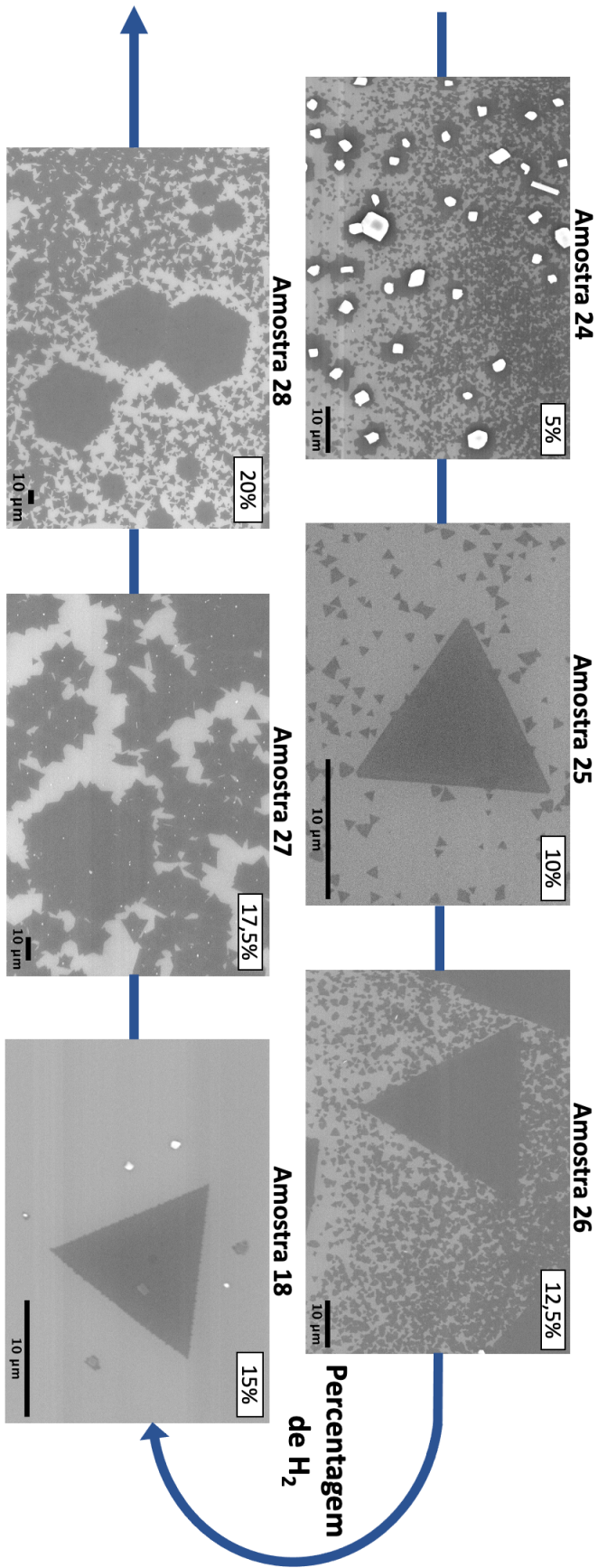


**Figura 4.14: Imagens AFM e perfis de altura para as amostras 25 e 26.** Imagens AFM de: a) um triângulo com as bordas bem definidas rodeado de triângulos de pequenas dimensões e b) um triângulo com as bordas irregulares compostas por triângulos de pequenas dimensões e os respectivos perfis de altura correspondentes aos gráficos d), e) e f).

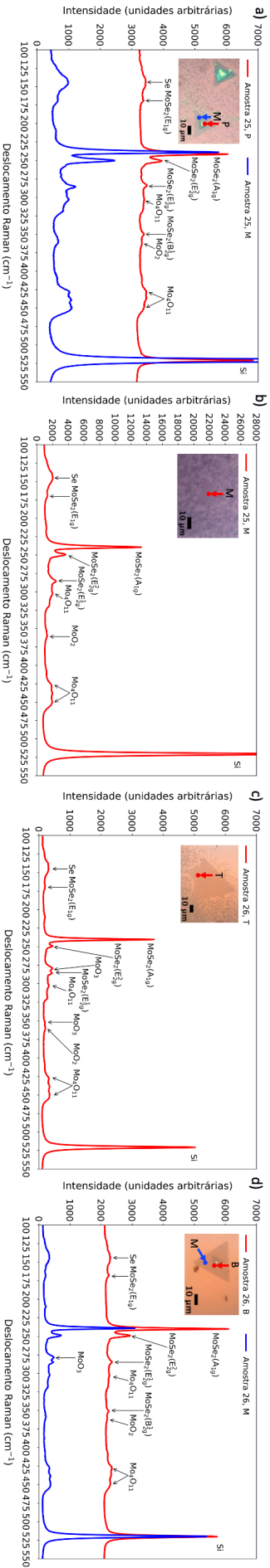
Como as amostras 25 e 26 segundo as imagens SEM eram as que apresentavam uma maior densidade de nucleação triangular complementaram-se os resultados obtidos por AFM e SEM com resultados de espectroscopia Raman. A espectroscopia Raman relaciona o intervalo entre os dois modos vibracionais principais do  $\text{MoSe}_2$ :  $A_{1g}$  e  $E_{2g}^1$  e o número de camadas, além de confirmar a presença do  $\text{MoSe}_2$  e outros compostos, uma vez que as posições dos picos assumem-se como “impressões digitais” vibracionais [86]. Na figura 4.16 a) encontram-se os espectros Raman da amostra 25 para uma pirâmide (espectro a vermelho) formada em cima de uma monocamada (espectro a azul). Os picos Raman  $E_{1g}$ ,  $A_{1g}$ ,  $E_{2g}^2$  e  $E_{2g}^1$  da monocamada estão localizados em  $170,68 \text{ cm}^{-1}$ ,  $239,23 \text{ cm}^{-1}$ ,  $251,01 \text{ cm}^{-1}$  e  $285,72 \text{ cm}^{-1}$ . A diferença entre os modos  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$  é de  $46,49 \text{ cm}^{-1}$ , dentro dos valores relatados na literatura [16] conferindo que se trata de uma monocamada de  $\text{MoSe}_2$ . Além desses picos, existem pequenas concentrações de compostos intermédios como  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  associado às posições  $305,55 \text{ cm}^{-1}$ ,  $430,23 \text{ cm}^{-1}$  e  $450,61 \text{ cm}^{-1}$  e  $\text{MoO}_2$  monoclinico associado à posição de  $362,15 \text{ cm}^{-1}$ , valores que estão de acordo com a literatura [87]. Através do pico em  $144,73 \text{ cm}^{-1}$ , constata-se que existe também algum selénio que não reagiu. Por outro lado, a pirâmide sintetizada em cima da monocamada tem um pico adicional  $B_{2g}^1$  na posição  $350,06 \text{ cm}^{-1}$  e um intervalo entre os modos  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$  de  $42,91 \text{ cm}^{-1}$ . Na figura 4.16 b) o feixe laser de 532 nm do espectrómetro incidiu num domínio triangular da amostra 25 adjacente a triângulos de menores dimensões. De forma semelhante, concluiu-se que se tratava de uma monocamada pela ausência do pico  $B_{2g}^1$  e pela diferença entre os modos  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$  de  $46,49 \text{ cm}^{-1}$ , evidenciando a sua natureza.

Na amostra 25 foram analisados os espectros de monocamadas e pirâmides triangulares. Como a amostra 26 continha alguns triângulos com vértices adicionais, obteve-se o espectro Raman na junção entre o vértice e o triângulo central de maior dimensão, como se pode observar na inserção da micrografia óptica da figura 4.16 c). A espectroscopia Raman permitiu concluir que se tratava de uma monocamada [16], devido à diferença entre os modos  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$  de  $45,47 \text{ cm}^{-1}$ . Na amostra 26 também foi sintetizada uma bicamada AB, tendo sido realizados os espectros Raman para a primeira camada e para a região central, presentes na figura 4.16 d). O espaçamento entre os modos  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$  para a monocamada e para a bicamada eram, respetivamente, de  $45,98 \text{ cm}^{-1}$  e  $43,94 \text{ cm}^{-1}$ .

O fluxo de hidrogénio foi incrementado para 15%, tendo sido produzida a amostra 18, de forma a se verificar se a densidade de nucleação e o tamanho lateral de  $40 \mu\text{m}$  ainda se mantinha inalterado. A amostra 18 foi analisada na seção 4.2, onde se obtiveram triângulos com elevada dimensão ( $\approx 12 \mu\text{m}$ ) como o da figura 4.15 e domínios com vértices adicionais.



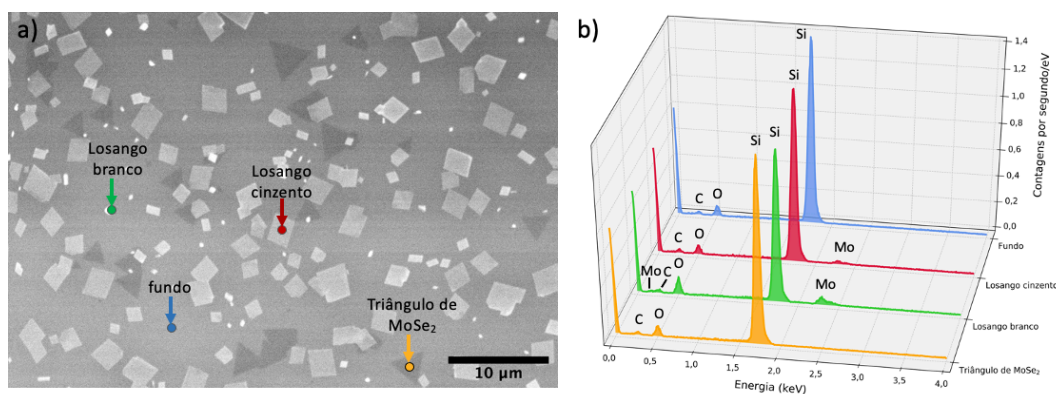
**Figura 4.15: Micrografias SEM das amostras produzidas com a percentagem de H<sub>2</sub> indicada.** Imagens SEM que ilustram a morfologia quando aplicada uma percentagem de H<sub>2</sub>, respectivamente, de 5%, 10 %, 12,5%, 15%, 17,5% e 20%. Foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV.



**Figura 4.16: Espectros Raman para as amostras 25 e 26.** Espectros Raman da amostra 25 para: a) uma pirâmide (a vermelho) formada em cima de uma monocamada (a azul) e b) uma monocamada triangular. Espectros Raman da amostra 26 para: c) a junção entre um triângulo com um vértice adicional e d) uma bicamada AB, onde a bicamada (a vermelho) encontra-se sobreposta a uma monocamada (a azul).

Com o incremento da percentagem de hidrogénio para 17,5% (amostra 27), os triângulos evoluem para estruturas hexagonais com dentes de serra, em que nos interstícios encontram-se triângulos isolados que podem atingir  $\approx 10 \mu\text{m}$  de tamanho lateral. No centro do substrato desta amostra, estavam depositados triângulos isolados com até  $5 \mu\text{m}$  de lado (figura 4.17 a)). Como se tratava da região central do substrato, o crescimento lateral triangular era limitado por outras estruturas mais densas como losangos esbranquiçados e losangos cinzentos, analisados por espectroscopia de raios X por dispersão em energia.

A espectroscopia de raios X por dispersão em energia associada ao microscópio eletrónico de varrimento permite uma análise química qualitativa dos elementos presentes, porque um número de contagens dos espectros elevado (figura 4.17 b)) indica os elementos químicos mais abundantes. O triângulo de  $\text{MoSe}_2$ , o losango branco, o losango cinzento e o fundo foram sujeitos a esta técnica de caracterização.



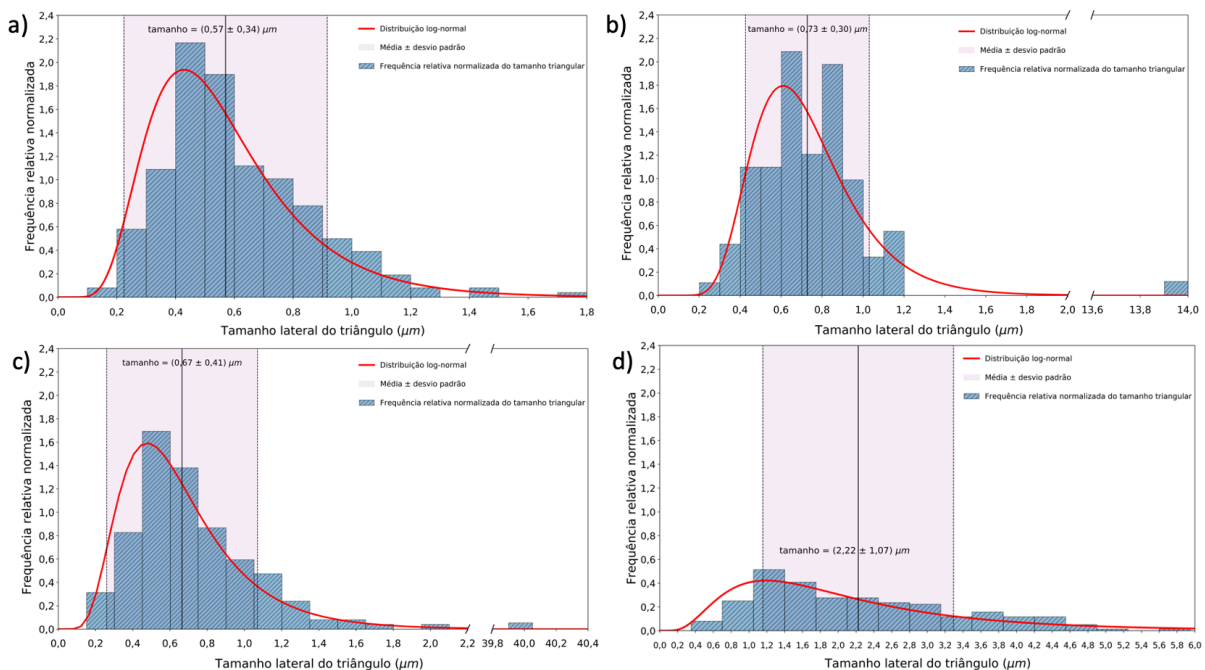
**Figura 4.17:** EDS realizada à região central da amostra 27. a) Imagem SEM da região central da amostra 27, onde se encontram assinalados quatro pontos correspondentes a um triângulo de  $\text{MoSe}_2$  (cor amarela), a um losango branco (cor verde), a um losango cinzento (cor vermelha) e ao fundo (cor azul) e b) Espectros associados aos pontos coloridos da figura a). A tensão de aceleração utilizada foi de 20 kV.

Todos os espectros indicavam que o elemento químico mais abundante era o silício, devido à sua transição  $K_{\alpha}$  (1,74 keV), que é o elemento maioritariamente presente no substrato. No entanto, o fundo e o triângulo de  $\text{MoSe}_2$  indicavam maior presença de silício e esta percentagem era menor para o losango cinzento e ainda mais baixa para o losango branco, comprovando a presença de outros elementos além do silício. Por este motivo, o losango branco é o constituinte analisado mais espesso. O fundo, além de conter silício, é constituído por uma ligeira quantidade de carbono e oxigénio, representados pelos picos correspondentes à transição  $K_{\alpha}$  (0,28 keV e 0,53 keV, respetivamente). A quantidade de carbono do fundo é aproximadamente a mesma para todas as estruturas analisadas. Na amostra do triângulo de  $\text{MoSe}_2$  não foram obtidos picos para o selénio e para o molibdénio, porque como se trata de uma monocamada e tem uma espessura muito pequena ( $\approx 0,7 \text{ nm}$ ), os raios X detetam maioritariamente os elementos em profundidade, que estão em maior abundância como o silício. No losango cinzento uma pequena quantidade de molibdénio, representada pela transição  $L_{\alpha}$  (2,30 keV) e oxigénio destacam-se no espectro. Pelo contrário, o losango branco é a estrutura que contém mais contagens de oxigénio e molibdénio, sendo possível identificar inclusive o pico do molibdénio correspondente à transição M (0,20 keV). Como ambos os losangos aparecem em todas as amostras, a EDS permite identificar os elementos mais significativos, sendo uma ferramenta não destrutiva e útil na análise qualitativa. Embora os triângulos localizados nas extremidades do substrato da amostra 27 analisada por EDS tenham uma dimensão elevada, a densidade de nucleação triangular é menor do que nas amostras anteriores.

Quando a percentagem de hidrogénio é máxima (20%), a densidade de nucleação aumenta de forma significativa. A amostra 28 possui grandes hexágonos com dentes de serra rodeados por triângulos com

dimensões de  $\approx 5 \mu\text{m}$ . Em oposição à inalteração da morfologia hexagonal com o aumento da percentagem de hidrogénio quando o fluxo total é baixo ( $\phi = 50 \text{ sccm}$ ), para um fluxo total intermédio ( $\phi = 70 \text{ sccm}$ ) a morfologia transita de triângulo para hexágono dente de serra, dependendo do fluxo de  $\text{H}_2$ .

Com o objetivo de comparar as amostras anteriores com maior tamanho lateral e maior densidade de nucleação, foram traçados os histogramas da figura 4.18 com o ajuste da distribuição log-normal, para as amostras 24, 25, 26 e 28. Embora a amostra 28 (figura 4.18 d)) contenha triângulos com o maior tamanho lateral médio ( $2,22 \mu\text{m}$ ) destas quatro amostras, a amostra 26 (figura 4.18 c)) possui o maior triângulo sintetizado em todas as amostras ( $\approx 40 \mu\text{m}$ ). A amostra 25 (figura 4.18 b)) apresentou o segundo maior tamanho lateral médio ( $0,73 \mu\text{m}$ ) das quatro amostras analisadas para um fluxo total de  $70 \text{ sccm}$  e o segundo maior triângulo sintetizado das quatro amostras ( $13,95 \mu\text{m}$ ).



**Figura 4.18: Distribuição do tamanho lateral dos triângulos segundo uma curva de ajuste log-normal.** A distribuição corresponde à área das micrografias eletrônicas da figura 4.15, assumindo que todos os triângulos são equiláteros, para a: a) amostra 24, b) amostra 25, c) amostra 26 e d) amostra 28. Os triângulos que se encontram em coalescência não foram incluídos. No total, foram medidos 258, 91, 169 e 217 triângulos, para as figuras a), b), c) e d), respetivamente.

Como foi discutido anteriormente, a distribuição estatística destas amostras nunca poderia ser gaussiana ou normal em virtude da sua assimetria positiva, com longas caudas devido à presença de triângulos de maiores dimensões. Para um fluxo intermédio e um tempo de crescimento de 15 minutos, as amostras 25, 26 e 28 exibem excelentes resultados devido ao elevado tamanho lateral médio e ao maior tamanho lateral alcançado para as monocamadas triangulares.

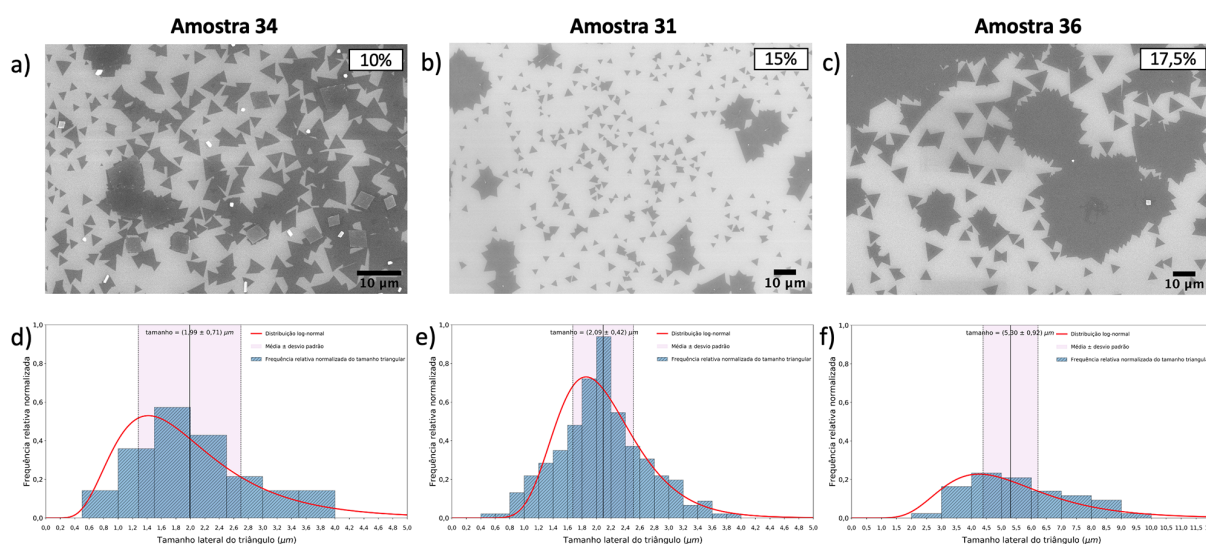
De forma análoga, para o mesmo fluxo total analisado anteriormente,  $\phi = 70 \text{ sccm}$ , mas para um tempo de crescimento de 10 minutos, variou-se a percentagem relativa de hidrogénio de 10 a 17,5%. Os dados experimentais encontram-se na tabela 4.4. Para um fluxo de 15% foram realizadas seis amostras idênticas comprovando que os resultados são reproduzíveis. Do conjunto das seis amostras, a amostra 31 foi analisada por microscopia eletrônica de varrimento e a amostra 32 por AFM.



**Tabela 4.4:** Parâmetros de deposição das amostras 30-38 em que se manteve constante as massas dos precursores, a geometria (habitual) e a posição do substrato, o tempo de deposição, o fluxo total (Ar + H<sub>2</sub>), variando apenas a percentagem relativa de hidrogénio.

Amostra	m[Se] (g)	m[MoO <sub>3</sub> ] (g)	Tempo de deposição (min)	Fluxo total (sccm)	Fluxo de H <sub>2</sub> (sccm)	Fluxo de Ar (sccm)	% H <sub>2</sub>
34	0,6048	0,0816	10	70	7	63	10
30	0,6039	0,0870	10	70	10,5	59,5	15
31	0,6027	0,0822	10	70	10,5	59,5	15
32	0,6023	0,0832	10	70	10,5	59,5	15
35	0,6042	0,0844	10	70	10,5	59,5	15
37	0,6021	0,0826	10	70	10,5	59,5	15
38	0,6033	0,0819	10	70	10,5	59,5	15
36	0,6017	0,0826	10	70	12,25	57,8	17,50

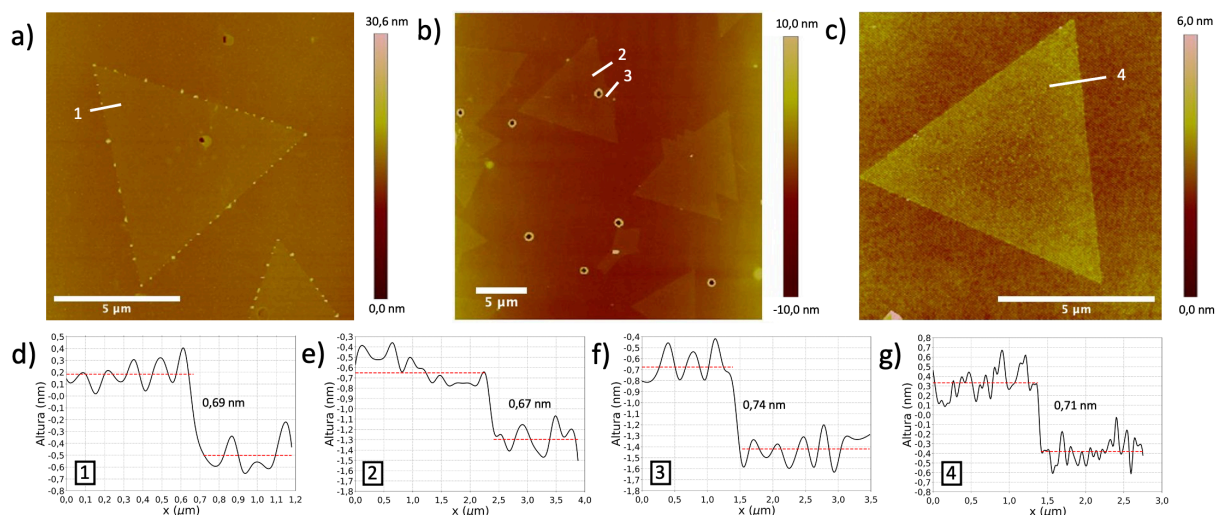
À semelhança das amostras anteriores, as amostras 34, 31 e 36 foram observadas por microscopia eletrónica de varrimento (figuras 4.19 a), b) e c)). A média dos tamanhos laterais dos triângulos, como observado nas figuras 4.19 d), e) e f), para as amostras 34, 31 e 36 foi de 1,99  $\mu\text{m}$ , 2,09  $\mu\text{m}$  e 5,30  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.19:** Micrografias eletrónicas de varrimento e distribuição do tamanho lateral dos triângulos das amostras 34, 31 e 36 ( $\phi = 70$  sccm), segundo uma curva de ajuste log-normal. Imagem SEM da: a) amostra 34 (percentagem relativa de hidrogénio de 10%), b) amostra 31 (percentagem relativa de hidrogénio de 15%), c) amostra 36 (percentagem relativa de hidrogénio de 17,5%) e distribuição do tamanho lateral correspondente à área da: d) micrografia eletrónica 4.19 a), e) micrografia eletrónica 4.19 b) e f) micrografia eletrónica 4.19 c). Para a contagem, assume-se que todos os triângulos são aproximadamente equiláteros e os triângulos que se encontram em coalescência não foram incluídos. No total, foram medidos 56, 229 e 43 triângulos, para as figuras d), e), e f), respetivamente.

Na imagem SEM da amostra 36 (figura 4.19 c)), o maior triângulo tem um tamanho lateral de  $9,34 \mu\text{m}$ . A amostra 36 possui maiores triângulos e uma distribuição mais alargada que as amostras 34 e 31. Como estatisticamente as condições de 15% e 17,5% de hidrogénio na atmosfera gasosa comprovaram serem as mais propícias para o crescimento triangular, obtiveram-se as imagens AFM (figura 4.20) e os espectros Raman (figura 4.21). As figuras 4.20 a) e b) retratam a amostra 32 com uma percentagem relativa de 15% de hidrogénio e a figura 4.20 c) retrata a amostra 36 com uma percentagem relativa de 17,5% de hidrogénio.

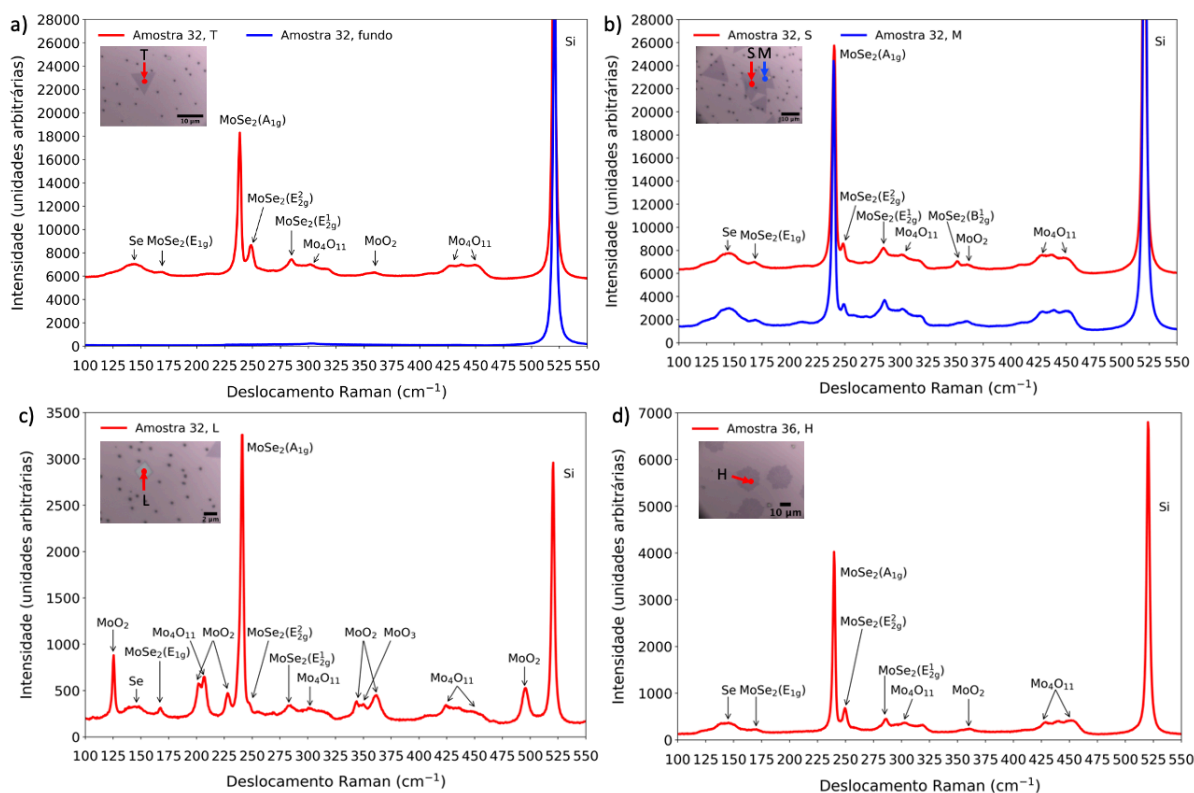
Nas figuras 4.20 a) e b), pequenos orifícios são visivelmente distribuídos de forma aleatória no substrato. Estes orifícios podem ser decorrentes do corte das *wafers* ou da amostra antes de ser submetida ao microscópio de força atômica. Na figura 4.20 a), um triângulo com  $9,05 \mu\text{m}$  encontra-se cingido por nanopartículas e a altura topográfica do triângulo,  $0,69 \text{ nm}$ , remete para uma monocamada. Para a figura 4.20 b) dois perfis topográficos foram traçados num triângulo com vértices adicionais. O primeiro foi traçado na borda triangular sem pico adicional e o segundo foi obtido na borda de um dos picos adicionais. Apesar dos picos adicionais, pela técnica AFM ambos os perfis resultaram em monocamada com uma altura de  $0,67 \text{ nm}$  e  $0,74 \text{ nm}$ , respetivamente. De forma similar ao triângulo analisado por AFM da amostra 32, na figura 4.20 c), um triângulo monocamada com  $8,57 \mu\text{m}$  de tamanho lateral e uma altura média de  $0,71 \text{ nm}$  foi sintetizado.



**Figura 4.20: Imagem AFM e perfis de altura para as amostras 32 e 36.** Imagens AFM de a) um triângulo equilátero onde as nanopartículas nas bordas são mais visíveis (amostra 32), b) um triângulo com vértices adicionais (amostra 36) e c) outro triângulo equilátero (amostra 36) e os respetivos perfis de altura correspondentes aos gráficos d), e), f) e g).

A espectroscopia Raman realizada nas amostras anteriores consolidou os resultados da técnica AFM. Na figura 4.21 a) foi analisado um triângulo com os picos  $E_{1g}$ ,  $A_{1g}$ ,  $E_{2g}^2$  e  $E_{2g}^1$  de  $\text{MoSe}_2$  nas posições  $170,68 \text{ cm}^{-1}$ ,  $239,23 \text{ cm}^{-1}$ ,  $250,50 \text{ cm}^{-1}$  e  $285,72 \text{ cm}^{-1}$ . Como a diferença entre os modos  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$  é de  $46,49 \text{ cm}^{-1}$ , confirma-se que se trata de uma monocamada de  $\text{MoSe}_2$ . De forma análoga, na figura 4.21 b) dois espectros diferentes foram obtidos na junção entre estruturas com vértices adicionais. Pela micrografia óptica, a região assinalada pela seta azul aparentava ser uma monocamada enquanto a região assinalada pela seta vermelha assemelhava-se com uma região bicamada ou multicamada, devido à diferença de tonalidade da micrografia óptica. De facto, pela espectroscopia Raman, o número de camadas foi apurado, tendo coincidido com as previsões da microscopia óptica. O espectro indicado a azul dispõe de um pico adicional,  $B_{2g}^1$ , em  $352,58 \text{ cm}^{-1}$ , o que certifica a sua natureza de bicamada. A diferença entre os modos  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$  é de  $43,93 \text{ cm}^{-1}$ , confirmando o resultado anterior. Na vizinhança do  $\text{MoSe}_2$

sintetizado, pequenos losangos esbranquiçados (figura 4.21 c)) encontravam-se distribuídos pela área superficial do substrato. Os losangos são constituídos por  $\text{MoO}_2$  e  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ . Há picos correspondentes a estes compostos moleculares que surgiram na análise da composição do losango e não estavam presentes nas monocamadas e nas bicamadas de  $\text{MoSe}_2$ , nomeadamente, os picos de  $\text{MoO}_2$  nas posições  $125,49\text{ cm}^{-1}$ ,  $203,26\text{ cm}^{-1}$ ,  $228,99\text{ cm}^{-1}$ ,  $344,53\text{ cm}^{-1}$  e  $495,62\text{ cm}^{-1}$  e o pico de  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  em  $206,87\text{ cm}^{-1}$ . A localização destes modos acompanha os dados relatados na literatura [87]. Do mesmo modo, na figura 4.21 d), a amostra 36 exibia monocamadas hexagonais com dentes de serra e uma diferença entre os modos  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$  de  $46,49\text{ cm}^{-1}$ .



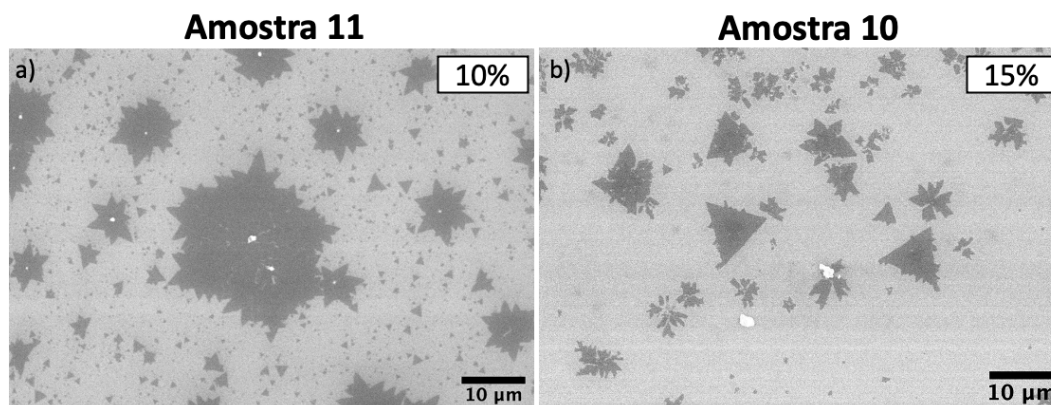
**Figura 4.21: Espectros Raman para as amostras 32 e 36** Espectros Raman da amostra 32 para: a) um triângulo, b) camadas sobrepostas (a vermelho) e junção de triângulos (a azul) e c) um losango esbranquiçado. Espectros Raman da amostra 36 para: d) um hexágono com dentes de serra.

Foi devido aos resultados da espectroscopia Raman e ao *status quo* experimental, que o fluxo total foi aumentado para 200 sccm, com uma percentagem relativa de hidrogénio de 10% (amostra 11) e 15% (amostra 10), conforme a tabela 4.5.

**Tabela 4.5:** Parâmetros de deposição das amostras 10 e 11 em que se manteve constante as massas dos precursores, a geometria (habitual) e a posição do substrato, o tempo de deposição, o fluxo total ( $\text{Ar} + \text{H}_2$ ), variando apenas a percentagem relativa de hidrogénio.

Amostra	m[Se] (g)	m[MoO <sub>3</sub> ] (g)	Tempo de deposição (min)	Fluxo total (sccm)	Fluxo de H <sub>2</sub> (sccm)	Fluxo de Ar (sccm)	% H <sub>2</sub>
11	0,6021	0,0856	15	200	20	180	10
10	0,6047	0,0856	15	200	30	170	15

A ideia primordial consistia em que o aumento do fluxo, variando a percentagem relativa de hidrogénio conduziria a domínios triangulares de maiores dimensões. Infelizmente, um aumento do fluxo permite um maior transporte de massa, mas na amostra 11 as estruturas exibem vértices arredondados e na amostra 10 formam-se fratais, que são discutidos com maior rigor matemático na subsecção 4.5.



**Figura 4.22:** Micrografias eletrônicas de varrimento dos triângulos das amostras 11 e 10 ( $\phi = 200$  sccm). a) Imagem SEM da amostra 11 para uma percentagem relativa de hidrogénio de 10% e b) Imagem SEM da amostra 10 para uma percentagem relativa de hidrogénio de 15%.

#### 4.4 Tempo de deposição

O tempo de deposição é uma variável de controlo que limita a fase de crescimento quando a região central do forno se encontra nos 817 °C e a região onde se coloca o pó de Se estabiliza aproximadamente nos 300 °C. Por outras palavras, segundo Tummala *et al.* [18], o tempo de crescimento define o balanço térmico do processo, ou seja a quantidade total de energia térmica transferida para o substrato durante a manutenção e estabilização da temperatura dos precursores. Como para um fluxo intermédio ( $\phi = 70$  sccm) se alcançaram os melhores resultados na subsecção anterior, variou-se o tempo de deposição de 5 a 15 minutos. Para o mesmo fluxo total, três conjuntos de amostras foram analisadas com diferente percentagem relativa de hidrogénio: 10%, 15% e 17,5%. A única amostra que não foi analisada por SEM anteriormente foi a amostra 33 (figura 4.23).

O primeiro conjunto dos citados anteriormente é constituído pelas amostras 34 e 25, com um tempo de deposição de 10 minutos e 15 minutos, respetivamente, conforme a tabela 4.6.

**Tabela 4.6:** Parâmetros de deposição das amostras 25 e 34 em que se manteve constante as massas dos precursores, a geometria (habitual) e a posição do substrato, o fluxo total (Ar + H<sub>2</sub>) e a percentagem relativa de hidrogénio, variando apenas o tempo de deposição.

Amostra	m[Se] (g)	m[MoO <sub>3</sub> ] (g)	Tempo de deposição (min)	Fluxo total (sccm)	Fluxo de H <sub>2</sub> (sccm)	Fluxo de Ar (sccm)	% H <sub>2</sub>
34	0,6048	0,0816	10	70	7	63	10
25	0,6037	0,0818	15	70	7	63	10

No primeiro conjunto de dados, com o aumento do tempo de crescimento a densidade de nucleação triangular aumentou e obtiveram-se monocamadas triangulares de maiores dimensões rodeadas por triângulos mais pequenos (figuras 4.15 e 4.19 a)). Apesar do referido, para um tempo de crescimento de 10 minutos, a média do tamanho lateral é superior,  $1,99 \mu\text{m}$ , em comparação com a média do tamanho lateral para a amostra 25 de  $0,73 \mu\text{m}$ .

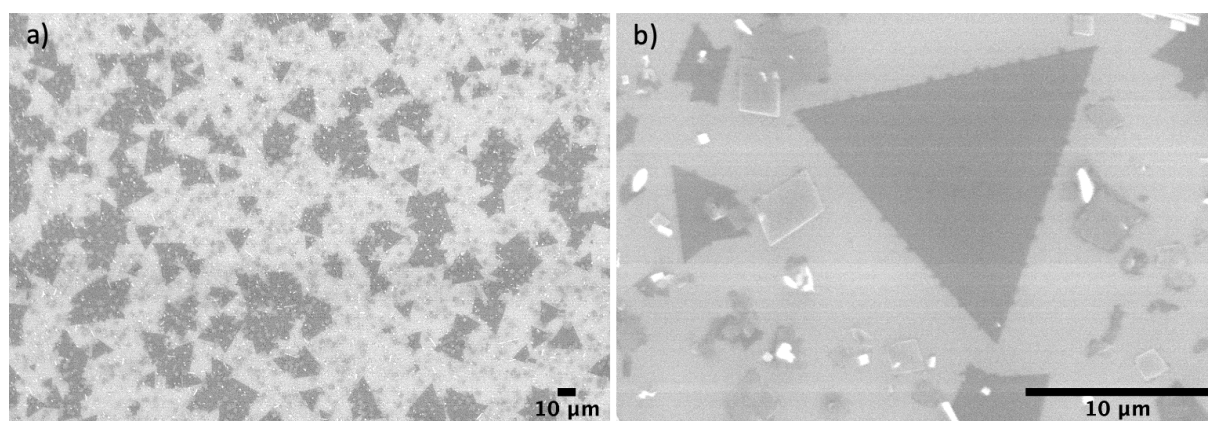
O segundo conjunto amostral engloba uma percentagem relativa de hidrogénio de 15% e um tempo de crescimento que difere entre 5 a 15 minutos. As informações de cada parâmetro experimental encontram-se resumidas na tabela 4.7. Para um tempo de crescimento de 5 minutos, sintetizou-se a amostra 33, cuja imagem SEM está representada na figura 4.23.

**Tabela 4.7:** Parâmetros de deposição das amostras em que se manteve constante as massas dos precursores, a geometria (habitual) e a posição do substrato, o fluxo total ( $\text{Ar} + \text{H}_2$ ) e a percentagem relativa de hidrogénio, variando apenas o tempo de deposição.

Amostra	m[Se] (g)	m[MoO <sub>3</sub> ] (g)	Tempo de deposição (min)	Fluxo total (sccm)	Fluxo de H <sub>2</sub> (sccm)	Fluxo de Ar (sccm)	% H <sub>2</sub>
33	0,6038	0,0820	5	70	10,5	59,5	15
30	0,6039	0,0870	10	70	10,5	59,5	15
31	0,6027	0,0822	10	70	10,5	59,5	15
32	0,6023	0,0832	10	70	10,5	59,5	15
35	0,6042	0,0844	10	70	10,5	59,5	15
37	0,6021	0,0826	10	70	10,5	59,5	15
38	0,6033	0,0819	10	70	10,5	59,5	15
15	0,6051	0,0824	15	70	10,5	59,5	15
18	0,6034	0,0826	15	70	10,5	59,5	15

Na imagem 4.23 a), sobrepostos aos triângulos e domínios com vértices adicionais existem losangos esbranquiçados analisados previamente por espectroscopia Raman, compostos essencialmente por MoO<sub>2</sub> e Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>. Isto implica que o tempo de deposição apenas permitiu o deslocamento dos reagentes até ao substrato, mas foi insuficiente para propiciar uma síntese otimizada. Uma vez que o MoSe<sub>2</sub> se encontrava maioritariamente sobreposto por losangos esbranquiçados dificultando a sua visualização em imagens SEM de baixa ampliação, adquiriu-se a micrografia eletrónica da figura 4.23 b), na qual um triângulo com  $17,2 \mu\text{m}$  apresenta as terminações nítidas nas bordas.

Com o aumento do tempo de crescimento para 10 minutos, a densidade de nucleação triangular aumenta, mas os triângulos possuem menor dimensão. Para um tempo de deposição de 15 minutos, são sintetizados triângulos e hexágonos com dentes de serra, mas com reduzida densidade de nucleação triangular. Infere-se que a condição experimental óptima para este conjunto amostral consiste na utilização de um tempo de deposição intermédio de 10 minutos, que viabiliza o equilíbrio entre o tamanho lateral e a densidade de nucleação triangular.



**Figura 4.23:** Micrografias eletrônicas de varrimento dos triângulos da amostra 33 ( $\phi = 70$  sccm e tempo de crescimento de 5 minutos). a) Imagem SEM da amostra 33 com uma menor ampliação e b) Imagem SEM de um triângulo ampliado da amostra 33.

O último conjunto amostral compreende uma percentagem relativa de hidrogénio de 17,5%, como consta na tabela 4.8. Foram testados dois tempos de crescimento diferentes: 10 e 15 minutos, para as amostras 36 e 27, respetivamente. Anteriormente, na literatura, Huiian Wang *et al.* [5] estudaram a evolução morfológica e as modificações na borda no processo de formação triangular. No estágio inicial, equivalente a um tempo menor de crescimento, são formados domínios de forma irregular. Com o incremento do tamanho do domínio, o formato irregular progride para uma estrutura cada vez mais ordenada. A velocidade de crescimento das bordas mais estáveis (locais menos ativos) é mais lenta do que a das bordas mais instáveis (locais mais ativos) e a forma do domínio torna-se triangular. No presente estudo, ambas as amostras abrangem hexágonos com dentes de serra de elevadas dimensões, embora a amostra 36 contenha mais triângulos do que a amostra 27. Logo, o tempo de crescimento da amostra 36 é suficiente para a síntese de triângulos, respeitando os estágios de crescimento propostos por Huiian Wang *et al.*, mas um tempo de crescimento de 15 minutos origina estruturas com maior grau de complexidade.

Embora o tempo de crescimento não seja tão abordado na literatura como o fluxo total ou a percentagem relativa de hidrogénio, influencia a evolução morfológica e a dimensão triangular e, por estes motivos, deve ser controlado de forma detalhada e rigorosa, bem como a massa de selénio que irá ser abordada na subseção seguinte.

**Tabela 4.8:** Parâmetros de deposição das amostras 27 e 36 em que se manteve constante as massas dos precursores, a geometria (habitual) e a posição do substrato, o fluxo total ( $\text{Ar} + \text{H}_2$ ) e a percentagem relativa de hidrogénio, variando apenas o tempo de deposição.

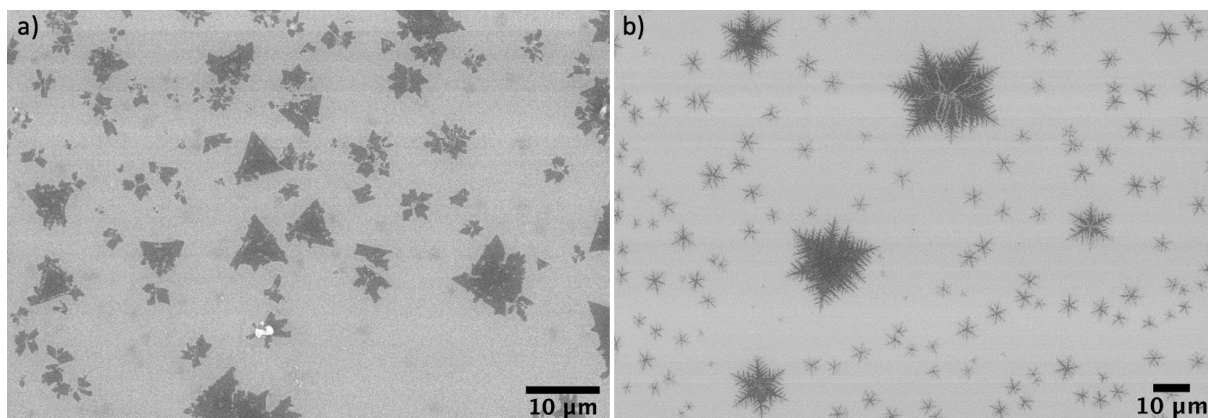
Amostra	m[Se] (g)	m[MoO <sub>3</sub> ] (g)	Tempo de deposição (min)	Fluxo total (sccm)	Fluxo de H <sub>2</sub> (sccm)	Fluxo de Ar (sccm)	% H <sub>2</sub>
36	0,6017	0,0826	10	70	12,25	57,8	17,50
27	0,6035	0,0852	15	70	12,25	57,8	17,50

## 4.5 Massa de selênio

Todas as amostras, com exceção da amostra 14 mantiveram uma massa constante de aproximadamente 0,6 g para o Se e 0,08 g para o MoO<sub>3</sub>. A amostra 14 manteve a massa do MoO<sub>3</sub>, mas a massa de Se foi reduzida 46,32% e foi utilizado o fluxo total máximo (200 sccm), com 15% de hidrogénio, conforme descrito na tabela 4.9. As imagens SEM encontram-se na figura 4.24.

**Tabela 4.9:** Parâmetros de deposição das amostras 10 e 14 em que se manteve constante a massa de MoO<sub>3</sub>, a geometria (habitual) e a posição do substrato, o tempo de deposição, o fluxo total (Ar + H<sub>2</sub>) e a percentagem relativa de hidrogénio, variando apenas a massa de Se.

Amostra	m[Se] (g)	m[MoO <sub>3</sub> ] (g)	Tempo de deposição (min)	Fluxo total (sccm)	Fluxo de H <sub>2</sub> (sccm)	Fluxo de Ar (sccm)	% H <sub>2</sub>
10	0,6047	0,0856	15	200	30	170	15
14	0,3246	0,0849	15	200	30	170	15



**Figura 4.24:** Imagens SEM das amostras 10 e 14. a) Imagem SEM dos fractais da amostra 10 e b) Imagem SEM das dendrites da amostra 14. Em ambas as amostras foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV.

Na imagem 4.24 a) predomina o desenvolvimento de domínios fractais. Textualmente e muitas vezes matematicamente, um fractal é difícil de definir, pois quebram o paradigma da geometria euclidiana. Kenneth Falconer, matemático britânico dedicado à investigação da geometria fractal, afirmou que: *My personal feeling is that the definition of a “fractal” should be regarded in the same way as the biologist regards the definition of “life”* [88]. A definição de fractal foi introduzida pela primeira vez por Benoit Mandelbrot, em 1975. Segundo Mandelbrot, um fractal é um subconjunto do espaço euclidiano, onde a dimensão de Hausdorff, introduzida em 1917 por Felix Hausdorff, ou a dimensão de Hausdorff-Besicovitch ( $D_{HB}$ ) excede a dimensão topológica ( $D_T$ ) [89]. Com formalismo matemático, a dimensão de Hausdorff ( $\dim_H(X)$ ) para um subconjunto  $X \subset \mathbb{R}^n$  e  $0 \leq s < \infty$  é definida do seguinte modo [90]:

$$\dim_H(X) := \sup\{s : \mathcal{H}^s(F) = \infty\} := \inf\{s : \mathcal{H}^s(F) = 0\} \quad (4.8)$$

A demonstração matemática da equação 4.8 e outras noções topológicas necessárias para a compreensão da geometria fractal encontram-se mais detalhadamente no Anexo C.

Genericamente, pode representar-se a ligação entre a dimensão de Hausdorff e a dimensão topológica pela seguinte relação [91, 92]:

$$D_T \leq D_{HB} \quad (4.9)$$

em que  $D_T = D_{HB}$  para formas euclidianas. Esta relação é conhecida por desigualdade de Szpilrajn e é um dos principais fundamentos da geometria fractal. Além deste requisito obrigatório, segundo Falconer, os fractais podem apresentar auto-similaridade (observação de cópias do mesmo objeto a diferentes escalas), uma definição matemática recursiva ou um padrão muito irregular que dificilmente se pode expressar na geometria euclidiana convencional [88]. É importante salientar que nem todos os objetos que possuem a propriedade da auto-similaridade são fractais. Uma reta e um quadrado, por exemplo, são auto-similares porque se ampliarmos duas vezes a linha e o quadrado, voltamos a atingir a mesma morfologia. No entanto, estes objetos são demasiado simples de definir na geometria euclidiana, pelo que não podem ser considerados fractais em virtude da sua regularidade. A condição recíproca também não se verifica: um fractal, contrariando a ideia generalizada equívoca, não tem necessariamente de ser auto-similar. Os fractais auto-similares são apenas um subconjunto abrangido pela definição de Mandelbrot. Afirmar que um fractal tem necessariamente de ser auto-similar contraria a definição de Mandelbrot e toda a natureza do seu propósito de definir a forma irregular da fronteira dos objetos. A definição de Mandelbrot não é irrefutável. Existem fractais como o gráfico da função de Cantor ou “A escada do demónio” que consiste numa linha em que a dimensão de Hausdorff coincide com a dimensão topológica. A definição de fractal continua a ser uma discussão acesa e atual na comunidade matemática.

Para o presente trabalho, como os fractais obtidos nas amostras 10 e 14 não desrespeitam a definição de Mandelbrot e, conseqüentemente, não são uma exceção à sua teoria, esta definição será adoptada ao longo desta subsecção. Além disso, os fractais de ambas as amostras não podem ser definidos matematicamente de forma recursiva. Embora os fractais da amostra 10 não possuam a olho nu auto-similaridade, são considerados fractais, como se discutiu anteriormente. Na literatura, para se distinguirem ambos os fractais, é comum designar como “fractais” às estruturas da amostra 10 e como “dendrites” às estruturas da amostra 14, embora as dendrites sejam fractais também, pelo que foi adoptada essa convenção ao longo desta discussão.

Os fractais da amostra 10 seguem o modelo de crescimento DLA (agregação limitada por difusão), introduzido pela primeira vez por Witten e Sander, em 1981 [93]. A definição do modelo DLA reside na própria essência da palavra. Como o termo “agregação” sugere, os átomos percorrem um caminho aleatório antes de incorporarem ao domínio. O termo “limitada por difusão” alude ao crescimento contínuo do domínio por uma partícula de cada vez. Apesar do crescimento fractal, algumas das maiores estruturas desta imagem assemelham-se a triângulos. Em oposição a uma morfologia irregular e aparentemente sem uma direção preferencial, na imagem 4.24 b) estão representadas dendrites com uma elevada densidade de nucleação. As dendrites, da etimologia grega “árvore”, são formadas por átomos que difundiram ao longo de direções preferenciais, formando os “ramos” da estrutura. A maioria das estruturas dendríticas da imagem SEM possui as três direções cristalográficas de um hexágono como um floco de gelo. No entanto, as dendrites de maiores dimensões possuem mais do que seis ramificações auto-semelhantes. Nas dendrites praticamente não se verificou coalescência. O crescimento das ramificações era limitado pelas ramificações de outra dendrite, caso a mesma se situasse na sua vizinhança. Por outras palavras, os átomos vizinhos introduzem uma anisotropia e como a dendrite apenas cresce em direções de menor energia, o crescimento dessa ramificação é suprimido.



O comportamento fratal dos TMDs é menos abordado na literatura do que as suas configurações triangular e hexagonal, apesar das suas interessantes e apelativas aplicações catalíticas. P. Wang *et al.* [94] para a síntese de  $WS_2$  utilizaram como precursor de S o gás  $CS_2$  permitindo um maior controlo na pressão parcial. Uma taxa de arrefecimento mais baixa facilita a difusão dos átomos a uma maior distância da ordem dos micrómetros, podendo depositar-se sob a forma triangular, termodinamicamente mais estável. O aumento do tempo de crescimento induz o aumento da dimensão do fratal ( $D$ ). O modelo sugerido pelos autores é baseado na nucleação, agregação limitada por difusão dos átomos aos núcleos e átomos vizinhos e relaxação da estrutura agregada. Esta última fase resultante da diminuição da temperatura dá origem a estruturas termodinamicamente estáveis. Através de simulações, P. Wang *et al.* alterando o número de sementes e a probabilidade de adesão ao substrato, concluíram que com elevados coeficientes de adesão, o fratal exibe fortes características dendríticas com dimensões fratais menores. Quando o coeficiente de adesão diminui, ocorre uma maior compactação agregativa e a dimensão fratal aumenta. As estruturas dendríticas são originadas em substratos com um elevado coeficiente de adesão ou com sementes pré-depositadas. O substrato ideal para se obterem triângulos e hexágonos consiste numa superfície lisa e sem defeitos.

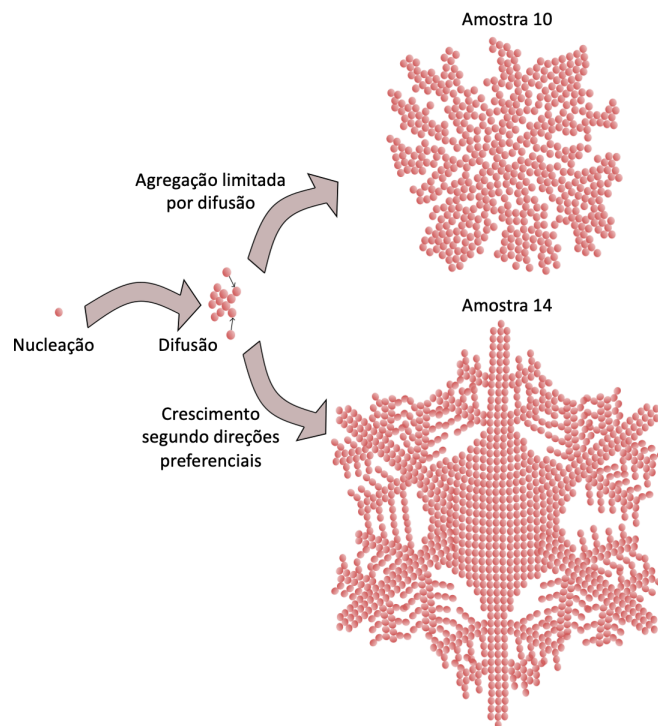
Existem dois mecanismos que participam no processo de difusão: a difusão dos átomos na superfície do substrato até atingirem a superfície lateral de um cristal e a difusão dos átomos já agregados nas bordas do cristal, de forma a se fixarem nas posições termodinâmicas. Chowdhury *et al.* [95] concluíram que a morfologia dominante era fratal para baixas temperaturas, uma vez que domina a difusão ao longo da superfície do substrato, em vez da difusão na borda. Para uma taxa de vaporização de  $MoO_3$  e temperatura (900 °C) mais elevadas, mais átomos atingem o substrato e a forma predominante é dendrítica.

A amostra 10, com um fluxo total elevado, possui uma maior massa de selénio, que participa na conversão química. No fim do tempo de crescimento, haverá uma atmosfera gasosa muito rica em selénio e molibdénio. Como a taxa de arrefecimento é rápida no início, após o tempo de crescimento, os átomos tenderão a depositar-se de forma desordenada em pontos de nucleação prévios ou originando novos pontos de nucleação no substrato, como ocorre na amostra 10, o que justificaria a existência de fratais em redor de algumas estruturas semelhantes a triângulos.

Nas dendrites, devido à existência de caminhos com maior probabilidade de ocorrerem durante a difusão, a teoria DLA, referida anteriormente, não se pode aplicar, como ocorria com os fratais da amostra 10 que seguiam um caminho aleatório. Uma diminuição da massa de Se provoca uma maior concentração parcial de vapor de  $MoO_3$ , o que justifica uma elevada densidade de nucleação. Como os átomos de molibdénio são mais pesados que os de selénio (massa atómica 95,95 u vs. 78,96 u), os átomos de Mo permanecem mais tempo a viajar no substrato, aumentando a probabilidade de nucleação. Como a razão de Mo/Se é maior na amostra 14 (26,16%) do que na amostra 10 (14,16%), os átomos de selénio em menor quantidade ligam-se covalentemente aos átomos de molibdénio que encontram no substrato, formando domínios mais organizados.

Como o fluxo total é elevado, o transporte de massa é mais dominante e significativo do que a difusão ao longo da superfície do substrato, pelo que os átomos se depositam com um tempo muito limitado para se rearranjarem. Os átomos que se depositam no início do tempo de crescimento têm mais tempo para se rearranjarem, formando domínios de maiores dimensões, do que os átomos que se depositam mais próximo do final do tempo de crescimento. Este princípio justifica a existência de hexágonos fratais de elevadas dimensões com muitas bordas arredondadas na amostra 10, onde triângulos fratais e pequenos fratais se encontravam em redor, com uma elevada densidade de nucleação e justifica a existência de dendrites com mais do que seis ramificações na amostra 14. As maiores dendrites da amostra 14 possuem a região central com uma maior área lateral do que as dendrites de seis ramificações principais

mais pequenas que se encontram distribuídas em redor das dendrites maiores. As dendrites de maiores dimensões têm uma densidade de nucleação menor do que as dendrites de menores dimensões e uma zona central com maior área, como referido anteriormente, logo esses centros de nucleação foram os primeiros a serem formados e os átomos tiveram mais tempo para se rearranjar e se agregarem ao centro da dendrite possibilitando a criação de um maior número de ramificações, contribuindo para o crescimento da estrutura. A figura 4.25 resume os dois processos de crescimento obtidos com a variação da massa de selénio.



**Figura 4.25: Representação esquemática dos processos que ocorrem a  $\phi = 200$  sccm, com variação da massa de selénio.** Processos que ocorrem durante o crescimento de um cristal: nucleação, difusão e agregação limitada por difusão (fratais da amostra 10) ou crescimento segundo direções preferenciais (dendrites da amostra 14).

O método *box-counting* foi aplicado para calcular a dimensão de alguns fratais representativos das amostras 10 e 14. A dimensão de um fractal utilizando o método do *box-counting* designa-se por dimensão de Minkowski-Bouligand ( $D_{MB}$ ). Esta dimensão relaciona-se com a de Hausdorff-Besicovitch da seguinte forma:

$$D_{HB} \leq D_{MB} \quad (4.10)$$

As imagens SEM dos fratais para os quais se pretende calcular a dimensão segundo o método *box-counting* estão inseridas nos gráficos da figura 4.26. Este método consiste em cobrir a imagem SEM com uma grelha quadriculada de lado  $\varepsilon$  e fazer a contagem do número de quadrados que se situam na fronteira do fractal,  $N(\varepsilon)$ . O lado do quadrado é variável e à medida que a grelha se torna mais fina, um maior número de quadrículas é preenchido. Matematicamente, para se calcular a dimensão do fractal, considera-se a seguinte suposição:

$$N(\varepsilon) = k \left( \frac{1}{\varepsilon} \right)^D \quad (4.11)$$

em que  $k$  é uma constante de proporcionalidade,  $D$  é a dimensão fractal e  $\frac{1}{\varepsilon}$  é denominado fator de escala.

Linearizando a expressão anterior, obtém-se a seguinte expressão matemática:

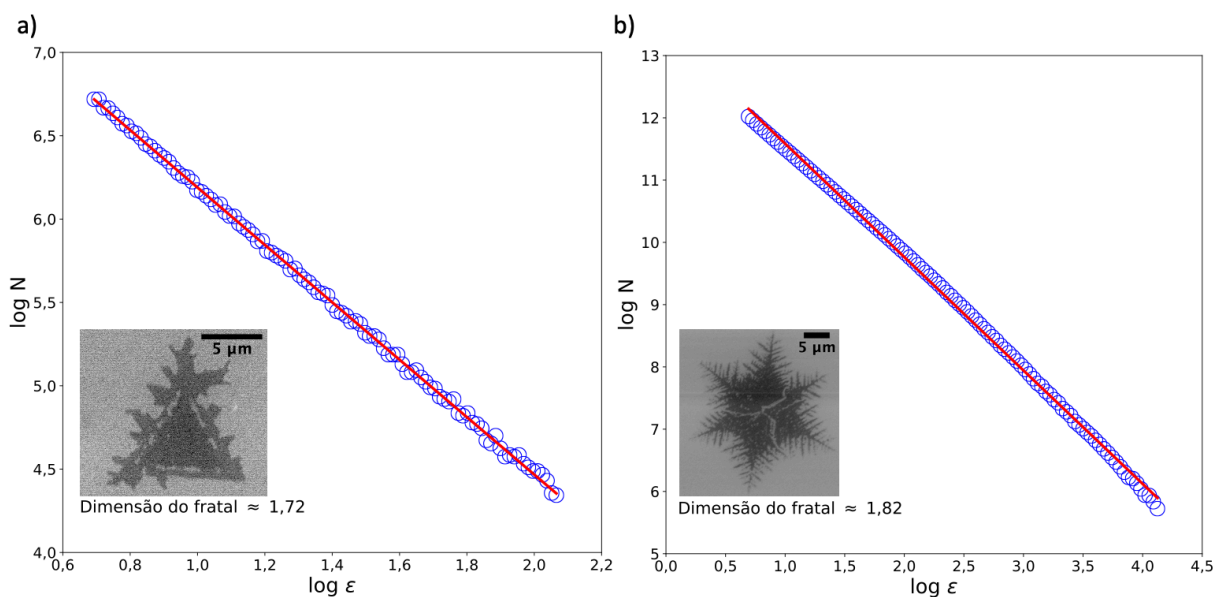
$$\log(N(\varepsilon)) = -D \log(\varepsilon) + \log(k) \quad (4.12)$$

O declive dos gráficos da figura 4.26 corresponde ao simétrico da dimensão fratal e  $\log(k)$  é a ordenada na origem. A dimensão fratal, matematicamente, é definida como [94]:

$$D \equiv - \lim_{\log(\varepsilon) \rightarrow 0} \frac{\log N(\varepsilon)}{\log \varepsilon} \quad (4.13)$$

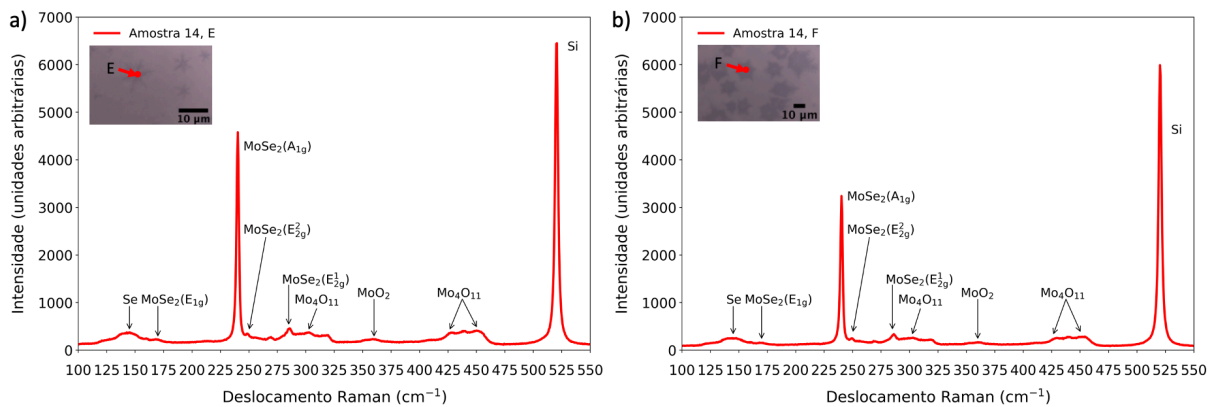
O programa utilizado em Python foi adaptado de um programa pré-existente realizado pela Universidade de Toronto [96]. As imagens SEM necessitaram de ser tratadas, aumentando o contraste, a luminosidade e retirando o fundo quando necessário. O programa, no início, transforma as imagens SEM em imagens binárias (preto e branco). A não homogeneidade do fundo das imagens SEM da amostra 10 provocada por oscilações no filamento do microscópio origina regiões no fundo com pontos brancos e pontos cinzentos, que são interpretados como pontos brancos e pretos na conversão do programa Python para uma imagem binária, introduzindo um erro da dimensão do fratal por excesso. No fratal inserido no gráfico da figura 4.26 a) o fundo foi removido *a posteriori* da obtenção da imagem por SEM. Porém, nos restantes fratais não foi possível retirar o fundo, mesmo aumentando o contraste da imagem. Quanto maior for o fratal, mais detalhes terão as suas bordas na imagem SEM. O fratal da imagem 4.26 a) é menor que o da imagem 4.26 b), visível pela diferença das barras de escala. Esta fonte de erro aliada à falta de uniformidade do fundo são as responsáveis pelos resíduos estatísticos da regressão linear do gráfico da figura 4.26 a).

As dimensões fratais obtidas para as imagens SEM inseridas nos gráficos da figura 4.26 a) e b), respetivamente, foram 1,72 e 1,82. Estes valores corroboram as dimensões fratais da literatura,  $\approx 1,67$  e  $\approx 1,80$ , respetivamente [95].



**Figura 4.26: Dimensões fratais correspondentes aos elementos inseridos das amostras 10 e 14.** a) e b) Dimensões fratais de dois elementos das amostras 10 e 14, respetivamente, utilizando o método *box-counting*.

Além da determinação da dimensão fratal, as dendrites da amostra 14 foram analisadas por espectroscopia Raman. Na figura 4.27 a) encontra-se o espectro Raman e a inserção da micrografia óptica para uma dendrite com uma menor área central e na figura 4.27 b) pode visualizar-se o espectro Raman e a inserção da micrografia óptica para uma dendrite com uma maior área central. Na figura 4.27 a), os modos  $A_{1g}$  e  $E_{2g}^1$  situam-se, respetivamente, nas posições  $240,25 \text{ cm}^{-1}$  e  $285,72 \text{ cm}^{-1}$ , sendo a diferença entre ambos os modos de  $45,47 \text{ cm}^{-1}$ , logo, as dendrites são nanoestruturas em monocamada [16]. Analogamente, a diferença entre os modos  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$  na figura 4.27 b) é de  $45,98 \text{ cm}^{-1}$ , corroborando que se trata também de uma monocamada [16].



**Figura 4.27: Espectros Raman para a amostra 14.** Espectros Raman da amostra 14 para: a) dendrite de menor dimensão e b) dendrite de maior dimensão.

## 4.6 Geometria e posição do substrato

Todos os parâmetros de deposição precisam ser estudados e monitorizados, mas estes dependem sempre de dois fatores - da geometria do substrato em cima da barquinha e da distância a que se localiza(m) o(s) substrato(s) relativamente ao pó de  $\text{MoO}_3$ . As configurações mais habituais baseiam-se no substrato com a face de  $\text{SiO}_2$  voltada para cima ou com a mesma face voltada para baixo em cima da barquinha de quartzo. Os substratos podem estar localizados a jusante do pó de  $\text{MoO}_3$  ou em cima do mesmo. Para essa posição que se mantém fixa ao longo da experiência, a altura pode não corresponder à altura máxima em que o substrato se encontra em cima da barquinha, tal como foi investigado em estudos prévios, nos quais a variação da altura conduzia a resultados experimentais diferentes com os restantes parâmetros de deposição constantes. Além disso, a forma da barquinha influencia a passagem do fluxo. Os dois formatos de barquinha mais utilizados são o formato de barco prismático retangular e o formato semi-cilíndrico. A barquinha utilizada nos nossos estudos foi cortada de um tubo de quartzo, logo tem uma geometria semi-cilíndrica. A altura do substrato em relação à barquinha é medida tendo como referência o ponto mínimo da concavidade. Como cada fator depende de outros sub-fatores, a complexidade do sistema aumenta.

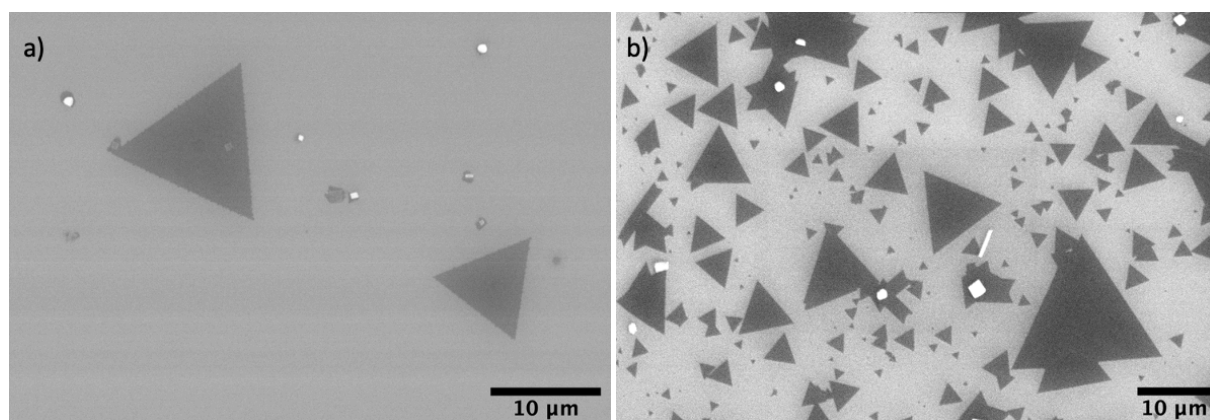
Anteriormente na seção 4.1, concluiu-se que um dos fluxos totais que produzia melhores resultados era  $70 \text{ sccm}$ . Para este fluxo total e mantendo os restantes parâmetros de deposição constantes, como ilustrado na tabela 4.10, quatro tipos de geometrias foram testadas: habitual, em “V”, menor altura e a  $1 \text{ cm}$  da fonte. A geometria em “V” não foi relatada anteriormente na literatura. Como nas anteriores experiências, os flocos de  $\text{MoSe}_2$  depositaram-se sobretudo nas extremidades, a geometria em “V” tinha como propósito alcançar a deposição de  $\text{MoSe}_2$  o mais próximo possível do centro do substrato.

**Tabela 4.10:** Parâmetros de deposição das amostras em que se manteve constante as massas dos precursores, o tempo de deposição, o fluxo total (Ar + H<sub>2</sub>) e a percentagem relativa de hidrogénio, variando apenas a geometria e a posição do substrato.

Amostra	m[Se] (g)	m[MoO <sub>3</sub> ] (g)	Geometria	Tempo de deposição (min)	Fluxo total (sccm)	Fluxo de H <sub>2</sub> (sccm)	Fluxo de Ar (sccm)	% H <sub>2</sub>
15	0,6051	0,0824	Habitual	15	70	10,5	59,5	15
18	0,6034	0,0826	Habitual	15	70	10,5	59,5	15
20	0,6048	0,0842	Em “V”	15	70	10,5	59,5	15
22	0,6045	0,0823	Menor altura	15	70	10,5	59,5	15
29	0,6027	0,0828	1 cm da fonte	15	70	10,5	59,5	15

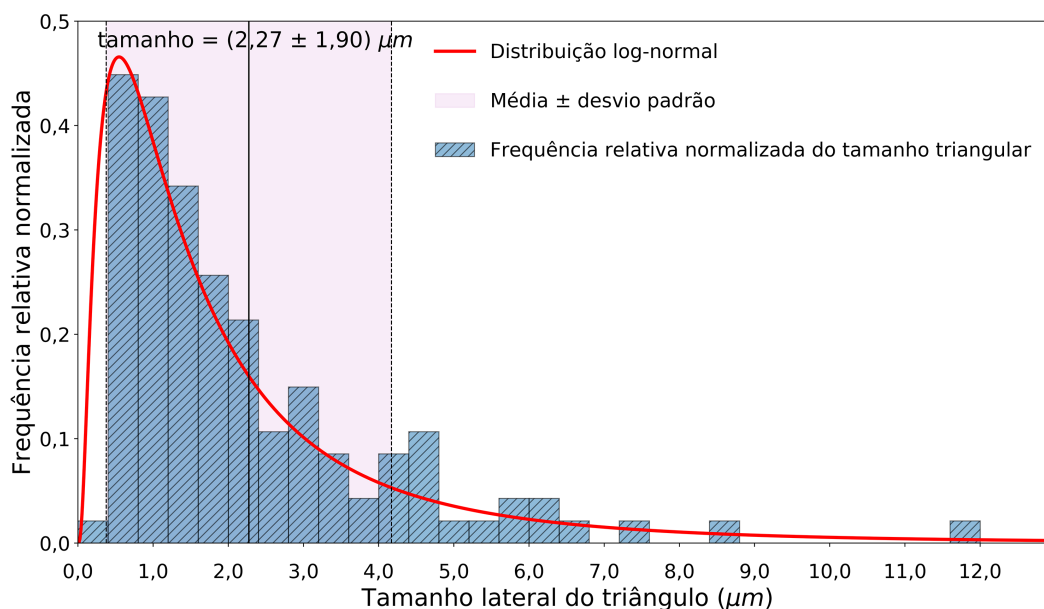
A figura 4.28 exibe as imagens SEM das amostras 18 (geometria habitual) e 22 (menor altura). Para ambas as amostras foram obtidos domínios triangulares com elevado tamanho lateral nas extremidades do substrato, que coalesciam com outros domínios até formar um filme contínuo com cristais constituídos por molibdénio e oxigénio (losangos brancos em ambas as imagem SEM) a sobreporem o filme. Alguns destes cristais apresentavam MoSe<sub>2</sub> sintetizado perifericamente. Os triângulos obtidos são maioritariamente equiláteros em ambas as amostras.

As bordas dos triângulos da figura 4.28 a) são ligeiramente recortadas. Este tipo de bordas apenas é visível para ampliações elevadas no microscópio eletrónico - só são visíveis com mais notoriedade a partir de uma ampliação de 3000× inclusive. Na figura 4.28 a), o triângulo localizado na região superior esquerda tem 14,1 μm de tamanho lateral, enquanto o outro triângulo possui 9,5 μm. Na figura 4.28 b), os triângulos encontravam-se menos dispersos, aumentando a coalescência e apresentavam uma elevada densidade de nucleação. Como a amostra 22 se encontrava a uma altura inferior, localizava-se a uma menor distância do precursor MoO<sub>3</sub>. Deste modo, muitos cristais de óxido de molibdénio se depositam no substrato e ocorre crescimento de MoSe<sub>2</sub> na sua vizinhança.



**Figura 4.28: Imagens SEM das amostras 18 e 22.** a) Imagem SEM dos triângulos da amostra 18 e b) Imagem SEM dos triângulos da amostra 22. Em ambas as amostras foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV.

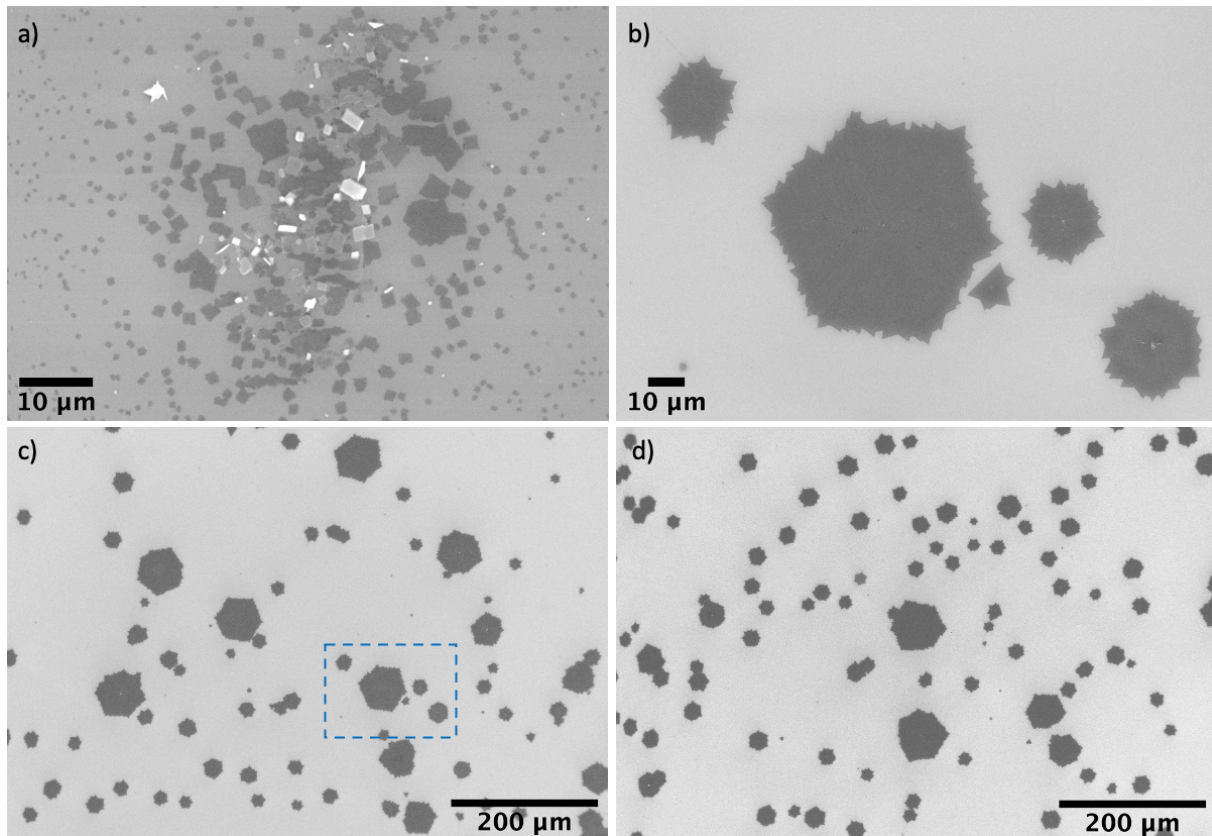
A figura 4.29 representa a frequência relativa normalizada dos domínios dividida em intervalos unitários que vão desde 0 a 12  $\mu\text{m}$ . Como os domínios com maior tamanho lateral têm uma maior tendência a sofrer coalescência para formar um filme contínuo do que os domínios de menores dimensões, a média e desvio padrão amostral são, respetivamente, 2,27  $\mu\text{m}$  e 1,90  $\mu\text{m}$ , obtidos através dos parâmetros da distribuição log-normal.



**Figura 4.29: Distribuição do tamanho lateral dos triângulos para a amostra 22.** A distribuição corresponde à área da micrografia 4.28 b), assumindo que todos os triângulos são equiláteros. Os triângulos que se encontram em coalescência não foram incluídos. No total, foram medidos 117 triângulos.

Quanto menor for a altura, mais confinados e concentrados se encontram os vapores dos precursores e, conseqüentemente, maior é a quantidade depositada de  $\text{MoSe}_2$  no substrato. A área percentual ocupada pelo  $\text{MoSe}_2$  na figura 4.28 b) é de 28%, calculada com o *software* ImageJ. O maior domínio triangular isolado obtido na imagem 4.28 b) tinha como comprimento lateral 11,6  $\mu\text{m}$  e o maior domínio triangular que se encontrava em coalescência com outros triângulos de menor dimensão, tinha 20,7  $\mu\text{m}$  de comprimento lateral. Para M. N. Sial *et al.* [57] que, ao contrário das nossas experiências, utilizaram o sal perileno-3,4,9,10-ácido tetracarboxílico de tetrapotássio (PTAS) como catalisador, a altura altera a morfologia dos domínios, tendo observado nanofolhas, pirâmides, domínios triangulares e hexagonais. Nas nossas experiências, apesar da variação da altura, os domínios obtidos foram maioritariamente triangulares. A amostra 22 difere da amostra 18 por ter maior densidade de nucleação e coalescência triangular. Pretendem-se obter cristais triangulares de elevadas dimensões antes da coalescência, pelo que foi adoptada a geometria habitual nas restantes experiências.

Quando se coloca o substrato a 1 cm da fonte de  $\text{MoO}_3$  (amostra 29) não se verifica uma elevada deposição de  $\text{MoSe}_2$ , porque não se encontra a uma distância suficientemente próxima do pó de  $\text{MoO}_3$  e o fluxo é insuficiente para colmatar esse deslocamento. Na figura 4.30 a) observam-se cristais de  $\text{MoO}_{3-x}$  de elevadas dimensões presentes no substrato. Na amostra 29 apenas pequenos triângulos (até 2  $\mu\text{m}$ ) concentrados a montante no canto inferior e um pequeno filme contínuo no canto superior foram observados.



**Figura 4.30: Imagens SEM das amostras 29 e 20.** a) Imagem SEM para a amostra 29, b) Ampliação da imagem SEM da figura c) para a amostra 20 indicada pelo retângulo tracejado azul dessa figura, c) Imagem SEM da região central da amostra 20 e d) Imagem SEM de outra região localizada no centro da amostra. Em ambas as amostras foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV.

Por outro lado, a amostra 20 apresentava hexágonos com dentes de serra (figura 4.30 b)) no centro do substrato com uma elevada densidade de nucleação. A maioria dos domínios presentes tinham bordas em dentes de serra, mas não possuíam ainda formato hexagonal, assemelhando-se mais a uma circunferência com dentes de serra (figura 4.30 c)). Como são domínios com uma dimensão inferior ( $\approx 28,4 \mu\text{m}$  de diâmetro para o domínio localizado no canto inferior direito da figura 4.30 b)) ainda não ocorreu o crescimento preferencial e mais rápido de algumas arestas. No entanto, na figura 4.30 c) estavam presentes 12 hexágonos com dentes de serra de dimensão intermédia e elevada como o da figura 4.30 b) com  $\approx 34 \mu\text{m}$  de lado,  $\approx 27 \mu\text{m}$  de apótema e  $\approx 66 \mu\text{m}$  de distância entre dois vértices opostos. Os nossos resultados superam os hexágonos com dentes de serra com tamanho lateral de  $20 \mu\text{m}$  de Chen *et al.* [59]. Para a região central do substrato com uma área de  $818,2 \times 563,6 \mu\text{m}^2$ , a percentagem de área ocupada pelos hexágonos com dentes de serra é de 10,1%, calculada com o *software* ImageJ. Numa outra região (figura 4.30 d)) com a mesma dimensão localizada também na parte central do substrato, a área percentual foi de 9,8%.

Na figura 4.30 c) foram identificados setenta e um domínios com uma área superior a  $2 \mu\text{m}^2$  numerados na figura 4.31 a), onde o contorno a amarelo representa a sua fronteira. Os domínios com tamanho inferior a  $2 \mu\text{m}^2$  não se encontram identificados na figura, uma vez que o programa não consegue calcular com exatidão a sua área, dado que a imagem tem uma baixa ampliação para abranger uma área maior e um maior espaço amostral de domínios. Além disso, existem domínios de elevadas dimensões nas fronteiras da micrografia que não foram contabilizados neste estudo, uma vez que não se consegue determinar a sua área na totalidade.

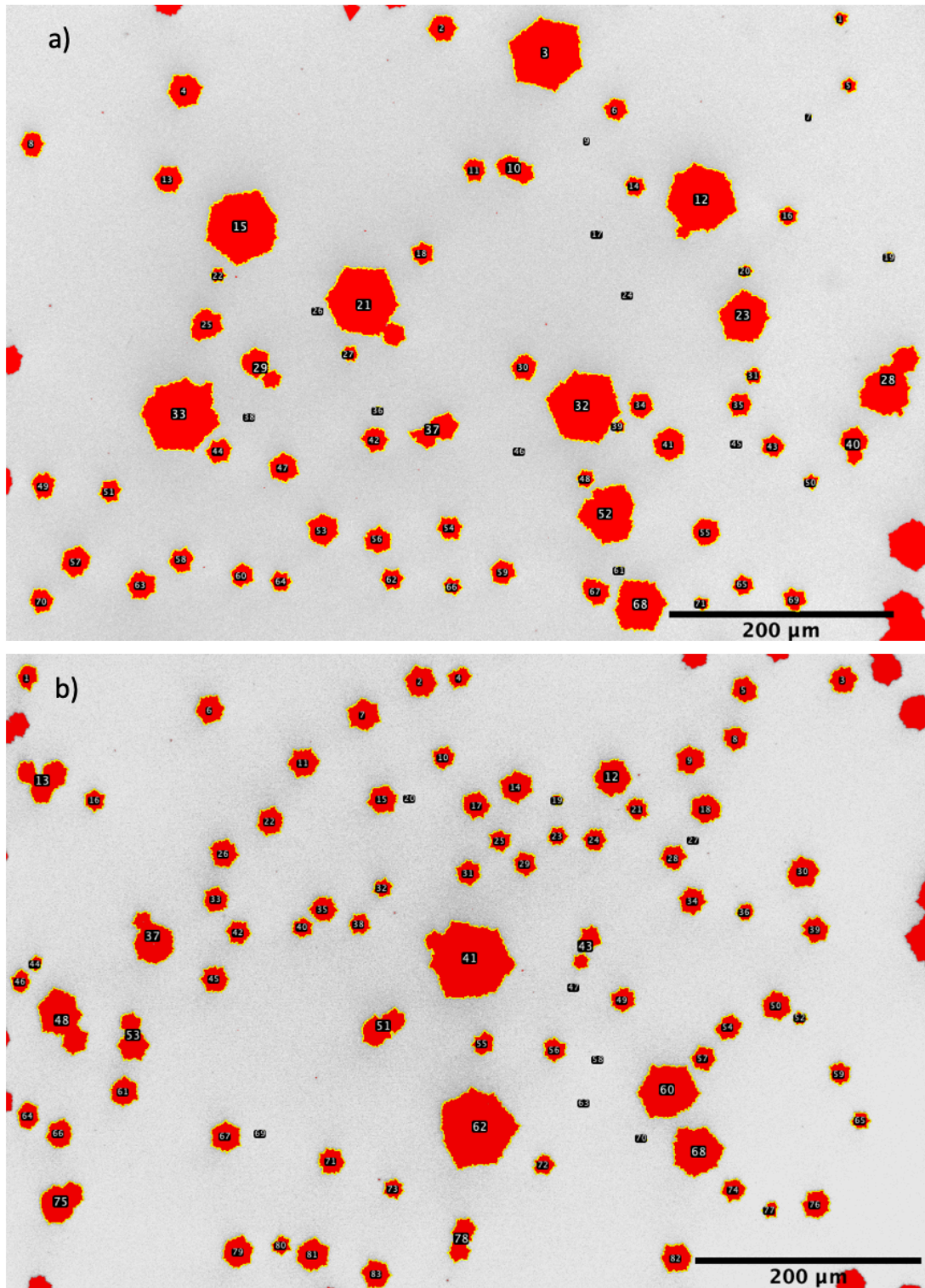


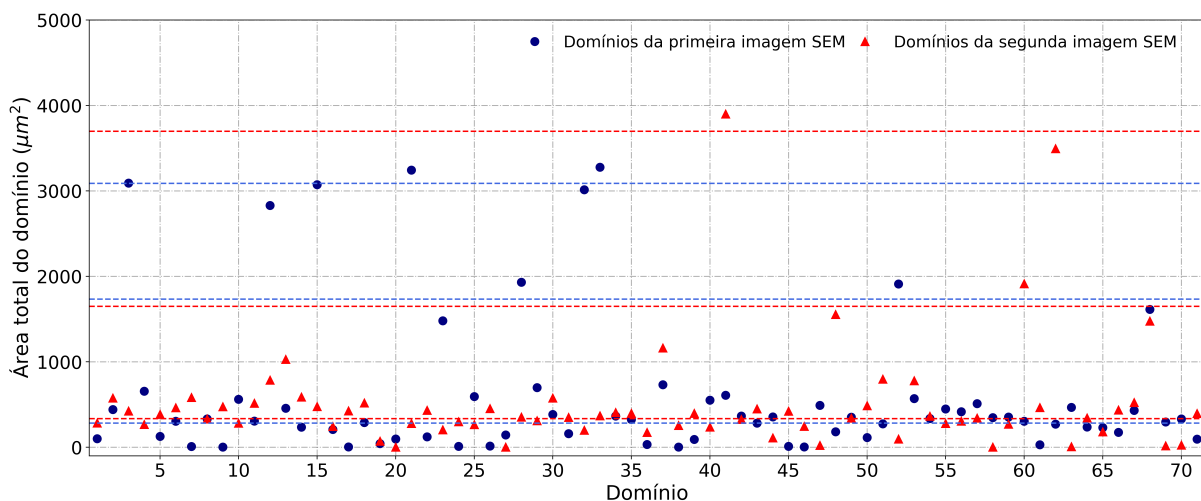
Figura 4.31: Domínios de  $\text{MoSe}_2$  da imagem SEM da amostra 20. a) e b) Regiões adjacentes no centro da amostra 20 com domínios de  $\text{MoSe}_2$  presentes com mais de  $2 \mu\text{m}^2$  identificados com o *software* ImageJ.

Os setenta e um domínios podem ser agrupados em três estados de crescimento de acordo com a dimensão do domínio: sessenta e um domínios são de menor dimensão com média de  $283,4 \mu\text{m}^2$ , quatro domínios são de dimensão intermédia com média de  $1733,8 \mu\text{m}^2$  e seis domínios são de dimensão elevada com média de  $3087,7 \mu\text{m}^2$ . As áreas de cada domínio bem como a dispersão em relação às médias, representadas pelas linhas tracejadas a azul, encontram-se na figura 4.32. O menor tamanho dos domínios



no primeiro estágio representados na figura 4.30 c) é  $2,2 \mu\text{m}^2$ , que corresponde ao domínio 9 e a dimensão do domínio de maior dimensão do primeiro estágio é  $732,5 \mu\text{m}^2$ , que corresponde ao domínio 37. O domínio 37 tem uma maior dimensão porque resulta da coalescência de dois domínios mais pequenos. Os domínios com dimensão intermédia, ao contrário dos domínios de pequenas dimensões, já se assemelham a um hexágono. Os maiores hexágonos com dentes de serra pertencentes ao terceiro estágio são os domínios 21 e 33, que resultam da coalescência com domínios de menor dimensão. Conclui-se que a coalescência nesta amostra afeta os domínios de menor dimensão como o 10, 29, 37 e 40, de dimensão intermédia como o 28 e de dimensão elevada como o 12, 21 e 33.

Na segunda imagem do centro da amostra 20 (figura 4.30 d)) foram identificados oitenta e três domínios com uma área superior a  $2 \mu\text{m}^2$  numerados na figura 4.31 b). A discussão dos resultados é semelhante à anterior. No entanto, neste caso, a média da área dos domínios no primeiro estágio de crescimento é maior ( $374,2 \mu\text{m}^2$ ), a dos domínios no segundo estágio de crescimento é menor ( $1648,3 \mu\text{m}^2$ ) e a dos domínios do terceiro estágio de crescimento é maior ( $3697,1 \mu\text{m}^2$ ). As médias para cada um dos estágios encontram-se representadas por retas tracejadas no gráfico 4.32. Neste gráfico pode-se verificar que há certos domínios como o 13, 37, 51, 53 e 75 que apresentam um maior desvio em relação à média:  $655,4 \mu\text{m}^2$ ,  $787,6 \mu\text{m}^2$ ,  $422,9 \mu\text{m}^2$ ,  $405,3 \mu\text{m}^2$  e  $619,6 \mu\text{m}^2$ . O domínio 13 consiste na coalescência de três domínios de menor dimensão, enquanto os restantes domínios mencionados anteriormente consistem na coalescência de um domínio com uma dimensão ligeiramente superior à de um domínio do primeiro estágio com um domínio do primeiro estágio. Estes domínios têm um tamanho intermédio entre o primeiro estágio e o segundo estágio. Se retirarmos estes domínios no cálculo da média da área dos domínios do primeiro estágio obtém-se uma área média de  $334,6 \mu\text{m}^2$ . Como a barquinha é semi-cilíndrica e ambas as imagens SEM são adjacentes, a abertura da barquinha por onde ocorre a entrada do fluxo varia ligeiramente. Uma menor abertura implica uma maior concentração do fluxo nessa área do substrato e, consequentemente, uma maior concentração dos precursores em fase vapor, o que poderá levar a uma maior deposição de  $\text{MoSe}_2$  no substrato.



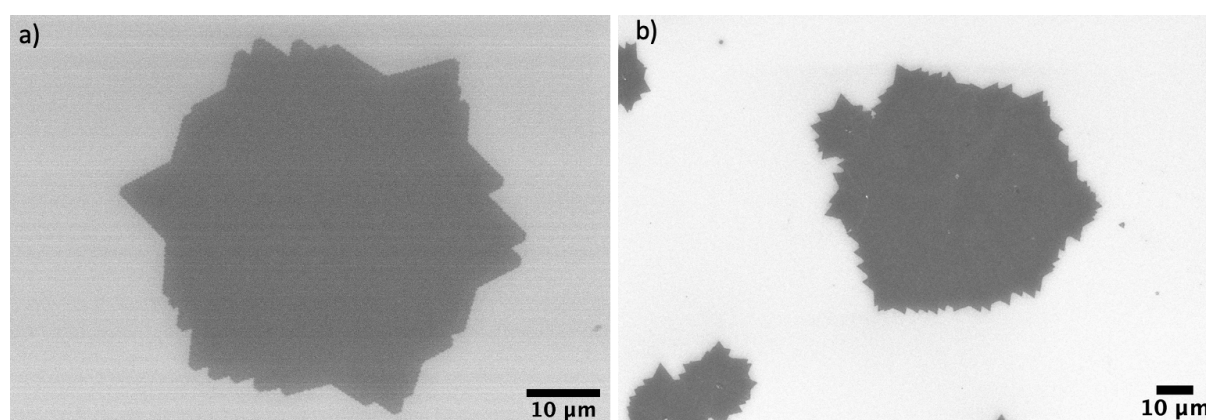
**Figura 4.32: Áreas dos domínios de  $\text{MoSe}_2$  do centro da amostra 20.** Dispersão das áreas dos setenta e um domínios da figura 4.31 a) (pontos a azul) e dos oitenta e três domínios de  $\text{MoSe}_2$  da figura 4.31 b) (pontos a vermelho). As retas tracejadas a azul e a vermelho indicam a média do tamanho dos domínios para os três estágios de crescimento referentes aos dados das figuras 4.31 a) e b), respetivamente.

## 4.7 Fluxo total de árgon e hidrogénio para a geometria em “V”

A influência do fluxo total também foi estudada para a geometria em “V”. A diferença entre a geometria habitual e a geometria em “V” é que na habitual, a maior parte do fluxo de árgon e hidrogénio atravessa o centro da barquinha, enquanto na geometria em “V”, a maior parte do fluxo de árgon e hidrogénio atravessa o centro das superfícies laterais. As amostras 20 e 21 adotaram esta geometria diferindo apenas no fluxo total utilizado: a amostra 21 esteve sujeita a um fluxo total de 50 sccm, enquanto na amostra 20 o fluxo total foi de 70 sccm, conforme indicado na tabela 4.11. As micrografias SEM encontram-se representadas na figura 4.33.

**Tabela 4.11:** Parâmetros de deposição das amostras 20 e 21 em que se manteve constante as massas dos precursores, a geometria (foi utilizada uma geometria em “V”) e a posição do substrato, o tempo de deposição, a percentagem relativa de hidrogénio, variando apenas o fluxo total (Ar + H<sub>2</sub>).

Amostra	m[Se] (g)	m[MoO <sub>3</sub> ] (g)	Tempo de deposição (min)	Fluxo total (sccm)	Fluxo de H <sub>2</sub> (sccm)	Fluxo de Ar (sccm)	% H <sub>2</sub>
21	0,6023	0,0842	15	50	7,5	42,5	15
20	0,6048	0,0842	15	70	10,5	59,5	15

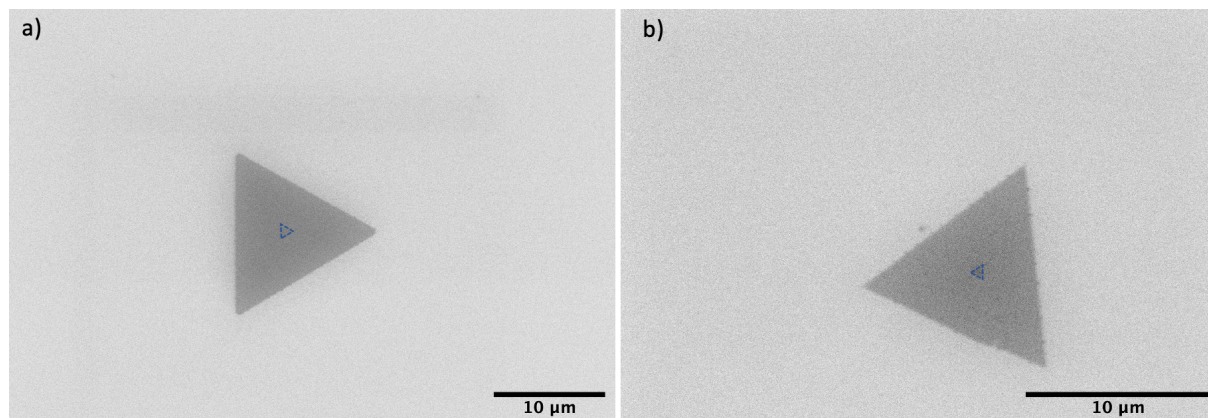


**Figura 4.33:** Imagens SEM das amostras 21 e 20. Imagens SEM dos hexágonos com dentes de serra das amostras a) 21 e b) 20. Foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV.

Na figura 4.33 a), os hexágonos com dentes de serra possuem menores dimensões comparativamente aos da amostra 20. Por exemplo, o hexágono com dentes de serra da figura 4.33 a) tem como tamanhos laterais 30,1 µm, 25,9 µm, 27,2 µm, 27,8 µm, 26,7 µm e 28,3 µm.

A amostra, além de ser constituída por hexágonos com dentes de serra, também continha triângulos com dentes de serra. Alguns destes continham também pequenos domínios depositados na sua superfície, tal como os hexágonos. Adicionalmente, alguns triângulos com dentes de serra possuíam uma estrutura piramidal no centro, em que a pirâmide seguia uma estrutura do tipo AB. Como o fluxo utilizado para a amostra 21 é menor do que o da amostra 20, os precursores em fase vapor reagem durante um maior intervalo de tempo, depositando-se em configurações menos energéticas como as pirâmides e ocorre a deposição de pequenas monocamadas em cima da camada anteriormente depositada. Além disso, entre

os hexágonos com dentes de serra existiam alguns triângulos isolados, o que não se verificou na amostra 20. Na figura 4.34 encontram-se representados dois triângulos aproximadamente equiláteros presentes na amostra 21 com tamanho lateral de  $14,9 \mu\text{m}$  e  $11,0 \mu\text{m}$ , respetivamente. No centro destes triângulos encontra-se uma bicamada a formar-se representada pela linha azul a tracejado.



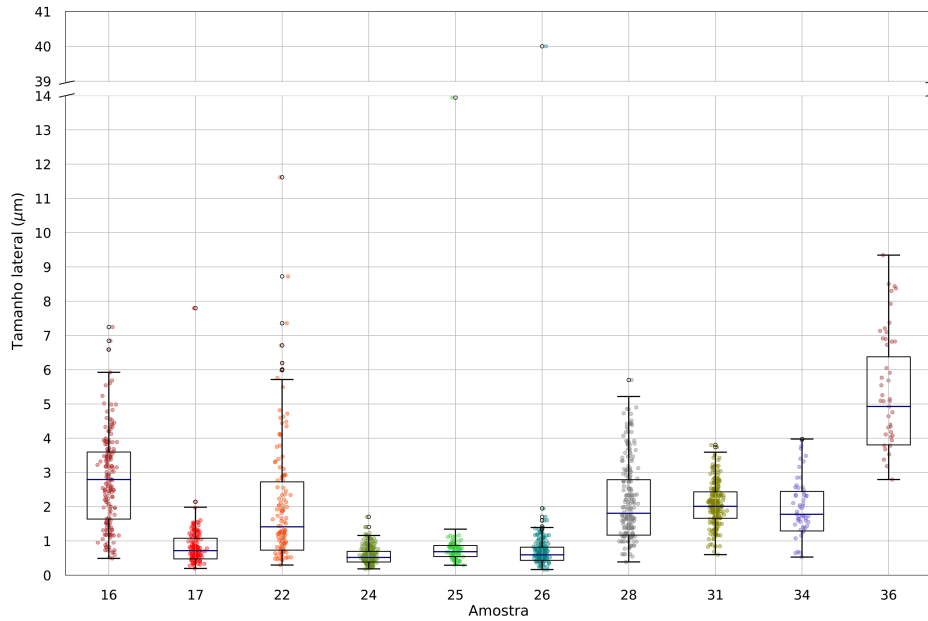
**Figura 4.34: Imagem SEM dos triângulos da amostra 21.** a) e b) Imagens SEM de dois dos triângulos presentes na amostra 21 na vizinhança dos hexágonos com dentes de serra. A linha tracejada azul indica a fronteira de uma bicamada. Em ambas as amostras foi utilizada uma tensão de aceleração de 20 kV.

Na amostra 20 obtiveram-se os maiores hexágonos com dentes de serra no total das trinta e nove amostras. Pela micrografia eletrónica de varrimento (figura 4.33 b)), os hexágonos com dentes de serra aparentam ser monocamadas, sem nenhuma camada de menor dimensão adicional sobreposta ao hexágono ou resíduo da reação. As bordas dos hexágonos possuem mais vértices que os da amostra 21. Enquanto na amostra 20, a coalescência de hexágonos com dentes de serra processa-se entre hexágonos de grande dimensão com hexágonos de pequena dimensão, na amostra 21, alguns hexágonos de grande dimensão coalescem entre si. O hexágono com dentes de serra maior que se encontra na figura 4.33 b) tem como tamanhos laterais:  $40,7 \mu\text{m}$ ,  $35,2 \mu\text{m}$ ,  $31,4 \mu\text{m}$ ,  $43,5 \mu\text{m}$ ,  $30,0 \mu\text{m}$  e  $46,1 \mu\text{m}$ .

Em síntese, caso se pretendam sintetizar hexágonos com dentes de serra de elevadas dimensões, a geometria em “V” com os parâmetros experimentais das amostras 20 ou 21 assegura esta morfologia.

## 4.8 Optimização dos parâmetros experimentais

A variabilidade e heterogeneidade dos dados experimentais envolve incontornavelmente métodos estatísticos que permitem a comparação e a determinação das condições experimentais óptimas para a obtenção de nanoestruturas triangulares. Uma dessas técnicas denomina-se *box plot* ou *box-and-whiskers plot*, que resume a concentração dos dados estatísticos evidenciando padrões de distribuição. O *box plot* engloba diversas noções de análise estatística como a mediana, o primeiro e terceiro quartil e os valores inferiores e superiores dos *whiskers* do *box plot*. Na figura 4.35 estão representados os *box plots* e os gráficos de dispersão do tamanho lateral triangular das 10 amostras que geraram melhores resultados experimentais, nomeadamente, as amostras 16, 17, 22, 24, 25, 26, 28, 31, 34 e 36.



**Figura 4.35:** *Box plots* dos dados das amostras com maior densidade de nucleação triangular e tamanho lateral, considerando o ajuste da distribuição log-normal. *Box plots* com a inserção dos respectivos gráficos de dispersão para as 10 amostras com melhores resultados experimentais. A mediana, os quartis e os valores inferiores e superiores dos *box plots* foram calculados de acordo com os dados da distribuição log-normal.

Considerando  $X$  uma variável aleatória que segue uma distribuição log-normal, a mediana desta variável é calculada pela seguinte expressão matemática [97]:

$$\text{Med}[X] = e^{\mu} \tag{4.14}$$

Em particular, neste estudo, a variável aleatória que segue a distribuição log-normal é o tamanho lateral e a mediana está representada nos *box plots* da figura 4.35 pela reta horizontal azul escura. Como a expressão geral da distribuição log-normal é [82]:

$$F(x) = \Phi\left(\frac{\ln(x) - \mu}{\sigma}\right) \tag{4.15}$$

do mesmo modo, os valores do primeiro e terceiro quartis também foram ajustados de acordo com a distribuição log-normal [82]:

$$F^{-1}(p) = e^{\mu + \sigma\Phi^{-1}(p)}, 0 < p < 1 \tag{4.16}$$

Nas equações 4.15 e 4.16,  $\Phi$  designa a função de distribuição normal acumulada *standard*. Como se pode observar na expressão 4.16, os quartis apenas dependem de três parâmetros:  $\mu$ ,  $\sigma$ , vistos anteriormente, e  $p$ , que designa a probabilidade, sendo 0,25 para o primeiro quartil e 0,75 para o terceiro quartil. Os valores de  $\Phi^{-1}(0,25)$  e  $\Phi^{-1}(0,75)$  são tabelados correspondendo a -0,674 e 0,674, respetivamente, podendo simplificar-se a expressão do primeiro e terceiro quartis [83]:

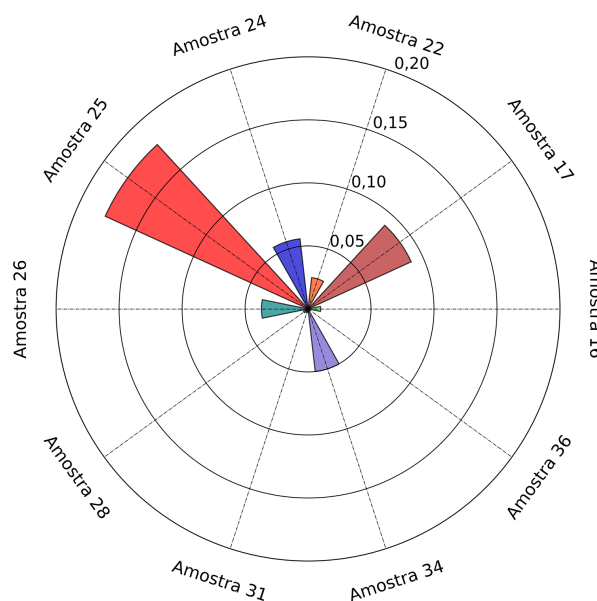
$$F^{-1}(0,25) = e^{\mu - 0,674\sigma} \tag{4.17}$$

$$F^{-1}(0,75) = e^{\mu + 0,674\sigma} \tag{4.18}$$

Outros valores estatísticos que necessitaram de ser impostos ao gráfico da figura 4.35 foram os extremos dos *whiskers*. Para cada uma das amostras, o valor inferior do *whisker* consiste no maior valor

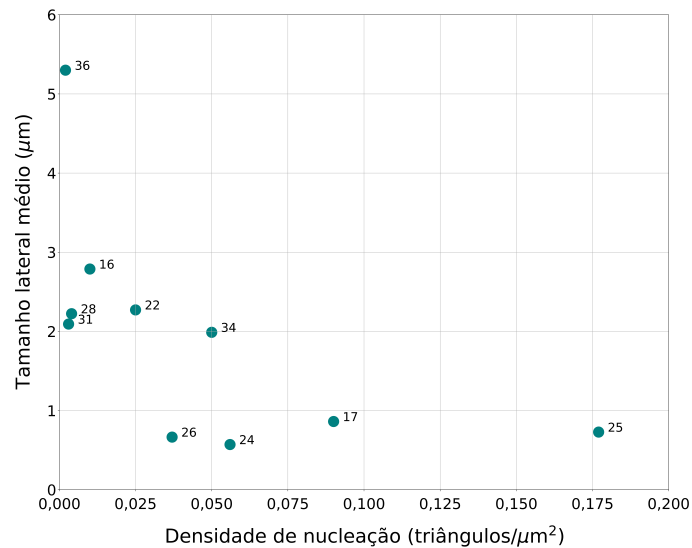
entre o menor tamanho lateral dos triângulos da amostra e a diferença entre o valor do primeiro quartil e o produto da distância interquartil (IQR) por 1,5. De modo similar, o valor superior do *whisker* reduz-se ao menor valor entre o maior tamanho lateral dos triângulos da amostra e a soma entre o valor do terceiro quartil e o produto da distância interquartil por 1,5. Os cálculos matemáticos anteriores foram aplicados à figura 4.35. Segundo os *box plots* obtidos, todas as amostras apresentavam distribuição log-normal, excepto a amostra 16. A amostra 22 constitui a amostra com uma maior assimetria positiva. Para esta amostra, a diferença entre  $Q_3-Q_2$  e  $Q_2-Q_1$  é de, aproximadamente, 0,63, sendo  $Q_1$ ,  $Q_2$  e  $Q_3$ , o primeiro quartil, a mediana e o terceiro quartil, respetivamente. A segunda amostra com uma maior assimetria positiva é a amostra 28, em que a diferença entre  $Q_3-Q_2$  e  $Q_2-Q_1$  é de 0,35. As amostras com menor assimetria são as amostras 24, 25 e 31, com uma diferença entre  $Q_3-Q_2$  e  $Q_2-Q_1$  de 0,04, 0,04 e 0,07, respetivamente. Adicionalmente, também se verifica que nas amostras 17, 24, 25 e 26, o tamanho lateral da maioria dos triângulos encontra-se mais concentrado, isto é, a dispersão dos dados dentro do *box plot* sem ter em consideração os *outliers* é menor. Além disso, as amostras com triângulos de maior dimensões são, por ordem decrescente, as amostras 26, 25 e 22.

Embora a análise do tamanho lateral dada pelos *box plots* coadune com a forma, a simetria e a distribuição dos dados, estudar a densidade de nucleação torna-se mandatório para determinar a amostra com maior rendimento. No gráfico polar da figura 4.36 encontra-se quantificada a densidade de nucleação (em triângulos/ $\mu\text{m}^2$ ) para cada amostra.



**Figura 4.36:** Gráfico polar relativo à densidade de nucleação triangular. No eixo das ordenadas, está representada a densidade de nucleação triangular (triângulos/ $\mu\text{m}^2$ ) para cada uma das 10 amostras com melhores resultados experimentais.

No gráfico da figura 4.36, a densidade de nucleação triangular das amostras 28, 31 e 36 não se pode observar porque é bastante reduzida em comparação com as outras amostras: 0,004 triângulos/ $\mu\text{m}^2$ , 0,003 triângulos/ $\mu\text{m}^2$  e 0,002 triângulos/ $\mu\text{m}^2$ , respetivamente. Por sua vez, as amostras que apresentam maior densidade de nucleação triangular são as amostras 25, 17 e 24: 0,177 triângulos/ $\mu\text{m}^2$ , 0,090 triângulos/ $\mu\text{m}^2$  e 0,056 triângulos/ $\mu\text{m}^2$ , respetivamente. Como foi discutido anteriormente, a área analisada da amostra 25 possui um triângulo de elevada dimensão lateral (13,95  $\mu\text{m}$ ) rodeado de triângulos de menores dimensões. A desvantagem da amostra 25 é que possui uma das menores médias de tamanho lateral (0,73  $\mu\text{m}$ ), como pode ser observado no gráfico da figura 4.37.



**Figura 4.37: Gráfico que relaciona o tamanho lateral médio com a densidade de nucleação triangular.** Gráfico de dispersão das amostras em função do tamanho lateral médio (em  $\mu\text{m}$ ) e a densidade de nucleação (triângulos/ $\mu\text{m}^2$ ).

Por outro lado, caso se pretenda uma amostra com um triângulo com o maior tamanho lateral possível, a amostra 26 seria a adequada, já que dispõe de um triângulo com, aproximadamente,  $40 \mu\text{m}$ . Esta amostra é a quinta amostra das dez amostras com uma maior densidade de nucleação triangular ( $0,037 \text{ triângulos}/\mu\text{m}^2$ ), mas a média do tamanho lateral é reduzida tal como ocorre com a amostra 25. A amostra 36, apesar do tamanho lateral máximo não ser tão elevado como o da amostra 25 e 26, apresenta a maior média de tamanho lateral ( $5,30 \mu\text{m}$ ).

Em suma, a escolha dos parâmetros experimentais depende fortemente da variável que se pretende otimizar: tamanho lateral máximo, tamanho lateral médio ou densidade de nucleação triangular. Isto deve-se a que o tamanho lateral está em permanente dialética com a densidade de nucleação. Das dez amostras com maior densidade de nucleação triangular, as que se revelaram cumprir melhor cada uma das três variáveis mencionadas anteriormente são as amostras 26, 36 e 25, respetivamente.

# Capítulo 5

## Conclusão e trabalho futuro

---

### 5.1 Conclusão

Neste trabalho foi demonstrado que a técnica CVD possibilita, de forma reprodutível, a síntese de nanoestruturas em monocamada de MoSe<sub>2</sub> com variadas morfologias (triangular, hexagonal, triangular e hexagonal com dentes de serra e fratal), em substratos de SiO<sub>2</sub>/Si, passíveis de serem utilizadas em aplicações eletrônicas, optoeletrônicas e catalíticas. O MoSe<sub>2</sub> foi sintetizado utilizando precursores sólidos: MoO<sub>3</sub> e Se, à pressão atmosférica num forno CVD, com a assistência de um gás de transporte, o argônio, e um gás redutor, o hidrogênio molecular. Os resultados desvendam o espectro de valores das variáveis experimentais como o fluxo total (Ar + H<sub>2</sub>), a percentagem relativa de hidrogênio, o tempo de deposição e a massa de selênio que ocasionam as alterações morfológicas, dependentes fortemente também da geometria e posição do substrato. As amostras obtidas foram caracterizadas por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varrimento, microscopia de força atômica, espectroscopia de raios X por dispersão em energia e espectroscopia Raman.

O fluxo total, que varia de 30 a 200 sccm, exerce uma forte influência na morfologia dos domínios. Para  $\phi = 30$  sccm, não ocorre síntese de domínios triangulares de MoSe<sub>2</sub>. Com um fluxo superior,  $\phi = 50$  sccm, domínios hexagonais com 0,8-2,8  $\mu\text{m}$  são visualizados no substrato. De 50 sccm a 80 sccm, triângulos e triângulos e hexágonos com dentes de serra são sintetizados. Curiosamente, através das micrografias de força atômica e dos perfis de espessura correspondentes que indicam que os triângulos e hexágonos com vértices adicionais são monocamadas, observam-se nanopartículas entre os vértices, que reprimem o crescimento lateral. Para fluxos elevados como 100 sccm e 200 sccm, a morfologia altera-se drasticamente para estrelas com três pontas e fratais, respetivamente.

Com o aumento da percentagem relativa de hidrogênio de 10% para 15%, mantendo o fluxo total constante,  $\phi = 50$  sccm, e para um tempo de crescimento de 15 minutos, a forma hexagonal preserva-se mas o tamanho lateral diminui, de  $\approx 14$   $\mu\text{m}$  para 0,8-2,8  $\mu\text{m}$  e a densidade de nucleação aumenta. Para um fluxo intermédio,  $\phi = 70$  sccm, e uma percentagem relativa de hidrogênio de 5%, triângulos com 0,57  $\mu\text{m}$  de tamanho lateral médio, calculado segundo a distribuição log-normal obtêm-se na superfície do substrato. Com percentagens relativas de 10% (amostra 25) e 12,5% (amostra 26), é possível visualizar domínios piramidais, bicamadas e triângulos com um tamanho lateral máximo de  $\approx 40$   $\mu\text{m}$  rodeados por triângulos de menores dimensões. Esta foi a maior dimensão lateral amostral obtida. Uma pirâmide, uma bicamada, um triângulo com vértices adicionais e um triângulo pertencentes às amostras 25 e 26 foram examinados por espectroscopia Raman. A pirâmide e a bicamada, ao contrário das monocamadas exibem o modo de vibração B<sub>2g</sub><sup>1</sup>. No triângulo com vértices adicionais, o feixe laser foi posicionado en-

tre o triângulo e o vértice de forma a se averiguar se se trata de uma monocamada ou de várias camadas sobrepostas. Surpreendentemente, os resultados da espectroscopia indicam que os triângulos com vértices adicionais são monocamadas. Do mesmo modo, pelos dados dos perfis AFM e da espectroscopia Raman os triângulos das amostras 25 e 26 são monocamadas com uma espessura nanométrica uniforme. Com o aumento da percentagem relativa de hidrogénio de 10% para 12,5%, a densidade de nucleação triangular diminui de  $0,177$  triângulos/ $\mu\text{m}^2$  para  $0,037$  triângulos/ $\mu\text{m}^2$ . Deste modo, a amostra 26, apesar de não ter a maior densidade de nucleação triangular, é apropriada para aplicações nanotecnológicas onde seja benéfico o maior tamanho lateral possível. Em alternativa, a amostra 25, com a maior densidade de nucleação triangular amostral de  $0,177$  triângulos/ $\mu\text{m}^2$ , é a ideal para finalidades onde uma elevada densidade de nucleação triangular seja um requisito indispensável. Com o acréscimo da percentagem até 20% os triângulos e hexágonos com dentes de serra tornam-se mais abundantes. De forma análoga, variando a percentagem relativa de hidrogénio de 10% a 17,5%, para o mesmo fluxo, mas para um tempo de crescimento de 10 minutos, a morfologia triangular mantém-se e o tamanho lateral médio aumenta progressivamente:  $1,99 \mu\text{m}$  (amostra 34),  $2,09 \mu\text{m}$  (amostra 31) e  $5,30 \mu\text{m}$  (amostra 36). A amostra 36 é a que engloba o maior tamanho lateral médio triangular do conjunto amostral. Em oposição, modificando a percentagem total de hidrogénio de 10% a 15%, para um fluxo total elevado,  $\phi = 200$  sccm, triângulos e hexágonos com dentes de serra e bordas arredondadas transitam para fratais.

Habitualmente, além do  $\text{MoSe}_2$ , nas imagens SEM são visíveis dois tipos de losangos, uns mais esbranquiçados e outros mais acinzentados, o que indica espessuras diferentes. Pela técnica EDS, é possível confirmar este resultado e concluir que os losangos esbranquiçados são mais espessos que os acinzentados porque o pico de silício tem um menor número de contagens; o losango acinzentado apresenta um maior número de contagens na transição  $L_\alpha$  (2,30 keV) e ainda apresenta a transição M (0,20 keV). É de salientar que como a técnica EDS é qualitativa, os resultados foram confirmados com a espectroscopia Raman que evidencia as “marcas digitais” essencialmente do  $\text{MoO}_2$  e  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ .

Na dinâmica do sistema CVD, o tempo de crescimento representa outro parâmetro de controlo que influencia não só a chegada de precursores ao substrato como a energia térmica transferida ao sistema. Como o fluxo de 70 sccm resulta ser o mais favorável para a síntese triangular, varia-se o tempo de crescimento para três conjuntos de amostras com diferentes percentagens relativas de hidrogénio: 10%, 15% e 17,5%. No primeiro conjunto de amostras, à medida que o tempo de crescimento é incrementado, o tamanho lateral máximo e a densidade de nucleação triangular aumentam, mas o tamanho lateral médio diminui de  $1,99 \mu\text{m}$  para  $0,73 \mu\text{m}$ . Para o segundo conjunto de amostras, com o decorrer do tempo, o tamanho lateral aumenta, mas a densidade de nucleação diminui, ao contrário do que sucedia para uma percentagem relativa de hidrogénio de 10%. No último conjunto amostral, os domínios possuem mais vértices adicionais e menos nanoestruturas triangulares com a passagem do tempo.

Nas experiências anteriores, a massa é mantida constante ( $\approx 0,6$  g de Se e  $\approx 0,08$  g de  $\text{MoO}_3$ ). Para um fluxo de 200 sccm, a razão das massas dos precursores condiciona a morfologia. Reduzindo a massa de selénio para 0,3246 g, os fratais irregulares (amostra 10) que se desenvolvem segundo o modelo DLA (agregação limitada por difusão) evoluem para domínios dendríticos com as três direções cristalográficas de um floco de gelo (amostra 14). As dimensões fratais são 1,72 e 1,82, respetivamente, calculadas pelo método *box-counting*.

Além das variáveis anteriores, outras geometrias e posições do substrato foram estudadas para o mesmo fluxo total. Suplementarmente à geometria habitual (o substrato localiza-se em cima de uma barquinha), são empregues diversas configurações como as geometrias em “V” (amostra 20), a menor altura (amostra 22) e a 1 cm da fonte de  $\text{MoO}_3$  (amostra 29). Nesta última configuração não se verifica a síntese de triângulos, enquanto a uma menor altura a densidade de nucleação aumenta em relação à geometria ha-



bitual, mas o tamanho lateral máximo é menor. A uma menor altura os triângulos estão menos dispersos, favorecendo a coalescência. Com a geometria em “V” sintetizaram-se os maiores hexágonos com dentes de serra de todas as amostras. A influência do fluxo total também foi testada para este tipo de geometria tendo-se concluído que para um fluxo de 70 sccm (amostra 20) as bordas dos hexágonos possuem mais vértices e os hexágonos dentes de serra possuem maiores dimensões do que quando se aplica um fluxo de 50 sccm (amostra 21).

Sucintamente, as melhores condições experimentais para a síntese triangular são as atribuídas para as amostras 25, 26 e 36, enquanto a síntese fractal é favorecida pelas condições experimentais das amostras 10 e 14 e a obtenção de hexágonos com dentes de serra de elevadas dimensões pode ser atingida com os parâmetros das amostras 20 e 21. Em suma, a caracterização exaustiva das amostras permitiu definir o espectro de variáveis que irão auxiliar a preparação de camadas 2D através de um maior controlo do tamanho lateral e da densidade de nucleação.

## 5.2 Trabalho futuro

O  $\text{MoSe}_2$  revela características únicas, mas a técnica CVD envolve inúmeras variáveis de controlo em simultâneo. No futuro, poderia ser estudada a influência da temperatura nos precursores durante o tempo de crescimento e a variação da massa de selénio para fluxos baixos e intermédios.

Uma vez sintetizadas as amostras, estas passaram por diversos processos de caracterização anteriormente descritos que permitiram avaliar a sua natureza em função do número de camadas, do tamanho lateral e da densidade de nucleação. A técnica da fotoluminescência poderia complementar os resultados anteriores, uma vez que fornece informações relevantes sobre os processos radiativos e avalia a qualidade das monocamadas sintetizadas. Num semiconductor com hiato de energia direto, como ocorre com o  $\text{MoSe}_2$  em monocamada, as transições entre as bandas de valência e de condução determinam o valor do hiato de energia. A fotoluminescência auxilia na caracterização do número de camadas e da determinação do hiato de energia. Após a fotoluminescência, o  $\text{MoSe}_2$  poderia ser combinado com outros materiais como ferroelétricos, alargando o seu leque de aplicações, por exemplo, na indústria optoeletrónica.



# Bibliografia

- [1] VESTA. <https://jp-minerals.org/vesta/en/>, acessado em 09-11-2020.
- [2] Kumar, A. e Ahluwalia, P., *Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers  $1H-MX_2$  ( $M = Mo, W$ ;  $X = S, Se, Te$ ) from ab-initio theory: New direct band gap semiconductors*. European Physical Journal B, 85:1–7, 2012.
- [3] Mercury - The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). <https://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/csd-community/freemercury/>, acessado em 09-11-2020.
- [4] Cotrufo, Michele, Sun, Liuyang, Choi, Junho, Alù, Andrea e Li, Xiaoqin, *Enhancing functionalities of atomically thin semiconductors with plasmonic nanostructures*. Nanophotonics, 8(4):577–598, 2019.
- [5] Wang, Hulian, Zhu, Dancheng, Jiang, Feng, Zhao, Pei, Wang, Hongtao, Zhang, Ze, Chen, Xin e Jin, Chuanhong, *Revealing the microscopic CVD growth mechanism of  $MoSe_2$  and the role of hydrogen gas during the growth procedure*. Nanotechnology, 29(31), 2018.
- [6] Zhou, Dong, Lang, Ji, Yoo, Nicholas, Unocic, Raymond, Wu, Qianhong e Li, Bo, *Fluid-Guided CVD Growth for Large-Scale Monolayer Two-Dimensional Materials*. ACS Applied Materials and Interfaces, 12(23):26342–26349, 2020.
- [7] Wei, Jumeng, Zhou, Min, Long, Anchun, Xue, Yanming, Liao, Hanbin, Wei, Chao e Xu, Zhichuan, *Heterostructured Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction Under Alkaline Conditions*. Nano-Micro Letters, 10(4):1–15, 2018.
- [8] Li, Yue, Wang, Fang, Tang, Dengxuan, Wei, Junqing, Li, Yi, Xing, Yupeng e Zhang, Kailiang, *Controlled synthesis of highly crystalline CVD-derived monolayer  $MoSe_2$  and shape evolution mechanism*. Materials Letters, 216:261–264, 2018.
- [9] Draw Freely | Inkscape. <https://inkscape.org/pt/>, acessado em 18-11-2020.
- [10] Solidworks. <https://www.solidworks.com/>, acessado em 23-11-2020.
- [11] Lebesgue covering dimension. [https://en.wikipedia.org/wiki/Lebesgue\\_covering\\_dimension](https://en.wikipedia.org/wiki/Lebesgue_covering_dimension), acessado em 15-04-2021.
- [12] Moore, Gordon, *Cramming more components onto integrated circuits with unit cost*. Electronics, 38(8), 1965.
- [13] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V. e Firsov, A. A., *Electric field in atomically thin carbon films*. Science, 306(5696):666–669, 2004.

- [14] Balandin, A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F. e Lau, C., *Extremely High Thermal Conductivity of Graphene: Experimental Study*. 2008.
- [15] Lv, Ruitao, Robinson, Joshua, Schaak, Raymond, Sun, Du, Sun, Yifan, Mallouk, Thomas e Teronnes, Mauricio, *Transition Metal Dichalcogenides and Beyond: Synthesis, Properties, and Applications of Single- and Few-Layer Nanosheets*. *Accounts of Chemical Research*, 48(1):56–64, 2014.
- [16] Silva, J. P. B., Marques, C., Viana, A. S., Santos, L. F., Gwozdz, K., Popko, E., Connolly, J. P., Veltruská, K., Matolín, V. e Conde, O., *Morphological, optical and photovoltaic characteristics of MoSe<sub>2</sub>/SiO<sub>x</sub>/Si heterojunctions*. *Scientific Reports*, 10(1):1–10, 2020.
- [17] Zheng, Binjie e Chen, Yuanfu, *Controllable Growth of Monolayer MoS<sub>2</sub> and MoSe<sub>2</sub> Crystals Using Three temperature-zone Furnace*. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 274:1–6, 2017.
- [18] Tummala, Pinakapani, Lamperti, Alessio, Alia, Mario, Kozma, Erika, Nobili, Luca e Molle, Alessandro, *Application-Oriented Growth of a Molybdenum Disulfide (MoS<sub>2</sub>) Single Layer by Means of Parametrically Optimized Chemical Vapor Deposition*. *Materials*, 13(12):1–13, 2020.
- [19] Kolobov, Alexander V. e Tominaga, Junji, *Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides*, volume 239. 2016.
- [20] Chacón, Adrián, *Estructura, propiedades electrónicas y espectroscopia del HfSe<sub>2</sub> en condiciones extremas*. Tese de Doutorado, 2019.
- [21] Hahn, Theo, *International Tables for Crystallography - Volume A: Space group symmetry*. Springer, 2005.
- [22] Vanderbilt, David, *Berry Phases in Electronic Structure Theory - Electric Polarization, Orbital Magnetization and Topological Insulators*. 2018.
- [23] Zhong, Ding, *Harvesting proximity effect in 2D Ferromagnetic Semiconductor Heterostructures for Spin and Valleytronics*, 2020. <https://www.youtube.com/watch?v=EgRjox9jGk8&t=638s>, acessado em 18-10-2020.
- [24] Modtland, Brian, *Exploring Valleytronics in 2D Transition Metal Dichalcogenides*. Tese de Doutorado, 2018.
- [25] Vitale, Steven, Kim, Philip, Gedik, Nuh, Jarillo-Herrero, Pablo, Xiao, Di e Pavlidis, Dimitris, *Valleytronics Materials, Architectures, and Devices Workshop MIT Samberg Center, Cambridge, MA*. 2017.
- [26] Mak, Kin, McGill, Kathryn, Park, Jiwoong e McEuen, Paul, *The Valley Hall Effect in MoS<sub>2</sub> Transistors*. *Science*, 344(6191):1489–1492, 2014.
- [27] Wypych, Fernando, *Dissulfeto de molibdênio, um material multifuncional e surpreendente: Doze anos depois*. *Quimica Nova*, 37(7):1220–1226, 2014.
- [28] Marques, Carolina, *Growth and Characterization of Low Dimensional Mo Selenide*. Tese de Mestrado, 2016.

- [29] Zhang, Jing, Wang, Fan, Shenoy, Vivek, Tang, Ming e Lou, Jun, *Towards controlled synthesis of 2D crystals by chemical vapor deposition (CVD)*. *Materials Today*, 40:132–139, 2020.
- [30] Xia, Jing, Huang, Xing, Liu, Ling Zhi, Wang, Meng, Wang, Lei, Huang, Ben, Zhu, Dan Dan, Li, Jun Jie, Gu, Chang Zhi e Meng, Xiang Min, *CVD synthesis of large-area, highly crystalline MoSe<sub>2</sub> atomic layers on diverse substrates and application to photodetectors*. *Nanoscale*, 6(15):8949–8955, 2014.
- [31] Şar, Hüseyin, Özden, Ayberk, Demiroğlu, İlker, Sevik, Cem, Perkgöz, Nihan e Ay, Feridun, *Long-Term Stability Control of CVD-Grown Monolayer MoS<sub>2</sub>*. *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*, 13(7):1–7, 2019.
- [32] Bergeron, Hadallia, Sangwan, Vinod, McMorrow, Julian, Campbell, Gavin, Balla, Itamar, Liu, Xiaolong, Bedzyk, Michael, Marks, Tobin e Hersam, Mark, *Chemical vapor deposition of monolayer MoS<sub>2</sub> directly on ultrathin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for low-power electronics*. *Applied Physics Letters*, 110(5):1–5, 2017.
- [33] Zhang, Yu, Zhang, Yanfeng, Ji, Qingqing, Ju, Jing, Yuan, Hongtao, Shi, Jianping, Gao, Teng, Ma, Donglin, Liu, Mengxi, Chen, Yubin, Song, Xiuju, Hwang, Harold, Cui, Yi e Liu, Zhongfan, *Controlled growth of high-quality monolayer WS<sub>2</sub> layers on sapphire and imaging its grain boundary*. *ACS Nano*, 7(10):8963–8971, 2013.
- [34] Yang, Pengfei, Zou, Xiaolong, Zhang, Zhepeng, Hong, Min, Shi, Jianping, Chen, Shulin, Shu, Ji-apei, Zhao, Liyun, Jiang, Shaolong, Zhou, Xiebo, Huan, Yahuan, Xie, Chunyu, Gao, Peng, Chen, Qing, Zhang, Qing, Liu, Zhongfan e Zhang, Yanfeng, *Batch production of 6-inch uniform monolayer molybdenum disulfide catalyzed by sodium in glass*. *Nature Communications*, 9(1), 2018.
- [35] Chen, Jianyi, Zhao, Xiaoxu, Tan, Sherman, Xu, Hai, Wu, Bo, Liu, Bo, Fu, Deyi, Fu, Wei, Geng, Dechao, Liu, Yanpeng, Liu, Wei, Tang, Wei, Li, Linjun, Zhou, Wu, Sum, Tze e Loh, Kian, *Chemical Vapor Deposition of Large-Size Monolayer MoSe<sub>2</sub> Crystals on Molten Glass*. *Journal of the American Chemical Society*, 139(3):1073–1076, 2017.
- [36] Özküçük, Gonca Uslu, Odacı, Cem, Şahin, Ezgi, Ay, Feridun e Perkgöz, Nihan Kosku, *Glass-assisted CVD growth of large-area MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> and MoSe<sub>2</sub> monolayers on Si/SiO<sub>2</sub> substrate*. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 105:1–7, 2020.
- [37] Wang, Zhendong, Yang, Hang, Zhang, Sihong, Wang, Jianyu, Cao, Kai, Lu, Yan, Hou, Weiwei, Guo, Shouhui, Zhang, Xue Ao e Wang, Li, *An approach to high-throughput growth of submillimeter transition metal dichalcogenide single crystals*. *Nanoscale*, 11(46):22440–22445, 2019.
- [38] Wang, Shanshan, Pacios, Merce, Bhaskaran, Harish e Warner, Jamie, *Substrate control for large area continuous films of monolayer MoS<sub>2</sub> by atmospheric pressure chemical vapor deposition*. *Nanotechnology*, 27(8):1–8, 2016.
- [39] Kang, Kyung, Godin, Kyle e Yang, Eui Hyeok, *The growth scale and kinetics of WS<sub>2</sub> monolayers under varying H<sub>2</sub> concentration*. *Scientific Reports*, 5:1–9, 2015.
- [40] Withanage, Sajeevi, Kalita, Hirokjyoti, Chung, Hee Suk, Roy, Tania, Jung, Yeonwoong e Khondaker, Saiful, *Uniform Vapor-Pressure-Based Chemical Vapor Deposition Growth of MoS<sub>2</sub> Using MoO<sub>3</sub> Thin Film as a Precursor for Coevaporation*. *ACS Omega*, 3(12):18943–18949, 2018.

- [41] Lin, Ziyuan, Zhao, Yuda, Zhou, Changjian, Zhong, Ren, Wang, Xinsheng, Tsang, Yuen e Chai, Yang, *Controllable Growth of Large-Size Crystalline MoS<sub>2</sub> and Resist-Free Transfer Assisted with a Cu Thin Film*. Scientific Reports, 5:1–10, 2015.
- [42] Kang, Seon e Lee, Hyun, *Study on Growth Parameters for Monolayer MoS<sub>2</sub> Synthesized by CVD Using Solution-based Metal Precursors*. Applied Science and Convergence Technology, 28(5):159–163, 2019.
- [43] Xie, Yong, Wang, Guanfei, Wang, Zhan, Nan, Tang, Wang, Haolin, Wang, Yabin, Zhan, Yongjie, Jie, Wanqi e Ma, Xiaohua, *Growth of Monolayer WS<sub>2</sub> Single Crystals with Atmospheric Pressure CVD: Role of Temperature*. MRS Advances, 2019.
- [44] George, Antony, Neumann, Christof, Kaiser, David, Mupparapu, Rajeshkumar, Lehnert, Tibor, Hübner, Uwe, Tang, Zian, Winter, Andreas, Kaiser, Ute, Staude, Isabelle e Turchanin, Andrey, *Controlled growth of transition metal dichalcogenide monolayers using Knudsen-type effusion cells for the precursors*. Journal of Physics: Materials, 2(1):1–12, 2019.
- [45] Liu, Na, Choi, Woong, Kim, Hyeonggi, Jung, Chulseung, Kim, Jeonghun, Choo, Soo, Kwon, Yena, An, Byeong Seon, Hong, Seongin, So, Seongjoon, Yang, Cheol Woong, Hur, Jaehyun e Kim, Sunkook, *Rapid and mass-producible synthesis of high-crystallinity MoSe<sub>2</sub> nanosheets by ampoule-loaded chemical vapor deposition*. Nanoscale, 12:6991–6999, 2020.
- [46] Lu, Xin, Utama, M., Lin, Junhao, Gong, Xue, Zhang, Jun, Zhao, Yanyuan, Pantelides, Sokrates, Wang, Jingxian, Dong, Zhili, Liu, Zheng, Zhou, Wu e Xiong, Qihua, *Large-area synthesis of monolayer and few-layer MoSe<sub>2</sub> films on SiO<sub>2</sub> substrates*. Nano Letters, 14(5):2419–2425, 2014.
- [47] Gong, Yongji, Ye, Gonglan, Lei, Sidong, Shi, Gang, He, Yongmin, Lin, Junhao, Zhang, Xiang, Vajtai, Robert, Pantelides, Sokrates, Zhou, Wu, Li, Bo e Ajayan, Pulickel, *Synthesis of Millimeter-Scale Transition Metal Dichalcogenides Single Crystals*. Advanced Functional Materials, 26(12):2009–2015, 2016.
- [48] Li, Yue, Zhang, Kailiang, Wang, Fang, Feng, Yulin, Li, Yi, Han, Yemei, Tang, Dengxuan e Zhang, Baojun, *Scalable Synthesis of Highly Crystalline MoSe<sub>2</sub> and Its Ambipolar Behavior*. ACS Applied Materials and Interfaces, 9(41):36009–36016, 2017.
- [49] Zhao, Yu, Lee, Hyunjea, Choi, Woong, Fei, Weidong e Lee, Cheol Jin, *Large-area synthesis of monolayer MoSe<sub>2</sub> films on SiO<sub>2</sub>/Si substrates by atmospheric pressure chemical vapor deposition*. RSC Advances, 7(45):27969–27973, 2017.
- [50] Huang, Jingwen, Huiqiang, Liu, Jin, Bo, Liu, Min, Zhang, Qingchun, Luo, Liqiong, Chu, Shijin, Chu, Sheng e Peng, Rufang, *Large-area snow-like MoSe<sub>2</sub> monolayers: Synthesis, growth mechanism, and efficient electrocatalyst application*. Nanotechnology, 28(27):1–23, 2017.
- [51] Liu, Hengchang, Zhu, Yuanhu, Meng, Qinglong, Lu, Xiaowei, Kong, Shuang, Huang, Zhiwei, Jiang, Peng e Bao, Xinhe, *Role of the carrier gas flow rate in monolayer MoS<sub>2</sub> growth by modified chemical vapor deposition*. Nano Research, 10(2):643–651, 2017.
- [52] Kosku Perkgöz, Nihan, *CVD growth and characterization of 2D transition metal dichalcogenides, MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>*. Anadolu University Journal of Science and Technology A - Applied Sciences and Engineering, 18(2):375–387, 2017.

- [53] Meng, Lan, Hu, Song, Yan, Wei, Feng, Jingjing, Li, Heng e Yan, Xiaohong, *Controlled synthesis of large scale continuous monolayer WS<sub>2</sub> film by atmospheric pressure chemical vapor deposition*. Chemical Physics Letters, 739:1–5, 2020.
- [54] Liu, Pengyu, Luo, Tao, Xing, Jie, Xu, Hong, Hao, Huiying, Liu, Hao e Dong, Jingjing, *Large-Area WS<sub>2</sub> Film with Big Single Domains Grown by Chemical Vapor Deposition*. Nanoscale Research Letters, 12:1–10, 2017.
- [55] Reale, Francesco, Palczynski, Pawel, Amit, Iddo, Jones, Gareth, Mehew, Jake, Bacon, Agnes, Ni, Na, Sherrell, Peter, Agnoli, Stefano, Craciun, Monica, Russo, Saverio e Mattevi, Cecilia, *High-Mobility and High-Optical Quality Atomically Thin WS<sub>2</sub>*. Scientific Reports, 7:1–10, 2017.
- [56] Chen, Tao, Hao, Guolin, Wang, Guang, Li, Bo, Kou, Liangzhi, Yang, Hang, Zheng, Xiaoming e Zhong, Jianxin, *Controlled growth of atomically thin MoSe<sub>2</sub> films and nanoribbons by chemical vapor deposition*. 2D Materials, 6(2):1–27, 2018.
- [57] Sial, M. Naeem, Usman, Muhammad, Zheng, Binjie, Yu, Yanan, Mavrič, Andraž, Qing, Fangzhu, Valant, Matjaz e Wang, Zhiming M., *CVD growth of molybdenum diselenide surface structures with tailored morphology*. CrystEngComm, 20(33):4867–4874, 2018.
- [58] Sial, M., Usman, Muhammad, Moghaddam, Atefeh, Channa, Ali, Yu, Yanan, Qing, Fangzhu e Ji, Haining, *CVD-grown 2D molybdenum diselenide: Morphology, spectroscopic and mechanical characterization*. Journal of Alloys and Compounds, 803:795–803, 2019.
- [59] Chen, Xiaoshuang, Hu, Ping An, Song, Kun, Wang, Xin, Zuo, Chunling, Yang, Rui e Wang, Jinping, *CVD growth of large-scale hexagon-like shaped MoSe<sub>2</sub> monolayers with sawtooth edge*. Chemical Physics Letters, 733:1–6, 2019.
- [60] Zhang, Xiumei, Nan, Haiyan, Xiao, Shaoqing, Wan, Xi, Gu, Xiaofeng, Du, Aijun, Ni, Zhenhua e Ostrikov, Kostya, *Transition metal dichalcogenides bilayer single crystals by reverse-flow chemical vapor epitaxy*. Nature Communications, 10:1–10, 2019.
- [61] Wang, Siyuan, Wang, Guang, Yang, Xi, Yang, Hang, Zhu, Mengjian, Zhang, Sen, Peng, Gang e Li, Zheng, *Synthesis of monolayer MoSe<sub>2</sub> with controlled nucleation via reverse-flow chemical vapor deposition*. Nanomaterials, 10(1):1–10, 2019.
- [62] Peng, Gang, Yang, Xi, Wang, Siyuan, Zhang, Jianyu, Qi, Gongjin, Zhang, Sen, Liu, Ken, Zhu, Zhi Hong, Li, Zheng, Wang, Guang, Zhu, Mengjian e Qin, Shiqiao, *Controllable Epitaxial Growth of MoSe<sub>2</sub> Bilayers with Different Stacking Orders by Reverse-Flow Chemical Vapor Deposition*. ACS Applied Materials and Interfaces, 12(20):23347–23355, 2020.
- [63] Zhang, Zhengwei, Chen, Peng, Yang, Xiangdong, Liu, Yuan, Ma, Huifang, Li, Jia, Zhao, Bei, Luo, Jun, Duan, Xidong e Duan, Xiangfeng, *Ultrafast growth of large single crystals of monolayer WS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>*. National Science Review, 7(4):737–744, 2020.
- [64] Li, Juncheng, Yan, Wenjie, Lv, Yanhui, Leng, Jian, Zhang, Duan, Coileáin, Cormac, Cullen, Connor, Stimpel-Lindner, Tanja, Duesberg, Georg, Cho, Jiung, Choi, Miri, Chun, Byong, Zhao, Yanfeng, Lv, Chengzhai, Arora, Sunil e Wu, Han Chun, *Sub-millimeter size high mobility single crystal MoSe<sub>2</sub> monolayers synthesized by NaCl-assisted chemical vapor deposition*. RSC Advances, 10(3):1580–1587, 2020.

- [65] Wang, Shanshan, Rong, Youmin, Fan, Ye, Pacios, Mercè, Bhaskaran, Harish, He, Kuang e Warner, Jamie, *Shape evolution of monolayer MoS<sub>2</sub> crystals grown by chemical vapor deposition*. Chemistry of Materials, 26(22):6371–6379, 2014.
- [66] Singh, Vineeta, Late, Dattatray, Goyal, Anshu e Rath, Shyama, *Raman spectroscopic investigations of the selenization of MoO<sub>3</sub> in the chemical vapor deposition process to form two-dimensional MoSe<sub>2</sub>*. Applied Surface Science, 538, 2020.
- [67] Wu, Xin, Wang, Yu hua, Li, Pei ling e Xiong, Zu zhao, *Research status of MoSe<sub>2</sub> and its composites: A review*. Superlattices and Microstructures, 139, 2020.
- [68] Gong, Yongji, Lei, Sidong, Ye, Gonglan, Li, Bo, He, Yongmin, Keyshar, Kunttal, Zhang, Xiang, Wang, Qizhong, Lou, Jun, Liu, Zheng, Vajtai, Robert, Zhou, Wu e Ajayan, Pulickel, *Two-Step Growth of Two-Dimensional WSe<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> Heterostructures*. Nano Letters, 2015.
- [69] Li, Xufan, Lin, Ming Wei, Lin, Junhao, Huang, Bing, Puzos, Alexander, Ma, Cheng, Wang, Kai, Zhou, Wu, Antelides, Sokrates, Hi, Miaofang, Kravchenko, Ivan, Fowlkes, Jason, Ouleau, Christopher, Geohegan, David e Xiao, Kai, *Two-dimensional GaSe/MoSe<sub>2</sub> misfit bilayer heterojunctions by van der Waals epitaxy*. Science Advances, 2(4), 2016.
- [70] Silva, J. P. B., Almeida Marques, C., Moreira, J. e Conde, O., *Resistive switching in MoSe<sub>2</sub>/BaTiO<sub>3</sub> hybrid structures*. Journal of Materials Chemistry C, 5(39):10353–10359, 2017.
- [71] Wang, Caiyun, Kang, Zhe, Zheng, Zhi, Zhang, Yanan, Zhang, Louwen, Su, Jun, Zhang, Zhi, Liu, Nishuang, Li, Luying e Gao, Yihua, *Monolayer MoSe<sub>2</sub>/NiO van der Waals heterostructures for infrared light-emitting diodes*. Journal of Materials Chemistry C, 7(43):13613–13621, 2019.
- [72] Jia, Shuai, Jin, Zehua, Zhang, Jing, Yuan, Jiangtan, Chen, Weibing, Feng, Wei, Hu, Pingan, Ajayan, Pulickel M. e Lou, Jun, *Lateral Monolayer MoSe<sub>2</sub>-WSe<sub>2</sub> p-n Heterojunctions with Giant Built-In Potentials*. Small, 16(34), 2020.
- [73] Benameur, M., Radisavljevic, B., Héron, J., Sahoo, S., Berger, H. e Kis, A., *Visibility of dichalcogenide nanolayers*. Nanotechnology, 22(12):1–5, 2011.
- [74] García, Rafael, *Desarrollo de un procedimiento para la observación y caracterización mecánica de células sobre sustratos opacos mediante microscopía de fuerzas atómicas: aplicación al estudio de linfocitos*. Tese de Doutorado, 2014.
- [75] Coffey, Tonya, *Atomic Force Microscopy Basics*, 2017. <https://www.youtube.com/watch?v=YvrOURej4S8>, acessado em 18-11-2020.
- [76] *Optical constants of SiO<sub>2</sub> (Silicon dioxide, Silica, Quartz)*. <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=SiO2&page=Malitson>, acessado em 14-02-2021.
- [77] *Optical constants of MoSe<sub>2</sub> (Molybdenum diselenide)*. <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=MoSe2&page=Beal>, acessado em 14-02-2021.
- [78] Freeman, Krista, Orseno, Max e Nicoletti, Achille, *Thickness of a Thin Film*. 2010. <https://sciences.csuohio.edu/sites/csuohio.edu.sciences/files/media/physics/documents/ThicknessofThinFilm.pdf>.



- [79] Fields, Douglas, *Lecture 21 (Interference III Thin Film Interference and the Michelson Interferometer)*. 2020. <http://physics.unm.edu/Courses/Fields/Phys2310/Lectures/lecture21.pdf>.
- [80] Durairaj, Santhosh, Krishnamoorthy, P., Raveendran, Navanya, Ryu, Beo, Hong, Chang Hee, Seo, Tae e Chandramohan, S., *Barrier-assisted vapor phase CVD of large-area MoS<sub>2</sub> monolayers with high spatial homogeneity*. *Nanoscale Advances*, 2(9):4106–4116, 2020.
- [81] *Hertz–Knudsen equation*. [https://en.wikipedia.org/wiki/Hertz-Knudsen\\_equation](https://en.wikipedia.org/wiki/Hertz-Knudsen_equation), acessado em 17-06-2021.
- [82] Budapesti Muszaki És Gazdasá Gtudományi Egyetem Matematika Intézet, 13. *The Lognormal Distribution*. [http://math.bme.hu/~nandori/Virtual\\_lab/stat/special/LogNormal.pdf](http://math.bme.hu/~nandori/Virtual_lab/stat/special/LogNormal.pdf), acessado em 17-06-2021.
- [83] Santos, Jorge, *A distribuição lognormal: sua aplicação a dados portugueses de distribuição do rendimento*. páginas 201–218, 1983. <https://www.repository.utl.pt/bitstream/10400.5/9770/1/ee-js-1983.pdf>.
- [84] Shen, Pin Chun, *Large-area CVD Growth of Two-dimensional Transition Metal Dichalcogenides and Monolayer MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> Metal–oxide–semiconductor Field-effect Transistors*. Tese de Mestrado, 2017.
- [85] Yang, Sang Yoon, Shim, Gi, Seo, Seung Bum e Choi, Sung Yool, *Effective shape-controlled growth of monolayer MoS<sub>2</sub> flakes by powder-based chemical vapor deposition*. *Nano Research*, 10(1):255–262, 2016.
- [86] Nam, Dahyun, Lee, Jae Ung e Cheong, Hyeonsik, *Excitation energy dependent Raman spectrum of MoSe<sub>2</sub>*. *Scientific Reports*, 5:1–6, 2015.
- [87] Dieterle, M. e Mestl, G., *Raman spectroscopy of molybdenum oxides: Part II. Resonance Raman spectroscopic characterization of the molybdenum oxides Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> and MoO<sub>2</sub>*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4:822–826, 2002.
- [88] Falconer, Kenneth, *Fractal Geometry: Mathematical Foundations and Applications*. Wiley, 2003.
- [89] Mandelbrot, Benoit, *The Fractal Geometry of Nature*. W. H. Freeman and Company, 1982.
- [90] Silva, César, *Construções Geométricas e Teoria de Dimensão*. páginas 1–2, 2002.
- [91] Universidad Complutense de Madrid, *Caos y Geometría Fractal*. <https://www.ucm.es/data/cont/docs/1461-2018-10-08-CaosyGeometríaFractal.pdf>.
- [92] PINTO, Sílvia, *Estimação da Dimensão Fractal de Imagens de SPM*. Tese de Mestrado, 2001.
- [93] Witten, T. A. e Sander, L. M., *Diffusion-limited aggregation, a kinetic critical phenomenon*. *Physical Review Letters*, 47(19):1400–1403, 1981.
- [94] Wang, Peijian, Luo, Siyuan, Boyle, Lincoln, Zeng, Hao e Huang, Shaoming, *Controlled fractal growth of transition metal dichalcogenides*. *Nanoscale*, 11(36):17065–17072, 2019.

- [95] Chowdhury, Sayema, Roy, Anupam, Bodemann, Isaac e Banerjee, Sanjay, *Two-Dimensional to Three-Dimensional Growth of Transition Metal Diselenides by Chemical Vapor Deposition: Interplay between Fractal, Dendritic, and Compact Morphologies*. ACS Applied Materials and Interfaces, 12(13):15885–15892, 2020.
- [96] Morris, Stephen, *Box counting algorithm for estimating fractal dimension of a binarized image*, 2017. [https://www.physics.utoronto.ca/~phy326/fvf/python\\_code/box\\_count.py](https://www.physics.utoronto.ca/~phy326/fvf/python_code/box_count.py), acessado em 21-04-2021.
- [97] *1.3.6.6.9. Lognormal Distribution*. <https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/eda/section3/eda3669.htm>, acessado em 15-06-2021.
- [98] *Optical path length*. [https://en.wikipedia.org/wiki/Optical\\_path\\_length](https://en.wikipedia.org/wiki/Optical_path_length), acessado em 25-05-2021.
- [99] *Log-normal distribution*. [https://en.wikipedia.org/wiki/Log-normal\\_distribution](https://en.wikipedia.org/wiki/Log-normal_distribution), acessado em 25-05-2021.
- [100] *1.3.6.6.1. Normal Distribution*. <https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/eda/section3/eda3661.htm>, acessado em 25-05-2021.
- [101] *Log-Normal Distribution Derivation of Mean, Variance and Moments (in English)*, 2020. <https://www.youtube.com/watch?v=7DkWyfY-iK8>, acessado em 25-04-2021.
- [102] *Expectation of Log-Normal Variable*, 2015. <https://www.youtube.com/watch?v=rQYcZZ8a64I>, acessado em 25-05-2021.
- [103] *Log-Normal Distribution: Mean and Variance*, 2018. <https://www.youtube.com/watch?v=w7ehOETF1k4>, acessado em 25-05-2021.
- [104] Khain, Tali, *Fractals and dimension*. páginas 1–10. <http://math.uchicago.edu/~may/REU2016/REUPapers/Khain.pdf>.
- [105] *Fractal Dimensions in Nature and Mathematics*, 2019. <https://www.youtube.com/watch?v=HPvexX3ZCJw>, acessado em 17-04-2021.
- [106] Kohavi, Yuval e Davdovich, Hadar, *Topological dimensions, Hausdorff dimensions and fractals*. páginas 1–16, 2006. [https://u.math.biu.ac.il/~megereli/final\\_topology.pdf](https://u.math.biu.ac.il/~megereli/final_topology.pdf).
- [107] *What is a Homeomorphism*, 2020. <https://www.youtube.com/watch?v=40S3yeDwwYc>, acessado em 10-03-2021.
- [108] *R is connected*, 2021. <https://www.youtube.com/watch?v=bvIuMa6WTs4>, acessado em 11-03-2021.
- [109] Plamenevskaya, Olga, *Connected spaces and how to use them*. página 1. <https://www.math.stonybrook.edu/~olga/mat364-fall14/connected.pdf>.

# Anexo A

## A.1 Diferença de caminho óptico

A diferença de percurso óptico (DPO) corresponde à diferença de fase da luz emitida por duas fontes coerentes ao passar por meios com diferentes índices de refração ( $n_0$  e  $n_1$ ). O comprimento de percurso óptico (CPO) num meio com índice de refração  $n$  é dado por [98]:

$$\text{CPO} = ns \quad (\text{A.1})$$

onde  $s$  é o comprimento percorrido. Para o exemplo da figura 4.1 a), a DPO é dada pela diferença entre o produto do índice de refração do meio 1 pelo comprimento percorrido que é igual a  $\overline{AB} + \overline{BC}$  e o produto do índice de refração do meio 0 pelo comprimento percorrido que é igual a  $\overline{AD}$  [79]:

$$\text{DPO} = n_1(\overline{AB} + \overline{BC}) - n_0(\overline{AD}) \quad (\text{A.2})$$

Através de relações trigonométricas e da Lei de Snell-Descartes obtêm-se os seguintes resultados [79]:

$$\overline{AB} = \overline{BC} = \frac{d}{\cos(\theta_2)} \quad (\text{A.3})$$

$$\sin(\theta_2) = \frac{\frac{1}{2}\overline{AC}}{\overline{AB}} \Leftrightarrow \frac{1}{2}\overline{AC} = \frac{d}{\cos(\theta_2)} \sin(\theta_2) \Leftrightarrow \overline{AC} = 2d \tan(\theta_2) \quad (\text{A.4})$$

$$\sin(\theta_1) = \frac{\overline{AD}}{\overline{AC}} \Leftrightarrow \overline{AD} = \overline{AC} \sin(\theta_1) = 2d \tan(\theta_2) \sin(\theta_1) \quad (\text{A.5})$$

sendo  $\theta_1$  o ângulo formado pelo raio incidente e a normal à superfície no ponto A,  $\theta_2$  o ângulo formado entre o raio refratado que atinge o ponto B e a normal à superfície e  $d$  a espessura do filme.

Substituindo as equações A.3 e A.5 na equação A.2 obtêm-se [78, 79]:

$$\text{DPO} = n_1 \left( \frac{2d}{\cos(\theta_2)} \right) - n_0 2d \tan(\theta_2) \sin(\theta_1) \quad (\text{A.6})$$

$$= n_1 \left( \frac{2d}{\cos(\theta_2)} \right) - 2d \tan(\theta_2) n_1 \sin(\theta_2) \quad (\text{A.7})$$

$$= n_1 \left( \frac{2d}{\cos(\theta_2)} \right) - 2d n_1 \frac{\sin^2(\theta_2)}{\cos(\theta_2)} \quad (\text{A.8})$$

$$= 2n_1 d \left( \frac{1 - \sin^2(\theta_2)}{\cos(\theta_2)} \right) \quad (\text{A.9})$$

$$= 2n_1 d \cos(\theta_2) \quad (\text{A.10})$$



# Anexo B

## B.1 Distribuição log-normal

A distribuição log-normal consiste num modelo estatístico de ajuste aplicável aos dados recolhidos. O objetivo das distribuições estatísticas resume-se à validação de um modelo associado a um conjunto de dados, que poderá ser usado em amostras futuras com as mesmas condições, neste caso, experimentais.

### Definição B.1.1: Distribuição log-normal

Se  $\log(X)$  possui uma distribuição normal com média  $\mu$  e variância  $\sigma^2$ , então  $X$  tem uma distribuição log-normal com parâmetros  $\mu$  e  $\sigma^2$ . A função de densidade de probabilidade é dada por [82]:

$$f_X(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln(x) - \mu)^2}{2\sigma^2}\right)$$

*Demonstração.* Sejam  $\Phi$  e  $\varphi$  a distribuição de probabilidade acumulada e a função de densidade de probabilidade, respetivamente da distribuição  $\mathcal{N}(0,1)$ , então a função de densidade de probabilidade da distribuição log-normal pode ser demonstrada da seguinte forma [99]:

$$f_X(x) = \frac{d}{dx} \Pr(X \leq x) = \frac{d}{dx} \Pr(\ln X \leq \ln x) = \frac{d}{dx} \Phi\left(\frac{\ln x - \mu}{\sigma}\right) \quad (\text{B.1})$$

$$= \varphi\left(\frac{\ln x - \mu}{\sigma}\right) \frac{d}{dx} \left(\frac{\ln x - \mu}{\sigma}\right) = \varphi\left(\frac{\ln x - \mu}{\sigma}\right) \frac{1}{\sigma x} \quad (\text{B.2})$$

$$= \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{B.3})$$

Todo o raciocínio da demonstração baseia-se em que a função de densidade de probabilidade é a derivada da função de densidade acumulada. A passagem da equação B.2 para a B.3 deve-se à definição da função de densidade de probabilidade da distribuição normal [100]:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} \quad (\text{B.4})$$

**Definição B.1.2: Média aritmética e desvio padrão da distribuição log-normal**

Se  $X$  é uma variável aleatória com distribuição log-normal, então a média aritmética e o desvio padrão, são, respetivamente [83]:

$$E[X] = e^{\mu + \frac{1}{2}\sigma^2}$$

$$SD[X] = e^{\mu + \frac{1}{2}\sigma^2} \sqrt{e^{\sigma^2} - 1}$$

*Demonstração.* A média aritmética é dada pelo integral do produto de  $x$  pela função de densidade de probabilidade demonstrada anteriormente, a partir da equação B.2 [101, 102]:

$$E[X] = \int_0^{\infty} x \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln(x)-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(y-\mu)^2}{2\sigma^2}} e^y dy \quad (\text{B.5})$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} e^{z+\mu} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{z^2}{2\sigma^2}} dz = e^{\mu} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{z^2+2\sigma^2z}{2\sigma^2}} dz \quad (\text{B.6})$$

$$= e^{\mu} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{z^2+2\sigma^2z+\sigma^4-\sigma^4}{2\sigma^2}} dz = e^{\mu} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(z-\sigma^2)^2}{2\sigma^2}} e^{\frac{\sigma^4}{2\sigma^2}} dz \quad (\text{B.7})$$

$$= e^{\mu + \frac{\sigma^2}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(z-\sigma^2)^2}{2\sigma^2}} dz = e^{\mu + \frac{\sigma^2}{2}} \quad (\text{B.8})$$

Nas equações B.5 e B.6 foram aplicadas as mudanças de variável  $y = \ln(x)$  e  $z = y - \mu$ , respetivamente. Na equação B.8, o integral é equivalente à unidade, uma vez que  $Z \sim \mathcal{N}(\sigma^2, \sigma^2)$ , ou seja,  $\mu = \sigma^2$ .

Para calcular o desvio padrão, é necessário primeiro calcular a variância amostral. A variância está relacionada com o resultado final obtido na equação B.8 [103]:

$$\text{Var}(X) = E(X^2) - [E(X)]^2 = E(X^2) - e^{2\mu + \sigma^2} \quad (\text{B.9})$$

Pela equação B.9, falta calcular  $E(X^2)$  [103]:

$$E(X^2) = \int_0^{+\infty} x^2 f_x(x) dx = \int_0^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma x} x^2 e^{-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}} dx \quad (\text{B.10})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{y+\mu} e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}} e^{y+\mu} dy = \frac{e^{2\mu}}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2} + 2y} dy \quad (\text{B.11})$$

$$= \frac{e^{2\mu}}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(y^2-4\sigma^2y)}{2\sigma^2}} dy = \frac{e^{2\mu}}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(y^2-4\sigma^2y+4\sigma^4)+4\sigma^4}{2\sigma^2}} dy \quad (\text{B.12})$$

$$= \frac{e^{2\mu}}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(y-2\sigma^2)^2}{2\sigma^2}} e^{\frac{4\sigma^4}{2\sigma^2}} dy = \frac{e^{2\mu+2\sigma^2}}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(y-2\sigma^2)^2}{2\sigma^2}} dy \quad (\text{B.13})$$

$$= e^{2\mu+2\sigma^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(y-2\sigma^2)^2}{2\sigma^2}} dy = e^{2\mu+2\sigma^2} \quad (\text{B.14})$$

Da equação B.10 para a equação B.11 aplicou-se a mudança de variável:  $y = \ln x - \mu$ . Substituindo a equação B.14 na equação B.9, obtém-se:

$$\text{Var}(X) = e^{2\mu+2\sigma^2} - e^{2\mu+\sigma^2} = e^{2\mu+\sigma^2}(e^{\sigma^2} - 1) \quad (\text{B.15})$$

Como o desvio padrão é a raiz quadrada da variância, vem dado pela seguinte expressão:

$$\text{SD}(X) = \sqrt{\text{Var}(X)} = e^{\mu+\frac{1}{2}\sigma^2} \sqrt{e^{\sigma^2} - 1} \quad (\text{B.16})$$





# Anexo C

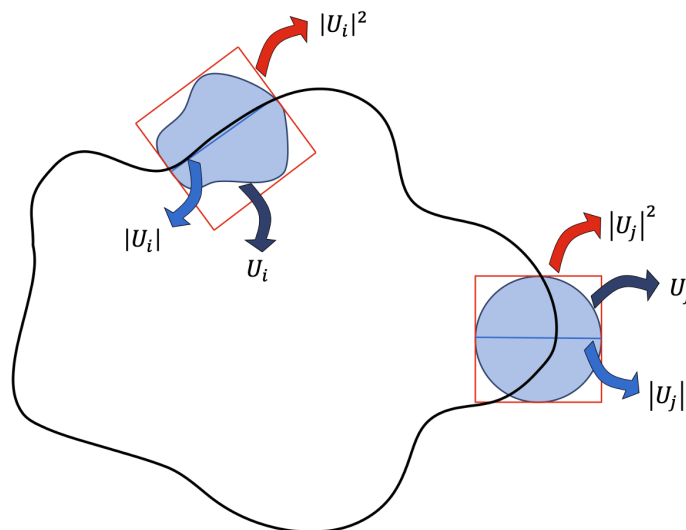
## C.1 Noções topológicas relacionadas com Hausdorff e a geometria fractal

Os fractais são objetos difíceis de definir segundo a geometria euclidiana, pelo que o cálculo da sua dimensão não é trivial e é determinado por algumas noções topológicas que regem todo o universo fractal. A primeira noção topológica indispensável para posteriormente se definir a dimensão de Hausdorff é o conceito de cobertura- $\delta$  (definição C.1.1).

### Definição C.1.1: Cobertura- $\delta$

Uma cobertura- $\delta$  de um conjunto  $X \subset \mathbb{R}^n$  é uma coleção contável (finita ou numerável) de subconjuntos  $\{U_i\}$ , de  $\mathbb{R}^n$ , com diâmetro máximo  $\delta$ , que cobrem  $X$ , i.e.  $X \subset \bigcup_{i=1}^{\infty} U_i$ , com  $0 < U_i \leq \delta$  para cada  $i$  [104].

Uma vez definida a noção de cobertura- $\delta$ , é possível explicar a definição da medida de Hausdorff de forma simples. Para simplificar considera-se um subconjunto  $X$  que pertence ao espaço bidimensional, ou seja,  $s = 2$ , representado pela curva preta. Dentro dessa curva definem-se subconjuntos  $U_i$ , onde o índice  $i$  é variável, cujo diâmetros são os módulos de  $U_i$ ,  $|U_i|$ . Cada subconjunto compõe uma cobertura- $\delta$  de  $X$ . O  $i$  varia porque os diâmetros dos subconjuntos não têm porque ter a mesma dimensão. O ínfimo da soma de todos os  $|U_i|^2$  origina a medida de Hausdorff bidimensional com aproximação a  $\delta$ ,  $\mathcal{H}_\delta^2$  [104]. De forma genérica, a medida de Hausdorff  $s$ -dimensional encontra-se explicada com rigor matemático na definição C.1.2.



**Figura C.1:** Esquema relativo à medida de Hausdorff para  $X \subset \mathbb{R}^2$  com aproximação a  $\delta$ . A medida de Hausdorff com aproximação a  $\delta$  permite obter a medida de Hausdorff para duas dimensões.

**Definição C.1.2: Medida de Hausdorff  $s$ -dimensional com aproximação a  $\delta$** 

Seja  $X$  um subconjunto de  $\mathbb{R}^n$  e  $s \geq 0$ . Para qualquer  $\delta > 0$ , define-se [104, 105]:

$$\mathcal{H}_\delta^s(X) = \inf \left\{ \sum_{i=1}^{\infty} |U_i|^s : \{U_i\} \text{ é uma cobertura-}\delta \text{ de } X \right\}$$

Quando a dimensão dos subconjuntos  $U_i$  decresce, ou seja, quando  $\delta$  tende para zero, há cada vez menos coberturas- $\delta$  de  $X$ . Consequentemente, o ínfimo aumenta e aproxima-se de um limite quando  $\delta \rightarrow 0$ . Esse limite é denominado medida de Hausdorff (definição C.1.3).

**Definição C.1.3: Medida de Hausdorff  $s$ -dimensional**

Seja  $X$  um subconjunto de  $\mathbb{R}^n$ ,  $s \geq 0$  e  $\delta > 0$ , a medida de Hausdorff  $s$ -dimensional é definida do seguinte modo [105]:

$$\mathcal{H}^s(X) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \mathcal{H}_\delta^s(X)$$

A dimensão de Hausdorff está intrinsecamente ligada à medida de Hausdorff e intuitivamente é simples de compreender considerando objetos euclidianos. Por exemplo, se um indivíduo desejar medir um quadrado ou um cubo com linhas, necessitará uma linha com um comprimento infinito para preencher esses objetos geométricos. No entanto, medir uma linha com outra linha é possível e resulta num número entre 0 e  $\infty$ . Do mesmo modo, ao tentar-se medir o volume de uma linha, obtém-se zero. Esta noção instintiva é o alicerce da formulação da dimensão de Hausdorff (definição C.1.4).

**Definição C.1.4: Dimensão de Hausdorff**

Seja  $X \subset \mathbb{R}^n$  e  $0 \leq s < \infty$ , então [90]:

$$\dim_H(X) := \sup\{s : \mathcal{H}^s(X) = \infty\} := \inf\{s : \mathcal{H}^s(X) = 0\}$$

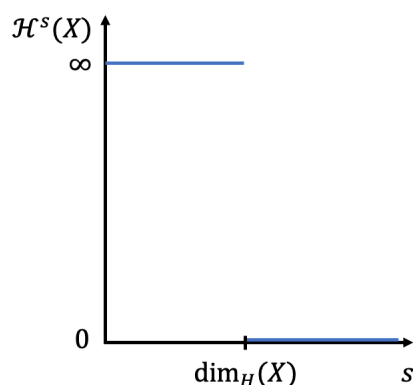
é a dimensão de Hausdorff de  $X$ .

*Demonstração.* Pela definição C.1.1, para  $X \subset \mathbb{R}^n$  e  $\delta < 1$ , os subconjuntos  $\{U_i\}$  vão ter uma dimensão pequena, porque dependem de  $\delta$ . Pelas definições C.1.2 e C.1.3, como os subconjuntos têm módulo inferior a 1, a série não irá ser crescente, com  $s$  e, consequentemente,  $\mathcal{H}^s(X)$  também não irá ser crescente. Considera-se  $t > s$  e  $\{U_i\}$  como sendo uma cobertura- $\delta$  de  $X$ . Então [104]:

$$\sum_i |U_i|^t \leq \sum_i |U_i|^{t-s} |U_i|^s \leq \delta^{t-s} \sum_i |U_i|^s \quad (\text{C.1})$$

Fazendo o ínfimo,  $\mathcal{H}_\delta^t(X) \leq \delta^{t-s} \mathcal{H}_\delta^s(X)$ . Se  $\delta \rightarrow 0$  e  $\mathcal{H}^s(X) < \infty$  então  $\mathcal{H}^t(X) = 0$ , para  $t > s$ . Da mesma maneira, se  $\delta \rightarrow 0$  e  $0 \leq t < s$ , então o expoente de  $\delta$  é negativo, o que dá  $\infty$ . Para  $\mathcal{H}^s(X) > 0$  e  $0 \leq t < s$ , obtém-se  $\mathcal{H}^t(X) = \infty$ , porque o produto de um número maior que zero por infinito resulta em infinito [104].

Como se pode observar na definição C.1.4 e na demonstração matemática, existe um salto de  $\infty$  para 0 e a dimensão de Hausdorff para  $X$  é o valor de  $s$  para o qual este salto ocorre. Graficamente, a definição da dimensão de Hausdorff encontra-se representada na figura C.2.



**Figura C.2: Definição gráfica da dimensão de Hausdorff.** A dimensão de Hausdorff para  $X$  é o valor de  $s$  para o qual ocorre o salto de  $\infty$  para  $0$ .

## C.2 Dimensão topológica

A dimensão topológica pode assumir os valores,  $-1, 0, 1, 2, 3, \dots$ , e está inerentemente vinculada ao conceito de homeomorfismo (definição C.2.1), ou seja, se  $M$  e  $N$  são homeomorfos então necessariamente têm a mesma dimensão topológica [106].

### Definição C.2.1: Homeomorfismo

Dois espaços topológicos (por exemplo,  $M$  e  $N$ ) dizem-se homeomorfos se existir uma função  $(f : M \rightarrow N)$  entre esses espaços que seja contínua e invertível e a sua inversa  $(f^{-1} : N \rightarrow M)$  seja contínua [107].

Um exemplo muito simples de homeomorfismo, são os intervalos  $[0, 1]$  e  $[0, 3]$ . Através da função  $f(x) = 3x$ , que é contínua, consegue-se obter o intervalo  $[0, 3]$  através do intervalo  $[0, 1]$  e vice-versa, dado que a função é invertível. Em suma, quando se aplica essa função e a sua inversa para obter cada um dos intervalos, na realidade estão a submeter-se os objetos a distensões e compressões. No entanto, o homeomorfismo pode abranger casos mais complexos. Por exemplo, uma caneca e um donut constituem um exemplo clássico de homeomorfismo. Através de distensões e compressões, é possível tornar a caneca num donut, logo desde uma perspetiva topológica, ambos os objetos são homeomorfos [107].

Existem três noções topológicas de dimensão: a pequena dimensão indutiva, a grande dimensão indutiva e a dimensão da cobertura de Lebesgue. As duas primeiras dimensões são formuladas tendo como base a dimensão da fronteira, isto é, pode-se entender a dimensão de um conjunto observando as fronteiras dos subconjuntos; a dimensão de um espaço deve ser maior do que a dimensão da fronteira de um subconjunto aberto do espaço. Por exemplo, um quadrado tem dimensão geométrica 2, mas a sua fronteira tem dimensão geométrica 1. Num cubo (com dimensão geométrica 3), como a fronteira é um quadrado, a dimensão geométrica é 2. Verifica-se um padrão em que a dimensão da fronteira é uma unidade menor que a dimensão do conjunto.

A definição C.2.2 indica as propriedades da pequena dimensão indutiva. Um exemplo que decorre da definição C.2.2 é a prova que a pequena dimensão indutiva de  $\mathbb{R}$  é 1. Para demonstrar que  $\mathbb{R}$  tem dimensão 1, é necessário provar que não tem dimensão  $-1$  e  $0$ . Como o conjunto é não vazio, pela propriedade (1) da definição C.2.2, a pequena dimensão indutiva não pode ser  $-1$ . Se  $\text{ind}(\mathbb{R})$  fosse zero, então  $\partial U = \emptyset$ , logo  $U$  seria um conjunto *clopen* (simultaneamente aberto e fechado) e deste modo,  $\mathbb{R}$  seria desconexo.

Pelo princípio da não-contradição, como  $\mathbb{R}$  é conexo (definição C.2.3), necessariamente  $\text{ind}(\mathbb{R}) > 0$ . Conclui-se que  $\text{ind}(\mathbb{R}) = 1$  [106]. A prova de que  $\mathbb{R}$  é conexo, é complexa e desafiante, mas bastante interessante desde um ponto de vista topológico sendo realizada abaixo.

*Demonstração.* A demonstração de que  $\mathbb{R}$  é conexo fundamenta-se em negar o que se pretende provar, chegando à conclusão que é inviável assumir certas premissas e que necessariamente  $\mathbb{R}$  tem de ser conexo [108]. Assumindo que  $\mathbb{R}$  não é conexo (para provar assim o contrário), supõe-se que  $A, B \neq \emptyset$  são subconjuntos abertos, em que  $A \cap B = \emptyset$  e  $A \cup B = \mathbb{R}$ .

*Primeira etapa da demonstração.* Considera-se que existem dois pontos  $a$  e  $b$ , que pertencem aos subconjuntos  $A$  e  $B$ , respetivamente ( $a \in A$  e  $b \in B$ ), onde  $a < b$ . Define-se um subconjunto  $S$  como  $S = \{x \in [a, b] \mid [a, x] \subseteq A\}$ . Este subconjunto tem obviamente um supremo simbolizado por  $M$ . A ideia é tentar provar que  $M$  não pertence aos subconjuntos  $A$  e  $B$ , o que é uma contradição, porque a união desses dois subconjuntos origina  $\mathbb{R}$  e assim fica demonstrado que  $\mathbb{R}$  é conexo.

*Segunda etapa da demonstração.* Primeiro prova-se que  $M \notin B$  assumindo que  $M \in B$  e verificando que se trata de uma contradição. Como  $B$  é um subconjunto aberto, pode-se estipular um pequeno intervalo que inclua  $M$  e esteja no subconjunto  $B$ :  $r > 0$ ,  $(M - r, M + r) \subseteq B$ . Como  $M - r < M$ , pode-se definir  $x \in S$ ,  $M - r < x \leq M$ . Por outro lado,  $x \in [a, x] \subseteq A \Rightarrow x \in A$ . Também se sabe que  $x \in (M - r, M] \subseteq (M - r, M + r) \subseteq B \Rightarrow x \in B$ . Por este raciocínio,  $x \in A \cap B$ , o que é contraditório, porque  $A \cap B = \emptyset$ . Conclui-se que  $M \notin B$ . Se  $M$  não está no subconjunto  $B$ , então deveria estar no subconjunto  $A$ . Nas próximas etapas, no entanto, vai provar-se que na realidade  $M$  também não está em  $A$ . Para tal, é necessário realizar previamente alguns cálculos intermédios como as demonstrações de que  $M \in S$  e de que  $M < b$ , realizadas na terceira e quarta etapa da demonstração, respetivamente.

*Terceira etapa da demonstração.* Recorrendo ao mesmo argumento, suponha-se que  $M \notin S$ , o que implica na prática, utilizando a definição do subconjunto  $S$  da primeira etapa da demonstração, que  $[a, M] \not\subseteq A$ . Então, pode-se definir  $x$  entre esses valores:  $x \in [a, M] \not\subseteq A$ . Como  $M \in A$  e  $x \notin A$ , então  $x \neq M$ . Logo,  $x < M$  e é definido um ponto intermédio  $y \in S$ , com  $y > x$ . Mas,  $x \in [a, x] \subseteq [a, y] \subseteq A \Rightarrow x \in A$ , o que é contraditório, logo  $M$  tem necessariamente de pertencer a  $S$  e em vez de ser um supremo, é um máximo.

*Quarta etapa da demonstração.* É necessário demonstrar que  $M < b$ . Com essa finalidade, como é recorrente, assume-se o contrário, ou seja, que  $M \geq b$ , em que  $b \in [a, M] \subseteq A$ , porque  $M \in S$ . Isto implica que  $b \in A$ , o que é uma contradição, logo  $M < b$ .

*Quinta etapa da demonstração.* Nesta última etapa vai demonstrar-se, finalmente, que  $M \notin A$ . Suponha-se, por contradição, que  $M \in A$ . Como  $A$  é um subconjunto aberto, existe um raio  $r > 0$ , em que  $(M - r, M + r) \subseteq A$ . Há dois pressupostos necessários para esta etapa:

- (1) Com a escolha de um  $r$  muito pequeno, o intervalo aberto pode transformar-se num intervalo fechado  $\Rightarrow [M - r, M + r] \subseteq A$ ;
- (2) Como  $M < b$  e  $r$  tem de ser escolhido de tal forma que se verifique  $M + r < b$ , ou seja,  $r$  tem de ser muito pequeno.

Como  $M + r < b$ , então  $[a, M + r] \subseteq [a, b]$ , ou seja,  $M + r \in [a, b]$ . O intervalo também pode ser escrito da seguinte forma:  $[a, M + r] = [a, M] \cup [M - r, M + r]$ . Como  $M \in S$ , então  $[a, M] \subseteq A$ . Também pela hipótese inicial sabe-se que  $[M - r, M + r] \subseteq A$ , logo,  $[a, M + r] \subseteq A$ . Pela definição,  $M + r \in S$ , mas isto contradiz o facto de  $M$  ser um supremo de  $S$ . Logo,  $M \notin A$  e  $M \notin B$ , então conclui-se que  $\mathbb{R}$  é conexo.

### Definição C.2.2: Pequena dimensão indutiva

A pequena dimensão indutiva,  $\text{ind}(\cdot)$ , respeita as seguintes propriedades [106]:

- (1)  $\text{ind}(\emptyset) = -1$
- (2)  $\text{ind}(X) \leq n$ , se para cada ponto  $x \in X$  e para cada conjunto aberto  $U$  existe um conjunto aberto  $V$ ,  $x \in V$  de tal forma que para  $\bar{V} \subseteq U$  e  $\text{ind}(\partial V) \leq n - 1$ , onde  $\partial V$  simboliza a fronteira de  $V$ .
- (3) Se  $\text{ind}(X) \leq n$ , mas se  $\text{ind}(X) \not\leq n - 1$ , então  $\text{ind}(X) = n$ .
- (4)  $\text{ind}(X) = \infty$  se para cada  $n$ ,  $\text{ind}(X) \not\leq n$ .

### Definição C.2.3: Conjunto conexo

Um conjunto conexo é um espaço topológico que não pode ser definido como a união de vários subconjuntos abertos, não vazios, ou seja, se  $A$  ( $A \subseteq X$ ) for um conjunto conexo e  $U$  e  $V$  forem dois subconjuntos abertos, não vazios em  $X$ , em que  $U \cap V = \emptyset$ , então  $U \cup V \neq A$  [109].

Tal como a pequena dimensão indutiva, a grande dimensão indutiva também é estabelecida de forma recursiva. A diferença entre a pequena dimensão indutiva e a grande dimensão indutiva (definição C.2.4) reside na segunda propriedade. Na grande dimensão indutiva, o ponto  $x$  da pequena dimensão indutiva é substituído por um conjunto fechado.

### Definição C.2.4: Grande dimensão indutiva

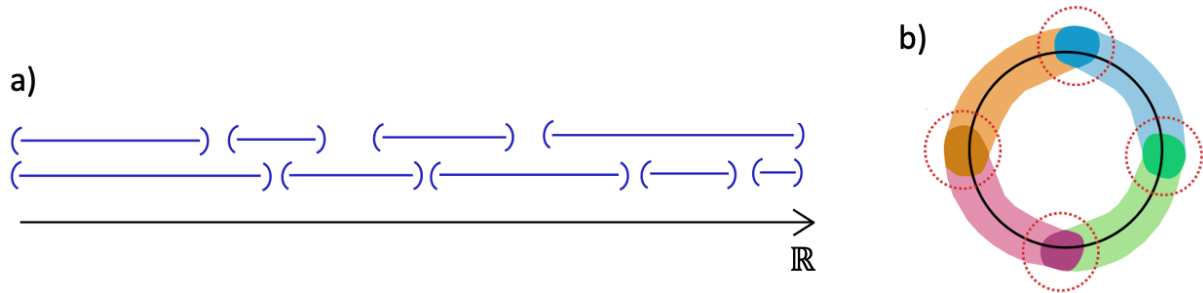
A grande dimensão indutiva,  $\text{Ind}(\cdot)$ , respeita as seguintes propriedades [106]:

- (1)  $\text{Ind}(\emptyset) = -1$
- (2)  $\text{Ind}(X) \leq n$ , se para qualquer conjunto fechado  $A \subseteq X$  e cada conjunto aberto  $U \subseteq X$ , que contém  $A$  existe um conjunto aberto  $V \subseteq X$ , tal que  $A \subseteq \bar{V} \subseteq U$  e  $\text{Ind}(\partial V) \leq n - 1$ , onde  $\partial V$  simboliza a fronteira de  $V$ .
- (3) Se  $\text{Ind}(X) \leq n$ , mas se  $\text{Ind}(X) \not\leq n - 1$ , então  $\text{Ind}(X) = n$ .
- (4)  $\text{Ind}(X) = \infty$  se para cada  $n$ ,  $\text{Ind}(X) \not\leq n$ .

A dimensão da cobertura de Lebesgue (definição C.2.5) é estipulada de forma diferente das duas dimensões anteriores. Um exemplo intuitivo consiste em determinar a dimensão de  $\mathbb{R}$  cobrindo com intervalos abertos (figura C.3 a)). No início muitos intervalos, representados a azul, estarão sobrepostos, mas sempre será possível retirar alguns desses intervalos de forma a que nenhum ponto da linha real esteja contido em mais de dois intervalos de cobertura como se observa na figura C.3 a). Na figura C.3 b), o raciocínio é equivalente. Uma circunferência é coberta por conjuntos abertos de arcos. Através do refinamento, no máximo, cada ponto da circunferência é sobreposto por dois arcos. Por exemplo, ocorre sobreposição de dois arcos nas regiões representadas por circunferências vermelhas pontilhadas na figura. Logo, a dimensão da circunferência é 1 [11].

### Definição C.2.5: Dimensão da cobertura de Lebesgue

A dimensão da cobertura de Lebesgue de um espaço topológico  $X$  corresponde ao menor número de  $n$  para o qual cada cobertura aberta de  $X$  tem um refinamento no qual nenhum ponto de  $X$  está incluído em mais de  $n + 1$  elementos. Uma cobertura aberta  $\mathcal{V}$  é um refinamento de uma cobertura aberta  $\mathcal{U}$  se cada membro de  $\mathcal{V}$  estiver contido em algum elemento de  $\mathcal{U}$ .



**Figura C.3: Exemplos da dimensão da cobertura de Lebesgue.** a) Refinamento de  $\mathbb{R}$  através de intervalos abertos e b) Refinamento de uma circunferência onde as circunferências pontilhadas simbolizam as regiões onde existe a sobreposição, no máximo, de dois arcos. Adaptada de [11].