

HOMERO FONSECA SANTIAGO MACIEL

Familiarização com a síntese de molibdenita por técnica de CVD

**PSI
TF-2016
M187f**

São Paulo
2016

HOMERO FONSECA SANTIAGO MACIEL

Familiarização com a síntese de molibdenita por técnica de CVD

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Bacharel em
Engenharia.

São Paulo
2016

HOMERO FONSECA SANTIAGO MACIEL

Familiarização com a síntese de molibdenita por técnica de CVD

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Bacharel em Engenharia.

Área de concentração: Sistemas eletrônicos

Orientador: Prof^a Dr^a Inés Pereyra

São Paulo
2016

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais por todo apoio e incentivo durante os anos de faculdade e vida.

A toda equipe de técnicos do LME que muito colaboraram à conclusão deste trabalho.

A minha orientadora Inés Pereyra por ter me apoiado em um projeto tão ambicioso e pela condução, dedicação e esforço empreendidos na construção deste trabalho.

À Escola Politécnica de Engenharia da Universidade de São Paulo que me concede o diploma de bacharel em engenharia elétrica com ênfase em sistemas eletrônicos.

Enfim, agradeço a todos que fizeram parte desta importante etapa de minha vida.

RESUMO

Este projeto propõe a produção de filmes finos de molibdenita (MoS_2), de poucas camadas atômicas, pela sulfetação de filmes finos de molibdênio, obtidos pela técnica de magnetron sputtering, em forno CVD. A importância da produção deste material, recentemente reinventado, se dá no âmbito da micro e nano eletrônica. No contexto em que o silício como base de toda eletrônica parece estar atingindo seus limites físicos, novas alternativas vem sendo buscadas e uma que se apresenta bastante promissora é o MoS_2 . Este projeto visa gerar condições para que o material seja produzido de forma controlada, com reprodutibilidade e caracterizado para que outros engenheiros, os quais procurem se aventurar com esse novo material da eletrônica, tenham um ponto de partida.

Palavras-chave: Magnetron sputtering. CVD. Eletrônica. Molibdenita. MoS_2 .

ABSTRACT

This project proposal is the production of few atomic layers of molybdenite (MoS_2) by the sulfurization of molybdenum thin films, obtained by magnetron sputtering technique, in a CVD furnace. In the context in which silicon, as the basis of all microelectronic appears to be reaching its physical limits, new alternatives are being sought and MoS_2 presents itself as very promising 2D semiconductor. This project aims to create conditions so that the material is produced in a controlled and characterized form with reproducibility for other engineers who seek venture with this new material of electronics.

Keywords: Magnetron sputtering. CVD. Electronics. Molybdenite. MoS_2 .

SUMÁRIO

1- FORMULAÇÃO DO PROJETO	9
1.1 – IDENTIFICAÇÃO E DECLARAÇÃO DA NECESSIDADE	9
1.2 – DECLARAÇÃO DOS OBJETIVOS DO PROJETO.....	9
1.3 – PESQUISA E LEVANTAMENTO DO ESTADO DA ARTE:.....	10
2 - TECNOLOGIAS RELEVANTES	12
3 - ÁRVORE DE OBJETIVOS	14
4 – REQUISITOS DE ENGENHARIA	15
4.1 - REQUISITOS DE MARKETING	15
4.2 - PADRÕES TÉCNICOS	15
4.3 - GERAÇÃO DE CONCEITOS.....	17
4.4 - DECOMPOSIÇÃO FUNCIONAL	20
4.5 - PROVA DE CONCEITOS.....	20
4.6 - GERENCIAMENTO DE RISCOS	22
5 - IMPLEMENTAÇÃO	23
6 - MÉTODO	26
6.1 – TESTE PRELIMINAR.....	26
6.2 – ALTERAÇÕES NO PROCEDIMENTO	28
6.2.1 – NOVO PROCEDIMENTO	28
6.2.2 – TEMPOS DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO.....	29
7 – RESULTADOS	31
7.1 – RAMAN	31
7.2 – RAIOS X RASANTE	32
7.3 – FTIR	33
7.4 – EDS.....	34
7.5 – AFM	34
8 – CONCLUSÕES	36
REFERÊNCIAS	38

1- FORMULAÇÃO DO PROJETO

1.1 – IDENTIFICAÇÃO E DECLARAÇÃO DA NECESSIDADE

O silício como semicondutor representa hoje 95% da eletrônica mundial. No entanto, pairam sobre este século questões sobre qual será o próximo passo, isto é, quando atingirmos o “limite tecnológico físico” do silício na fabricação de circuitos integrados em larga escala. A resposta para tal indagação é o que vem sendo chamado de era pós-silício.

Isso abre caminho para novas possibilidades no contexto do desenvolvimento de dispositivos eletrônicos como um todo. Dominar a técnica de produção de um material da era pós-silício é um primeiro passo nessa direção e também em direção ao progresso da micro e nanoeletrônica nacional.

Nesse sentido, voltando à abordagem tecnológica propõe-se que neste projeto seja desenvolvido um dos materiais da era pós-silício que tem se mostrado um forte candidato para material base: a molibdenita. Este composto, conhecido hoje pelo seu uso como lubrificante a seco vem surpreendendo pelas suas propriedades eletrônicas e ópticas. Vale destacar que o dissulfeto de molibdênio como material bidimensional, isto é, constituído por poucas camadas atômicas, é um semicondutor de banda direta com gap de 1.8 eV (LOPEZ-SANCHEZ et al., 2013), o que garante mais eficiência na absorção e emissão de radiação, além disso, é produzido em poucas camadas monoatômicas de espessura, o que o deixa transparente à olho nu, sendo assim um ótimo candidato para o desenvolvimento de eletrônica transparente.

1.2 – DECLARAÇÃO DOS OBJETIVOS DO PROJETO

O objetivo deste projeto é produzir filmes finos de molibdenita, de poucas camadas atômicas, pela técnica de CVD. Primeiro os filmes serão depositados por técnica de magnetron sputtering e depois levados ao forno CVD. Além disso, pretende-se dominar as técnicas de caracterização do material produzido visando garantir qualidade para aplicação em micro e nanoeletrônica.

1.3 – PESQUISA E LEVANTAMENTO DO ESTADO DA ARTE:

Quatro aspectos são de extrema relevância neste projeto para contribuir para uma visão geral: (i) por que a escolha da molibdenita, (ii) a síntese de molibdenita para fins de microeletrônica, (iii) o que é o MoS₂ hoje para a microeletrônica e, por fim, (iv) se a molibdenita no comércio teria força de mercado.

kis (2013), um dos autores da descoberta deste material afirma “[A molibdenita] é um material bidimensional, muito fino e fácil de usar em nanotecnologia. Ele tem potencial real para a fabricação de transistores muito pequenos, diodos emissores de luz (LEDs) e células fotovoltaicas”. Ele faz comparações do MoS₂ não só com o silício como com o grafeno, que é hoje um dos grandes nomes da era pós-silício. Por exemplo, compara que em uma folha de 0,65 nm de espessura de MoS₂ um elétron se locomove com a mesma facilidade quanto em uma folha de silício de 2 nm de espessura e menciona que atualmente é impossível fabricar uma folha de silício tão fina quanto uma monocamada de molibdenita. (RADISAVLJEVIC et al., 2011).

O motivo de a molibdenita se apresentar como mais indicada para optoeletrônica do que o grafeno se encontra na ausência de bandgap do grafeno. O bandgap pode ser entendido como a barreira de energia que confere a um material características condutoras, semi-condutoras e isolantes, no caso do grafeno essa barreira é de 0 eV, isto é, um condutor; por outro lado a molibdenita possui um bandgap de 1.8 eV (INOCÊNCIO et al.), ideal para desenvolver dispositivos sensíveis a luz.

Atualmente, o dissulfeto de molibdênio está cada dia mais inserido na microeletrônica e mostrando sinais de superação sobre os demais candidatos a sucessores do silício nessa nova era. Pode-se destacar como dispositivos já produzidos com este material: fototransistor com monocamada de MoS₂ (LEMBKE; BERTOLAZZI; KIS, 2015), transistores com MoS₂ multi-camada operando com bom desempenho com frequências da ordem de gigahertz (KRASNOZHON, et al., 2014) e diodos laterais p-n para aplicação em optoeletrônica de alta performance (CHOI et al., 2014). Além disso, em 2013 a IBM já havia apresentado seus próprios transistores de molibdenita (INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 2013) e a Intel também já fez declarações destacando tal composto como forte sucessor do silício (INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 2014).

Não bastasse isso temos nesse material banda de gap direto o que aumenta bastante sua sensibilidade a luz e, sendo ele formado por filmes finos pode atingir a transparência.

2 - TECNOLOGIAS RELEVANTES

A produção de molibdenita será realizada no laboratório do LME pela técnica de CVD. Na prática será feita a sulfetação de um filme fino de molibdênio em um forno com ambiente controlado, isto consiste na técnica CVD utilizada. O filme fino de molibdênio tendo sido depositado pela técnica de magnetron sputtering.

Será estudada a taxa de crescimento de molibdênio pela técnica de sputtering sobre uma lâmina de sílica e, posteriormente, esse substrato será inserido no forno CVD, sob fluxo de N_2 como gás de carregamento do vapor de enxofre para produção de molibdenita, também no LME.

Todas as tecnologias relevantes podem ser encontradas nos laboratórios da USP (GNMD, 2016):

Magnetron Sputtering:

Necessário para a deposição do Molibdênio sobre um substrato de SiO_2 para posterior produção da molibdenita.

Forno CVD:

Onde será inserido o substrato com molibdênio e posterior reação com enxofre sobre fluxo de gás inerte resultando na molibdenita.

Caracterização do tipo de semicondutor produzido:

Por método de pontas para verificação se é formado tipo p, tipo n ou intrínseco.

Medida da espessura do filme:

Verificada pelo AFM para garantir a medição das camadas. Antes disto é realizado um degrau por *etching* químico e medida a espessura do Mo depositado com um perfilômetro.

Qualidade cristalina do material:

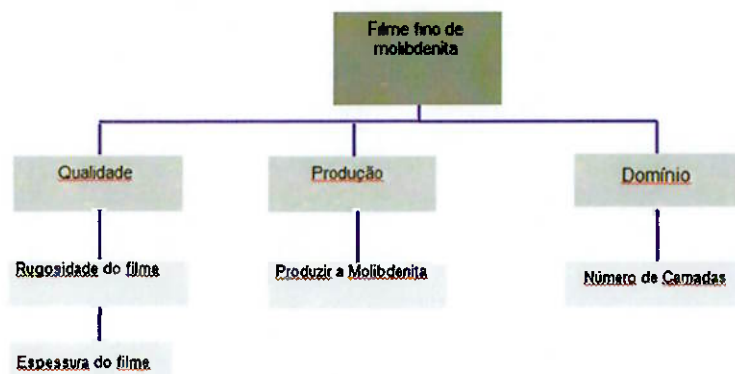
Por espectroscopia Raman conseguimos determinar os picos que caracterizam a estrutura cristalina da molibdenita e inferir o seu número de camadas atômicas.

Enxergar as camadas:

Por MEV conseguimos visualizar as camadas de molibdenita formadas.

3 - ÁRVORE DE OBJETIVOS

Figura 1 - Árvore de objetivos



Fonte: Autor

A árvore de objetivos acima identifica tanto o domínio da produção do filme fino de molibdenita como também sua caracterização, desta forma ela contempla ambos os objetivos deste projeto, que são domínio da técnica de produção do filme fino de molibdenita e a caracterização desses filmes para efeitos de avaliação de sua qualidade. O primeiro objetivo consiste no controle da espessura do filme de molibdênio depositado sobre o substrato e na posterior sulfetação para formar o composto desejado para garantir o controle sobre o número de camadas produzido. O segundo desses objetivos consiste em checar e garantir os resultados almeçados e também contribuir para possíveis melhorias do processo.

Tabela 1 - Pesos da árvore de objetivos.

	Qualidade	Produção	Domínio	Importancia absoluta	Importancia relativa	Normalizada
Qualidade	1	2	2	5	0,3125	0,54
Produção	2	1	2	5	0,3125	0,54
Domínio	2	3	1	6	375	0,65

Fonte: Autor

Os pesos como dispostos na tabela 1 revelam que o maior interesse desse projeto se encontra no produto final, que é o filme fino com domínio do número de camadas formado. Entretanto, não se deprecia os valores importantes da qualidade e da produção devido ao importante papel que possuem para garantir o produto final.

4 – REQUISITOS DE ENGENHARIA

4.1 - REQUISITOS DE MARKETING

Os requisitos de marketing para esse projeto mesclam-se aos padrões técnicos tendo em vista seu caráter de inovação. Podemos destacar como requisito de marketing para esse projeto três vertentes: propriedades elétricas, propriedades morfológicas e propriedades estruturais.

Como propriedades elétricas o requisito almejado é uma mobilidade elétrica entre $0.1 - 10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para a monocamada e estando entre 200 e $500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para a condição *bulk* (RADISAVLJEVIC et al., 2011).

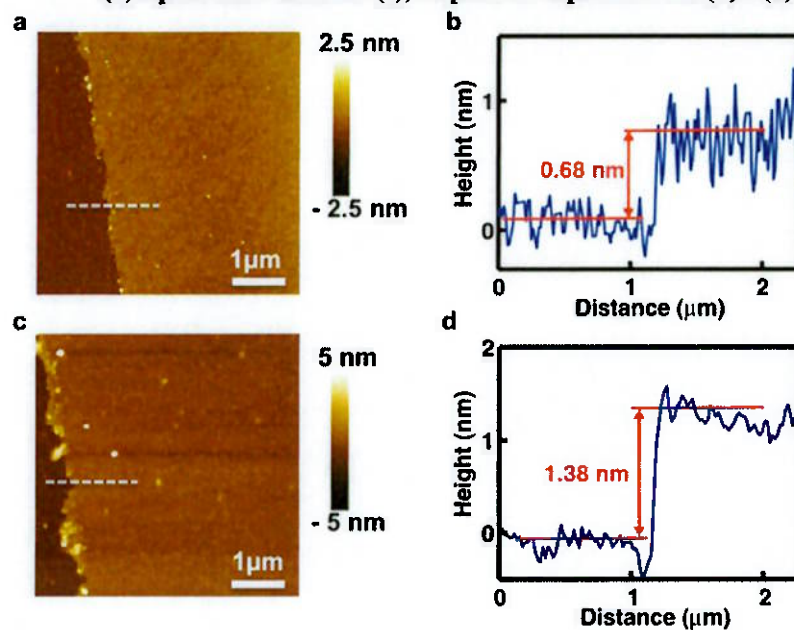
Como propriedades morfológicas tem-se como requisito uma área de $0.5 \text{ pol.} \times 0.5 \text{ pol.}$, além disso, é esperada uma rugosidade RMS de aproximadamente 0.30 nm (TAO. et al., 2015).

Como propriedades estruturais os requisitos de marketing esperados são: garantir a proporção estequiométrica de Mo: S em 1:2; a estrutura hexagonal no filme bidimensional e controle do número de camadas produzidas (ZHAN et al., 2012).

4.2 - PADRÕES TÉCNICOS

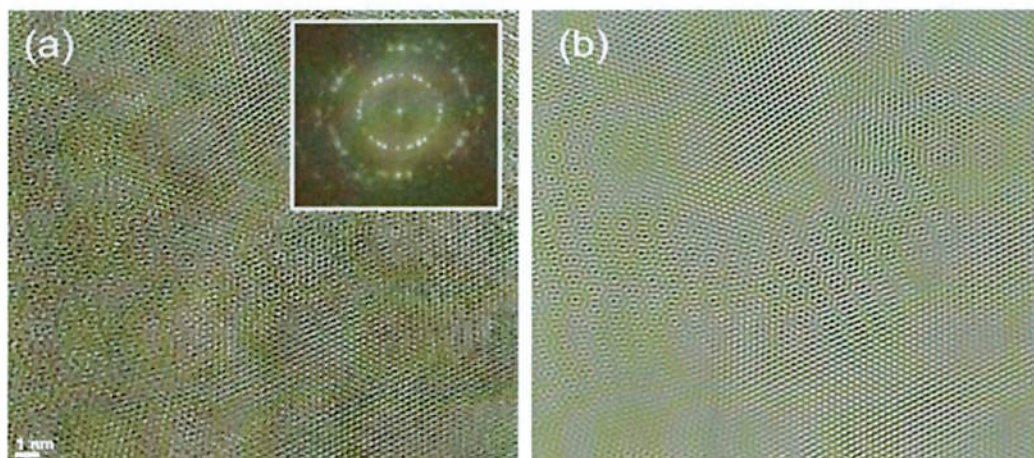
Por se tratar de um projeto de inovação os padrões técnicos mais relevantes estão relacionados à obtenção de resultados semelhantes aos obtidos na literatura. Dessa forma, os resultados verificados das caracterizações encontradas serão os padrões técnicos utilizados para justificar a aplicabilidade do material produzido para fins de micro e nanoeletrônica. Destacam-se aqui os resultados de AFM, TEM e espectroscopia Raman como padrões técnicos do projeto.

Figura 2 - Imagem AFM do filme de molibdenita crescido sobre substrato de sílica para uma camada (a) e para duas camadas (c), respectivas espessuras em (b) e (d).



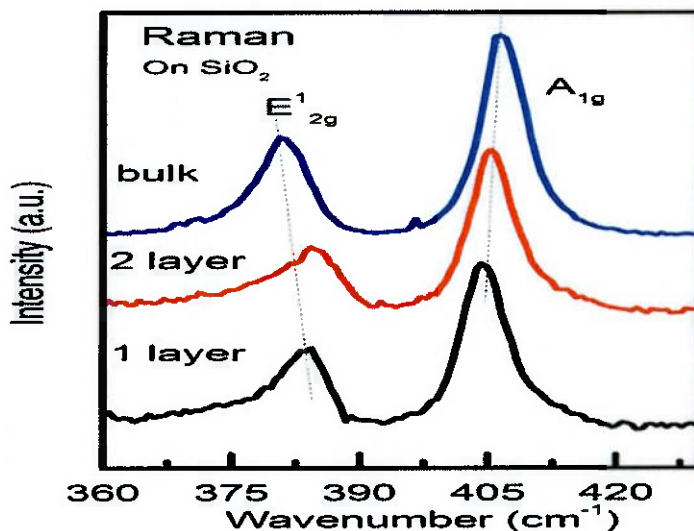
Fonte: <http://www.pubmedcentral.nih.gov/>.

Figura 3 - Imagem TEM, em (a) o filme em alta resolução e em (b) os padrões FFT.



Fonte: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22334392>.

Figura 4 - Imagem Raman, mostrando os modos de vibração de acordo com o número de camadas - substrato de sílica.



Fonte: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25569291>.

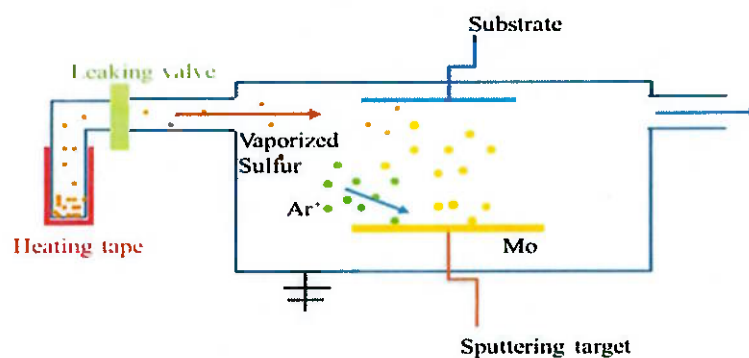
Dessa forma podemos utilizar como padrão técnico a espessura de 0,68 nm para a monocamada de molibdenita e 1,38 nm (YU. et al., 2013) para a dupla camada; o padrão apresentado na figura 3 que revela entre outras coisas a proporção atômica de 2 átomos de enxofre para cada 1 átomo de molibdênio e a estrutura intermolecular hexagonal e bidimensional (ZHAN et al., 2012); e por fim os picos da espectroscopia Raman, que caracterizam o material, seu número de camadas e sua fase cristalina, em 385 cm^{-1} e 408 cm^{-1} (TAO et al., 2015).

4.3 - GERAÇÃO DE CONCEITOS

Na literatura são reportadas as seguintes técnicas de síntese de filmes finos de molibdenita: (i) *one-step*; (ii) forno térmico e (iii) CVD. Todos os processos são CVD, mas foram separados em (i), (ii) e (iii) com os respectivos nomes para facilitar a explicação de cada um. A partir desses métodos é proposto o método que será utilizado neste processo. Existe um método de esfoliação da molibdenita em sua forma *bulk*, mas esse método é de baixa reprodutibilidade e não apropriado para produção em série, por este motivo foi descartado.

O método (i) é um método CVD no qual o substrato se encontra aquecido a 700 °C e é introduzido vapor de enxofre na câmara do sputtering, é realizado em baixa potência para assegurar baixa taxa de deposição (TAO et al., 2015).

Figura 5 - Representação do método (i).

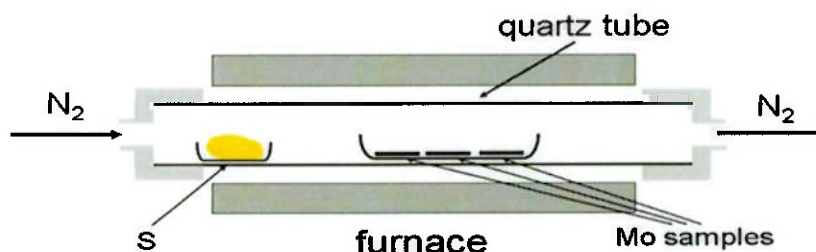


Fonte: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25569291>.

Esse método é descartado porque, pelo LME dividir o sputtering entre diversos alunos e pesquisadores, não é prudente fazermos um sputtering reativo de enxofre em sua câmara, além de não haver como aquecermos o substrato até a temperatura desejada.

O método (ii) não utiliza sputtering, mas sim uma técnica chamada E-beam evaporator, que permite alto controle da espessura do filme de molibdênio, o que é determinante para o número de camadas que se deseja produzir de MoS₂. Posteriormente o substrato com filme fino de Mo é colocado em um forno CVD para sulfetação (ZHAN et al., 2012).

Figura 6 - Representação do método (ii).

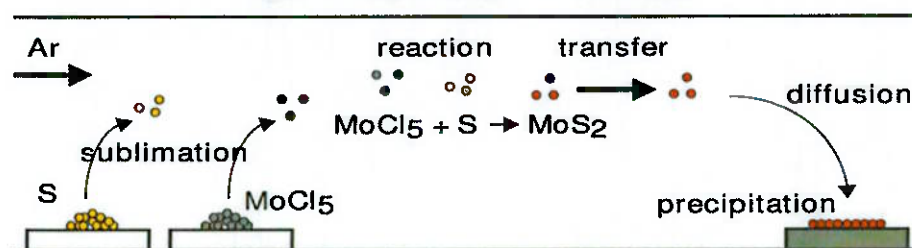


Fonte: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22334392>.

Esse método é descartado pois, apesar de haver um E-beam evaporator disponível, seria necessário aguardar a chegada de um novo alvo de molibdênio, apto ao uso no E-beam evaporator, o que não permitiria finalizar o projeto.

O método (iii) utiliza um forno CVD com dois precursores: enxofre e cloreto de molibdênio. A formação da molibdenita se dá no ambiente da câmara de baixa pressão e depois é precipitada sobre o substrato em uma região mais fria da câmara (YU et al., 2013).

Figura 7 - Representação do método (iii).



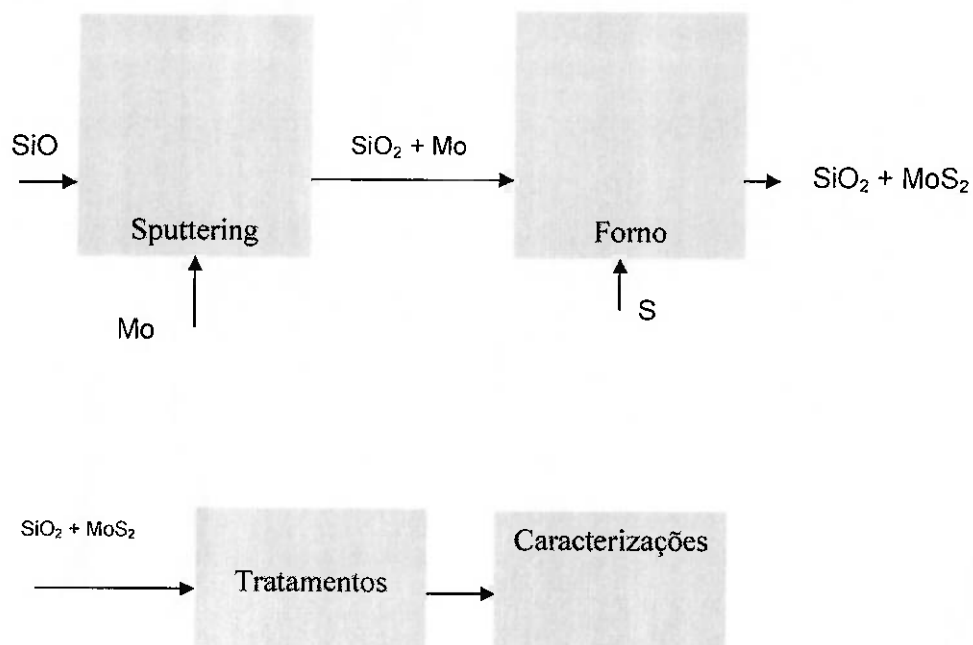
Fonte: <http://www.pubmedcentral.nih.gov/>.

Esse método, como já citado na literatura, é interessante e mantém boas características para filmes de baixa área. Dessa forma, não é esse método que procuramos dominar.

O método proposto neste projeto pode ser entendido como uma adaptação de (ii). Utilizando o magnetron sputtering disponível no LME, no lugar do e-beam para a deposição do filme fino de molibdênio sobre substrato de sílica. Este conjunto será posteriormente levado a um forno em fluxo de nitrogênio, no outro extremo do forno será adicionado o enxofre, que vaporizará e será carregado pelo nitrogênio até o conjunto - filme fino e substrato -, isto, em alta temperatura, levará à produção do dissulfeto de molibdênio.

4.4 - DECOMPOSIÇÃO FUNCIONAL

Figura 8 - Decomposição funcional.



Fonte: Autor

4.5 - PROVA DE CONCEITOS

Como prova de conceito foi decidido por dois pontos primordiais para o sucesso desse projeto: a capacidade de produzir o filme de molibdenio suficientemente fino e a capacidade de medir e poder observar esse filme e suas camadas.

A etapa inicial do processo de formação da molibdenita inicia-se com deposições de molibdênio, e avaliando a sua taxa de deposição para diversas condições de parâmetros do processo de sputtering todas com distância do alvo fixa em 5 cm. Na tabela 2 são mostrados os resultados obtidos variando a pressão da câmara e a potência de RF procurando sempre a menor taxa de deposição:

Tabela 2 - Taxa de deposição de molibdênio.

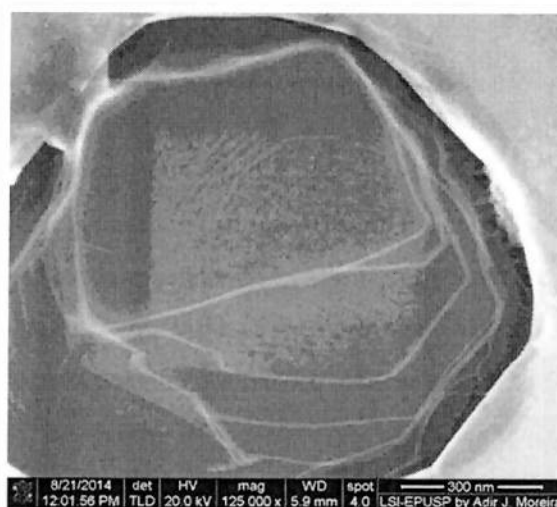
Potência de r.f. (W)	Pressão (mTorr)	Fluxo de Ar(sccm)	Tempo (minutos)	Espessura 1 (Com corrosão-nm)	Espessura 2 (Com corrosão-nm)	Espessura 3 (Sem corrosão-nm)	Taxa de deposição-nm/min
50	2.2	10	20	239	243	259,1	12.4
30	2.2	10	60	337,3	323.5	316	5.4
20	2.2	10	60	21.4	13,9	-----	0.3

Fonte: Autor

O motivo de se fazer tantos testes focando em reduzir a taxa de deposição é ter o melhor controle possível da espessura de molibdênio e, conseqüentemente, do número de camadas de molibdenita. A medição da espessura foi feita, em degrau produzido por corrosão química, por técnica de perfilometria. Este *etching* foi feito com água, ácido fosfórico e ácido nítrico na proporção em volume de 700: 1750: 150 (ml/ml) respectivamente.

Para verificar se haverá condições de medir a espessura esperada para o filme de MoS₂ (da ordem de 10 nm) foi feita a verificação em amostras de grafeno que o LME possuía pois este material também é bidimensional, organiza-se em camadas de espessura muito baixa. Os resultados MEV obtidos estão espessos abaixo.

Figura 9 - Imagem MEV do grafeno, o que confirma que seremos capazes de observar as camadas de molibdenita.



Fonte: Qualificação da aluna de mestrado Deyssi Johanna Feria.

4.6 - GERENCIAMENTO DE RISCOS

Existiam riscos, porém já tratados frente ao projeto, e há um risco ainda presente. Os riscos já tratados e analisados referiam-se ao preparo do forno para inserção do substrato e manter o fluxo de nitrogênio, depois de aferir as dimensões do forno já foram produzidas as peças necessárias e já foram instaladas, ou seja, o forno hoje está pronto para uso.

Um dos riscos tratados está relacionado ao controle da espessura do filme de molibdênio produzido, pois esse é determinante para o controle do número de camadas que se deseja produzir e já foi obtida uma taxa de deposição, no entanto os resultados já indicam que podem ser obtidas taxas de deposições ainda menores. O outro risco está relacionado à microscopia eletrônica, pois o equipamento disponível no LSI está fora de serviço aguardando peças para reparo.

Assim a solução encontrada é a utilização do equipamento do LNLS, entre as soluções possíveis para os dois riscos tem-se: utilizar tecnologias disponíveis em outras faculdades da USP ou de faculdades parceiras, como no caso da física, que possui os aparelhos necessários para microscopias.

5 - IMPLEMENTAÇÃO

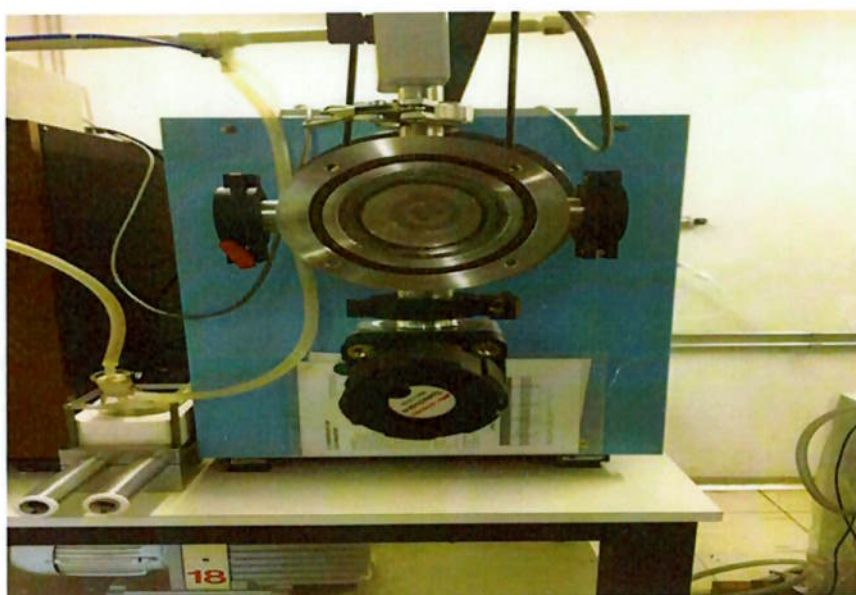
O projeto neste momento apresenta o forno em plenas condições para a produção da molibdenita. O forno CVD precisava ser recondicionado, isto é, ter maior controle da pressão e entrada de gases para que conseguíssemos produzir a molibdenita. Além disso, foi realizado o gradiente térmico do forno para acharmos a região apropriada de trabalho.

Figura 10 – Imagem do forno CVD pronto para operação com três controles de temperatura. Entrada do fluxo de N_2 de arraste pela esquerda levará o Enxofre em estado vaporoso até o filme de molibdênio interno ao forno.



Fonte: Autor

Figura 11 – Entrada do filme de molibdênio. Abaixo da entrada temos a uma entrada regulável para a bomba de vácuo e acima um medidor de pressão.



Fonte: Autor

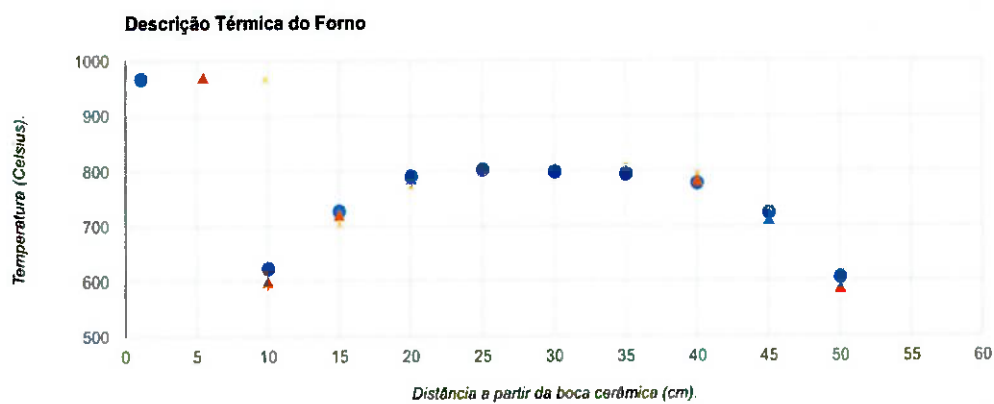
Figura 12 – Entrada do enxofre e dos gases de arraste (N_2 no caso).



Fonte: Autor

Sob fluxo constante do gás de arraste N_2 em 1.5 slm e realizando a medição a partir da boca cerâmica na entrada do forno foi erguido o caminho térmico do forno para encontrar regiões ótimas para a produção de molibdenita. Como procuraremos vaporizar o enxofre bem abaixo de sua temperatura de ebulição à 445 °C para termos controle da taxa de reação com o molibdênio, foi escolhida a região que dista 22 cm da saída de cerâmica do forno, onde as temperaturas não passavam de 150 °C, com isso, utilizando um controlador foi possível elevar a temperatura do enxofre e elevar sua concentração no meio reacional por aumento da sua pressão de vapor. Para o molibdênio, segundo a literatura, é preciso de uma região à 800 °C, desta forma procurou-se atingir um patamar constante de 800 °C dentro do corpo cerâmico do forno ajustando as coordenadas térmicas do controlador.

Figura 13 – Descrição térmica do forno em três coordenadas térmicas dos controladores.



Fonte: Autor

Apesar de parecerem sobrepostas, o melhor patamar foi encontrado nas “estrelas laranjas” da figura acima, que contempla a região interna entre 25 e 35 centímetros a partir da boca cerâmica do forno, que ao todo possui 60 cm.

6 - MÉTODO

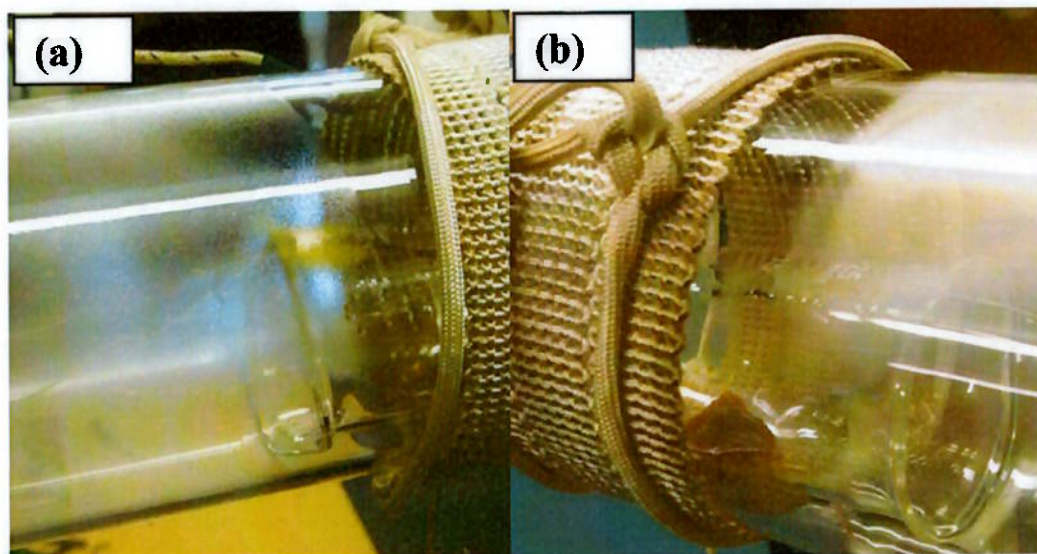
Uma vez definida a curva térmica e o forno estando reconicionado foi possível iniciar os processos para produzir a molibdenita. Esta parte do projeto será separada em duas partes: teste preliminar e demais ensaios. No teste preliminar a produção do dissulfeto de molibdênio acabou produzindo ácidos de enxofre. Após o teste preliminar, melhorou-se o processo e o isolamento do forno foi melhorado. Além disso, o magnetron sputtering apresentou alguns problemas, o que afeta, mas não impossibilita, a taxa de deposição que era desejada.

6.1 – TESTE PRELIMINAR

Sob fluxo baixo de N_2 de purga inseriu-se o porta amostras com os filmes de Mo sobre óxido de silício. Inicialmente na região de $500^\circ C$ e posteriormente na região de $800^\circ C$. O fluxo de N_2 de purga não foi trocado para gás de processo em tempo, ou seja, um gás bastante impuro estava no meio reacional, além do tubo aberto, contribui para refluxo do gás atmosférico. Ademais a temperatura do enxofre estava em $190^\circ C$ o que o deixou líquido e, portanto, muito mais reativo. Por último no final do processo, o meio reacional foi aberto para puxar o filme para uma região mais fria, o que permitiu a oxidação da possível molibdenita formada.

O efeito disto foi a formação de ácido no interior do tubo, devido à entrada de vapor de água e oxigênio no interior do forno, o que representa um grave problema para a produção do MoS_2 . Isto levou a três conclusões: sobre periculosidade do equipamento, sobre a necessidade de reobservar as peças em busca de vazamentos e sobre a necessidade de um novo estudo sobre as reações com o enxofre. O primeiro se deve ao fato de que foi pensado utilizar uma bomba de vácuo para se ter um meio reacional com maior fração molar de enxofre, no entanto, a formação de ácido seria danosa para o equipamento e, desta forma, concluiu-se que não era prudente utilizar a bomba de vácuo. O segundo foi resolvido após a retirada do ácido do tubo, neste momento utilizamos a bomba de vácuo no tubo fechado sem nenhum material em seu interior e jogamos álcool nas peças, com a bomba ligada era possível observar aumentos de pressão, onde a pressão alterasse foi passado silicone para selar. Por fim procurou-se compreender as possíveis reações que ocorreram no meio reacional. Abaixo as imagens que mostram a formação do ácido sulfúrico no interior do tubo:

Figura 14 – Imagens do forno após o teste preliminar. Em (a) temos a formação do ácido, transparente, líquido e, posteriormente, medido $\text{pH} = 1$. Em (b) vemos o enxofre liquefeito e oxidando.



Fonte: Autor

Depois de o tubo ser limpo, foram realizados testes de vácuo para melhorar o isolamento do meio reacional. A selagem do tubo foi realizada com silicone e os pontos de entrada de impurezas foram detectados com álcool isopropílico ao verificar alterações na pressão promovida pela bomba de vácuo. Com isso obteve-se condições suficientes para a reação ocorrer sem que houvesse formação de ácidos.

Além disso procurou-se compreender como se deu a reação que produziu o ácido. O enxofre em si não reage com a umidade ambiente, sendo necessária antes a sua oxidação formando as espécies químicas SO_2 e SO_3 . Estes por sua vez, na presença de umidade, dão origem aos ácidos de enxofre. Outro ponto a destacar é que a molibdenita reage com o oxigênio em temperaturas entre 400°C e 600°C formando os óxidos de molibdênio e também o ácido sulfúrico, que é capaz de dissolver a molibdenita. Desta forma, conclui-se que devemos ter o mínimo – idealmente não ter nada – de oxigênio no meio reacional. (SHARED ENCYCLOPEDIA, 2016).

6.2 – ALTERAÇÕES NO PROCEDIMENTO

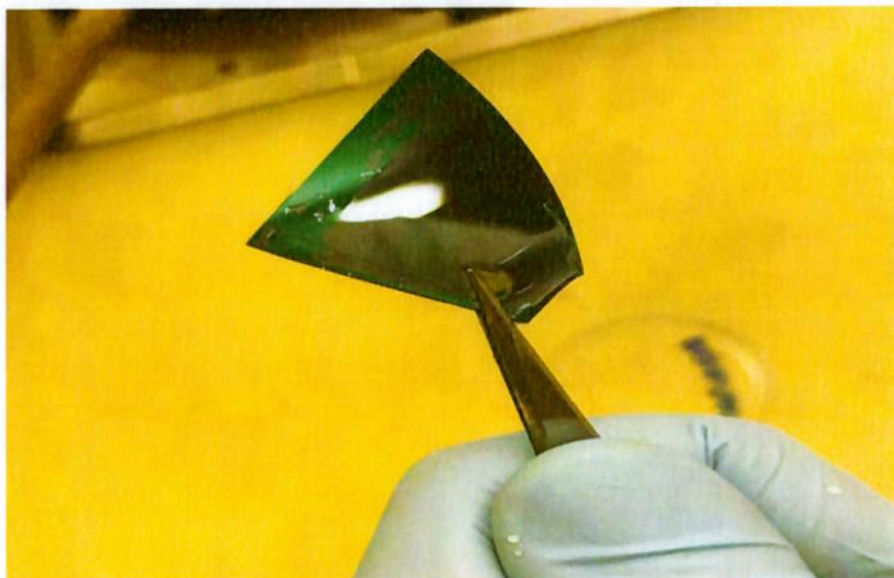
Após as correções foi estabelecida uma nova metodologia de trabalho, medidos os tempos de aquecimento e de resfriamento do forno para melhor controle do processo. Além disso, para deixar o espaço reacional mais puro, trocou-se o nitrogênio por argônio.

6.2.1 – NOVO PROCEDIMENTO

- 1) Insere-se o enxofre no cadinho e coloca-se no fundo do tubo, distando 22 cm da cerâmica do tubo;
- 2) Eleva-se o fluxo de gás de purga (N_2 ou Ar) por 10 minutos para a ordem de 1 slm para enriquecer o ambiente com um gás que não seja oxigênio ou vapor de água (nesta etapa a exaustão deve estar ligada);
- 3) Ainda em fluxo alto é inserido o filme de Mo até a região do patamar térmico;
- 4) Aguarda-se 30 minutos em fluxo alto com o tubo fechado;
- 5) Altera-se o gás de purga para gás de processo (alta pureza), com fluxo de 70 sccm;
- 6) Aguarda-se 15 minutos para aumentar a pureza do meio reacional;
- 7) Eleva-se a temperatura para as coordenadas térmicas que produzem o patamar de 800°C no interior do tubo de vidro;
- 8) Atingido o patamar de 800°C aguarda-se o tempo de reação que se deseja e é desligada a exaustão para elevar a concentração de enxofre no meio reacional – se necessário elevar a temperatura do enxofre, ajusta-se a temperatura desejada por meio da fita térmica;
- 9) Reduz-se a temperatura da fita térmica e do forno até a temperatura ambiente e liga-se a exaustão novamente;
- 10) Aguarda-se a temperatura reduzir abaixo de 400°C para alterar o gás de processo por gás de purga (baixa pureza) em fluxo elevado;
- 11) Aguarda-se até o resfriamento do forno à temperatura ambiente.

O método acima descrito garantiu a não formação de ácidos e se mostrou promissor na formação de um filme fino sobre o óxido de silício na região onde havia molibdênio. Abaixo pode-se ver que houve a formação de um material hidrofílico onde antes havia molibdênio metálico.

Figura 15 – Formação de material hidrofílico sobre onde antes havia apenas molibdênio.



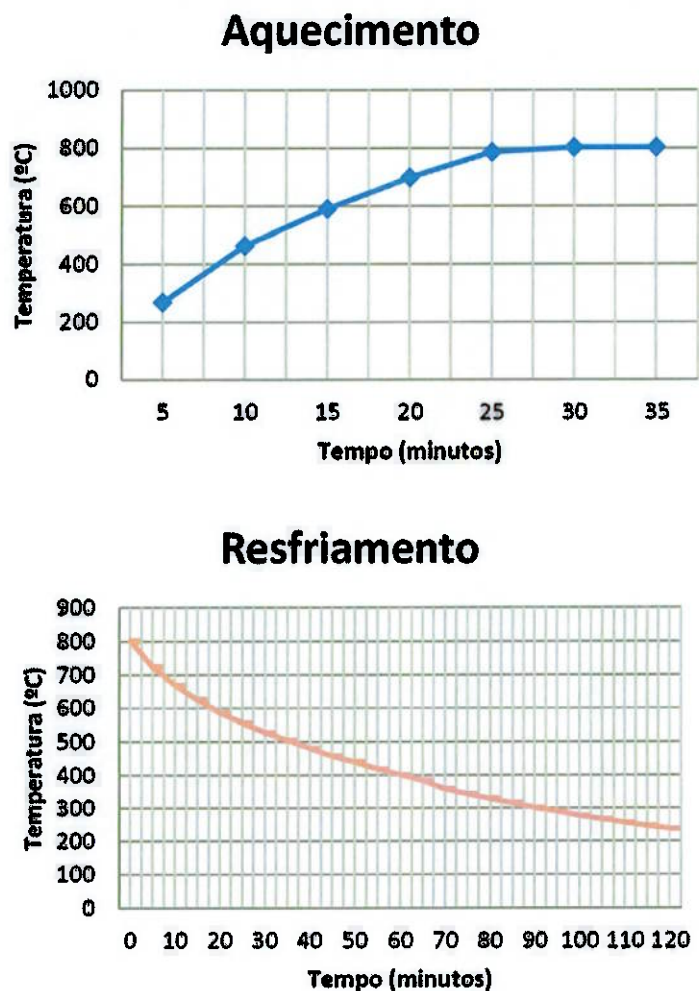
Fonte: Autor

A região prateada é a região onde antes havia o filme de molibdênio. A parte verde é onde foi realizado um degrau para verificar a espessura do filme de Mo, ou seja, é o óxido de silício. Nota-se que a água acumulou onde supostamente se tem o filme de MoS_2 .

6.2.2 – TEMPOS DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO

Os tempos de aquecimento e de resfriamento do forno foram monitorados para que fosse obtido maior controle do tempo e para medir, de forma aproximada, o tempo de aquecimento e de resfriamento para as trocas de gás de processo para gás de purga e vice-versa.

Figura 16 – Aquecimento e resfriamento ao longo do tempo. A temperatura de reação no aquecimento é atingida com 35 minutos de aquecimento. A temperatura para troca de gases ocorre no resfriamento por volta de 60 minutos.



Fonte: Autor

Isto contribui para melhor controle do processo e para reduzir a ociosidade de quem utiliza o forno. Pode-se confirmar o começo da reação após 35 minutos de aquecimento e, também, que é possível alterar de gás de processo para gás de purga após 60 minutos de resfriamento sem que sejam inseridos gases que possam afetar a formação da molibdenita.

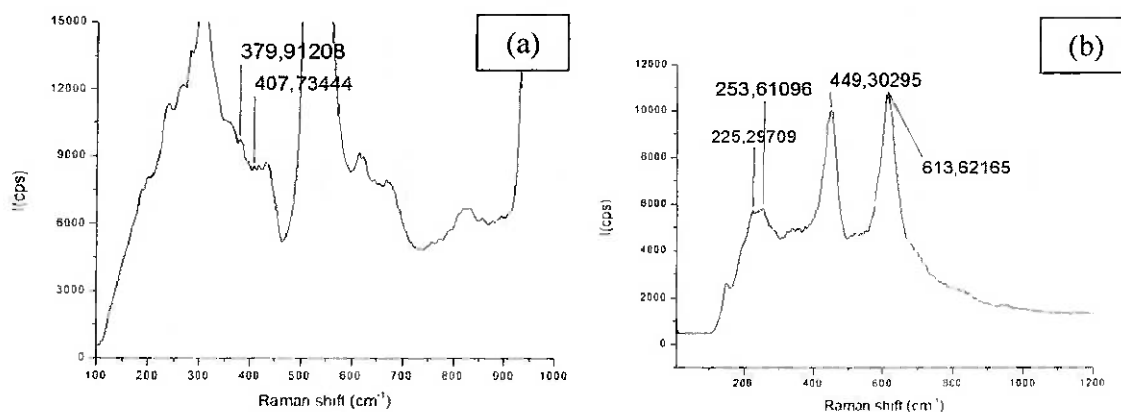
7 – RESULTADOS

Os resultados são aqui apresentados por meio das caracterizações propostas inicialmente e, além disso, caracterizações extras que foram necessárias. Desta forma as caracterizações esperadas eram: espectroscopia Raman, medida de rugosidade por AFM, mobilidade elétrica e microscopia eletrônica de varredura. Além destas, foram adicionadas EDS, FTIR e Raio X rasante.

7.1 – RAMAN

A espectroscopia Raman foi utilizada para verificar os picos que caracterizam a molibdenita. Primeiro foi realizada sobre o material sulfetado sobre óxido de silício, posteriormente realizada sobre o material sulfetado sobre nitreto de alumínio. Esta técnica consiste na aplicação de um laser sobre a amostra, este laser excita modos vibracionais intrínsecos ao material que causam um deslocamento na frequência do laser. Este deslocamento é o espalhamento Raman e é característico para cada material.

Figura 17 – Espectro Raman do material sulfetado sobre substrato de óxido de silício em (a). Espectro Raman do material sulfetado sobre nitreto de alumínio (b).



Fonte: Autor

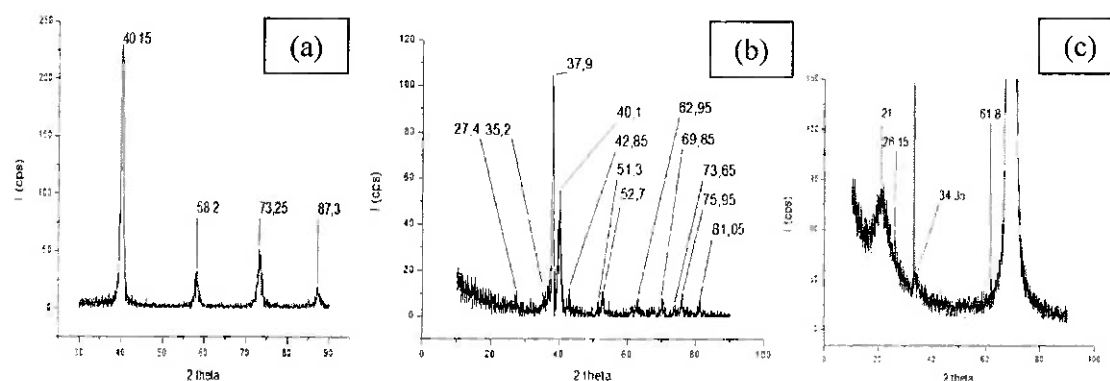
Em 17.(a) foi possível enxergar os picos no deslocamento Raman que caracterizam a molibdenita, mas os sinais do substrato SiO_2/Si foram tão intensos que não é possível

confirmar se são efetivamente picos da molibdenita ou apenas ruído. Em 17.(b) temos o experimento realizado sobre substrato AlN/Ti, o nitreto de alumínio não apresenta deslocamento Raman, nem o titânio por ser metálico. O filme de Mo foi depositado por 5 minutos em uma taxa de deposição de aproximadamente 9 nm/minuto, mas o tórus apresentava vazamento no resfriamento o que causou a inserção de vapor de água na deposição. Os tratamentos em CVD foram realizados em 800°C por 30 minutos com a temperatura do enxofre em 120°C mantido o fluxo de Ar durante os dois processos em 78 sccm. Em 17.(b) vemos três picos de deslocamento Raman que muito se assemelham aos picos Raman do óxido de titânio cristalizado em rutila (RRUFF, 2016) junto com o TiS.

7.2 – RAIOS X RASANTE

Procurando entender o que estava sendo observado foi feito difratograma raio X rasante de amostra, isto pois era esperado um filme fino e para evitar sinal do substrato. Esta técnica mede o espaçamento dos átomos do cristal por meio da diferença de fase dos raios refletidos após o raio X incidir sobre o material apresentando as contagens (proporcional à intensidade do raio x) pelo ângulo de espalhamento.

Figura 18 – Espectros de raio X rasante sobre Mo (a), sobre a tentativa de reprodução do material sobre AlN (b) e sobre a tentativa de reprodução de material sobre SiO₂ (c).



Fonte: Autor

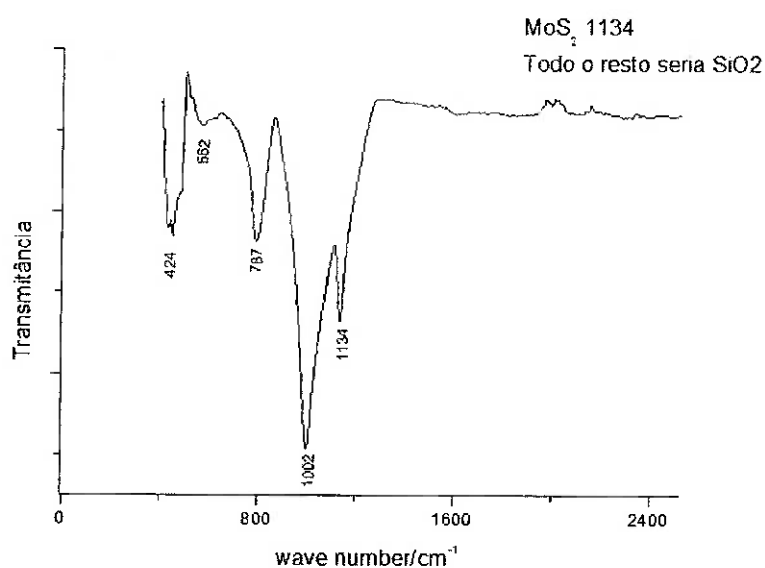
Nas figuras 18.(b) e 18.(c) apresentam-se os difratogramas de raio-x onde se procurou os picos associados ao MoS₂, não somente não se identificaram os picos da molibdenita, como, mais uma vez, o substrato de SiO₂/Si apresentou picos bastante intensos, o que é o caso

dos dois maiores picos em 18.(c). Em 18.(b) não se identificaram picos do filme desejado nem dos substratos de Ti ou AlN. Para verificar impurezas a técnica foi aplicada sobre filme de Mo depositado em época semelhante, o resultado é o apresentado em 18.(a), que revela um filme de Mo com pouca ou nenhuma impureza (MINCRYST SEARCH TOOLS,2016).

7.3 – FTIR

Também em busca de compreendermos o que poderia estar ocorrendo foi feito FTIR das amostras. Esta técnica apresenta a transmitância ou absorbância da amostra em função do comprimento de onda aplicado.

Figura 19 – Espectro de FTIR do material sobre SiO₂.



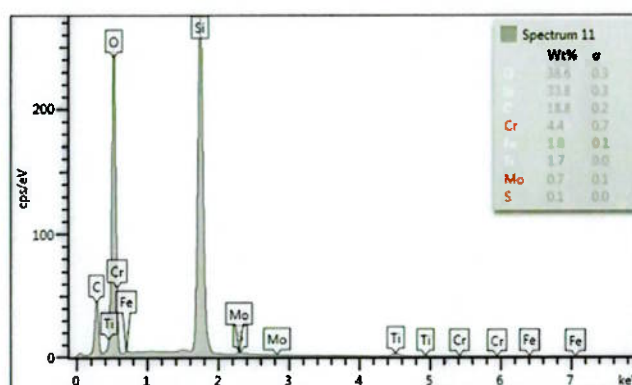
Fonte: Autor

O resultado de FTIR mostra apenas um pico de transmitância relativo ao material almejado os demais representam o substrato de SiO₂. Os picos relacionados à molibdenita estariam localizados 619 cm⁻¹, 1082 cm⁻¹, 1134 cm⁻¹, 1402 cm⁻¹, 1634 cm⁻¹ e 3433 cm⁻¹. Destes, somente o pico em 1134 cm⁻¹ aparece nas nossas medições realizadas no FTIR (ZHANG et al, 2016).

7.4 – EDS

A análise EDS foi realizada para verificar a composição já que não conseguimos algo satisfatório com as análises anteriores, nesta análise procurava-se compreender se haviam impurezas. Um feixe de elétrons incide sobre o filme, isto excita elétrons mais externos e íons alterando os níveis de energia, ao retornar aos níveis de energia inicial fótons são emitidos e, como a energia dos elétrons de cada átomo é única, é possível identificar a composição do material.

Figura 20 – Análise de composição do material



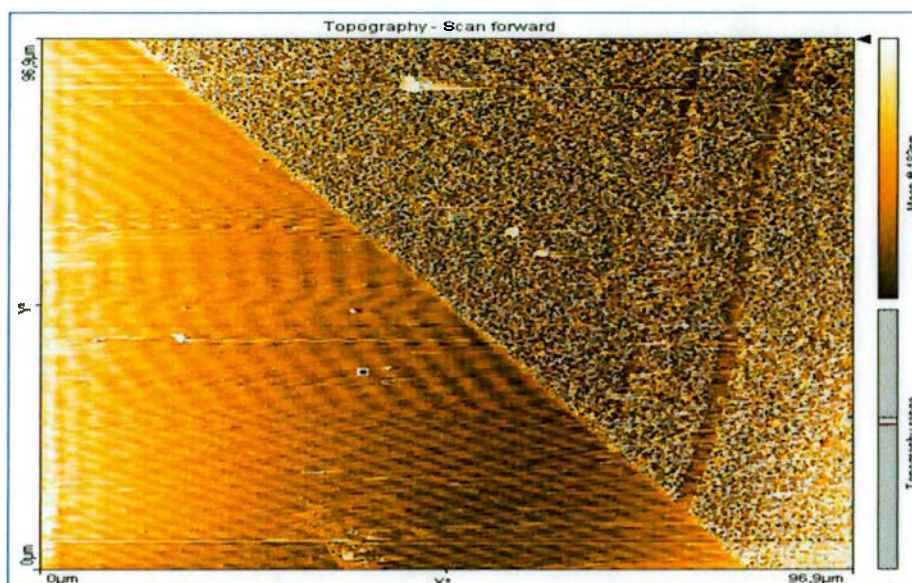
Fonte: Autor

A análise EDS foi feita para buscar compreensão do motivo de não ser enxergado o filme sintetizado com assertividade. Nela podemos ver impurezas de cromo, titânio e ferro, mas uma quantidade muito baixa de molibdênio ou enxofre na composição do material obtido.

7.5 – AFM

A análise AFM tem por objetivo verificar a rugosidade do filme fino. Esta análise consiste em uma agulha que possui um movimento pulsante, esta agulha é arrastada sobre o filme e em sua ponta é aplicado um feixe de luz. Este feixe é utilizado como elemento transdutor dos dados da superfície do material.

Figura 21 – Imagens da superfície dos filmes produzidos sobre SiO_2 .



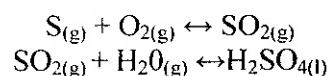
Fonte: Autor

A imagem acima foi realizada sobre um degrau, do lado esquerdo tem-se o substrato de SiO_2 e do lado direito o filme após sulfetação. Como se pode ver o filme se apresentou bastante rugoso, além disso, houve corrosão do filme, pois era um filme de 800 angstroms de Mo e passou a apresentar 25 nm (250 angstroms) entre as duas superfícies, medida realizada por meio da técnica para cálculo de espessura proposta no manual de instruções – isto é, realizar a diferença de S_m entre as duas superfícies, onde S_m é o valor médio das alturas dos pontos na área selecionada. Isto levou a dúvidas sobre as características do filme de molibdênio depositado. Além disso, o valor rms da rugosidade na região rugosa foi de 32 nm.

8 – CONCLUSÕES

Em primeiro ponto não foi possível confirmar a formação ou não de molibdenita por meio do processo descrito, apesar de serem observados picos relativos à formação da molibdenita estes não podem ser usados como confirmação dada sua intensidade muito baixa frente à do substrato. O segundo ponto é que é necessária uma análise da rugosidade do molibdênio antes da sulfetação para por um fim na dúvida se seria o sputtering que estaria apresentando problemas ao depositar o filme de molibdênio dado que o AFM mostrou que o filme sulfetado era bastante rugoso. Certeiramente não há formação de impurezas na deposição do molibdênio, mas sua morfologia pode afetar a qualidade do filme.

A molibdenita reage com oxigênio em temperaturas acima de 400°C (SHARED ENCYCLOPEDIA, 2016) formando o trióxido de molibdênio, no entanto este óxido também não foi observado o que não leva a crer que houvessem vazamentos no processo. Outra opção em caso de vazamento, são as reações de formação de ácido, que se dariam como abaixo:



O ácido sulfúrico é um ácido extremamente fixo, evaporando apenas em temperaturas acima de 600°C, ou seja, ao sair da região do tubo de vidro onde as temperaturas superam os 600°C ele condensaria podendo-se até mesmo medir seu ph. O problema da possibilidade de formar ácido sulfúrico é que este ácido tem a capacidade de dissolver a molibdenita, mas esta reação produziria MoO₂, o que não foi observado nas análises. Descartou-se a possibilidade de nitretação do molibdênio pois os mesmos resultados obtidos com nitrogênio como gás de processo foram observados para argônio como gás de processo.

Para melhor observar os resultados proponho alterar o substrato por um substrato com picos Raman em outras regiões que não sejam a da molibdenita, fazer medições de AFM, Raman e raio x em cada etapa da produção: na preparação do substrato, na deposição do molibdênio sobre o substrato e, por fim, no material resultante da sulfetação. Com isto será possível identificar se existe alguma falha até o momento da sulfetação ou se o problema está de fato no forno. Constando o problema deve-se corrigi-lo. Além disso, para melhor controlar a inserção de enxofre este deve ser posto em uma antecâmara e somente exposto ao meio reacional no momento em que se deseja iniciar a reação. Outra melhoria seria rever as peças

novamente para garantir que não existam mais vazamentos e adaptar uma bomba de vácuo para que a atmosfera inicial esteja livre de O_2 e vapor de água no meio reacional e a pressão se deva apenas ao vapor de enxofre.

No caso de o problema se encontrar na etapa de sulfetação, proponho fazer a reação de sulfetação por tempos de 30 minutos novamente, 1 hora, 1 hora e 30 minutos até uma amostra com total de 3 horas e refazer as análises para entender se é uma questão de tempo em alta temperatura. Em última instância deve-se copiar perfeitamente algum processo realizado na literatura para melhor compreensão de onde podem estar ocorrendo as falhas de processo.

REFERÊNCIAS

- CARTWRIGHT, J. Graphene band gap heralds new electronics, Local: Grã Bretanha, Editora: the royal society of chemistry, Data: 29/09/2015. Disponível em: <http://www.rsc.org/chemistryworld/2015/09/graphene-band-gap-electronics-transistors-semiconductor>. Acesso em: 15/06/2016.
- CHOI, M. S. et al. Lateral MoS₂ p-n junction formed by chemical doping for use in high-performance optoelectronics. *ACS Nano*, v. 8, n. 9, p. 9332–9340, 2014.
- FALCÃO, V. D. Fabricação de células solares de CdS/CdTe . Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2005. Disponível em: http://www.ime.eb.br/arquivos/teses/se4/cm/dissertacaofinal_viviennedenise.pdf. Acesso em: 05/05/2016.
- GANATRA, R.; ZHANG, Q. Few-layer MoS₂: a promising layered semiconductor. *ACS Nano*, v. 8, n. 5, p. 4074–4099, 2014.
- GNMD. Grupo de Novos Materiais e Dispositivos. Disponível em: <http://gnmd.webgrupos.com.br/pesquisa.php>. Acesso em: 21/01/2016
- INOCENCIO, A. et al. **Estudo do materia molibdenita como sucessor do silício**. Local: Santa Rita do Sapucaí, MG, sd.
- INOVAÇÃO TECNOLÓGICA. A luz no fim do túnel vem dos transistores de molibdenita. Disponível em: <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=transistores-molibdenita&id=010110130521#.Vty3gsfLSRs>. Acesso em: 21/05/2013.
- INOVAÇÃO TECNOLÓGICA Intel rende-se à molibdenita rumo a era pós-silício. Disponível em: <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=intel-molibdenita-era-pos-silicio>. Acesso em: 11/06/2014.
- KRASNOZHON, D. et al. MoS₂ transistors operating at gigahertz frequencies. *Nano Letters*, v. 14, n. 10, p. 5905–5911, 2014.
- LOPEZ-SANCHEZ, O. et al. Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂. *Nature Nanotechnology*, v. 8, n. 7, p. 497–501, 2013.
- MINCRYST SEARCH TOOLS. Crystal Chemical Formula. Disponível em: <http://database.iem.ac.ru/mincryst/>. Acesso em: 05/12/2016.
- RADISAVLJEVIC, B. et al. Single-layer MoS₂ transistors. *Nature nanotechnology*, v. 6, n. 3, p. 147– 50, 2011.
- RRUFF. Rutile R040049. Disponível em: <http://rruff.info/Rutile/R040049>. Acesso em: 09/12/2016.

SHARED ENCYCLOPEDIA. Molybdenum disulfide – Molybdenum disulfide Physicochemical properties. Disponível em: <http://www.et97.com/subview/27410/27410.htm>. Acesso em: 01/12/2016.

TAO, J. et al. Growth of wafer-scale MoS₂ monolayer by magnetron sputtering. **Nanoscale**, v. 7, n. 6, p. 2497–503, 2015.

YU, Y. et al. Controlled scalable synthesis of uniform, high-quality monolayer and few-layer MoS₂ films. **Scientific Reports**, v. 3, p. 1866, 2013.

ZHAN, Y. et al. Large-area vapor-phase growth and characterization of MoS(2) atomic layers on a SiO(2) substrate. **Small-Journal** (Weinheim an der Bergstrasse, Germany), v. 8, n. 7, p. 966–71, 2012.

ZHANG, Y. et al. Fe₃O₄ nanospheres on MoS₂ nanoflake: Electrocatalysis and detection of Cr(VI) and nitride. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 781, p. 14 – 20, 2016. ISSN 1572-6657.