



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 – TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**OBTENÇÃO DE ESTRUTURAS BIDIMENSIONAIS DE SELENETO DE  
TUNGSTÊNIO ( $WSe_2$ ) A PARTIR DA ESFOLIAÇÃO EM SOLVENTE**

Autor: Daniel Gerchman

00172164

Professora Orientadora:

Dra. Annelise Kopp Alves

Dezembro de 2013

## **AGRADECIMENTOS**

Um grande obrigado a todos que me apoiaram durante esses anos de Engenharia de Materiais, me acompanharam e me apoiaram: meus amigos; meus pais; meus dois queridos irmãos Julio e Marcos; meus avós.

Agradeço também aos que me auxiliaram durante este trabalho de conclusão, essenciais para que fosse terminado a tempo: Annelise Kopp Alves, minha orientadora que fez de tudo para que tudo se encaminhasse; Aline Tais da Rosa, que me ajudou com as análises de MET e EDS; Rúbia Young Sun Zampiva com sua disposição e ajuda com o MEV; e a toda a equipe e colegas do LACER.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	2
2.1. Grafeno .....	2
2.2. Metais de transição dicalcogenados (TMDs).....	5
2.3. Esfoliação em líquido .....	8
2.4. Seleneto de Tungstênio ( $WSe_2$ ).....	10
2.4.1. Aplicações de $WSe_2$ esfoliado .....	12
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	14
3.1. Procedimento Experimental .....	14
3.2. Parâmetros.....	16
3.2.1. Tipo de solvente .....	16
3.2.2. Comparação de métodos de ultrassom .....	17
3.2.3. Tempo de ultrassom.....	18
3.2.4. Concentração .....	18
3.3. Caracterização .....	18
3.3.1. Espectroscopia UV/VIS .....	18
3.3.2. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) .....	19
3.3.3. Microscopia eletrônica de Transmissão (MET).....	19
3.3.4. Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS).....	19
3.3.5. Microscopia de força atômica (AFM) .....	20
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	21
4.1. Influência do tipo solvente.....	21
4.2. Influência da concentração de $WSe_2$ .....	23
4.3. Método de aplicação de ultrassom.....	25
4.4. Tempo de ultrassom.....	26
4.5. Caracterizações morfológicas .....	28
5. CONCLUSÕES.....	37
6. REFERÊNCIAS .....	38
ANEXOS.....	43

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Filmes de grafeno. (A) Estrutura de grafeno, composta por hexágonos de carbono em uma rede bidimensional. (B) Fotomicrografia de múltiplas camadas de grafeno com 3nm de espessura. ....	2
<b>Figura 2:</b> Diferentes técnicas de obtenção de grafeno. (A) Esfoliação micromecânica, (B) Intercalação por lítio e esfoliação, (C) Esfoliação líquida com ultrassom, (D) Obtenção de grafeno por CVD.....	3
<b>Figura 3:</b> Estruturas 1T, 2H e 3R de TMDs. ....	6
<b>Figura 4:</b> Fluxograma de procedimento para esfoliação líquida com ultrassom. ....	9
<b>Figura 5:</b> Fotoluminescência de WSe <sub>2</sub> . (a) Espectro de PL normalizado de WSe <sub>2</sub> mecanicamente esfoliado. (b) Comportamento de PL em relação ao aumento de camadas. Imagem adaptada de (34).....	11
<b>Figura 6:</b> Espectroscopia Raman de WSe <sub>2</sub> . (a) Representação dos modos Raman E2g1 e A1g em WSe <sub>2</sub> . (b) Espectro Raman de WSe <sub>2</sub> de 1 camada (1L) a 5 camadas (5L) e em multicamadas (bulk). (c) Área do espectro Raman não polarizado com excitação a 532 nm com ausência de banda em uma camada.....	12
<b>Figura 7:</b> Célula solar de TMD/Grafeno. M1 e M2 são respectivamente metais de baixa e alta função trabalho. A junção TMD/grafeno está em destaque no retângulo pontilhado.....	13
<b>Figura 8:</b> Fluxograma de procedimento realizado neste trabalho.....	14
<b>Figura 9:</b> Equipamentos de ultrassom. (A) Tipo banho (Ultracleaner 1500, Unique) e (B) tipo ponteira (Ultrasonic Processor 500W, Cole-Parmer) .....	17
<b>Figura 10:</b> Sobrenadante resultante da esfoliação de WSe <sub>2</sub> em diferentes solventes, após 30 minutos de ultrassom tipo ponteira e 30 minutos de centrifugação. Água, Isopropanol e NMP puros em (a), (d) e (g), com adição de seleneto de tungstênio em (b), (e) e (h) e, em solvente com surfactante (c), (f) e (i). ....	21
<b>Figura 11:</b> Comparação entre os valores de transmitância dos sobrenadantes utilizando diferentes solventes na esfoliação de WSe <sub>2</sub> . ....	22
<b>Figura 12:</b> Avaliação visual do sobrenadante obtidos após esfoliação de.....	23
<b>Figura 13:</b> Avaliação visual do sobrenadante obtidos após esfoliação de.....	24
<b>Figura 14:</b> Influência na concentração de WSe <sub>2</sub> na concentração de material esfoliado utilizando-se o sistema NMP com surfactante. ....	24

<b>Figura 15:</b> Comparação visual dos sobrenadantes obtidos após centrifugação do material esfoliado utilizando ultrassom do tipo ponteira (a) ou banho (b).....	25
<b>Figura 16:</b> Espectro UV/VIS de transmitâncias comparando métodos de ultrassom de ponteira e banho. ....	26
<b>Figura 17:</b> Avaliação visual da influência do tempo aplicação de ultrassom na esfoliação de WSe <sub>2</sub> : (a) 15min, (b) 30 min, (c) 45 min. ....	27
<b>Figura 18:</b> Resultado da espectrometria UV/VIS com diferentes tempos de ultrassom.....	28
<b>Figura 19:</b> Imagem obtida por MEV de partícula de WSe <sub>2</sub> esfoliado. Assinalado com setas as múltiplas camadas do material parcialmente esfoliado. Circulado possível material contendo uma monocamada. ....	29
<b>Figura 20:</b> Imagem obtida por MEV de partícula de WSe <sub>2</sub> esfoliado, possivelmente composta por uma monocamada com área de aproximadamente 1µm <sup>2</sup> . ....	29
<b>Figura 21:</b> Imagem obtida por MEV revela a insuficiente eliminação de NMP. ....	30
<b>Figura 22:</b> Imagem obtida por MET indicando presença de múltiplas camadas em estrutura não esfoliada.....	31
<b>Figura 23:</b> Imagem obtida por MET mostrando dupla camada de WSe <sub>2</sub> e visualização dos planos cristalinos.....	32
<b>Figura 24:</b> Provável monocamada observada por MET. ....	32
<b>Figura 25:</b> Imagem com resolução atômica obtida por MET de WSe <sub>2</sub> esfoliado utilizando ultrassom.....	33
<b>Figura 26:</b> Composição química do material esfoliado determinada por MET/EDS. ....	34
<b>Figura 27:</b> Imagem obtida por AFM apresentando a diferença de altura entre o substrato e o material esfoliado.....	35
<b>Figura 28:</b> Imagem obtida por AFM apresentando monocamadas de WSe <sub>2</sub> .....	36

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Propriedades eletrônicas de TMDs <sup>17</sup> .....	5
<b>Tabela 2:</b> Diferentes combinações de WSe <sub>2</sub> , solvente e surfactante utilizados.....	17

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

TMDs – Metais de transição dicalcogenados

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

EDS – Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

AFM – Microscopia de força atômica

2D - Bidimensional

3D – Tridimensional

DRX – Difração de raios X

IPA - Isopropanol

NMP – N-metil-pirolidona

UV/VIS – Ultravioleta/Visível

## RESUMO

Utilizando materiais que possuem estruturas em camadas e esfoliando-os, é possível obter-se estruturas bidimensionais, que estão atraindo atenção de pesquisadores cada vez mais devido sua alta área superficial e suas propriedades diferenciadas dos materiais macroscópicos. Foi realizada neste trabalho pela primeira vez reportada a esfoliação líquida com ultrassom de seleneto de tungstênio ( $WSe_2$ ). Neste processo, foram avaliadas influências de parâmetros do procedimento, obtendo-se um resultado otimizado do material esfoliado. Por fim, o material esfoliado foi depositado e caracterizados com MEV, MET com EDS, constatando a presença de estruturas parcialmente esfoliadas, assim como monocamadas de  $WSe_2$ . Com a técnica de AFM foi medida a espessura das monocamadas, atingindo dimensão de  $7.5\text{Å}$ . Utilizando este método, foi constatado que é possível a obtenção de monocamadas de seleneto de tungstênio, que pode ser aplicado em dispositivos como transistores e células solares.

## 1. INTRODUÇÃO

A partir da recente descoberta do grafeno, material composto de uma camada de carbono com um átomo de espessura, e da sua subsequente caracterização, a família de materiais de metais de transição dicalcogenados (TMDs) começa a receber atenção de cientistas, devido a possibilidade de obtenção de camadas triatômicas análogas ao grafeno, porém com propriedades semicondutoras, podendo ser utilizados em diversos equipamentos eletrônicos.

Um material pouco estudado dentre os TMDs é o seleneto de tungstênio ( $WSe_2$ ), que segundo a literatura, apenas foi esfoliado micromecanicamente, não possuindo atualmente relatórios sobre os procedimentos de obtenção de suas monocamadas que possa ser feito à larga escala.

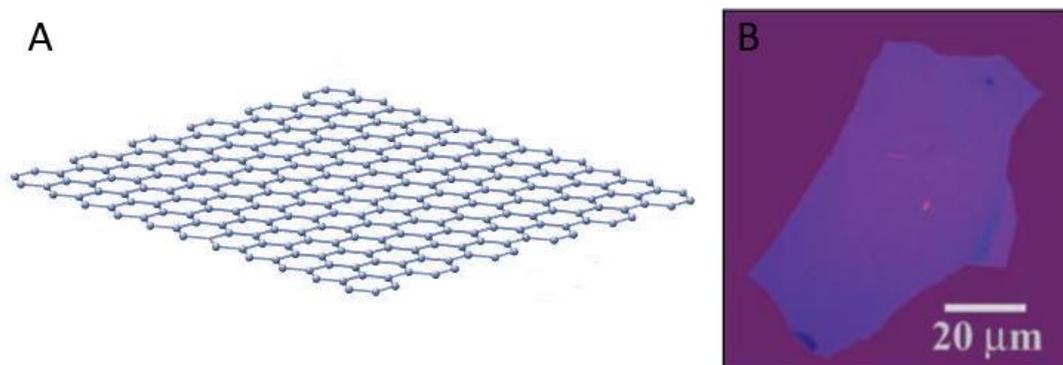
Neste contexto, foi realizada neste trabalho a esfoliação líquida com auxílio de ultrassom a fim de obter-se monocamadas de  $WSe_2$ . Foram avaliados diversos parâmetros do procedimento, tais como a influência da concentração de  $WSe_2$ , do tempo de ultrassom, do solvente orgânico, da influência da utilização de surfactantes e uma comparação entre método de ultrassom do tipo banho e ponteira.

Com a otimização de tais parâmetros, foi realizada a análise por MEV, MET com EDS e AFM para determinar a presença de monocamadas do material.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Grafeno

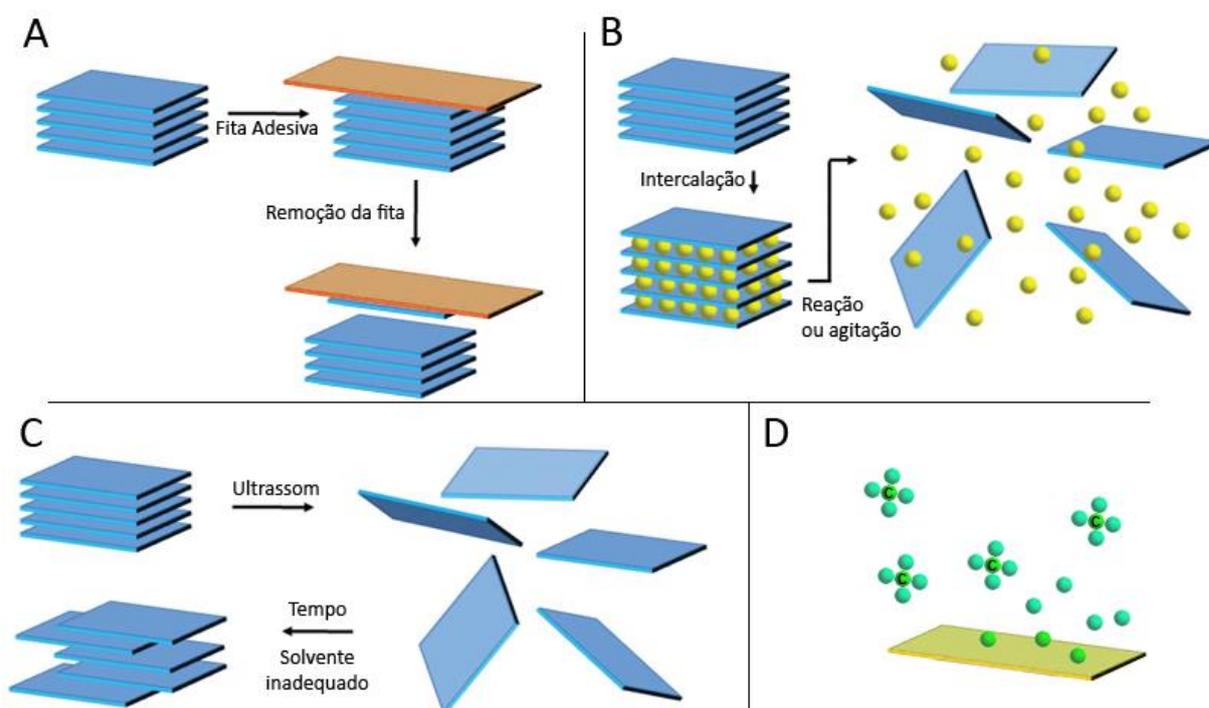
Filmes cristalinos bidimensionais eram antes considerados apenas teóricos, devido a instabilidade causada pela temperatura e a diminuição do ponto de fusão do material com a redução de sua espessura<sup>1,2</sup>. Foi apenas em 2004 que Geim e Novoselov *et al.* produziram pela primeira vez uma camada monoatômica de carbono hexagonal formando uma rede bidimensional, nomeado então como grafeno (Figura 1), provando a possibilidade prática desses filmes finos<sup>3</sup>. O método utilizado pela equipe para isolar a camada monoatômica a partir do grafite consiste no uso de uma fita adesiva para romper as ligações de Van de Waals entre carbonos de diferentes camadas, que se liga a fita e pode ser isolado removendo o substrato. Esta técnica, a esfoliação micromecânica, é capaz de produzir grafeno de grande tamanho lateral, com poucos defeitos e ótima qualidade.



**Figura 1:** Filmes de grafeno. (A) Estrutura de grafeno, composta por hexágonos de carbono em uma rede bidimensional. (B) Fotomicrografia de múltiplas camadas de grafeno com 3nm de espessura.

A partir do isolamento do grafeno, foi possível o estudo de suas propriedades e, observado características eletrônicas incomuns<sup>4</sup>, ótima condutividade elétrica ( $\sim 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) e térmica (3000 W/mK) no mesmo plano<sup>5</sup>, alta área superficial e resistência mecânica (1060GPa)<sup>6</sup>. Tais propriedades se tornaram atrativas para confecção de células solares<sup>7</sup>, sensores<sup>8</sup>, compósitos condutores, transistores<sup>9</sup> e de outros nanoeletrônicos.

Entretanto, este método não é capaz de produzir grande quantidade de grafeno, necessário para fabricação em escala industrial. Outras técnicas foram então desenvolvidas a fim de aumentar a produtividade (Figura 2), como crescimento epitaxial por deposição química em fase vapor (CVD)<sup>10</sup>, esfoliação química do grafite pela intercalação de material ou reações de oxidação<sup>11</sup> e esfoliação em líquido<sup>12</sup>, onde é utilizado solvente orgânico e ultrassom para separação das camadas, dentre outras. Apesar do aumento de produtividade, tais procedimentos introduzem defeitos como modificações na rede, não uniformidade, limitações em tamanho e possibilidades de nucleação de outras camadas<sup>13</sup>, mantendo o método de esfoliação micromecânica ainda aquele mais utilizado para pesquisas que os demais.



**Figura 2:** Diferentes técnicas de obtenção de grafeno. (A) Esfoliação micromecânica, (B) Intercalação por lítio e esfoliação, (C) Esfoliação líquida com ultrassom, (D) Obtenção de grafeno por CVD.

No processo de CVD, um substrato de um metal como o cobre é aquecido em um forno até temperaturas em torno de 1000°C, aumentando o tamanho de seus domínios. Um hidrocarboneto gasoso como metano (CH<sub>4</sub>) flui dentro do forno e reage com o substrato metálico, depositando-se e cristalizando-se com o resfriamento do forno, formando uma camada de grafeno. Como resultado, filmes contínuos podem ser produzidos. Porém é recorrente a presença de falhas, proveniente da diferença de expansão térmica entre o substrato e o filme, tal como impurezas devido ao processamento<sup>14</sup>.

Adicionando-se reagentes que podem se expandir, como monômeros, ou gerar gases, como o butil-lítio, ou ainda oxidar o grafite para geração de sítios para funcionalizações com moléculas maiores são outras das técnicas possíveis para obtenção do grafeno a partir do grafite. A expansão dos gases, a polimerização do monômero e a funcionalização, conseguem separar as camadas rompendo as forças de Van der Waals. O grafeno é então formado após a remoção dos reagentes incorporados na intercalação.

Alternativamente, o ultrassom também é capaz de efetuar a esfoliação do grafite, fornecendo energia mecânica suficiente para separar as camadas. Para isso, métodos que promovem a dispersão do grafeno em soluções de água e surfactante<sup>15</sup> e em solventes orgânicos<sup>16</sup> foram desenvolvidos. Nestes métodos não é necessária a oxidação do grafeno para torná-lo solúvel em água, assim não alterando suas propriedades pela adição de grupos funcionais extras. Utilizando solventes pouco compatíveis com o material a ser esfoliado e, se dado tempo suficiente após aplicação de ultrassom, as camadas de grafeno podem se reagrupar, o que é indesejado pela diminuição de área superficial e de propriedades relacionadas com número de camadas.

Devido a suas propriedades e potenciais aplicações, o grafeno logo se tornou um importante foco de pesquisa e estimulou o desenvolvimento de outros materiais com apenas átomos de espessura afim de se obter propriedades diferentes de seus precursores. Outros materiais além do grafite possuem fortes forças no mesmo plano e fracas forças de Van der Waals interplanares que podem também ser esofliadas, gerando filmes nanométricos, chegando até espessura atômica, tais

como o nitreto de boro hexagonal (h-BN), com estrutura análoga ao grafeno, argilas e metais de transição dicalcogenados (TMDs).

## 2.2. Metais de transição dicalcogenados (TMDs)

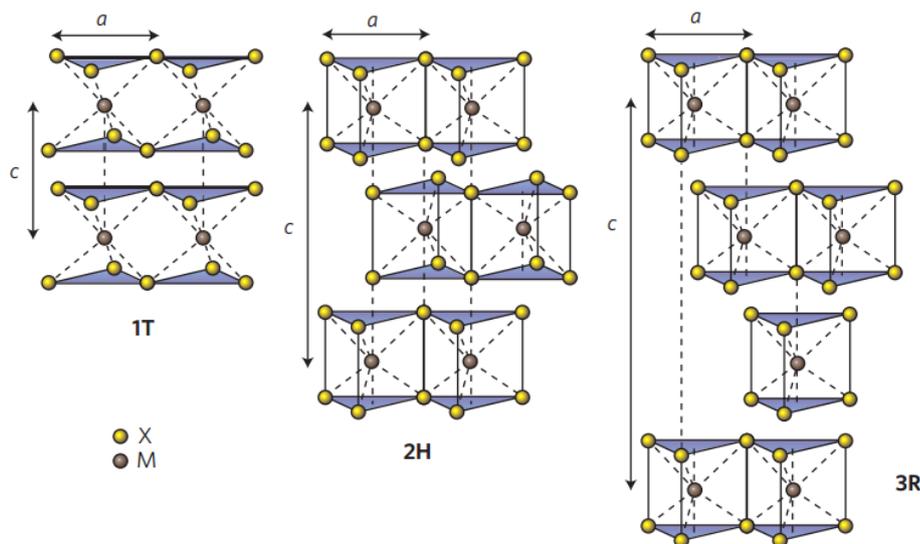
Com formula química  $MX_2$ , onde M é um metal (usualmente Ti, Nb, Ta, Mo, W) e X um elemento da família dos calcogênios (tal como Se, S, Te), esta família de materiais é composta por uma camada de 1 átomo de espessura de um metal entre duas camadas de calcogênios. Dependendo da combinação do metal e do calcogênio, o material pode ter características de semicondutor ou metálico<sup>17</sup>, podendo variar seu *bandgap* de centenas de microeletronvolts até poucos eletronvolts (Tabela 1), o que torna essa família de materiais potencial para dispositivos eletrônicos. Suas ligações M–X são covalentes, enquanto interagem por ligações tipo Van der Waals entre cada camada tripla, possibilitando sua esfoliação.

**Tabela 1:** Propriedades eletrônicas de TMDs<sup>17</sup>.

Grupo	M	X	Propriedades
4	Ti, Hf, Zr	S, Se, Te	Semicondutores ( $E_g = 0.2 - 2eV$ ). Diamagnéticos.
5	V, Nb, Ta	S, Se, Te	Semimetais. Supercondutores.
6	Mo, W	S, Se, Te	Semicondutores ( $E_g \sim 1eV$ para Se e S). Semimetálicos para Te. Diamagnéticos.
7	Tc, Re	S, Se, Te	Semicondutores de pequeno gap. Diamagnéticos.
10	Pd, Pt	S, Se, Te	Semicondutores ( $E_g \sim 0.4eV$ para Se e S). Para Te, metálico e paramagnéticos.

Os TMDs possuem diferentes estruturas (Figura 3), em sua maioria nas fases 1T, 2H e 3R, onde as letras representam Trigonal, Hexagonal e Romboédrico, respectivamente, e os dígitos, o número de ligações X-M-X presentes na célula unitária, sendo a forma 2H a mais comum. Diferentes fases podem causar

diferença em propriedades, como no caso de 1T-MoS<sub>2</sub>, que possui caráter metálico, e 2H-MoS<sub>2</sub>, com caráter semiconductor<sup>18</sup>. Mudanças de fase podem ocorrer durante a síntese de compoto, comportamento observado quando utilizando intercalação por lítio de MoS<sub>2</sub> e TaS<sub>2</sub><sup>(17,19)</sup>.



**Figura 3:** Estruturas 1T, 2H e 3R de TMDs.

As propriedades elétricas são alteradas quando a espessura é diminuída até níveis atômicos, onde ocorre a transição de *bandgap* indireto para direto<sup>18</sup>. Foi observado que para MoS<sub>2</sub> não esfoliado há um *bandgap* indireto de ~1.3 eV, enquanto que se um filme de três átomos de espessura (uma camada) for utilizado, seu *bandgap* torna-se direto com valor de ~1.8eV, comportamento semelhante observado em WS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub> e WSe<sub>2</sub><sup>20</sup>, com gradual redução com o aumento da quantidade de camadas. Essa transição pode ser indicada pelo aumento da fotoluminescência presente nas monocamadas, enquanto fracas emissões ocorrem em multicamadas.

Os TMDs proporcionam propriedades complementares ao grafeno. Este possui alta mobilidade de cargas, excedendo 10<sup>6</sup> cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> em temperaturas de 2K<sup>21</sup>. Para fabricação de um transistor de efeito de campo (FET), por exemplo, onde são necessárias alternância frequentes entre estados ligado/desligado, o grafeno não

é aplicado devido a falta de *bandgap*, mesmo com modificações como funcionalizações químicas e aplicações de altas voltagens que em contrapartida diminuem a mobilidade de cargas. Por outro lado, com *bandgap* ajustável pela quantidade de camadas, os TMDs se tornam potenciais materiais para a fabricação de dispositivos eletrônicos como o FET.

Assim como o grafeno, o método mais utilizado para obtenção de uma camada 2D de metais de transição dicalcogenados é a esfoliação micromecânica utilizando fita adesiva, produzindo uma lâmina monocristalina de alta pureza para caracterização e fabricação de dispositivos. Como já mencionado, este método tem como ponto negativo a inviabilidade de produção em escala industrial e assim, outros métodos promissores foram desenvolvidos.

A intercalação de espécies iônicas entre as camadas e sua esfoliação em líquido é uma alternativa para produção de monocamadas de TMDs. Em 1986, Frindt, Morrison e colegas obtiveram monocamadas de MoS<sub>2</sub> ao intercalarem com lítio pela adição de n-butil-lítio seguida de reação com água<sup>22</sup>. A água reage agressivamente com lítio, formando seu hidróxido e hidrogênio, que separa as camadas, sendo capaz de produzir grandes quantidades de monocamadas. Um aquecimento a 300°C é capaz de restaurar a coordenação do molibdênio, que sofre mudanças de 2H-MoS<sub>2</sub> semicondutor para 1T-MoS<sub>2</sub> condutor durante este procedimento. Este tipo de intercalação já foi demonstrada para outros TMDs, tais como WS<sub>2</sub>, SnS<sub>2</sub> e MoSe<sub>2</sub><sup>23</sup>. O controle do lítio intercalado pode ser feito usando ao invés de n-butil-lítio uma folha de lítio como ânodo de uma célula eletroquímica e o TMD como cátodo. A quantidade de lítio intercalado é dependente da corrente aplicada, possibilitando controle e monitoramento, além de necessitar menos tempo comparado ao uso de n-butil-lítio. Esse método já foi demonstrado com diversos TMDs tais como WS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, TaS<sub>2</sub>, TiS<sub>2</sub>, ZrS<sub>2</sub>, bem como grafeno<sup>24</sup>. Entretanto, apesar da grande quantidade de monocamadas produzidas, a utilização do Li é perigosa pela sua alta inflamabilidade, tendo que ocorrer dentro de atmosferas controladas.

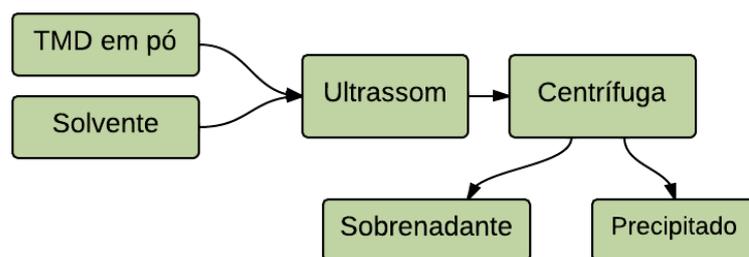
É possível também a produção de camadas atômicas de TMDs como MoS<sub>2</sub> e WS<sub>2</sub> utilizando a técnica de deposição química em fase vapor (CVD). No caso do sulfeto de molibdênio, diversas variações já foram pesquisadas. Em 2012, Zhan e

colegas<sup>25</sup> sintetizaram uma camada monoatômica de MoS<sub>2</sub> evaporando uma película de Mo, pré depositando-a em um substrato de SiO<sub>2</sub>. Em seguida, enxofre é introduzido no reator a 750°C, formando a camada de MoS<sub>2</sub> de camada única a várias camadas. Alternativamente, Lee e colegas<sup>26</sup> utilizaram a reação de MoO<sub>3</sub> e pó de enxofre, porém há dificuldades de um revestimento completo do substrato com esse método. Semelhante processo foi utilizado para fabricação de MoSe<sub>2</sub> pela selenização de filmes de Mo por Jäger-Waldau<sup>27</sup>, porém não se chegou a monocamadas. Em 2013, monocamadas de WS<sub>2</sub> foram sintetizadas pela sulfurização de filmes finos de WO<sub>3</sub><sup>28</sup>. Aperfeiçoamentos de parâmetros durante a síntese por CVD ainda são necessários para obtenção de monocamadas de outros TMDs.

Por último, há a possibilidade de esfoliar TMDs pelo método de esfoliação por solvente. Este método foi utilizado por Coleman e colegas em 2008<sup>29</sup> para produção de grafeno em grandes quantidades a partir de grafite em n-metil-pirrolidona (NMP), resultando em 90% do material com menos de 5 camadas, e 4% monocamada<sup>30</sup>. Posteriormente, em 2011, foram esfoliados diversos TMDs, como MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, MoTe<sub>2</sub>, TaSe<sub>2</sub>, NbSe<sub>2</sub> e NiTe<sub>2</sub>.

### 2.3. Esfoliação em líquido

Seguindo idéias desenvolvidas para obtenção de grafeno, Coleman *et al*<sup>31</sup> utilizou diversos solventes orgânicos e ultrassom para romper as forças entre camadas de TMDs. O processo (Figura 4) consiste no uso de TMDs na forma de pó em pequena quantidade, que são misturados com o solvente. A solução é então posta em um ultrassom, seja de banho ou de sonda, durante um tempo determinado, parcialmente esfoliando o TMD. Para separação de material com poucas camadas dos demais, a solução é posta em uma centrífuga, tendo como resultado um precipitado composto de TMDs pouco esfoliados e um sobrenadante formado pela suspensão de mono e poucas camadas. O sobrenadante então é separado do precipitado e pode ser depositado em substrato como silício (Si). Esse método é insensível a água e ao ar e pode ser utilizado para fabricação de grande quantidade de material esfoliado.



**Figura 4:** Fluxograma de procedimento para esfoliação líquida com ultrassom.

O solvente utilizado deve satisfazer dois quesitos: 1) Deve ser capaz de dispersar/criar suspensão do material por um tempo considerável; 2) O material disperso deve ser altamente esfoliado. Para os materiais testados por Coleman, MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> e BN, foram mais compatíveis solventes cuja tensão superficial na faixa de 30-40mJ/m<sup>2</sup>, com característica polar, sendo NMP (N-metil-2-pirrolidona ou Metilpirrolidona) e isopropanol (IPA) dois solventes promissores.

Alternativamente ao uso de solventes orgânicos, que em sua maioria contém certo grau de toxicidade, este método pode ser adaptado usando água e surfactantes<sup>32</sup>. A esfoliação se dá em água e o surfactante age como estabilizador da dispersão, evitando a rápida reagregação das partículas. Os surfactantes iônicos, são os do tipo ideal visto que se ligam às nanopartículas esfoliadas por Van der Waals, fornecendo estabilização eletrostática. Entretanto, é necessário uma etapa a mais: a remoção do surfactante antes de seu uso e análise, pois sua presença interfere nas propriedades elétricas do material. Para isso lavagem com água é realizada, tal como a utilização de tratamentos térmicos para promover a remoção dessas moléculas surfactantes.

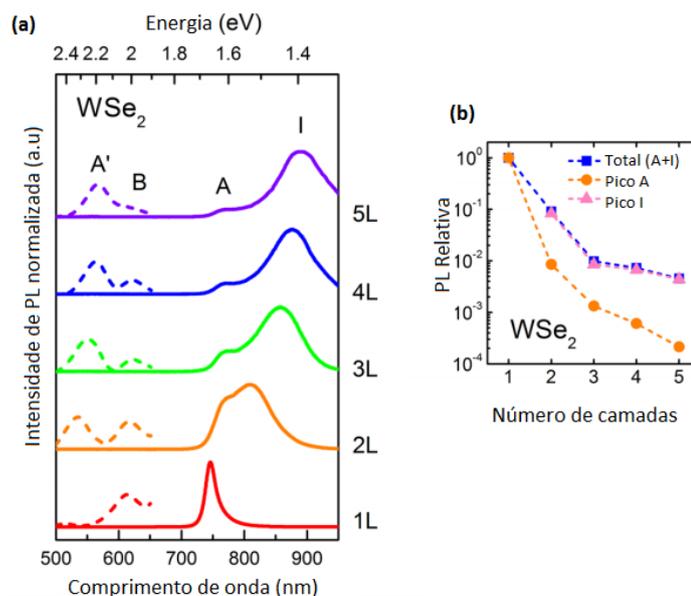
Apesar de esse processo ter sido realizado com um número relativamente grande de TMDs, não há ainda publicado nenhum material referente o uso de esfoliação em líquido de seleneto de tungstênio (WSe<sub>2</sub>).

## 2.4. Seleneto de Tungstênio (WSe<sub>2</sub>)

Apesar do avanço nos últimos anos na obtenção de monocamadas de metais de transição dicalcogenados através de diversas técnicas, o seleneto de tungstênio ainda é pouco explorado. Presente em sua maioria na forma 2H, este material possui caráter semiconductor, com *bandgap* de 1,2 eV que aumenta para 1,7 eV quando está presente em uma única camada<sup>33</sup>.

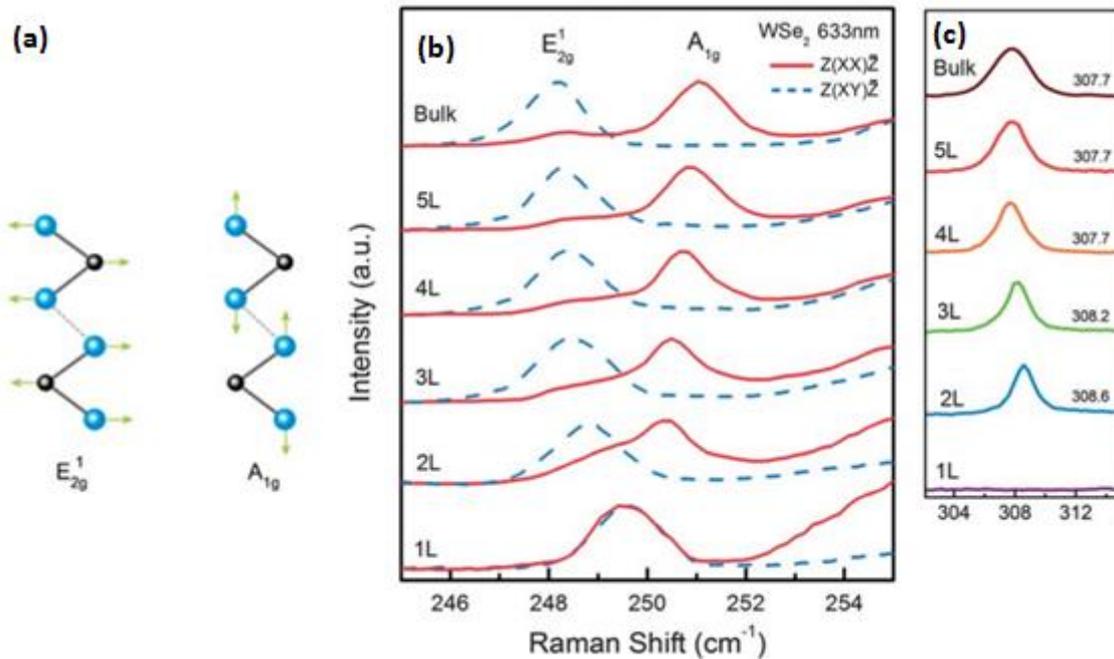
Rao e colegas<sup>34</sup> sintetizaram monocamada de WSe<sub>2</sub> por dois métodos: intercalação de n-butil-lítio seguida de esfoliação em água; e por reação química reação de Selenourea, fonte de selênio, com ácido túngstico e aquecimento a 500°C. Pelo primeiro método, obteve-se WSe<sub>2</sub> em forma de lâminas de tamanho lateral de diversos micrometros, enquanto que o segundo produziu predominantemente camadas duplas.

Foi observado intensa fotoluminescência em comprimentos de onda de 750nm por Eda e colegas<sup>35</sup> para monocamadas de WSe<sub>2</sub> esfoliadas mecanicamente, com emissões de 100 a 1000 vezes mais fortes que um material multicamadas (Figura 5). Com o aumento de camadas, ocorre uma significativa e gradual redução na intensidade da emissão.



**Figura 5:** Fotoluminescência de WSe<sub>2</sub>. (a) Espectro de PL normalizado de WSe<sub>2</sub> mecanicamente esfoliado. (b) Comportamento de PL em relação ao aumento de camadas. Imagem adaptada de (34)

A partir de esfoliação mecânica, Zhao e colegas<sup>36</sup> obtiveram espectros Raman de partículas de WSe<sub>2</sub> com variável número de camadas (Figura 6). Foi observado que os modos A<sub>1g</sub> e E<sub>2g</sub><sup>1</sup> possuem uma pequena diferença entre suas frequências, que virtualmente se torna zero quando o número de camadas chega a zero. Ademais, foi demonstrado que certas bandas estão apenas presentes em WSe<sub>2</sub> com mais de uma camada, sendo isso uma maneira fácil de identificação clara se apenas uma camada foi alcançada.



**Figura 6:** Espectroscopia Raman de WSe<sub>2</sub>. (a) Representação dos modos Raman E<sub>2g</sub>1 e A<sub>1g</sub> em WSe<sub>2</sub>. (b) Espectro Raman de WSe<sub>2</sub> de 1 camada (1L) a 5 camadas (5L) e em multicamadas (bulk). (c) Área do espectro Raman não polarizado com excitação a 532 nm com ausência de banda em uma camada.

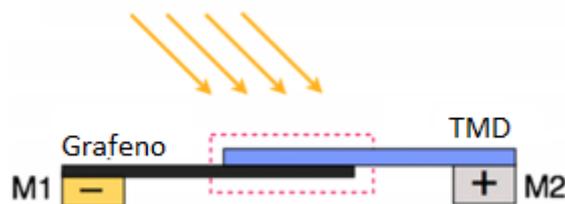
#### 2.4.1. Aplicações de WSe<sub>2</sub> esfoliado

A partir de uma monocamada de WSe<sub>2</sub> obtida por esfoliação micromecânica, já foram reportados confecções de dispositivos. Hui Fang e colegas<sup>37</sup> fabricaram pela primeira vez um transistor de efeito de campo dopado tipo p (p-FET) com uma monocamada de WSe<sub>2</sub>, obtendo alta mobilidade de buracos ( $\approx 250 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ) e razão de intensidades ligado/desligado maior que  $10^6$ . Um transistor de efeito de campo tipo n (n-FET) foi fabricado também por Hui Fang<sup>38</sup>, utilizando transferência de carga de partículas de potássio, com mobilidade eletrônica em torno de  $110 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ .

Sefaattin Tongay e colegas<sup>39</sup> reportaram que defeitos pontuais em WSe<sub>2</sub>, assim como em outros TMDs, aumentam a fotoluminescência em temperatura ambiente e criam novos picos de emissões, levando a um maior entendimento sobre a física em semicondutores 2D assim como aplicações futuras em dispositivos

emissores de luz multi-cor. Entretanto, tais propriedades estão presentes apenas em contato com nitrogênio do ar, que possivelmente drenam elétrons livres das zonas com defeito e aumentam as recombinações elétron-buraco. Assim, no vácuo, tais efeitos não estão presentes em TMDs.

Outra aplicação de  $WSe_2$  em forma de monocamadas é em células fotovoltaicas. Apesar de nenhum experimento prático ter sido reportado até então com este material para esta aplicação, Marco Bernardi e colegas<sup>40</sup> simularam células solares de monocamadas de TMDs e grafeno e obtiveram bons resultados: com espessura menor que 1nm foi possível absorver de 5 a 10% da luz solar incidente (Figura 7). Eficiências de conversão de até 1% são possíveis, correspondendo a potências de 1 a 3 ordens de grandeza maiores que a melhor célula solar ultrafina.

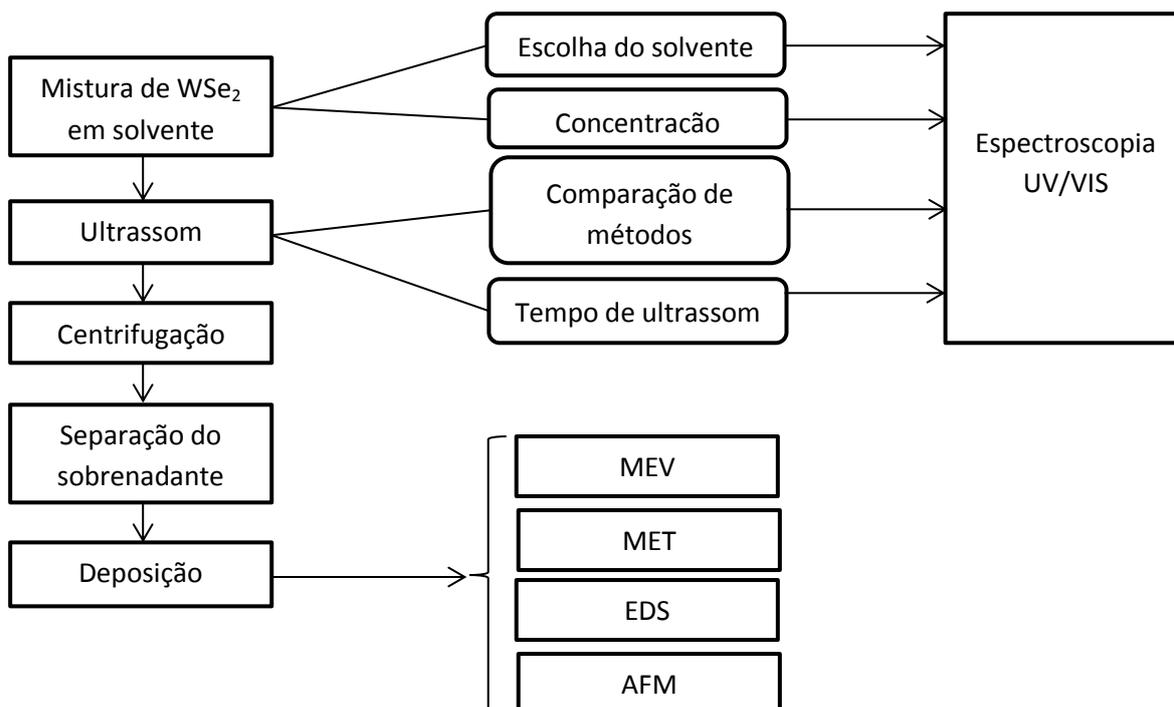


**Figura 7:** Célula solar de TMD/Grafeno. M1 e M2 são respectivamente metais de baixa e alta função trabalho. A junção TMD/grafeno está em destaque no retângulo pontilhado.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Procedimento Experimental

O procedimento utilizado neste trabalho pode ser observado pelo fluxograma da Figura 8.



**Figura 8:** Fluxograma de procedimento realizado neste trabalho.

Neste trabalho, pela primeira vez reportada, é realizada a esfoliação líquida em solventes de  $WSe_2$  para obtenção de monocamadas do material. Este método é dividido nas seguintes etapas:

- I. **Mistura de  $WSe_2$  em solvente:** nesta etapa inicial, utilizando balança analítica certa massa de seleneto de tungstênio é medida e misturada ao solvente escolhido. Por ser um experimento em escala experimental e visando a economia de reagentes, durante este procedimento é utilizado apenas 5mL de solvente. Uma adaptação para escala industrial é possível, porém não é foco de pesquisa deste trabalho.
- II. **Ultrassom:** tendo como objetivo o rompimento das ligações de Van der Waals entre camadas do material, a técnica de ultrassom é empregada na

solução anteriormente preparada. Ao final desta etapa, é obtido uma suspensão de seleneto de tungstênio em um solvente.

- III. **Centrifugação:** após ultrassom, partículas de  $WSe_2$  instáveis que se encontram em suspensão são separadas das demais. Tal procedimento é necessário para que material de diversas camadas de espessura que por ventura se encontram em suspensão seja precipitado, formando um precipitado e um sobrenadante que, ao fim desta etapa, deve possuir uma maior porcentagem de material esfoliado. O equipamento utilizado nesta etapa foi uma centrífuga refrigerada CT-5000R, da Cientec.
- IV. **Separação do sobrenadante:** da etapa anterior, são recolhidos aproximadamente os dois terços superiores do sobrenadante, que é de interesse deste trabalho por conter o material esfoliado. O precipitado, composto de seleneto de tungstênio de diversas camadas, pode ser reutilizado como fonte de  $WSe_2$ .
- V. **Deposição:** para certas análises como DRX e MEV, foi necessária a deposição do material em algum substrato, assim como na utilização de seleneto de tungstênio na prática, onde provavelmente deverá ser depositado para confecção de dispositivos eletrônicos. A técnica utilizada para deposição neste trabalho foi o *drop casting*, devido a sua facilidade e não necessidade de equipamentos: gotas do sobrenadante são depositadas com uso de uma pipeta em um substrato de silício. Após isso, a amostra é levada a estufa de  $100^\circ C$  para evaporação do solvente, resultando em um substrato de silício com seleneto de tungstênio depositados sobre este.

Assim, em resumo, a primeira etapa realizada foi a escolha do solvente mais adequado para esfoliação do seleneto de tungstênio. O solvente de melhor resultado durante esta fase é utilizado para as demais etapas. Posteriormente, foi analisada a influência da concentração na dispersão do material no solvente utilizado, sendo verificados seus efeitos pela espectroscopia UV/VIS.

Após a determinação do solvente mais adequado e a influência da concentração, foram testados dois métodos disponíveis de ultrassom: por banho e por ponteira. O tempo que a amostra é submetida ao processo de ultrassom também

foi analisado, definindo assim os parâmetros para esta etapa. A técnica de espectroscopia UV/VIS foi utilizada para verificar a concentração de  $WSe_2$  em suspensão no sobrenadante.

A amostra com solvente adequado, utilizando a técnica de ultrassom e o tempo mais eficientes foi então submetida a centrifugação e foi depositada sobre um substrato de silício para análise por MEV, MET com EDS e AFM.

## **3.2. Parâmetros**

Certos parâmetros da produção foram alterados e suas influências foram estudadas, com o objetivo de otimização do processo:

### **3.2.1. Tipo de solvente**

Como ponto inicial, foi necessário identificar o solvente mais adequado para a esfoliação do material. Caso esta etapa não seja realizada com sucesso, após a esfoliação as camadas tenderão a se reagrupar, causando baixo rendimento no processo. Coleman, que utilizou este método para esfoliação de diversos metais de transição dicalcogenados, identificou dois solventes de destaque para esta tarefa: n-metil-pirrolidona (NMP,  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich) e isopropanol (IPA,  $99.8\%$ , Neon). Para fins comparativos, foi utilizada a água deionizada também como solvente devido a sua abundância e baixa periculosidade comparada aos demais testados. Para o estudo da influência do solvente na capacidade de esfoliação foram então dispersos 5mg de  $WSe_2$  ( $99.8\%$ ,  $10\mu m$ , Alfa-Aesar) em 5mL de cada um dos três solventes.

Com objetivo de promover a estabilização das partículas no sobrenadante, foi também utilizado surfactante aniônico ácido cólico de sódio hidratado (Sodium Cholate Hydrate,  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich). Uma massa de 2mg do surfactante foi diluída em 10ml de cada um dos três solventes testados, de onde foram retiradas 2 gotas para serem misturadas à cada uma das amostras contendo  $WSe_2$ . Assim, seis amostras de  $WSe_2$  e solventes foram preparadas, como indicado na Tabela 2.

**Tabela 2:** Diferentes combinações de WSe<sub>2</sub>, solvente e surfactante utilizados.

WSe <sub>2</sub> + NMP	WSe <sub>2</sub> + NMP + surfactante
WSe <sub>2</sub> + IPA	WSe <sub>2</sub> + IPA + surfactante
WSe <sub>2</sub> + água	WSe <sub>2</sub> + água + surfactante

Os demais parâmetros foram mantidos inalterados para poder-se analisar separadamente a eficiência do solvente no processo. O método de ultrassom utilizado foi com ponteira, com tempo definido para esta etapa de 30 minutos, seguida de 30 minutos de centrifuga a 1000 rpm com temperatura controlada a 5°C. Após este processo, o sobrenadante foi analisado por espectrofotometria UV/VIS para avaliar qualitativamente o grau de esfoliação.

### 3.2.2. Comparação de métodos de ultrassom

Dois métodos disponíveis para aplicação de ultrassom na amostra foram testados e comparados. No primeiro, a amostra é colocada em um banho de água (Figura 9.a), que recebe as ondas de ultrassom e as transmite para a amostra, enquanto que no segundo é utilizado uma ponteira como fonte das ondas diretamente na amostra (Figura 9.b).



**Figura 9:** Equipamentos de ultrassom. (A) Tipo banho (Ultracleaner 1500, Unique) e (B) tipo ponteira (Ultrasonic Processor 500W, Cole-Parmer)

Em ambas técnicas, foram utilizados os mesmos parâmetros para comparação: tempo de ultrassom de 30 minutos, seguida de centrifuga a 1000 rpm por 30 minutos. O sobrenadante é então separado do precipitado e analisado por espectrofotometria UV/VIS.

### **3.2.3. Tempo de ultrassom**

A influência do tempo de ultrassom também foi estudada de modo comparativo. Três amostras contendo 5mg de  $WSe_2$  foram esfoliadas por 15, 30 e 45 minutos de aplicação de ultrassom, seguidas de centrifuga a 1000rpm por 30 minutos, separação do sobrenadante para posterior análise por espectrofotometria UV/VIS.

### **3.2.4. Concentração**

A concentração de  $WSe_2$  no solvente foi estudada afim de identificar seus efeitos na esfoliação do material com a utilização de diferentes massas de seleneto de tungstênio no solvente que possuiu melhores resultados na primeira etapa. Assim, 4, 5, 6, 7 e 8mg foram utilizadas em 5mL de solvente, que passaram pelo procedimento de ultrassom por 30 minutos, seguidas de centrifuga a 1000rpm por 30 minutos.

## **3.3. Caracterização**

Após a otimização dos parâmetros de produção, a amostra de melhor resultado (maior esfoliação qualitativa) considerando a concentração, o tipo de solvente e utilizando-se o método de ultrassom mais eficaz foi analisada pelos seguintes métodos:

### **3.3.1. Espectroscopia UV/VIS**

Utilizando a lei de Lambert-Beer, onde a absorbância do material é proporcional a sua concentração, é possível indicar quais os sobrenadantes são

mais concentrados, ou seja, que possuem mais material disperso, indicativo de uma melhor esfoliação. Este método então foi utilizado para comparação dos diversos fatores de influência do processo, possibilitando a identificação de método e tempo de ultrassom, concentração e solvente mais adequados para otimização da técnica.

O equipamento utilizado é T80 UV/VIS Spectrometer, da PG Instruments Ltd. Analisando as transmitâncias das amostras em uma faixa de comprimentos de onda entre 400nm e 700nm, a amostra de sobrenadante que possui valores de transmitância menores indica uma maior absorção, ou seja, está mais concentrada. Se assim for, a amostra teve mais partículas de  $WSe_2$  esfoliadas em suspensão.

### **3.3.2. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)**

Utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM 6060) foi possível a obtenção de imagens de resolução micrométrica a centenas de nanômetros da superfície da amostra. Para uma melhor resolução, as amostras de  $WSe_2$  foram depositadas em um substrato de silício e metalizadas com ouro. Neste trabalho foi utilizada voltagem de 15kV, com variável magnificação.

### **3.3.3. Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)**

Para estruturas cujo tamanho não são passíveis de serem observadas por MEV, o microscópio eletrônico de transmissão (JEOL JEM 1200ExI) foi utilizado. Devido a reduzida espessura das camadas do material, uma técnica de alta definição e resolução é desejada. Para isso, o sobrenadante é depositado em uma malha de carbono, que é por fim é analisado.

### **3.3.4. Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)**

Analisando os raios X emitidos pela matéria após incidência de partículas carregadas é possível identificar os elementos químicos presentes no material. Tal análise é essencial para complementar a análise de MET, afim constatar que o material sob observação é de fato o seleneto de tungstênio.

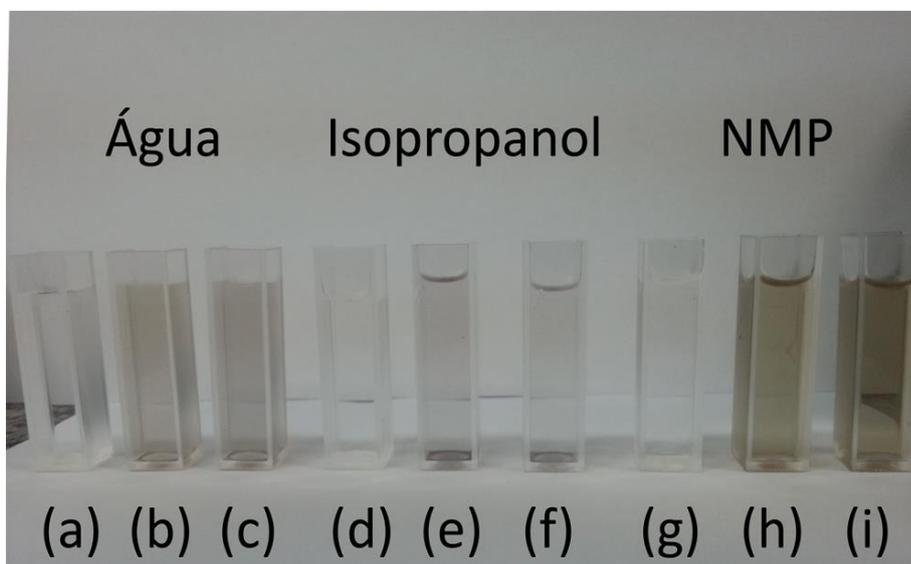
### **3.3.5. Microscopia de força atômica (AFM)**

A fim de se averiguar a presença de monocamadas de  $WSe_2$  nas amostras a técnica de AFM foi empregada. Alguns autores identificando a diferença de altura entre uma camada depositada em um substrato de sílica e uma camada de seleneto de tungstênio, concluíram que este possui espessura de uma monocamada em torno de  $6.7\text{\AA}^{41}$ .

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Influência do tipo solvente

Após a esfoliação de  $WSe_2$  com água, isopropanol (IPA) e NMP, tal como com a adição de surfactante, as amostras foram primeiramente visualmente analisadas. Comparando os sobrenadantes com os seus respectivos brancos, ou seja, solventes sem adição de qualquer outro material (água, isopropanol e NMP, respectivamente nas Figuras 10 a, d e g, é possível identificar que NMP obteve uma melhor dispersão, seguido de água e por último isopropanol. A adição de surfactante aos solventes, Figuras 10 c, f e i, acarretaram em mudanças pouco perceptíveis à simples observação visual.

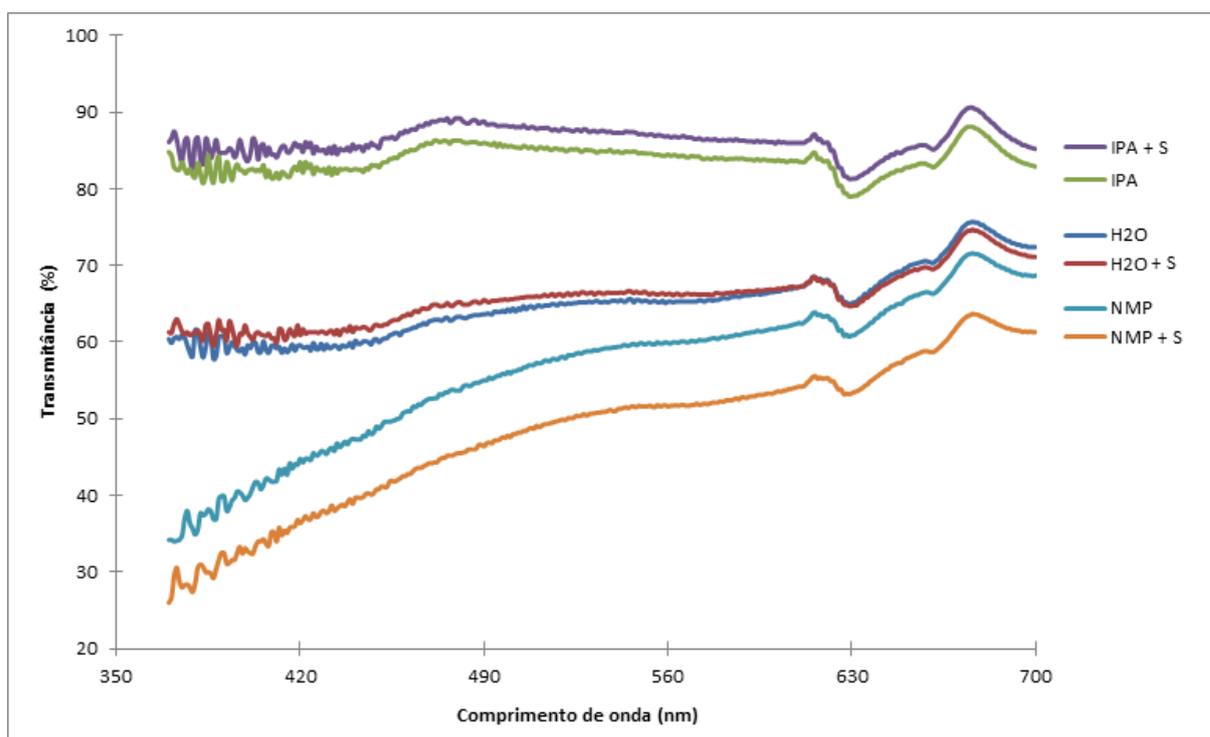


**Figura 10:** Sobrenadante resultante da esfoliação de  $WSe_2$  em diferentes solventes, após 30 minutos de ultrassom tipo ponteira e 30 minutos de centrifugação. Água, Isopropanol e NMP puros em (a), (d) e (g), com adição de seleneto de tungstênio em (b), (e) e (h) e, em solvente com surfactante (c), (f) e (i).

Para comprovar a melhor dispersão de NMP, as amostras foram submetidas a espectrometria UV/VIS (Figura 11), onde corroborou-se a observação visual de que este solvente apresentou o melhor resultado comparado aos outros dois solventes testados. O sobrenadante obtidos após a centrifugação quando se utilizou o NMP apresentou menor transmitância e assim, concluiu-se ser esta a dispersão

mais concentrada em material esfoliado, seguido pela água e, por último, pelo isopropanol.

É possível notar a pequena influência do uso de surfactante nas amostras com isopropanol e água em termos de transmitância, porém tendo um efeito significativo quando o solvente utilizado é o NMP.



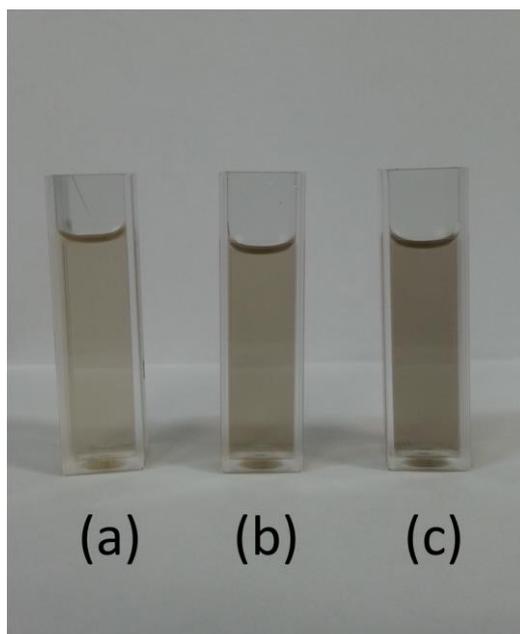
**Figura 11:** Comparação entre os valores de transmitância dos sobrenadantes utilizando diferentes solventes na esfoliação de  $WSe_2$ .

Desta maneira, o melhor solvente para esfoliação do  $WSe_2$  dentre os avaliados foi o NMP com a adição de surfactante, indicando possuir capacidade de fornecer uma boa dispersabilidade do seleneto de tungstênio após esfoliação evitando a aglomeração e reempacotamento de camadas.

A partir desta análise, o NMP com surfactante foi o sistema utilizado como padrão para os demais experimentos realizado neste trabalho.

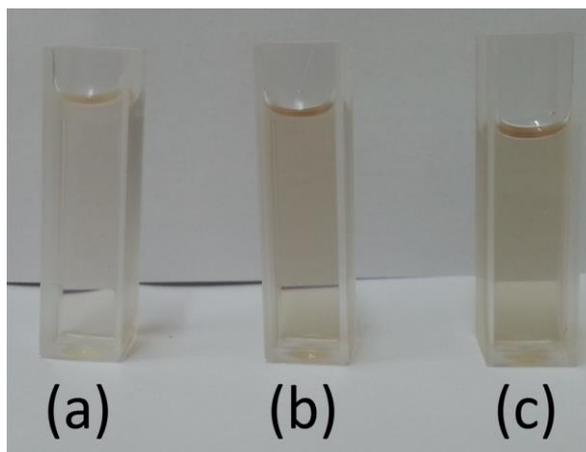
## 4.2. Influência da concentração de $WSe_2$

Inicialmente foram testadas concentrações de 4, 5 e 6mg de  $WSe_2$  em 5ml de solvente (NMP e surfactante). Após ultrassom do tipo ponteira e centrifugação, ambos por 30 minutos, os sobrenadantes foram coletados e analisados. Visualmente, como mostra a Figura 12, com a crescente concentração do material, maior foi a quantidade de seleneto de tungstênio disperso no solvente.



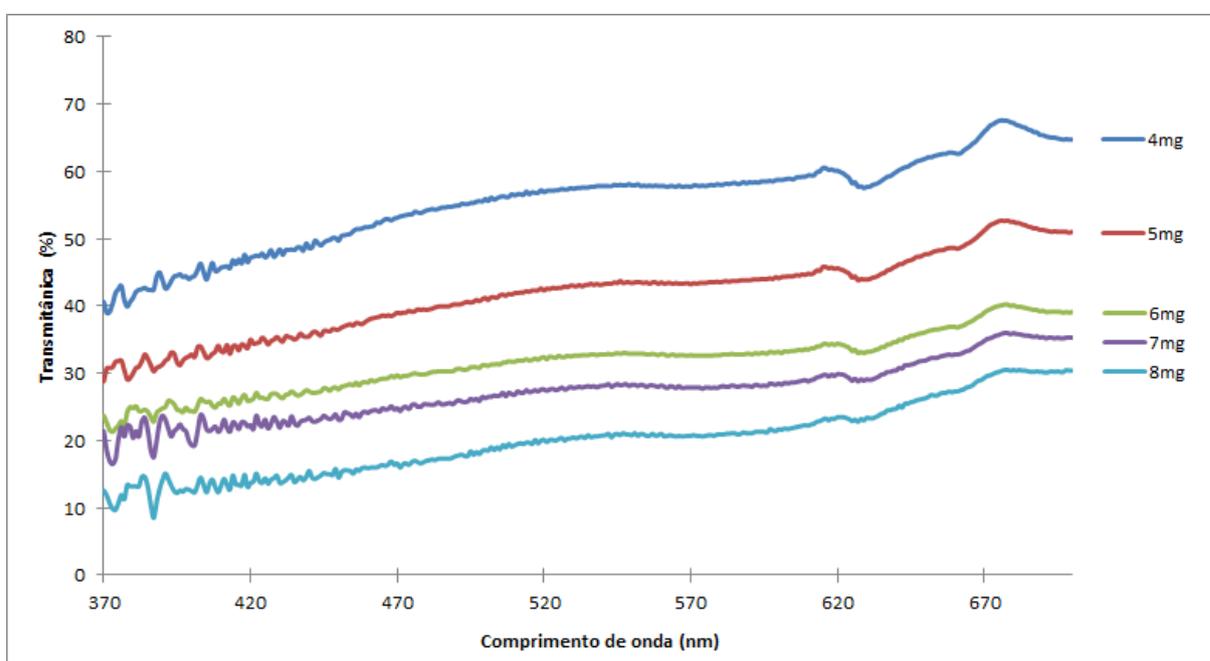
**Figura 12:** Avaliação visual do sobrenadante obtidos após esfoliação de a) 4mg, b) 5mg e c) 6mg de  $WSe_2$  em NMP e surfactante.

Como aparentemente não se observou um limite para a máxima quantidade de  $WSe_2$  esfoliado no sistema avaliado, isto é, o aumento da concentração do pó levou a um aumento aparente da quantidade de material esfoliado, o mesmo procedimento foi repetido com 7 e 8mg (Figura 13 b e c, respectivamente).



**Figura 13:** Avaliação visual do sobrenadante obtidos após esfoliação de a) 6mg, b) 7mg e c) 8mg de  $WSe_2$  em NMP e surfactante.

Utilizando-se espectrometria UV/VIS (Figura 14) observa-se que o aumento da concentração de  $WSe_2$  no sistema levou a um aumento aparente da quantidade de material esfoliado.



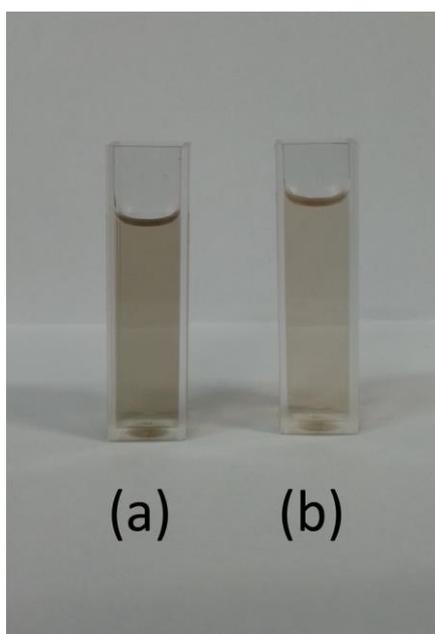
**Figura 14:** Influência na concentração de  $WSe_2$  na concentração de material esfoliado utilizando-se o sistema NMP com surfactante.

Apesar da diminuição na transmitância, isto é, do aumento da concentração de material esfoliado com o aumento da concentração inicial de  $WSe_2$ , é válido mencionar que todas as amostras, inclusive as com menor quantidade de material, apresentaram precipitados após centrifugação. Isso indica que, considerando um bom rendimento no processo de esfoliação, o mais adequado seria a otimização de outros parâmetros, tal como tempo de ultrassom, para que praticamente todo o material esteja presente na forma esfoliada no sobrenadante, restando nenhum ou o mínimo de precipitado.

Para fins de estudo, a concentração de 1 mg/ml (5mg de  $WSe_2$  em 5mL de solvente+surfactante) foi então utilizada nos experimentos que se deram a seguir.

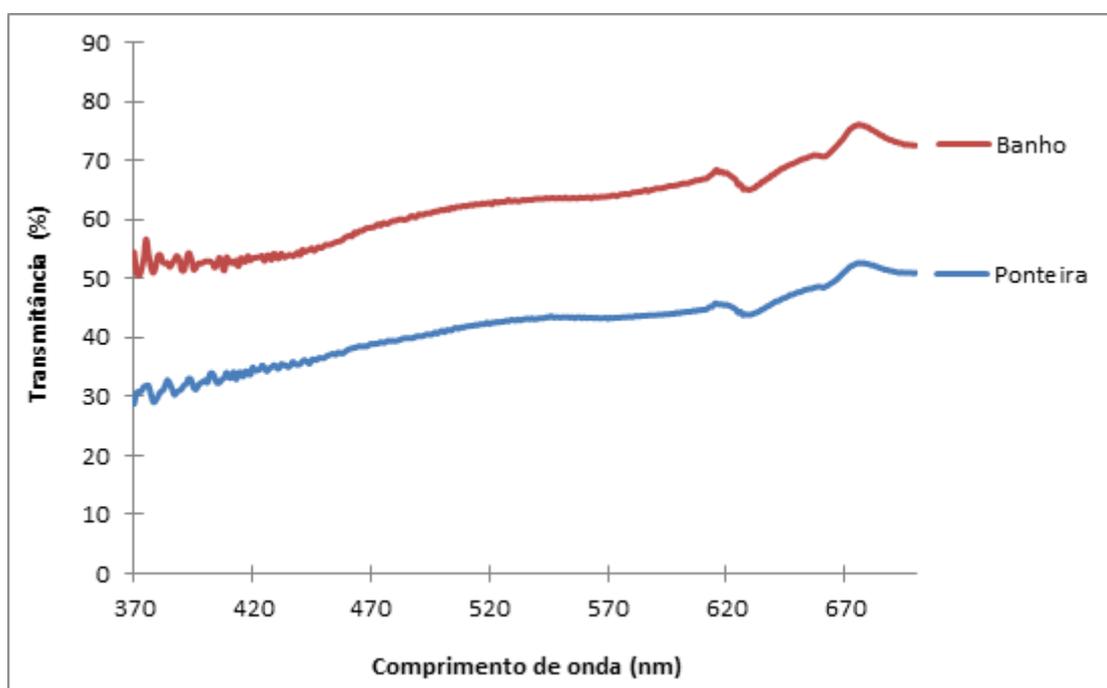
#### 4.3. Método de aplicação de ultrassom

O método de aplicação de ultrassom, banho (indireto) e ponteira (direto) foi avaliado. Após 30 minutos de ultrassom de ambos os tipos, uma amostra de 5mg de  $WSe_2$  em 5mL de NMP com surfactante foi centrifugada e seu sobrenadante analisado. Uma análise visual claramente aponta que o método utilizando ponteira (Figura 15 a) produz resultados de melhor qualidade comparado ao banho (b).



**Figura 15:** Comparação visual dos sobrenadantes obtidos após centrifugação do material esfoliado utilizando ultrassom do tipo ponteira (a) ou banho (b).

A análise de espectrometria UV/Vis demonstra a melhor dispersão em ultrassom do tipo ponteira (Figura 16) para o sistema estudado. Isso se deve a provável maior intensidade provocada pelas ondas mecânicas em contato direto com o líquido contendo o material a ser esfoliado. Este contato muito próximo pode ocasionar não somente a separação entre camadas (esfoliação) mas também a quebra destas camadas propriamente ditas. A presença de camadas esfoliadas de tamanho reduzido pode ocasionar uma maior dispersão da luz e, portanto a medida de menores valores de transmitância.



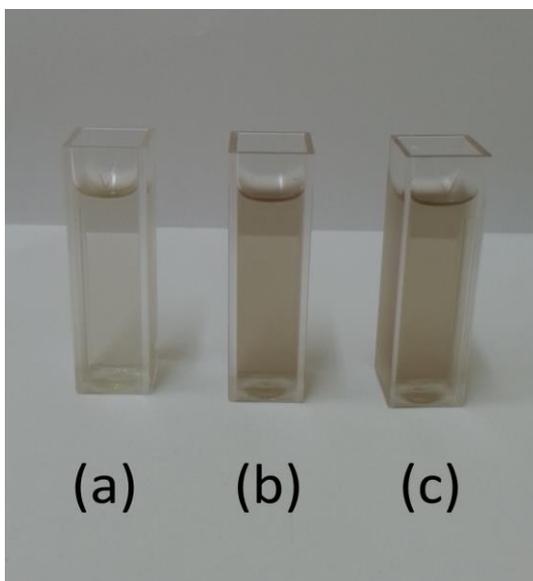
**Figura 16:** Espectro UV/VIS de transmitâncias comparando métodos de ultrassom de ponteira e banho.

#### 4.4. Tempo de ultrassom

Amostras contendo 5mg de  $WSe_2$  em 5ml de NMP e surfactante foram esfoliadas em ultrassom de ponteira por tempos de 15, 30 e 45 minutos, seguidas de centrifugação por 30 minutos, a fim de se identificar a relação entre o tempo de ultrassom e a quantidade de material esfoliado presente no sobrenadante.

Visualmente, observa-se uma considerável melhora na esfoliação aumentando-se de 15 para 30 minutos o tempo de aplicação de ultrassom,

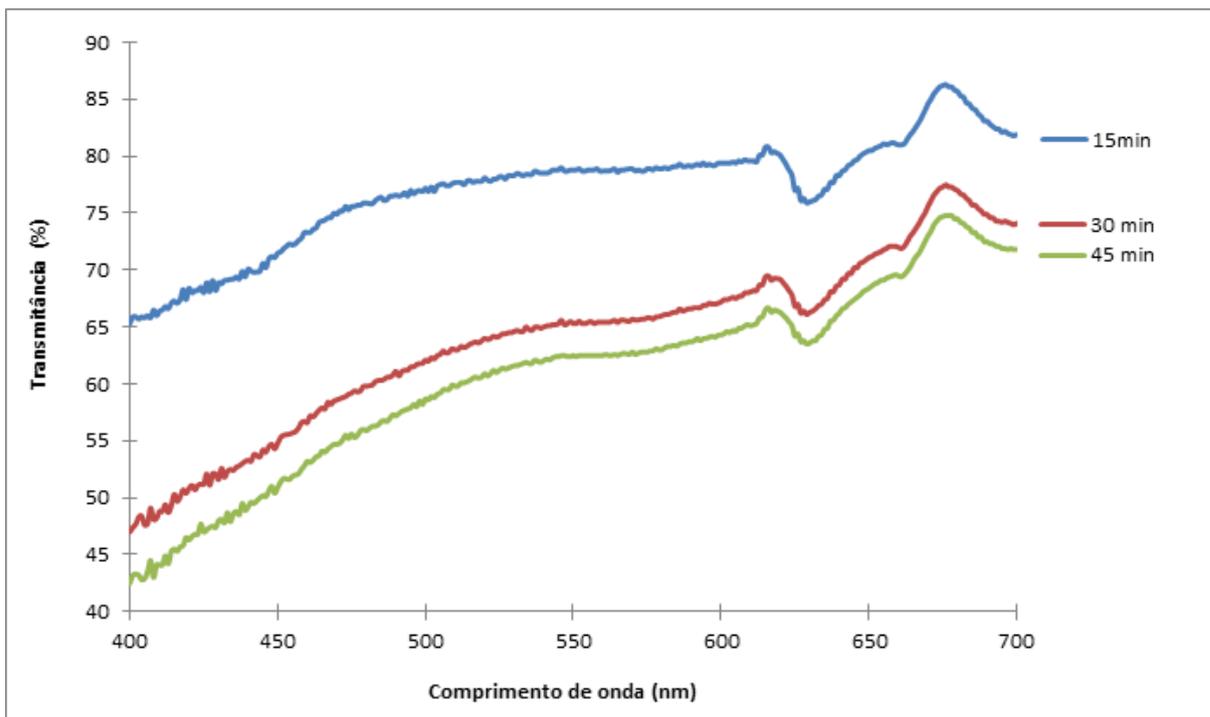
entretanto pouca melhora foi observada aumentando-se o tempo de 30 a 45 minutos (Figura 17).



**Figura 17:** Avaliação visual da influência do tempo aplicação de ultrassom na esfoliação de  $WSe_2$ : (a) 15min, (b) 30 min, (c) 45 min.

O resultado da espectrometria UV/VIS (Figura 18) confirma que quanto maior foi o tempo de ultrassom aplicado, maior foi a concentração do material no sobrenadante, indicando que há mais material esfoliado em dispersão. É notável que a variação entre 15 e 30 minutos na transmitância foi consideravelmente maior se comparado a de 30 para 45 minutos.

Devido ao aquecimento da amostra com o uso do ultrassom, foram utilizados banhos refrigerantes contendo água e gelo em torno da amostra. Tempos maiores (ex: 1h ou 24h) podem produzir resultados melhores, entretanto não foram realizados neste trabalho devido a falta de equipamentos de refrigeração adequados que não necessitem troca dos banhos refrigerantes periodicamente, além de que pouco foi observado em termos de melhoria na dispersão entre 30 e 45 minutos.

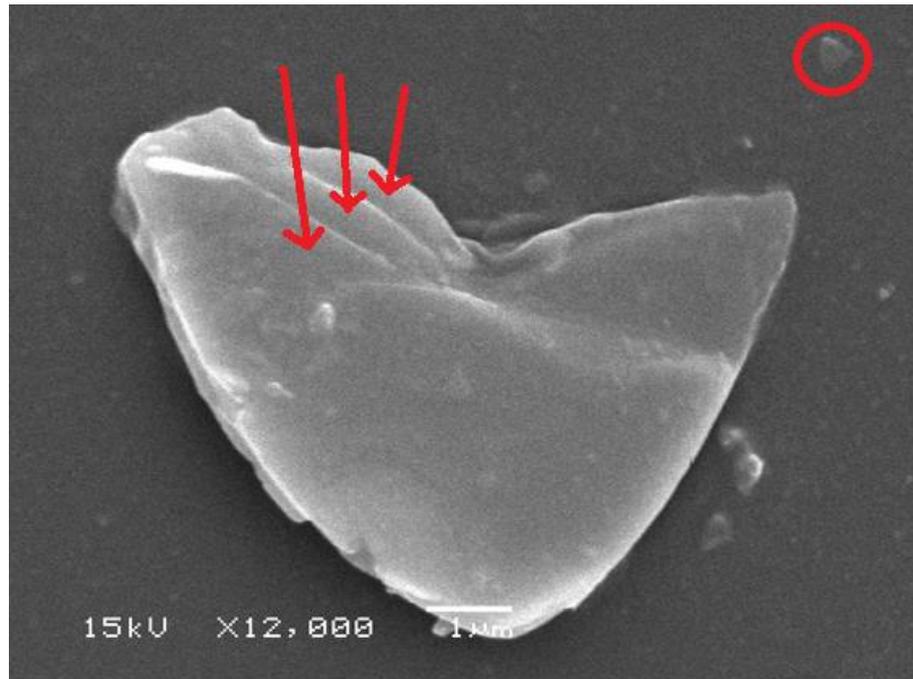


**Figura 18:** Resultado da espectrometria UV/VIS com diferentes tempos de ultrassom.

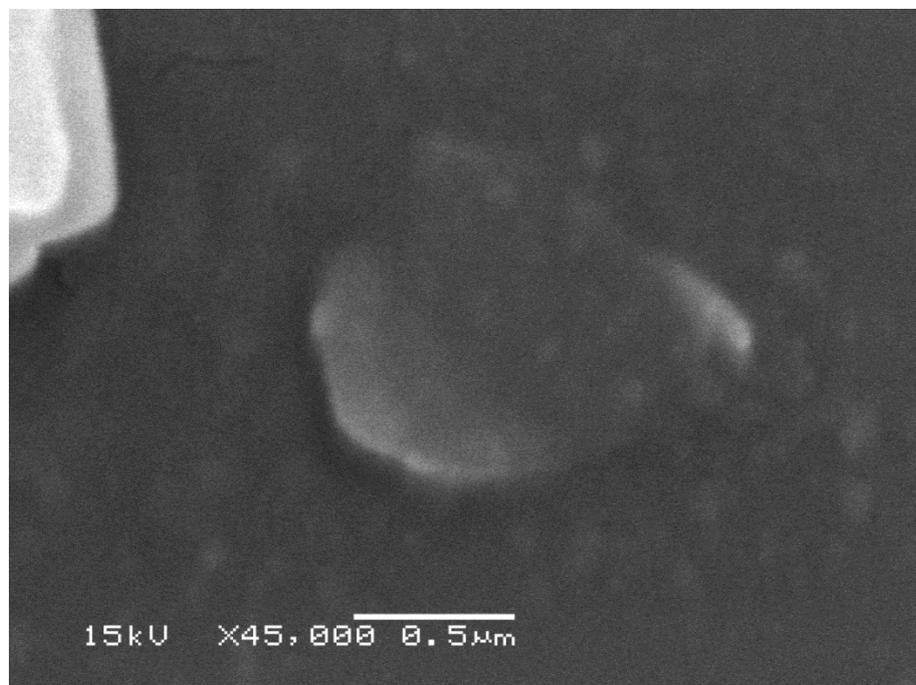
#### 4.5. Caracterizações morfológicas

Após otimização de parâmetros de esfoliação, uma amostra contendo 5mg de  $WSe_2$  em 5mL de NMP com surfactante foi esfoliada por ultrassom do tipo ponteira por 45 minutos, seguido de 30 minutos de centrifugação a 1000 rpm e seu sobrenadante foi coletado. Este foi depositado por *drop casting* em um *wafer* de silício com tamanho de 1cm x 1cm, seguido de aquecimento em estufa de 100°C para eliminação do solvente.

A amostra depositada foi então analisada com microscópio eletrônico de varredura (MEV) para avaliação de suas estruturas e afim de verificar se houve uma esfoliação bem sucedida. Como é possível notar na Figura 19, é possível encontrar estruturas não completamente esfoliadas de seleneto de tungstênio, contendo neste caso aparentemente de quatro a cinco camadas de material. Entretanto é possível notar outras pequenas estruturas quase transparentes, sugerindo ser uma monocamada.



**Figura 19:** Imagem obtida por MEV de partícula de WSe<sub>2</sub> esfoliado. Assinalado com setas as múltiplas camadas do material parcialmente esfoliado. Circulado possível material contendo uma monocamada.

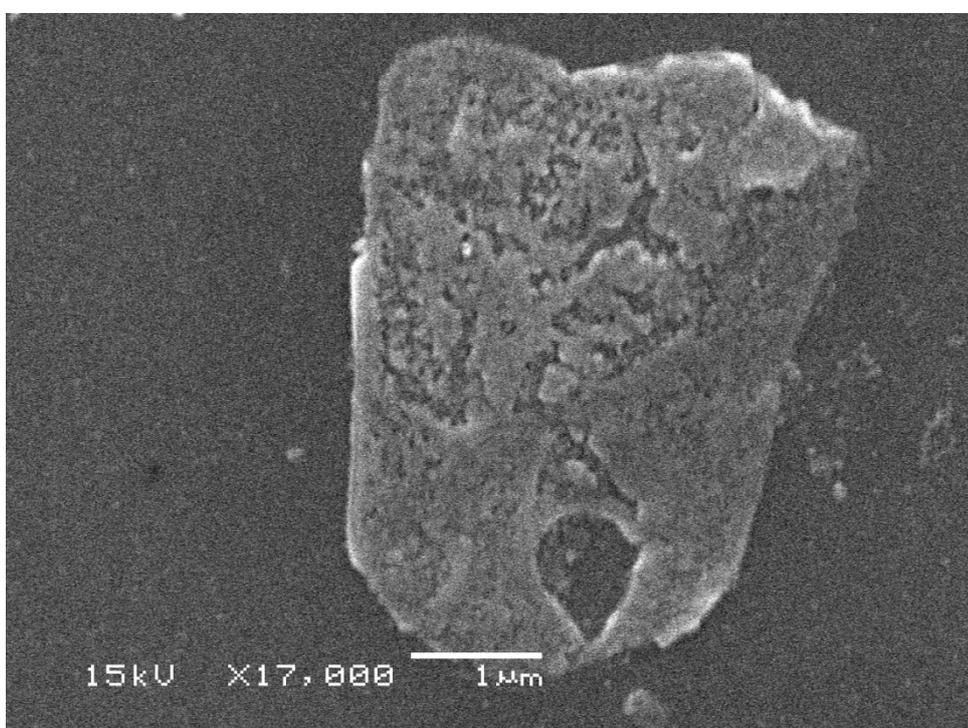


**Figura 20:** Imagem obtida por MEV de partícula de WSe<sub>2</sub> esfoliado, possivelmente composta por uma monocamada com área de aproximadamente 1µm<sup>2</sup>.

Observa-se pelas imagens obtidas por MEV, as possíveis monocamadas que possuem tamanho lateral consideravelmente menor que o material parcialmente esfoliado. Foram encontradas possíveis monocamadas com tamanho aproximado de  $1\mu\text{m}^2$  e outras de tamanho inferiores (Figura 20) .

A diferença de tamanho entre o material totalmente e parcialmente esfoliado pode ter como causa a quebra das partículas e sua consequente redução de tamanho pelo uso do ultrassom. Entretanto, este trabalho tem como foco a obtenção de monocamadas de  $\text{WSe}_2$  pela técnica de esfoliação em solvente com ultrassom e em primeira instância não está preocupado com as dimensões do material, com excessão de sua espessura.

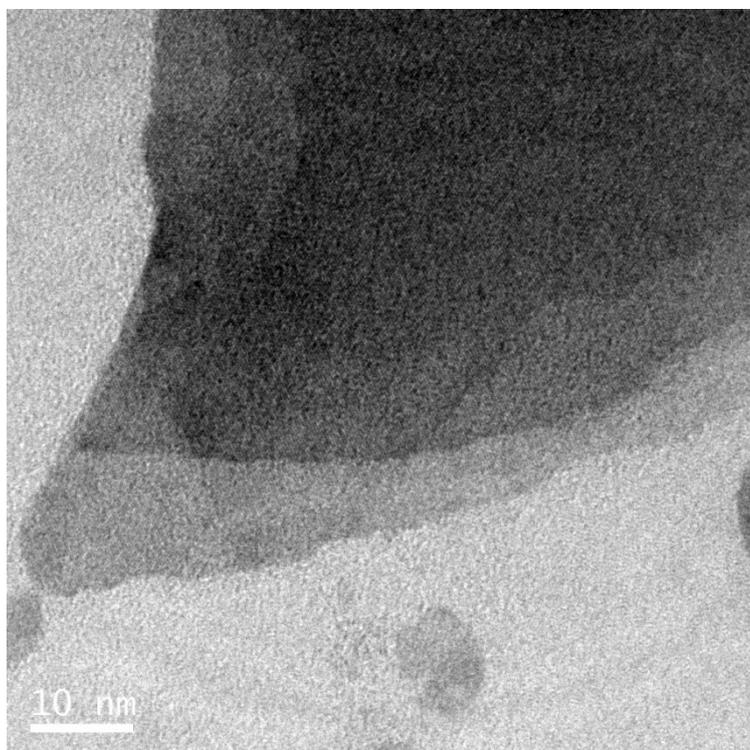
A técnica de MEV também revela que a evaporação do NMP foi insuficiente. É possível observar na Figura 21 substâncias depositadas sobre camadas de  $\text{WSe}_2$ , possivelmente referentes ao solvente orgânico não evaporado.



**Figura 21:** Imagem obtida por MEV revela a insuficiente eliminação de NMP.

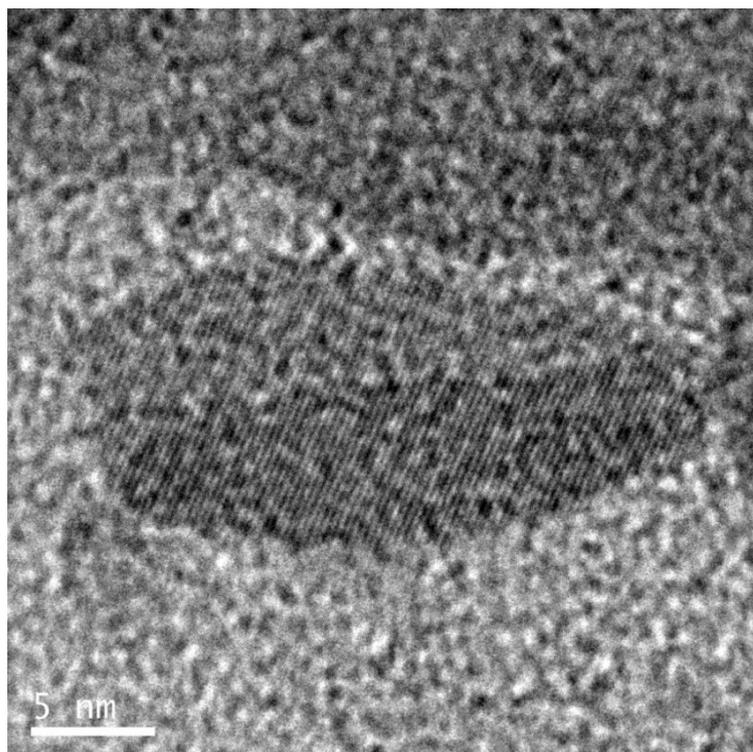
A fim de se obter imagens de mais alta resolução, foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão (MET). Como o procedimento utilizado anteriormente com NMP foi insuficiente para a completa remoção do solvente, foi utilizado a partir de então o segundo melhor resultado da etapa de seleção de solventes, a água com surfactante.

Foi possível identificar estruturas parcialmente esfoliadas, onde é possível distinguir as diferentes camadas presentes no material (Figura 22). Isto indica que o processo adotado neste trabalho ainda pode ser otimizado, a fim de se obter estruturas completamente esfoliadas a partir desta técnica.

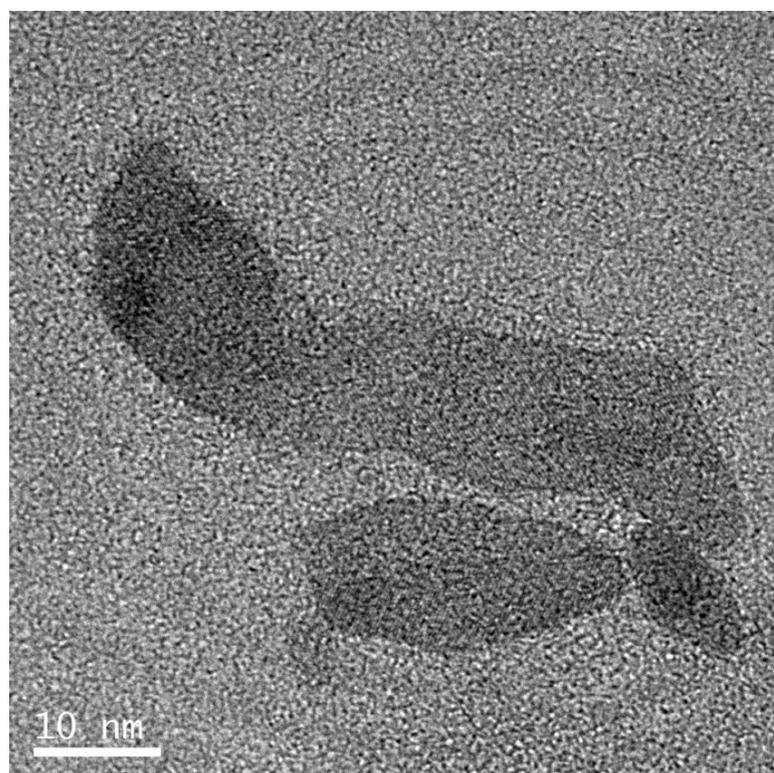


**Figura 22:** Imagem obtida por MET indicando presença de múltiplas camadas em estrutura não esfoliada

Planos cristalinos podem ser facilmente visualizados na Figura 23, onde está presente uma dupla camada de seleneto de tungstênio. O material de apenas uma camada de espessura é provavelmente observado na Figura 24, possuindo em torno de 50nm na dimensão de maior tamanho.



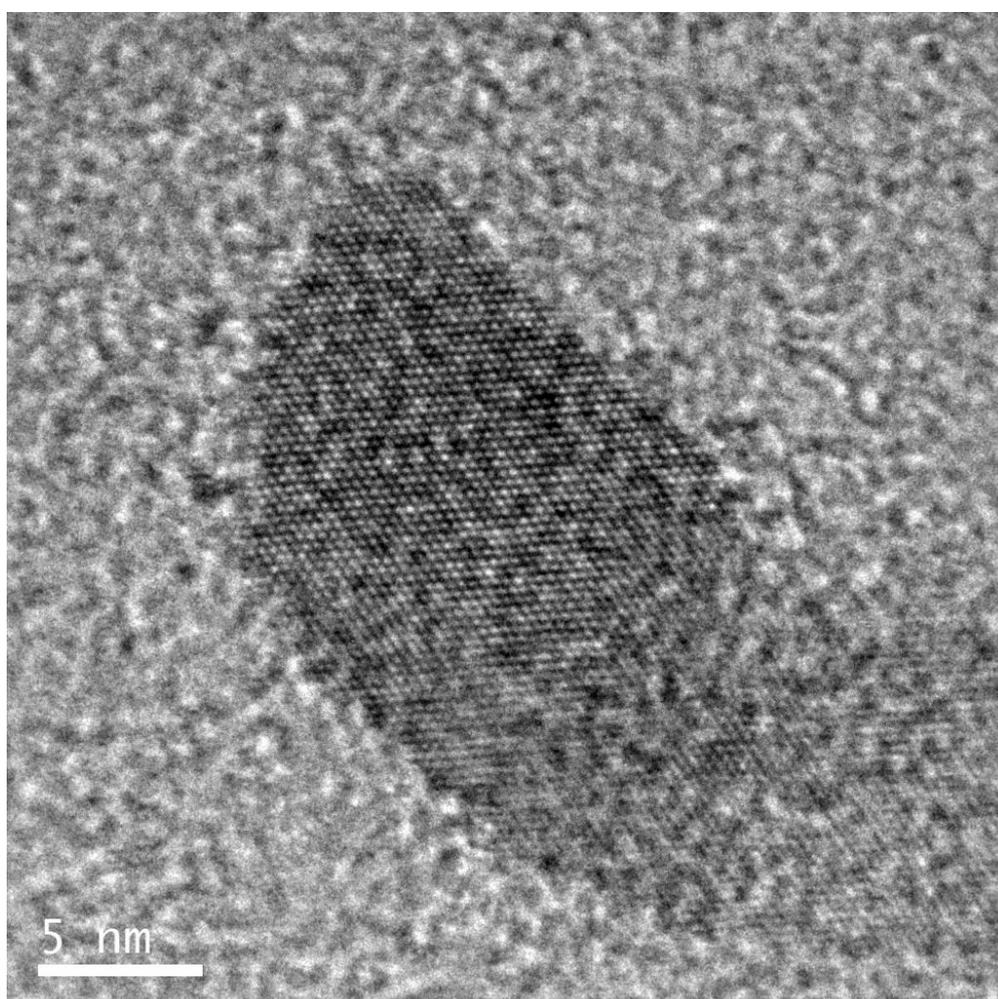
**Figura 23:** Imagem obtida por MET mostrando dupla camada de  $\text{WSe}_2$  e visualização dos planos cristalinos.



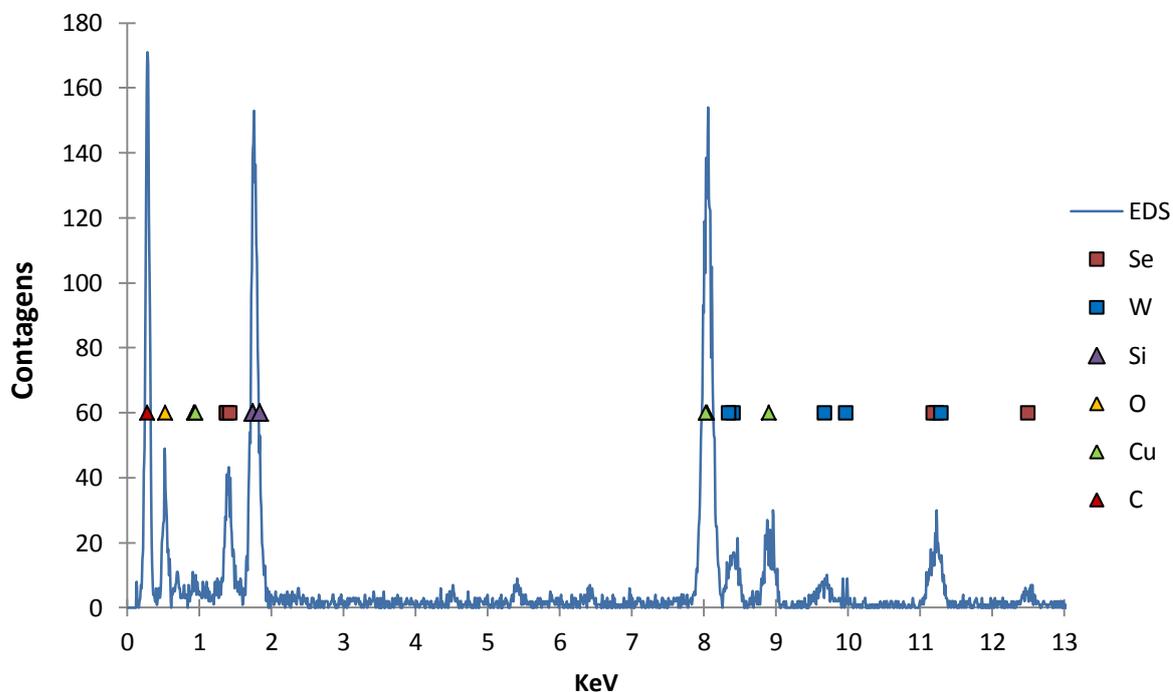
**Figura 24:** Provável monocamada observada por MET.

Nesta estrutura foi possível a obtenção de uma imagem de alta resolução, com capacidade de identificação dos átomos que compõe o material (Figura 25).

A análise de EDS foi realizada em conjunto com o MET e confirma que o material observado é de fato o seleneto de tungstênio. Foram identificados (Figura 26) além de tungstênio e selênio elementos referentes ao equipamento: carbono e cobre. Suspeita-se que a presença de silício e oxigênio deve-se ao preparo da amostra e possíveis contaminações.



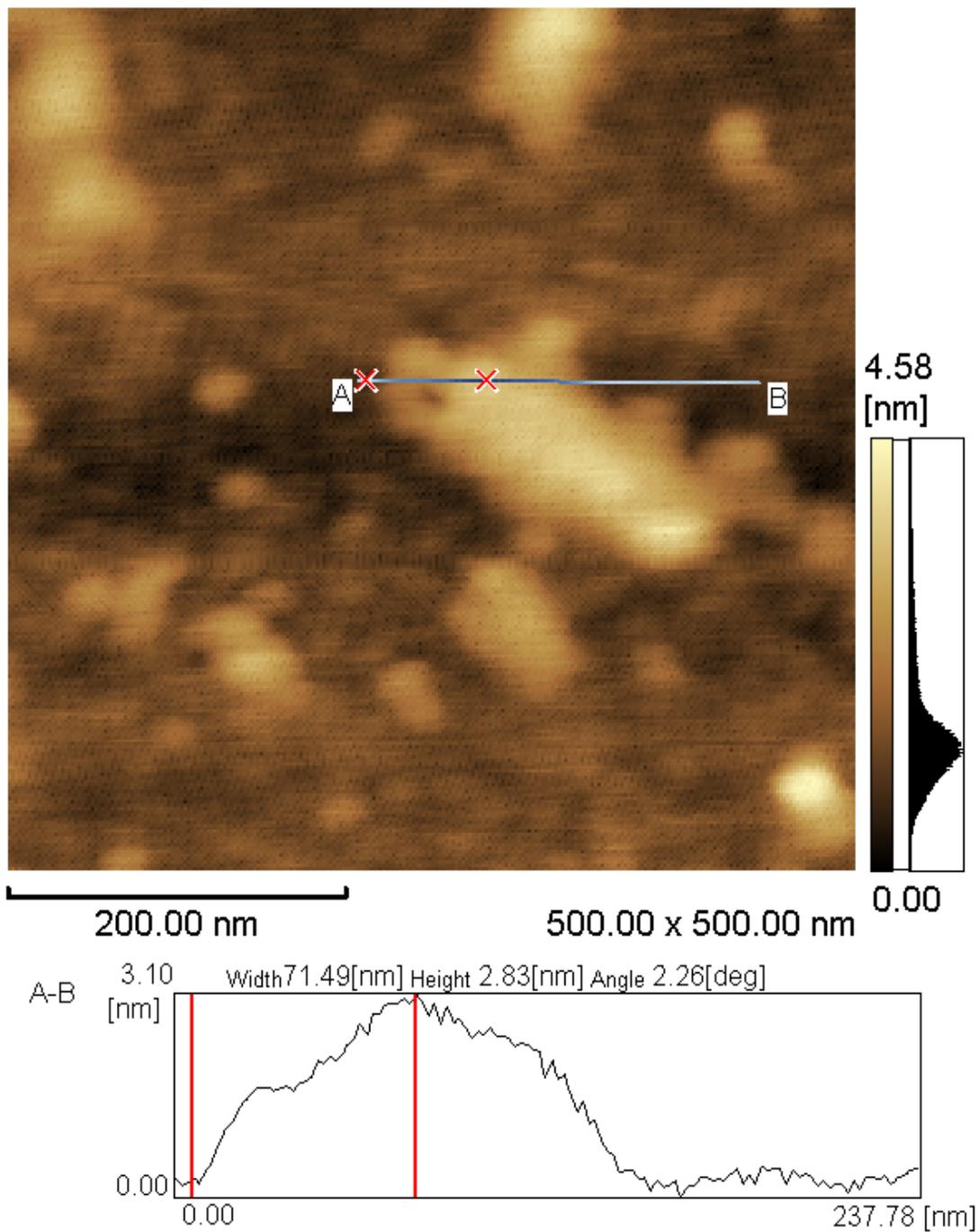
**Figura 25:** Imagem com resolução atômica obtida por MET de WSe<sub>2</sub> esfoliado utilizando ultrassom.



**Figura 26:** Composição química do material esfoliado determinada por MET/EDS.

Por fim, para uma identificação mais precisa de monocamadas de seleneto de tungstênio, a técnica de AFM foi aplicada, realizando a comparação com o substrato de silício (ver Anexo A). Após obtenção de imagem topográfica do material, foram analisadas as elevações de diferentes segmentos.

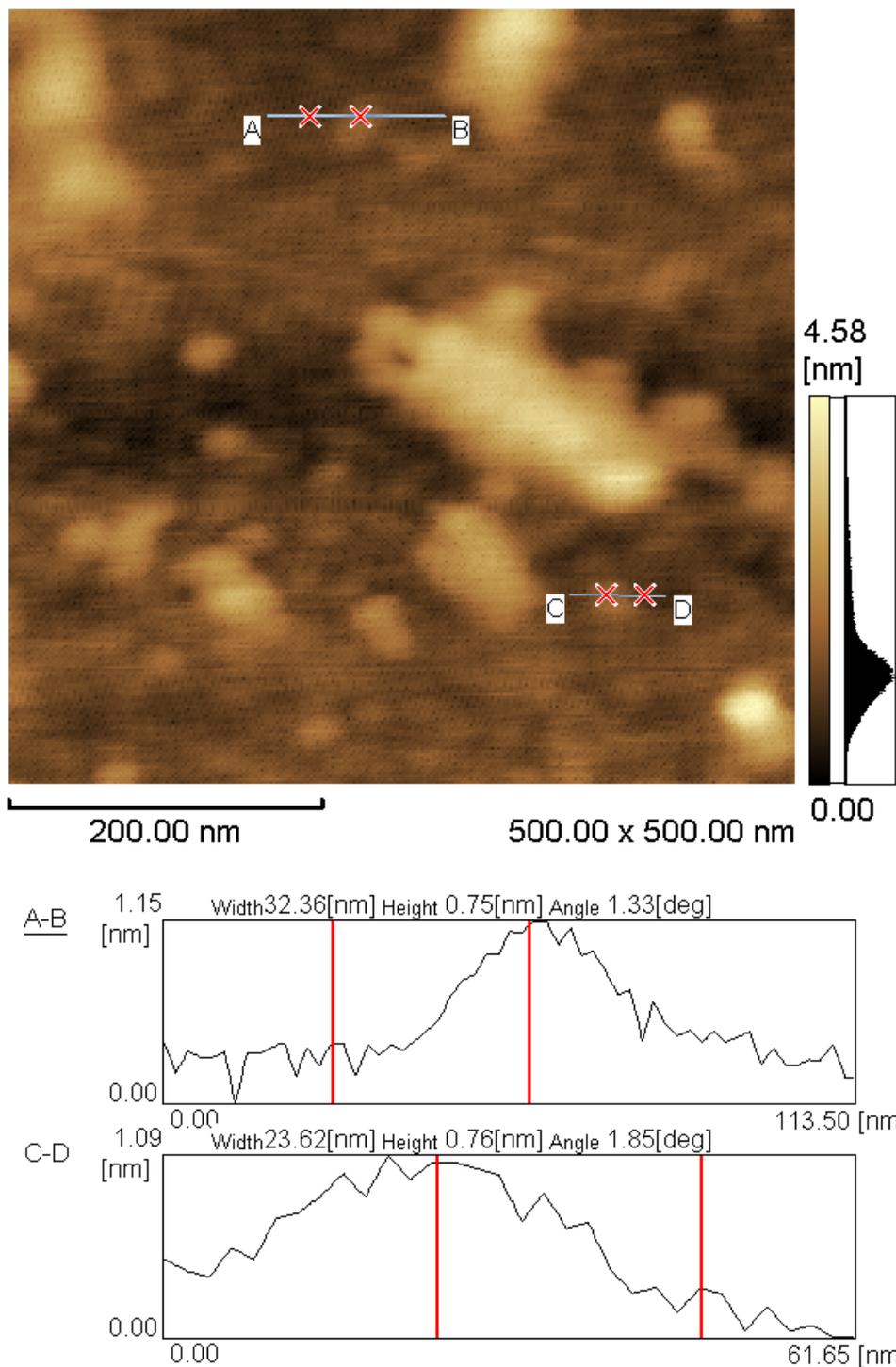
É notável a presença de material parcialmente esfoliado, contendo em torno de 2,83 nm de espessura, comparados o material com o substrato de silício (Figura 27). Tal dimensão corresponde a seleneto de tungstênio contendo 4 camadas.



**Figura 27:** Imagem obtida por AFM apresentando a diferença de altura entre o substrato e o material esfoliado.

Foram então comparadas as alturas das partículas que apresentam menor contraste, indicando ser de menor espessura. Como pode-se observar na Figura 28,

seleneto de tungstênio com apenas uma camada foi identificado, contendo espessura de aproximadamente  $7.5\text{\AA}$ , próximo ao encontrado na literatura<sup>40</sup>.



**Figura 28:** Imagem obtida por AFM apresentando monocamadas de WSe<sub>2</sub>.

## 5. CONCLUSÕES

O presente trabalho objetivou a obtenção de monocamadas de seleneto de tungstênio utilizando a técnica de esfoliação líquida com ultrassom, algo que até o momento não havia sido reportado.

Utilizando-se a metodologia proposta, foi possível esfoliar o  $WSe_2$  em NMP, água ou isopropanol com ou sem surfactante. O sistema contendo NMP e surfactante obteve maior concentração de  $WSe_2$  no sobrenadante, segundo resultados obtidos por espectroscopia UV/VIS. É notável que a utilização de surfactante, no caso o ácido cólico de sódio hidratado, aprimorou os resultados obtidos pelos solventes.

Foi identificado que a concentração do material aumentou a concentração de partículas dispersas no sobrenadante, entretanto há a formação de precipitados não esfoliados que podem ser reaproveitados, sendo ainda necessário aprimoramento dos demais parâmetros para isto.

O ultrassom do tipo ponteira obteve melhores resultados quanto à concentração de partículas esfoliadas no sobrenadante do que o do tipo banho, e por isto foi adotado como procedimento padrão neste trabalho. O tempo em que a mistura recebe ultrassom foi avaliado e constatou-se que quanto maior o tempo, maior é quantidade de material esfoliado em suspensão.

Análises de MEV e MET, com apoio de EDS, constataam que há a presença de  $WSe_2$  em forma de monocamadas, realizando o objetivo deste trabalho com sucesso. Foi confirmado pelo uso de AFM monocamadas de aproximadamente  $7,5\text{Å}$  de espessura, entretanto foi possível ainda identificar seleneto de tungstênio parcialmente esfoliado.

Como sugestão para trabalhos futuros se indica a necessidade do controle de diversos parâmetros para aperfeiçoamento do processo de produção de monocamadas de  $WSe_2$ , tal como influência da temperatura, tempo e velocidade de centrífuga, influência de diferentes surfactantes, controle do tamanho da partícula esfoliada, entre outros.

## 6. REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup> Landau, L. D., Phys. Z. Sowjetunion, 11, 26 (1937)
- <sup>2</sup> Peierls, R. E., Ann. Inst. Henri Poincare, 5, 177 (1935)
- <sup>3</sup> "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Science, Vol 306 No. 5696, pp 666-669 (2004)
- <sup>4</sup> "The rise of graphene" A.K. Geim & K.S. Novoselov, Nature Materials 6, pp 183-191 (2007).
- <sup>5</sup> "Graphite intercalation compounds and applications"; Endo, M.; Oxford University (2003)
- <sup>6</sup> "Graphene-based Materials", Dan Li & Richard B. Kaner, Science 320, 1170 (2008)
- <sup>7</sup> "Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells", Xuan Wang, Linjie Zhi & Klaus Müllen, Nano Lett., 8 (1), pp 323–327 (2008)
- <sup>8</sup> "An ultrasensitive and low-cost graphene sensor based on layer-by-layer nano self-assembly", Bo Zhang & Tianhong Cui, Appl. Phys. Lett. 98, 073116 (2011)
- <sup>9</sup> "Graphene transistors", Frank Schwierz, Nature Nanotechnology 5, pp 487–496 (2010)
- <sup>10</sup> "Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils", Xuesong Li, Weiwei Cai, Jinho An, Seyoung Kim, Junghyo Nah, Dongxing Yang, Richard Piner, Aruna Velamakanni, Inhwa Jung, Emanuel Tutuc, Sanjay K. Banerjee, Luigi Colombo, Rodney S. Ruoff, Science 324, 1212 (2009)
- <sup>11</sup> "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", Sasha Stankovich, Dmitriy A. Dikina, Richard D. Pinera, Kevin A. Kohlhaasa, Alfred Kleinhammesc, Yuanyuan Jiac, Yue Wuc, SonBinh T. Nguyenb, Rodney S. Ruoff, Carbon Volume 45, Issue 7, pp 1558–1565 (2007)
- <sup>12</sup> "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite", Yenny Hernandez, Valeria Nicolosi, Mustafa Lotya, Fiona M. Blighe, Zhenyu Sun, Sukanta De, I. T. McGovern, Brendan Holland, Michele Byrne, Yurii K. Gun'Ko, John J. Boland, Peter Niraj, Georg Duesberg, Satheesh Krishnamurthy, Robbie Goodhue, John Hutchison, Vittorio Scardaci, Andrea C. Ferrari & Jonathan N. Coleman, Nature Nanotechnology 3, pp 563 - 568 (2008)

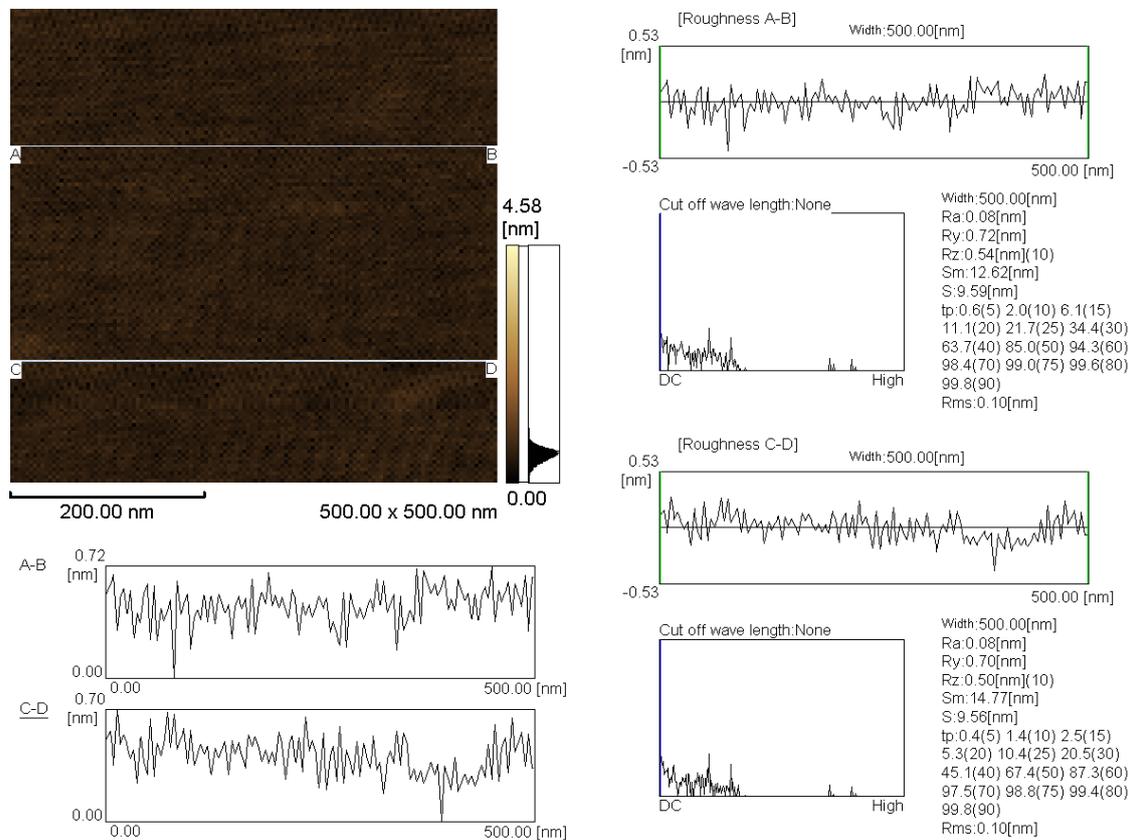
- 13 "Honeycomb Carbon: A Review of Graphene", Matthew J. Allen, Vincent C. Tung & Richard B. Kaner, *Chem. Rev.*, 110, pp 132–145, (2009)
- 14 "Growing Graphene via Chemical Vapor Deposition", Benjamin Pollard, Department of Physics, Pomona College, (2011)
- 15 "Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions", Mustafa Lotya, Yenny Hernandez, Paul J. King, Ronan J. Smith, Valeria Nicolosi, Lisa S. Karlsson, Fiona M. Blighe, Sukanta De, Zhiming Wang, I. T. McGovern, Georg S. Duesberg & Jonathan N. Coleman, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (10), pp 3611–3620 (2009)
- 16 "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite", Yenny Hernandez, Valeria Nicolosi, Mustafa Lotya, Fiona M. Blighe, Zhenyu Sun, Sukanta De, I. T. McGovern, Brendan Holland, Michele Byrne, Yurii K. Gun'Ko, John J. Boland, Peter Niraj, Georg Duesberg, Satheesh Krishnamurthy, Robbie Goodhue, John Hutchison, Vittorio Scardaci, Andrea C. Ferrari & Jonathan N. Coleman, *Nat. Nanotechnol.* 3, 563 (2008).
- 17 "Transition Metal Dichalcogenides Discussion and Interpretation of Observed Optical, Electrical and Structural Properties" Wilson, J. A.; Yoffe, A. D. , *Adv. Phys.*, 18, 193–335 (1969)
- 18 "The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets", Manish Chhowalla, Hyeon Suk Shin, Goki Eda, Lain-Jong Li, Kian Ping Loh & Hua Zhang, *Nature Chemistry* 5, 263–275 (2013)
- 19 "Soft chemistry induced host metal coordination change from octahedral to trigonal prismatic 1T-TaS<sub>2</sub>", Ganal, P., Olberding, W. & Butz, T., *Solid State Ionics* 59, 313–319 (1993).
- 20 "Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-M X<sub>2</sub> semiconductors (M = Mo, W; X = S, Se, Te)", Won Seok Yun, S. W. Han<sup>1</sup>, Soon Cheol Hong<sup>1</sup>, In Gee Kim & J. D. Lee, *Physical Review B* 85, 033305 (2012)
- 21 "Production, Processing and Placement of Graphene and Two Dimensional Crystals", F. Bonaccorso, A. Lombardo, T. Hasan, Z. Sun, L. Colombo, A. C. Ferrari, *Materials Today* 15, 564 (2012)

- 22 "Single-layer MoS<sub>2</sub>", Per Joensen, R.F. Frindt, S.Roy Morrison, Materials Research Bulletin Volume 21, Issue 4, pp 457–461(1986)
- 23 "Structures of exfoliated single layers of WS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, and MoSe<sub>2</sub> in aqueous suspension", Gordon, R. A., Yang, D., Crozier, E. D., Jiang, D. T. & Frindt, R. F., Phys. Rev. B 65, (2002)
- 24 "Single-Layer Semiconducting Nanosheets: High-Yield Preparation and Device Fabrication", Zhiyuan Zeng, Zongyou Yin, Xiao Huang, Hai Li, Qiyuan He, Gang Lu, Freddy Boey & Hua Zhang, Angew. Chem. Int. Ed., 50, pp 11093 –11097 (2011)
- 25 "Large-Area Vapor-Phase Growth and Characterization of MoS<sub>2</sub> Atomic Layers on a SiO<sub>2</sub> Substrate", Yongjie Zhan, Zheng Liu, Sina Najmaei, Pulickel M. Ajayan & Jun Lou, small, 8, No. 7, pp 966–971(2012)
- 26 "Synthesis of large-area MoS<sub>2</sub> atomic layers with chemical vapour deposition", Yi-Hsien Lee<sup>1</sup>, Xin-Quan Zhang, Wenjing Zhang, Mu-Tung Chang, Cheng-Te Lin, Kai-Di Chang, Ya-Chu Yu, Jacob Tse-Wei Wang, Chia-Seng Chang, Lain-Jong Li, Tsung-Wu Lin. Adv. Mater. 24, pp 2320–2325 (2012)
- 27 "Composition and morphology of MoSe<sub>2</sub> thin films", A. Jäger-Waldau, M. Lux-Steiner, R. Jäger-Waldau, R. Burkhardt, E. Bucher, Thin Solid Films", Volume 189, Issue 2, pp 339–345 (1990)
- 28 "Controlled Synthesis and Transfer of Large-Area WS<sub>2</sub> Sheets: From Single Layer to Few Layers", Ana Laura Elias, Nestor Perea-Lopez, Andres Castro-Beltran, Ayse Berkdemir, Ruitao Lv, Simin Feng, Aaron D. Long, Takuya Hayashi, Yoong Ahm Kim, Morinobu Endo, Humberto R. Gutierrez, Nihar R. Pradhan, Luis Balicas, Thomas E. Mallouk, Florentino Lopez-Urias, Humberto Terrones & Mauricio Terrones, Nano, Vol. 7, No. 6, pp 5235–5242 (2013)
- 29 "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite", Yenny Hernandez, Valeria Nicolosi, Mustafa Lotya, Fiona M. Blighe, Zhenyu Sun, Sukanta De, I. T. McGovern, Brendan Holland, Michele Byrne, Yurii K. Gun'ko, John J. Boland, Peter Niraj, Georg Duesberg, Satheesh Krishnamurthy, Robbie Goodhue, John Hutchison, Vittorio Scardaci, Andrea C. Ferrari & Jonathan N. Coleman, Nature Nanotechnology 3, pp 563 - 568 (2008)

- 30 “High-Concentration Solvent Exfoliation of Graphene”, Umar Khan, Arlene O'Neill, Mustafa Lotya, Sukanta De, Jonathan N. Coleman, *Small* Volume 6, Issue 7, pp 864–871 (2010)
- 31 “Two-Dimensional Nanosheets produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials”, Jonathan N. Coleman, Mustafa Lotya, Arlene O'Neill, Shane D. Bergin<sup>1</sup>, Paul J. King, Umar Khan, Karen Young, Alexandre Gaucher, Sukanta De, Ronan J. Smith, Igor V. Shvets, Sunil K. Arora, George Stanton, Hye-Young Kim, Kangho Lee, Gyu Tae Kim, Georg S. Duesberg, Toby Hallam, John J. Boland, Jing Jing Wang, John F. Donegan, Jaime C. Grunlan, Gregory Moriarty, Aleksey Shmeliov, Rebecca J. Nicholls, James M. Perkins, Eleanor M. Grieveson, Koenraad Theuwissen, David W. McComb, Peter D. Nellist, Valeria Nicolosi, *Science* 331, 568 (2011)
- 32 “Large-Scale Exfoliation of Inorganic Layered Compounds in Aqueous Surfactant Solutions”, Ronan J. Smith, Paul J. King, Mustafa Lotya, Christian Wirtz, Umar Khan, Sukanta De, Arlene O'Neill, Georg S. Duesberg, Jaime C. Grunlan, Gregory Moriarty, Jun Chen, Jiazhao Wang, Andrew I. Minett, Valeria Nicolosi, e Jonathan N. Coleman, *Adv. Mater.*, XX, 1–5 (2011)
- 33 “Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides”, Qing Hua Wang, Kouros Kalantar-Zadeh, Andras Kis, Jonathan N. Coleman e Michael S. Strano, *Nature Nanotechnology*, Vol 7, 699 (2012)
- 34 “Graphene analogues of layered metal selenides”, H. S. S. Ramakrishna Matte, Blake Plowman, Ranjan Datta e C. N. R. Rao, *Dalton Trans.*, 40, pp 10322–10325 (2011)
- 35 “Evolution of Electronic Structure in Atomically Thin Sheets of WS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>”, Weijie Zhao, Zohreh Ghorannevis, Leiqiang Chu, Minglin Toh, Christian Kloc, Ping-Heng Tan e Goki Eda, *ACS Nano*, 7 (1), pp 791–797 (2013)
- 36 “Lattice dynamics in mono- and few-layer sheets of WS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>”, Weijie Zhao, Zohreh Ghorannevis, Kiran Kumar Amara, Jing Ren Pang, Minglin Toh, Xin Zhang, Christian Kloc, Ping Heng Tane e Goki Eda, *Nanoscale*, 5, pp 9677-9683 (2013)
- 37 “High-Performance Single Layered WSe<sub>2</sub> p-FETs with Chemically Doped Contacts”, Hui Fang, Steven Chuang, Ting Chia Chang, Kuniharu Takei, Toshitake Takahashi e Ali Javey, *Nano Lett.*, 2012, 12 (7), pp 3788–3792 (2012)

- 38 “Degenerate n-Doping of Few-Layer Transition Metal Dichalcogenides by Potassium”, Hui Fang, Mahmut Tosun, Gyungseon Seol , Ting Chia Chang, Kuniharu Takei, Jing Guo, e Ali Javey, Nano Lett., 2013, 13 (5), pp 1991–1995 (2013)
- 39 “Defects activated photoluminescence in two-dimensional semiconductors: interplay between bound, charged, and free excitons”, Sefaattin Tongay, Joonki Suh1, Can Ataca, Wen Fan, Alexander Luce, Jeong Seuk Kang, Jonathan Liu, Changhyun Ko, Rajamani Raghunathanan, Jian Zhou, Frank Ogletree, Jingbo Li, Jeffrey C. Grossman & Junqiao Wu, Scientific Reports, 3:2657 (2013)
- 40 “Extraordinary Sunlight Absorption and One Nanometer Thick Photovoltaics Using Two-Dimensional Monolayer Materials”, Marco Bernardi, Maurizia Palummo e Jeffrey C. Grossman, Nano Lett., 13 (8), pp 3664–3670 (2013)
- 41 “Visibility of dichalcogenide nanolayers”, M.M. Benameur, B. Radisavljevic, S. Sahoo, H. Berger, A. Kis, Nanotechnology 22, 125706 (2011)

## ANEXOS



Anexo A: AFM de substrato de silício