



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM FÍSICA

CAIO CÉSAR SANTOS ALMEIDA

SISTEMA DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE HETEROESTRUTURAS 2D

FORTALEZA

2022

CAIO CÉSAR SANTOS ALMEIDA

SISTEMA DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE HETEROESTRUTURAS 2D

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Física do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do grau de bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros.

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A445s Almeida, Caio César Santos
Sistema de Preparação de Amostras de Heteroestruturas 2D / Caio César Santos Almeida. – 2022.
30 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
Curso de Física, Fortaleza, 2022.
Orientação: Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros.

1. Nanomaterial. 2. Camadas. 3. Heteroestrutura. 4. Técnica. I. Título.

CDD 530

CAIO CÉSAR SANTOS ALMEIDA

SISTEMA DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE HETEROESTRUTURAS 2D

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Física do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do grau de bacharel em Física.

Aprovada em: 29/07/2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Rodrigo Queiros de Almeida
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

Prof. Dr. Francisco Carlos Carneiro Soares Salomão
Universidade Estadual do Ceará (UECE)

As vozes na minha cabeça e demônios na minha
sombra que me fizeram voltar e terminar o que
comecei.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos ficam para

Meus pais e avós que me criaram,

Meus amigos que completam minha família,

Meus Professores do Curso de Física e Orientador que fizeram este cabeça dura
começar a compreender o universo,

Todos os Deuses e Guerreiros em Valhöll até o Ragnarøkkr,

A UFC e ao CNPq,

A Satan nosso único e verdadeiro salvador, matou Majin Boo e salvou o universo

Lok'tar Ogar - For The Horde!

"The most merciful thing in the world, I think, is the inability of the human mind to correlate all its contents." (LOVECRAFT, 1926, p. 355.)

RESUMO

Neste trabalho, apresentamos o relato da utilização de um sistema criado para transferência e manipulação de materiais bidimensionais, que pode ser muito útil na obtenção de nanomateriais de poucas camadas e heteroestruturas para serem estudadas em transporte eletrônico. O sistema utiliza um microscópio óptico e dois microposicionadores XYZ para varrer a superfície das amostras a serem transferidas e das bases onde serão transferidas, com auxílio de PDMS e uma "vara de pescar" ou "carimbo" de polímeros.

Palavras-chave: nanomaterial; camadas; heteroestrutura; técnica.

ABSTRACT

In this work, we present the use relation of a system reserved for transfer and manipulation of two-dimensional materials, which can be very useful in the structure of nanomaterials of few parts and heterostructures to be used in electronic transport. The system uses an optical microscope and two micropositioners XYZ to scan the surface of the samples to be transferred and the bases where they will be transferred, with the aid of PDMS and a "fishing rod" or polymer "stamp".

Keywords: nanomaterial; layer; heterostructure; technique.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Grafeno	15
Figura 2 – MoS2	15
Figura 3 – SiO2	15
Figura 4 – Exemplo de fabricação de PDMS	15
Figura 5 – Heteroestrutura de Van der Waals	18
Figura 6 – Heteroestrutura de Grafite com MoS2	18
Figura 7 – Sistema de Transferência	19
Figura 8 – Microposicionador A	20
Figura 9 – Microposicionador B	20
Figura 10 – "Hot Plate"	20
Figura 11 – Controlador da resistência	20
Figura 12 – Lamina com PDMS com grafite	22
Figura 13 – "Vara"ou "Carimbo"	23
Figura 14 – Sistema ligado	24
Figura 15 – Substratos	25
Figura 16 – Grafite na "Vara"	27
Figura 17 – Substrato	27
Figura 18 – Grafite depositado	27
Figura 19 – Heteroestrutura de Grafite com MoS2	27

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Atomic Force Microscopy
HCl	Ácido Clorídrico
MoS ₂	Dissulfeto de Molibdênio
MOSFET	Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor
N ₂	Nitrogênio
OG	Óxido de Grafeno
PDMS	Polidimetilsiloxano
Si ₂	Silício
SiO ₂	Dióxido de Silício
TECMOS	Transistor de Efeito de Campo Metal - Óxido - Semicondutor
TERS	Tip-Enhanced Raman Spectroscopy
TMDC	Dicalcogênio de Metal de Transição (Transition Metal Dichalcogenides)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	FUNDAMENTAÇÃO	12
2.1	Material	12
2.1.1	<i>Grafeno/Grafite</i>	12
2.1.2	<i>MoS2</i>	12
2.1.3	<i>SiO2</i>	13
2.1.4	<i>Polímeros</i>	14
2.2	Esfoliação e Transferência	16
2.3	Heteroestruturas	17
3	METODOLOGIA	19
3.1	Sistema de Transporte	19
3.2	Limpeza	21
3.3	Preparação de Amostras	21
3.3.1	<i>Transferência</i>	22
3.3.2	<i>Deposição</i>	24
4	RESULTADOS	28
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	29
	REFERÊNCIAS	30

1 INTRODUÇÃO

Um desafio para avanço tecnológico, para criação de novos componentes eletrônicos, melhores, mais rápidos, com maior capacidade, tem sido a questão material. Precisamos de materiais que suportem maior velocidade, maior capacidade, mais energia.

A sistemática relacionada a estruturas envolve componentes essenciais em diversas formas como síntese/preparação de metodologias que levam à produção de determinadas estruturas, estudo de diferentes precursores, desenvolvimento de preparação e modificação e aprimoramento.

Um controle sintético permite a obtenção de estruturas com diferentes graus de pureza, estruturas cristalinas, tamanhos de partículas, além da produção de novos materiais, com composições e estruturas inéditas. Isso permitiria a utilização de técnicas físicas para compreensão de diferentes aspectos relacionados à composição e estrutura desses materiais bidimensionais de tamanhos e formas diferentes.

Dito isso, um sistema de transporte foi feito para obtenção de monocamadas ou heteroestruturas (CUI *et al.*, 2015) de forma rápida, barata e sem ou com poucos problemas estruturais. Com boa orientação e desafios mecânicos, conseguimos formas de adquirir monocamadas e criar heteroestruturas (GEIM; GRIGORIEVA, 2013; ZOMER *et al.*, 2014) de forma que o material final não estivesse contaminado.

Dessa forma, foi possível montar um sistema de transporte para materiais bidimensionais investigados na nanoescala, utilizando de princípios técnicos pré existentes para tanto partir de multicamadas para monocamadas, quanto partir de poucas camadas para a obtenção de heteroestruturas (PIZZOCCHERO *et al.*, 2016). A sistemática relacionada aos materiais compreende componentes essenciais na síntese e produção de determinadas estruturas, desenvolvimento de preparação, modificação e aprimoramento das amostras. Assim podemos determinar diferentes propriedades dos materiais (elétricas, ópticas, magnéticas...) para futuras utilizações de acordo com suas especificidades.

Até o momento obtivemos resultados bem variantes com as técnicas e materiais empregados até então. Conseguimos sucesso em obter amostras limpas após as deposições feitas, mesmo com desafios e algumas inconstâncias.

2 FUNDAMENTAÇÃO

Faremos agora uma breve introdução de alguns pontos necessários para compreensão deste trabalho como materiais, técnicas e um pouco de teoria.

2.1 Material

Tão importante quanto escolher os equipamentos para um experimento e planejar, são os materiais empregados (CAI *et al.*, 2018). Através de pesquisa, procurando na literatura e revisando alguns previamente disponíveis em nosso laboratório, achamos alguns materiais interessantes para trabalharmos (CAO *et al.*, 2021).

2.1.1 Grafeno/Grafite

Como o grafite é um material cuja dificuldade de obtenção não é grande e um modo de conseguir o grafeno pode ser por simples esfoliação física, ele foi uma das escolhas dentro das opções disponíveis em laboratório.

Grafeno (ISHIGAMI *et al.*, 2007; IQBAL *et al.*, 2020) 1, uma única camada de grafite, um material único com propriedades eletrônicas interessantes. Sua estrutura é de uma única camada de átomos de carbono dispostos em uma configuração hexagonal. Possui boa condutividade térmica e elétrica, é um semicondutor com band gap zero, o que faz com que ele se comporta como metal. O intervalo de banda (band gap) eletrônico é a diferença de energia entre as bandas de valência e condução em um semicondutor ou metal.

2.1.2 MoS₂

Um outro material interessante e que já possuíamos uma pequena amostra em laboratório, é o Dissulfeto de Molibdênio (MoS₂) cuja aparência e toque são semelhantes ao grafite, sua forma mineral molibdenita do minério molibdênio é rica na natureza, mas pode ser sintetizado a partir de outros materiais e de baixo custo.

O MoS₂ (LIN *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2014) 2 é um semicondutor natural de band gap indireto diamagnético semelhante ao silício quando em muitas camadas, e em monocamada possui um band gap eletrônico direto podendo ser usado em eletrônica como transistores comutáveis e em óptica como fotodetectores.

As formas de MoS₂ tem estruturas em camadas, um plano de átomos de molibdênio são prensados por planos de íons sulfeto como se fosse um sanduíche.

Como o grafite, os cristais de Dicalcogênio de Metal de Transição (Transition Metal Dichalcogenides) (TMDC) são formados por monocamadas ligadas umas às outras por atração de Van Der Waals. As monocamadas de TMDC tem propriedades que são distintamente diferentes das do grafeno semimetal. Os TMDC são frequentemente combinados com outros materiais bidimensionais como grafeno para fazer heteroestruturas de van der Waals.

A energia necessária para promover a esfoliação deste material depende da energia de superfície (a energia necessária para criar novas superfícies), que para o MoS₂ é similar à energia de superfície do grafeno. O MoS₂ possui fraca interação de van der Waals entre as camadas.

2.1.3 SiO₂

O Dióxido de Silício (SiO₂)³ em seu estado natural, pode ser encontrado em diversas formas, ele possui 17 formas cristalinas distintas. É um dos óxidos mais abundantes na crosta terrestre e possuíamos uma amostra em laboratório além da amostra de Silício (Si₂).

Na forma cristalina, o SiO₂ é muito duro e pouco solúvel, apresentando um brilho metálico. É um elemento parcialmente inerte e resistente à ação da maioria dos ácidos como o Si₂, poucos conseguem oxidá-lo. Possui baixo índice de refração e alto grau de estabilidade térmica e mecânica. Além de não ser possível esfoliar com fita adesiva ou técnica semelhante (REINA *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2013).

Como o SiO₂ é um material dielétrico, sua estrutura equivale a um capacitor planar, sendo um dos eletrodos substituído por um semicondutor e considerado um Transistor de Efeito de Campo Metal - Óxido - Semicondutor (TECMOS), também conhecido como Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor (MOSFET). MOSFET é o tipo mais comum de transístor de efeito de campo em circuitos tanto digitais quanto analógicos.

O "metal" no nome vem dos primeiros chips, onde as comportas(gates) eram de metal. Os chips modernos costumam usar comportas de polissilício. E "óxido" no nome também pode ser um equívoco, pois diferentes materiais dielétricos são usados com o objetivo de obter canais fortes com tensões aplicadas menores. Na maior parte das vezes o semicondutor escolhido é o silício, pois muitos semicondutores com melhores propriedades elétricas não formam boas interfaces semicondutor-isolador e portanto não são adequados para os MOSFETs.

A principal vantagem de um MOSFET é que ele quase não requer corrente de entrada para controlar a corrente de carga, quando comparado com transistores bipolares. Assim o SiO₂ também é usado em circuitos integrados de eletro-eletrônicos, componente de ligas metálicas, células fotoelétricas, ou fotovoltaicas.

2.1.4 Polímeros

Usamos 2 polímeros no sistema de preparação de amostrar, o Polidimetilsiloxano (PDMS) e o isofilme 105-R.

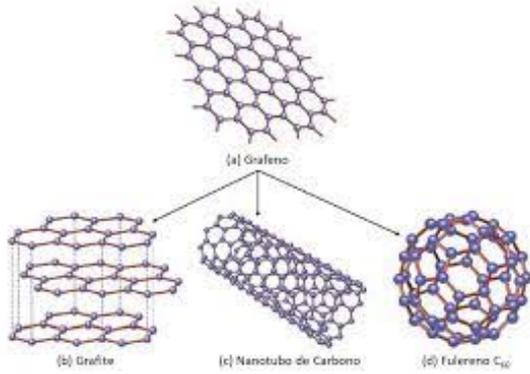
O isofilme 105-R é uma película aderente usada como polímero (HUR *et al.*, 2004; KINOSHITA *et al.*, 2019) por ser mais fácil e barata para compra do que um policarbonato e resistente a alta temperatura do projeto na fase de deposição além de boa aderência.

O Polidimetilsiloxano PDMS (CASTELLANOS-GOMEZ *et al.*, 2014) 4, também conhecido como dimetilpolissiloxano, é um polímero orgânico à base de silício, de fabricação simples e barata, de fácil ajuste, opticamente transparente e, em geral, inerte, não tóxico e não inflamável, com versatilidade e propriedades para várias aplicações.

O PDMS é viscoelástico, em altas temperaturas atua como um líquido viscoso semelhante ao mel e em baixas temperaturas atua como um sólido elástico semelhante à borracha. A viscoelasticidade é uma forma de elasticidade não linear que é comum entre os polímeros não cristalinos. As moléculas de PDMS têm estruturas de polímeros bastante flexíveis que tornam-se frouxamente emaranhadas quando o peso molecular é alto, o que resulta em um nível excepcionalmente alto de viscoelasticidade.

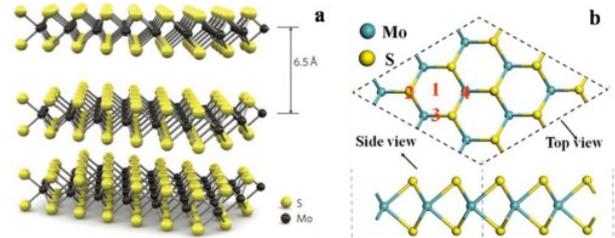
As propriedades mecânicas do PDMS permitem que este polímero se adapte a uma grande variedade de superfícies.

Figura 1 – Grafeno



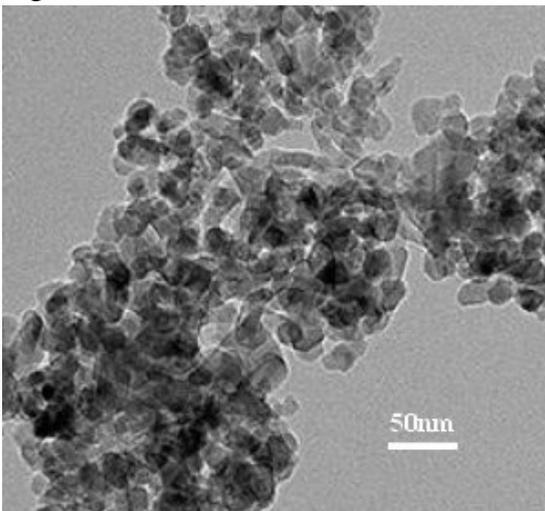
Fonte: Adaptado de Iqbal, Sakib, Iqbal, Nuzzaman (2020).

Figura 2 – MoS2



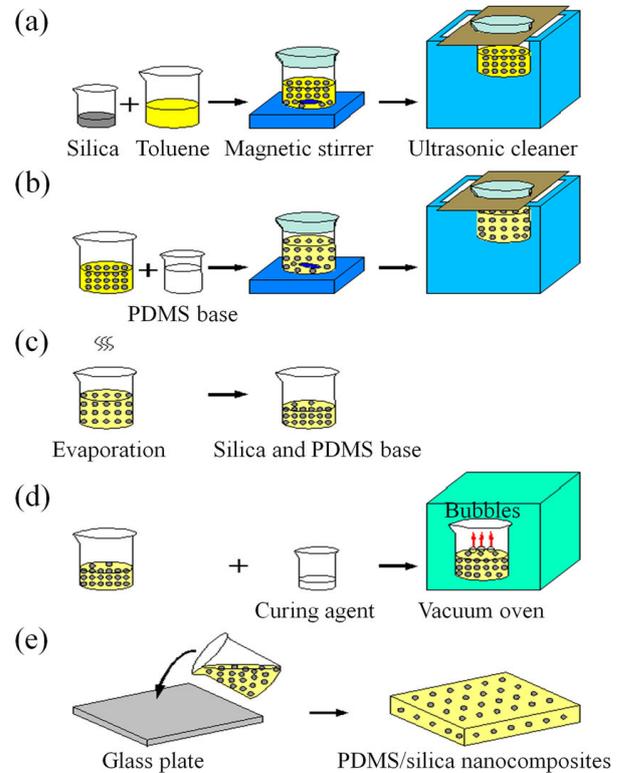
Fonte: <https://www.exportersindia.com/product-detail/molybdenum-powder-3497384.htm>.

Figura 3 – SiO2



Fonte: US Research Nanomaterial, Inc - The Advanced Nanomaterials Provider.

Figura 4 – Exemplo de fabricação de PDMS



Fonte: <https://www.researchgate.net/>.

2.2 Esfoliação e Transferência

Após alguma compreensão de como são alguns dos materiais, é importante prepará-los adequadamente para uso e sabermos que técnicas podemos utilizar (LI *et al.*, 2014).

Inicialmente precisamos de uma amostra do material e para isso podemos sintetizá-lo através de esfoliação (MAGDA *et al.*, 2015) ou deposição direta por exemplo.

Existem diversas técnicas para sintetizarmos as amostras, as mais comuns:

1. Esfoliação Mecânica através de "Scotch-Tape Method" que seria simplesmente utilizar de uma fita adesiva para esfoliar a amostra como no caso do grafite para obtenção de grafeno,
2. Esfoliação Química em Fase Líquida, usa-se vários solventes e ultrassom ou centrifugação,
3. Deposição Química por Vapor (Chemical Vapor Deposition - CVD), é um método de deposição a vácuo para produção de alta qualidade e alto rendimento.

E algumas sub-categorias:

1. Deposição Física

- a) Low Energy Ion Implantation (DOWNEY *et al.*, 1993), no qual os íons dos materiais são gerados e acelerados através do campo elétrico e depois irradiados nas amostras.
- b) Remote Plasma Nitridation (FONTES *et al.*, 2014; OHTA; HAMAGUCHI, 2004), é um método de modificação de superfície usando uma tecnologia de descarga incandescente para introduzir nitrogênio na superfície de um metal, que posteriormente se difunde no material.

2. Deposição Química

- a) Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) (YI *et al.*, 2021), é um processo de deposição química de vapor usado para depositar filmes finos de um estado gasoso (vapor) para um estado sólido em um substrato. As reações químicas estão envolvidas no processo, que ocorrem após a criação de um plasma dos gases reagentes.
- b) Jet Vapor Deposition (JVD) (SRIVATSA *et al.*, 1995), contando com o transporte eficiente de espécies vaporizadas para o substrato por um supersônico fluxo de gás.
- c) Atomic Layer Deposition (ALD) (GEORGE, 2010), é uma técnica de fase de vapor usada para depositar filmes finos em um substrato. O processo de ALD envolve a superfície de um substrato sendo exposta a precursores alternados, que não se sobrepõem, mas são introduzidos sequencialmente.

E diversas outras, mas aqui usamos de Scotch-Tape Method como base. Que é uma esfoliação

micromecânica, também chamada de modo prático de "esfoliação com fita adesiva", envolve o uso de um material adesivo para descascar repetidamente um cristal em camadas, superando as forças de van der Waals. Os flocos de cristal podem então ser transferidos do filme adesivo para um substrato.

2.3 Heteroestruturas

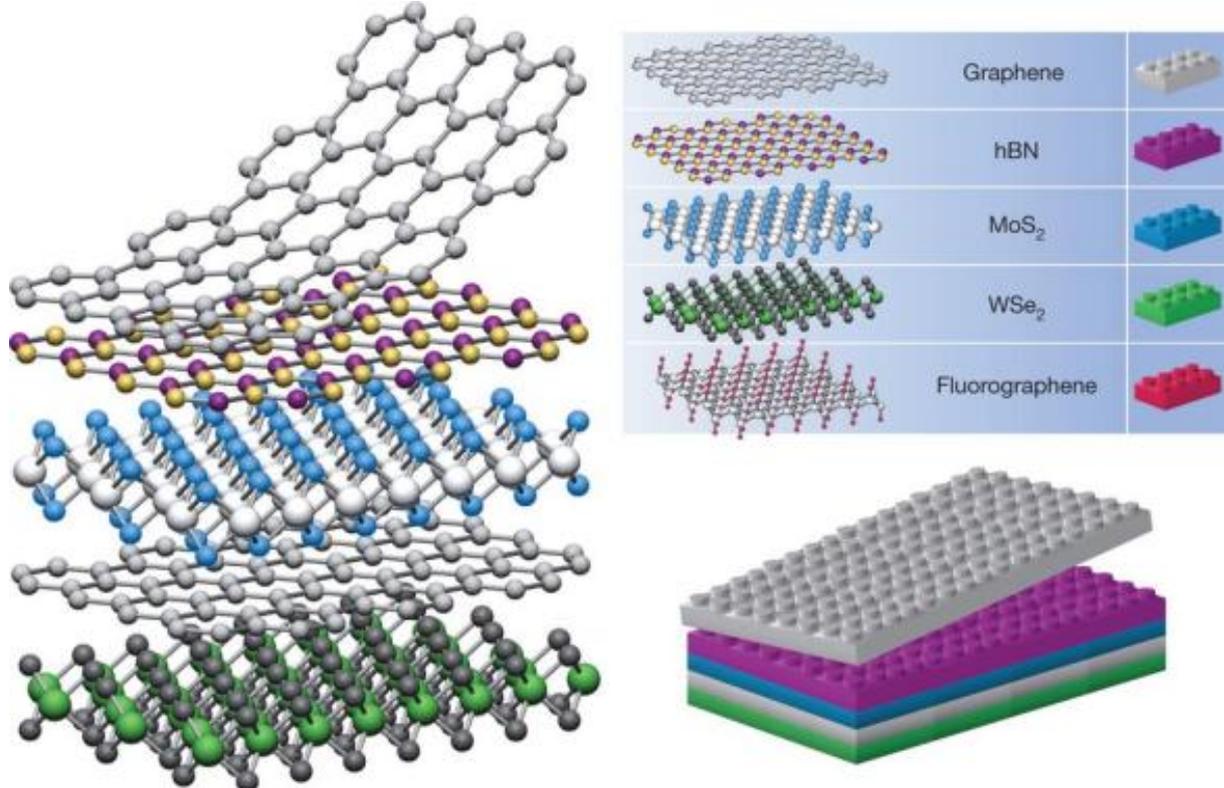
Uma Heteroestrutura (GADELHA *et al.*, 2021; JARIWALA *et al.*, 2016) 6 consiste na junção de diferentes materiais sobrepostos para se formar uma estrutura única, basicamente a repetição dos processos de pesca e deposição, como se pegasse vários ingredientes para se fazer um sanduíche 5.

Apesar do foco em obtenção de monocamadas (VELICKY *et al.*, 2018) dos materiais devido suas várias vantagens, conseguirmos formar uma estrutura (BARCELOS, 2015) única com essas monocamadas são o futuro da tecnologia, não apenas na modernização, mas no custeamento. O grafeno por exemplo, apesar de ser bastante recorrente seu uso, possui band gap zero, fazendo com que seu uso seja limitado, mas ao construir uma heteroestrutura com TMDCs como o MoS₂ por exemplo, fortalecendo suas propriedades físico-químicas, eletrônicas, multiplicamos sua usabilidade em diversas vezes.

As forças de Van der Waals (NOVOSELOV *et al.*, 2005) ou forças de dispersão como também são conhecidas, permitem que moléculas e átomos neutros atraíam-se ou sejam atraídos por cargas elétricas, sendo o que vemos na interação em heteroestruturas.

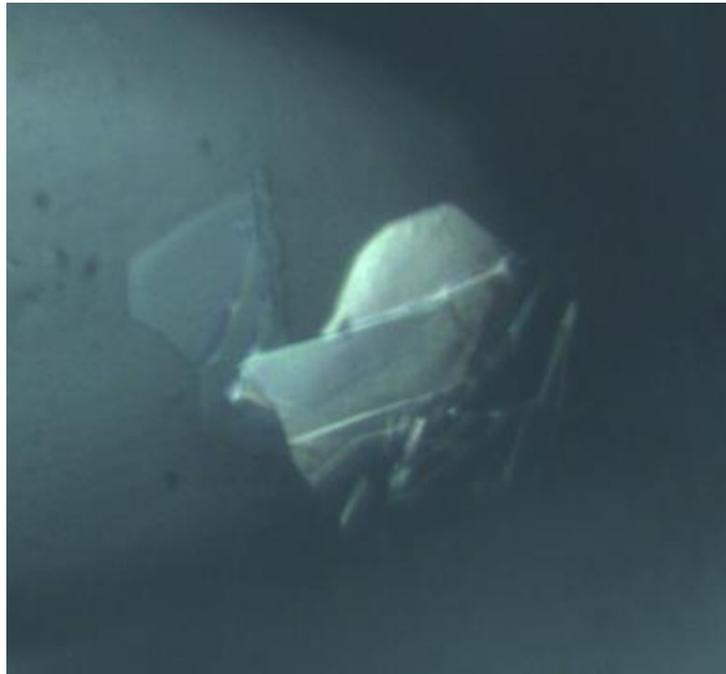
A força de Van Der Waals, uma força de interação dependente da distância entre moléculas e átomos. Possui 3 forças intermoleculares: interação dipolo - dipolo, dipolo - dipolo induzido e dipolo induzido - dipolo induzido. Também conhecida como combinação das forças de dispersão de London, forças de Debye e forças de Keesom.

Figura 5 – Heteroestrutura de Van der Waals



Fonte: <http://www.ruscher.com.br/site/grafeno/>.

Figura 6 – Heteroestrutura de Grafite com MoS₂



Fonte: Laboratório Departamento de Física.

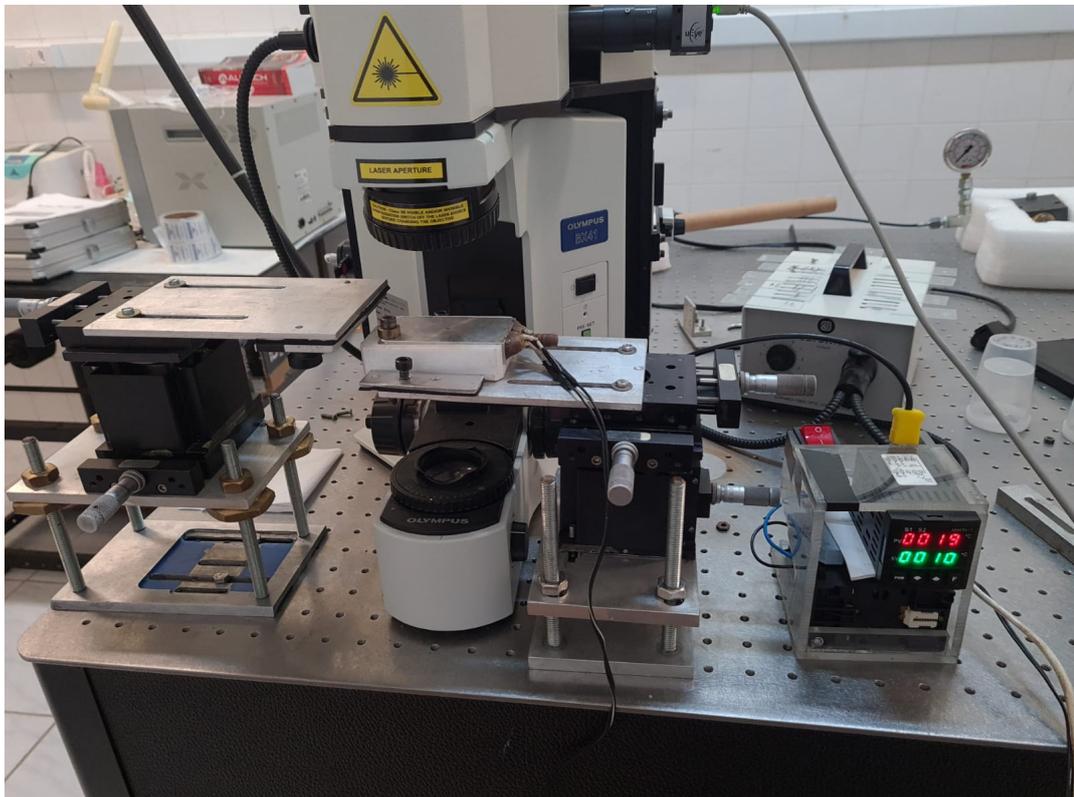
3 METODOLOGIA

Para melhor estudo de algumas características de alguns estruturas monocamadas à heteroestruturas a nível nano, e a geração de amostras para projetos de diversas áreas, faz-se necessário a criação de um sistemas onde possamos observar e manipular as amostras de modo limpo e prático.

3.1 Sistema de Transporte

No Sistema montado, temos um microscópio óptico BX41 7, para conseguirmos observar as estruturas de forma a poder identificar qual parte do mesmo será utilizada. Utilizamos também dois microposicionadores 89 com eixos X-Y-Z, como podemos ver nas imagens a seguir, para controle e busca nas laminas e substratos, uma mesa aquecedora 10 ou "hot plate" com um furo no meio conectando à uma bomba de vácuo para firmar as laminas ou substratos nos quais foram depositadas as amostras, e nas imagens também vemos o controlador 11 da resistência do "hot plate" para as rampas de temperatura. A sala é climatizada com ar-condicionado mas o sistema montado não possui meio para resfriamento das laminas, substratos e amostras.

Figura 7 – Sistema de Transferência



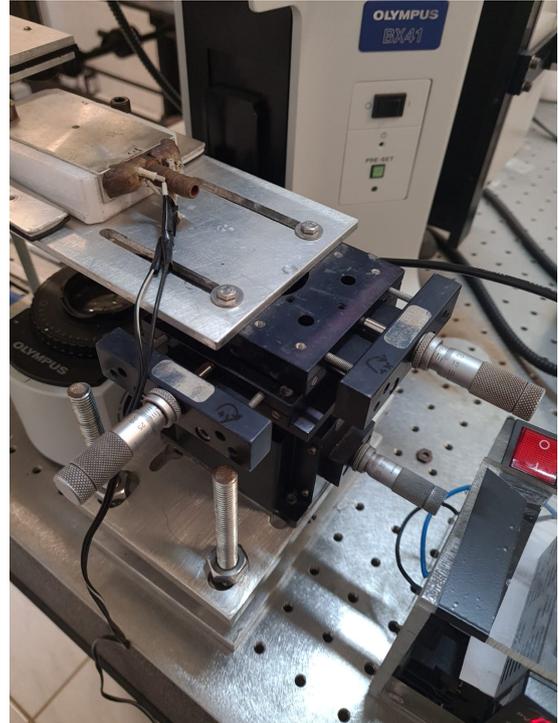
Fonte: Laboratório Departamento de Física.

Figura 8 – Microposicionador A



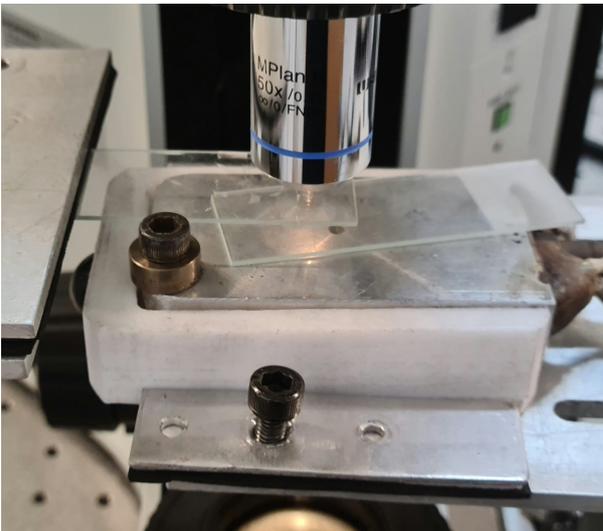
Fonte: Laboratório Departamento de Física.

Figura 9 – Microposicionador B



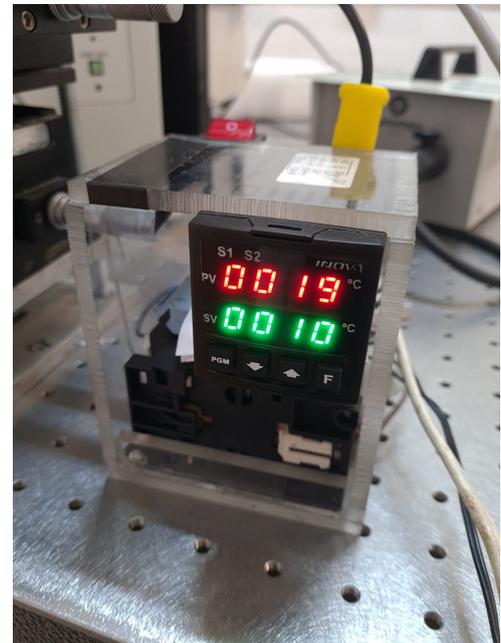
Fonte: Laboratório Departamento de Física.

Figura 10 – "Hot Plate"



Fonte: Laboratório Departamento de Física.

Figura 11 – Controlador da resistência



Fonte: Laboratório Departamento de Física.

Agora seguindo os passos.

3.2 Limpeza

Para termos certeza de que não haverá contaminações de outros materiais ou componentes ou mesmo poeira e a superfície estará "lisa" o suficiente para contato, devemos ter certeza de que as amostras estarão limpas.

As laminas do microscópio, mesmo que virgens, devem ser limpas com álcool isopropílico e secadas com papel toalha macio com cuidado para não arranhar ou deixar fiapos. Se necessário pode-se lavá-las mergulhando-as completamente em ácido acético e posteriormente com o álcool isopropílico e secas com o papel toalha macio.

Com os silícios SiO₂ e Si₂, disponíveis em laboratório, utilizados como substrato, tivemos algumas tentativas de limpeza pois depois de algumas deposições, os silícios ficaram "sujos" com o material mas com falhas na deposição, então foram feitas higienizações:

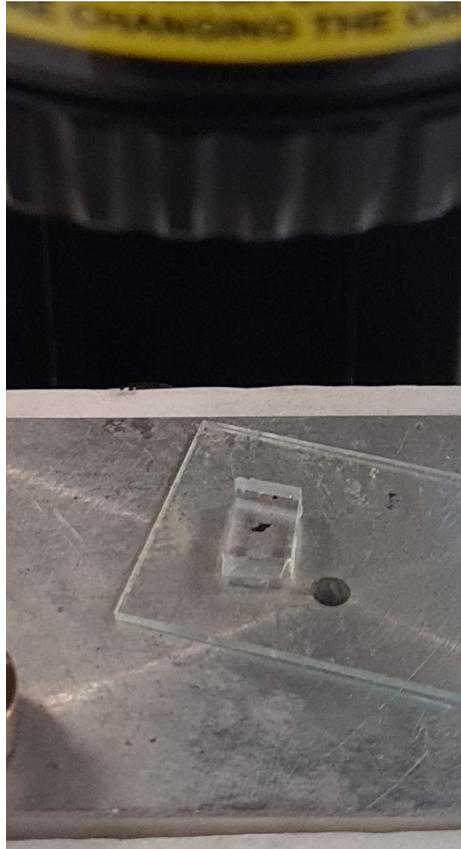
1. Higienizados com Ácido Clorídrico (HCl) por 10 minutos sonicando, enxaguados com água deionizada e secados com jatos de Nitrogênio (N₂).
2. Higienizados com acetona por 10 minutos sonicando, logo depois com isopropanol por mais 10 minutos sonicando e por fim enxaguados com água deionizada e secados com uso de jatos de N₂.
3. Higienizados com imersão em Clorofórmio onde o becker ficou dentro da capela ligada por 60 minutos e posteriormente retirada com pinça metálica, enxaguados com água Milli-Q e secados com jatos de N₂.
4. Higienização com plasma também foram feitas algumas tentativas 15.

3.3 Preparação de Amostras

Após a limpeza das laminas e dos substratos para maior área de contato e melhor aderência, utilizando do "Scotch-Tape Method", foi preparada a esfoliação das amostras, previamente disponibilizadas no próprio laboratório, de grafite/grafeno, MoS₂ e Óxido de Grafeno (OG), de forma mecânica com o auxílio de fita adesiva, e posteriormente depositados diretamente na forma de esfoliação no pedaço de PDMS 12 também produzido no laboratório, um polímero que funcionou como "almofada do carimbo" nas laminas.

Após os exemplares com as amostras estarem prontos, foram feitas as "varas de pesca"¹³ ou "carimbos", com um pequeno segmento de PDMS em laminas de microscópio novamente, no entanto a seção da "vara de pesca" que se encontra com o minúsculo PDMS é

Figura 12 – Lamina com PDMS com grafite



Fonte: Laboratório Departamento de Física.

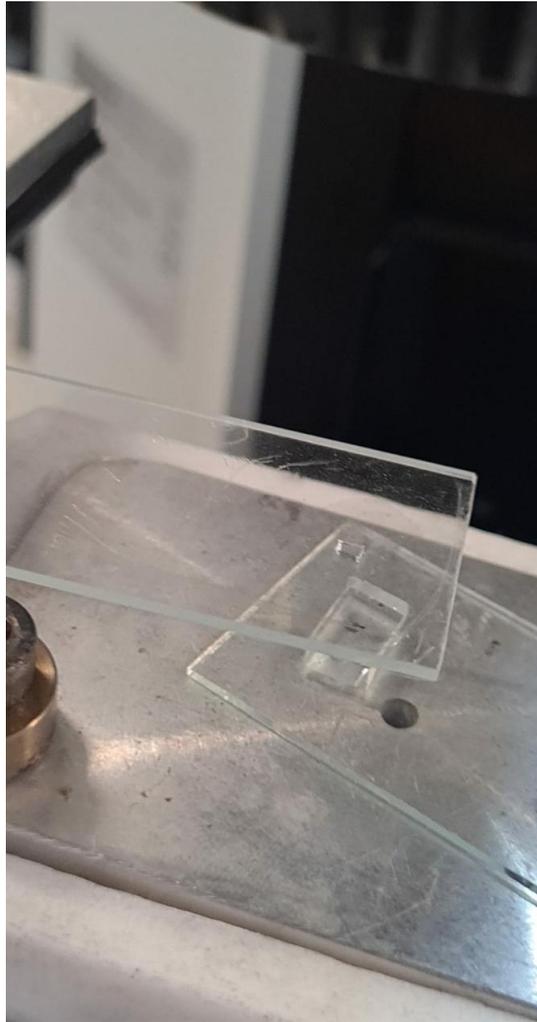
envolto por uma fina camada de polímero isofilme 105-R bem esticada para ficar o mais lisa possível para uma adequada área de contato. Aqui o PDMS funciona como um desnível entre a lamina e o isofilme, como se criando uma ponta para tanto facilitar no momento de buscar o local exato que a estrutura foi "pescada" na "vara" quanto para melhor selecionar a amostra que se encontra no PDMS com o exemplar da estrutura na outra lamina. O PDMS é um polímero de fácil fabricação, mas sua capacidade de aderência não é tão boa quanto do isofilme 105-R que é mais barato que um policarbonato utilizado em outros sistemas.

3.3.1 Transferência

Após limpeza das laminas e substratos e preparação das amostras nas "varas de pesca" e laminas com PDMS, podemos começar o processo de transferência, o qual chamamos de "pesca".

Com as "varas de pesca" e as laminas com as amostras prontas, a lamina "vara de pesca" é alocada no microposicionador A 8 e a lamina com amostra é alocada no microposicionador B 9, que se encontra a placa aquecedora ou "hot plate".

Figura 13 – "Vara"ou "Carimbo"



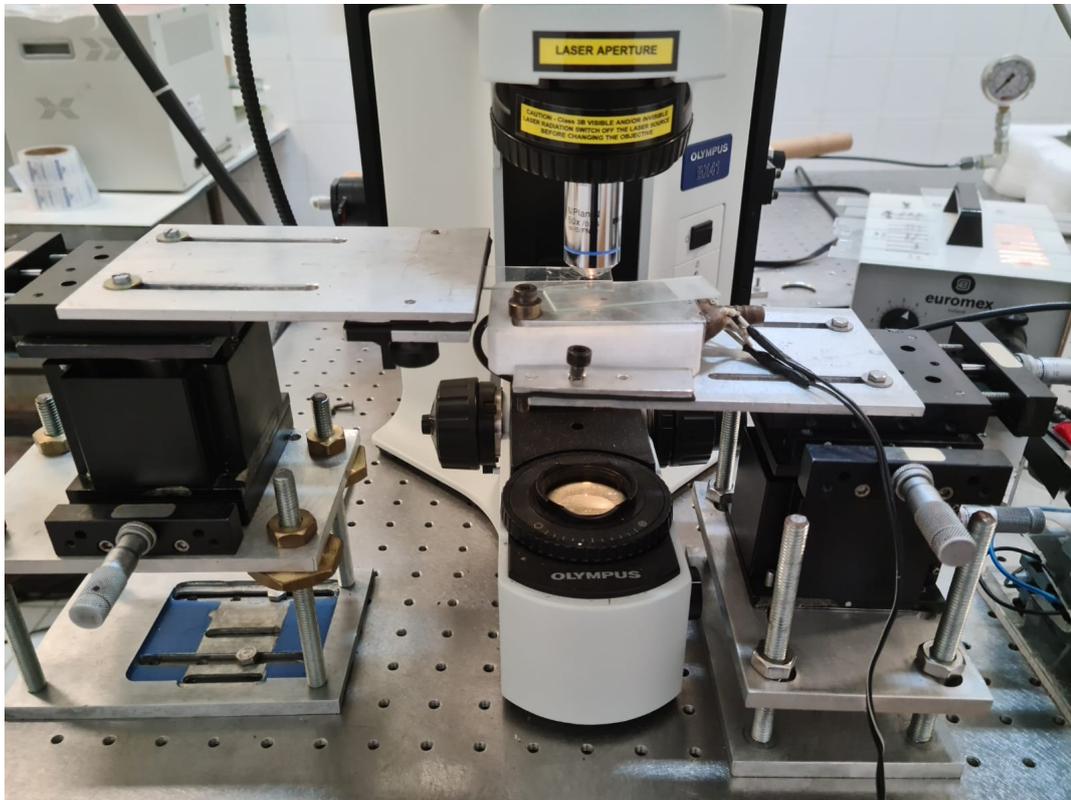
Fonte: Laboratório Departamento de Física.

Após realização das disposições, com a ajuda do microscópio óptico e do microposicionador B, varremos no eixo X e Y, o PDMS a procura de uma estrutura adequada para pesca e depois com o microposicionador A localizamos no eixo X e Y um local na "ponta" feita na "vara de pesca" para a estrutura ser pescada, isso de modo que ambas as laminas fiquem dispostas uma exatamente em cima do outra.

Posteriormente estabelecidos os locais com os microposicionadores, ligamos a bomba de vácuo para que através do orifício no "hot plate" no microposicionador B, fixamos a lamina com o PDMS para que ele não escorregue ou fique unido a "vara de pesca". Assim podemos realizar o contato no eixo Z da "vara de pesca" com a lamina com o PDMS com a amostra e logo após contato, sem a necessidade de esperar algum tempo, podemos retirar o contato em Z, de preferência lentamente de modo suave, concluindo assim o ato da "pesca" e podendo desligar a bomba de vácuo 14.

Podemos facilmente verificar a "pesca" manipulando os microposicionadores A e B para observarmos com o microscópio óptico.

Figura 14 – Sistema ligado



Fonte: Laboratório Departamento de Física.

O ato da pesca é realizado em temperatura ambiente e através do controlador da resistência pudemos verificar que a temperatura na placa aquecedora ficava entre 17°C e 27°C durante as pescas.

Esta técnica nos permite criar vários carimbos para futura produção de heteroestruturas sem contaminar o PDMS original.

3.3.2 *Deposição*

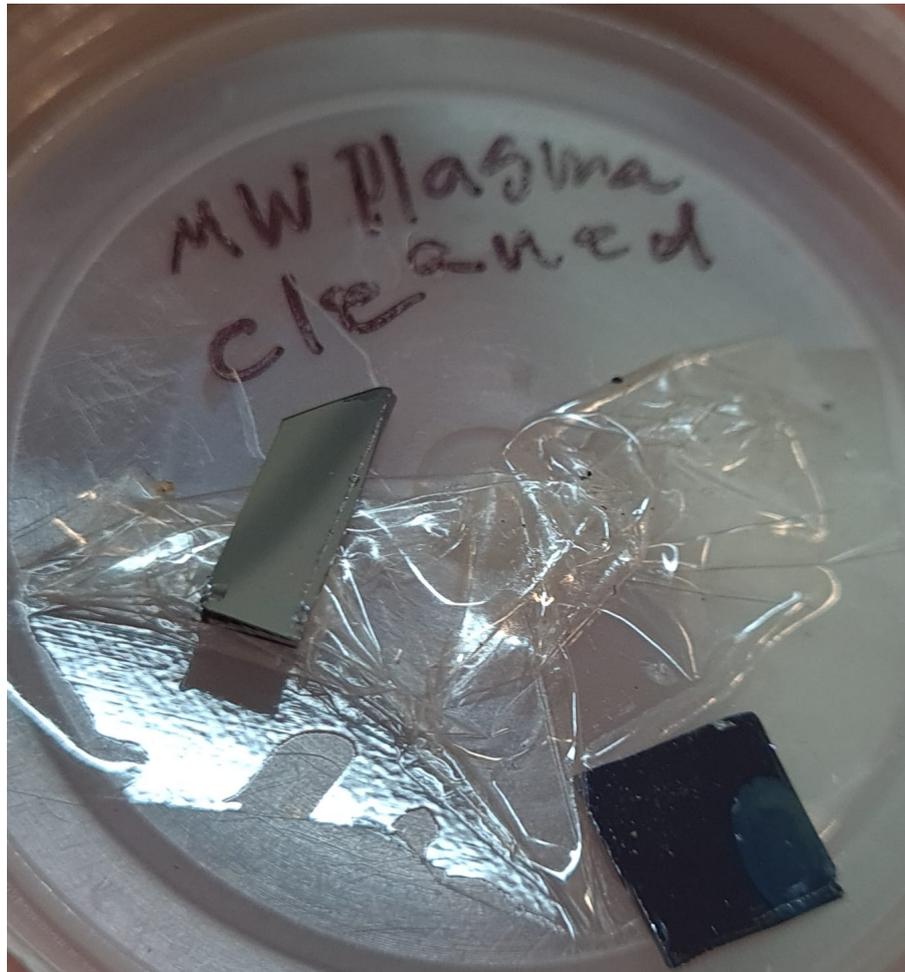
Tanto a "pesca" quanto a deposição são métodos de esfoliação mecânica, com a diferença de um ser a transferência de estruturas de uma amostra para uma "vara" a outra a transferência para um substrato.

Durante a fase final do projeto, chamada de deposição, as amostras estão prontas para uso, sejam monocamada ou heteroestrutura.

Com as "varas de pesca" com as estruturas "pescadas" e os substratos (no caso foram

utilizados SiO₂ e Si₂) devidamente prontos e limpos para maior contato e aderência, a lamina "vara de pesca" com a amostra é alocada no microposicionador A novamente e o substrato é alocado no microposicionador B, que se encontra o "hot plate" com a fixação pela bomba de vácuo.

Figura 15 – Substratos



Fonte: Laboratório Departamento de Física.

Após realização das disposições, com a ajuda do microscópio óptico e do microposicionador B, varremos no eixo X e Y, o substrato a procura do local mais viável, que seria o mais limpo e menos deformado possível para um melhor contato para a deposição e depois com o microposicionador A localizamos no eixo X e Y o local na "ponta" feita na "vara de pesca" com a estrutura "pescada", isso de modo que ambas, lamina e substrato fiquem dispostas uma exatamente em cima do outra.

Posteriormente estabelecidos os locais com os microposicionadores A e B, ligamos a bomba de vácuo para que através do orifício no "hot plate" no microposicionador B, fique fixado no "hot plate" o substrato para que ele não escorregue ou fique unido a "vara de pesca". Assim

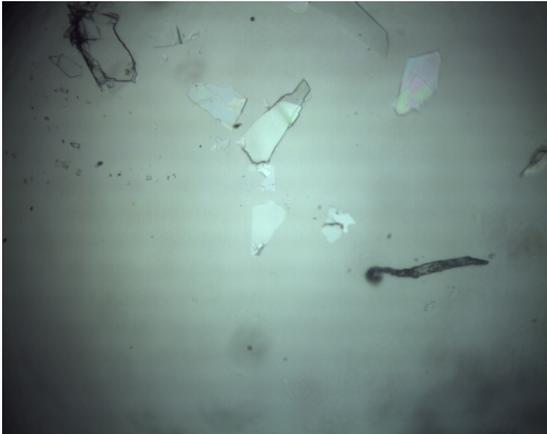
podemos realizar o contato no eixo Z da "vara de pesca"16 com o substrato 17, mas dessa vez, diferente da pesca, ligamos o controlador da resistência para realizarmos uma rampa para 200°C durante o contato no eixo Z entre a "vara de pesca e o substrato. Após atingir 200°C, esperamos 5 minutos para que durante a interação do substrato com o polímero isofilme 105-R por cima do PDMS, a mudança de temperatura altere a viscoelasticidade do polímero sem derrete-lo e que o contato com o substrato seja maior, sendo assim mais aderente para "pescar" a estrutura na "vara de pesca". Depois dos 5 minutos a 200°C, fazemos como na fase de pesca, retirar o contato em Z lentamente de modo suave para que o polímero isofilme não deforme ao ponto de rasgar e contaminar a estrutura depositada no substrato, concluindo assim o ato da deposição e podendo desligar a bomba de vácuo e o controlador da resistência ou apenas selecionando uma temperatura baixa apesar de não possuir sistema de resfriamento.

Como na fase de deposição existe a rampa de temperatura, a temperatura ambiente na fase de contato no eixo Z costuma estar entre 20°C e 40°C depois da primeira deposição.

Podemos facilmente, como foi na fase de "pesca", verificar a deposição 18 manipulando os microposicionadores A e B para observarmos com o microscópio óptico.

Repetindo o processo de deposição com várias "varas de pesca", podemos fácil e rapidamente criar heteroestruturas 15.

Figura 16 – Grafite na "Vara"



Fonte: Laboratório Departamento de Física.

Figura 17 – Substrato



Fonte: Laboratório Departamento de Física.

Figura 18 – Grafite depositado



Fonte: Laboratório Departamento de Física.

Figura 19 – Heteroestrutura de Grafite com MoS₂



Fonte: Laboratório Departamento de Física.

4 RESULTADOS

Na tabela encontramos a taxa de sucesso das Pescas e Deposições feitas. Todas as "Pescas" tiveram temperatura média de 22°C e as deposições ficaram em 200°C.

Tabela 1 – Resultados

Taxa de Sucesso	Pesca	Deposição
Grafite / Grafeno	90%	70%
OG	66,67%	33,33%
MoS2	76,92%	38,46%

Fonte: elaborada pelo autor.

Pela taxa de sucesso vemos que a interação das amostras com o polímero isofilme nas "varas de pesca" é mais forte que do que a interação com o PDMS em temperatura ambiente.

A fase de "pesca" se mostrou mais satisfatória que a fase das deposições, mesmo com a rampa de temperatura a 200°C deformando o polímero, o substrato parece não ter força suficiente.

Nos resultados apresentados não discriminamos se as transferências feitas foram monocamadas, muitas camadas ou heteroestruturas, são mostrados a taxa de sucesso das pescas e deposições de forma geral independente do número de camadas. Também não separamos a diferença do uso dos substratos SiO₂ e Si₂, o sucesso foi com ambos.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Podemos concluir que o sistema de preparação de amostras foi um sucesso já que conseguimos realizar as transferências das amostras tanto para a "vara de pesca" quanto para os substratos.

Todas as "pescas" e deposições bem sucedidas foram obtidas sem contaminações químicas, e com o método inicial de esfoliação sendo o "Scotch-Tape Method", preservamos as propriedades físicas, químicas e eletrônicas dos materiais.

Tivemos alguns contratempos durante a fase de deposição pois se a temperatura no "hot plate" supera-se um pouco os 200°C da rampa, o polímero isofilme distorcia mais do que o esperado começando a derreter, o mesmo se demorássemos muito no momento da perda de contato em Z, comprometendo assim a amostra pois ela ficava contaminada com o polímero isofilme.

Tivemos uma boa mas limitada seleção de materiais para "pesca", deposição e como substrato. Como os resultados da "pesca" foram superiores aos da deposição, uma mudança de substrato poderia nos dar perspectivas diferentes, talvez de modo positivo.

Ainda há espaço para modificações no sistema apesar de bem sucedido, poderíamos dispor de maior seleção de amostras, além de nossa rampa de temperatura não atingir valores muito superiores a 200°C e não termos como resfriar o sistema para acelerar o processo ou ter melhor controle da temperatura.

Nos faltou a oportunidade de testar as amostras através do Atomic Force Microscopy (AFM) microscópio de força atômica (Atomic Force Microscopy - AFM) ou Tip-Enhanced Raman Spectroscopy (TERS) espectroscopia Raman ou Tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS), para termos certeza de quantas camadas haviam nas amostras e verificar a transferência de monocamadas.

REFERÊNCIAS

- BARCELOS, I. D. Estudo de propriedades estruturais e óticas de heteroestruturas formadas por materiais bidimensionais. **Belo Horizonte–MG: Instituto de Ciências Exatas, departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais**, 2015.
- CAI, Z.; LIU, B.; ZOU, X.; CHENG, H.-M. Chemical vapor deposition growth and applications of two-dimensional materials and their heterostructures. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 118, n. 13, p. 6091–6133, 2018.
- CAO, X.; JIANG, C.; TAN, D.; LI, Q.; BI, S.; SONG, J. Recent mechanical processing techniques of two-dimensional layered materials: A review. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, Elsevier, v. 6, n. 2, p. 135–152, 2021.
- CASTELLANOS-GOMEZ, A.; BUSCEMA, M.; MOLENAAR, R.; SINGH, V.; JANSSEN, L.; ZANT, H. S. V. D.; STEELE, G. A. Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping. **2D Materials**, IOP Publishing, v. 1, n. 1, p. 011002, 2014.
- CUI, X.; LEE, G.-H.; KIM, Y. D.; AREFE, G.; HUANG, P. Y.; LEE, C.-H.; CHENET, D. A.; ZHANG, X.; WANG, L.; YE, F. *et al.* Multi-terminal transport measurements of mos 2 using a van der waals heterostructure device platform. **Nature nanotechnology**, Nature Publishing Group, v. 10, n. 6, p. 534–540, 2015.
- DOWNEY, D. F.; EDDY, R. J.; MEHTA, S. Low energy ion implantation and its characterization and processing. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, Elsevier, v. 74, n. 1-2, p. 160–169, 1993.
- FONTES, M. A.; PEREIRA, R. G.; FERNANDES, F. A. P.; CASTELETTI, L. C.; NASCENTE, P. A. de P. Characterization of plasma nitrided layers produced on sintered iron. **Journal of Materials Research and Technology**, Elsevier, v. 3, n. 3, p. 210–216, 2014.
- GADELHA, A. C.; OHLBERG, D. A.; RABELO, C.; NETO, E. G.; VASCONCELOS, T. L.; CAMPOS, J. L.; LEMOS, J. S.; ORNELAS, V.; MIRANDA, D.; NADAS, R. *et al.* Localization of lattice dynamics in low-angle twisted bilayer graphene. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 590, n. 7846, p. 405–409, 2021.
- GEIM, A. K.; GRIGORIEVA, I. V. Van der waals heterostructures. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 499, n. 7459, p. 419–425, 2013.
- GEORGE, S. M. Atomic layer deposition: an overview. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 110, n. 1, p. 111–131, 2010.
- HUR, S.-H.; KHANG, D.-Y.; KOCABAS, C.; ROGERS, J. A. Nanotransfer printing by use of noncovalent surface forces: Applications to thin-film transistors that use single-walled carbon nanotube networks and semiconducting polymers. **Applied Physics Letters**, American Institute of Physics, v. 85, n. 23, p. 5730–5732, 2004.
- IQBAL, A. A.; SAKIB, N.; IQBAL, A. P.; NURUZZAMAN, D. M. Graphene-based nanocomposites and their fabrication, mechanical properties and applications. **Materialia**, Elsevier, v. 12, p. 100815, 2020.
- ISHIGAMI, M.; CHEN, J.; CULLEN, W.; FUHRER, M.; WILLIAMS, E. Atomic structure of graphene on sio₂. **Nano letters**, ACS Publications, v. 7, n. 6, p. 1643–1648, 2007.

JARIWALA, D.; HOWELL, S. L.; CHEN, K.-S.; KANG, J.; SANGWAN, V. K.; FILIPPONE, S. A.; TURRISI, R.; MARKS, T. J.; LAUHON, L. J.; HERSAM, M. C. Hybrid, gate-tunable, van der waals p–n heterojunctions from pentacene and mos2. **Nano letters**, ACS Publications, v. 16, n. 1, p. 497–503, 2016.

KINOSHITA, K.; MORIYA, R.; ONODERA, M.; WAKAFUJI, Y.; MASUBUCHI, S.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; MACHIDA, T. Dry release transfer of graphene and few-layer h-bn by utilizing thermoplasticity of polypropylene carbonate. **npj 2D Materials and Applications**, Nature Publishing Group, v. 3, n. 1, p. 1–8, 2019.

LI, H.; WU, J.; HUANG, X.; YIN, Z.; LIU, J.; ZHANG, H. A universal, rapid method for clean transfer of nanostructures onto various substrates. **ACS nano**, ACS Publications, v. 8, n. 7, p. 6563–6570, 2014.

LIN, Z.; ZHAO, Y.; ZHOU, C.; ZHONG, R.; WANG, X.; TSANG, Y. H.; CHAI, Y. Controllable growth of large–size crystalline mos2 and resist-free transfer assisted with a cu thin film. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 5, n. 1, p. 1–10, 2015.

MAGDA, G. Z.; PETŐ, J.; DOBRIK, G.; HWANG, C.; BIRÓ, L. P.; TAPASZTÓ, L. Exfoliation of large-area transition metal chalcogenide single layers. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 5, n. 1, p. 1–5, 2015.

NOVOSELOV, K. S.; JIANG, D.; SCHEDIN, F.; BOOTH, T.; KHOTKEVICH, V.; MOROZOV, S.; GEIM, A. K. Two-dimensional atomic crystals. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, National Acad Sciences, v. 102, n. 30, p. 10451–10453, 2005.

OHTA, H.; HAMAGUCHI, S. Effects of van der waals interactions on sio2 etching by cfx plasmas. **J. Plasma Fusion Res**, v. 6, p. 399–401, 2004.

PIZZOCCHERO, F.; GAMMELGAARD, L.; JESSEN, B. S.; CARIDAD, J. M.; WANG, L.; HONE, J.; BØGGILD, P.; BOOTH, T. J. The hot pick-up technique for batch assembly of van der waals heterostructures. **Nature communications**, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 1–10, 2016.

REINA, A.; SON, H.; JIAO, L.; FAN, B.; DRESSELHAUS, M. S.; LIU, Z.; KONG, J. Transferring and identification of single-and few-layer graphene on arbitrary substrates. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 112, n. 46, p. 17741–17744, 2008.

SRIVATSA, A.; MCAVOY, D.; JOHNSON, D.; SCHMITT, J.; HALPERN, B. Jet vapor deposition™: An alternative to electrodeposition. **Surface engineering**, Taylor & Francis, v. 11, n. 1, p. 75–78, 1995.

VELICKY, M.; DONNELLY, G. E.; HENDREN, W. R.; MCFARLAND, S.; SCULLION, D.; DEBENEDETTI, W. J.; CORREA, G. C.; HAN, Y.; WAIN, A. J.; HINES, M. A. *et al.* Mechanism of gold-assisted exfoliation of centimeter-sized transition-metal dichalcogenide monolayers. **ACS nano**, ACS Publications, v. 12, n. 10, p. 10463–10472, 2018.

WANG, L.; MERIC, I.; HUANG, P.; GAO, Q.; GAO, Y.; TRAN, H.; TANIGUCHI, T.; WATANABE, K.; CAMPOS, L.; MULLER, D. *et al.* One-dimensional electrical contact to a two-dimensional material. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 342, n. 6158, p. 614–617, 2013.

YANG, R.; ZHENG, X.; WANG, Z.; MILLER, C. J.; FENG, P. X.-L. Multilayer mos2 transistors enabled by a facile dry-transfer technique and thermal annealing. **Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena**, American Vacuum Society, v. 32, n. 6, p. 061203, 2014.

YI, K.; LIU, D.; CHEN, X.; YANG, J.; WEI, D.; LIU, Y.; WEI, D. Plasma-enhanced chemical vapor deposition of two-dimensional materials for applications. **Accounts of Chemical Research**, ACS Publications, v. 54, n. 4, p. 1011–1022, 2021.

ZOMER, P.; GUIMARÃES, M.; BRANT, J.; TOMBROS, N.; WEES, B. V. Fast pick up technique for high quality heterostructures of bilayer graphene and hexagonal boron nitride. **Applied Physics Letters**, American Institute of Physics, v. 105, n. 1, p. 013101, 2014.