



Universidade Federal de Ouro Preto  
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas  
Departamento de Física



Programa de Pós-Graduação em Ciências - Física de Materiais

CONTROLE DE PROPRIEDADES ELETROMECÂNICAS DE  
DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO POR  
MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA

Dissertação de Mestrado

Maurício Vasconcelos Bessa

Ouro Preto/2019

Maurício Vasconcelos Bessa

CONTROLE DE PROPRIEDADES ELETROMECAˆNICAS DE  
DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIˆCˆO POR  
MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA

Dissertaˆo de Mestrado apresentada ao Programa de  
Pós-Graduaˆo em Ciˆncias, com Ênfase Física de  
Materiais, da Universidade Federal de Ouro Preto  
como parte dos requisitos para obtenˆo do título de  
Mestre em Ciˆncias.

Orientadora: Dr<sup>a</sup>. Ana Paula Moreira Barboza

Co-orientador: Dr Bernardo Ruegger Almeida Neves

Ouro Preto/2019

 <p><b>UFOP</b> Universidade Federal de Ouro Preto</p>	<p align="center"> <b>Ministério da Educação</b>  <b>Universidade Federal de Ouro Preto</b>  <b>Programa de Pós-graduação em Ciências - Física de Materiais</b>  <b>ICEB - Campus – Morro do Cruzeiro</b>  <b>Ouro Preto – MG – CEP 35.400-000</b>  <b>Fone: (031)3559-1669</b>  <b>E-mail: secretaria@fimat.ufop.br</b> </p>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

***“Controle das propriedades eletromecânicas de  
Dicalcogenetos de Metais de Transição por Microscopia de  
Varredura por Sonda”***

***Autor: Maurício Vasconcelos Bessa***

Dissertação defendida e aprovada, em 29 de março de 2019, pela banca examinadora constituída pelos professores:

*Ana Paula Moreira Barboza*

---

**Professora Dra. Ana Paula Moreira Barboza  
Universidade Federal de Ouro Preto**

*Thonimar Vieira de Alencar Souza*

---

**Professor Dr. Thonimar Vieira de Alencar Souza  
Universidade Federal de Ouro Preto**

*Camilla Karla Brites Queiroz Martins de Oliveira*

---

**Professora Dra. Camilla Karla Brites Queiroz Martins de Oliveira  
Universidade Federal do Paraná**

B557c

Bessa, Maurício Vasconcelos.

Controle de propriedades eletromecânicas de dicalcogenetos de metais de transição por microscopia de varredura por sonda [manuscrito] / Maurício Vasconcelos Bessa. - 2019.

55f.:

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Paula Moreira Barboza.

Coorientador: Prof. Dr. Bernardo Ruegger Almeida Neves.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Ciências.

Área de Concentração: Física de Materiais.

1. Metais de transição. 2. Nanotecnologia. I. Barboza, Ana Paula Moreira. II. Neves, Bernardo Ruegger Almeida. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU: 546.302

Catálogo: [www.sisbin.ufop.br](http://www.sisbin.ufop.br)

À Deus por ter permitido essa conquista.

À professora Ana Paula M. Barboza pela dedicação e disponibilidade de orientação, sem medir esforços, para uma ótima construção do trabalho. Ainda por confiança e paciência para me orientar.

Ao professor Bernardo R. A. Neves, pela confiança ao disponibilizar o laboratório para a pesquisa. Além do compartilhamento de conhecimento.

Aos meus pais, Rubens e Joelma, e irmão, Leonardo, por sempre estarem abertos a dialogar e incentivar.

Aos colegas do grupo “Os Mestres” pelo auxílio nos estudos e incentivo para não desistir no primeiro ano do curso.

Aos pesquisadores teóricos Prof. Matheus J. S. Matos (DEFIs/UFOP) e Prof. Mario Sergio C. Mazzoni (DF/UFMG) e os mestrandos Wellington D. Freitas e Natália P. Neme pela contribuição dos cálculos.

Aos pesquisadores Luiz Gustavo P. Martins (MIT) e Ingrid Barcelos (LNLS) pelo fornecimento de algumas amostras.

À CAPES pelo financiamento da minha bolsa de estudos.

Ao Programa FIMAT e á UFOP.

Neste trabalho serão apresentados resultados a respeito de propriedades eletromecânicas de Dicalcogenetos de Metais de Transição (TMDs - *Transition Metal Dichalcogenides*). Todas as medidas experimentais foram realizadas no Laboratório de Nanoscopia do Departamento de Física da UFMG. Cálculos por primeiros princípios previram que, a aproximação das camadas ou hidrogenação desses materiais poderia levar a diminuição do *gap* de energia dos mesmos. Utilizando técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda foi possível verificar, experimentalmente, este resultado. Analisamos os efeitos produzidos pela aplicação de força compressiva e campo elétrico, em monocamadas e poucas camadas de TMDs. Observamos que os materiais apresentaram duas transições: a primeira ocorre em forças baixas ( $F < 200$  nN), e é devida a hidrogenação da amostra. Já a segunda transição, ocorre em forças mais altas ( $F > 400$  nN) e deve-se a aproximação das camadas dos TMDs estudados. A transição do comportamento semicondutor para o comportamento metálico, induzida pelo fechamento do *gap* em TMDs, é um processo reversível, dependente da força compressiva e do ambiente em que o experimento é realizado.

This work investigates some electromechanical properties of Transition Metal Dicalcogenides (TMDs). All experimental measurements were performed at the Laboratório de Nanoscopia of the Physics Department at UFMG. First principles calculations based on the DFT formalism predict that the approximation of the layers, or hydrogenation of these materials, could lead to the reduction of their energy gap. Scanning Probe Microscopy experiments allow us to study the effects produced by the application of compressive force and electric field in monolayers and few layers of TMDs. The results show that there are two transition mechanisms: the first one occurs at low forces ( $F < 200\text{nN}$ ) and is due to the hydrogenation of the sample. The second transition occurs at higher forces ( $F > 400\text{ nN}$ ) and is produced to the approximation of TMDs layers. The deformation-induced electronic modification of TMDs layers by gap closure is a reversible process, dependent on the compressive force and the environment in which the experiment is performed.

## LISTA DE FIGURAS E QUADRO

- Figura 2.1 – Tabela periódica destacando os grupos que formam os TMDs (15)..... 15
- Figura 2.2 – (a) Representação da monocamada, (b) e (c) tridimensional de uma estrutura  $\text{MX}_2$  típica, com o átomo do calcogênio (X) em amarelo e o átomo de metal (M) em preto. *Fornecida por prof. Matheus J. de S. Matos (DEFIs/UFOP)*..... 16
- Figura 2.3 - Estrutura de bandas do  $\text{MoS}_2$ . Linha vermelha é a parte inferior da banda de condução e linha azul é parte superior da banda de valência (24). ..... 17
- Figura 2.4 - Variação do gap em função do número de camadas em diferentes TMDs. Transição indireta (marcadores triangulares) e transição direta (marcadores circulares). As linhas horizontais (tracejada ou sólida) indicam transição direta no ponto “K” e transição indireta no *bulk* do TMD (24). ..... 17
- Figura 2.5 - Estudo teórico do comportamento do *gap* de energia nos TMDs em função do *strain biaxial* na direção do plano (33)..... 19
- Figura 2.6 – Resistividade elétrica do  $\text{MoS}_2$  em função da pressão. O *inset* mostra a resistividade em função da temperatura em 28GPa e 60 GPa. Painel inferior esquerdo, fotografia da amostra na célula de diamante com as ligações elétricas (40)..... 20
- Figura 2.7 - Efeito da pressão na resistência elétrica do cristal de  $\text{MoS}_2$  (46)..... 21
- Figura 2.8 – Incorporação teórica de H (esferas verdes) no  $\text{MoS}_2$ . *Fornecida por Natália P. Neme*. ..... 22
- Figura 2.9 – Medida de MFM do  $\text{MoS}_2$  (a) puro e (b) hidrogenado em temperatura de 200 °C. Imagens de 20  $\mu\text{m}$  x 20  $\mu\text{m}$ . Medidas realizadas com *lift* = 80 nm (53). ..... 23
- Figura 3.1 - Desenho esquemático dos componentes comuns de todos os microscópicos da SPM (57). ..... 25
- Figura 3.2 – Representação esquemática do Potencial de Lennard-Jones mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra com os regimes de operação do AFM: C: Contato, onde a interação é repulsiva, NC: Não Contato, com interação atrativa e CI: Contato Intermitente, com o regime de interação ora atrativo, ora repulsivo (57,58,59). 26
- Figura 3.3 – Representação esquemática de um espectro de força (66)..... 29
- Figura 3.4 - Curva de força mostrando a interação entre a ponta e a amostra para um ciclo de oscilação: (a) em função do tempo e (b) as interações que podem ser medidas no modo PFM. Os pontos **A**, **B**, **C**, **D** e **E** já foram explicados na seção anterior (69)..... 31

Figura 3.5 – Medidas de um filme polimérico obtidas por PFM (a) altura, (b) modulo de Young, (c) deformação (d) adesão e (e) dissipação de energia (71). .....	31
Figura 3.6 – Princípio de operação da técnica de EFM (60). .....	32
Figura 3.7 - Esquema mostrando a distribuição de cargas na sonda condutora de EFM e em uma amostra (57). .....	33
Figura 3.8 - Princípio de operação da técnica de SKPM (60). .....	35
Figura 4.1 – Medida ótica do MoSe <sub>2</sub> .....	37
Figura 4.2 – Imagens de AFM (a) MoS <sub>2</sub> (b) MoSe <sub>2</sub> (c) WS <sub>2</sub> e (d) WSe <sub>2</sub> . .....	37
Figura 4.3 – Desenho esquemático de (a) injeção e (b) detecção de carga nos TMDs. ....	38
Figura 4.4 - (a) Imagem topográfica (AFM) em <i>fewlayer</i> de MoS <sub>2</sub> . (b) EFM antes da injeção de carga e (c) EFM após a injeção de carga. Umidade relativa ~ 0 %, V <sub>inj</sub> = -4 V, F = 216 nN e <i>lift</i> 50 nm. ....	39
Figura 4.5 – Transição teórica dos TMDs. <i>Fornecida por Wellington D. de Freitas</i> . ....	39
Figura 4.6 – Efeito da tensão em <i>fewlayers</i> de TMDs estudados (F ~ 200 nN, <i>lift</i> = 50 nm e Umidade relativa ~ 0 %). .....	40
Figura 4.7 – Efeito da força compressiva em grafeno (pontos pretos) e WSe <sub>2</sub> (pontos vermelhos). (V <sub>inj</sub> = -4 V, <i>lift</i> 50 nm e Umidade relativa ~ 0 %). .....	41
Figura 4.8 – Efeito da força compressiva em <i>fewlayers</i> de TMDs (V <sub>inj</sub> = -4 V, <i>lift</i> = 50 nm e Umidade relativa ~ 0 %). .....	42
Figura 4.9 – Efeito da tensão em <i>fewlayers</i> de MoSe <sub>2</sub> com F = 200 nN e 800 nN ( <i>lift</i> = 50 nm e Umidade relativa ~ 0 %). Reta vermelha mostra comportamento ôhmico esquemático. ....	42
Figura 4.10 – Estrutura de bandas do MoS <sub>2</sub> antes e depois da adsorção de hidrogênio com aplicação de pressão sob a estrutura. A linhas azul, verde e vermelha mostram a contribuição de estados do H, Mo e S respectivamente. <i>Fornecida por Wellington D. de Freitas</i> . .....	43
Figura 4.11 – Representação esquemática do procedimento de injeção de carga com aquecimento em um material 2D (11). .....	44
Figura 4.12 – Estudo do efeito de aquecimento na transição semicondutor metal de uma <i>fewlayer</i> de MoS <sub>2</sub> . (V <sub>inj</sub> = -4 V, <i>lift</i> = 50 nm e Umidade relativa ~ 0 %). ....	44
Figura 4.13 – Representação esquemática a 1 <sup>a</sup> Transição (b) e 2 <sup>a</sup> Transição (c) na estrutura do TMD. ....	45
Figura 4.14 – Efeito da força compressiva em amostras de MoSe <sub>2</sub> (V <sub>inj</sub> = -4 V, <i>lift</i> = 50 nm e Umidade relativa ~ 0 %). .....	46

Figura 4.15 – (a) Imagem topográfica (AFM) de MoS<sub>2</sub>. (b) SKPM antes. (c) SKPM após a compressão. A área comprimida está identificada pelo quadrado amarelo. Força compressiva foi de 300 nN. ....47

Figura 4.16 – (a) Imagem de topografia (AFM) de MoSe<sub>2</sub>. MFM após compressão (b) sonda magnetizada tipo “*up*” e (c) sonda magnetizada tipo “*down*”. A área comprimida está identificada pelo quadrado vermelho. Força compressiva F= 600 nN. ....48

Quadro 3.1 - Tabela comparativa dos modos de operação da AFM .....28

<b>1. Introdução e Motivação .....</b>	<b>13</b>
<b>2. Dicalcogenetos de Metais de Transição .....</b>	<b>15</b>
<b>2.1. Dicalcogenetos de Metais de Transição.....</b>	<b>15</b>
<b>2.2. Controle das propriedades elétricas dos materiais 2D .....</b>	<b>18</b>
2.2.1. Efeito da pressão nos TMDs.....	18
2.2.1. Efeito da hidrogenação em TMDs.....	21
<b>3. Técnicas e Métodos Empregados .....</b>	<b>24</b>
<b>3.1. Microscopia de Varredura por Sonda .....</b>	<b>24</b>
3.1.1. Microscopia de Força Atômica.....	26
3.1.2. Espectroscopia de Força Atômica .....	28
3.1.3. Microscopia <i>Peak Force</i> .....	30
3.1.4. Microscopia de Força Elétrica.....	31
3.1.5. Microscopia de Potencial de Superfície .....	34
3.1.6. Microscopia de Força Magnética .....	35
<b>4. Detalhes e Resultados experimentais .....</b>	<b>36</b>
<b>4.1. Detalhes experimentais .....</b>	<b>36</b>
4.1.1. Preparação das amostras .....	36
4.1.2. Procedimento de injeção da carga e compressão.....	37

<b>4.2. Resultados e Discussões .....</b>	<b>39</b>
4.2.1. Efeito da força compressiva .....	39
4.2.2. Efeito da hidrogenação .....	42
4.2.3. Efeito da força compressiva na monocamada .....	45
4.2.4. Reversibilidade da Transição .....	46
4.2.5. Transição magnética .....	47
<b>5. Conclusões .....</b>	<b>49</b>
<b>Referências .....</b>	<b>50</b>

# 1. INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO

O desenvolvimento de novos produtos utilizando materiais nanométricos é uma nova tecnologia que engloba os vários campos da ciência e engenharia. Hoje é fácil encontrar produtos úteis no cotidiano das pessoas, que têm sido aprimorados pela nanociência. Por exemplo, *Band-Aids*<sup>®</sup> e preservativos com nanopartículas de prata para evitar a disseminação de bactérias (1), protetores solares com óxido de alumínio que aderem mais a pele (2), tatuagens eletrônicas que monitoram o cérebro e coração (3), roupas com proteção UV, e sensores que monitoram velocidade/consumo de automóveis (4).

A redução da escala de tamanho leva ao surgimento de novas propriedades dos materiais. Em outras palavras, na escala nanométrica, os materiais podem apresentar propriedades físicas, químicas e biológicas que não estão disponíveis na escala macroscópica. A redução da arquitetura dos materiais não só expõe suas propriedades nanométricas, como pode proporcionar sua manipulação e controle em escala atômica.

Os trabalhos em nanoescala se transformaram na essência das pesquisas na comunidade acadêmica e empresarial (em alguns casos), levado pelo surgimento e manipulação dos materiais bidimensionais. O grafeno foi o primeiro nanomaterial bidimensional, natural, obtido a partir do grafite. Com uma camada de átomos de carbono de espessura, distribuídos em uma rede hexagonal, o grafeno ganhou destaque na última década com suas propriedades surpreendentes (5,6,7,8,9,10,11). A esfoliação mecânica do grafite abriu um leque de possibilidades para a obtenção de outros materiais bidimensionais, tais como: Nitreto de Boro hexagonal (h-BN), um material com estrutura mecânica semelhante ao grafeno, porém com propriedades elétricas distintas (12,13); os Dicalcogenetos de Metais de Transição (TMDs - *Transition Metal Dichalcogenides*) semicondutores, com fórmula genérica  $MX_2$  (M é um metal transição e X é um calcogênio). O mais conhecido é o dissulfeto de molibdênio,  $MoS_2$ , obtido a partir da molibdenita, um mineral natural assim como o grafite (14,15). A nanociência também proporcionou possibilidades para o desenvolvimento de

novos nanomateriais tais como: nanotubos de carbono, nanopartículas, filmes finos e nanocompósitos.

A promessa de encontrar uma nova e excitante física nos materiais 2D, a qual poderá levar a importantes aplicações em nanotecnologia foi, e continua sendo, o motor para a investigação neste campo em grande aceleração em nível mundial. A caracterização desses materiais é primordial para sua aplicabilidade: é extremamente importante compreender os efeitos, em escala atômica, produzidos por mecanismos externos em sua estrutura a fim de controlar suas propriedades.

A Microscopia de Varredura por Sonda (SPM – *Scanning Probe Microscopy*) é uma das principais ferramentas de caracterização de nanomateriais. Trata-se de uma técnica que permite além de análise morfológica, a manipulação e modificação das amostras. Por meio das técnicas de SPM, foi mostrado que é possível modificar materiais 2D utilizando a sonda. Novos materiais foram descobertos com propriedades bastante interessantes (11,16).

Motivados em estudar o efeito da deformação e o possível controle das propriedades físicas e químicas dos materiais 2D, a presente dissertação consiste em analisar o efeito da força compressiva em  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WSe}_2$  e  $\text{WS}_2$ . Aqui, foram utilizadas técnicas de SPM para modificar, controladamente, as propriedades elétricas de TMDs, com aplicação de uma pressão uniaxial nos mesmos. Os estudos foram realizados em colaboração com pesquisadores teóricos Prof. Matheus J. S. Matos (DEFIs/UFOP) e Prof. Mario Sergio C. Mazzoni (DF/UFMG) e os mestrandos Wellington D. Freitas (FIMAT/UFOP) e Natália P. Neme (FIMAT/UFOP), que utilizaram cálculos por primeiros princípios para explicar a fenomenologia observada nos experimentos.

No Capítulo 1 há uma revisão bibliográfica do efeito da pressão em materiais bidimensionais e breve apresentação dos materiais estudados. No Capítulo 2, será apresentado o princípio de funcionamento da Microscopia de Varredura por Sonda dando ênfase as técnicas mais empregadas neste trabalho: *Atomic Force Microscopy* (AFM), *Atomic Force Spectroscopy* (AFS), *Peak Force Microscopy* (PFM), *Electric Force Microscopy* (EFM), *Scanning Kelvin Probe Microscopy* (SKPM) e *Magnetic Force Microscopy* (MFM). No Capítulo 3 apresentaremos o estudo sobre o efeito da pressão nos TMDs estudados e suas implicações nas propriedades elétricas dos mesmos. Finalmente serão apresentadas as conclusões finais desse projeto.

## 2. DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Este capítulo trata das principais propriedades dos Dicalcogenetos de Metais de Transição. Será apresentada também uma revisão bibliográfica de trabalhos relacionados aos efeitos da aplicação de pressão e hidrogenação em TMDs.

### 2.1. DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Embora o grafeno tenha despertado muito o interesse da comunidade científica, a ausência de *gap* em sua estrutura impõe limitações sobre seu uso em nanoeletrônica. Isso gera uma busca por novos materiais que apresentem alguma semelhança com o grafeno, mas que sejam semicondutores (17).

Os chamados TMDs são uma classe de materiais bidimensionais com a fórmula genérica  $MX_2$ , onde M é um metal de transição do grupo IV (Ti, Zr, Hf), V (V, Nb, Ta) ou VI (Mo, W) e X é um calcogênio (S, Se ou Te), tal como mostrado na Figura 2.1.

A tabela periódica mostra os grupos de metais de transição e calcogênios. Os grupos de metais de transição são os grupos 4, 5 e 6, e os calcogênios são os grupos 16, 17 e 18. A tabela é colorida para destacar esses grupos.

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

Figura 2.1 – Tabela periódica destacando os grupos que formam os TMDs (15).

Estes materiais possuem uma estrutura cristalina de camadas intercaladas e, fracamente acopladas. Sua célula unitária é formada por X-M-X, com empacotamento hexagonal (14,15) conforme mostrado na parte (a) da Figura 2.2, onde um átomo da camada M fica entre duas camadas X (Figura 2.2 (b)). Na formação, cada átomo M fica equidistante de seis átomos X e cada átomo X está equidistante de três átomos M, como mostrado na

Figura 2.2 (b). Os TMDs são lamelares, com dois átomos diferentes (metal e calcogênio) por célula primitiva como pode ser visto no empilhamento teórico do MoS<sub>2</sub> da Figura 2.2 (a) (18). Os demais seguem o mesmo padrão de empilhamento, o que difere são as distâncias entre as camadas e os átomos envolvidos.

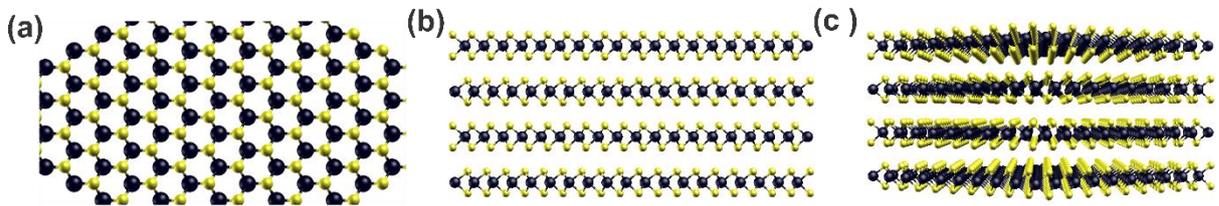


Figura 2.2 – (a) Representação da monocamada, (b) e (c) tridimensional de uma estrutura MX<sub>2</sub> típica, com o átomo do calcogênio (X) em amarelo e o átomo de metal (M) em preto. *Fornecida por prof. Matheus J. de S. Matos (DEFIs/UFOP).*

Os TMDs têm chamado bastante atenção da comunidade científica graças as suas propriedades óticas, mecânicas e eletrônicas. Na escala atômica, eles exibem uma variedade de comportamentos que os tornam candidatos em potencial para aplicações industriais (14).

Neste trabalho serão apresentados resultados experimentais do efeito produzido pela aplicação de pressão em MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> e WSe<sub>2</sub>. O MoS<sub>2</sub>, encontrado na natureza, é o mais conhecido atualmente, por ser disponibilizado no comércio como lubrificante sólido (18). Todos eles podem ser produzidos a partir de trióxido de molibdênio ou trióxido de tungstênio, por metodologias tradicionais como CVD (*Chemical Vapor Deposition*) (19,20,21), sulfurização, em atmosfera controlada, com gás inerte (22), ou por processos de irradiação assistida: LIAS (*Laser Irradiation Assisted-Selenization*) (23), entre outras rotas químicas (21).

Os TMDs são semicondutores, cujo *gap* de energia varia de acordo com o número de camadas. O *bulk* apresenta *gap* do tipo indireto e a monocamada, *gap* direto. Como exemplo, tem-se a estrutura de bandas do MoS<sub>2</sub> mostrada na Figura 2.3, onde pode-se verificar a variação do *gap* de acordo com o número de camadas. A mudança do *gap* direto para indireto é um reflexo da criação de estados, no ponto  $\Gamma$ , com o aumento do número de camadas. Na Figura 2.4, fica evidente este resultado para os TMDs estudados, onde a transição direta, no ponto “K”, permanece constante e transição indireta se destaca com a diminuição da energia à medida que o número de camadas aumenta (24).

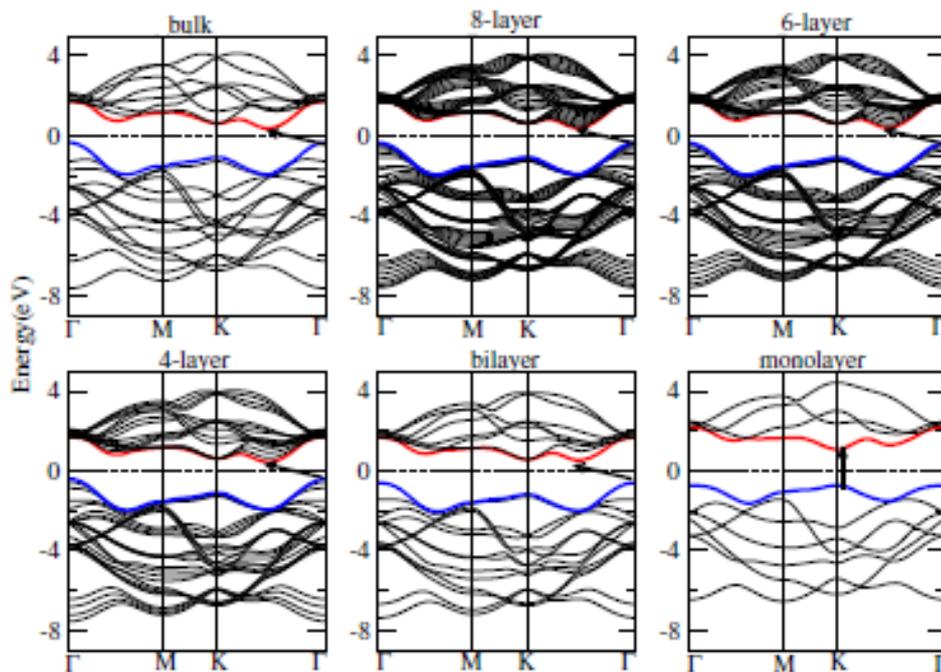


Figura 2.3 - Estrutura de bandas do MoS<sub>2</sub>. Linha vermelha é a parte inferior da banda de condução e linha azul é parte superior da banda de valência (24).

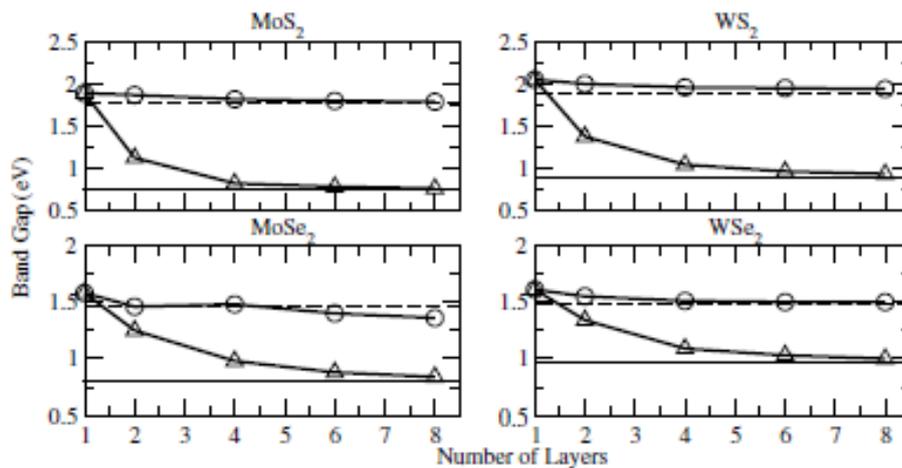


Figura 2.4 - Variação do gap em função do número de camadas em diferentes TMDs. Transição indireta (marcadores triangulares) e transição direta (marcadores circulares). As linhas horizontais (tracejada ou sólida) indicam transição direta no ponto “K” e transição indireta no *bulk* do TMD (24).

Com essas peculiaridades na condução (variação do *gap*), esses materiais ganharam destaque. Atualmente, todos são amplamente estudados visando a otimização eletrônica dos dispositivos de alto desempenho como em: transistores de efeito de campo (15,20,22,23,25,26) sensores de gases (17,26) fotossensores (17,27,26), processos de fotoluminescência (21,27,28,29), células solares (21,29,30,31), baterias de lítio ou sódio, fotocatalise (21,27,29), biosensores (21,27) e supercapacitores (21).

## 2.2. CONTROLE DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS MATERIAIS 2D

Sabe-se que algumas propriedades físicas do grafeno mudam substancialmente quando ele forma *bilayers*, *few-layers*, *multilayers* ou um cristal de grafite (6). Alguns trabalhos preveem uma abertura de *gap* induzida pelo campo elétrico em uma bicamada de grafeno, que não ocorre em mono e multicamadas (5,7). Trata-se de um resultado que evidencia como a combinação entre a disposição das camadas e um fator externo pode mudar drasticamente a estrutura eletrônica e, portanto, a funcionalidade de dispositivos a base de grafeno.

De outro modo, manipulações físicas e químicas em monocamadas de grafeno, levando a óxido de grafeno (8), grafano (9) e outros (10), constituem, ainda, um caminho alternativo para modificar propriedades desses materiais bidimensionais.

Barboza e colaboradores (11) mostraram a formação do chamado *Diamondol*. Um material isolante, ferromagnético, formado a partir da rehibridização de camadas de grafeno na presença de grupos hidroxila. Motivado por esse primeiro trabalho, Pimenta e colaboradores fizeram a caracterização estrutural do *Diamondol* utilizando medidas de espectroscopia Raman (32). Recentemente um estudo similar foi feito em h-BN, levou a formação de outra estrutura chamada *Bonitrol* (16). Tanto na descoberta do *Diamondol* quanto do *Bonitrol* foram utilizadas técnicas de SPM e cálculos por primeiros princípios que corroboravam os resultados. Os novos materiais descobertos por SPM (11,16) apresentaram propriedades bastante distintas dos materiais originais que os produziram.

### 2.2.1. EFEITO DA PRESSÃO NOS TMDs

Nos TMDs, cálculos por primeiros princípios preveem uma transição semicondutor-metal (TSM) ocasionada pela aproximação das camadas (33,34). Por definição, semicondutores apresentam um *gap* de energia tal que a excitação térmica pode levar ao aumento da sua condutividade (35,36,37). Já os condutores/metais têm o *gap* zero. Nesse sentido, a TSM ocorre com diminuição do *gap* dos materiais (35,36). Esse efeito foi visto por Bhattacharyya e colaboradores (33), onde estudaram a transição com aplicação de *strain* na direção do empilhamento das camadas. Segundo os autores, a aplicação de *strain* promove uma TSM reversível porque ocorre uma transferência de carga do metal para o calcogênio,

levantando a degenerescência das bandas no nível de Fermi. A Figura 2.5 mostra o efeito observado por Bhattacharyya e colaboradores (33).

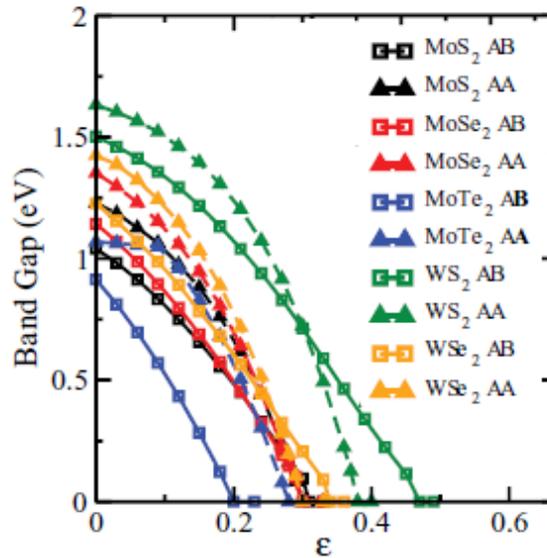


Figura 2.5 - Estudo teórico do comportamento do *gap* de energia nos TMDs em função do *strain* *biaxial* na direção do plano (33).

Para Kumar e colaboradores (34) a redução do *gap* é ocasionada pela aproximação das camadas, provocada por aplicação de compressão ou tensão. Os trabalhos teóricos mostraram que essa aproximação pode levar uma TSM reversível para MoTe<sub>2</sub>, WTe<sub>2</sub> e MoS<sub>2</sub> zerando o *gap*, ou apenas reduzindo, consideravelmente, como ocorre no MoSe<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub> e WS<sub>2</sub>.

Para Su e colaboradores (38) é possível obter TSM reversível com a compressão e tensão *biaxial*. No entanto, o efeito por compressão necessita de uma deformação superior. De forma similar Scalise e colaboradores (39), com os cálculos por primeiros princípios, também evidenciaram a TSM no MoS<sub>2</sub>, por aplicação de compressão e tensão *biaxial*.

Com medidas de condutividade elétrica, espectroscopia Raman e difração de Raios X, Chi e colaboradores (40) mostraram o efeito da força compressiva nas propriedades elétricas do MoS<sub>2</sub>. Na Figura 2.6 pode-se ver uma diminuição abrupta da resistividade até a pressão de 20 GPa, onde ocorre uma estabilização, indicando a TSM. O *inset* mostra os efeitos da temperatura e pressão na resistividade do material.

O comportamento de condutores e semicondutores pode ser influenciado pela temperatura. Nos semicondutores aumentar a temperatura promove, em geral, uma maior transferência de elétrons da camada de valência para a camada de condução. Assim, com o aumento da temperatura, pode-se entender que há uma diminuição da resistividade desses materiais (35,36). Já nos sólidos metálicos, a resistividade ( $\rho$ ) é influenciada pela temperatura

( $T$ ) seguindo a seguinte expressão:  $\rho_t = \rho_0 + \alpha T$ . Desse modo, o aumento da temperatura provoca o aumento da resistividade em condutores (36,37). Esses comportamentos distintos, foram vistos nas medidas de Chi e colaboradores (40) confirmando a TSM para o MoS<sub>2</sub> como visto no *inset* da Figura 2.6.

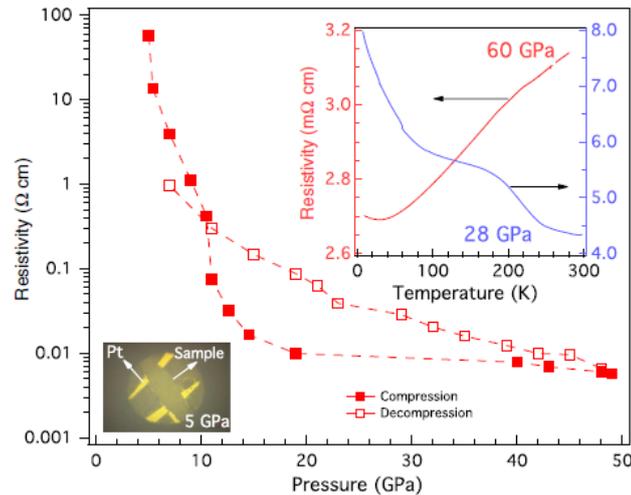


Figura 2.6 – Resistividade elétrica do MoS<sub>2</sub> em função da pressão. O *inset* mostra a resistividade em função da temperatura em 28GPa e 60 GPa. Painel inferior esquerdo, imagem ótica da amostra na célula de diamante com as ligações elétricas (40).

De forma similar, Duwal e seu colaborador (41) estudaram o efeito no WS<sub>2</sub>, com experimentos de condutividade elétrica, espectroscopia Raman e de Raios X. Medidas de condutividade elétrica mostraram que o material apresentou uma resistência de  $\sim 10^4 \Omega$  em condições ambientes. Com o aumento da pressão, a resistência caiu rapidamente, se estabilizando em  $\sim 10 \Omega$  à 37 GPa, indicando a TSM. A dependência da resistência com temperatura mostrou que as camadas de WS<sub>2</sub>, submetidas a pressão de 37 GPa, têm comportamento metálico.

Trabalhos de espectroscopia Raman e fotoluminescência mostram a dependência do *gap* de energia do MoS<sub>2</sub> com a pressão hidrostática (42,43,44). As medidas revelaram que a distorção da rede, com a pressão de aproximadamente 19 GPa, leva à uma TSM no material. Os resultados foram confirmados por cálculos que indicaram a fenomenologia do processo de metalização. Segundo os autores, ela surge pela sobreposição das bandas de valência e condução, provocada pela interação enxofre-enxofre, devido a diminuição das distâncias entre camadas (42). Ainda, os experimentos mostram que pressão de transição aumenta com a diminuição do número de camadas, onde *bulk* e monocamada sofreram a transição com 19 GPa e 36 GPa respectivamente (43).

Dybala e colaboradores (45) estudaram TMDs com experimentos de espectroscopia de fotorefletância, com pressão hidrostática e cálculos teóricos. Por limitações do equipamento de espectroscopia, o experimento ocorreu até a pressão de 2 GPa. A correspondência dos resultados experimentais e teóricos, até a pressão limite, mostrou a confiabilidade dos cálculos levando a estimativa da pressão de TSM de 14 GPa para MoS<sub>2</sub>, 18 GPa para MoSe<sub>2</sub>, 19 GPa para WS<sub>2</sub>, e 25 GPa para WSe<sub>2</sub> (45).

Trabalhos com AFM-condutivo em MoS<sub>2</sub> (46,47) mostraram uma redução na resistência elétrica do material, produzida pelo aumento de força tangencial ao plano de empilhamento. Quereda e colaboradores (46) evidenciaram a dependência da resistência elétrica com força de deformação no cristal de MoS<sub>2</sub>. A força provocou um decaimento da resistência elétrica de 8,3 MΩ para 0,6 MΩ, como pode ser visto na Figura 2.7. Da mesma forma, Fu e colaboradores (47) demonstraram que a deformação na monocamada de MoS<sub>2</sub> leva uma TSM e é um processo reversível.

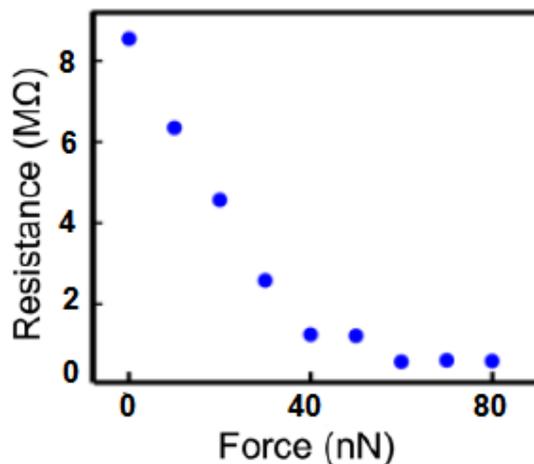


Figura 2.7 - Efeito da pressão na resistência elétrica do cristal de MoS<sub>2</sub> (46).

### 2.2.2. EFEITO DA HIDROGENAÇÃO EM TMDS

A hidrogenação é uma reação de adição, pois há incorporação de átomos de hidrogênio no material (48). A Figura 2.8 mostra a estrutura teórica, produzida pela adição de hidrogênios, na monocamada do MoS<sub>2</sub>.

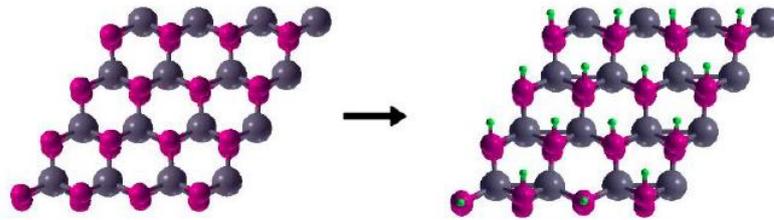


Figura 2.8 – Incorporação teórica de H (esferas verdes) no MoS<sub>2</sub>. *Fornecida por Natália P. Neme.*

Nos TMDs, a hidrogenação pode levar a mudanças nas propriedades elétricas e magnéticas. Com a Teoria do Funcional Densidade, Shi e colaboradores (49) estudaram a estrutura eletrônica e magnética da monocamada de MoS<sub>2</sub> hidrogenada e aplicação da pressão. Os cálculos mostraram que a hidrogenação adiciona elétrons à estrutura do MoS<sub>2</sub>. Foi previsto também um comportamento ferromagnético no material após o processo.

De forma similar, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade, Ouyang e colaboradores (50) estudaram a influência da hidrogenação nas bordas do WS<sub>2</sub>, em *zigzag* e *armchair*. Com os cálculos foi previsto uma alteração nas propriedades magnéticas para a conformação *armchair*.

A partir de medidas de espectroscopia de fotoluminescência e espectroscopia Raman no MoSe<sub>2</sub> hidrogenado, Ma e colaboradores (51) verificaram que o hidrogênio transfere carga para o material, promovendo a TSM. Os pesquisadores mostraram, de forma simples e eficaz, a reversibilidade da hidrogenação com tratamento térmico, propondo que é possível o controle das propriedades elétricas.

Han e colaboradores (52) verificaram, utilizando cálculos, que a presença de hidrogênio na rede, contribui para a criação de novos estados entre as bandas de condução e valência do MoS<sub>2</sub>. Assim, esses estados levariam a metalização da estrutura do TMD. Eles mostraram, ainda, que a hidrogenação no MoS<sub>2</sub> promove um fraco comportamento ferromagnético (53). Na caracterização das amostras foram empregadas medidas de MFM e modelagem computacional para análise dos resultados. A Figura 2.9 mostra duas medidas de MFM realizadas no MoS<sub>2</sub>. Um comportamento não magnético pode ser visto na imagem (a). Em (b) nota-se “bordas” que podem indicar uma ordenação fraca dos domínios magnéticos, provocada pela hidrogenação, em temperatura igual a 200 °C.

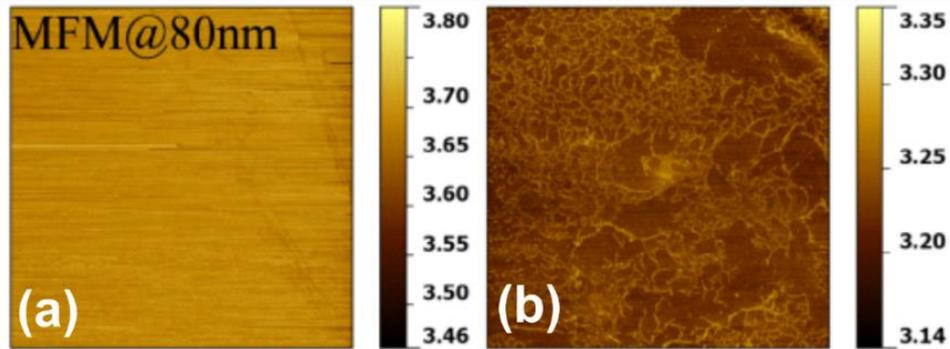


Figura 2.9 – Medida de MFM do MoS<sub>2</sub> (a) puro e (b) hidrogenado em temperatura de 200 °C. Imagens de 20 μm x 20 μm. Medidas realizadas com  $lift = 80$  nm (53).

Neste trabalho, baseados nos resultados descritos anteriormente, utilizamos técnicas de SPM para confirmar os resultados teóricos do efeito *strain* compressivo nas propriedades elétricas nos TMDs. Cálculos por primeiros princípios foram feitos, em colaboração, com os Prof. Matheus J. de S. Matos (DEFIS/UFOP) e Prof. Mario Sergio de C. Mazoni (DF/UFMG), para corroborar resultados experimentais observados.

## 3. TÉCNICAS E MÉTODOS EMPREGADOS

Neste Capítulo serão descritas as técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda (SPM - *Scanning Probe Microscopy*) empregadas no trabalho. Inicialmente será apresentado o princípio geral de funcionamento da técnica de SPM. Em seguida, serão descritos os detalhes operacionais de cada modo de medida utilizado.

### 3.1. MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA

A Microscopia de Varredura por Sonda é uma técnica de caracterização de materiais capaz de medir diferentes tipos de interações entre uma ponta e uma amostra. É possível estudar interações elétricas, magnéticas ou mecânicas entre elas. Na maior parte das análises obtêm-se imagens gráficas da superfície da amostra, demonstrando, de forma qualitativa ou quantitativa, a grandeza física de interesse. Sua origem é a técnica de Microscopia de Varredura por Tunelamento (STM - *Scanning Tunneling Microscopy*), que demonstrou que há uma forma consistente de caracterizar materiais por interações com a superfície da amostra (54).

Em 1986, foi proposto um novo sistema onde uma força mecânica era utilizada para mover uma alavanca enquanto ela se deslocava, varrendo a amostra, medindo grandezas na escala nanométrica. Com esse nível de sensibilidade e clareza, o aparato rudimentar media deformações na superfície, no regime atômico e foi chamado Microscopia de Força Atômica (55).

Nesse período, a técnica chamou atenção dos pesquisadores da área de materiais, por apresentar excelentes resultados da topografia de monocristais de silício, com resolução atômica. A partir dos resultados, com belas imagens, a técnica de SPM tornou-se fundamental nas pesquisas envolvendo materiais, integrando as mais diversas áreas do conhecimento (56).

A SPM abrange uma família de técnicas. Cada técnica surge de acordo com o tipo de interação ponta-amostra que se deseja medir permitindo a obtenção não apenas da morfologia, propriedades elétricas e magnéticas, como também propriedades intrínsecas (dureza e adesão)

e alterações químicas/físicas permanentes ou não. Alguns microscópicos permitem realizar medidas com temperatura e ambiente controlados (57).

Apesar de fornecerem informações bem diferentes entre si, todas as técnicas de SPM se baseiam em um mesmo princípio de operação, possuindo em sua configuração alguns elementos comuns. A Figura 3.1 apresenta, esquematicamente, o que é um microscópio de varredura por sonda e quais são seus elementos principais: sonda mecânica (A); mecanismo de monitoração da interação sonda-amostra (C); sistema de posicionamento preliminar da sonda sobre a amostra (D) e computador que controla todo o sistema (E). Conforme mostra a figura, o princípio de funcionamento pode ser resumido da seguinte maneira: a sonda mecânica (A) é colocada em contato, ou muito próxima, da superfície da amostra (F) que se quer investigar, o que dá origem a uma interação altamente localizada entre elas. O *scanner* piezoelétrico (B) provê a movimentação da amostra em relação à sonda, descrevendo um padrão de varredura. Um mecanismo de monitoração (C) detecta a variação da interação sonda-amostra durante a varredura, por meio da mudança de posição do laser (H) em um fotodetector (G) e esta informação é passada a um sistema de realimentação que controla a posição vertical da sonda. Esse processo é controlado por um computador (E), que movimenta o *scanner*, recebe os dados e os converte, formando a imagem da amostra. Com o objetivo de posicionar a sonda sobre uma determinada região da amostra, o sistema possui um mecanismo de aproximação manual (D) (57,58,59).

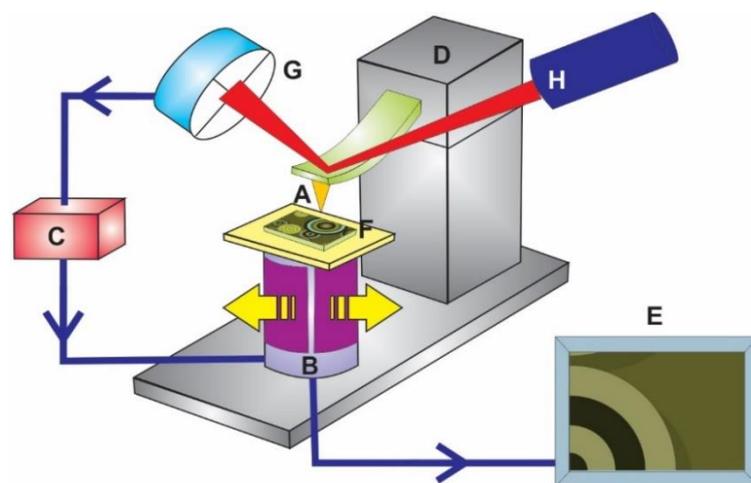


Figura 3.1 - Desenho esquemático dos componentes comuns de todos os microscópicos da SPM (57).

Trataremos aqui apenas das técnicas utilizadas no projeto: *Atomic Force Microscopy* (AFM), *Atomic Force Spectroscopy* (AFS), *Peak Force Microscopy* (PFM), *Electric Force Microscopy* (EFM), *Scanning Kelvin Probe Microscopy* (SKPM) e *Magnetic Force Microscopy* (MFM).

### 3.1.1. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

O princípio de funcionamento da AFM é a medida da força de interação entre a ponta e amostra. Uma sonda extremamente fina ( $\sim 100 \text{ \AA}$  de diâmetro), montada sobre a extremidade livre de uma alavanca, que mede entre 100 e 200  $\mu\text{m}$ , varre a superfície da amostra em análise. Quando a sonda é colocada próximo à amostra, forças de interação provocam certa deflexão na alavanca. Essa deflexão pode ser utilizada pelo computador para gerar um mapa da topografia da superfície da amostra, bastando fazer uma conversão da variação do sinal no detector em variação de altura na amostra. Entretanto, esse processo de conversão é complicado e o método mais utilizado na geração de imagens topográficas é o seguinte: determina-se um valor de sinal que deve ser permanentemente observado pelo detector, que pode ser: frequência de oscilação ou força mecânica da alavanca. O computador, então, durante a varredura, ajusta a posição vertical da amostra, através do scanner piezoelétrico, de maneira a manter o sinal, no valor previamente determinado. O deslocamento do *scanner* corresponde exatamente à variação topográfica na amostra e, assim, essa morfologia é revelada diretamente, sem a necessidade de conversão do sinal do detector (60).

As forças atuantes entre os átomos da ponta da sonda e amostra podem ser de atração ou repulsão conforme mostrado na Figura 3.2. Forças atrativas são descritas pelo modelo de van der Waals e repulsivas pelo Princípio de exclusão Pauli.

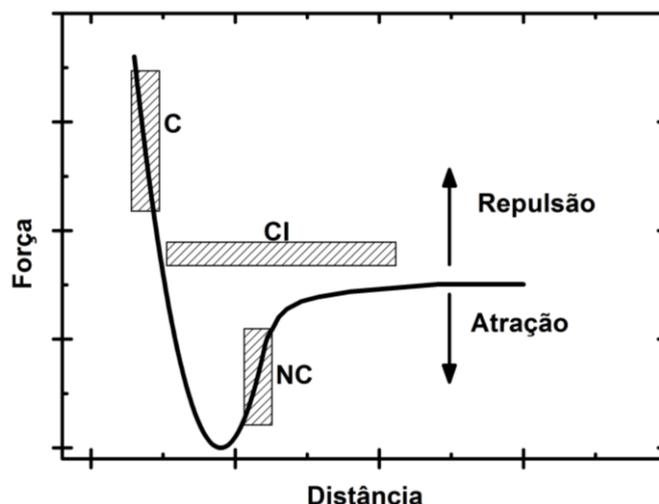


Figura 3.2 – Representação esquemática do Potencial de Lennard-Jones mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra com os regimes de operação do AFM: C: Contato, onde a interação é repulsiva, NC: Não Contato, com interação atrativa e CI: Contato Intermitente, com o regime de interação ora atrativo, ora repulsivo (57,58,59)

Em geral as forças atrativas se sobressaem às repulsivas (61,62). A longas distâncias ( $d > 1 \mu\text{m}$ ), praticamente não há qualquer interação. À medida que a sonda se aproxima da amostra ( $d < 50 \text{ nm}$ ), forças atrativas passam a atuar entre elas: tipicamente forças de van der Waals. A força atrativa aumenta com a aproximação da sonda, até que a distância sonda-amostra seja da ordem da separação interatômica ( $d \sim 0,5 \text{ nm}$ ). A partir deste ponto, intensas forças eletrostáticas, repulsivas, entre as nuvens eletrônicas das camadas de valência da sonda e da amostra passam a atuar e a força resultante total, passa a ser repulsiva. Nesta região, diz-se que a sonda está em contato físico com a superfície da amostra (57,58,59)

O potencial de Lennard-Jones  $U(R)$  leva em conta as seguintes interações: (i) Interação atrativa que varia com  $(R)^{-6}$  (que domina em distâncias maiores) e (ii) interação repulsiva que varia com  $(R)^{-12}$  (que domina em distâncias menores) (63);

$$U(R) = -\frac{A}{R^6} + \frac{B}{R^{12}} \quad 3.1$$

onde  $A$  e  $B$  são parâmetros empíricos positivos e  $R$  é a distância entre as partículas envolvidas. Sabe-se que a força de interação entre os dois átomos é dada por  $-dU/dR$ . Sendo assim, é possível definir a força de interação para o sistema sonda-amostra, conforme mostrado na Figura 3.2 (61,62,63).

O modelo de Lennard-Jones permite a identificação dos modos de operação da AFM pelo tipo de interação sonda-amostra: Contato (C), Não-Contato (NC) e Contato Intermitente (CI). O Quadro 3.1 faz um resumo dos modos de operação da AFM.

Cabe destacar que a construção da imagem é feita por uma sequência de pontos em linha. No caso do modo Contato, o *scanner* sofre o deslocamento para manter a força constante na superfície, já no modo Contato Intermitente, o deslocamento é feito para manter constante a amplitude de oscilação (57,64).

	Contato (C)	Não-contato (NC)	Contato Intermitente (CI)
Distância da sonda-amostra (61)	Curtas distâncias	Longas distâncias	Curtas e longas distâncias
Interação (56)	Repulsiva*	Atrativo	Atrativo e Repulsivo
Modo de Operação (56,57)	A sonda desliza na superfície sem oscilar	A sonda sofre oscilações a uma distância da superfície.	A sonda sofre oscilações tocando a superfície periodicamente.
Obtenção da Imagem (61)	Força constante em uma deflexão fixa.	Amplitude de oscilação constante com uma variação da força.	Amplitude de oscilação constante com uma variação da força.
Vantagem (56,57,61)	Imagens de altíssima resolução	Não danifica a amostra	Imagens de qualidade e não danifica amostra
Desvantagem (56,57,61)	Pode danificar a superfície da amostra	Resolução limitada	Necessário trabalhar com velocidades baixas

\*É possível trabalhar, em modo contato atrativo, em condições específicas.

Quadro 3.1 - Tabela comparativa dos modos de operação da AFM

### 3.1.2. ESPECTROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A AFS (*Atomic Force Spectroscopy*) é uma técnica utilizada para calibrar a alavanca e/ou caracterizar os materiais a partir de espectros de força. Mede-se a força em função da distância em um determinado ponto da amostra. Toda a medida ocorre de modo estático em  $x$  e  $y$ , sem nenhuma varredura da amostra. A técnica permite estudar as forças inter ou intramoleculares presentes e compreender a deformação causada pela força aplicada (65).

O resultado é uma curva que mede a deformação da alavanca  $\Delta Z$  (e conseqüentemente a força de interação,  $F$ ) em função da distância sonda-amostra. Com isso obtemos: (64,65).

- ✓ magnitude da força (elástica + adesão);
- ✓ módulo de elasticidade e viscosidade de filmes finos e espessos;
- ✓ sensibilidade da alavanca.

A Figura 3.3 mostra a curva típica do espectro de força, onde temos uma indicação dos passos envolvidos no processo. De **A** a **B** não há interação entre a sonda e amostra, portanto não há deflexão. Em **B** a derivada da força atrativa, em relação a  $z$ , é maior que  $k$  (constante elástica da alavanca) fazendo com que a sonda entre em contato brusco com a amostra. De **C** a **D** a sonda entra em contato com a amostra. O piezo estende-se, apertando a sonda contra a amostra, fazendo a alavanca defletir. O ponto **D** é pré-definido pelo operador, mostrando até onde se deve abaixar a sonda. Neste ponto, tem-se a maior força aplicada no processo. De **E** a **F** ocorre a retração do piezo. Nem sempre se tem a mesma inclinação para a extensão e a

retração. A deflexão negativa, em **F**, ocorre por causa da força de adesão entre a sonda e amostra. Essa força prende a sonda até que sua derivada, em  $z$ , seja menor que  $k$ . Em geral, essas forças de adesão estão relacionadas com a camada de contaminação da superfície. Em **G** não há mais deflexão e a sonda não está mais em contato com a amostra (64,65).

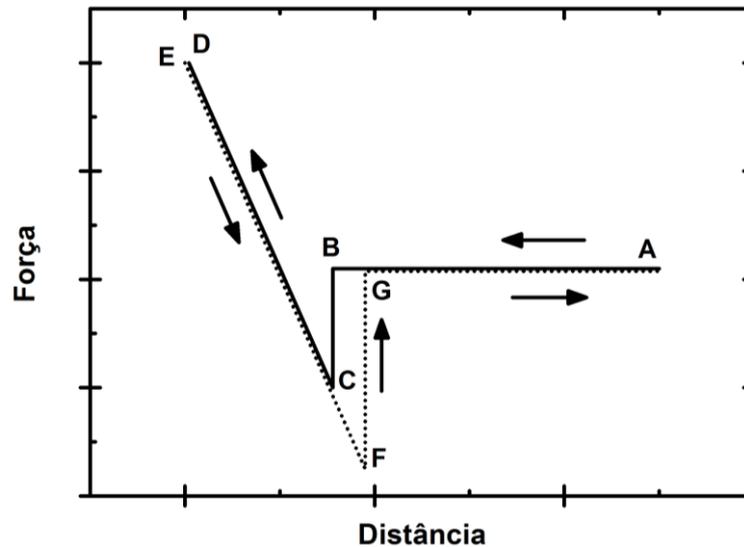


Figura 3.3 – Representação esquemática de um espectro de força (66).

É de extrema relevância quantificar a força mecânica máxima atuante em todo o processo, já que é uma variável que pode ser controlada em outros modos. A força total aplicada ao sistema sonda-amostra é:

$$F = F_s + F_a \quad 3.2$$

onde  $F_s$  representa a força elástica e  $F_a$  a força de adesão (57). A força de adesão é dada por:

$$F_a = k\Delta z \quad 3.3$$

onde  $\Delta z$  representa a distância sonda amostra da Figura 3.3 (57).

A força de elástica pode ser definida por:

$$F_s = ks\Delta d \quad 3.4$$

em que  $k$  representa a constante elástica da mola,  $s$  é a sensibilidade, um fator de conversão do conjunto alavanca e fotodetector, dado em nm/V, e  $\Delta d$  é a deflexão da alavanca medida em Volts. Usualmente o fator de conversão (sensibilidade) é determinado pela inclinação da reta (**DC**) ou (**EF**) da Figura 3.3 (57).

### 3.1.3. MICROSCOPIA *PEAK FORCE*

*Peak force* é uma nova extensão da AFM. O método de espectroscopia de força, descrito na seção anterior, fornece propriedades mecânicas de pontos da amostra. Entretanto, mapear uma área da amostra pode ser inviável. O modo *Peak Force Quantitative Nanomechanical Mapping (Peak Force QNM<sup>®</sup>)* é adequado para esse tipo de medida, pois é tão rápido quanto uma varredura no modo contato intermitente (67).

Nesse modo, a alavanca varre a superfície da amostra, aplicando uma força variável, com uma frequência de aproximadamente 2 kHz, em um período de tempo da ordem de microssegundos. Diferentemente do modo contato intermitente\*, o sistema controla a força máxima aplicada (67).

A força de interação entre a ponta e a amostra, para um ciclo de oscilação em função do tempo, é mostrado na Figura 3.4 (a). A linha sólida representa o deslocamento do *scanner* em função do tempo, para este mesmo ciclo (68,69,70). Todo fundamento da técnica é representado pelo ponto C, o qual representa a pico de força máximo do modo de operação, daí o nome *Peak Force* (69,70).

Nesse modo é possível adquirir vários canais ao mesmo tempo, ou seja, é possível mapear mais de uma propriedade física numa única passagem. Os canais adquiridos são mostrados na Figura 3.5, onde cada qual fornece uma propriedade física da amostra. Para isso, as curvas são analisadas, como indicado Figura 3.4 (b), e obtém-se propriedades como topografia, deformação, dissipação e adesão (69). Além disso, a técnica permite o controle da força mecânica aplicada com redução da força lateral sonda-amostra, em outras palavras a técnica permiti obter espectros de força em cada ponto da imagem. Vale lembrar que no modo contato, temos o controle da força, no entanto, há cisalhamento, que pode danificar a amostra. No tradicional modo contato intermitente, há uma complexidade maior para determinar a força atuante em cada ponto da amostra (69,70).

---

\* No modo contato intermitente, a alavanca a varre a amostra com oscilação constante, variando a força aplicada.

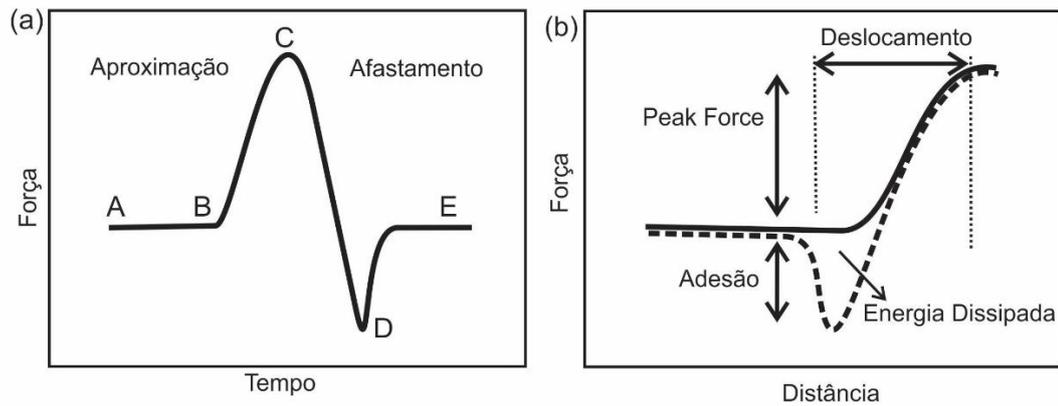


Figura 3.4 - Curva de força mostrando a interação entre a ponta e a amostra para um ciclo de oscilação: (a) em função do tempo e (b) as interações que podem ser medidas no modo PFM. Os pontos **A**, **B**, **C**, **D** e **E** já foram explicados na seção anterior (69).

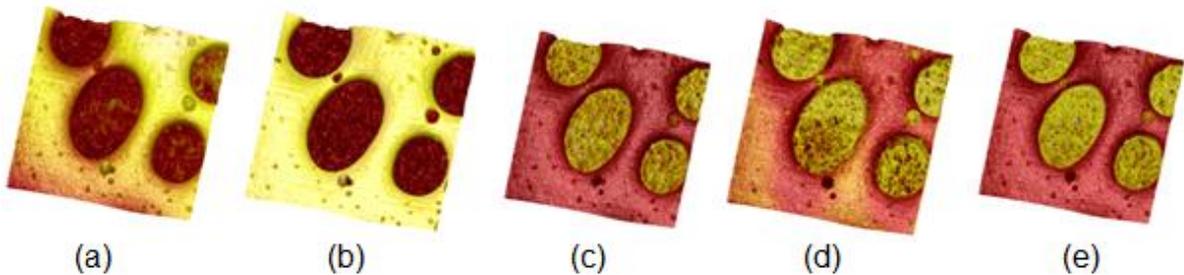


Figura 3.5 – Medidas de um filme polimérico obtidas por PFM (a) altura, (b) módulo de Young, (c) deformação (d) adesão e (e) dissipação de energia (71).

#### 3.1.4. MICROSCOPIA DE FORÇA ELÉTRICA

A EFM é uma técnica que tem como princípio avaliar as interações eletrostáticas entre a sonda-amostra, sendo assim, é indispensável a utilização de sondas condutoras (57).

A técnica é conhecida como técnica de duas passagens: durante a primeira varredura, a alavanca oscila, excitada por um piezo-vibrador, com a frequência natural  $\omega_0$  e uma imagem topográfica de AFM é gravada no modo CI. Na segunda passagem, a sonda é então levantada a uma altura  $h$  ( $> 20$  nm), e uma diferença de potencial pode ser aplicada entre a ponta e a amostra enquanto a varredura é repetida medindo a interação elétrica entre elas (57,60). Esta interação provoca uma variação da frequência, ou fase da oscilação, da sonda conforme mostra a Figura 3.6.

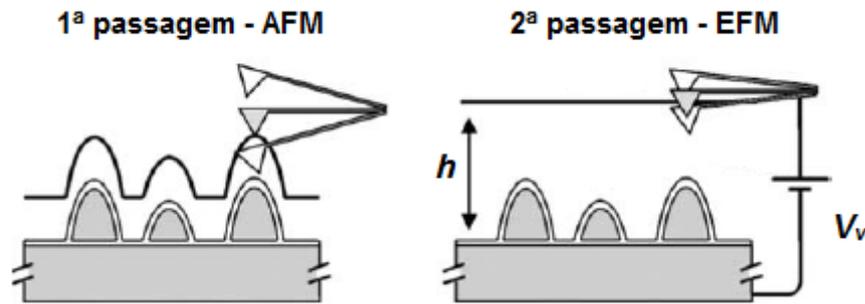


Figura 3.6 – Princípio de operação da técnica de EFM (60).

A interação elétrica se baseia na medida do gradiente de força eletrostática de interação sonda amostra. A força  $F(z)$  que age na alavanca, oscilando a uma distância  $z_0$  da superfície, pode ser escrita em primeira aproximação por (60):

$$F(z) = F(z_0) + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{z_0} (z - z_0) \quad 3.5$$

em que  $\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{z_0}$  é a derivada em relação  $z$  da força vertical na ponta da alavanca,  $F(z_0)$  representa uma interação coulombiana, das cargas permanentes na amostra. O gradiente de força está vinculado a variação de frequência oscilação ( $\Delta\omega$ ) da alavanca que é dada por:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = -\frac{1}{2k} \frac{\partial F}{\partial z} \quad 3.6$$

sendo  $k$  é a constante de elástica da alavanca (57,60,66).

Considere que a diferença de potencial ( $V_v$ ) aplicada na amostra contém um termo constante ( $V_{dc}$ ) e um termo variável ( $V_{ac} \text{sen}(\omega t)$ ). A diferença de potencial pode ser descrita por (57,66):

$$V_v = V_{dc} + V_{ac} \text{sen}(\omega t) \quad 3.7$$

e a capacitância ( $C$ ) do sistema sonda-amostra com aplicação da tensão,  $V_v$ , armazena energia  $U$  dada por (57,66);

$$U = -\frac{V_v^2}{2} C \quad 3.8$$

Desta forma têm-se que a força elétrica é dada por;

$$F = \frac{\partial U}{\partial z} = -\frac{V_v^2}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \quad 3.9$$

Se existirem cargas,  $q$ , permanentes na amostra, a Equação 3.5 pode ser expressa por:

$$F = \frac{qq_s}{4\pi\epsilon z^2} - \frac{V_v^2}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \quad 3.10$$

onde  $q_s = -q + CV$  é a carga na sonda, induzida por  $q$  (na amostra) conforme mostra a Figura 3.7, supondo uma aproximação plano-esfera e sendo a sonda condutora (57,66).

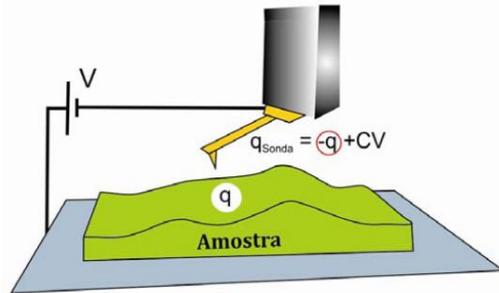


Figura 3.7 - Esquema mostrando a distribuição de cargas na sonda condutora de EFM e em uma amostra (57).

Substituindo  $q_s$  na Equação anterior teremos:

$$F = \frac{q(-q+CV)}{4\pi\epsilon z^2} - \frac{V_v^2}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \quad 3.11$$

Após algumas manipulações para substituição da Equação 3.11 na Equação 3.6 têm-se (57,72,66):

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2k} \left[ \frac{q^2}{2\pi\epsilon z^3} + \frac{qV}{4\pi\epsilon} \left( \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{2C}{z^3} \right) - \frac{\partial^2 C}{2\partial z^2} V^2 \right] \quad 3.12$$

Percebe-se que existe uma relação direta entre o sinal medido, a partir da imagem de EFM ( $\Delta\omega$ ), e a carga existente na superfície da amostra,  $q$ , com  $V = 0V$  (57). Essa é uma importante informação, que será empregada nos estudos envolvendo as medidas de injeção de carga em TMDs.

Se aplicarmos uma tensão na sonda ( $V \neq 0V$ ), durante a segunda varredura, torna-se possível identificar a polaridade da carga presente na amostra, pelo tipo de interação da sonda-amostra. Se o sinal do potencial, aplicado na sonda, for oposto da amostra, a interação será atrativa e a alavanca irá sofrer uma variação para valores negativos de frequência. Caso contrário, a tensão aplicada na sonda de mesma polaridade da amostra, a alavanca sofrerá uma variação para valores positivos de frequência, indicando uma interação repulsiva.

## 3.1.5. MICROSCOPIA DE POTENCIAL DE SUPERFÍCIE

A técnica de SKPM tem o princípio de funcionamento semelhante a EFM, no entanto, a medida de interesse é o potencial de superfície ( $\varphi$ ). Na primeira passagem é feita uma imagem topográfica da amostra, no modo contato intermitente (excitação mecânica da alavanca). Então a sonda é levantada da superfície e a varredura é repetida, mas desta vez a diferença de potencial é dada por:

$$V_v = V_{dc} + V_{ac} \text{sen}(\omega t) - \varphi(x, y) \quad 3.13$$

com a força elétrica expressa por (72):

$$F = -\frac{V_v^2}{2} \frac{\partial C}{\partial z} = -\frac{[V_{dc} + V_{ac} \text{sen}(\omega t) - \varphi(x, y)]^2}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \quad 3.14$$

Com a solução do produto notável, força é expressa por três componentes  $F = F_{\omega 0} + F_{\omega 1} + F_{\omega 2}$  onde (72);

$$F_{\omega 0} = -\frac{1}{2} \left\{ [V_{dc} - \varphi(x, y)]^2 + \frac{1}{2} V_{ac}^2 \right\} \frac{\partial C}{\partial z} \text{ componente que não oscila} \quad 3.15$$

$$F_{\omega 1} = -\{ [V_{dc} - \varphi(x, y)] V_{ac} \text{sen}(\omega t) \} \frac{\partial C}{\partial z} \text{ componente que oscila em } \omega \quad 3.16$$

$$F_{\omega 2} = \frac{1}{4} [V_{ac}^2 \cos(\omega t)] \frac{\partial C}{\partial z} \text{ componente que oscila em } 2\omega \quad 3.17$$

Na segunda passagem, a alavanca é excitada eletricamente por uma tensão  $V_{ac}$ , aplicada entre a ponta e amostra. O sistema de *feedback* muda o potencial  $V_{dc}$  da ponta até que este seja exatamente igual ao potencial da superfície  $\varphi(x, y)$  (Equação 3.16). O sinal elétrico resultante é uma informação relacionada à distribuição do potencial da superfície e ao gradiente da capacitância do sistema. A Figura 3.8 mostra esquematicamente o funcionamento desta técnica (57,72).

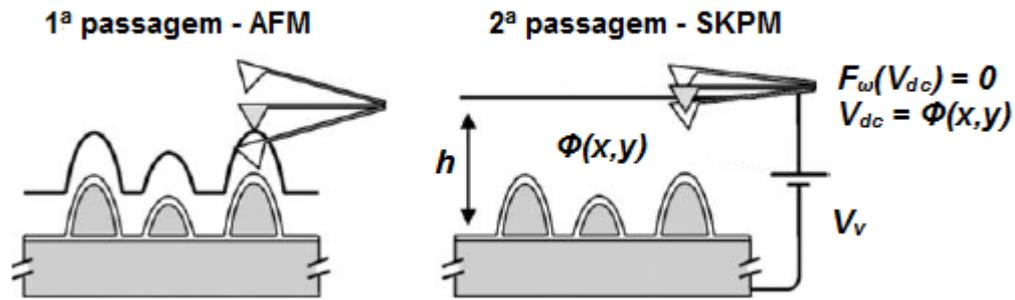


Figura 3.8 - Princípio de operação da técnica de SKPM (60).

### 3.1.6. MICROSCOPIA DE FORÇA MAGNÉTICA

A técnica MFM é semelhante a EFM. Na primeira passagem tem-se a imagem de topografia da amostra e na segunda, no modo *lift*, a imagem da força magnética. A propriedade magnética da amostra pode ser reconhecida pelos canais de variação de frequência, fase ou amplitude de oscilações da sonda. Desta forma, pode-se o monitorar qualquer um desses canais para obtenção da medida magnética (57).

Para realizar a medida, deve-se utilizar uma sonda magnética. Assim, na segunda passagem, os domínios magnéticos da sonda interagem com a amostra também magnética, levando a uma variação de frequência de oscilação da alavanca,  $\Delta\omega$ , é dada por (57).

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2k} \frac{\partial F}{\partial z} \quad 3.18$$

Onde  $\frac{\partial F}{\partial z}$  é o gradiente da força que age entre a ponta e a amostra.

Supondo a sonda como um dipolo magnético  $\vec{m}$ , a força sentida por ela será dada por (73):

$$\vec{F} = \nabla(\vec{m} \cdot \vec{B}) \quad 3.19$$

Portanto;

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2k} m \frac{\partial^2 B}{\partial z^2} \quad 3.20$$

se admitirmos que a sonda seja um dipolo magnético constante na direção  $z$  e que a oscilação seja nessa mesma direção ( $\hat{z}$ ).

## 4. DETALHES E RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A seguir serão descritos os detalhes e os resultados experimentais obtidos na caracterização eletromecânica de TMDs. Serão apresentados os estudos envolvendo o efeito da força compressiva e hidrogenação em MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> e WSe<sub>2</sub>. Todas as medidas foram conduzidas utilizando as técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda.

### 4.1. DETALHES EXPERIMENTAIS

#### 4.1.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de TMDs foram preparadas pelo método de esfoliação mecânica de MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> e WSe<sub>2</sub> em substrato de silício dopado, coberto por uma camada de 300nm de óxido de silício crescido termicamente. O procedimento consiste em depositar uma pequena porção do material granulado ou parte do *flake* na fita apropriada. Em seguida, o material é espalhado em toda a fita e transferido para o substrato (74). Uma vez preparada a amostra, o silício é colado utilizando uma fita de carbono, ou tinta prata, numa placa metálica específica para medidas no microscópio. Monocamadas, bicamadas e poucas camadas de TMDs foram identificadas utilizando microscopia ótica e, então, investigadas por SPM.

As medidas de SPM foram realizadas em umidade ambiente ou em atmosfera controlada de nitrogênio, utilizando-se uma câmara de controle de umidade. Neste trabalho, foram empregados ambos microscópicos; Nanoscope 8 MultiMode SPM, da *Bruker* e um *Park XE70 SPM* (da *Park Instruments*).

Sondas de silício dopadas (XSC11 NO-AI) com constante de mola nominal  $k \sim 10$  N/m, raio  $R \sim 15$  nm e frequência de ressonância  $\omega_0 \sim 150$  kHz foram empregadas para caracterização morfológica e elétrica das amostras. Algumas medidas foram feitas com sonda coberta de platina (DPE XSC11). Para medidas de SKPM, utilizamos sondas de silício cobertas por um filme fino de cromo-ouro (CSC37 Cr/Au) com constante  $k \sim 0,8$  N/m, raio  $R \sim 8$  nm e frequência de ressonância  $\omega_0 \sim 40$  kHz. Nas medidas magnéticas utilizou-se sondas recobertas por um filme de Cobalto e Cromo (NSC36 Co/Cr), com  $k \sim 5,1$  N/m, raio  $R \sim 10$  nm e frequência de ressonância  $\omega_0 \sim 150$  kHz. Estimativas mais precisas de  $k$  e  $R$  foram

feitas com base no método de Sader e via imagens de padrões de calibração, respectivamente (66).

#### 4.1.2. PROCEDIMENTO DE INJEÇÃO DA CARGA E COMPRESSÃO

Inicialmente os flocos foram identificados por microscopia ótica conforme mostrado na Figura 4.1. Em seguida são feitas imagens topográficas dos mesmos utilizando a técnica AFM, no modo contato intermitente. Esse procedimento é importante para verificar se os flocos estão adequados para a realização da injeção de carga. Dizemos que “os flocos estão adequados” quando estão limpos (sem artefatos/contaminação do processo da esfoliação). A Figura 4.2 mostra imagens de AFM de flocos dos quatro materiais estudados.

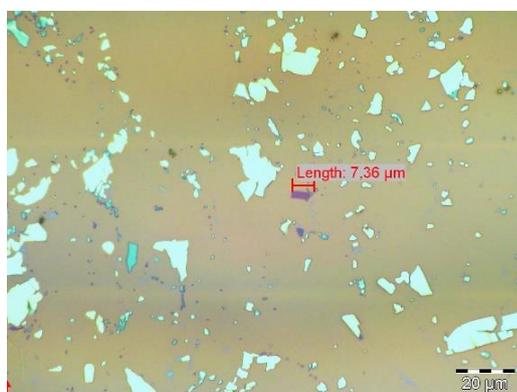


Figura 4.1 – Medida ótica do MoSe<sub>2</sub>

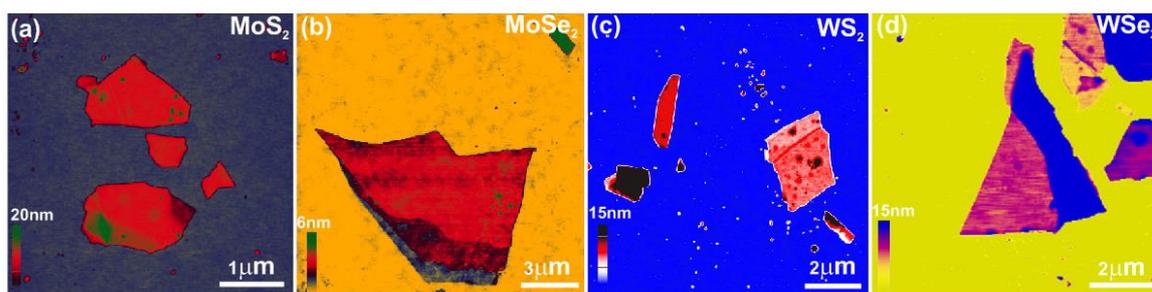


Figura 4.2 – Imagens de AFM (a) MoS<sub>2</sub> (b) MoSe<sub>2</sub> (c) WS<sub>2</sub> e (d) WSe<sub>2</sub>.

A injeção de carga e aproximação das camadas foi feita tocando, controladamente, com uma força de compressão pré-estabelecida, uma dada região do floco com a sonda por um tempo de contato constante  $t = 1$  ms. A Figura 4.3 (a) mostra, de forma esquemática, o procedimento de injeção de carga.

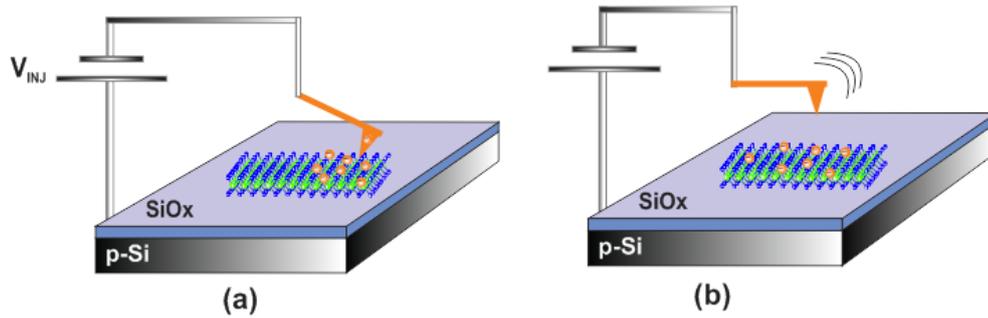


Figura 4.3 – Desenho esquemático de (a) injeção e (b) detecção de carga nos TMDs.

As cargas extras nos flocos induzem cargas imagem de sinal oposto da sonda durante a segunda varredura (veja detalhes no Capítulo 2), gerando uma interação atrativa ponta-amostra a qual desloca a frequência de oscilação da alavanca para valores mais baixos (66). Essa resposta, medida das imagens de EFM ( $\Delta\omega$ ), pode ser diretamente correlacionada com a quantidade de carga injetada, Equação 3.12. Como injetamos carga  $q$  na amostra, nenhuma tensão é aplicada na segunda passagem (EFM). Com isso na Equação 3.12 pode ser reescrita como:

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2k} \frac{q^2}{2\pi\epsilon Z^3} \quad 4.1$$

nota-se que a variação de frequência é proporcional ao quadrado da carga presente na superfície.

O sinal elétrico medido ( $\Delta\omega$ ) é obtido pela interação entre as cargas presentes na superfície da amostra as quais induzem cargas imagens na sonda com potencial zero. A Figura 4.4 mostra uma imagem típica de EFM de um floco de MoS<sub>2</sub> antes e depois da injeção de carga. Na medida, para injeção de carga, foi aplicado -4V na amostra com uma força  $F = 216\text{nN}$ . A Figura 4.4 (c) mostra, na região do floco (escura), uma  $\Delta\omega$  menor em relação o substrato. Esse sinal corresponde uma interação atrativa, interação de Coulomb, onde a amostra (fixa na superfície) atrai a sonda que está com um  $V = 0\text{V}$ .

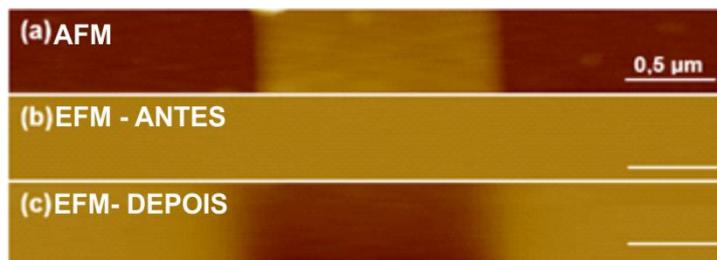


Figura 4.4 - (a) Imagem topográfica (AFM) em *fewlayer* de MoS<sub>2</sub>. (b) EFM antes da injeção de carga e (c) EFM após a injeção de carga. Umidade relativa ~ 0 %,  $V_{inj} = -4$  V,  $F = 216$  nN e *lift* 50 nm.

## 4.2. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.2.1. EFEITO DA FORÇA COMPRESSIVA

Resultados teóricos, descritos nos capítulos anteriores, mostram que os quatro TMDs analisados sofrem uma TSM quando submetidos a força compressiva. A TSM ocorre devido ao surgimento de novos estados degenerados, criados nas bandas, provocado pela aproximação das camadas (33). A Figura 4.5 mostra resultados de cálculos, feitos por nossos colaboradores, onde é possível identificar a transição teórica dos materiais estudados.

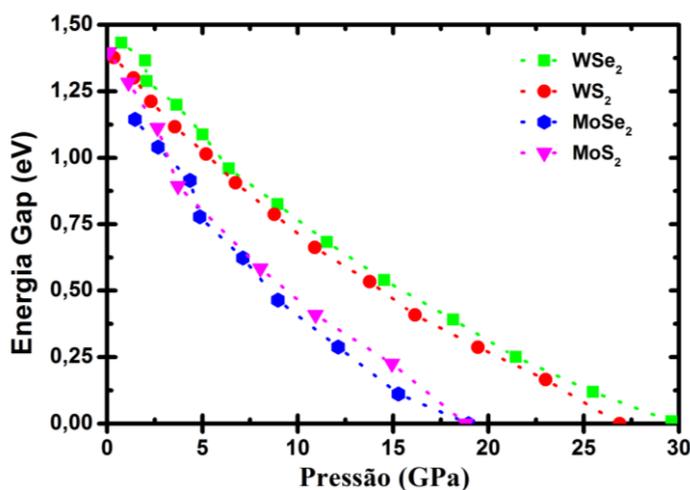


Figura 4.5 – Transição semicondutor-metal prevista por cálculos de primeiros princípios em TMDs. *Fornecida por Wellington D. de Freitas.*

Para verificação da TSM, por SPM, inicialmente analisamos o efeito da tensão (e polaridade) de injeção mantendo a força compressiva constante. Conforme mostrado na Figura 4.6 é possível notar que os materiais têm comportamentos semelhantes: à medida que  $V_{inj}$  aumenta,  $\Delta\omega$  e, portanto, a carga injetada aumenta. Este resultado mostra o comportamento capacitivo do sistema sonda-amostra descrito nas seções anteriores:  $Q = CV_{inj}$ .

Sendo  $Q$  a carga injetada,  $C$  a capacitância do sistema sonda amostra e  $V_{inj}$  a tensão aplicada durante a injeção.

As medidas foram feitas em *fewlayers* (aproximadamente 8 nm de altura), com  $F \sim 200$  nN nos quatros materiais estudados. Esse resultado foi importante para definir a tensão ótima que deveria ser utilizada na próxima etapa. A tensão de -4 V foi selecionada por permitir a identificação da carga injetada sem que ocorresse uma saturação da medida.

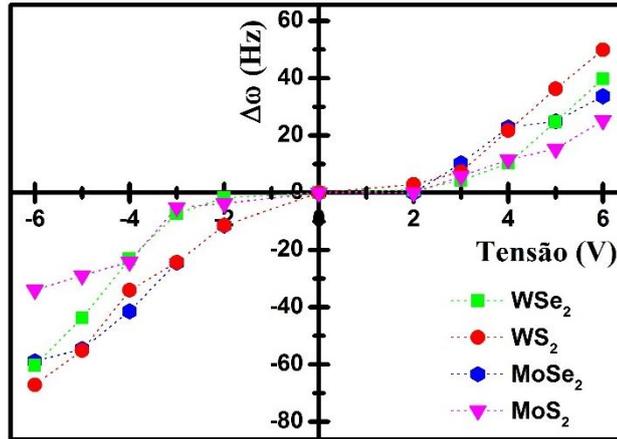


Figura 4.6 – Efeito da tensão em *fewlayers* de TMDs estudados ( $F \sim 200$  nN,  $lift = 50$  nm e Umidade relativa  $\sim 0\%$ ).

Uma vez selecionada a tensão adequada para os sistemas, foi possível realizar o experimento de transição propriamente dito. A

Figura 4.7 mostra o efeito da força compressiva com  $V_{inj} = -4$  V no grafeno (monocamada) e  $WSe_2$ . Medidas no grafeno foram realizadas para análise comparativa. O grafeno é um material condutor e, portanto, não há qualquer influência da pressão no processo de transferência de carga da sonda para o material. Independente da força aplicada, a quantidade de carga é praticamente a mesma (11). Já, no  $WS_2$ , nota-se que, inicialmente, a quantidade de carga injetada aumenta com a força compressiva. No entanto, há um limiar de força, a partir do qual a carga não varia. Esse é o comportamento de um metal típico, como o grafeno. No TMD esse comportamento ocorre em dois momentos: com forças menores  $\sim 200$  nN (1ª Transição) e com forças maiores  $\sim 600$  nN (2ª Transição).

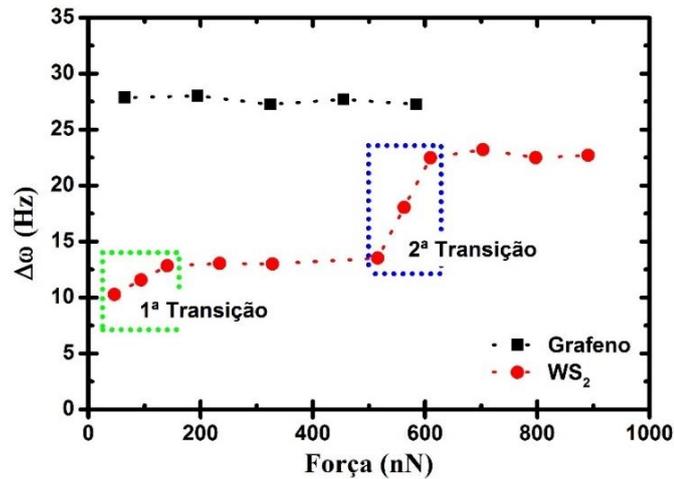


Figura 4.7 – Efeito da força compressiva em grafeno (pontos pretos) e WSe<sub>2</sub> (pontos vermelhos). ( $V_{inj} = -4$  V, *lift* 50 nm e Umidade relativa  $\sim 0$  %).

A Figura 4.8 mostra o efeito da força compressiva com  $V_{inj} = -4$  V em *fewlayers* de TMDs estudados. Nota-se que duas transições estão sempre presentes nos quatro materiais. A 1ª Transição corresponde um efeito de hidrogenação, induzida pela pressão, descrita no Capítulo 1, que leva a um comportamento condutor do material, já que fornece elétrons para a estrutura do TMD (49,51,49). Os ensaios foram feitos em atmosfera controlada de N<sub>2</sub>. No entanto o aparato não apresentou uma eficiência satisfatória para retirar totalmente a camada de contaminação da superfície. Tal camada é constituída, majoritariamente, por água que, de acordo com o modelo proposto aqui, é a fonte de hidrogênio necessário ocorrer a 1ª Transição (por hidrogenação). Na 2ª Transição pode-se confirmar a redução do *gap* de energia, previsto pelos cálculos, devido a aproximação das camadas em forças mais altas (42) (também descrito no Capítulo 1).

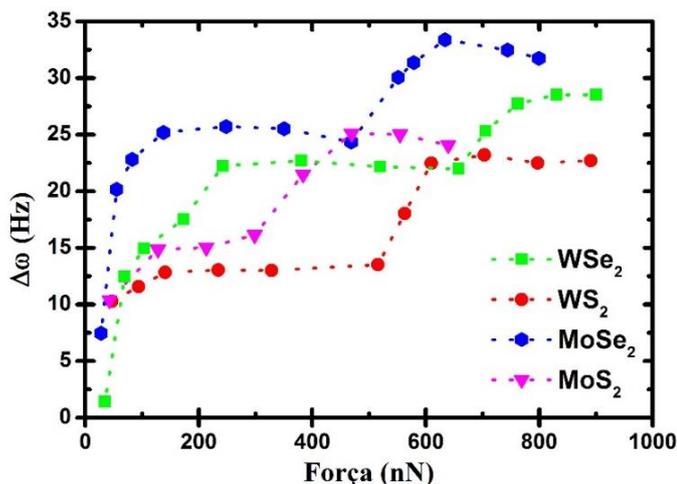


Figura 4.8 – Efeito da força compressiva em *fewlayers* de TMDs ( $V_{inj} = -4$  V,  $lift = 50$  nm e Umidade relativa  $\sim 0$  %).

Utilizando as forças da 1ª e 2ª Transições, foram feitas medidas no  $MoSe_2$  variando a tensão. A Figura 4.9 mostra os resultados obtidos em forças de 200 nN e 800 nN. O objetivo foi verificar que, em forças mais altas, o sistema tem um comportamento ôhmico, como esperado para materiais condutores.

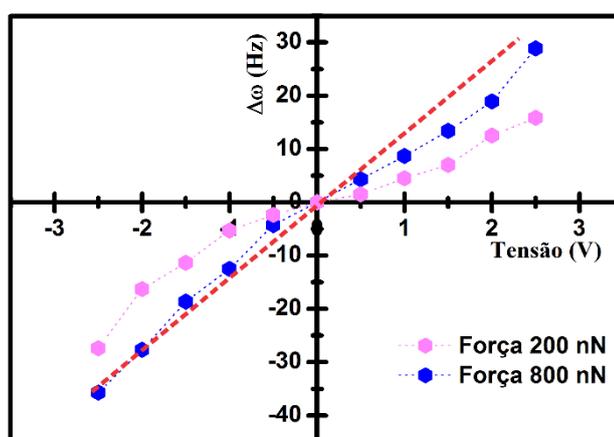


Figura 4.9 – Efeito da tensão em *fewlayers* de  $MoSe_2$  com  $F = 200$  nN e 800 nN ( $lift = 50$  nm e Umidade relativa  $\sim 0$  %). A linha pontilhada vermelha mostra comportamento ôhmico do sistema.

#### 4.2.2. EFEITO DA HIDROGENAÇÃO

O efeito da hidrogenação foi calculado pelo mestrando Wellington D. de Freitas sob orientação dos Prof. Matheus J. de S. Matos e Prof. Mario S. de C. Mazzoni. A

Figura 4.10 mostra a estrutura de bandas da bicamada de  $MoS_2$  antes e depois da hidrogenação com aplicação de pressão. Segundo os cálculos a interação do hidrogênio com  $MoS_2$  é do tipo van der Waals. Essa interação promove uma dopagem no material, onde o

hidrogênio doa seu elétron. Ainda com o aumento da pressão aplicada, após a adsorção do hidrogênio, o material passa para uma fase condutora mais significativa do que a fase de semiconductor dopado por hidrogênio.

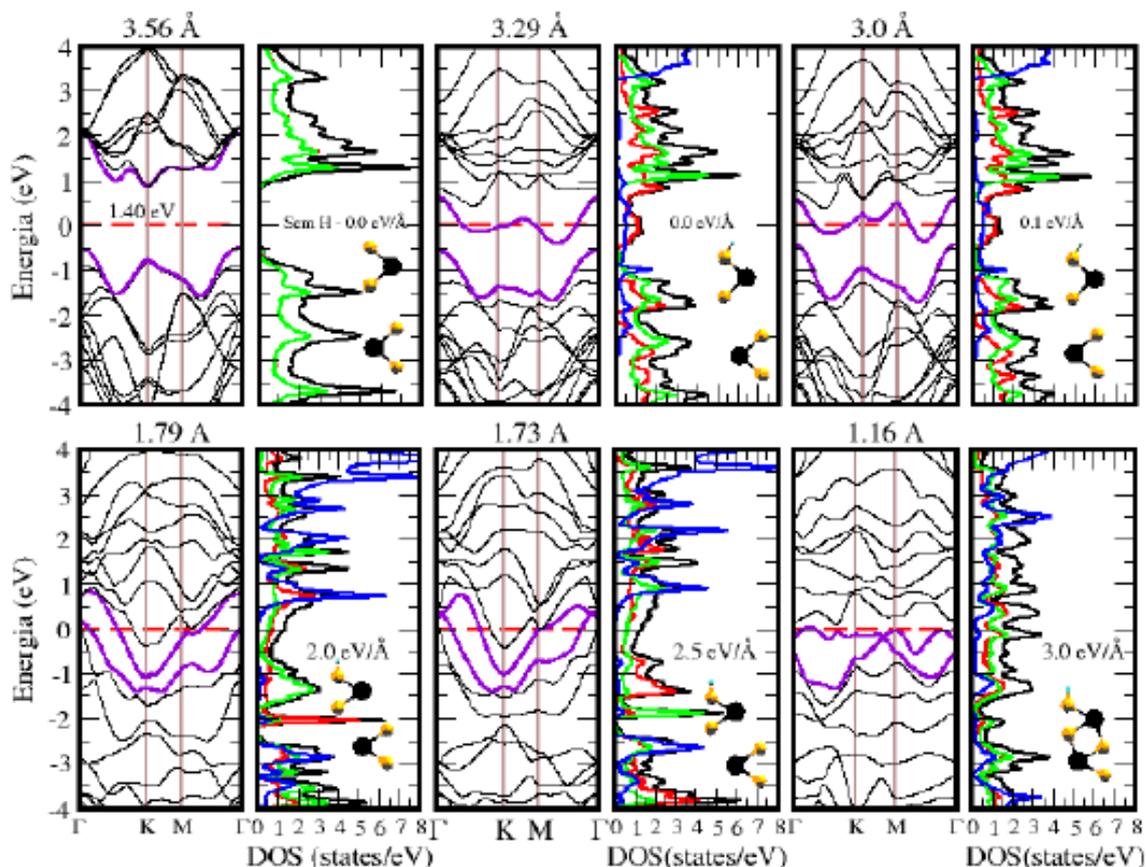


Figura 4.10 – Estrutura de bandas do MoS<sub>2</sub> antes e depois da adsorção de hidrogênio com aplicação de pressão sob a estrutura. As linhas azul, verde e vermelha mostram a contribuição de estados do H, Mo e S respectivamente. *Fornecida por Wellington D. de Freitas.*

Experimentalmente, durante as medidas há uma camada de contaminação presente na superfície da amostra. Para verificação do processo de hidrogenação, foram feitos testes envolvendo o aquecimento da amostra. Propusemos que o hidrogênio seria fornecido, experimentalmente, pela água, dessa camada de contaminação (11). Assim, aquecendo a amostra reduziríamos tal camada, diminuindo a quantidade de hidrogênio disponível para o processo. O procedimento nas medidas de aquecimento é semelhante do tradicional, o que difere é que, nesse caso, existe o controle da temperatura da sonda e do *scanner* através de um aparato apropriado. A Figura 4.11 mostra a representação esquemática do aparato empregado.

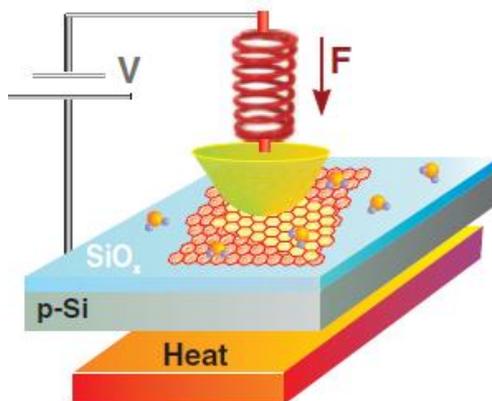


Figura 4.11 – Representação esquemática do procedimento de injeção de carga com aquecimento em um material 2D (11).

A Figura 4.12 mostra os resultados dos testes de aquecimento no MoS<sub>2</sub> em temperatura ambiente e com temperatura superior do ponto de vaporização da água. Em temperatura ambiente (triângulos rosa), a amostra apresentou as transições provocadas pela hidrogenação e aproximação das camadas vistas anteriormente. Repetindo o experimento na temperatura 120 °C (triângulos alaranjados) é possível notar que a 1ª Transição, induzida por hidrogenação, desaparece devido, possivelmente, à redução da camada de água na superfície. O mesmo ocorreu em T=180 °C (triângulos azuis).

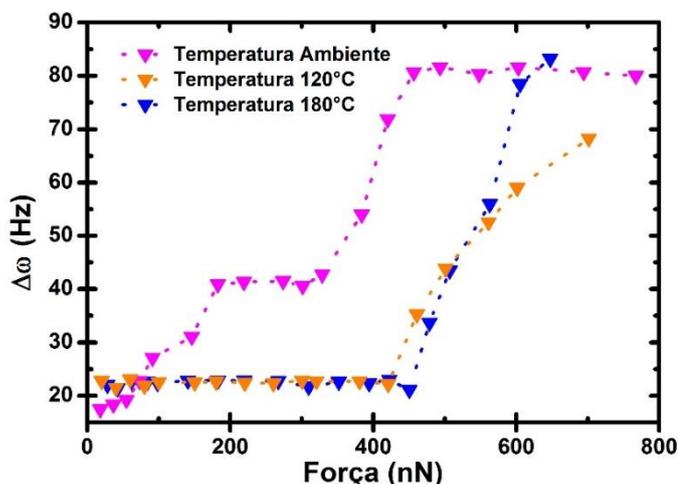


Figura 4.12 – Estudo do efeito de aquecimento na transição semicondutor metal de uma *fewlayer* de MoS<sub>2</sub>. ( $V_{inj} = -4$  V,  $lift = 50$  nm e Umidade relativa  $\sim 0$  %).

Este resultado nos permite concluir que a 1ª Transição (em forças baixas) é fortemente dependente da camada de contaminação da amostra. Como a água é o principal constituinte dessa camada, e os cálculos preveem o processo de hidrogenação, concluímos que o hidrogênio é fornecido pela água presente na superfície da amostra. A Figura 4.13 mostra a representação esquemática das duas transições: a 1ª Transição, com a incorporação do

hidrogênio na estrutura, em forças baixas, e a 2ª Transição, com a aproximação das camadas em forças altas.

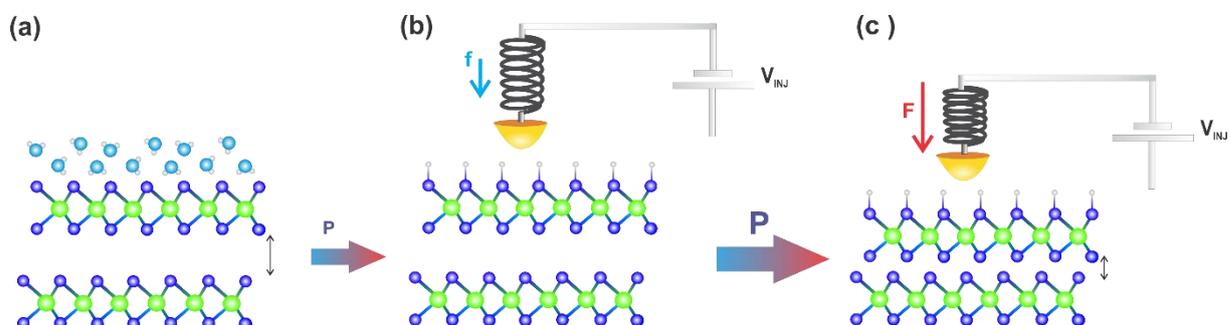


Figura 4.13 – Representação esquemática a 1ª Transição (b) e 2ª Transição (c) na estrutura do TMD.

#### 4.2.3. EFEITO DA FORÇA COMPRESSIVA NA MONOCAMADA

Cálculos por primeiros princípios, realizados pelo colaborador Wellington D. de Freitas, mostraram que a monocamada de MoS<sub>2</sub> possui uma pressão de transição de cerca de 40 GPa, enquanto para a bicamada esse valor é de 20 GPa. Essa discrepância também foi evidenciada por Cheng e colaboradores, como citado no Capítulo 1 (43)

Com intuito de comparar o efeito do número de camadas no processo de transição dos TMDs, foram feitas medidas variando a força compressiva, com tensão constante ( $V_{inj} = -4$  V) em uma mono, tri e poucas camadas de MoSe<sub>2</sub>. A Figura 4.14 mostra o comportamento observado. Pode-se notar que, para a monocamada, a 1ª Transição ocorre com  $F \sim 300$  nN e, podemos prever a 2ª Transição, com uma força compressiva superior a 300 nN. Esse comportamento certifica os cálculos, que preveem que, na monocamada, é necessária uma pressão bastante alta (tipicamente 40GPa) para que a transição aconteça. Este resultado também concorda com as previsões (teóricas e, agora experimentais) que a 1ª Transição (em baixas pressões/forças) é devida a hidrogenação das camadas.

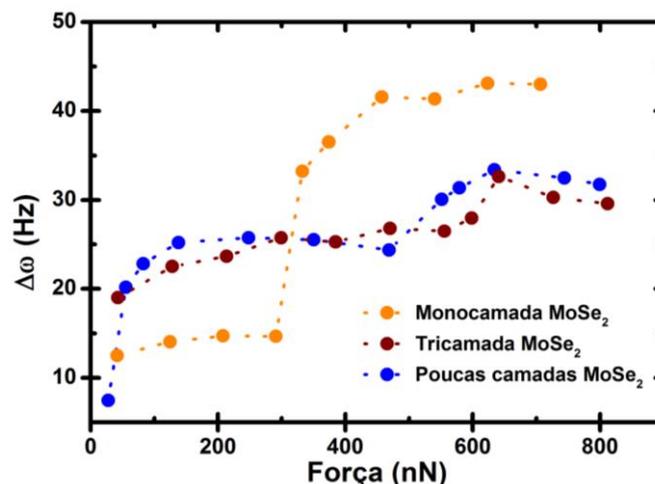


Figura 4.14 – Efeito da força compressiva em amostras de MoSe<sub>2</sub> ( $V_{inj} = -4$  V,  $lift = 50$  nm e Umidade relativa  $\sim 0$  %).

#### 4.2.4. REVERSIBILIDADE DA TRANSIÇÃO

O procedimento para verificação da reversibilidade do fenômeno de TSM foi realizado. Inicialmente, realiza-se a medida de SKPM do floco, com uma sonda coberta por um filme metálico, para verificar o sinal de potencial de superfície. Em seguida, utiliza-se outra sonda, mais dura, para a compressão do floco de interesse no modo PFM, descrito no Capítulo 2. Nessa medida, a compressão é feita em uma área, predeterminada, com uma força específica. Finalmente é feita a nova medida de SKPM do floco, com a mesma sonda metálica, e os sinais são comparados. A ideia é verificar se o procedimento de compressão gera uma modificação permanente no floco.

A Figura 4.15 mostra os resultados obtidos. Na parte (a) tem-se a imagem topográfica do MoS<sub>2</sub>, destacando a região modificada com a PFM. Em (b) seu respectivo potencial de superfície. Na parte (c) temos a alteração observada no potencial de superfície, após a compressão do floco, na região indicada em (a). Essa modificação desaparece, rapidamente em cerca de 20 minutos. Pode-se então afirmar que, conforme previram os cálculos, a transição é um processo reversível.

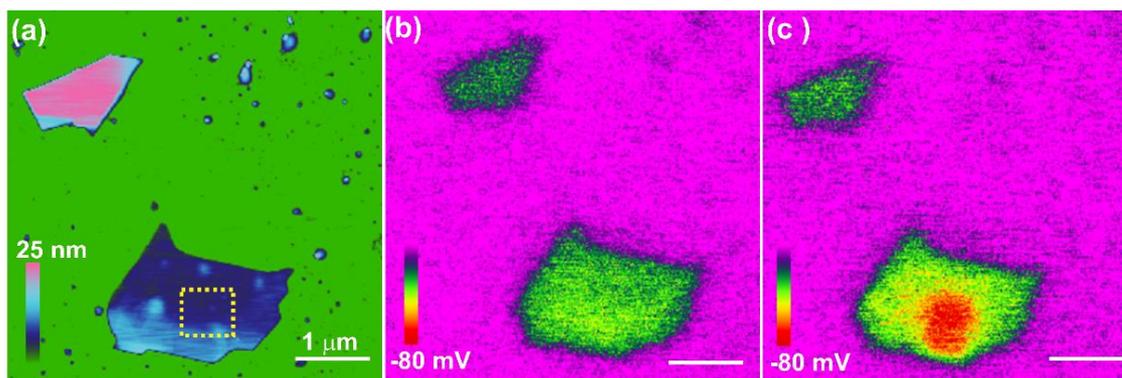


Figura 4.15 – (a) Imagem topográfica (AFM) de MoS<sub>2</sub>. (b) SKPM antes. (c) SKPM após a compressão. A área comprimida está identificada pelo quadrado amarelo. Força compressiva foi de 300 nN.

O teste para verificação da reversibilidade da transição foi realizado em outros TMDs, mostrando que efeito é reversível.

#### 4.2.5. TRANSIÇÃO MAGNÉTICA

Existem relatos na literatura de cálculos que preveem a transição de uma fase não magnética para uma fase magnética em alguns TMDs. Esse efeito seria promovido pela hidrogenação das camadas.

Motivados por esses resultados, realizamos testes de compressão seguindo de medidas de MFM. Um floco de MoSe<sub>2</sub> foi modificado em dada região com a técnica PFM. Em seguida com uma sonda magnética, já magnetizada, foi feita a medida de MFM. Foram feitas duas medidas de MFM, variando a magnetização da ponta (*up* e *down*).

A Figura 4.16 mostra o resultado obtido. Em (a) tem-se a imagem topográfica do floco. A região indica pelo quadrado foi comprimida com  $F = 600$  nN. Em (b) temos a medida MFM com a sonda magnetizada tipo “*up*” e (c) temos a mesma medida, mas dessa vez, a sonda foi magnetizada no sentido “*down*”. Não foi possível observar nenhum sinal magnético nas imagens, provavelmente devido a reversibilidade da transição.

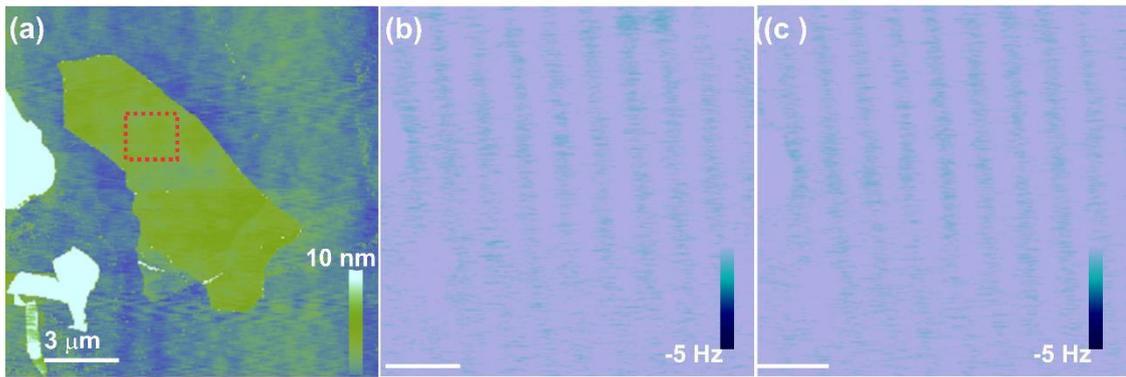


Figura 4.16 – (a) Imagem de topografia (AFM) de MoSe<sub>2</sub>. MFM após compressão (b) sonda magnetizada tipo “*up*” e (c) sonda magnetizada tipo “*down*”. A área comprimida está identificada pelo quadrado vermelho. Força compressiva  $F= 600$  nN.

Neste trabalho apresentamos estudos a respeito do efeito da força compressiva nas propriedades eletromecânicas em TMDs. Com a metodologia, foi mostrado que dois processos (aproximação das camadas e hidrogenação) levam a uma transição semicondutor-metal nesses materiais. O método de estudo ainda, mostrou que as técnicas de SPM podem ser bastante úteis, não só na caracterização, mas também para manipulação dos materiais 2D.

As medidas de transição foram feitas utilizando a técnica de Microscopia de Força Elétrica (EFM). Nela, mede-se a variação de frequência de oscilação da alavanca ( $\Delta\omega$ ), a qual é proporcional ao quadrado da carga presente na superfície. Com as medidas de EFM foi possível observar a existência de duas transições.

Em todos os materiais estudados, à medida que a força compressiva, utilizada durante a injeção, aumenta, a quantidade de carga injetada aumenta. Inicialmente, ocorre uma saturação dessa carga em forças menores que 200nN (1ª transição). Aumentando ainda mais a força compressiva, a carga volta a aumentar, mas satura, novamente, em forças acima de 600nN (2ª transição). Medidas envolvendo aquecimento do sistema sonda/amostra, realizadas em ambiente controlado, e cálculos por primeiros princípios, comprovaram a fenomenologia de hidrogenação da superfície (primeira transição) e aproximação das camadas (segunda transição). Os resultados mostraram que 1ª Transição é inibida na ausência da camada de contaminação presente nas amostras, que é composta principalmente por água, principal fonte para o processo de hidrogenação. O efeito da transição é reversível em todos os materiais estudados.

Em suma, este é o primeiro trabalho que mostra a existência de 2 transições em TMDs submetidos a compressão.

1 GUZMAN, M.; DILLE, J.; GODET, S. Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles against gram-positive and gram-negative bacteria. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, v. 8, n. 1, p. 37, 2012.

2 VIRKUTYLE, J.; AL-ABED, S. R.; DIONYSIOU, D. D. Depletion of the protective aluminum hydroxide coating in TiO<sub>2</sub>-based sunscreens by swimming pool water ingredients. **Chemical Engineering Journal**, v. 191, n. 15, p. 95, 2012.

3 BANDODKAR, A. J.; JIA, W.; WANG, J. Tattoo-Based Wearable Electrochemical Devices: A Review. **Electroanalysis**, v. 27, p. 562, 2015.

4 ANDERSON, H. Nanotechnology Products: In Medicine, Sports, Transportation and Environment. **MicroscoperMaster.com**, 2018. Disponível em: <<https://www.microscopemaster.com/nanotechnology-products.html>>. Acesso em: 2019.

5 MCCANN, E. Asymmetry gap in the electronic band structure of bilayer graphene. **Physical Review B**, v. 74, n. 16, p. 161403, 2006.

6 CASTRO NETO, A. H. et al. The electronic properties of graphene. **Reviews of Modern Physics**, v. 81, p. 109, 2009.

7 OHTA, T. et al. Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene. **Science**, v. 313, n. 5789, p. 951, 2006.

8 PARK, S.; RUOFF, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. **Nature Nanotechnology**, v. 4, n. 4, p. 217, 2009.

9 ELIAS, D. C. et al. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane. **Science**, v. 323, n. 5914, p. 610, 2009.

10 ZHOU, J. et al. Ferromagnetism in Semihydrogenated Graphene Sheet. **Nano Letters**, v. 9, n. 11, p. 3867, 2009.

11 BARBOZA, A. P. M. et al. Room-Temperature Compression-Induced Diamondization of Few-Layer Graphene. **Advanced Materials**, v. 23, n. 27, p. 3014, 2011.

- 12 PARKDEL, A.; BANDO, Y.; GOLBERG, D. Nano boron nitride flatland. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 3, p. 934, 2014.
- 13 ZHANG, W. J. et al. Nucleation, growth and characterization of cubic boron nitride (cBN) films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, n. 20, p. 6159, 2007.
- 14 WANG, Q. H. et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. **Nature Nanotechnology**, v. 7, n. 11, p. 699, 2012.
- 15 CHHOWALLA, M. et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. **Nature Chemistry**, v. 5, n. 4, p. 263, 2013.
- 16 BARBOZA, A. P. M. et al. Compression-Induced Modification of Boron Nitride Layers: A Conductive Two-Dimensional BN Compound. **ACS Nano**, v. 12, n. 6, p. 5866, 2018.
- 17 LI, H. et al. Preparation and Applications of Mechanically Exfoliated Single-Layer and Multilayer MoS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> Nanosheets. **Accounts of Chemical Research**, v. 47, n. 4, p. 1067, 2014.
- 18 CONSONI, D. R. **Estudo do processo de obtenção de dissulfeto de molibdênio por plasma DC**. Florianópolis-SC: Universidade Federal de Santa Catarina - Dissertação de Mestrado, 2008.
- 19 ZHANG, Y. et al. Controlled Growth of High-Quality Monolayer WS<sub>2</sub> Layers on Sapphire and Imaging Its Grain Boundary. **ACS Nano**, v. 7, n. 10, p. 8963, 2013.
- 20 HUANG, J. K. et al. Large-Area Synthesis of Highly Crystalline WSe<sub>2</sub> Monolayers and Device Applications. **ACS nano**, v. 8, n. 1, p. 923, 2013.
- 21 EFTEKHARI, A. Molybdenum diselenide (MoSe<sub>2</sub>) for energy storage, catalysis, and optoelectronics. **Applied Materials Today**, v. 8, p. 1, 2017.
- 22 SONG, J. G. et al. Layer-Controlled, Wafer-Scale, and Conformal Synthesis of Tungsten Disulfide Nanosheets Using Atomic Layer Deposition. **ACS Nano**, v. 7, n. 12, p. 11333, 2013.
- 23 CHEN, Y. Z. et al. Ultrafast and Low Temperature Synthesis of Highly Crystalline and Patternable Few-Layers Tungsten Diselenide by Laser Irradiation Assisted Selenization Process. **ACS Nano**, v. 9, n. 4, p. 4346, 2015.
- 24 KUMAR, A.; AHLUWALIA, P. K. Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H-MX<sub>2</sub> (M = Mo, W; X = S, Se, Te) from ab-initio theory: new direct band gap semiconductors. **The European Physical Journal B.**, v. 85, n. 6, p. 186, 2012.

- 25 RADISAVLJEVIC, B. et al. Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors. **Nature Nanotechnology**, v. 6, n. 3, p. 147, 2011.
- 26 HUANG, X.; ZENG, Z.; ZHANG, H. Metal dichalcogenide nanosheets: preparation, properties and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 5, p. 1934, 2013.
- 27 WU, S. et al. Monolayer semiconductor nanocavity lasers with ultralow thresholds. **Nature**, v. 520, n. 7545, p. 69, 2015.
- 28 YU, X. et al. Self-assembled 2D WSe<sub>2</sub> thin films for photoelectrochemical hydrogen production. **Nature Communications**, v. 6, p. 7596, 2015.
- 29 PUMERA, M.; SOFRE, Z.; AMBROSI, A. Layered transition metal dichalcogenides for electrochemical energy generation and storage. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 24, p. 8981, 2014.
- 30 BERNARDI, M.; PALUMMO, M.; GROSSMAN, J. C. Extraordinary Sunlight Absorption and One Nanometer Thick Photovoltaics Using Two-Dimensional Monolayer Materials. **Nano Letters**, v. 13, n. 8, p. 3664, 2013.
- 31 NIU, L. et al. Salt-Assisted High-Throughput Synthesis of Single- and Few-Layer Transition Metal Dichalcogenides and Their Application in Organic Solar Cells. **Small**, v. 10, n. 22, p. 4651, 2014.
- 32 MARTINS, L. G. P. et al. Raman evidence for pressure-induced formation of diamondene. **Nature Communications**, v. 8, n. 1, p. 96, 2017.
- 33 BHATTACHARYYA, S.; SINGH, A. K. Semiconductor-metal transition in semiconducting bilayer sheets of transition-metal dichalcogenides. **Physical Review B**, v. 86, n. 7, p. 075454, 2012.
- 34 KUMAR, A.; AHUWALIA, P. K. Semiconductor to metal transition in bilayer transition metals dichalcogenides MX<sub>2</sub> (M = Mo, W; X = S, Se, Te). **Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering**, v. 21, n. 6, p. 065015, 2013.
- 35 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Física do estado sólido**. [S.l.]: Cengage Learning, 2011.
- 36 KITTEL, C.; MCEUEN, P. **Introduction to solid state physics**. New York-USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- 37 CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering an Introduction**. 8<sup>a</sup>. ed. USA: John Wiley & Sons, Inc., 2018.

- 38 SU, X. et al. Band gap modulation of transition-metal dichalcogenide MX<sub>2</sub> nanosheets by in-plane strain. **Physica E**, v. 84, p. 216, 2016.
- 39 SCALISE, E. et al. Strain-Induced Semiconductor to Metal Transition in the Two-Dimensional Honeycomb Structure of MoS<sub>2</sub>. **Nano Research**, v. 5, n. 1, p. 43, 2012.
- 40 CHI, Z. H. et al. Pressure-Induced Metallization of Molybdenum Disulfide. **Physical Review Letters**, v. 113, n. 3, p. 036802, 2014.
- 41 DUWAL, S.; YOO, C. S. Shear-Induced Isostructural Phase Transition and Metallization of Layered Tungsten Disulfide under Nonhydrostatic Compression. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 120, n. 9, p. 5101, 2016.
- 42 NAYAK, A. P. et al. Pressure-induced semiconducting to metallic transition in multilayered molybdenum disulfide. **Nature Communications**, v. 5, p. ncomms4731, 2014.
- 43 CHENG, X. et al. Thickness-dependent phase transition and optical behavior of MoS<sub>2</sub> films under high pressure. **Nano Research**, v. 11, n. 2, p. 855, 2018.
- 44 NAYAK, A. P. et al. Pressure-Dependent Optical and Vibrational Properties of Monolayer Molybdenum Disulfide. **Nano Letters**, v. 15, p. 346, 2014.
- 45 DYBALA, F. et al. Pressure coefficients for direct optical transitions in MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub> crystals and semiconductor to metal transitions. **Scientific reports**, v. 6, p. 26663, 2016.
- 46 QUEREDA, J. et al. Strain engineering of Schottky barriers in single- and few-layer MoS<sub>2</sub> vertical. **2D Materials**, v. 4, n. 2, p. 021006, 2017.
- 47 FU, D. et al. Mechanically modulated tunneling resistance in monolayer MoS<sub>2</sub>. **Applied Physics Letters**, v. 103, n. 18, p. 183105, 2013.
- 48 ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. **Princípios de Química-: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. [S.l.]: Bookman Editora, 2018.
- 49 SHI, H. et al. Strong ferromagnetism in hydrogenated monolayer MoS<sub>2</sub> tuned by strain. **Physical Review B**, v. 88, p. 205305, 2013.
- 50 OUYANG, F. et al. Effects of edge hydrogenation on structural stability, electronic, and magnetic properties of WS<sub>2</sub> nanoribbons. **Journal of applied Physical**, v. 114, p. 213701, 2013.
- 51 MA, K. Y. et al. Hydrogenation of monolayer molybdenum diselenide via hydrogen plasma treatment. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, p. 11294, 2017.
- 52 HAN, S. W. et al. Hydrogenation-induced atomic stripes on the 2H-MoS<sub>2</sub> surface. **Physical Review B**, v. 92, n. 24, p. 241303, 2015.

- 53 HAN, S. W. et al. Controlling Ferromagnetic Easy Axis in a Layered MoS<sub>2</sub> Single Crystal. **Physical Review Letters**, v. 110, n. 24, p. 247201, 2013.
- 54 BINNING, G. et al. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. **Physical Review Letters**, v. 49, n. 1, p. 57, 1982.
- 55 BINNING, G.; QUATE, C. F. Atomic Force Microscope. **Physical Review Letters**, v. 56, n. 9, p. 930, 1986.
- 56 NEVES, B. R. A.; VILELA, J. M. C.; ANDRADE, M. S. Microscopia de Varredura por Sonda mecânica: uma introdução. **Cerâmica**, v. 44, n. 290, p. 212, 1998.
- 57 BARBOZA, A. P. M. **Propriedades eletromecânicas de nanoestruturas por Microscopia de Varredura por Sonda**. Belo Horizonte-MG: Universidade Federal de Minas Gerais - Tese de Doutorado, 2012.
- 58 FONTES, G. N. **Estudo de propriedades estruturais e térmicas de bicamadas de OPA**. Belo Horizonte-MG: Universidade Federal de Minas Gerais - Dissertação de Mestrado, 2002.
- 59 PRADO, M. D. C. **Utilização de ácidos fosfônicos para decoração e crescimento de nanomateriais**. Belo Horizonte-MG: Universidade Federal de Minas Gerais - Tese de Doutorado, 2013.
- 60 BHUSHAN, B. **Scanning probe microscopy in nanoscience and nanotechnology**. Columbus-USA: Springer Science And Business Media, 2010.
- 61 MA, Z. et al. Precise Nanoscale Measurements with Scanning Probe Microscopy (SPM): A Review. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 17, n. 4, p. 2213, 2017.
- 62 SEO, Y.; JHE, W. Atomic force microscopy and spectroscopy. **Reports on Progress in Physics**, v. 71, n. 1, p. 16101, 2007.
- 63 KITTEL, C.; MCEUEN, P. **Introduction to solid state physics**. New York-USA: Wiley, 2005.
- 64 LEITE, F. L.; HERRMANN JR., P. S. P. Application of atomic force spectroscopy (AFS) to studies of adhesion phenomena: a review. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 19, n. 3-5, p. 365, 2005.
- 65 LEITE, F. L. et al. The Atomic Force Spectroscopy as a Tool to Investigate Surface Forces: Basic Principles and Applications. **Méndez-Vilas A and Díaz J. Modern Research and Educational Topics in Microscopy**. Formatex, p. 747, 2007.

- 66 BARBOZA, A. P. M. **Estudo da Injeção de Carga em Nanotubos de Carbono por Microscopia de Força Elétrica**. Belo Horizonte-MG: Universidade Federal de Minas Gerais - Dissertação de Mestrado, 2008.
- 67 SABADI, M. et al. Structural and Nanomechanical Properties of Paperboard Coatings Studied by Peak Force Tapping Atomic Force Microscopy. **ACS applied materials and interfaces**, v. 4, n. 10, p. 5534, 2012.
- 68 SAHIN, O.; ERINA, N. High-resolution and large dynamic range nanomechanical mapping in tapping-mode atomic force microscopy. **Nanotechnology**, v. 19, n. 44, p. 445717, 2008.
- 69 FOSTER, B. New Atomic Force Microscopy (AFM) Approaches Life Sciences Gently, Quantitatively, and Correlatively. **American laboratory**, v. 44, n. 4, p. 24, 2012.
- 70 PITTENGER, B.; ERINA, N.; SU, C. Quantitative Mechanical Property Mapping at the Nanoscale with PeakForce QNM. **Application note Veeco Instruments Inc**, p. 1, 2010.
- 71 HUA, Y. **PeakForce - QNM Advanced Applications Training 2014**. Bruker. USA. 2014.
- 72 ARAÚJO, K. A. D. S. **Estudo de propriedades elétricas de nanotubos de carbono e monocamadas de Ácido Retinóico por microscopia de varredura por sonda**. Belo Horizonte-MG: Universidade Federal de Minas Gerais - Tese de Doutorado, 2016.
- 73 GRIFFITHS, D. J. **Introduction to Electrodynamics**. 3ª. ed. New York-USA: Prentice Hall, 1999.
- 74 GEIM, A. K.; GRIGORIEVA, V. Van der Waals heterostructures. **Nature - International Journal of Science**, v. 499, p. 419, 2013.
- 75 GRIFFITHS, D. J. **Introduction to quantum mechanics**. New Jersey-USA: Prentice Hall, 1995.
- 76 CONSONI, D. R. **Estudo do processo de obtenção de Dissulfeto de Molibdênio por plasma dc**. Florianópolis-SC: Universidade Federal de Santa Catarina - Dissertação de Mestrado, 2008.
- 77 CADORE, A. R. **Influência de impurezas ionizadas e moléculas adsorvidas no mecanismo de transporte elétrico de grafeno**. Belo Horizonte-MG: Universidade Federal de Minas Gerais - Dissertação de Mestrado, 2013.