

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

HALOGENAÇÃO DE MATERIAIS 2D

TESE DE DOUTORADO

Gabriela Copetti

Porto Alegre, 2019

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Gabriela Copetti

Halogenação de materiais 2D

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Radtke

Porto Alegre, RS, Brasil

Mai 2019

*A Lucas Samuel Schaick,
cujo berço embalei ao escrever esta Tese.*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente ao meu orientador Cláudio Radtke, por toda paciência, apoio e, principalmente, por acreditar em mim mais do que eu mesma. Gostaria de fazer também um agradecimento especial ao Eduardo Nunes, pela grande ajuda no desenvolvimento deste trabalho, a Gabriel Soares e Silma Corrêa, pela amizade e conselhos, e à Taís Feijó, cuja companhia no Doutorado Sanduíche foi tão especial. Faço um agradecimento caloroso aos demais colegas de trabalho e, finalmente, agradeço à minha família por toda ajuda ao longo desses anos.

RESUMO

Materiais 2D têm recebido grande atenção da comunidade científica devido ao seu potencial no processo de miniaturização de dispositivos microeletrônicos. Porém, muitas vezes a adaptação de suas propriedades é necessária à sua aplicação. Esta adaptação pode ser realizada por meio da funcionalização utilizando halogêneos, como F e Cl.

Nesta tese são apresentadas técnicas de halogenação para a modificação das propriedades do grafeno crescido por deposição de vapor químico (CVD), de grafeno e nanofitas de grafeno crescidos epitaxialmente sobre SiC, e do MoS₂ monocamada. A cloração fotoquímica do grafeno CVD resulta em ligações iônicas fracas Cl-C, levando à dopagem e à diminuição da resistência de folha. Por sua vez, a fluoração pela exposição a XeF₂ do grafeno CVD resulta na ligação covalente de F à estrutura do grafeno, alterando a hibridização dos átomos de C. No entanto, um procedimento de exposição em pulsos de gás é necessário para evitar o processo de corrosão. Os efeitos da cloração também foram investigados no caso do grafeno e nanofitas sobre SiC. O grafeno epitaxial mostrou-se significativamente mais inerte à cloração. Não obstante, a cloração pode ser utilizada para modificar as tensões mecânicas aplicadas ao mesmo. Finalmente, técnicas para a incorporação de dopantes de F e de Cl no MoS₂ são apresentadas. Enquanto o MoS₂ necessita apenas ser exposto a XeF₂ para ser fluorado, a criação prévia de vacâncias de S é necessária à cloração fotoquímica.

Conclui-se que os métodos de halogenação apresentados nesta Tese são poderosas ferramentas para a modificação de materiais 2D. Tais modificações permitiriam a adaptação das propriedades destes materiais, aumentando a versatilidade dos mesmos para a utilização na indústria microelétrica.

Palavras-chave: Grafeno, Nanofitas, MoS₂, Halogenação, Cloro, Flúor, Espectroscopia Raman, XPS, NEXAFS.

ABSTRACT

2D materials have drawn the attention of the scientific community due to their potential in the miniaturization process of microelectronic devices. However, their application often requires that properties have to be adapted. Some adaptations can be performed by means of functionalization using halogens such as F and Cl.

In this thesis, halogenation techniques are presented aiming the modification of graphene grown by chemical vapor deposition (CVD), epitaxial graphene sheets and nanoribbons grown on SiC, and monolayer MoS₂ grown by CVD. The photochemical chlorination of CVD graphene results in Cl-C weak ionic bonding, leading to doping and lowering of sheet resistance. Fluorination by exposure to XeF₂ results in the covalent bonding of F to the graphene structure, altering the hybridization of C atoms. However, a pulsed procedure is needed to prevent etching. The effects of chlorination were also investigated for graphene and graphene nanoribbons on SiC. The epitaxial graphene was shown to be significantly more inert to the photochlorination. Even so, this technique can be used to modify the mechanical tensions applied to graphene. Finally, techniques for the incorporation of F and Cl dopants on MoS₂ are presented. While exposure to XeF₂ is enough to incorporate F, photochemical chlorination requires the creation of S vacancies by a previous processing step.

We have shown that the halogenation methods presented in this work are powerful tools for the modification of 2D materials. This modification would allow the enhancement of the versatility of 2D materials for their application in the microelectronic industry.

Keywords: Graphene, Nanoribbons, MoS₂, Halogenation, Chlorine, Fluorine, Raman Spectroscopy, XPS, NEXAFS.

TRABALHOS PUBLICADOS PELA AUTORA:

1. *Copetti, G.; Nunes, E. H.; Soares, G. V.; Radtke, C. **Mitigating graphene etching on SiO₂ during fluorination by XeF₂**, *Material Letters* 2019, 252.
2. *Copetti, G.; Nunes, E. H.; Rolim, G. K.; Soares, G. V.; Weibel, D.; Radtke, C. **Reversibility of Graphene Photochlorination**, *Journal of Physical Chemistry C* 2018, 122 (28).
3. Copetti, G.; Soares, G. V.; Radtke, C. **Stabilization of the GeO₂/Ge Interface by Nitrogen Incorporation in a One-Step NO Thermal Oxynitridation**, *ACS Applied Materials & Interfaces* 2016, 8 (40).

*Trabalhos diretamente relacionados com a presente Tese.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – a) Rede cristalina do grafeno, cujos vetores primitivos são a_1 e a_2 . Um elétron necessita uma energia $\gamma_0 = 2,7$ eV para saltar para um átomo de carbono vizinho. b) Rede recíproca com os vetores primitivos b_1 e b_2 . K e K' são vértices e Γ é o centro da primeira zona de Brillouin. c) Estrutura de bandas nas proximidades dos pontos K e K'. [12]	5
Figura 1.2 – O tipo de borda que a nanofita possui, zigzag ou armchair, influencia suas propriedades. Adaptado de [13].	6
Figura 1.3 – Estrutura do MoS ₂ monocamada.	8
Figura 2.1 – Imagens de AFM de amostras com alto e baixo ângulo de <i>miscut</i>	10
Figura 2.2 – Representação do crescimento do grafeno, sobre a buffer layer, no SiC. Adaptado de [13].	10
Figura 2.3 – Imagem de AFM de fitas de grafeno e os perfis de altura da estrutura formada pelas fitas.	11
Figura 2.4 – Largura média das fitas (obtida por AFM) em função da temperatura.	11
Figura 2.5 – Imagens de AFM de fitas bicamada de grafeno. O perfil de altura evidencia a corrosão lateral de uma fita.	12
Figura 2.6 – Representação esquemática da configuração experimental para crescimento do MoS ₂	12
Figura 3.1 – Sistema utilizado na incorporação de F no grafeno.	13
Figura 3.2 – Sistema utilizado na incorporação de Cl no grafeno.	14
Figura 4.1 – Um fóton de energia $h\nu_0$, excita uma molécula a um estado energético virtual. Ao decair, a molécula pode voltar ao seu estado original, emitindo um fóton de mesma energia (Espalhamento Rayleigh) ou retornar a um estado vibracional diferente, liberando um fóton de energia menor (Espalhamento Raman Stokes) ou energia maior (Espalhamento Raman anti-Stokes).	15
Figura 4.2 – Vibrações dos átomos do anel de benzeno no plano do grafeno.	18
Figura 4.3 – Exemplificação de processos que dão origem aos picos G, D e 2D no espectro Raman do grafeno. As linhas pretas representam a dispersão eletrônica; a área sombreada, os estados ocupados; setas azuis, absorção de luz; setas vermelhas emissão de luz; setas tracejadas, a emissão de fônons e setas pontilhadas, o espelhamento eletrônico. O "x" marca uma transição que não ocorre [17].	19
Figura 4.4 – Comparação entre os espectros Raman de uma amostra de grafeno e de grafite [18].	19
Figura 4.5 – Comparação entre os espectros Raman de grafite, nanotubos metálicos, nanotubos semicondutores, e carbono amorfo com baixa e alta quantidade de C sp ³ [18].	19
Figura 4.6 – Espectro Raman adquirido com laser de 473 nm de uma amostra de grafeno sobre BL/SiC. Para obter o espectro do grafeno epitaxial separadamente é necessário subtrair o sinal do SiC(0001).	20
Figura 4.7 – Espectros característicos da BL, da fita monocamada/BL, da fita bicamada (sem BL), e da folha de grafeno/BL. A largura a meia altura w é mostrada. Utilizou-se laser de 473 nm.	21
Figura 4.8 – Mudança no nível de Fermi (E_F) com a dopagem [19].	22

Figura 4.9 – Posições dos picos 2D e G em amostras antes (+) e depois (×) do aquecimento a 400 °C de amostras de grafeno CVD. O ponto O representa as posições para o caso do grafeno suspenso. \mathbf{e}_T e \mathbf{e}_H representam os versores devido à força tênsil e devido à dopagem com lacunas, respectivamente. Imagem retirada de [20].	23
Figura 4.10 – Efeito fotoelétrico seguido pela liberação de um fóton ou de um elétron Auger.	24
Figura 4.11 – Representação do sistema de análise por XPS.	25
Figura 4.12 – Região do Si 2p de amostras de Si e SiO ₂ [21].	26
Figura 4.13 – Ao alterar o ângulo de análise, o caminho médio λ dos fotoelétrons antes de colidirem permanece o mesmo, porém a profundidade d analisada muda.	26
Figura 4.14 – Comparação entre regiões do Cl 2p de espectros de amostras cloradas obtidos utilizando radiação síncrotron e uma fonte de Al, usando uma energia de passagem de 10 eV.	28
Figura 4.15 – Desenho esquemático das transições que dão origem ao espectro de NEXAFS.	29
Figura 4.16 – Espectro NEXAFS de uma amostra de HOPG variando o ângulo de incidência do feixe de raios X com o plano da amostra.	30
Figura 4.17 – Quando a camada de grafeno se encontra plana sobre o substrato os orbitais moleculares possuem uma orientação preferencial. Quando o grafeno corruga, essa orientação preferencial é reduzida ou deixa de existir.	31
Figura 4.18 – (a) Amostra e os contatos elétricos vistos de cima. (b) Ao aplicar-se um campo magnético \vec{B} na direção perpendicular à corrente I, portadores de carga se acumulam em um dos lados da amostra por efeito Hall.	32
Figura 4.19 – Representação da colisão entre uma partícula de massa M_1 , com velocidade inicial v_0 , e um átomo do alvo de massa M_2 , inicialmente em repouso, no referencial fixo no laboratório. As velocidades da partícula incidente e do átomo do alvo após a colisão são, respectivamente, v_1 e v_2	33
Figura 4.20 – Representação de um experimento de espalhamento de íons, no qual um feixe de íons é incidido em uma amostra de espessura t e densidade atômica N . Os íons retroespalhados com um ângulo θ são detectados por um detector em um ângulo sólido Ω . Adaptada de [25].	35
Figura 4.21 – Poder de freamento eletrônico e nuclear em função da energia E do íon incidente. Adaptada de [25].	37
Figura 4.22 – Um íon de energia E_0 perde energia ao penetrar o alvo, até ser retroespalhado a uma profundidade x . Durante o percurso de saída, também há perda de energia. A energia final E_1 é dada pela expressão 4.29.	38
Figura 4.23 – Um feixe de íons com energia E_0 atravessa três alvos: (a) um alvo de espessura δx , densidade ρ e densidade atômica N ; (b) o alvo (a) dividido em fatias espaçadas, de forma que sua espessura seja $\delta x'$; (c) um alvo de espessura $\delta x'$, densidade ρ' e densidade atômica N' , que corresponde a (b) com o volume adicional distribuído microscopicamente. A perda de energia δE é a mesma nos três casos. Adaptada de [25].	39
Figura 4.24 – (a) Representação esquemática de espectros RBS de um filme cuja primeira camada é composta por um elemento A, e a segunda por um elemento B. O filme se encontra sobre um substrato formado pelo elemento S. S é o elemento mais leve, e B o mais pesado. Em (b) e (c) são representados os espectros caso fosse aumentada a espessura da segunda e a primeira camada, respectivamente. Adaptada de [25].	40

Figura 4.25 – Espectro de RBS de um filme de 300 nm de SiO ₂ crescido sobre Si. Foi utilizado um feixe de He ⁺ com 1,2 MeV de energia. Os íons foram detectados a um ângulo de 165° em relação ao eixo de incidência.	41
Figura 4.26 – Força de interação da ponta com a superfície da amostra em função da distância relativa entre ambas. Adaptado de [26].	42
Figura 4.27 – Esquema da obtenção de uma imagem de fase por AFM. Diferentes materiais levam a diferentes mudanças de fase ϕ no sinal de oscilação medido pelo fotodetector em relação ao aplicado mecanicamente.	43
Figura 4.28 – Imagem de altura (a) e imagem de fase (b) de uma amostra de nanofitas de grafeno/BL/SiC.	43
Figura 5.1 – Razão F/C obtida por XPS em função do tempo de exposição para fluoração contínua e pulsada.	45
Figura 5.2 – Espectros de XPS, com destaque para a região do C 1s, de uma amostra de grafeno sobre substrato de SiO ₂ /Si antes e depois da fluoração por 5 min. Exposições contínua e pulsada (10 pulsos de 30s) são comparadas. O espectro de uma amostra de SiO ₂ /Si, submetida a fluoração pulsada, também é mostrado.	46
Figura 5.3 – Medidas de AFM de grafeno sobre SiO ₂ /Si submetido a fluoração (a) contínua e (b) pulsada.	46
Figura 5.4 – Espectros Raman de uma amostra de grafeno sobre SiO ₂ /Si antes e depois de ser fluorada utilizando 10 pulsos de 30s em XeF ₂	47
Figura 5.5 – Mapas de 7 x 7 μm^2 das razões dos picos Raman (a) 2D/G e (b) D/G antes e depois da fluoração por 10 pulsos de 30s.	47
Figura 5.6 – (a) Espectros survey de amostras fluoradas por 0 min, 5 min e 60 min. (b) Razão O/Si em função do tempo de fluoração. (c) Região Si 2p de amostras expostas continuamente a XeF ₂ por diferentes períodos de tempo. u.a. significa unidades arbitrárias.	48
Figura 5.7 – Imagens de microscopia ótica com magnificação de 10x da (a) da borda e (b) do meio da amostra de grafeno sobre SiO ₂ fluorada 20 min continuamente.	49
Figura 6.1 – Quando o grafeno é clorado em somente um dos lados, o Cl possui alta mobilidade na superfície. Ao encontrar outro átomo de Cl, formam Cl ₂ , que é desorvido. Se o grafeno está na conformação cadeira, essa mobilidade é reduzida.	50
Figura 6.2 – Espectro XPS após cloração. u.a. representa unidades arbitrárias.	52
Figura 6.3 – Região do C 1s do espectro XPS da amostra clorada por 20 min. São observadas quatro componentes provindas de átomos de C ligados a C (i), C ligado a Cl (ii) e C na presença de dois (iii) ou três (iv) átomos de Cl vizinhos ou a grupos oxigenados.	52
Figura 6.4 – Região do Cl 2p do espectro XPS de alta resolução da amostra clorada por 20 min antes (a) e depois (b) de ser aquecida em 1 atm de Ar a 330 °C.	53
Figura 6.5 – Espectro XPS de amostras de grafeno submetidas a tratamentos com gás Cl ₂ em luz UV, luz ambiente e no escuro.	54
Figura 6.6 – (a) Razão Cl/C em função do ângulo de <i>take-off</i> e (b) espectros do C 1s e Cl 2s do HOPG clorado, imediatamente após a cloração e duas semanas após ser exposto ao ar. Para comparação o espectro do HOPG não-clorado também é mostrado.	56
Figura 6.7 – Variação da razão Cl/C (a) e dos espectros do C 1s e do Cl 2p (b) com o tempo de exposição ao ar.	57

Figura 6.8 – Variação da região do C 1s e Cl 2s do espectro de XPS de amostra de grafeno clorado sobre SiO ₂ em função da exposição a raios X.....	58
Figura 6.9 – Perda percentual de Cl em amostras mantidas durante uma semana em ambientes diferentes: nitrogênio (1 atm), oxigênio (1 atm), ar, vácuo (10 ⁻⁸ mbar) e vapor d'água (20 mbar).....	59
Figura 6.10 – Espectros Raman de amostras de grafeno sobre SiO ₂ com várias porcentagens de Cl incorporado.	60
Figura 6.11 – Posição dos picos G (Pos(G)) e 2D (Pos(2D)), a razão entre as intensidades dos dois (I(2D)/I(G)), assim a FWHM do pico G (FWHM(G)), variam com a quantidade de cloro incorporado.	61
Figura 6.12 – Concentração de portadores de carga e resistência de folha em 3 amostras: sem Cl, clorada e aquecida após ser clorada.	62
Figura 6.13 – Medidas de NEXAFS resolvidas em ângulo na borda K do C de uma amostra sem Cl, uma amostra clorada e uma amostra aquecida após ter sido clorada. É tomado o ângulo θ entre o feixe incidente e o plano da amostra. A linha tracejada marca a componente devido à incorporação de Cl.	63
Figura 6.14 – Variação da área do pico π^* em função de $\cos^2 \theta$	64
Figura 6.15 – Espectros Raman obtidos com laser a baixa potência (linha vermelha) e após o ponto ser irradiado com laser a alta potência (linha preta).	65
Figura 6.16 – Variação de Pos(G), Pos(2D), I(2D)/I(G) e FWHM(G) com cada passo de irradiação. Zero representa a medida feita utilizando laser a baixa potência. A estrela marca o valor mediano destes parâmetros obtidos para amostra não-clorada a partir dos histogramas da Figura 6.11.	66
Figura 6.17 – Borda L de absorção do Cl de uma amostra de grafeno submetida à fotocloração.....	67
Figura 6.18 – Amostra de grafeno com contaminantes de Cl submetida à irradiação com luz síncrotron com energia de 190,0 eV e 204,3 eV por 35 min.....	67
Figura 7.1 – Espectros XPS na região do C 1s de amostras BL/SiC e Grafeno/BL/SiC antes e depois de cloradas por 20 min.....	69
Figura 7.2 – Espectro XPS na região do Cl 2p de amostra de BL/SiC depois de clorada por 20 min.	69
Figura 7.3 – Espectros de NEXAFS na borda K do C de uma amostra de BL antes e depois da cloração e de uma amostra de grafeno/BL/SiC depois da cloração.	70
Figura 7.4 – Região de XPS do C 1s e do Cl 2s de amostra de nanofitas antes e depois de ser clorada.	70
Figura 7.5 – Imagens de AFM de fitas de grafeno antes e depois de serem cloradas, mostrando a diferença de fase (a) e de altura (b).	71
Figura 7.6 – Espectros Raman de uma amostra de buffer layer/SiC e de uma amostra de grafeno/buffer layer/SiC após cloração fotoquímica.	72
Figura 7.7 – Espectros Raman de fitas de grafeno monocamada/BL/SiC e de grafeno bicamada/SiC, com destaque para o deslocamento dos picos G e 2D.	73
Figura 7.8 – O espectro Raman de fitas de grafeno monocamada/BL/SiC cloradas permanece idêntico 3 meses após o tratamento.	74
Figura 8.1 – (a) Região do Mo 3d do espectro de XPS de amostras submetidas a 10, 30 e 60 s de fluoração. Esta leva à perda de S, como pode ser vista na região do S 2p em (b) e à incorporação de F, mostrada pela presença do pico na região do F 1s (c). u.a. significa unidades arbitrárias.....	77

Figura 8.2 – Sinais RBS de (a) S e (b) Mo para amostras antes e depois de serem fluordadas por 30 e 60 s. Sinais de RBS de (c) S e (d) Mo para uma amostra sem tratamento e para amostras submetidas a desbastamento de 1, 5 e 10 min, seguido por cloração de 10 s. u.a. significa unidades arbitrárias.	78
Figura 8.3 – Razão S/Mo obtida por RBS e XPS em função do tempo de desbastamento iônico.	78
Figura 8.4 – (a) Região Mo 3d dos espectros de XPS de amostras submetidas a 0, 1, 5 e 10 min de desbastamento. (b) As mesmas amostras são posteriormente submetidas à cloração. u.a. significa unidades arbitrárias.	79
Figura 8.5 – Regiões de XPS (a) S 2p e (b) Cl 2p após cloração de 10s precedida por desbastamento iônico de 5 min. u.a. significa unidades arbitrárias.	79
Figura 8.6 – Região de XPS do Mo 3d de uma amostra sem tratamento, após ser desbastada por 20 min e após 1 semana exposta ao ar atmosférico.	80
Figura 8.7 – Sinal RBS do Mo de monocamadas de MoS ₂ em quatro situações: sem tratamento, após ser clorada diretamente por 5 min, após ser desbastada por 2 min, e após ser desbastada por 2 min e então clorada por 5 min.	81
Figura 8.8 – Espectros Raman de quatro amostras de MoS ₂ : sem tratamento, após 1 min de desbastamento, após 1 min de desbastamento seguido de cloração por 10 s, e após 1 min desbastamento seguido de cloração por 60 s.	81
Figura 8.9 – Região de XPS do Mo 3d para amostras halogenadas antes e após a exposição ao ar por 1 mês.	82
Figura A.1 – (a) Distância Mo-Mo média e seu desvio padrão para MoS ₂ , MoS ₂ em contato com F ou Cl, MoS ₂ com Cl ligado a vacância de S (mostrado em (b)) e MoS (MoS ₂ sem a camada superior de S) em contato com Cl.	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 6.1 – Áreas do pico π^* quando $\theta = 0^\circ$ (A_0), área do pico quando $\theta = 90^\circ$ (A_{90}) e razões de dicroísmo (DR) obtidas a partir das retas da Figura 6.14.....	63
Tabela 7.1 – Variações após cloração fotoquímica por 20 min da posição dos picos G e 2D, da intensidade entre ambos, e da largura a meia altura de G.	72

LISTA DE APÊNDICES

APÊNDICE A – Cálculos no Quantum Espresso (DFT)	93
---	----

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Grafeno	4
1.2 Nanofitas de Grafeno	6
1.3 MoS ₂	7
2 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	9
2.1 Grafeno e nanofitas epitaxiais	9
2.2 MoS ₂ monocamada sobre SiO ₂	11
3 TÉCNICAS DE HALOGENAÇÃO	13
3.1 Fluoração	13
3.2 Cloração	13
4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	15
4.1 Espectroscopia Raman	15
4.1.1 O Espectro Raman do Grafeno	18
4.1.1.1 Efeitos de dopagem	21
4.1.1.2 Efeitos da aplicação de tensão uniaxial	22
4.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS)	23
4.2.1 Fontes de Raios X	27
4.2.1.1 Fonte de Al	27
4.2.1.2 Radiação Síncrotron	27
4.3 Estrutura Fina próximo à Borda de Absorção de Raios X (NEXAFS)	28
4.4 Método van der Pauw	31
4.5 Retroespalhamento Rutherford	33
4.6 Microscopia de Força Atômica	42
5 FLUORAÇÃO DO GRAFENO CVD	44
5.1 Estado da arte	44
5.2 Resultados	44
5.2.1 Exposição pulsada resulta em maior incorporação de F	44
5.2.2 Exposição pulsada previne a corrosão do substrato de SiO ₂	48
6 CLORAÇÃO DO GRAFENO CVD	50
6.1 Estado da arte	50
6.2 Resultados	51
6.2.1 Fotocloração permite a incorporação de alta concentração de Cl	51
6.2.2 A luz UV tem papel fundamental na incorporação de Cl	54
6.2.3 Fotocloração incorpora Cl em diversas camadas de grafite	54
6.2.4 Grafeno clorado é instável	55
6.2.5 Exposição aos componentes do ar acelera perda de Cl	58
6.2.6 Cloro dopa grafeno reversivelmente com lacunas	59
6.2.7 A incorporação de Cl resulta em mudanças morfológicas reversíveis no grafeno	62
6.2.8 É possível variar a dopagem utilizando irradiação a laser	64
6.2.9 Cl fortemente ligado pode ser removido utilizando a técnica de excitação de elétrons de camadas internas	65

7 CLORAÇÃO DE GRAFENO EPITAXIAL E NANOFITAS	68
7.1 Estado da arte	68
7.2 Resultados	68
7.2.1 Grafeno epitaxial é mais inerte que o grafeno crescido por CVD.	68
7.2.2 A cloração não provoca corrosão das nanofitas.	70
7.2.3 Incorporação de Cl na buffer layer altera a tensão mecânica aplicada ao grafeno.	71
7.2.4 A modificação na tensão compressiva é estável ao longo de meses.....	73
8 CLORAÇÃO E FLUORAÇÃO DE MOS₂ MONOCAMADA	75
8.1 Estado da arte	75
8.2 Resultados	76
8.2.1 Exposição a XeF ₂ leva à incorporação de F e perda de S.	76
8.2.2 São necessárias vacâncias de S para a incorporação de Cl através de fotocloração	76
8.2.3 Alta concentração de vacâncias de S leva à corrosão da amostra durante a clo- ração	80
8.2.4 A halogenação do MoS ₂ é estável.	82
9 CONCLUSÕES	83
10 PERSPECTIVAS	84
REFERÊNCIAS	85
APÊNDICES	92

1 INTRODUÇÃO

Desde a década de 60, a miniaturização dos circuitos integrados possibilitou aumentar o desempenho, baixar o custo e reduzir o tamanho de aparelhos eletrônicos de forma revolucionária. Entretanto, as dimensões de transistores de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFET) se tornaram tão reduzidas que fenômenos antes desprezíveis, como o tunelamento de elétrons através do óxido de porta, passaram a prejudicar o desempenho destes dispositivos. Como consequência, houve um grande aumento na potência dissipada, limitando o processo de miniaturização. Por esta razão, buscam-se métodos alternativos para aumentar o desempenho dos MOSFETs, como a substituição do silício por outro material semicondutor com uma mobilidade de portadores de carga mais elevada.

O grafeno surgiu como o primeiro material 2D de grande destaque, recebendo grande atenção da comunidade científica por possuir uma série de propriedades físicas que o tornam bastante promissor para aplicação em dispositivos eletrônicos. O material, que consiste em uma única folha de átomos de carbono de hibridização sp^2 , além de ser extremamente fino, flexível e transparente à luz na faixa do visível, com grande resistência mecânica e alta condutividade térmica, também possui uma altíssima mobilidade eletrônica de $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, enquanto que a do Si é de apenas $1400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Isso o torna um candidato especialmente interessante para substituir o silício em aplicações de alto desempenho [1].

No entanto, a fabricação de transistores MOSFET baseados em grafeno não é nada trivial. A lógica digital atual é baseada na tecnologia CMOS, onde MOSFETs com canal tipo n e tipo p precisam ser alternados em estados ligados e desligados variando a tensão aplicada no eletrodo de porta. No estado ligado, o transistor possui uma corrente I_{on} passando entre os terminais de fonte e dreno. Quando desligado, só uma pequena corrente I_{off} passa por esses terminais. Um sucessor do MOSFET de silício, para ser usado em uma lógica CMOS, deve ter a capacidade de ser desligado e ligado, com uma razão $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ significativamente alta. Para isso, é necessário que o canal entre a fonte e o dreno seja feito de um material com uma banda proibida suficientemente larga. Contudo, o grafeno possui uma banda proibida de largura zero, já que suas bandas de condução e de valência se encontram nos pontos K da zona de Brillouin. Desta forma o dispositivo não teria como ser desligado. É necessário portanto modificar a estrutura de bandas do grafeno para que uma banda proibida seja formada.

Vários métodos de formar uma banda proibida no grafeno vem sendo estudados, como,

por exemplo, o uso de bicamadas de grafeno [2], a aplicação de tensão mecânica [3] e o confinamento do grafeno a nanofitas [4]. O confinamento quântico faz com que somente certos estados eletrônicos com comprimentos de onda bem definidos sejam permitidos, dando origem a uma banda proibida. Outra maneira de modificar a estruturas de bandas do grafeno é através da incorporação de elementos como hidrogênio, oxigênio, flúor e cloro. Esses elementos quando formam ligações covalentes com o carbono, transformam a estrutura 2D do grafeno, constituída por C de hibridização sp^2 , em uma estrutura 3D formada por C com hibridização sp^3 , resultando na formação de uma banda proibida. A halogenação do grafeno com flúor e cloro é especialmente interessante devido à alta eletronegatividade destes elementos. O flúor é capaz de modificar a estrutura de bandas de tal modo que uma banda proibida de até 3 eV pode ser formada, aumentando a resistividade do grafeno em até 10^6 vezes [5].

A funcionalização do grafeno, que permite modificar e adequar suas características conforme a necessidade, é importante para implementação do grafeno não somente na tecnologia CMOS, como também em uma extensa gama de aplicações. A halogenação do grafeno facilita a deposição por camadas atômicas de materiais (ALD), por exemplo. Na técnica de ALD, os precursores reagem com a superfície do substrato, de modo sequencial e auto-limitante, permitindo a deposição de materiais de forma bastante controlada. Para a fabricação de dispositivos baseados no grafeno, é importante encontrar métodos para depositar materiais de alta constante dielétrica sobre o mesmo. Como o grafeno é um material quimicamente inerte a diversos tipos de precursores, a funcionalização através da halogenação é um método promissor para aumentar a reatividade da sua superfície e permitir a deposição por ALD destes materiais. Outros métodos estudados atualmente acabam deteriorando as propriedades do grafeno, reduzindo a mobilidade de portadores. A fluoração do grafeno em baixa quantidade, por sua vez, cria sítios de nucleação que permitem a formação de filmes dielétricos sem prejudicar a mobilidade [6]. Nessa mesma linha, a incorporação de cloro seria um método de formação de precursores e materiais intermediários, que poderiam ser modificados por uma grande variedade de grupos orgânicos, introduzindo novas funcionalidades ao grafeno [7]. Por essa razão o grafeno halogenado tem sido visado na engenharia de tecidos biológicos, sendo até mesmo utilizado como substrato para o crescimento de células tronco [8].

Outro empecilho na aplicação do grafeno em dispositivos eletrônicos é que, na prática, a mobilidade eletrônica no grafeno é várias ordens de grandeza menor do que o valor teórico previsto, devido a interações com o substrato que resultam em efeitos de espalhamento de carga.

Por ser fino, condutor e transparente, o grafeno é um candidato promissor a substituir o óxido de índio e estanho (ITO) em telas sensíveis ao toque, especialmente devido à pouca abundância do elemento índio no mundo. No entanto, a resistência de folha de grafeno crescido por deposição de vapor químico (CVD), técnica mais apropriada para a produção de grafeno em larga escala, ainda é bastante grande quando comparada o ITO. Isso se deve a dobras, defeitos e fronteiras de grãos que, concomitantemente com a interação com o substrato, servem de fontes de espalhamento eletrônico. Uma maneira de reduzir a resistência de folha é aumentar a condutividade através da dopagem. A implantação iônica, técnica tradicionalmente utilizada na indústria nas etapas de dopagem, não é adequada para dopar o grafeno monocamada. Uma técnica alternativa é a incorporação de dopantes por métodos químicos, de modo que o elemento incorporado não altere a hibridização sp^2 dos átomos de carbono. Existem vários tipos de dopagem, entre eles a dopagem substitucional, a dopagem eletrostática e a dopagem química. Na dopagem substitucional, átomos de outro elemento substituiriam átomos de carbono na rede cristalina do grafeno. A dopagem eletrostática, por sua vez, ocorre quando o grafeno é submetido a um campo eletrostático. Na dopagem química, o grafeno é colocado em contato com espécies químicas mais eletronegativas ou eletropositivas que agem como receptores ou doadores de elétrons. Este último caso pode ser realizado através da cloração do grafeno. A natureza da ligação Cl-C pode ser alterada de covalente para iônica utilizando métodos e energias diferentes, de forma a servir de receptor de elétrons sem modificar a hibridização dos átomos de carbono. Como consequência a resistência de folha é bruscamente reduzida [9].

A pesquisa em volta do grafeno levou a comunidade científica a buscar outros materiais 2D para serem aplicados à microeletrônica, como o nitreto de boro hexagonal e dicalcogenetos de metais de transição (TMD) [10]. Dentre os TMDs, se destaca o dissulfeto de molibdênio (MoS_2). Quando produzido na forma de monocamada, o material comporta-se como um semicondutor de banda proibida direta de largura de 1,9 eV, tornando-o muito promissor como material de canal e para o uso em dispositivos optoeletrônicos. Uma vantagem dos TMDs é que estes costumam interagir com outros materiais sob a forma de forças de van der Waals. Isso possibilita a transferência para diversos substratos com grande facilidade, a combinação com diversos materiais, e, assim, a formação de estruturas multicamadas do tipo MOS. No entanto, a aplicação do MoS_2 ainda depende da adaptação de suas propriedades, em especial a dopagem. Como a junção p-n é uma unidade básica de dispositivos microeletrônicos, maneiras de dopar o MoS_2 são absolutamente necessárias.

Neste contexto, uma melhor compreensão dos processos físico-químicos da reação de flúor e cloro com materiais nanoestruturados torna-se essencial. Na presente tese será demonstrado como métodos de halogenação, como a cloração fotoquímica e a exposição a XeF₂, podem ser utilizados para a modificação das propriedades de materiais 2D como o grafeno, nanofitas de grafeno e MoS₂.

1.1 Grafeno

Um átomo de carbono no grafeno forma ligações com outros três átomos através da hibridização de dois de seus orbitais 2p com um orbital 2s, dando origem aos chamados orbitais moleculares σ . Estas ligações σ , paralelas ao plano do grafeno, são bastante estáveis energeticamente e bem localizadas, de forma que seus elétrons não participam da condução de corrente. No entanto, cada átomo de carbono possui ainda um elétron em um orbital 2p restante. A sobreposição desses orbitais ao orbitais 2p de átomos vizinhos resulta em ligações π perpendiculares ao plano do grafeno, que são responsáveis pelo transporte eletrônico [11].

A célula unitária hexagonal da rede cristalina do grafeno é formada por dois átomos de carbono, A e B, como mostrado na Figura 1.1, sendo definida pelos vetores de rede

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{3}{2}a, -\frac{\sqrt{3}}{2}a \right), \vec{a}_2 = \left(\frac{3}{2}a, \frac{\sqrt{3}}{2}a \right) \quad (1.1)$$

sendo a o parâmetro de rede de 2,46 Å. A distância entre átomos vizinhos mais próximos é de 1,42 Å, que é a distância média das ligações covalentes σ de carbonos única (C-C) e duplamente (C=C) ligados. Essa célula unitária dá origem no espaço recíproco a uma primeira zona de Brillouin também hexagonal, definida pelos vetores

$$\vec{b}_1 = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{3}{2}a \right), \vec{b}_2 = \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{3}{2}a \right). \quad (1.2)$$

A primeira zona de Brillouin possui dois pontos não-equivalentes em seus vértices, chamados K e K', cujas posições são

$$\vec{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \vec{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right). \quad (1.3)$$

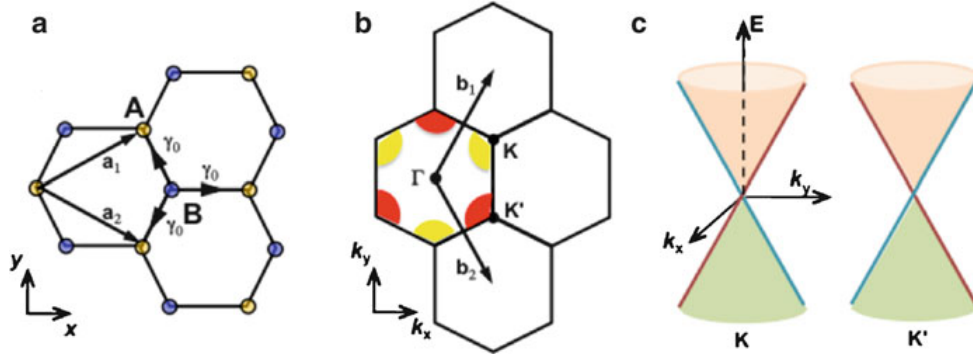


Figura 1.1 – a) Rede cristalina do grafeno, cujos vetores primitivos são a_1 e a_2 . Um elétron necessita uma energia $\gamma_0 = 2,7$ eV para saltar para um átomo de carbono vizinho. b) Rede recíproca com os vetores primitivos b_1 e b_2 . K e K' são vértices e Γ é o centro da primeira zona de Brillouin. c) Estrutura de bandas nas proximidades dos pontos K e K' . [12]

A estrutura de bandas do grafeno pode ser calculada levando em consideração somente as ligações π e assumindo que os elétrons são transportados saltando somente para os átomos de carbonos vizinhos mais próximos (*nearest-neighbor hopping*). Em torno dos pontos K e K' , a dispersão de energia das bandas π (ligante ou de valência) e π^* (antiligante ou de condução) possui um formato cônico, dado por

$$E(\kappa) = \pm \hbar \nu_F |\vec{\kappa}|, \quad (1.4)$$

em que $|\vec{\kappa}| = \vec{k} - \vec{K} (\vec{K}')$ é o vetor de onda medido a partir dos pontos K e K' e ν_F é a velocidade de Fermi (que corresponde à velocidade de grupo eletrônica), dada por

$$\nu_F = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar \gamma_0 a \approx 10^6 \text{ m/s}, \quad (1.5)$$

sendo $\gamma_0 = 2,7$ eV a energia necessária para um elétron saltar para um átomo vizinho. Os valores de E na expressão 1.4 são autovalores do Hamiltoniano relativístico de Dirac em duas dimensões,

$$H = c \vec{\sigma} \cdot \vec{p} + mc^2 \sigma^z, \quad (1.6)$$

em que c é a velocidade da luz, $\vec{p} = \hbar \vec{\kappa}$ é o momento linear e $\vec{\sigma} = (\sigma^x, \sigma^y)$, sendo

$$\sigma^x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma^y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

as matrizes de Pauli, com a diferença que no caso do grafeno a velocidade c é substituída por ν_F e a massa de repouso m é nula. Portanto, nas proximidades dos pontos K e K', os elétrons do grafeno se comportam como férmions relativísticos de Dirac com massa zero. Por essa razão, as bandas perto destes pontos recebem o nome de cones de Dirac. Pelo fato das bandas de condução e de valência se tocarem nos pontos K e K', o grafeno possui uma banda proibida de largura zero.

1.2 Nanofitas de Grafeno

Nanofitas de grafeno têm motivado muitos estudos teóricos e experimentais devido, principalmente, a uma diferença crucial em suas propriedades quando comparada ao grafeno 2D: nanofitas de grafeno são semicondutoras com banda proibida de largura não nula [4]. A reduzida dimensão lateral destas fitas (otimamente na faixa de 2 a 10 nm) faz com que somente estados eletrônicos com certos comprimentos de onda sejam permitidos. Essa quantização de estados dá origem a uma banda proibida. A largura da sua banda proibida diminui quanto mais larga é a fita, devido ao maior número de estados permitidos. Além disso, essa varia com o tipo de borda (*armchair* ou *zigzag*, como na Figura 1.2) e pode ainda ser modificada através da inserção de diferentes átomos em suas bordas ou através de tensões aplicadas [13].

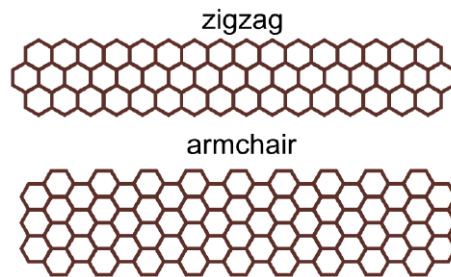


Figura 1.2 – O tipo de borda que a nanofita possui, zigzag ou armchair, influencia suas propriedades. Adaptado de [13].

O método mais utilizado para a produção de nanofitas de grafeno é a utilização de técnicas de litografia para recortar folhas de grafeno. Litografia por feixe de elétrons, seguido por corrosão com plasma de oxigênio, permite a produção de fitas muito finas (10 nm), porém devido à passivação das bordas com O ou OH suas propriedades elétricas são degradadas. Outra maneira de fabricação de fitas, sem a necessidade de máscaras e corrosão por plasma é o desenho das fitas utilizando uma ponta aquecida de um microscópio de força atômica. Outras técnicas de corrosão também podem ser utilizadas: partículas de metais catalíticos como Ni,

Fe e Co depositadas no grafeno quebram as ligações entre átomos de C na presença de hidrogênio a altas temperaturas. No entanto, os resíduos metálicos prejudicam a performance das fitas. Além disso, fitas podem ser produzidas por auto-montagem de compostos orgânicos em soluções. Por fim, a técnica de crescimento que foi utilizada neste trabalho consiste em crescer fitas de grafeno nos degraus cristalinos do SiC a altas temperaturas. Esta técnica tem como vantagem bordas praticamente sem defeitos e a possibilidade de crescer fitas diretamente sobre um substrato isolante. Como desvantagem tem-se que as fitas tendem a ser mais largas (dezenas de nm) do que as produzidas com outros métodos. Não obstante, com banda proibida de largura de 1,3 eV já foram obtidas através deste método [13].

1.3 MoS₂

A dificuldade de abrir uma banda proibida em materiais derivados do grafeno fez com que outros materiais 2D fossem investigados pela comunidade científica. Dentre esses destacam-se os dicalcogenetos de metais de transição (em inglês, a sigla TMD). Esses materiais são na realidade quasi-2D, pois apesar de serem formados por mais de uma camada atômica, apresentam propriedades únicas devido à baixa dimensionalidade. Um membro de destaque entre os TMDs é o MoS₂. O que é chamado de *monocamada* de MoS₂ é o conjunto formado por Mo ensanduichado entre átomos de S, como na Figura 1.3. Essa monocamada apresenta uma banda proibida direta de 1,9 eV, proporcionando uma alta razão I_{on}/I_{off} , com uma mobilidade de $200 \text{ cm}^2(\text{V s})^{-1}$. As propriedades do MoS₂ como a largura da banda proibida podem ser modificadas alterando o número de camadas. Isso faz do MoS₂ um material muito interessante para aplicações na optoeletrônica. Quando na sua forma *bulk*, o MoS₂ possui banda proibida indireta de 1,3 eV, passando para 1,9 eV quando monocamada [14]. Outra grande vantagem dos TMDs é que esses podem ser crescidos e transferidos facilmente em/para muitos substratos, além de serem combinados com outros materiais 2D. Isso decorre do fato que a interação do MoS₂ com vários outros materiais 2D (como outros TMDs e o nitreto de boro hexagonal) e entre as camadas do próprio cristal se dá na forma de interações fracas de van der Waals, tornando fácil seu empilhamento. Por essas razões, o MoS₂ é candidato a várias aplicações na microeletrônica, principalmente na eletrônica flexível, optoeletrônica e nanogeradores.

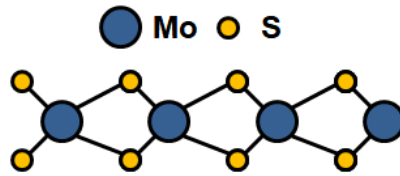


Figura 1.3 – Estrutura do MoS₂ monocamada.

2 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Neste trabalho foram utilizadas amostras dos seguintes tipos:

1. Grafeno produzido por deposição por vapor químico (CVD) em Cu e transferido sobre um substrato de $\text{SiO}_2(300 \text{ nm})/\text{Si}$;
2. Nanofitas e folhas de grafeno epitaxial crescidas sobre SiC;
3. MoS_2 monocamada crescido sobre $\text{SiO}_2(300 \text{ nm})/\text{Si}$ por CVD.

As amostras de grafeno CVD transferido para SiO_2/Si são comerciais e produzidas pela Graphene Supermarket®. O grafeno e nanofitas epitaxiais, por sua vez, foram produzidos no Instituto Paul-Drude em Berlim, Alemanha, durante um estágio de 6 meses financiado pelo programa PDSE (Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior) da CAPES. Finalmente, as amostras de MoS_2 foram crescidas no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas da UFRGS.

2.1 Grafeno e nanofitas epitaxiais

Grafeno e fitas de grafeno foram crescidos epitaxialmente na face (0001) do SiC. Tal crescimento é realizado em um forno indutivo, que atinge temperaturas de 1600 °C em poucos minutos. Previamente ao crescimento, o SiC é aquecido a 1400 °C em um fluxo de mistura gasosa contendo 5% at. H_2 . O hidrogênio é responsável por fazer corrosão da superfície, eliminando impurezas e imperfeições, ao mesmo tempo que degraus nanocristalinos são formados e coalescem em degraus maiores. Tais degraus estão relacionados com a estrutura cristalina e o corte feito na superfície do SiC. O corte da lâmina de SiC não é feito exatamente paralelo ao plano cristalino da amostra: quanto maior o ângulo de corte em relação a esse plano (*misct*), mais estreitos são os terraços entre eles (Fig 2.1).

O crescimento do grafeno é realizado em um fluxo de Ar (500 sccm, 900mbar), aquecendo a amostra até 1600 °C por 15 min. O ângulo de *misct* tem grande influência na formação do grafeno pelo fato que o crescimento desse ocorre justamente nos degraus. A dessorção de Si ocorre mais rapidamente nas bordas dos degraus do SiC. Forma-se, então, uma camada de C com estrutura semelhante à do grafeno porém ligado covalentemente ao SiC. Essa camada é chamada de *buffer layer*. Conforme mais Si é dessorvido, uma segunda camada de *buffer layer* é formada embaixo da primeira. Quando isso ocorre, a primeira camada de *buffer layer*

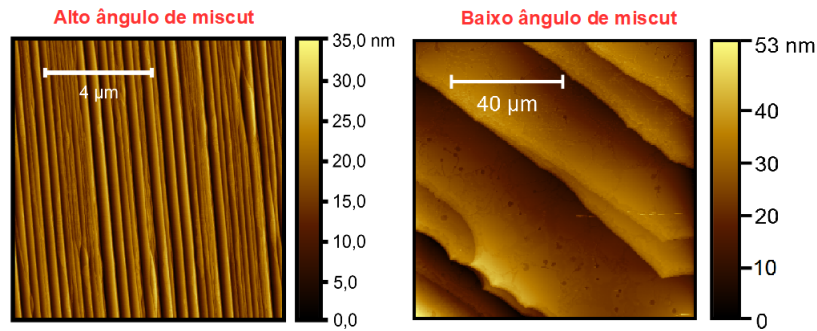


Figura 2.1 – Imagens de AFM de amostras com alto e baixo ângulo de *miscut*.

desacopla do substrato e torna-se uma camada de grafeno (Figura 2.2). Se o *miscut* do SiC for muito alto, a primeira camada de grafeno não consegue preencher o espaço da amostra antes que a segunda camada comece a crescer. O resultado é, ao invés de um grafeno monocamada, grafeno de duas ou mais camadas.

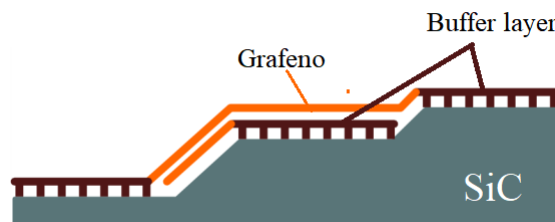


Figura 2.2 – Representação do crescimento do grafeno, sobre a *buffer layer*, no SiC. Adaptado de [13]

As nanofitas nada mais são do que grafeno nos primeiros estágios de crescimento, ao longo dos degraus do SiC. Para o crescimento destas, reduz-se a temperatura para a faixa em torno de 1390 a 1450 °C. Na Figura 2.3, pode-se ver por AFM a formação de degraus semelhantes a da Figura 2.2. A largura das fitas cresce com a temperatura de crescimento, como mostrado na Figura 2.4.

Fitas de grafeno bicamada podem ser produzidas através do aquecimento em ar atmosférico a 650 °C por 20 min. O aquecimento leva a uma leve oxidação do SiC e faz com que a *buffer layer* seja removida em todas as regiões onde não há grafeno. Nas regiões em que o grafeno está presente, a *buffer layer* desacopla e vira uma segunda folha de grafeno, formando o grafeno bicamada (Figura 2.5). É importante apontar que o aquecimento em ar também leva à corrosão lateral da fitas.

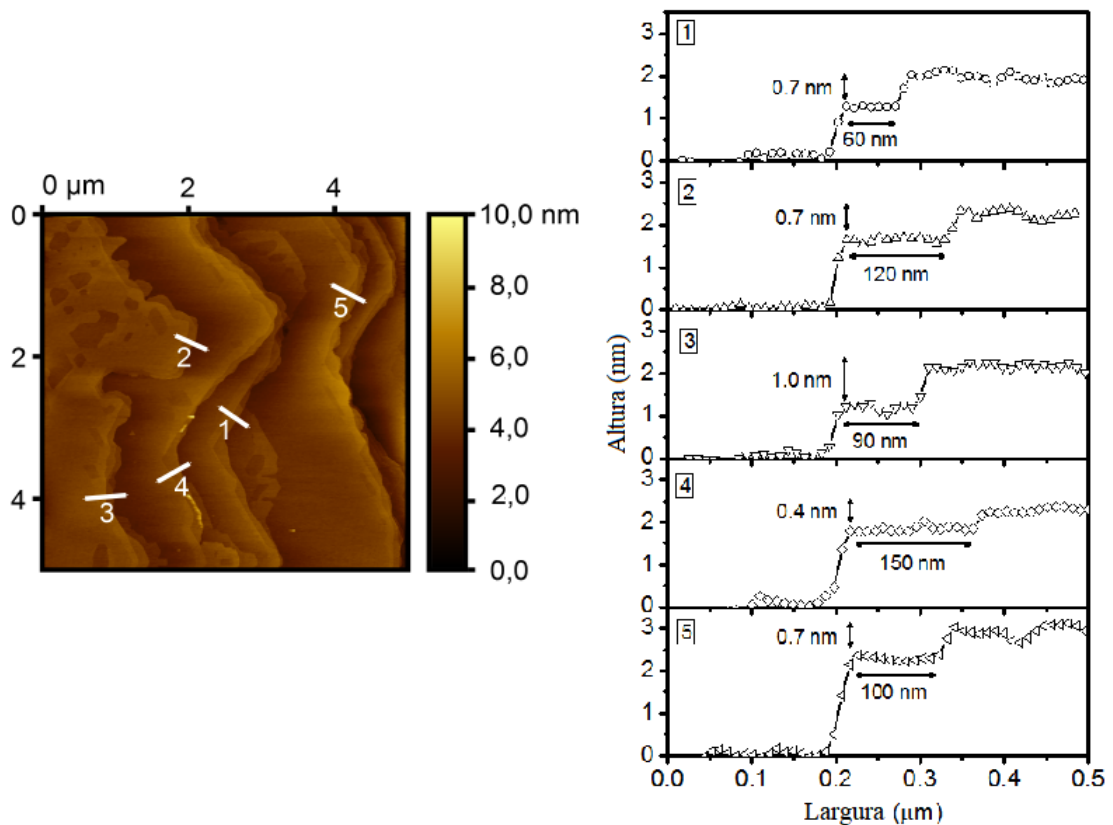


Figura 2.3 – Imagem de AFM de fitas de grafeno e os perfis de altura da estrutura formada pelas fitas.

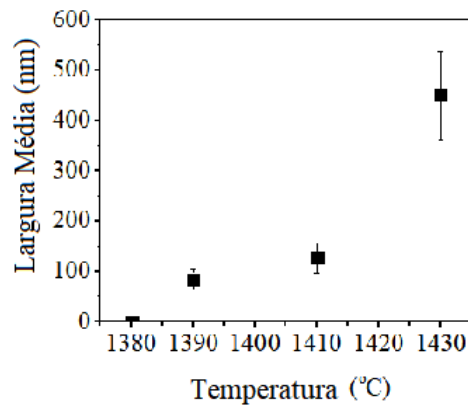


Figura 2.4 – Largura média das fitas (obtida por AFM) em função da temperatura.

2.2 MoS₂ monocamada sobre SiO₂

MoS₂ foi crescido sobre SiO₂ em um forno de aquecimento por lâmpadas halógenas. O substrato de SiO₂ é colocado em um tubo de quartzo juntamente com cadinhos contendo MoO₃ e S em pó, conforme a disposição da Figura 2.6. O S sublima a 115 °C, enquanto o MoO₃ a 675 °C. Com o auxílio de um termopar, as posições dos cadinhos foram escolhidas de forma que o

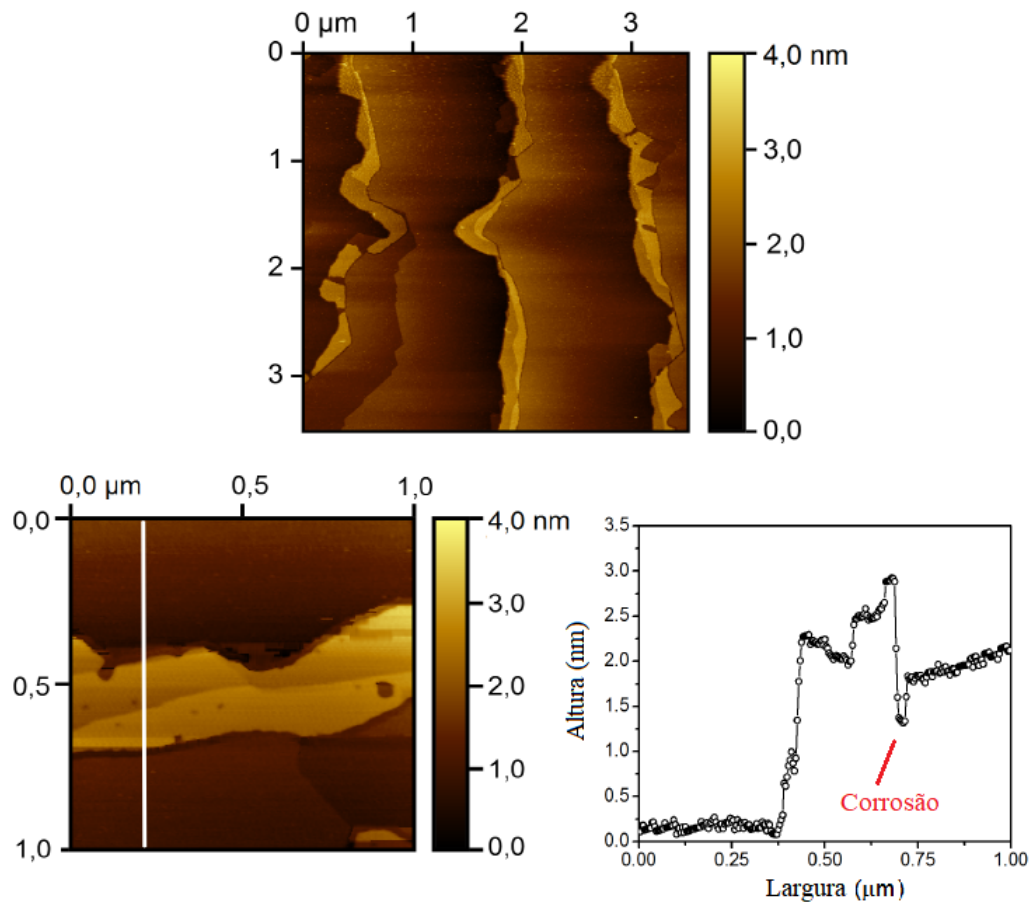


Figura 2.5 – Imagens de AFM de fitas bicamada de grafeno. O perfil de altura evidencia a corrosão lateral de uma fita.

S fique mais afastado da fonte de calor e, portanto, atinja uma temperatura de 100 °C enquanto o MoO₃ está a 650 °C, juntamente com o substrato. Um fluxo de Ar é utilizado para levar os gases de S e MoO₃ que reagem na superfície da amostra. O produto dessa reação, MoS₂, é depositado sobre o SiO₂. O crescimento tem duração de 3 min após a temperatura de 650 °C ser atingida.

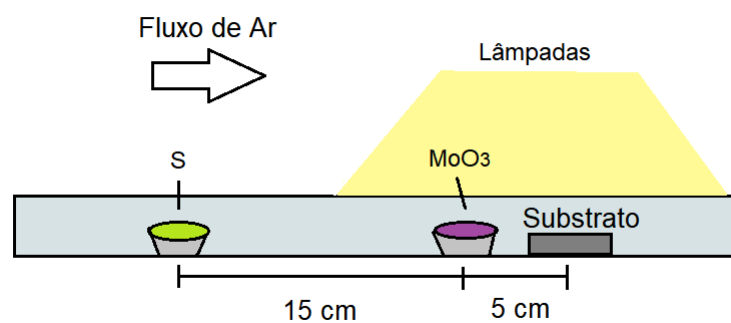


Figura 2.6 – Representação esquemática da configuração experimental para crescimento do MoS₂.

3 TÉCNICAS DE HALOGENAÇÃO

3.1 Fluoração

A fluoração do grafeno foi realizada utilizando vapor de XeF_2 . Fluoreto de xenônio sólido é mantido em uma garrafa metálica conectada a uma câmara onde é colocada a amostra (Figura 3.1). Uma bomba mecânica é responsável por levar a pressão nesta câmara até 10^{-4} mbar. Como a pressão de vapor do fluoreto de xenônio é em torno de 4 mbar, este sublima no momento que é aberta a válvula que separa a câmara da garrafa. A pressão dentro da câmara satura nos mesmos 4 mbar em torno de 10s. Após a fluoração, a válvula é fechada e a câmara é bombeada novamente. Para realizar exposição pulsada ao gás, a válvula permanece aberta durante 30 s, a câmara é bombeada, e esse procedimento é repetido várias vezes. Através de uma conexão com uma linha de nitrogênio é feita a purga do sistema antes de abrir a câmara para o ar.

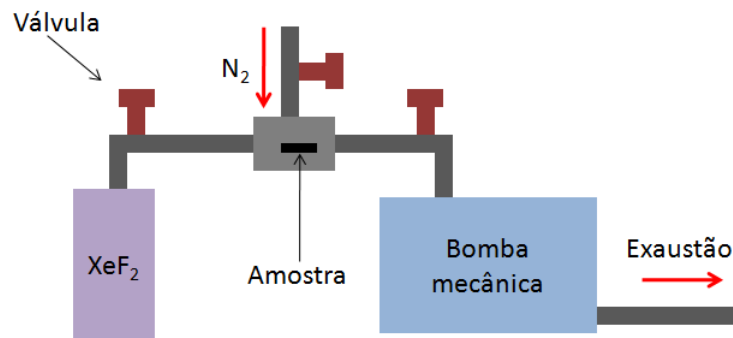


Figura 3.1 – Sistema utilizado na incorporação de F no grafeno.

3.2 Cloração

A cloração é feita expondo a amostra de grafeno a gás Cl_2 e à luz ultra-violeta produzida por uma lâmpada de xenônio-mercúrio. Este sistema foi construído baseado no sistema de fotocloração utilizado na Ref [15]. A densidade de potência utilizada é em torno de 80 W/cm^2 . O gás Cl_2 é produzido através da reação $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. O MnO_2 é mantido em um balão aquecido a 100°C com uma manta térmica (Figura 3.2). Despeja-se HCl neste balão e utiliza-se um fluxo de gás N_2 para transportar os vapores formados da reação até um balão com H_2SO_4 . O ácido sulfúrico é responsável por capturar o vapor de água formado.

O Cl_2 então chega ao reator onde é colocada a amostra. O gás remanescente é então borbulhado em água para descarte.

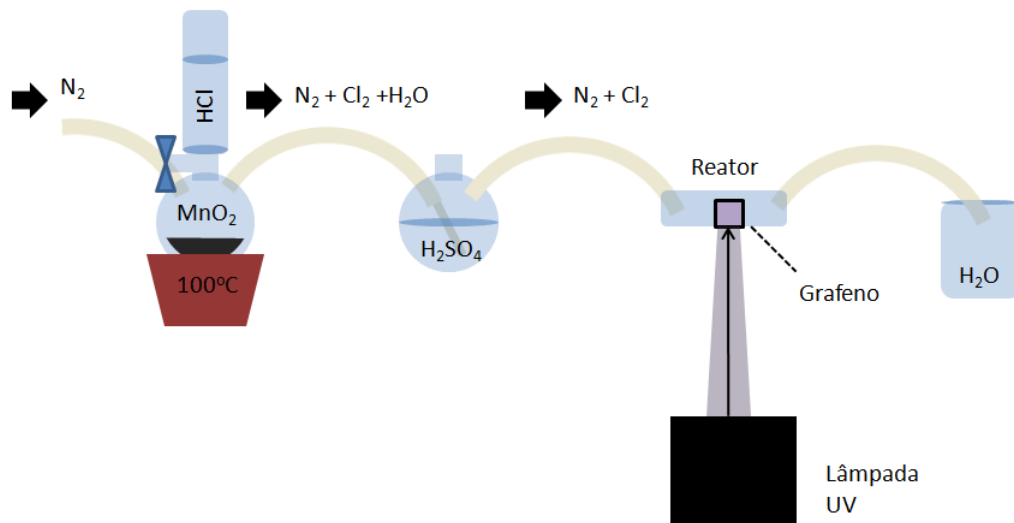


Figura 3.2 – Sistema utilizado na incorporação de Cl no grafeno.

4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1 Espectroscopia Raman

Um feixe de luz monocromática na faixa UV-visível, ao ser incidido sobre uma amostra, pode ser espalhado elástico (espalhamento Rayleigh) ou inelasticamente (espalhamento Raman). No espalhamento Rayleigh, a luz espalhada possui frequência igual ao feixe incidente ν_0 , enquanto que no espalhamento Raman a luz espalhada tem frequência $\nu_0 \pm \nu_m$, em que ν_m é uma frequência vibracional da amostra. Um fóton desse feixe, ao interagir com uma molécula da amostra, a leva a um estado virtual excitado que possui tempo de vida muito curto, de forma que essa decai rapidamente, liberando energia. Se a molécula retornar ao seu estado inicial, ela emitirá um fóton de energia igual ao fóton incidente (espalhamento Rayleigh). Porém, a molécula pode também decair para um estado vibracional diferente do inicial. Se o estado final for de menor energia, um fóton de maior frequência será emitido ($\nu_0 + \nu_m$) e o espalhamento Raman é dito anti-Stokes, como representado na figura 4.1. Se o estado final for de maior energia, o fóton emitido terá frequência menor ($\nu_0 - \nu_m$), no chamado espalhamento Stokes. Na espectroscopia Raman, costuma-se analisar as linhas de emissão correspondentes ao espalhamento Stokes, pois, como estados vibracionais de menor energia são bem mais povoados que os de maior energia, as linhas Stokes costumam ser muito mais intensas que as anti-Stokes. Quando a amostra é irradiada por um feixe com energia que corresponda a uma particular transição eletrônica, há um grande aumento na intensidade do feixe espalhado, e espalhamento Raman é dito ressonante [16].

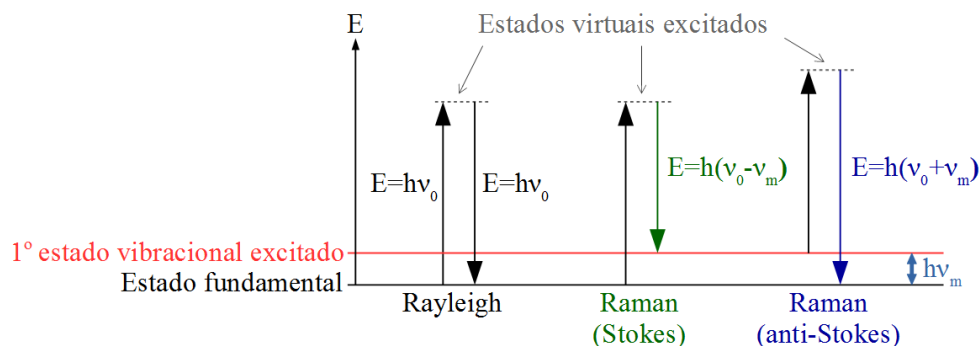


Figura 4.1 – Um fóton de energia $h\nu_0$, excita uma molécula a um estado energético virtual. Ao decair, a molécula pode voltar ao seu estado original, emitindo um fóton de mesma energia (Espalhamento Rayleigh) ou retornar a um estado vibracional diferente, liberando um fóton de energia menor (Espalhamento Raman Stokes) ou energia maior (Espalhamento Raman anti-Stokes).

O espalhamento Raman também pode ser analisado do ponto de vista da Física Clássica. Considere que o campo elétrico \vec{E} da luz incidente, de intensidade

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (4.1)$$

em que t é o tempo e E_0 é a amplitude máxima, excita uma molécula diatômica, fazendo-a vibrar de modo que a distância entre seus átomos sofre um deslocamento q em relação à distância de equilíbrio, dado por

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_m t), \quad (4.2)$$

em que q_0 é a amplitude vibracional e ν_m é a frequência de vibração. A interação da luz com essa molécula resulta na formação de um dipolo elétrico induzido. O módulo do momento de dipolo \vec{P} resultante é dado por

$$P = \alpha E, \quad (4.3)$$

em que α é polarizabilidade da molécula. Para vibrações de pequena amplitude,

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \dots, \quad (4.4)$$

em que α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio e $(\partial\alpha/\partial q)_0$ é a taxa com que varia a polarizabilidade em função de q , avaliada na posição de equilíbrio. Tem-se então que

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (4.5)$$

$$= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos(2\pi\nu_m t) \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (4.6)$$

$$= \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_m)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_m)t] \}. \quad (4.7)$$

O primeiro termo da expressão 4.7 corresponde a um dipolo que irradia luz com frequência ν_0 , representando o espalhamento Rayleigh. O segundo termo corresponde ao espalhamento Raman, e é nulo se $(\partial\alpha/\partial q)_0 = 0$. Portanto, a vibração deve resultar numa variação na polarizabilidade da molécula para que seja Raman ativa. Em sistemas reais, costuma ser necessário lidar com componentes do momento de dipolo e do campo elétrico em três direções, e a polari-

zabilidade deve ser expressa na forma de um tensor de polarizabilidade, dado por

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix}, \quad (4.8)$$

de modo que a relação entre \vec{P} e \vec{E} é

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}. \quad (4.9)$$

Uma vibração é Raman ativa se uma das componentes do tensor de polarizabilidade variar durante o movimento vibratório.

Na espectroscopia Raman, mede-se a intensidade do feixe espalhado em função do deslocamento ν_m de sua frequência em relação à frequência do feixe original. Entretanto, é tradicional expressar esse deslocamento em termos do número de onda k , que está diretamente relacionado à frequência da seguinte forma:

$$k = \frac{\nu_m}{c}, \quad (4.10)$$

em que c é o módulo da velocidade da luz. Por essa razão, cm^{-1} é a unidade comumente usada.

Lasers são as fontes de luz mais utilizadas na espectroscopia Raman, por serem capazes de produzir feixes altamente monocromáticos, de pequeno diâmetro e alta potência. Foram utilizados espectrômetros Renishaw, no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), e SENTERRA, no Laboratório de Materiais Dentários (LAMAD), com comprimento de onda de 532 nm. Medidas de Espectroscopia Raman também foram realizadas no instituto Paul-Drude em Berlim, utilizando laser de 473 nm.

4.1.1 O Espectro Raman do Grafeno

A espectroscopia Raman é uma técnica bastante utilizada para obter informações sobre a estrutura atômica e eletrônica do grafeno. Excitando o grafeno com um laser de 532 nm de comprimento de onda, o deslocamento Stokes na frequência fotônica dá origem a três picos principais: o pico G (1580 cm^{-1}), o pico D (1350 cm^{-1}) e o pico 2D (2690 cm^{-1}). O pico G ocorre devido a vibrações no plano do grafeno dos átomos de carbono como na Figura 4.2 (a). O pico D é oriundo de vibrações de "respiração" do anel de benzeno, que só são ativadas na presença de defeitos na estrutura sp^2 do grafeno (Figura 4.2 (b)). O pico 2D é harmônico do D, porém como o processo que lhe dá origem é satisfeito por fônons de sentidos opostos, não precisa de defeitos para ocorrer [17].

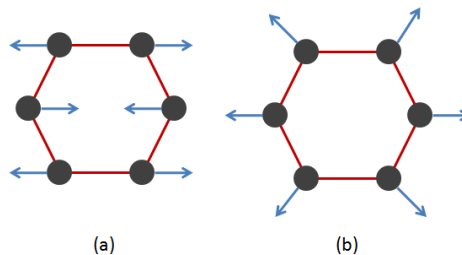


Figura 4.2 – Vibrações dos átomos do anel de benzeno no plano do grafeno.

Os processos que dão origem aos picos G, D e 2D estão exemplificados na Figura 4.3. O pico G surge quando o fóton de laser excita um elétron da banda π para um estado desocupado. Esse elétron perde energia na forma de vibrações da rede cristalina como a da Figura 4.2 (a), ou seja, emite um fônon com vetor de onda \vec{q} igual a zero, e volta para o seu estado inicial emitindo luz. Os picos D e 2D são formados por processos envolvendo fônons que podem ter $\vec{q} \neq 0$. No caso do pico D, o elétron emite um fônon que, devido a um defeito na rede, resulta no espalhamento de um elétron, que decai emitindo luz. No caso do pico 2D, são gerados dois fônons. O momentum pode ser conservado, mesmo sem a presença de defeitos, através da emissão de fônons com vetores de onda opostos.

A Figura 4.4 mostra a diferença entre os espectros Raman de uma amostra de grafeno e de grafite. O espectro de outras estruturas de carbono são mostrados na Figura 4.5. O pico 2D no grafite possui duas componentes e uma altura entre 1/4 e 1/2 da altura do pico G. No grafeno, há um pico 2D de uma única componente cerca de 4 vezes mais intenso que o pico G. O número de camadas de grafeno sobrepostas em uma amostra pode ser obtido simulando diferentes componentes presentes no pico 2D.

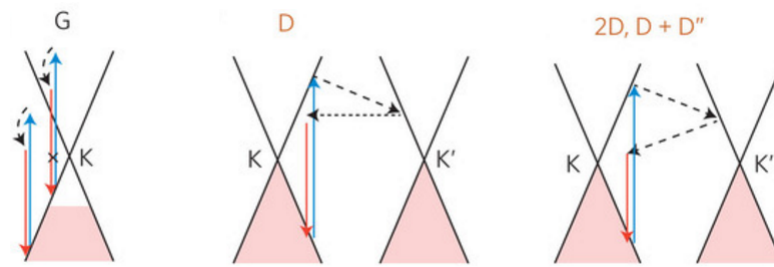


Figura 4.3 – Exemplificação de processos que dão origem aos picos G, D e 2D no espectro Raman do grafeno. As linhas pretas representam a dispersão eletrônica; a área sombreada, os estados ocupados; setas azuis, absorção de luz; setas vermelhas emissão de luz; setas tracejadas, a emissão de fônons e setas pontilhadas, o espelhamento eletrônico. O "x" marca uma transição que não ocorre [17].

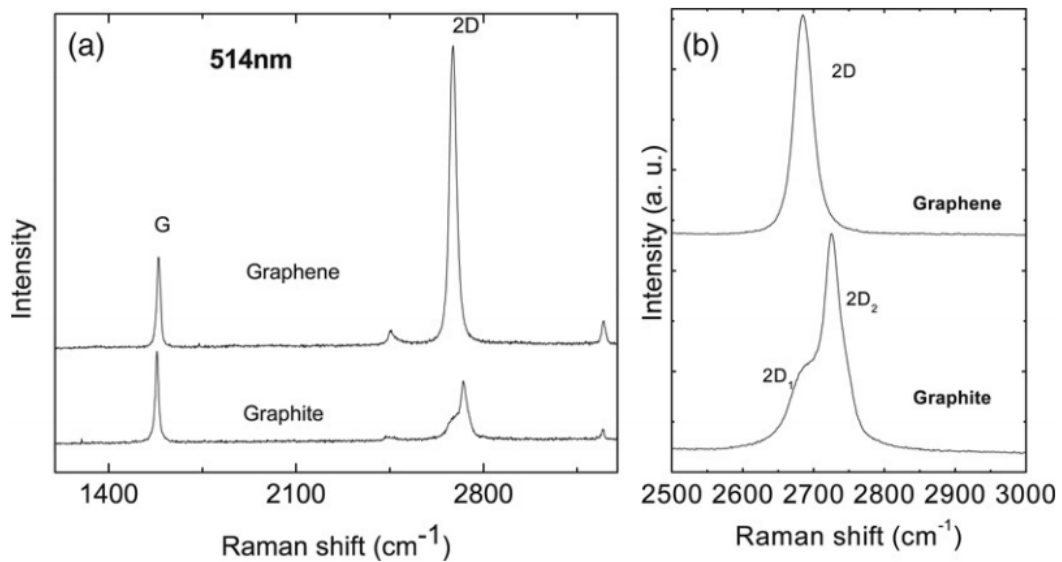


Figura 4.4 – Comparação entre os espectros Raman de uma amostra de grafeno e de grafite [18].

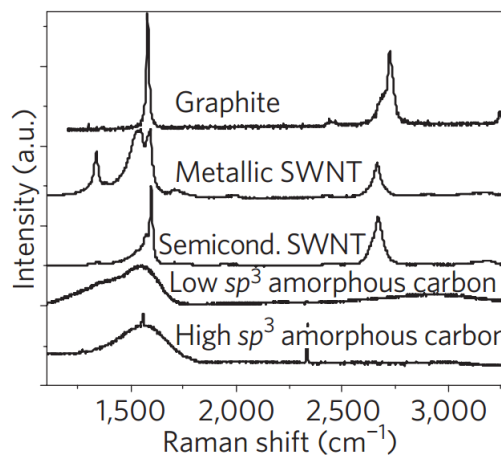


Figura 4.5 – Comparação entre os espectros Raman de grafite, nanotubos metálicos, nanotubos semicondutores, e carbono amorfo com baixa e alta quantidade de $C sp^3$ [18].

No caso do grafeno epitaxial crescido sobre SiC(0001), sinais Raman devido à cristalinidade do SiC surgem na mesma região dos picos do grafeno. Por essa razão é sempre necessário obter o espectro do SiC puro utilizado no crescimento do grafeno. Os espectros são subtraídos, conforme a Figura 4.6, e obtém-se o sinal devido somente ao grafeno e/ou a *buffer layer* (BL). Na Figura 4.7 são mostrados os espectros típicos da BL/SiC, da fita monocamada/BL/SiC, da fita bicamada/SiC, e da folha de grafeno/BL/SiC, após a subtração do sinal do SiC. Nota-se que a largura a meia altura do pico 2D aumenta quando este é bicamada, como esperado. Além disso, devido à remoção da BL no caso de amostras bicamada, não há as largas bandas D e G características da BL.

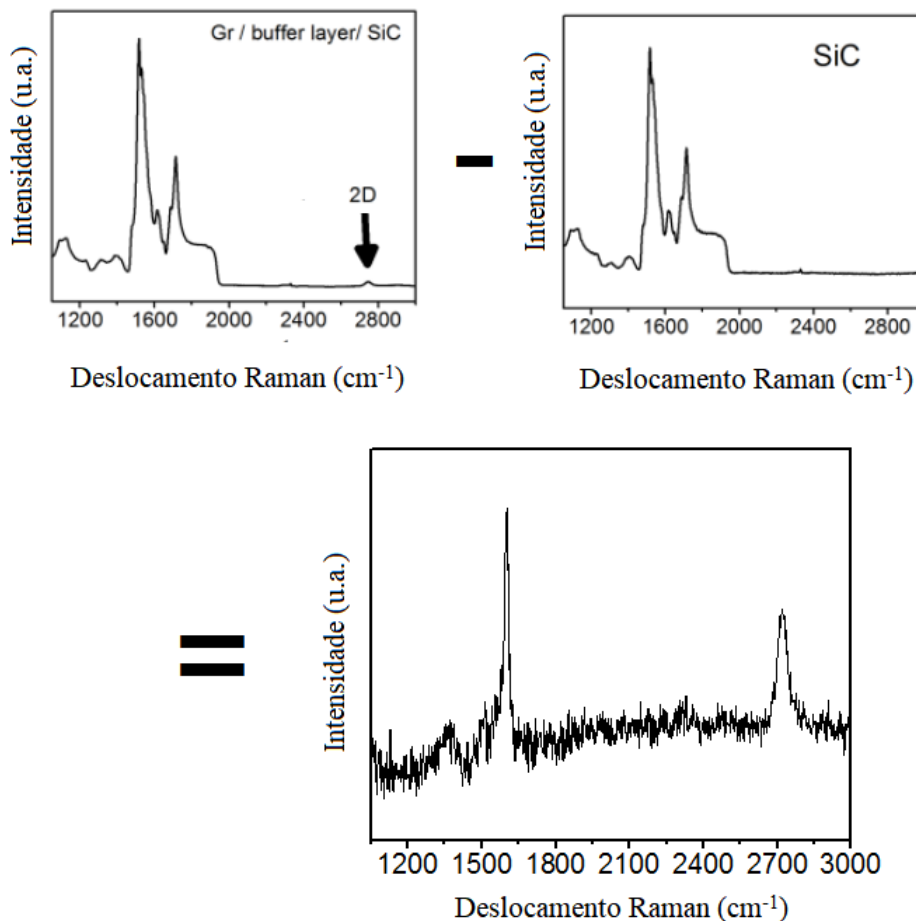


Figura 4.6 – Espectro Raman adquirido com laser de 473 nm de uma amostra de grafeno sobre BL/SiC. Para obter o espectro do grafeno epitaxial separadamente é necessário subtrair o sinal do SiC(0001).

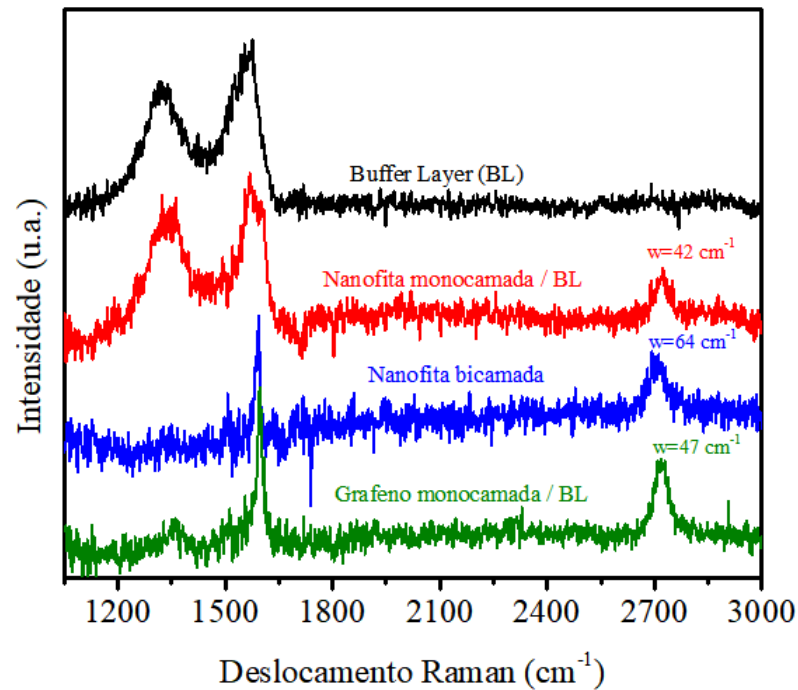


Figura 4.7 – Espectros característicos da BL, da fita monocamada/BL, da fita bicamada (sem BL), e da folha de grafeno/BL. A largura a meia altura w é mostrada. Utilizou-se laser de 473 nm.

4.1.1.1 Efeitos de dopagem

A dopagem no grafeno pode ser verificada por quatro fatores:

1. deslocamento do pico G para maiores frequências;
2. diminuição da largura a meia altura do pico G;
3. deslocamento do pico 2D para menores frequências (para dopagem com elétrons) ou maiores frequências (para o dopagem com lacunas);
4. aumento da razão entre a intensidade do pico G e do 2D.

Se o grafeno é dopado de modo substitucional, ou seja, o elemento dopante substitui o carbono na rede cristalina do grafeno, ele distorcerá a mesma, mudando o parâmetro de rede. O mesmo ocorre se o grafeno estiver em contato com elementos muito eletronegativos como cloro e flúor. A alta eletronegatividade destes elementos é responsável por remover elétrons da nuvem eletrônica dos átomos de carbono (são dopantes tipo p). O raio iônico do carbono positivo acaba sendo menor que o original, diminuindo o parâmetro de rede e aumentando a frequência das vibrações. Isso resulta em um deslocamento para números de onda maiores

tanto do pico G quanto do 2D. Intuitivamente, se esperaria que o pico G fosse deslocado para menores frequências quando o grafeno estivesse dopado com elementos doadores de elétrons, assim como ocorre com o pico 2D. No entanto, o contrário acontece devido a um efeito que ocorre também em materiais metálicos chamado anomalia Kohn, em que os fônons com vetor de onda $\vec{q} = 2\vec{k}_F$, em que \vec{k}_F é o vetor de onda na superfície de Fermi, tem sua frequência diminuída. Para o grafeno não dopado, tem-se que $\vec{q} = 0$. Quando dopa-se o grafeno, afasta-se o nível de Fermi de $\vec{q} = 0$, como na Figura 4.8. Assim, a anomalia Kohn afeta menos as vibrações que originam o pico G. Além disso, alteração do nível de Fermi diminui o número de transições eletrônicas que permitiriam a formação e recombinação de pares elétron-lacuna. Isso gera uma menor dispersão em energia, diminuindo a largura do pico G.

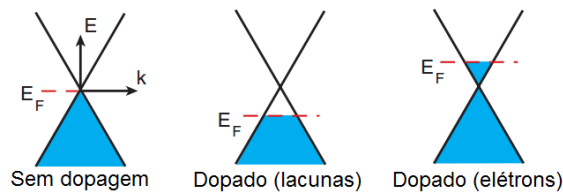


Figura 4.8 – Mudança no nível de Fermi (E_F) com a dopagem [19].

4.1.1.2 Efeitos da aplicação de tensão uniaxial

Outro fenômeno que altera a posição e o formato dos picos do grafeno é a aplicação de uma força compressiva ou tênsil na folha de grafeno. Quando isso ocorre, os seguintes efeitos podem ser observados:

1. deslocamento do pico G e 2D para maiores (força compressiva) ou menores (força tênsil) frequências;
2. separação do pico G em duas componentes.

Uma maneira de se diferenciar se os deslocamentos dos picos estão relacionados à dopagem ou às tensões mecânicas aplicadas é observando a proporção entre o deslocamento do pico 2D em relação ao G. Na Figura 4.9 é mostrada a relação entre as posições dos picos G e 2D conforme é modificada a dopagem e a força tênsil no grafeno CVD. Pode-se observar que no caso da dopagem, a posição do pico G é muito mais influenciada do que a posição do 2D, e o contrário na aplicação de tensão.

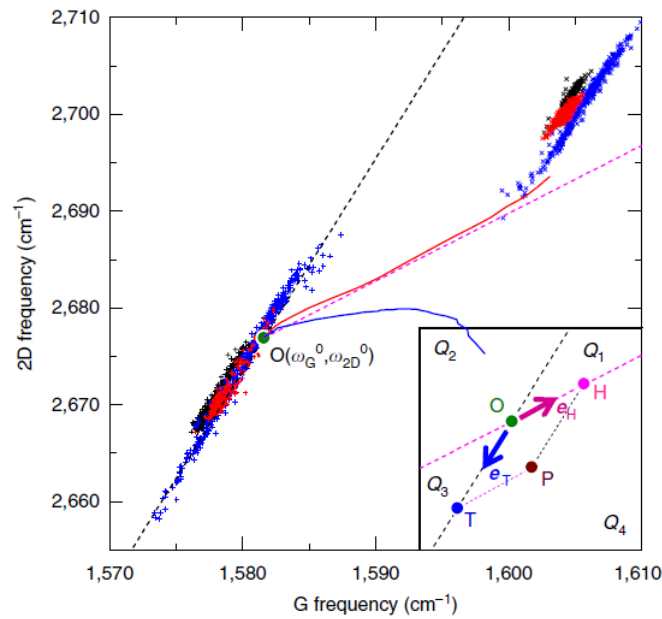


Figura 4.9 – Posições dos picos 2D e G em amostras antes (+) e depois (x) do aquecimento a 400 °C de amostras de grafeno CVD. O ponto O representa as posições para o caso do grafeno suspenso. e_T e e_H representam os versores devido à força tênsil e devido à dopagem com lacunas, respectivamente. Imagem retirada de [20].

4.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS)

A técnica de XPS é realizada incidindo raios X monoenergéticos em uma amostra e analisando a energia dos elétrons emitidos. Os fótons de raios X penetram na amostra até vários micrometros. Ao interagirem com os átomos, arrancam elétrons por efeito fotoelétrico. Os elétrons emitidos possuem uma energia cinética KE dada por

$$KE = h\nu - BE - \phi_S, \quad (4.11)$$

em que $h\nu$ é a energia do fóton de raios X, BE é a energia de ligação do orbital atômico de onde o elétron é arrancado e ϕ_S é a função trabalho do espectrometro utilizado. Apesar do caminho médio dos fótons de raios X ser da ordem de micrometros, apenas elétrons a alguns nanometros de profundidade conseguem deixar a superfície da amostra sem perder energia. Isso ocorre porque a probabilidade dos elétrons reagirem com a matéria é muito maior do que a dos fótons de raios X. Estes elétrons que escapam da amostra sem perder energia dão origem aos picos no espectro relacionados com a BE do seu orbital de origem. Os demais elétrons que sofrem colisões saindo da amostra dão origem ao fundo do espectro. Quando um elétron é arrancado, o íon permanece em um estado excitado até que um elétron de uma camada mais energética

ocupe o lugar do elétron emitido (Figura 4.10). Dois processos podem ocorrer então: emissão de um fóton com a energia excedente, ou emissão de um segundo elétron (que recebe o nome de Auger) desta camada mais energética, deixando o átomo duplamente ionizado. Os elétrons Auger derão origem a outras séries de picos. Porém, a energia cinética dos elétrons Auger depende somente da diferença de energia entre os estados única e duplamente ionizados, sendo independente da energia do fóton incidente.

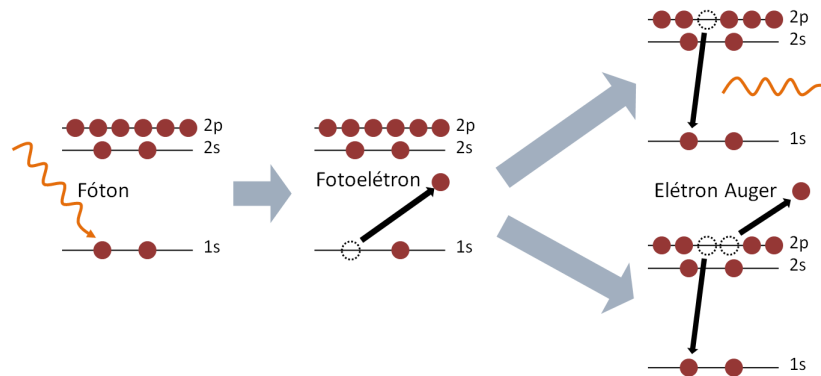


Figura 4.10 – Efeito fotoelétrico seguido pela liberação de um fóton ou de um elétron Auger.

Os elétrons emitidos são detectados por um analisador de energia, que os seleciona segundo sua energia cinética (Figura 4.11). Neste trabalho foi utilizado o analisador hemisférico concêntrico da Omicron. Esse analisador permite a passagem somente de elétrons que possuam energia dentro da faixa fixada por uma janela de energia, chamada "energia de passagem". A seleção de energia é feita durante a passagem dos elétrons entre duas calotas concêntricas às quais é aplicada uma diferença de potencial. Variando essa diferença de potencial, permite-se a passagem de elétrons somente na faixa de energia desejada até o detector. Quando um fotoelétron atinge as paredes desse detector, elétrons secundários são produzidos para gerar um sinal elétrico mensurável. Construindo um gráfico de contagens em função da energia de ligação BE obtém-se informações sobre os átomos presentes na amostra assim como as ligações entre eles.

A probabilidade da ionização ocorrer varia com o tipo de átomo e orbital de origem do elétron. Por exemplo, uma amostra contendo a mesma concentração de oxigênio e carbono apresentará um espectro de XPS em que o pico O 1s é cerca de 3 vezes maior que o do C 1s. Além disso, níveis p, d e f possuem duas componentes cada devido a diferentes números quânticos do momento angular total j ($p_{1/2}$ e $p_{3/2}$; $d_{3/2}$ e $d_{5/2}$; e $f_{5/2}$ e $f_{7/2}$, respectivamente). Como a projeção do momento angular total em um eixo específico m_j varia de $[-j, -j+1/2, \dots, j]$, para orbitais $p_{1/2}$ tem-se dois elétrons com números quânticos distintos: $m_j = (-1/2, +1/2)$. O orbital

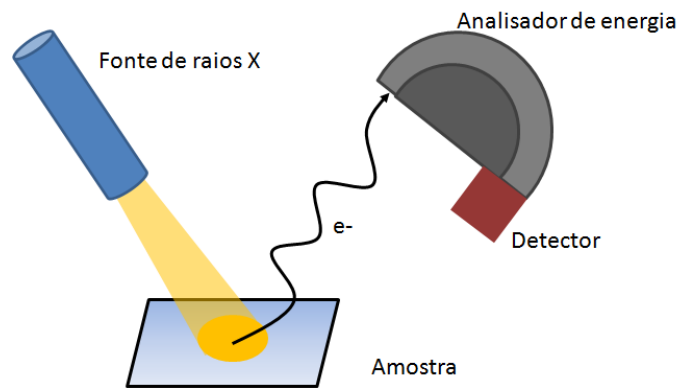


Figura 4.11 – Representação do sistema de análise por XPS.

$p_{3/2}$ possui quatro elétrons com números quânticos distintos: $m_j = -3/2, -1/2, +1/2, +3/2$. Devido à ocupação eletrônica de cada orbital, a área das componentes dos picos níveis p segue a proporção 1:2. Seguindo a mesma lógica, tem-se para níveis d a proporção 2:3 e para os níveis f, 3:4. Pode ocorrer de, quando o fotoelétron for emitido, o estado final do átomo não ser um íon em estado fundamental, mas sim em estado excitado. Nesse caso, a energia cinética do elétron arrancado será um pouco menor. Haverá então a formação de picos satélites com energia de ligação poucos eV maior próximos ao pico principal.

Quando um átomo se encontra ligado a um outro átomo mais eletronegativo ele perde parte da blindagem eletrônica envolta do seu núcleo. Os elétrons remanescentes mantêm-se em um estado mais fortemente ligado. Por essa razão, nesse caso BE será maior do que no caso do átomo neutro. Na Figura 4.12 é apresentado o exemplo do Si e do SiO_2 . Pode-se ver o deslocamento do pico do Si 2p para maiores energias de ligação quando o Si está ligado ao O.

Pode-se também variar a profundidade de análise de XPS alterando o ângulo α entre o detector e o plano da amostra. Esse efeito pode ser melhor entendido analisando a Figura 4.13. O caminho médio que o fotoelétron percorre antes de colidir e perder energia é λ . Se o ângulo entre o detector e o plano da amostra é 90° , uma profundidade $d = \lambda$ será analisada. Porém, se a medida for feita de modo mais rasante, a profundidade de análise é $d = \lambda \sin\alpha$. Portanto, alterando o ângulo, medidas mais sensíveis à superfície podem ser realizadas.

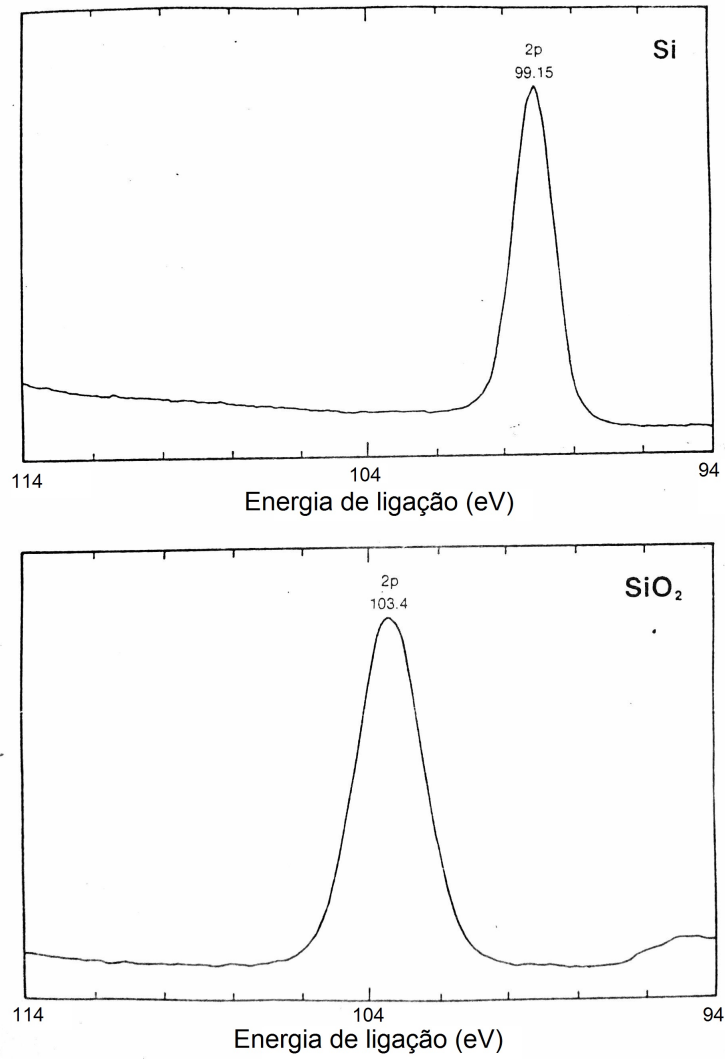


Figura 4.12 – Região do Si 2p de amostras de Si e SiO₂ [21].

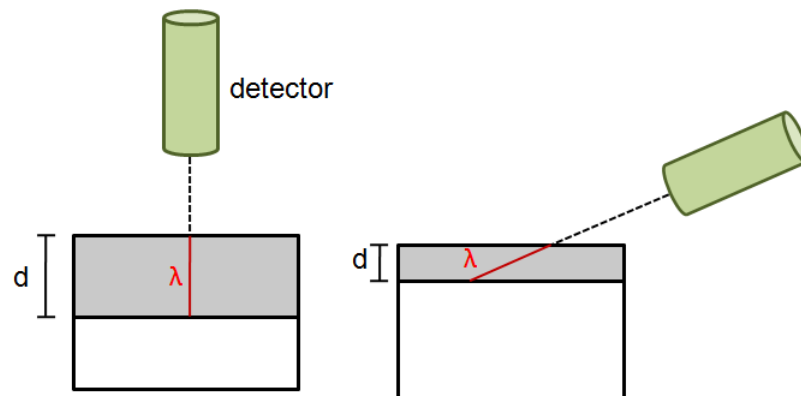


Figura 4.13 – Ao alterar o ângulo de análise, o caminho médio λ dos fotoelétrons antes de colidirem permanece o mesmo, porém a profundidade d analisada muda.

4.2.1 Fontes de Raios X

4.2.1.1 Fonte de Al

No laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas, a técnica de XPS foi realizada utilizando uma fonte de raios X de Al K- α . A fonte possui um filamento de tungstênio, pelo qual é passada uma corrente, que o aquece por efeito Joule. O filamento aquecido emite elétrons, que são acelerados em direção a um alvo de Al por uma diferença de potencial elétrico aplicada. Os elétrons, ao colidirem com o alvo, são desacelerados, emitindo raios X (radiação *bremstrahlung*). Esses raios X possuem diversos comprimentos de onda e constituem o contínuo do espectro de emissão. A interação dos elétrons com o alvo pode também resultar na excitação dos átomos do metal de tal modo que um elétron presente na camada energética mais interna K do Al seja arrancado. Um elétron de uma camada mais externa então decai para ocupar a vacância deixada, emitindo radiação com um comprimento de onda definido pela diferença energética entre as camadas. A linha K α do Al corresponde aos raios X liberados no decaimento de elétrons da camada L para a camada K, que possuem energia $E = 1486,7$ eV. Como é alta a probabilidade que a transição da camada L para K ocorra, a linha K α é bastante intensa. A largura da linha K α ΔE é de 0,85 eV, de modo que $E/\Delta E = 1749$. Apesar da resolução final depender de vários outros fatores além da largura da linha K α , como a energia de passagem e o uso de fendas, ela não poderá ser maior que este valor.

4.2.1.2 Radiação Síncrotron

Medidas de XPS de alta resolução foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A radiação síncrotron é produzida a partir de elétrons que percorrem uma trajetória circular a uma velocidade relativística em uma câmara tubular metálica mantida em ultra alto vácuo (10^{-10} a 10^{-11} mbar). Um sistema de injeção produz esses elétrons e os injeta nessa câmara. Ímãs alteram a trajetória dos elétrons de modo a mantê-los em sua órbita aproximadamente circular. Devido à aceleração centrípeta sofrida, radiação síncrotron é emitida por esses elétrons. A radiação é transmitida até linhas de luz onde as análises experimentais são realizadas. A linha utilizada neste trabalho foi a *Planar Grating Monochromator* (PGM) do LNLS. Ela possui um ondulador, que faz com que os elétrons oscilem em torno de sua trajetória linear, fazendo com que emitam ainda mais radiação, de modo que o brilho do feixe de luz é

aumentado drasticamente. Além disso, o ondulator permite alterar a polarização da radiação, desde linear horizontal, linear vertical a circular. Neste trabalho foi utilizada a polarização linear vertical. Um monocromador seleciona radiação somente com a energia desejada e uma série de espelhos focam a radiação ao longo da linha. O brilho da radiação síncrotron é muito maior do que a provinda da fonte de Al K- α , proporcionando uma maior estatística em espectros obtidos em um mesmo período de tempo. Além disso, a resolução dos espectros é superior à dos espectros obtidos com o alvo de Al: $E/\Delta E$ depende da energia selecionada, podendo chegar até 25000. Isso proporciona linhas com menor largura a meia altura e picos mais bem resolvidos, como pode ser observado na Figura 4.14.

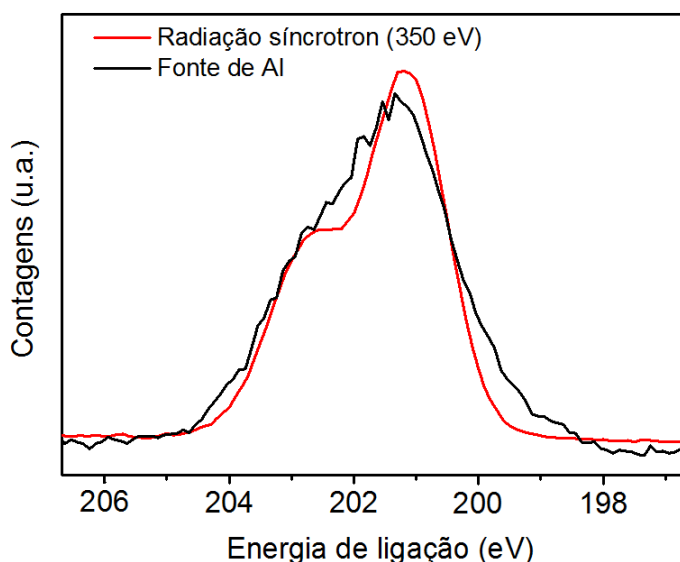


Figura 4.14 – Comparação entre regiões do Cl 2p de espectros de amostras cloradas obtidos utilizando radiação síncrotron e uma fonte de Al, usando uma energia de passagem de 10 eV.

4.3 Estrutura Fina próximo à Borda de Absorção de Raios X (NEXAFS)

A técnica de NEXAFS permite utilizar transições eletrônicas de níveis energéticos internos de um átomo para orbitais moleculares de ligações formadas com átomos intra e extra-moleculares vizinhos com o intuito de obter informações sobre a estrutura eletrônica e a orientação de moléculas na amostra analisada [22]. Durante o processo de medida, a amostra é irradiada com raios X monocromáticos. Neste trabalho foi utilizada radiação síncrotron da linha PGM do LNLS. Varia-se a energia desses raios X na faixa ao redor de um limiar de ionização. Os átomos da amostra absorvem esses fótons de raios X, emitindo fotoelétrons de uma camada interna. As vacâncias deixadas por esses elétrons são preenchidas por elétrons que decaem de

uma camada mais externa, liberando energia na forma de dois mecanismos possíveis: emissão de um fóton fluorescente ou emissão de um elétron Auger. O espectro de NEXAFS foi adquirido neste trabalho medindo a corrente elétrica que é gerada na amostra (que se encontra aterrada) devido ao processo de emissão de elétrons Auger.

O espectro de NEXAFS mostra a dependência da seção de choque de absorção com a energia dos fótons incidentes. Essa dependência se dá normalmente na forma de uma função degrau, que resulta da transição dos elétrons de uma camada interna para um contínuo de estados finais (Figura 4.15). Ao redor deste degrau, surgem picos devido a transições ressonantes que ocorrem quando a energia dos fótons incidentes é igual à diferença entre o estado inicial e um estado molecular desocupado. O orbital molecular desocupado de menor energia de uma molécula que possui dois átomos duplamente ligados entre si (ou seja, possuem ligações π) é o orbital anti-ligante π^* . Transições para orbitais σ^* , por sua vez, dão origem a picos em energias maiores.

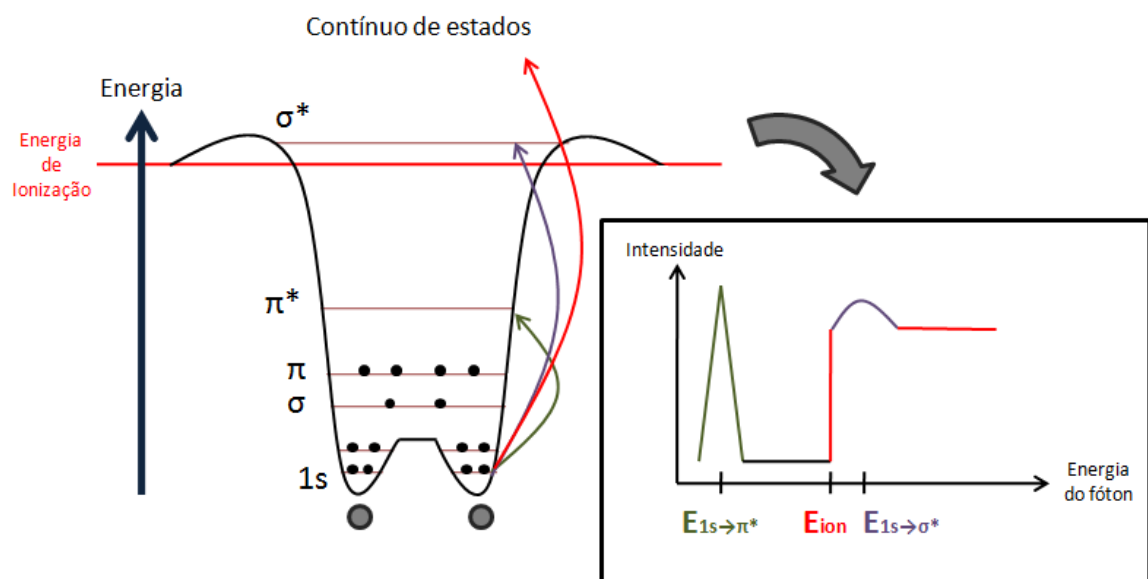


Figura 4.15 – Desenho esquemático das transições que dão origem ao espectro de NEXAFS.

A técnica de NEXAFS pode ser utilizada para obter informação sobre a orientação das estruturas moleculares. Os orbitais moleculares possuem uma determinada orientação espacial: a amplitude máxima de orbitais σ^* se dá na direção da ligação, enquanto orbitais π^* tem amplitude máxima na direção normal à ligação. Neste trabalho foi utilizada luz síncrotron linearmente polarizada. Neste caso, a absorção devido a um determinado orbital será máxima quando o vetor campo elétrico estiver alinhado com esse orbital. Matematicamente, pode-se

dizer que a intensidade I do sinal devido a uma determinada transição é

$$I \propto \cos^2 \delta,$$

em que δ é o ângulo entre o vetor campo elétrico e a direção do orbital molecular do estado final.

Na Figura 4.16, tem-se espectros NEXAFS da borda K do C de uma amostra de grafite pirolítico altamente orientado (HOPG) obtidos variando o ângulo θ de incidência do feixe com o plano da amostra. O vetor campo elétrico é ortogonal ao vetor de incidência do feixe. Então, quando $\theta \rightarrow 0$, transições para orbitais com orientação normal ao plano da amostra serão favorecidas. Quando $\theta \rightarrow 90^\circ$, transições para orbitais com orientação paralela ao plano são favorecidas. Como o HOPG é composto por folhas de carbonos duplamente ligados, ele possui um pico devido à transição $1s \rightarrow \pi^*$. Este pico se intensifica quando $\theta \rightarrow 0^\circ$. Quando $\theta = 90^\circ$, o pico some e o sinal devido à transição $1s \rightarrow \sigma^*$ se intensifica. Medidas de NEXAFS resolvidas em ângulo podem fornecer informações sobre a morfologia da amostra de grafeno. Quando a folha do grafeno possui um alto grau de corrugação os orbitais moleculares π^* deixam de ter uma orientação preferencial (Figura 4.17). O grau de corrugação pode ser quantificado calculando a razão de dicroísmo (DR), dada por

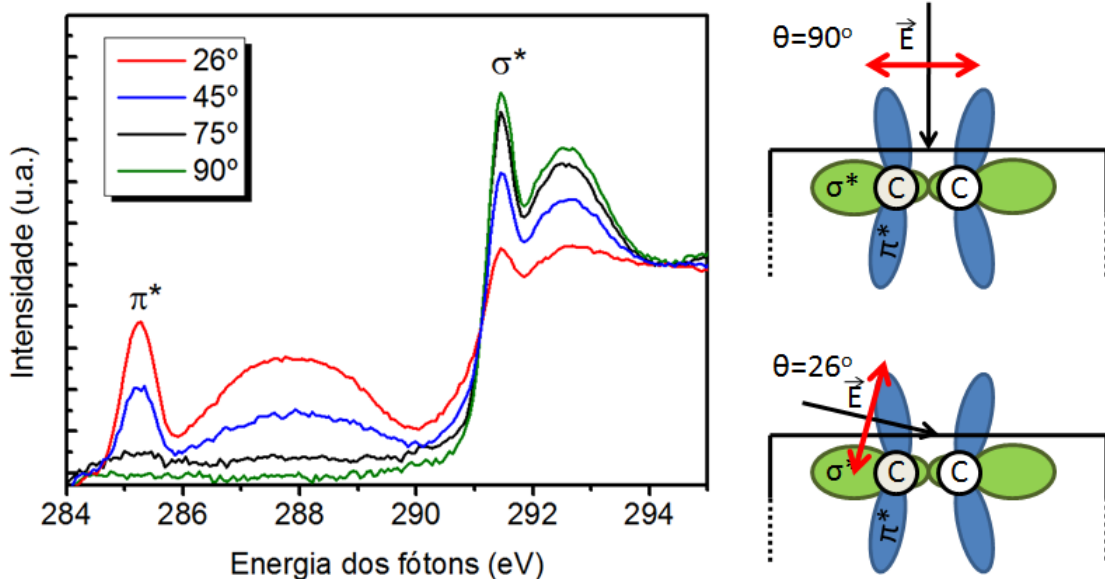


Figura 4.16 – Espectro NEXAFS de uma amostra de HOPG variando o ângulo de incidência do feixe de raios X com o plano da amostra.

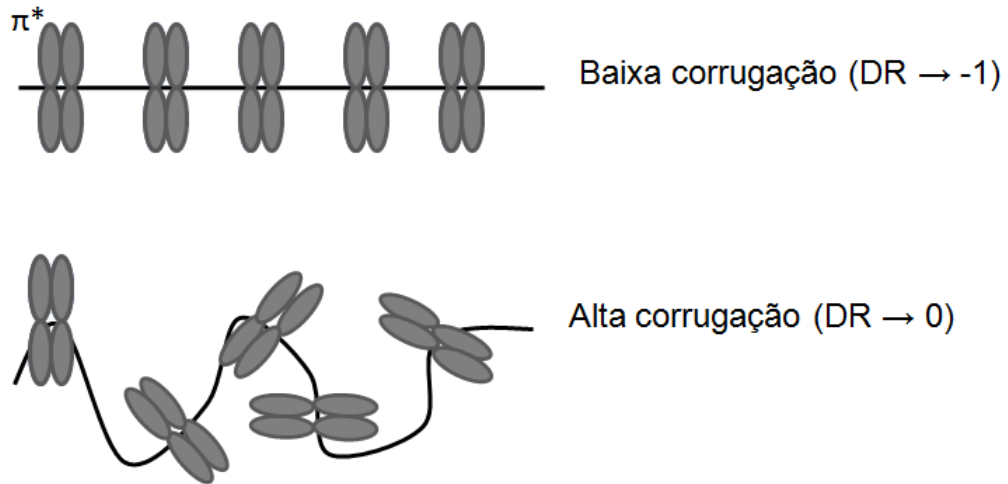


Figura 4.17 – Quando a camada de grafeno se encontra plana sobre o substrato os orbitais moleculares possuem uma orientação preferencial. Quando o grafeno corruga, essa orientação preferencial é reduzida ou deixa de existir.

$$DR = \frac{A_{90} - A_0}{A_{90} + A_0}, \quad (4.12)$$

em que A_{90} e A_0 são as áreas do pico devido à ressonância $1s \rightarrow \pi^*$ para medidas realizadas com $\theta = 90^\circ$ e $\theta = 0^\circ$, respectivamente [23]. DR de valor igual a -1 representa uma amostra completamente plana, enquanto que $DR = 0$ corresponde a uma amostra com distribuição completamente randômica dos orbitais.

4.4 Método van der Pauw

O método de van der Pauw é uma técnica de medida de quatro pontas que permite obter a resistência de folha de uma amostra homogênea, assim como o tipo, a densidade e a mobilidade dos portadores de carga. Na Figura 4.18 tem-se a amostra com quatro contatos ôhmicos. Aplica-se uma corrente elétrica I_{12} através dos contatos 1 e 2 e mede-se a tensão V_{34} , obtendo-se a resistência $R_{12,34}$. Da mesma forma, aplicando corrente nos contatos 2 e 3 e medindo tensão em 4 e 1, temos $R_{23,41}$. Segundo a fórmula de van der Pauw,

$$\exp\left(-\frac{\pi}{R_S}R_{12,34}\right) + \exp\left(-\frac{\pi}{R_S}R_{23,41}\right) = 1, \quad (4.13)$$

em que R_S é a resistência de folha [24]. Para que esta equação seja válida é necessário que os contatos sejam colocados o mais próximo possível das bordas e que a área de contato seja muito inferior que a área da amostra. Pode-se resolvê-la numericamente por métodos iterativos para encontrar R_S .

Um campo magnético \vec{B} é então aplicado na direção perpendicular z no sentido positivo (Figura 4.18). A aplicação do campo magnético resultará no acúmulo de portadores de cargas em um lado da amostra por efeito Hall. Medindo a tensão Hall V_H resultante, a densidade de portadores de carga é dada por

$$n = \frac{I |\vec{B}|}{q |\vec{V}_H|}, \quad (4.14)$$

em que q é a carga dos portadores e I é a corrente elétrica aplicada. Neste trabalho foram utilizadas correntes elétricas de valor máximo de $0,5 \mu\text{A}$, e um campo magnético de $0,6 \text{ T}$ de intensidade foi aplicado. Tendo a resistência de folha e a densidade de portadores de carga, calcula-se a mobilidade dos portadores:

$$\mu = \frac{1}{qnR_S}. \quad (4.15)$$

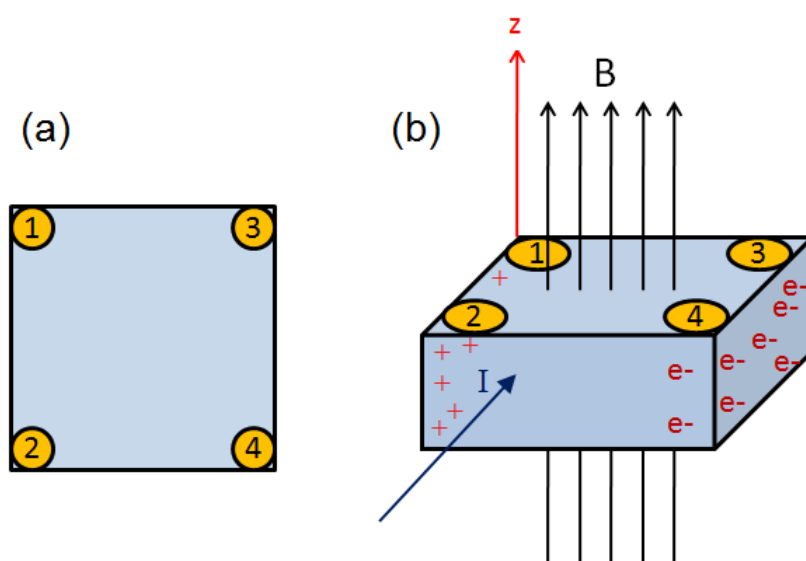


Figura 4.18 – (a) Amostra e os contatos elétricos vistos de cima. (b) Ao aplicar-se um campo magnético \vec{B} na direção perpendicular à corrente I , portadores de carga se acumulam em um dos lados da amostra por efeito Hall.

4.5 Retroespalhamento Rutherford

A espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS) é uma técnica de caracterização de materiais que permite determinar composição, estequiometria e distribuição em profundidade de espécies atômicas. No presente trabalho, medidas de RBS usando um feixe de He^+ de 1 MeV foram realizadas para verificar a estequiometria de filmes de MoS_2 , antes e após os processos de halogenação.

Para um feixe incidente com essa energia, a interação entre os íons incidentes e os átomos do alvo pode ser vista como uma colisão clássica entre dois corpos e descrita através de potenciais Coulombianos. A Figura 4.19 representa a colisão elástica entre um íon de massa M_1 , com energia inicial $E_0 = M_1 v_0^2/2$, e um átomo do alvo de massa M_2 , inicialmente em repouso, segundo um referencial fixo no laboratório. Após a colisão, o íon terá uma energia $E_1 = M_1 v_1^2/2$ e o átomo do alvo adquirirá uma energia $E_2 = M_2 v_2^2/2$. Aplicando os princípios de conservação de energia e de momentum, pode-se mostrar que, para $M_1 \leq M_2$,

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1}, \quad (4.16)$$

em que θ representa o ângulo de espalhamento do íon [25].

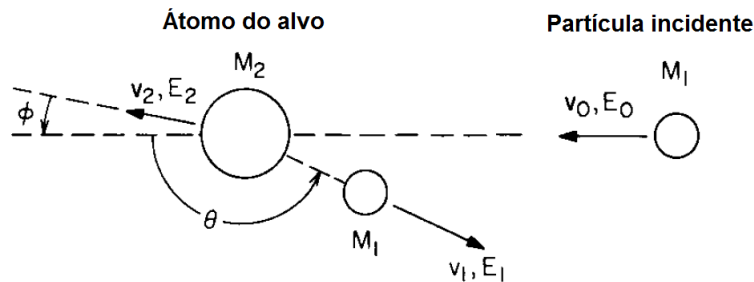


Figura 4.19 – Representação da colisão entre uma partícula de massa M_1 , com velocidade inicial v_0 , e um átomo do alvo de massa M_2 , inicialmente em repouso, no referencial fixo no laboratório. As velocidades da partícula incidente e do átomo do alvo após a colisão são, respectivamente, v_1 e v_2 .

O fator cinemático K é definido como

$$K \equiv \frac{E_1}{E_0}, \quad (4.17)$$

de modo que

$$K = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2. \quad (4.18)$$

Como a massa M_1 e a energia E_0 do íon incidente são conhecidas e o detector é posicionado a um ângulo θ escolhido, medindo a energia E_1 dos íons após a colisão pode-se determinar a massa M_2 e, conseqüentemente, a composição do alvo. Se o alvo for composto por dois tipos de átomos diferentes, para que a diferença ΔM_2 entre as suas massas seja mensurável, é necessário que ela provoque uma variação de ΔE_1 suficientemente grande. Uma variação ΔM_2 produz a maior mudança em K quando $\theta = 180^\circ$. Como posicionar o detector exatamente a 180° não é possível, já que este obstruiria a passagem do feixe, é comum posicioná-lo a um ângulo próximo a 170° para obter uma boa resolução em massa. Para ângulos de espalhamento próximos a 180° e $M_2 \gg M_1$, tem-se que

$$\Delta E_1 = E_0(4 - \delta^2) \frac{M_1}{M_2^2} \Delta M_2, \quad (4.19)$$

em que $\delta = \pi - \theta$.

A probabilidade de um íon retroespalhado ser detectado está relacionada com a seção de choque de espalhamento diferencial $d\sigma/d\Omega$. Tomando Q como o número total de partículas do feixe que atingiram o alvo e dQ como o número de partículas retroespalhadas detectadas em um ângulo sólido diferencial $d\Omega$ por um detector posicionado a um ângulo θ em relação ao eixo de incidência (figura 4.20), $d\sigma/d\Omega$ é definido por

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \equiv \left(\frac{1}{Nt} \right) \left[\frac{1}{Q} \frac{dQ}{d\Omega} \right], \quad (4.20)$$

em que N é a densidade volumétrica de átomos do alvo e t é a sua espessura. O produto Nt , portanto, representa o número de átomos por unidade de área no alvo.

A seção de choque diferencial média é dada por

$$\left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega, \quad (4.21)$$

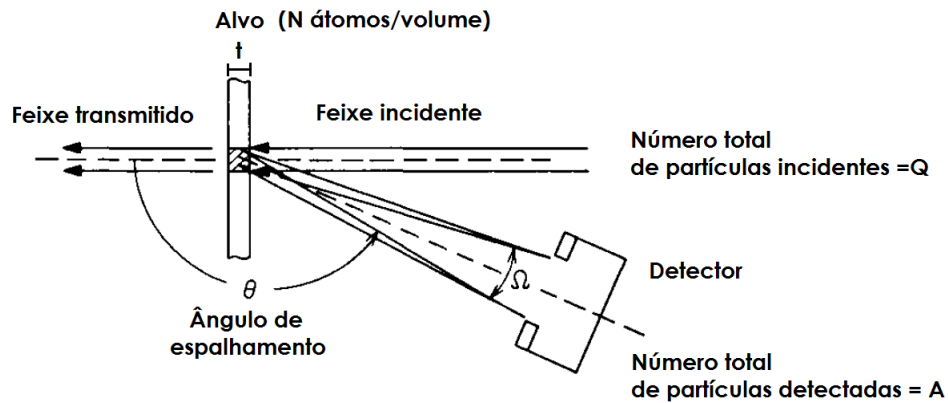


Figura 4.20 – Representação de um experimento de espalhamento de íons, no qual um feixe de íons é incidido em uma amostra de espessura t e densidade atômica N . Os íons retroespalhados com um ângulo θ são detectados por um detector em um ângulo sólido Ω . Adaptada de [25].

sendo Ω o ângulo sólido do detector. Tem-se então que

$$\left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\rangle = \frac{1}{NtQ\Omega} \int_{\Omega} \frac{dQ}{d\Omega} d\Omega. \quad (4.22)$$

Portanto, o número total de íons detectados A é

$$A = \int_{\Omega} \frac{dQ}{d\Omega} d\Omega = NtQ\Omega \left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\rangle, \quad (4.23)$$

assumindo que a eficiência do detector é de 100%. Um sistema de detecção real tem uma eficiência $\xi < 100\%$, de forma que o número de íons detectados será $A' = \xi A$.

Para calcular $d\sigma/d\Omega$ é necessário adotar um modelo que descreva as forças que atuam no sistema durante a colisão dos íons do feixe com os átomos do material. Na faixa de energias utilizadas no RBS, a interação entre um íon de número atômico Z_1 e um átomo do alvo de número atômico Z_2 é bem descrita como uma colisão elástica entre os seus núcleos, devido à repulsão Coulombiana entre eles. A energia potencial do sistema pode ser escrita como

$$U(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}, \quad (4.24)$$

em que r é a distância entre o íon e o alvo, e é a carga elétrica elementar e ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo. Assumindo um potencial Coulombiano, obtém-se a seção de choque

diferencial de Rutherford:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\text{sen}^4\theta} \frac{\left[\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 \text{sen}^2\theta} + \cos\theta \right]^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 \text{sen}^2\theta}}, \quad (4.25)$$

em que E é a energia do íon incidente imediatamente antes do espalhamento. Se $M_1 \ll M_2$ a expressão acima pode ser expandida em série de potências como

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \simeq \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \left[\text{sen}^{-4} \left(\frac{\theta}{2} \right) - 2 \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 + \dots \right]. \quad (4.26)$$

Pode-se então supor que

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \simeq \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E \text{sen}^2(\theta/2)} \right)^2, \quad (4.27)$$

quando $M_1 \ll M_2$. A seção de choque diferencial é proporcional a Z_1^2 e Z_2^2 , o que mostra que átomos pesados são mais eficientes em espalhar os íons de um dado feixe e íons pesados tem maior probabilidade de serem espalhados. Também pode-se perceber que $\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto E^{-2}$, de forma que a quantidade de íons espalhados aumenta rapidamente com a redução da energia. A dependência angular da seção de choque evidencia que um íon tem menor probabilidade de ser retroespalhado a um ângulo de 180° em relação ao eixo de incidência do que a ângulos menores.

Apenas uma pequena parte dos íons que compõem o feixe incidente são retroespalhados ao atingirem a superfície do alvo. A probabilidade destes sofrerem uma colisão elástica com um núcleo de um átomo do alvo é bastante baixa. A maioria penetra o alvo, perdendo energia no processo. Considera-se que um íon após atravessar uma certa profundidade Δx do material, terá perdido uma energia ΔE . A perda de energia por unidade de comprimento é dada pelo poder de freamento (*stopping power*), que é definido como

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} = \frac{dE}{dx}(E). \quad (4.28)$$

A perda de energia ocorre devido a dois processos dominantes. Um deles é o freamento nuclear dos íons devido a colisões elásticas com núcleos do alvo com pequenos ângulos de espalhamento. Como o ângulo de espalhamento é pequeno, o íon permanece no interior do alvo,

sendo suscetível a sofrer outros espalhamentos. Outro processo é o freamento eletrônico, que resulta da resistência que o íon encontra ao passar pelas nuvens eletrônicas ao redor dos núcleos. Como a interação do íon com as nuvens eletrônicas pode resultar na excitação ou ionização de elétrons, ela pode ser vista em termos de colisões inelásticas. Cálculos da perda de energia nesse processo são bastantes complexos, já que envolvem os possíveis estados energéticos de cada elétron e a população média de cada estado.

Se a energia do íon incidente for bastante alta, esse íon perde pouca energia ao atravessar as nuvens eletrônicas do material. Conforme a energia do feixe diminui, o poder de freamento eletrônico, inicialmente, aumenta (Figura 4.21). Porém, com a redução da energia, os elétrons mais fortemente ligados contribuem cada vez menos para o processo de perda de energia. O poder de freamento eletrônico cresce mais lentamente e eventualmente passa a decrescer. Além disso, aumenta a probabilidade do íon ser neutralizado e ter sua carga efetiva reduzida. Na faixa de energias utilizadas no RBS, o freamento eletrônico é o processo dominante. Para energias muito baixas, o freamento nuclear se torna relevante.

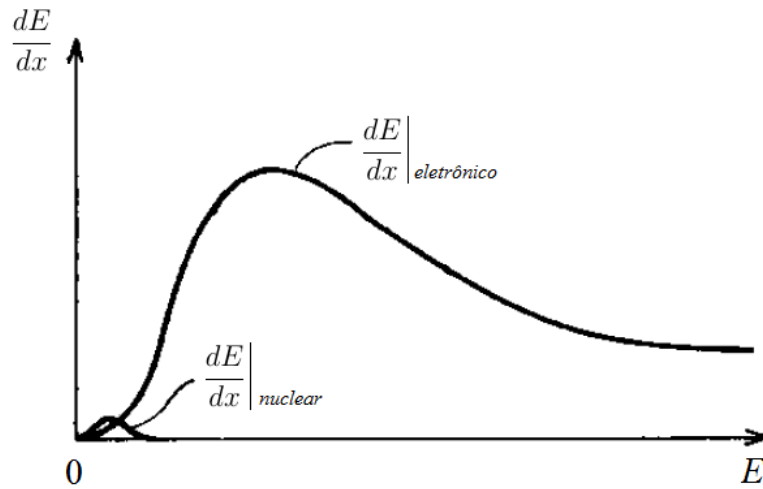


Figura 4.21 – Poder de freamento eletrônico e nuclear em função da energia E do íon incidente. Adaptada de [25].

Um íon de energia inicial E_0 , após ser retroespalhado a uma profundidade x com um ângulo θ , possuirá uma energia final E_1 que pode ser aproximada por

$$E_1(x) = K \left[E_0 - x \left(\frac{dE}{dx} \right) \Big|_{E_0} \right] - \frac{x}{|\cos \theta|} \left(\frac{dE}{dx} \right) \Big|_{E_1}, \quad (4.29)$$

assumindo que o eixo de incidência é normal à superfície do alvo, conforme a Figura 4.22. A expressão entre colchetes corresponde à energia do íon no instante anterior ao espalhamento,

levando em consideração a energia perdida para atravessar uma espessura x de material. O último termo da equação, por sua vez, corresponde à energia perdida pelo íon durante o percurso de saída. Como o íon foi espalhado com um ângulo θ em relação ao eixo de incidência, ele percorre uma distância maior para sair do alvo, igual a $x/|\cos(180^\circ - \theta)| = x/|\cos(\theta)|$.

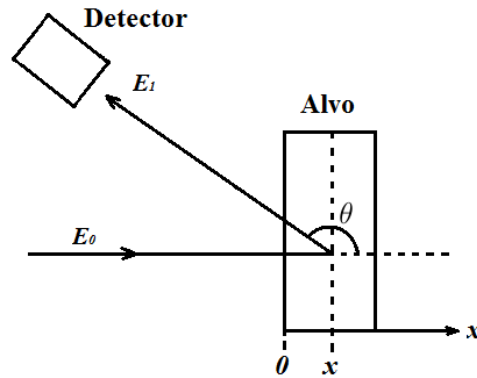


Figura 4.22 – Um íon de energia E_0 perde energia ao penetrar o alvo, até ser retroespalhado a uma profundidade x . Durante o percurso de saída, também há perda de energia. A energia final E_1 é dada pela expressão 4.29.

Uma grandeza bastante útil é a seção de choque de freamento, definida como

$$S \equiv \frac{1}{N} \frac{dE}{dx}, \quad (4.30)$$

em que N é a densidade atômica do alvo.¹ S é uma grandeza que independe da densidade do material, o que pode ser verificado pelo exemplo representado na Figura 4.23. Em (a), um íon perde uma energia δE ao atravessar um alvo com espessura δx . Se esse alvo for fatiado em diversas partes e essas partes forem espaçadas entre si, aumentando a sua espessura para $\delta x'$, o íon perderá atravessando-o a mesma quantidade de energia δE (Figura 4.23 (b)). Isso ocorre porque não há matéria presente nos espaços vazios com que ele possa interagir. Se o volume adicional for distribuído microscopicamente e uniformemente pelo alvo, o efeito será o mesmo (Figura 4.23 (c)). No entanto, a densidade N' do alvo será menor, já que a quantidade de matéria é a mesma e $\delta x' > \delta x$. O número de átomos por unidade de área, por sua vez,

¹ Por vezes é mais prático utilizar a seção de choque de freamento em unidades de $keV/[\mu g/cm^2]$. Para isso, basta definir a seção de choque de freamento como

$$S^* = \frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx}, \quad (4.31)$$

em que ρ é a densidade do alvo em $\mu g/cm^3$.

permanecerá constante,

$$N'\delta x' = N\delta x, \quad (4.32)$$

de modo que $S' = S$.

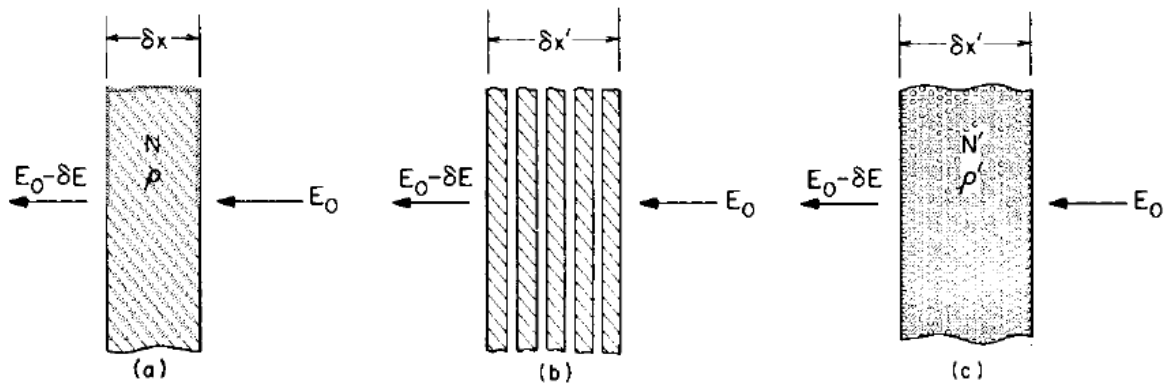


Figura 4.23 – Um feixe de íons com energia E_0 atravessa três alvos: (a) um alvo de espessura δx , densidade ρ e densidade atômica N ; (b) o alvo (a) dividido em fatias espaçadas, de forma que sua espessura seja $\delta x'$; (c) um alvo de espessura $\delta x'$, densidade ρ' e densidade atômica N' , que corresponde a (b) com o volume adicional distribuído microscopicamente. A perda de energia δE é a mesma nos três casos. Adaptada de [25].

Para calcular a perda de energia que um íon sofre ao penetrar um material composto por átomos diferentes, é uma boa aproximação considerar que o íon interage com um átomo por vez e, portanto, a perda de energia é independente dos demais átomos vizinhos. Por essa razão, a perda de energia total do íon atravessando o material pode ser vista como a soma das perdas devido a cada tipo de átomo, pesadas de acordo com a sua abundância. Esta é a chamada regra de Bragg. Segundo esta regra, a seção de choque de freamento de um material composto por moléculas $A_m B_n$ é dada por

$$S^{A_m B_n} = mS^A + nS^B, \quad (4.33)$$

em que S^A é a seção de choque de freamento devido ao átomo A , e S^B , devido ao átomo B .

Na Figura 4.24(A), é esquematizado o espectro RBS de uma amostra que possui uma camada superficial constituída pelo elemento A e uma camada mais profunda composta pelo elemento B . Essas camadas se encontram sobre um substrato do elemento S . O elemento A possui menor massa que B , de modo que $K_A < K_B$.

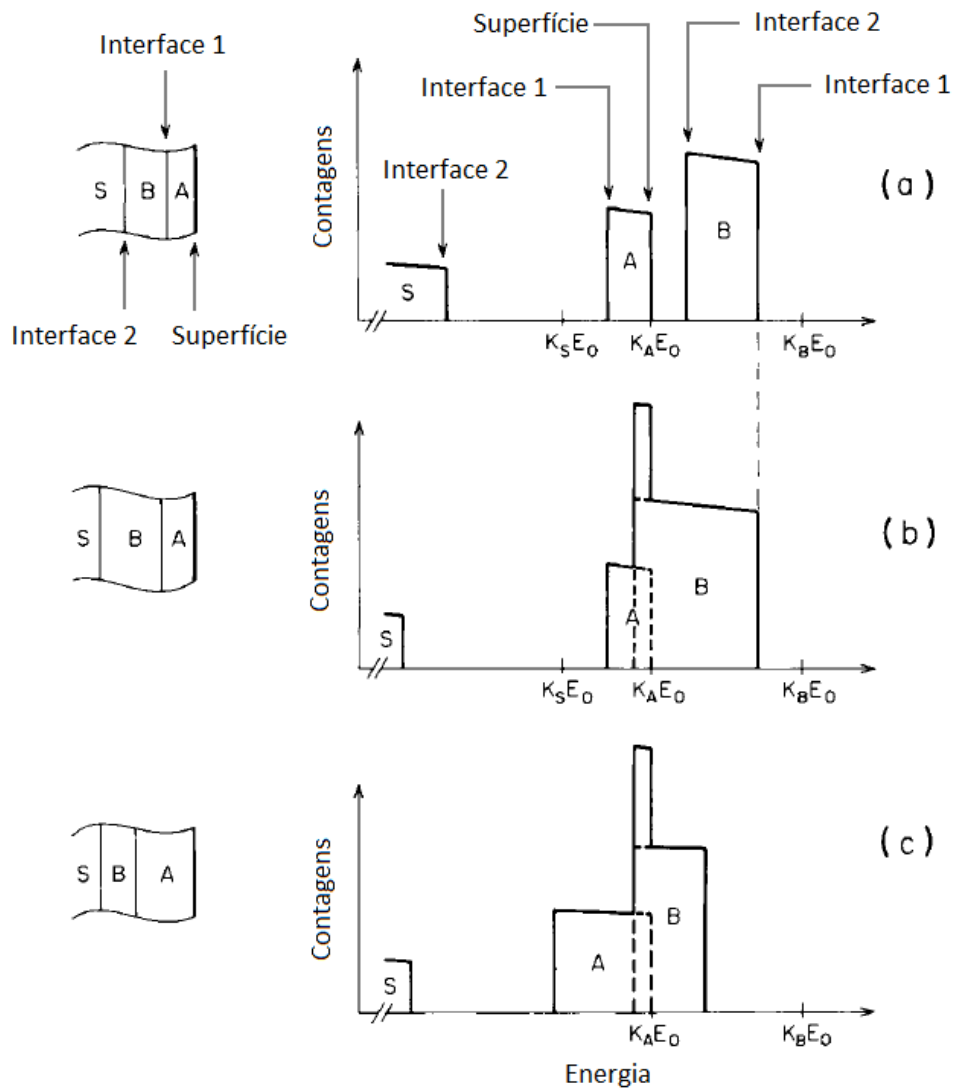


Figura 4.24 – (a) Representação esquemática de espectros RBS de um filme cuja primeira camada é composta por um elemento A, e a segunda por um elemento B. O filme se encontra sobre um substrato formado pelo elemento S. S é o elemento mais leve, e B o mais pesado. Em (b) e (c) são representados os espectros caso fosse aumentada a espessura da segunda e a primeira camada, respectivamente. Adaptada de [25].

O sinal de A tem sua borda correspondente à superfície na energia $K_A E_0$, pois seu sinal é inalterado pelas camadas inferiores. No entanto, o sinal do elemento B se encontra deslocado para energias inferiores a $K_B E_0$. Isso ocorre porque o feixe perde energia ao passar pela primeira camada do filme. Da mesma forma, o sinal de S se encontra deslocado para energias menores que $K_S E_0$, já que o feixe deve atravessar as camadas compostas por A e B antes de atingir o substrato. Se a espessura da segunda camada for maior, como em (b), o sinal de B passa a se sobrepor ao de A. Em (c), é a espessura da primeira camada que é aumentada. Nesse caso, o sinal de B é deslocado para energias ainda mais baixas, de modo que ocorre

novamente uma sobreposição de sinais.

A sobreposição de sinais pode ser observada no espectro da Figura 4.25. O espectro é de uma amostra 300 nm de SiO_2 crescida sobre um substrato de Si, submetida a um feixe de íons He^+ com 1,2 MeV de energia. Pode-se observar um degrau correspondente ao Si presente no óxido. Um segundo degrau a energias mais baixas corresponde ao sinal do Si no substrato. O oxigênio presente no SiO_2 é um elemento mais leve, de forma que seu sinal aparece sobreposto ao do Si.

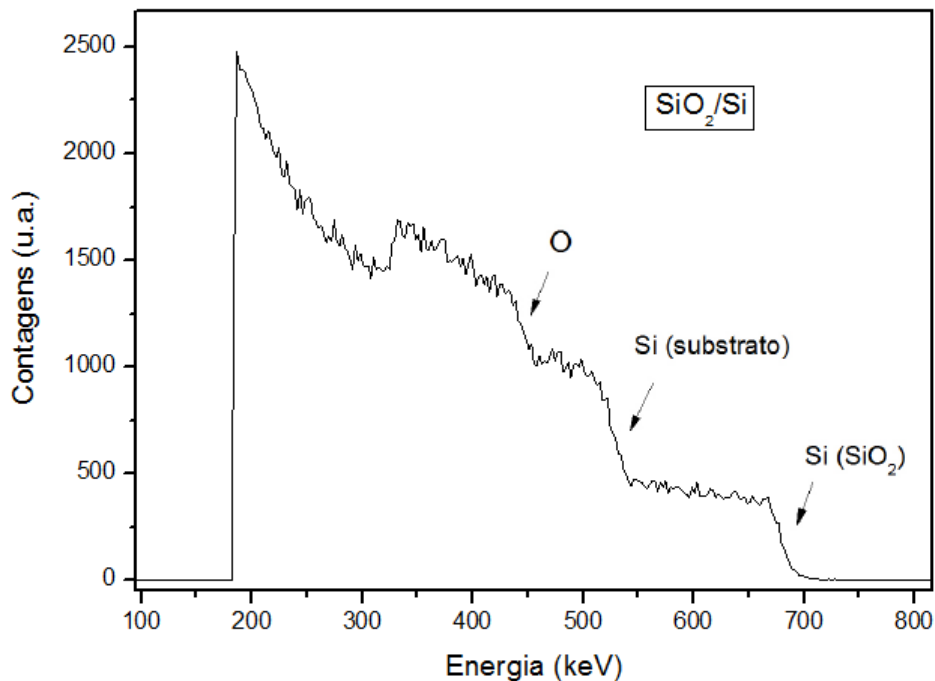


Figura 4.25 – Espectro de RBS de um filme de 300 nm de SiO_2 crescida sobre Si. Foi utilizado um feixe de He^+ com 1,2 MeV de energia. Os íons foram detectados a um ângulo de 165° em relação ao eixo de incidência.

4.6 Microscopia de Força Atômica

Na microscopia de força atômica (AFM), uma ponta com raio menor que 10 nm é trazida próxima à amostra. A ponta está presa a um cantilever de 100 μm de comprimento. A interação entre a ponta e a superfície da amostra é medida monitorando o deslocamento da ponta livre do cantilever. Esse deslocamento é obtido incidindo um feixe de laser que é refletido na ponta do cantilever para um fotodetector. O fotodetector é segmentado e sensível à posição do feixe incidente de modo que diferenças no ponto que o feixe atinge o detector representam diferenças na deflexão angular do cantilever.

No presente trabalho o modo de utilização do AFM foi o *tapping*. Neste modo de operação, o cantilever é feito oscilar perto de sua frequência natural de ressonância, vibrando com amplitudes na faixa de dezenas de nanômetros. Quando a ponta se aproxima da superfície da amostra, forças atrativas de van der Waals passam a ser significativas. Conforme ela se aproxima ainda mais, forças repulsivas Coulombianas se tornam mais fortes e a ponta é repelida. Na Figura 4.26 é mostrada a força resultante sentida pela ponta em função da distância à amostra. Tais forças de repulsão e atração modificam a frequência de ressonância do cantilever, diminuindo a amplitude de oscilação. Essa diminuição de amplitude é medida pelo fotodetector. Mudando a posição relativa entre a amostra e a ponta, é possível mapear a morfologia da superfície.

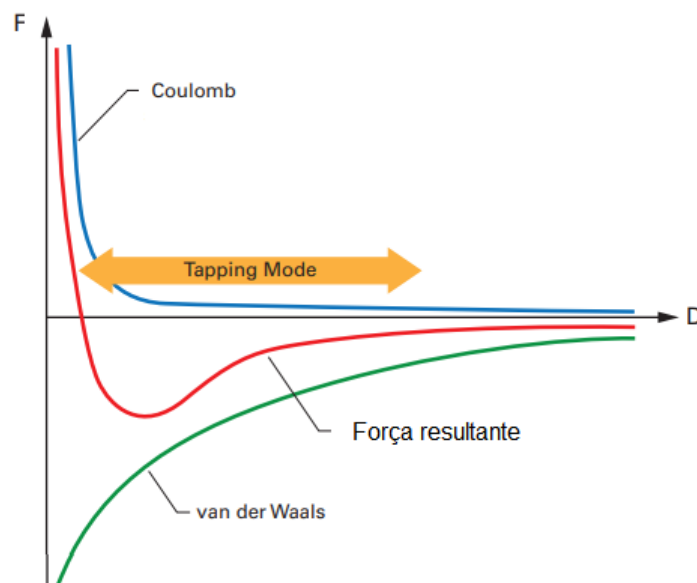


Figura 4.26 – Força de interação da ponta com a superfície da amostra em função da distância relativa entre ambas. Adaptado de [26].

A técnica de AFM também pode obter "imagens de fase", que permitem diferenciar materiais na superfície da amostra. Como diferentes materiais possuem diferentes valores para adesão, elasticidade, dureza, entre outras propriedades químicas e mecânicas, a energia dissipada pela ponta ao entrar em contato com esses materiais é diferente. A dissipação de energia leva a uma mudança na fase da oscilação do cantilever em relação ao sinal aplicado. Portanto, materiais diferentes resultam em mudanças de fases diferentes, conforme esquematizado na Figura 4.27. Na Figura 4.28 são mostradas imagens de AFM de altura e de fase de amostras de grafeno/BL/SiC. Pode-se ver que na imagem de fase é possível diferenciar o grafeno das regiões apenas cobertas com *buffer layer*.

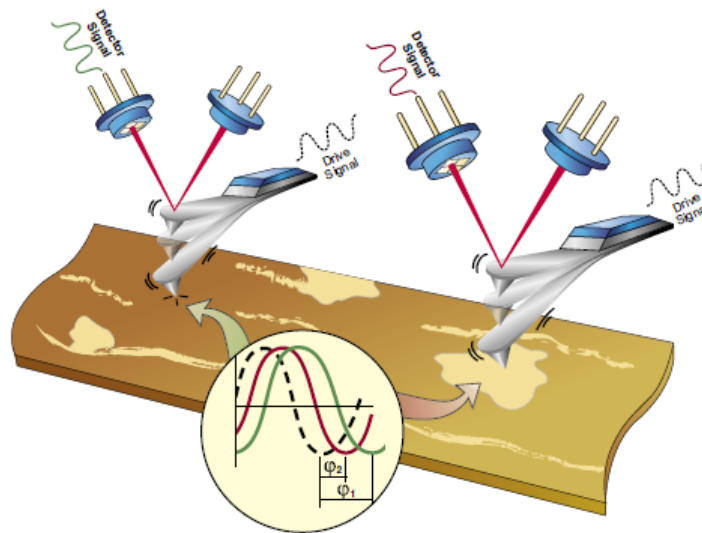


Figura 4.27 – Esquema da obtenção de uma imagem de fase por AFM. Diferentes materiais levam a diferentes mudanças de fase ϕ no sinal de oscilação medido pelo fotodetector em relação ao aplicado mecanicamente.

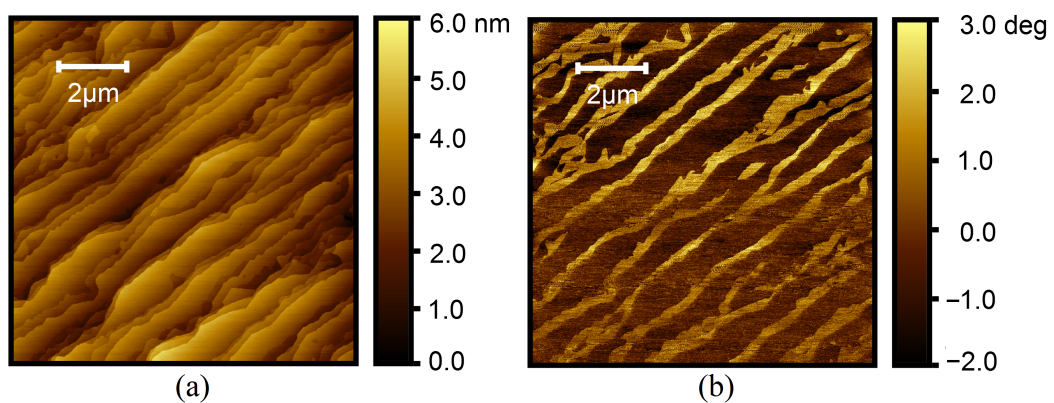


Figura 4.28 – Imagem de altura (a) e imagem de fase (b) de uma amostra de nanofitas de grafeno/BL/SiC.

5 FLUORAÇÃO DO GRAFENO CVD

5.1 Estado da arte

O grafeno fluorado é um material cuja largura da banda proibida varia com o conteúdo de F. Quando possui estequiometria C_1F_1 ele se torna isolante com uma banda proibida de largura de 3 eV [5]. Por essa razão, é um candidato a ser utilizado na tecnologia CMOS, tendo como um dos seus aspectos mais promissores a reversibilidade. A remoção de F de áreas específicas é possível usando irradiação por feixe de elétrons, o que permitiria desenhar padrões no grafeno de condutividade variável [27]. Não obstante, a produção de fluorografeno (C_1F_1) é ainda um desafio. Diversas técnicas foram propostas, como processos de exfoliação do grafite fluorado. Porém, essas técnicas carecem de reprodutibilidade, não possuem potencial para produção em grande escalas e/ou resultam em um material de baixa qualidade [5]. Fluoração por plasma, por sua vez, apesar de permitir um conteúdo controlável e variável de F, resulta em diversos defeitos no folha de grafeno. Robinson e coautores usaram XeF_2 para fluorar o grafeno em substratos *silicon on insulator* (SOI), que correspondem a estruturas Si/SiO₂/Si [28]. Ao corroer o Si, o F é incorporado em ambos os lados da folha de grafeno. Ao realizar o mesmo procedimento em grafeno sobre substratos de SiO₂/Si, apenas uma fluoração de apenas 25% do grafeno foi obtida. Adicionalmente, Nair e coautores observaram que o grafeno sobre substratos de SiO₂ era corroído ao ser exposto ao XeF_2 [29]. Grafeno altamente fluorado ($C_1F_{0.6}$) em substratos de SiO₂ foi finalmente obtido por Stine e coautores usando um equipamento de corrosão de Si (Xactix®) [30]. Porém, não se conhecia até então a razão física para que esse procedimento de fluoração levasse a tal aumento no conteúdo de F. Dentre as possíveis diferenças no método utilizado por Stine apontamos o fato que o equipamento Xactix® trabalha através de pulsos de XeF_2 . Por tanto, no presente trabalho, a exposição contínua do grafeno a XeF_2 foi comparada com exposição pulsada para a produção de fluorografeno em substratos de SiO₂.

5.2 Resultados

5.2.1 Exposição pulsada resulta em maior incorporação de F

A Figura 5.1 mostra a razão F/C (obtida por XPS) em função do tempo de exposição, para exposição contínua e exposição em pulsos de 30s de XeF_2 . Para as amostras expostas

continuamente ao gás, a razão F/C decresce com o tempo. Por outro lado, a razão F/C nas amostras submetidas a pulsos cresce rapidamente chegando a 0,9. Já que há uma superestimação de C de cerca de 10% devido à contribuição de contaminantes ao sinal do C 1s, o composto resultante pode ser visto como fluorografeno (C_1F_1) quasi-estequiométrico.

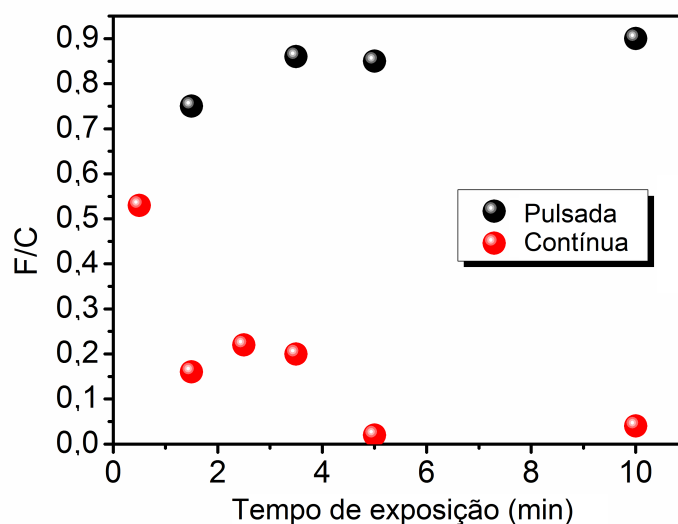


Figura 5.1 – Razão F/C obtida por XPS em função do tempo de exposição para fluoração contínua e pulsada.

Na Figura 5.2 espectros de XPS de duas amostras de grafeno são mostradas: uma submetida à exposição contínua por 5 min e outra a 10 pulsos de 30 s. Os espectros de XPS de uma amostra não tratada é mostrada também para comparação. É possível ver que o sinal do F 1s é bastante pequeno na amostra de exposição contínua quando comparado ao da amostra de exposição pulsada. A ligação do F com o C é evidente pela deconvolução do sinal do C 1s em cada amostra, em que componentes de alta energia de deslocamento químico são visíveis. Além disso, a componente atribuída ao C com hibridização sp^3 é instensificada depois da fluoração, o que indica modificações na estrutura do grafeno. Para demonstrar que de fato o F está ligado ao grafeno e não incorporado ao substrato, o espectro de uma amostra de $SiO_2(300\text{ nm})/Si$ foi submetida à fluoração pulsada. Pode-se ver que a incorporação de F é mínima, possivelmente em contaminantes de C. Adicionalmente, o tipo de exposição gera grandes diferenças na morfologia das amostras fluoradas, como pode-se ver em imagens de AFM na Figura 5.3. Enquanto a amostra de exposição contínua possui rugosidade RMS de 1,3 nm, a exposição pulsada resultou na redução desse valor para 0,3 nm.

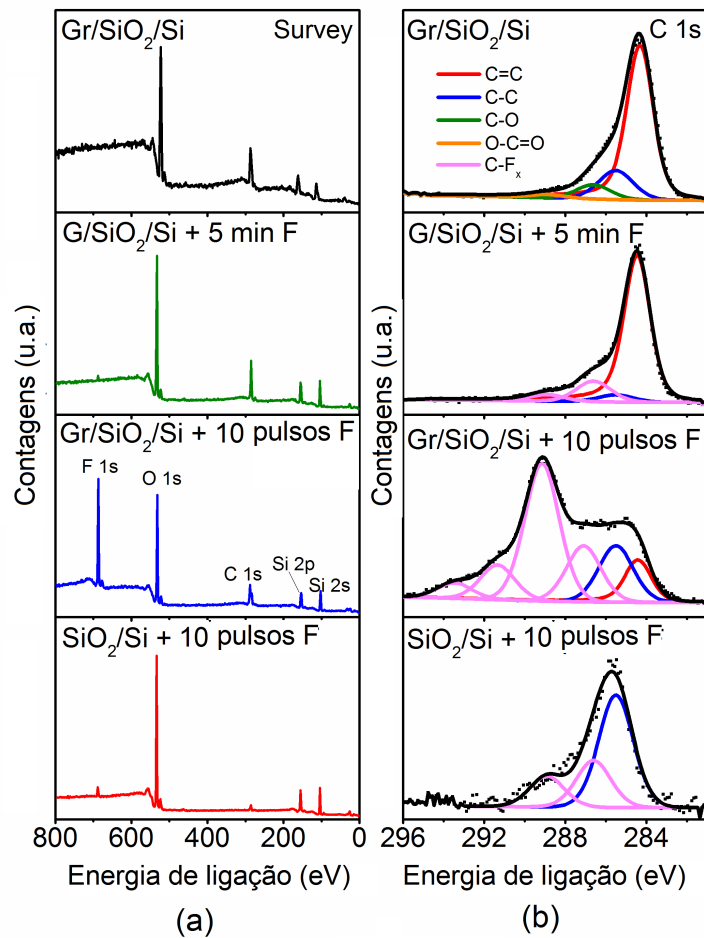


Figura 5.2 – Espectros de XPS, com destaque para a região do C 1s, de uma amostra de grafeno sobre substrato de SiO_2/Si antes e depois da fluoreção por 5 min. Exposições contínua e pulsada (10 pulsos de 30s) são comparadas. O espectro de uma amostra de SiO_2/Si , submetida a fluoreção pulsada, também é mostrado.

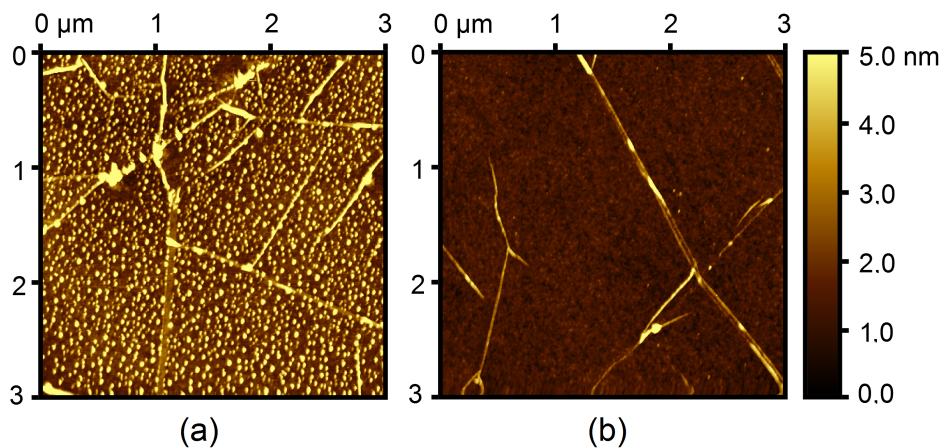


Figura 5.3 – Medidas de AFM de grafeno sobre SiO_2/Si submetido a fluoreção (a) contínua e (b) pulsada.

Medidas de Raman de uma amostra de grafeno sobre SiO_2 antes e depois de ser fluorada utilizando 10 pulsos de 30s são mostradas na Figura 5.4. O espectro Raman antes da fluoreação é característico de grafeno monocamada, com o pico 2D aproximadamente duas vezes maior que o pico G. Após a fluoreação pulsada, o espectro típico de grafeno altamente fluorado é observado: o pico 2D desaparece e há o surgimento da banda D [30]. Isso é devido à mudança na hibridização do C de sp^2 para sp^3 devido à ligação com o F. A Figura 5.5 mostra como o grafeno muda homogêneamente em grandes áreas com este método de fluoreação através do mapeamento das razões $2\text{D}/\text{G}$ e D/G .

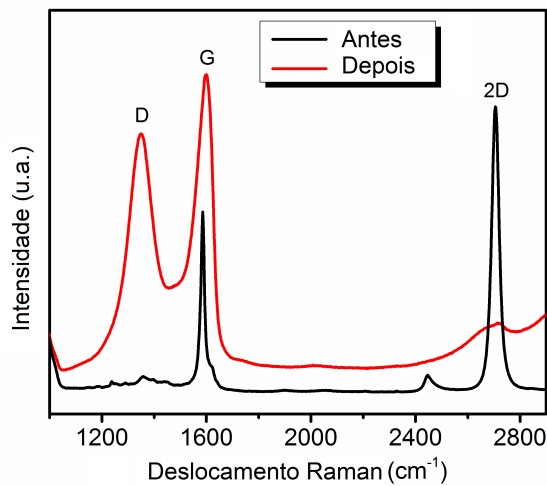


Figura 5.4 – Espectros Raman de uma amostra de grafeno sobre SiO_2/Si antes e depois de ser fluorada utilizando 10 pulsos de 30s em XeF_2 .

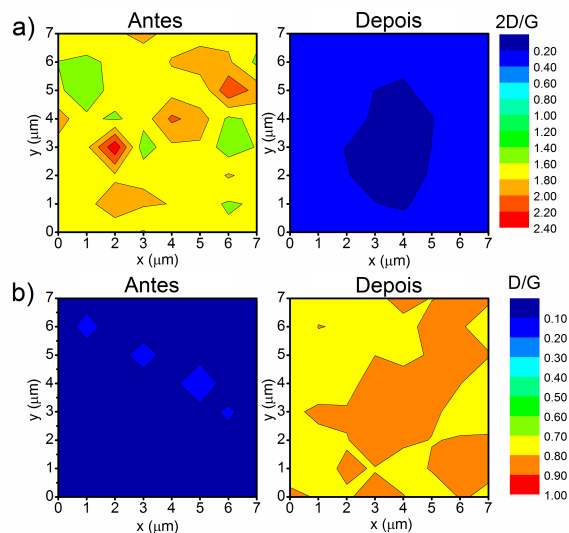


Figura 5.5 – Mapas de $7 \times 7 \mu\text{m}^2$ das razões dos picos Raman (a) $2\text{D}/\text{G}$ e (b) D/G antes e depois da fluoreação por 10 pulsos de 30s.

5.2.2 Exposição pulsada previne a corrosão do substrato de SiO₂

Para investigar o motivo das diferenças entre exposição pulsada e contínua, amostras foram expostas continuamente a XeF₂ por maiores períodos de tempo. Análise por XPS mostrou que isso resulta na diminuição do sinal do C 1s e do O 1s, enquanto há a intensificação dos sinais devido ao Si, como mostrado na Figura 5.6 (a). A perda de O e C sugere que não somente a folha de grafeno foi parcialmente removida, mas também o SiO₂ embaixo dessa. Depois de apenas 30 min, a razão O/Si cai para menos de 1, mostrando que boa parte do SiO₂ já foi corroído (Figura 5.6 (b)). Na Figura 5.6 (c), é possível ver que o sinal do Si 2p se desloca de energias correspondentes a ligações com oxigênio para energias correspondentes ao Si puro. A corrosão do SiO₂ explicaria a alta rugosidade observada nas amostras de grafeno fluoradas por exposição contínua.

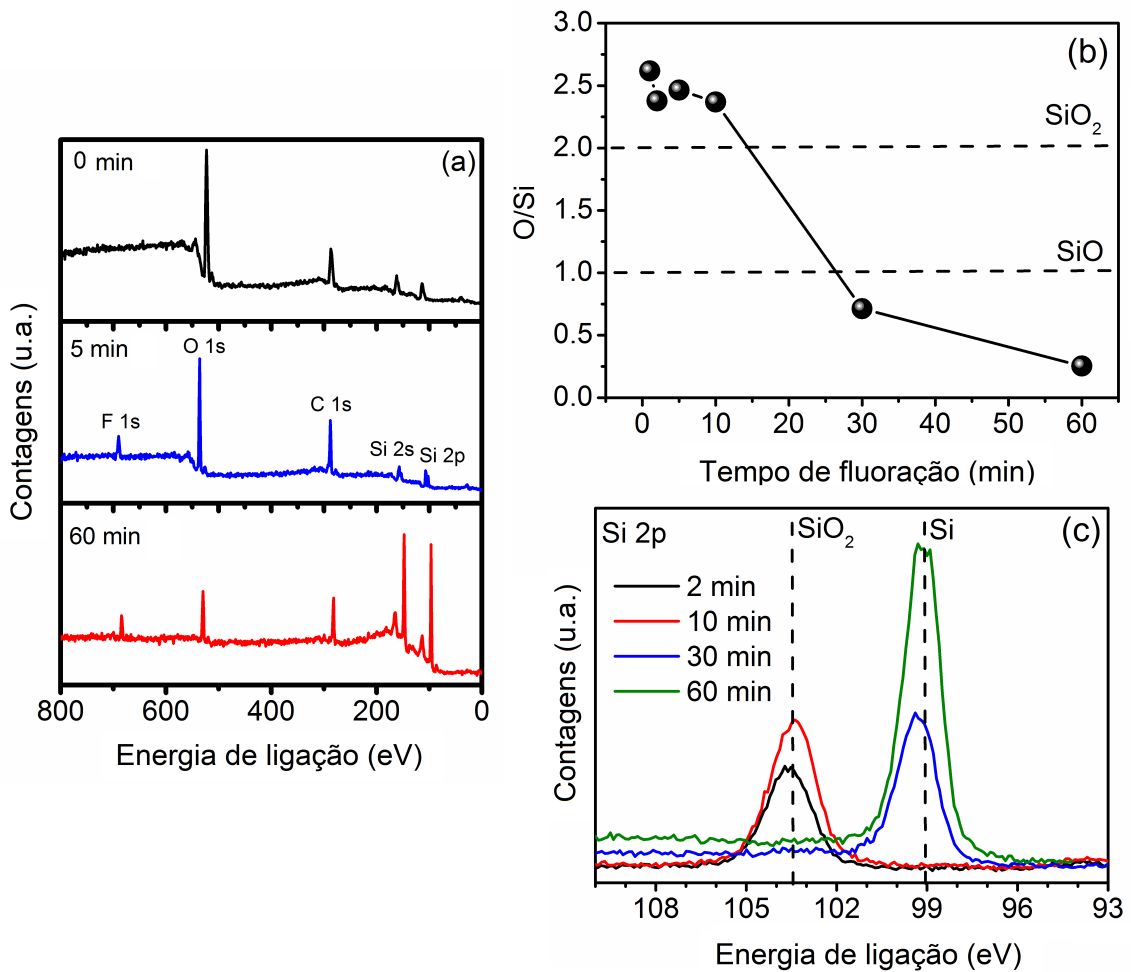


Figura 5.6 – (a) Espectros survey de amostras fluoradas por 0 min, 5 min e 60 min. (b) Razão O/Si em função do tempo de fluoração. (c) Região Si 2p de amostras expostas continuamente a XeF₂ por diferentes períodos de tempo. u.a. significa unidades arbitrárias.

Um estudo prévio mostrou que apesar de XeF_2 corroer somente o Si e não o SiO_2 a temperatura ambiente, filmes de SiO_2 de espessuras de 100 nm podem ser corroídos devido a produtos intermediários da reação do Si e do XeF_2 , como XeF e F atômico [31]. Portanto, neste trabalho é proposto que exposição pulsada, na qual o sistema é bombeado a cada 30 s, previne o acúmulo desses subprodutos da reação entre XeF_2 e o Si do substrato e, conseqüentemente, a corrosão do SiO_2 e do grafeno sobre o mesmo. Na exposição contínua por sua vez, o acúmulo desses agentes leva à deterioração das amostras. Enquanto o grafeno pode servir como uma barreira protetora à superfície do SiO_2 , as bordas expostas permitem a formação de XeF e F perto da interface Si e SiO_2 , resultando em uma corrosão que começa pelas bordas e se espalha até o centro das amostras, como pode-se ver na Figura 5.7. Adicionalmente, Sarkar e coautores mostraram que uma fase de gases SiF_4 , Si_2F_6 e Xe formadas durante o etching do Si forma uma resistência à chegada de novas moléculas de XeF_2 [32]. Portanto, a renovação do gás, através da exposição pulsada, permite que a fluoração seja mais eficiente.

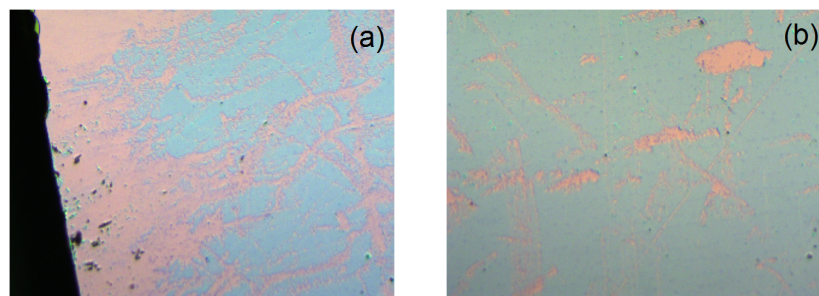


Figura 5.7 – Imagens de microscopia ótica com magnificação de 10x da (a) da borda e (b) do meio da amostra de grafeno sobre SiO_2 fluorada 20 min continuamente.

6 CLORAÇÃO DO GRAFENO CVD

6.1 Estado da arte

O grafeno clorado pode ser produzido através da esfoliação de óxido de grafite em uma atmosfera rica em cloro, através da exposição à plasma de Cl_2 [33] e através da cloração fotoquímica [15]. Assim como no caso do grafeno fluorado, é previsto teoricamente que para o grafeno clorado a conformação cadeira é a única configuração estável. É sugerido que isso ocorre porque o cloro consegue migrar facilmente pela superfície do grafeno. Quando dois átomos de Cl se encontram, é energeticamente favorável que formem Cl_2 e sejam desorvidos. No entanto, quando o grafeno é completamente clorado em ambos os lados, os átomos de cloro perdem a mobilidade e a dissociação do cloro, formando Cl_2 , é suprimida (Figura 6.1) [34].

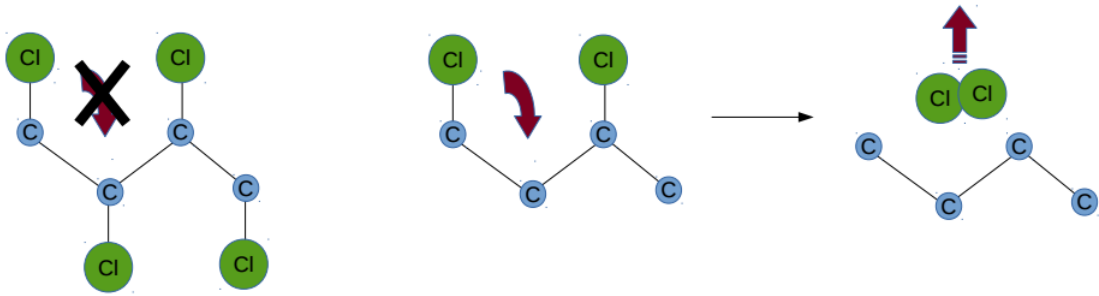


Figura 6.1 – Quando o grafeno é clorado em somente um dos lados, o Cl possui alta mobilidade na superfície. Ao encontrar outro átomo de Cl, formam Cl_2 , que é desorvido. Se o grafeno está na conformação cadeira, essa mobilidade é reduzida.

No entanto, a natureza das ligações do cloro com o carbono pode variar de um caráter mais covalente para um mais iônico, de modo que o Cl não altere a hibridização do grafeno. Isso pode ser obtido utilizando técnicas de incorporação menos energéticas, como plasma com uma tensão de aceleração dos íons baixa ou com filtros que permitam a passagem somente de radicais pouco energéticos [9, 33]. Como consequência, a alta eletronegatividade do cloro adsorvido próximo ao grafeno resulta na dopagem do mesmo com portadores de carga do tipo p. Essa dopagem é responsável por diminuir a resistência de folha do grafeno em várias ordens de grandeza. Portanto, a incorporação de cloro pode servir tanto para diminuir a condutividade da folha de grafeno (quando é ligado covalentemente) quanto aumentá-la (quando é ligado ionicamente). É previsto que o cloro tenda a se ligar covalentemente com mais facilidade nos defeitos do grafeno [35]. Foi observado que quando o grafeno dopado com Cl é submetido a

tratamentos térmicos, sua resistência de folha retorna aos valores pré-cloração devido à perda de Cl [9]. A solução proposta foi a transferência de uma segunda folha de grafeno sobre o grafeno clorado. O resultado é que a resistência de folha se mantém baixa mesmo após várias horas de tratamento térmico a 230 °C em vácuo. No presente trabalho, a cloração fotoquímica foi utilizada pela primeira vez como um método de dopagem do grafeno CVD. A natureza assim como a estabilidade das ligações C-Cl foram investigadas.

6.2 Resultados

6.2.1 Fotocloração permite a incorporação de alta concentração de Cl.

O espectro de XPS mostrado na Figura 6.2 é de uma amostra de grafeno sobre SiO₂ submetida a fotocloração por 20 min. A partir desse espectro estimou-se que a razão Cl/C é aproximadamente igual a 1,5, o que representa uma cobertura muito mais alta do que a obtida em trabalhos anteriores utilizando este tipo de processo de cloração, onde Cl/C ≈ 0,08. Observando o espectro do C 1s da mesma amostra na Figura 6.3, é possível ver um intenso deslocamento químico para altas energias de ligação, condizente com a modificação da nuvem eletrônica do grafeno devido a um elemento mais eletronegativo que o C, como o Cl. A primeira componente é devido a átomos de C que sentem pouca influência da presença do Cl incorporado, pois possui uma energia próxima à de C ligado a C (~ 284,5 eV). A componente em 286,2 eV do deslocamento químico é comumente observada em grafeno tratado com Cl e corresponde a C na presença de um átomo de Cl [9, 15, 36]. Por sua vez, a componente em 288,2 eV é observada em polímeros com alta concentração de Cl em virtude de dois átomos de Cl na vizinhança [37]. A terceira componente em 289,7 eV resulta da presença de três Cl vizinhos, devido à alta concentração de Cl adsorvido [38]. Não pode-se descartar também a possibilidade da contribuição de grupos contendo oxigênio a essas componentes, que poderiam provir de contaminantes durante o processo de cloração.

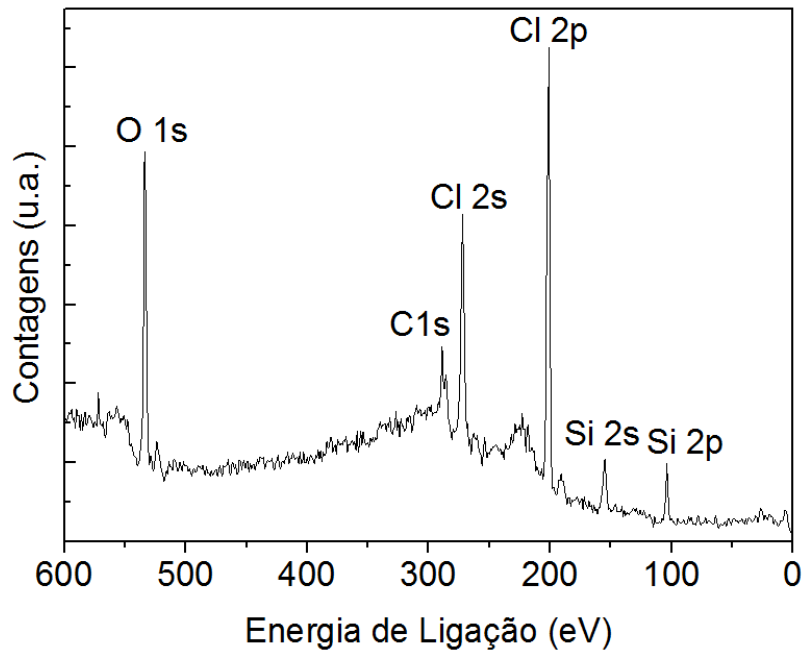


Figura 6.2 – Espectro XPS após cloração. u.a. representa unidades arbitrárias.

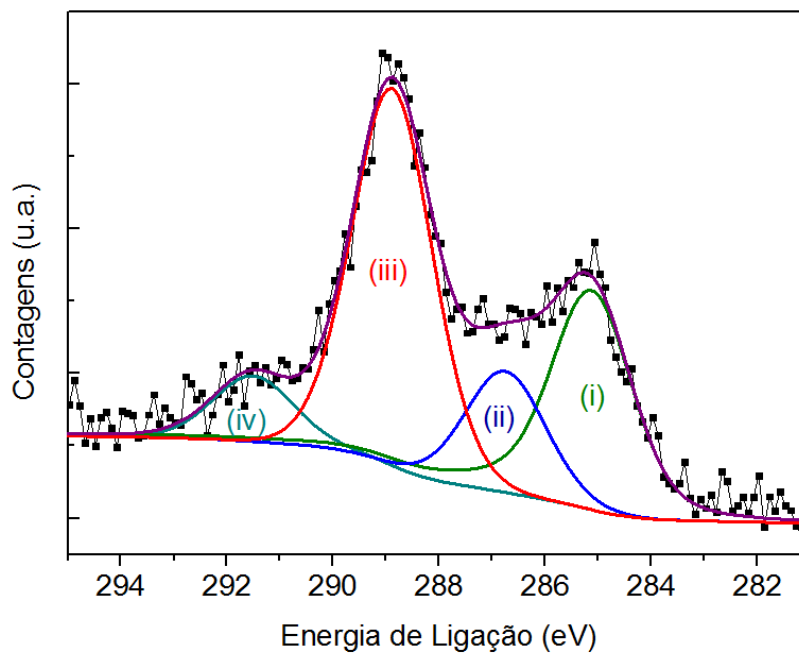


Figura 6.3 – Região do C 1s do espectro XPS da amostra clorada por 20 min. São observadas quatro componentes provindas de átomos de C ligados a C (i), C ligado a Cl (ii) e C na presença de dois (iii) ou três (iv) átomos de Cl vizinhos ou a grupos oxigenados.

Na Figura 6.4 é mostrada a região Cl 2p do espectro XPS de alta resolução obtidos no LNLS. São observados três dubletos oriundos do acoplamento spin-órbita. Todos estão na região do Cl em compostos orgânicos, com o sinal Cl 2p_{3/2} em energias acima de 200 eV. Contudo a existência de dupletos em energias ligeiramente diferentes indicam diferenças no ambiente químico em que se encontra o Cl incorporado. O deslocamento químico para energias maiores indica a presença de outro elemento eletronegativo na vizinhança (como outros átomos de Cl ou O). Portanto, a variação no número de átomos de Cl vizinhos é observada tanto analisando a região do C 1s quanto a do Cl 2p em amostras com alta concentração de Cl. Quando a maior parte do Cl é removida através do tratamento térmico da amostra em 1 atm de Ar a 330 °C, restando apenas uma razão Cl/C em torno de 0,1, somente o doubleto menos energético (que corresponde a Cl na presença de C) é observado.

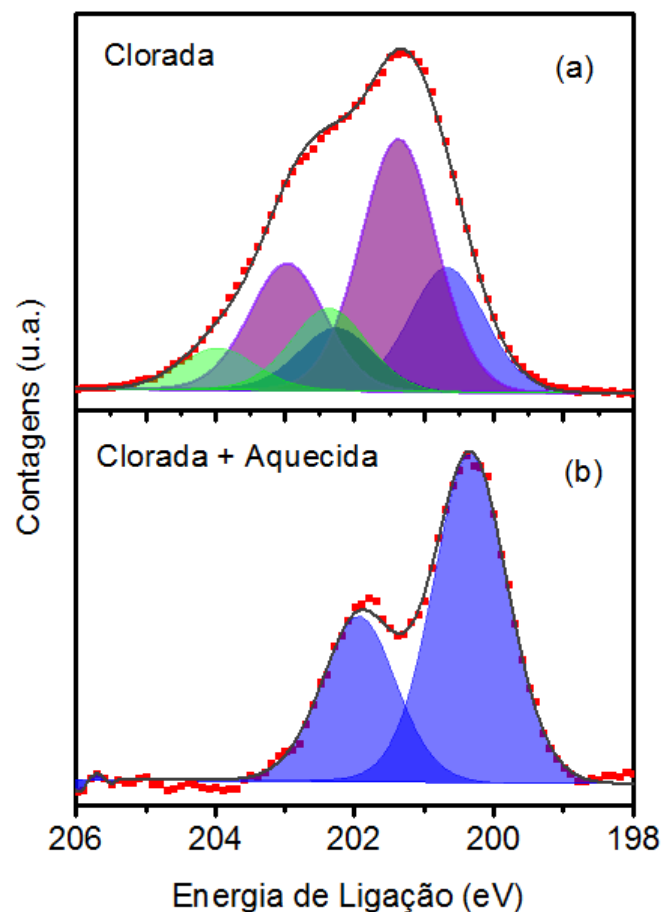


Figura 6.4 – Região do Cl 2p do espectro XPS de alta resolução da amostra clorada por 20 min antes (a) e depois (b) de ser aquecida em 1 atm de Ar a 330 °C.

6.2.2 A luz UV tem papel fundamental na incorporação de Cl.

Afim de demonstrar a importância da lâmpada UV na incorporação do Cl, amostras foram submetidas durante 20 min ao fluxo de gás Cl_2 a outras duas condições: utilizando somente luz das lâmpadas fluorescentes do laboratório e no escuro (com as lâmpadas apagadas e o reator forrado com alumínio). No escuro, a razão Cl/C incorporada foi de apenas 0,05 (Figura 6.5). Como as luzes da sala emitem uma certa quantidade de radiação UV, observou-se um leve aumento na incorporação de cloro (Cl/C = 0,13). Porém, é bastante claro que a radiação da lâmpada UV é essencial para o processo de cloração. Desta forma, a incorporação de Cl não se dá somente pela simples fisiosorção de Cl_2 na superfície do grafeno.

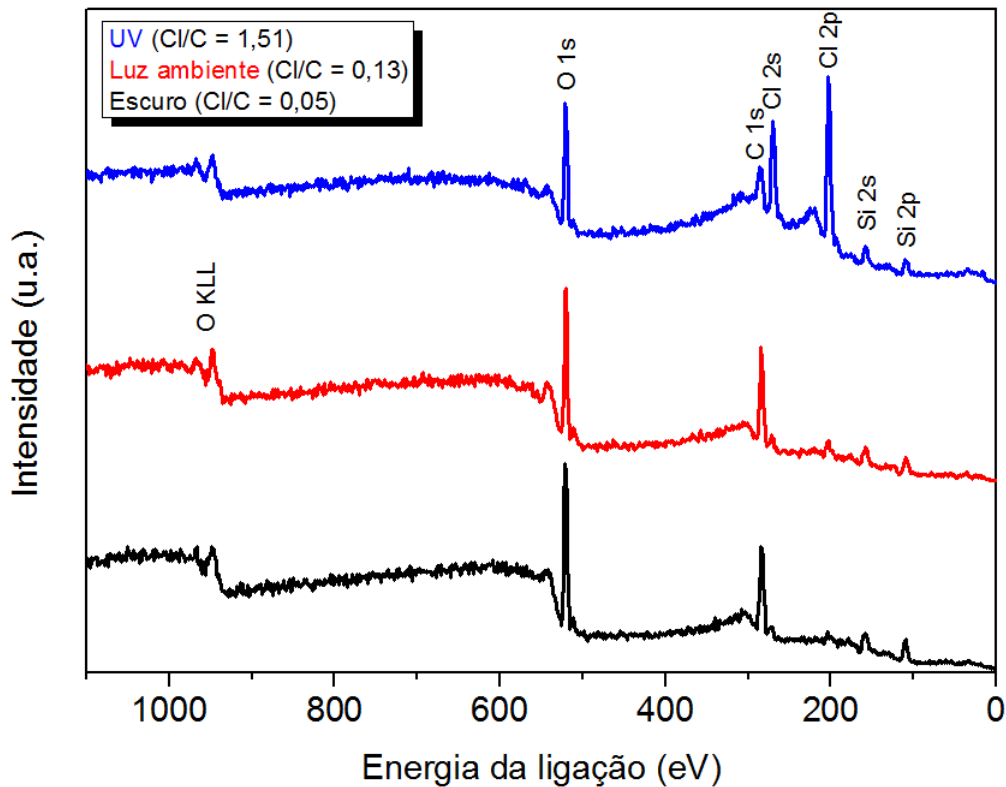


Figura 6.5 – Espectro XPS de amostras de grafeno submetidas a tratamentos com gás Cl_2 em luz UV, luz ambiente e no escuro.

6.2.3 Fotocloração incorpora Cl em diversas camadas de grafite.

Para verificar se o Cl está de fato sendo incorporado na folha de grafeno e não somente em contaminantes na superfície (como resíduos de PMMA provindos do processo de transferência do grafeno para o substrato de SiO_2), uma amostra de HOPG foi submetida ao processo

de fotocloração por 20 min. Verificou-se uma incorporação de Cl com razão Cl/C ~ 3 (Figura 6.6). Alterando o ângulo da amostra em relação ao detector, observou-se uma variação muito pequena da concentração de Cl com a profundidade. Além disso, medidas de espectrometria de retroespalhamento Rutherford mostraram que cerca de $9,4 \times 10^{16}$ Cl/cm² foram incorporados. Considerando que em ângulo rasante o espectro de XPS fornece uma razão Cl/C de aproximadamente 3, estima-se que existam três átomos de Cl para cada átomo de C em cada monocamada. Como uma monocamada corresponde à densidade areal de C de $3,82 \times 10^{15}$ átomos/cm², Cl teria sido incorporado em aproximadamente 8 camadas de profundidade. Estes resultados mostram que o Cl foi não somente incorporado na superfície, como também em camadas mais profundas do grafite. Além disso, a interação do Cl com o C do HOPG fica evidente quando a região do C 1s e do Cl 2p é analisada: a incorporação de Cl resultou no deslocamento químico do pico do C 1s de 284,3 eV para 289,0 eV.

6.2.4 Grafeno clorado é instável.

Na Figura 6.6 é possível observar que após duas semanas exposto ao ar, o HOPG clorado teve a razão Cl/C diminuída, ou seja, Cl foi desorvido. Isso resultou na diminuição do deslocamento químico do pico do C 1s, sua posição voltando para 284,6 eV. É importante salientar que analisando a razão Cl/C em função do ângulo de *take-off*, constatou-se que a perda de cloro foi mais rápida próxima à superfície do que nas camadas mais internas do grafite. Portanto, o HOPG clorado não se mostrou estável exposto ao ar. O mesmo foi observado no caso do grafeno sobre SiO₂. Foram obtidos espectros de XPS ao longo de um mês de uma amostra armazenada em ar (Figura 6.7). Foi verificada que ela perdeu grande parte de seu conteúdo de cloro na primeira semana. Após esta perda rápida, foi visto que durante as três semanas seguintes a concentração de cloro diminuiu gradativamente de 0,2 a 0,1.

Para verificar a resistência que o cloro incorporado teria à remoção com água, uma amostra de grafeno sobre SiO₂ foi mergulhada em 1 min em água deionizada. A razão Cl/C final foi de 0,1. É interessante que essa também é a razão de Cl/C remanescente quando o grafeno é aquecido a 330 °C durante 30 min em 1 atm de Ar. Este é um indício de que uma pequena parte do cloro incorporado está mais fortemente ligado ao grafeno. É bastante provável que estas ligações mais fortes se dêem em defeitos e fronteiras de grão, que servem de sítios de incorporação de outros átomos, como oxigênio.

Além disso, percebeu-se que durante medidas de XPS o cloro era removido (Figura

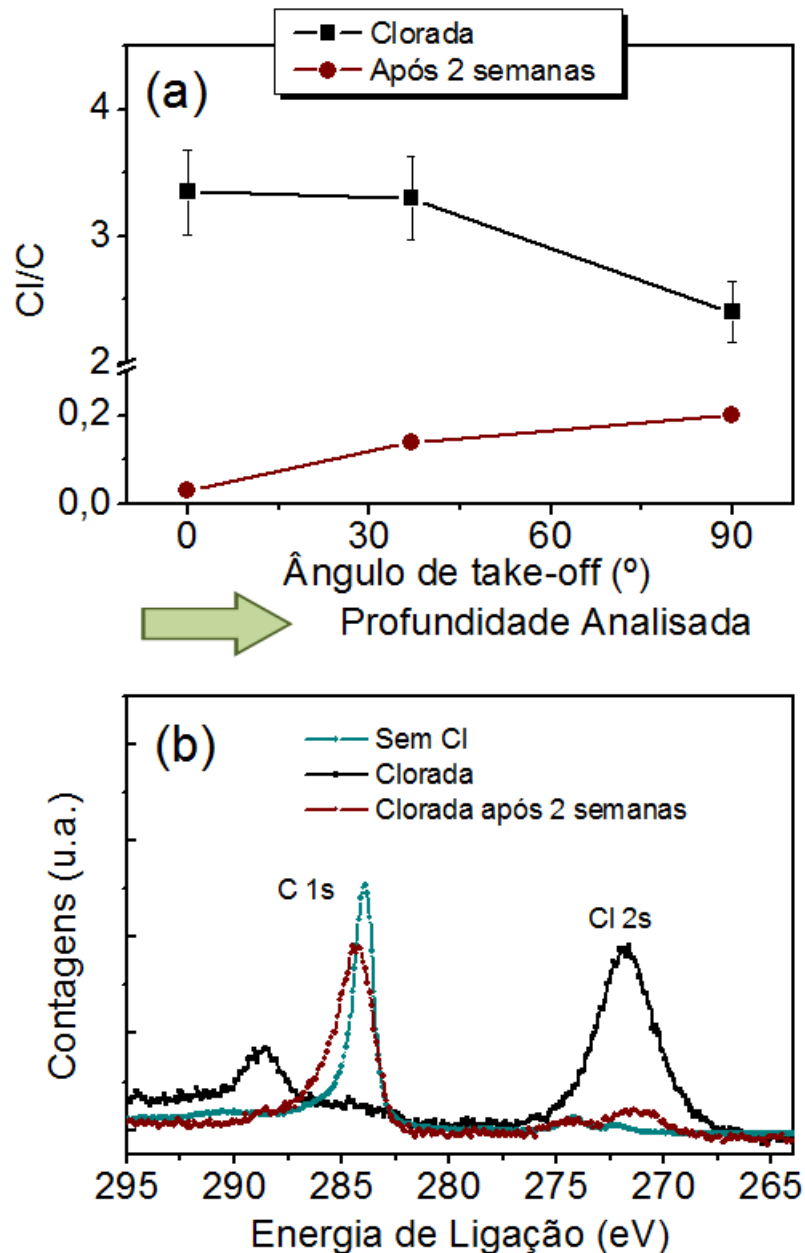
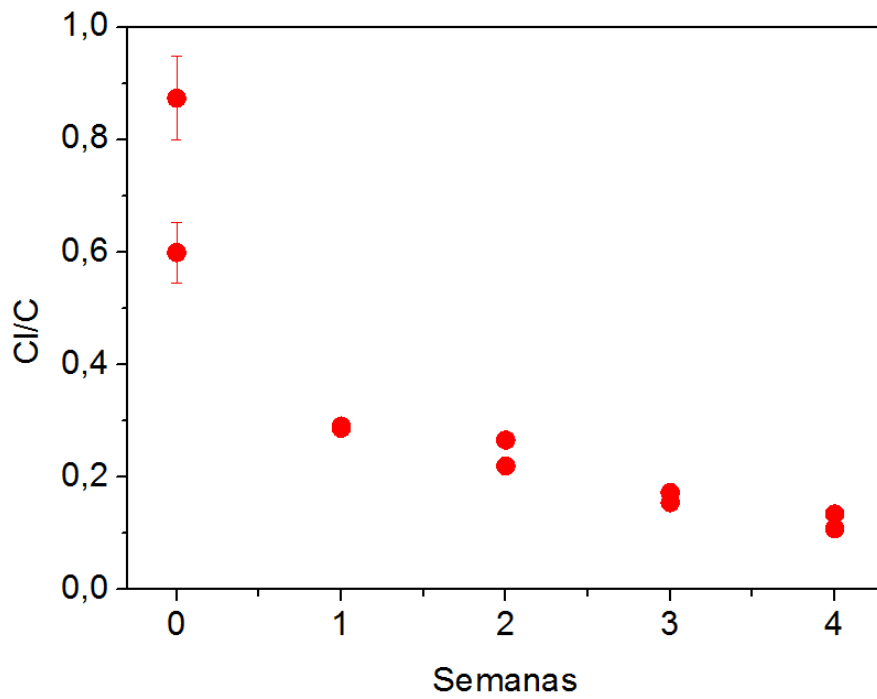
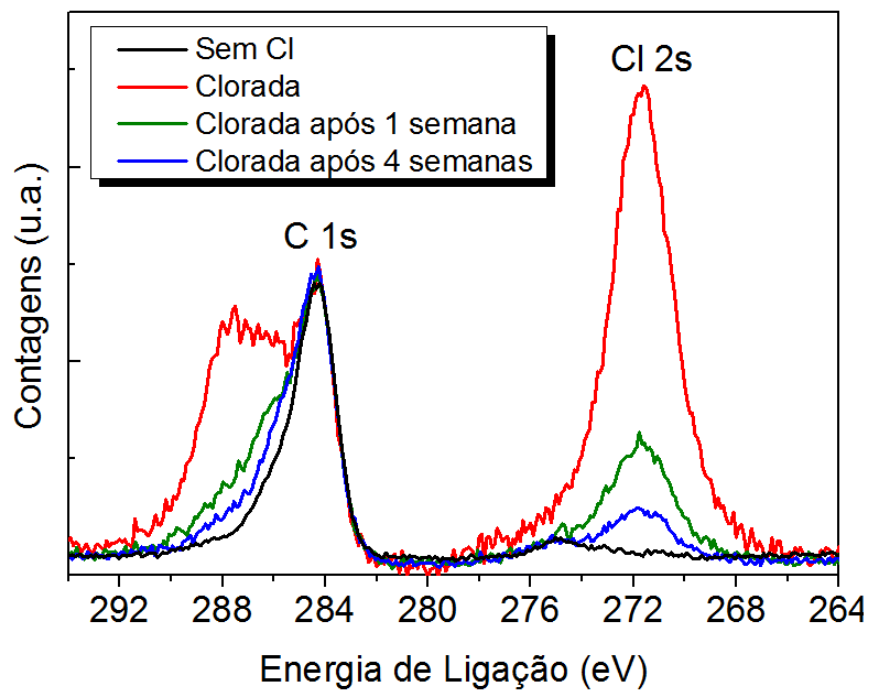


Figura 6.6 – (a) Razão Cl/C em função do ângulo de *take-off* e (b) espectros do C 1s e Cl 2s do HOPG clorado, imediatamente após a cloração e duas semanas após ser exposto ao ar. Para comparação o espectro do HOPG não-clorado também é mostrado.

6.8). Para verificar se este seria um efeito térmico da irradiação da amostra, afastou-se a fonte de raios X da mesma, já que a densidade de potência da radiação que atinge a amostra cai com o quadrado da distância da fonte. De fato, após esse cuidado ter sido tomado, a perda de Cl durante as análises de XPS tornou-se desprezível. Portanto é essencial em trabalhos futuros envolvendo a análise por técnicas como XPS que a densidade de potência à qual a amostra é submetida seja levada em consideração.



(a)



(b)

Figura 6.7 – Variação da razão Cl/C (a) e dos espectros do C 1s e do Cl 2p (b) com o tempo de exposição ao ar.

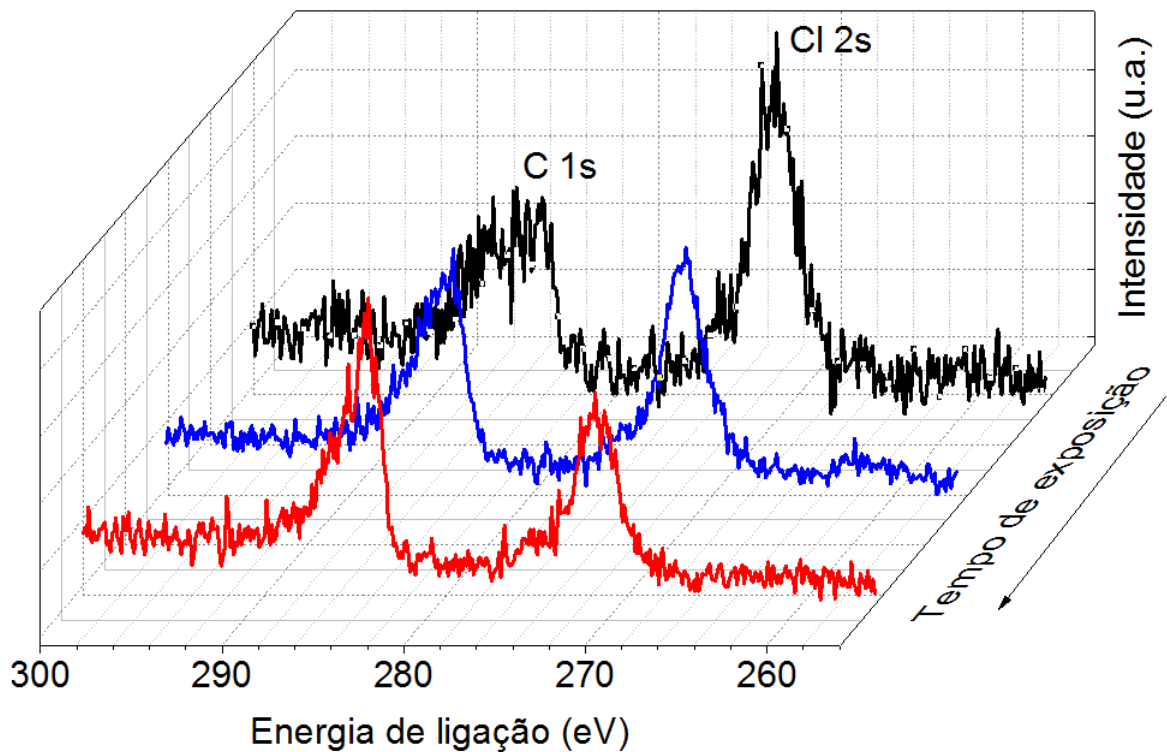


Figura 6.8 – Variação da região do C 1s e Cl 2s do espectro de XPS de amostra de grafeno clorado sobre SiO₂ em função da exposição a raios X.

6.2.5 Exposição aos componentes do ar acelera perda de Cl.

Com o objetivo de determinar se a umidade presente no ar teria algum papel na remoção do cloro, amostras de grafeno foram mantidas durante uma semana em quatro tipos de ambiente: ar atmosférico, 1 atm de N₂, 1 atm de O₂, vácuo da ordem de 10⁻⁸ mbar, e 20 mbar de vapor d'água. A amostra mantida em 20 mbar de vapor d'água teve a maior perda de cloro, enquanto que a amostra mantida em uma atmosfera inerte de N₂ teve a perda de cloro drasticamente reduzida, como pode-se ver na Figura 6.9. A perda de Cl também foi suprimida mantendo a amostra em vácuo, porém o efeito foi menos drástico. Isso era esperado, já que pressões mais baixas facilitaríamos a dessorção. No entanto, é evidente que componentes presentes no ar, como O₂ e água, são responsáveis por acelerar a perda de Cl, de modo que essa não se dá somente através de um processo físico de dessorção, mas também por um processo químico.

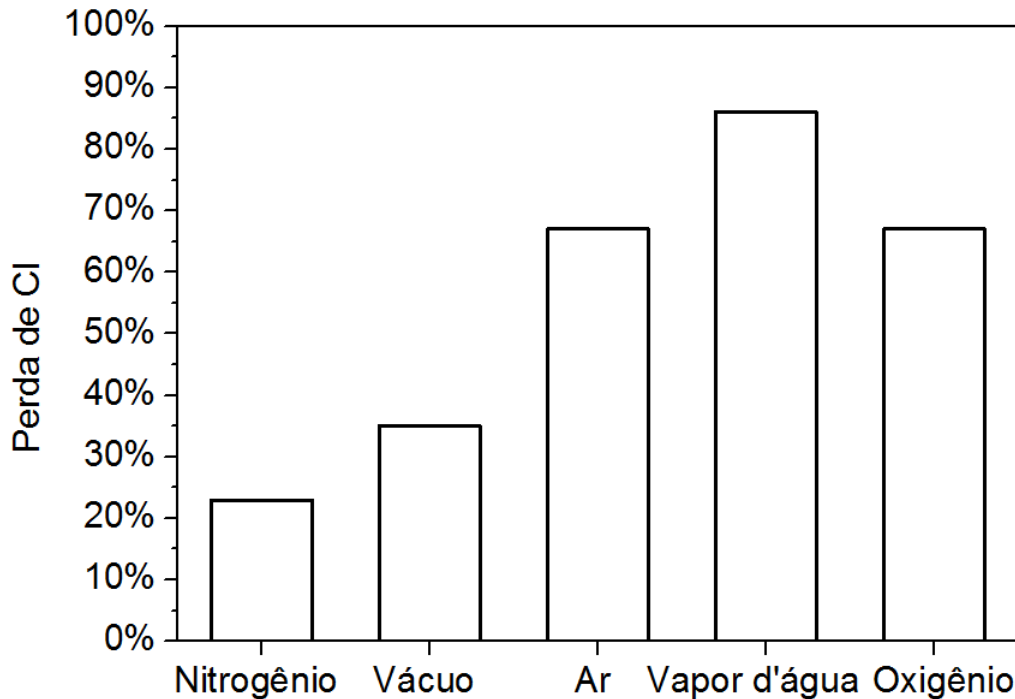


Figura 6.9 – Perda percentual de Cl em amostras mantidas durante uma semana em ambientes diferentes: nitrogênio (1 atm), oxigênio (1 atm), ar, vácuo (10^{-8} mbar) e vapor d'água (20 mbar).

6.2.6 Cloro dopa grafeno reversivelmente com lacunas.

Na Figura 6.10, espectros Raman de amostras com diferentes razões Cl/C são mostradas. O pico D não apresentou aumento devido ao processo de cloração, o que indica que o Cl não alterou a hibridização dos átomos de C nem resultou na formação de defeitos no grafeno. No entanto, quando a razão Cl/C aumenta, picos adicionais aparecem em 1160, 1290 e 1500 cm^{-1} . Esses picos não haviam sido observados até o momento na literatura sobre grafeno clorado. Porém, poderiam corresponder a picos em posições similares encontrados em grafeno multicamada dopado com K e Rb: 1128, 1264 e 1466 cm^{-1} com um laser de comprimento de onda próximo (514 nm) ao utilizado neste trabalho (532 nm). Tais picos são atribuídos ao dobramento do grafeno. Além disso, como o espectro do policloreto de polivinila (PVC) apresenta picos em 1100 e 1500 cm^{-1} é possível que a origem dos picos observados no grafeno clorado seja da interação do Cl com o C.

Conforme a razão Cl/C aumenta, os picos G e 2D se deslocam para maiores números de onda (ou seja, maiores energias) como pode ser visto na Figura 6.10. Essa é uma evidência que a dopagem do grafeno ocorre conforme mais Cl é incorporado. Os histogramas da Figura 6.11 foram feitos a partir de espectros Raman obtidos em cerca de 400 pontos de amostras cloradas

para demonstrar a variação da posição dos picos G e 2D, da largura do pico G e da razão entre as intensidades dos picos 2D e G. Pode-se ver que além dos picos G e 2D serem deslocados para energias maiores quanto maior a quantidade de Cl incorporada, o pico G também é estreitado e a intensidade entre os picos 2D e G diminui, caracterizando a dopagem com lacunas.

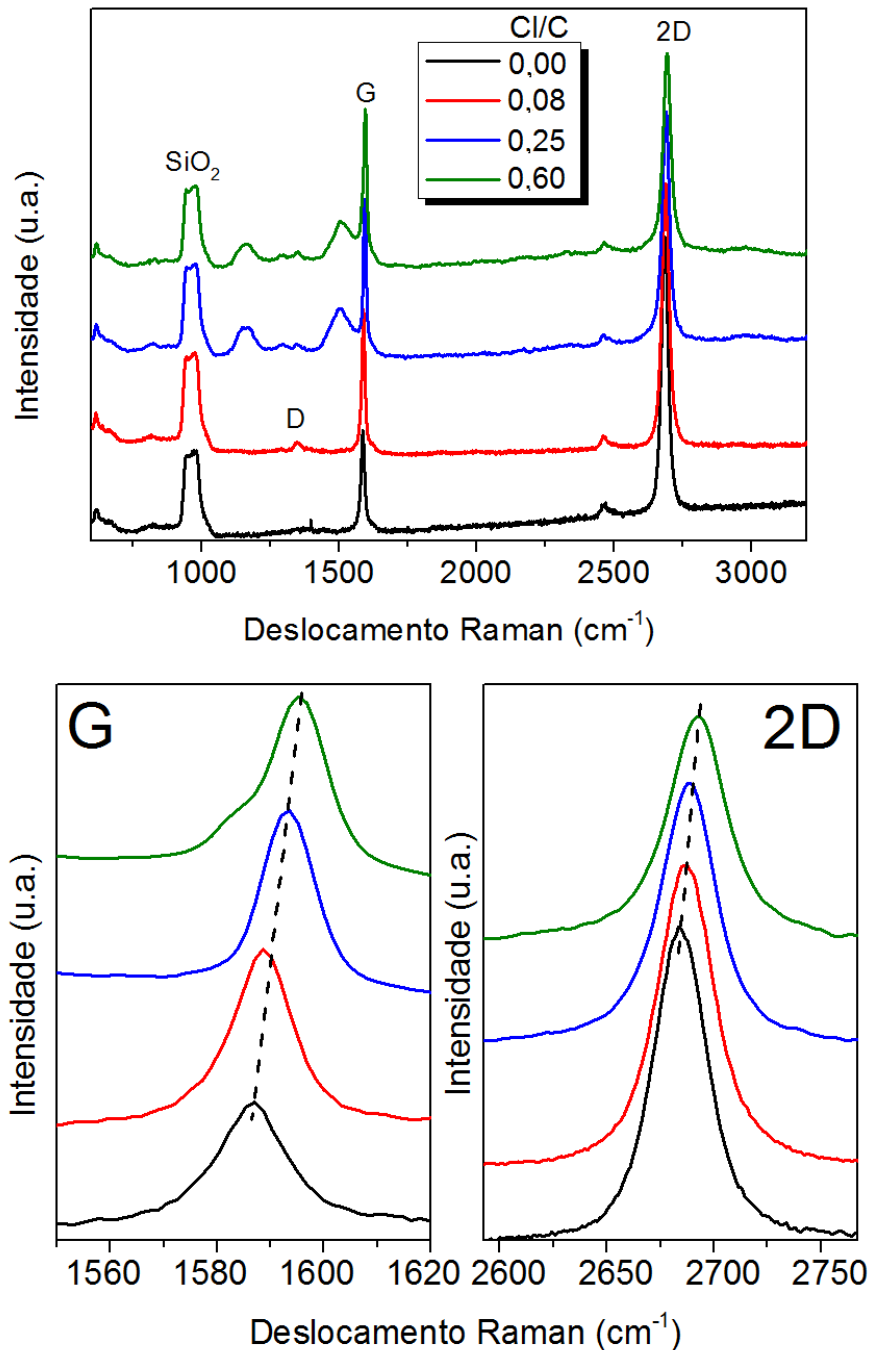


Figura 6.10 – Espectros Raman de amostras de grafeno sobre SiO_2 com várias porcentagens de Cl incorporado.

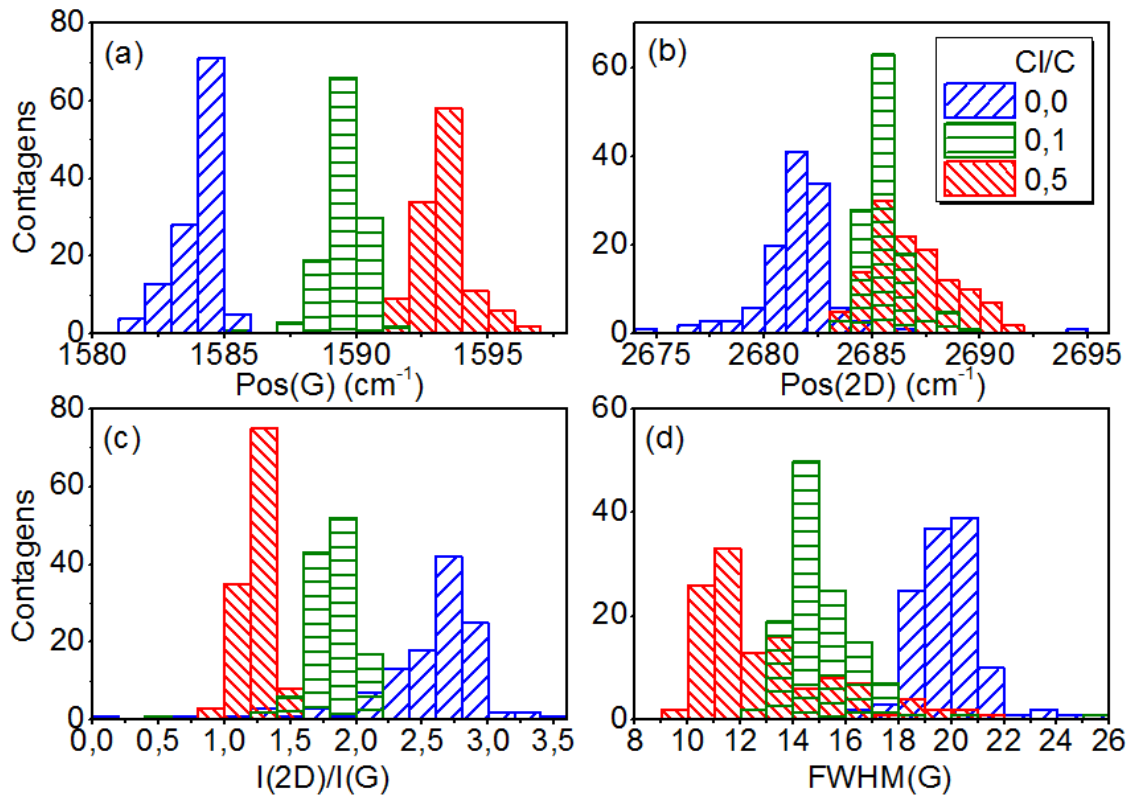


Figura 6.11 – Posição dos picos G (Pos(G)) e 2D (Pos(2D)), a razão entre as intensidades dos dois ($I(2D)/I(G)$), assim a FWHM do pico G (FWHM(G)), variam com a quantidade de cloro incorporado.

O método van der Pauw foi utilizado para determinar a concentração de portadores de carga, assim como a resistência de folha, em três amostras: grafeno antes da cloração, grafeno após ser clorado por 20 min e grafeno clorado após ter grande quantidade de Cl removido através do seu aquecimento em 1 atm de Ar a 200 °C por 30 min (Figura 6.12). O que se observou foi o aumento do número de portadores de carga tipo lacunas e como consequência a redução da resistência de folha da amostra clorada em comparação com o grafeno sem Cl. Após a remoção de Cl por tratamento térmico, a concentração de portadores de carga a resistência de folha retornaram quase ao seu valor inicial. Portanto, a dopagem mostrou-se reversível com a remoção de Cl.

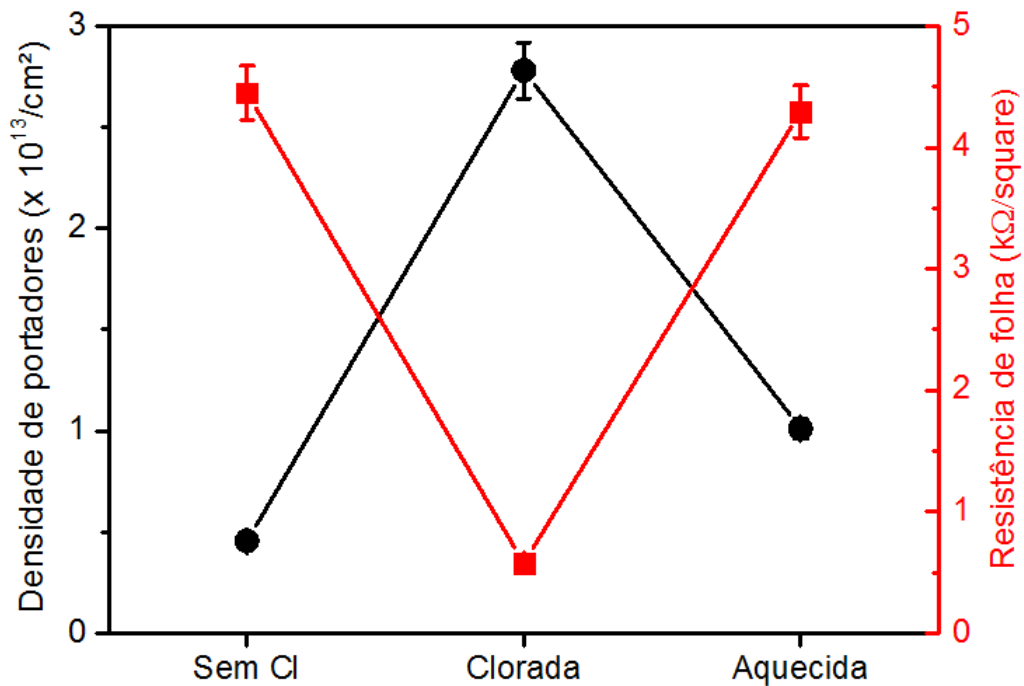


Figura 6.12 – Concentração de portadores de carga e resistência de folha em 3 amostras: sem Cl, clorada e aquecida após ser clorada.

6.2.7 A incorporação de Cl resulta em mudanças morfológicas reversíveis no grafeno

A Figura 6.13 mostra medidas de NEXAFS resolvidas em ângulo ao redor da borda K do C de três amostras de grafeno sobre SiO_2 : uma amostra sem Cl, uma amostra clorada por 20 min e uma amostra clorada e subsequentemente aquecida em 1 atm de Ar a 330°C por 30 min para remover a maior parte do Cl incorporado (como comentado anteriormente, resta cerca de $\text{Cl}/\text{C} = 0,1$). É possível observar uma dependência angular nas curvas da amostra sem Cl. Quando o ângulo θ entre o feixe e o plano da amostra é de 26° , a transição $1s \rightarrow \pi^*$ é favorecida, como esperado para uma amostra de grafeno. Contudo, quando Cl é incorporado, essa dependência angular desaparece. Isso significa que as ligações no grafeno já não tem uma direção preferencial. Essa perda de direção preferencial ocorre quando o grafeno se encontra corrugado, conforme a Figura 4.17. Além disso, percebe-se o surgimento de uma nova componente devido ao Cl. Quando a amostra foi aquecida, essa componente desapareceu e as medidas voltaram a ter dependência angular, mostrando que o grafeno retornou à sua morfologia original. A razão de dicroísmo foi calculada para quantificar tais variações na morfologia. Para isso, construiu-se o gráfico da Figura 6.14, em que a área do pico correspondente à transição $1s \rightarrow \pi^*$ é descrita em função do $\cos^2 \theta$. Extrapolando as retas para $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 90^\circ$, tem-se segundo a equação

4.12, os valores de DR da tabela 6.1. Pode-se observar que a cloração resulta na variação de DR = -0,80 para DR = -0,07, evidenciando um alto grau de corrugação do grafeno. Após o aquecimento, DR retorna a um valor próximo de -1 (DR = -0,96).

Tabela 6.1 – Áreas do pico π^* quando $\theta = 0^\circ$ (A_0), área do pico quando $\theta = 90^\circ$ (A_{90}) e razões de dicroísmo (DR) obtidas a partir das retas da Figura 6.14.

Amostra	A_0	A_{90}	DR
Grafeno/SiO ₂	0,132	0,015	-0,80
Grafeno/SiO ₂ + Cl	0,127	0,111	-0,07
Grafeno/SiO ₂ + Cl + Aquecimento	0,187	0,008	-0,96

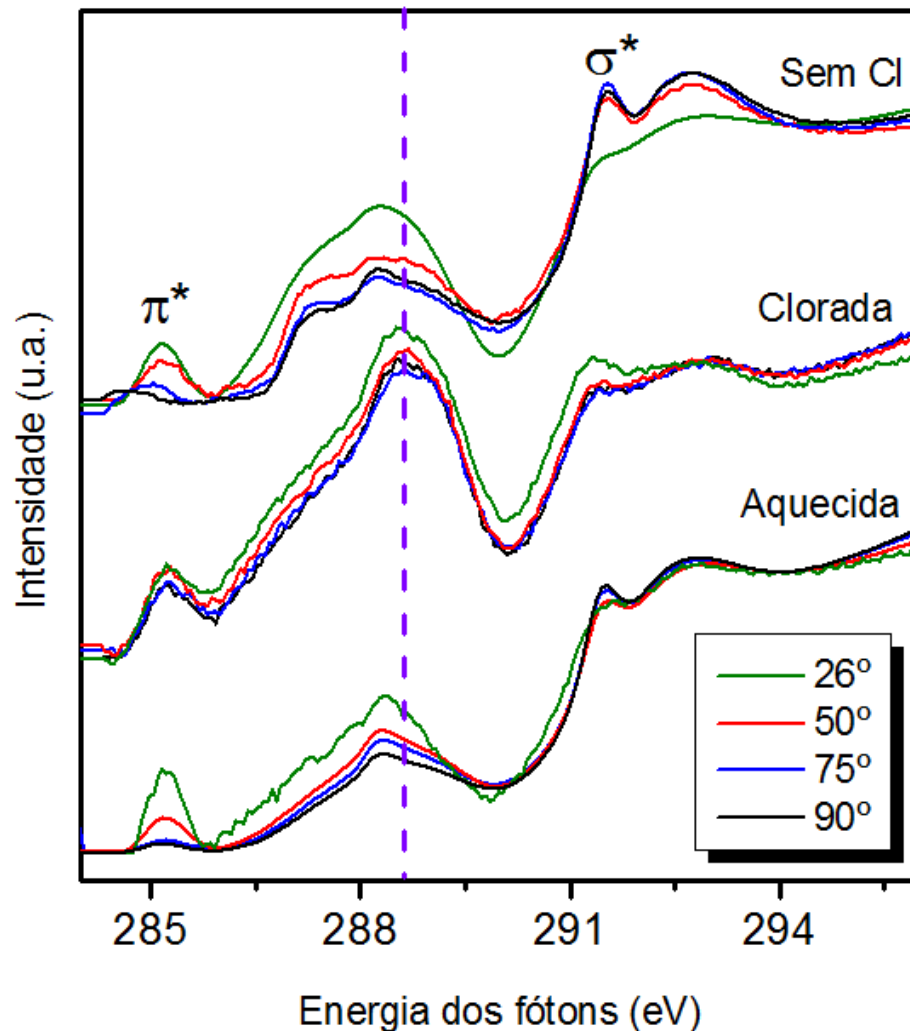


Figura 6.13 – Medidas de NEXAFS resolvidas em ângulo na borda K do C de uma amostra sem Cl, uma amostra clorada e uma amostra aquecida após ter sido clorada. É tomado o ângulo θ entre o feixe incidente e o plano da amostra. A linha tracejada marca a componente devido à incorporação de Cl.

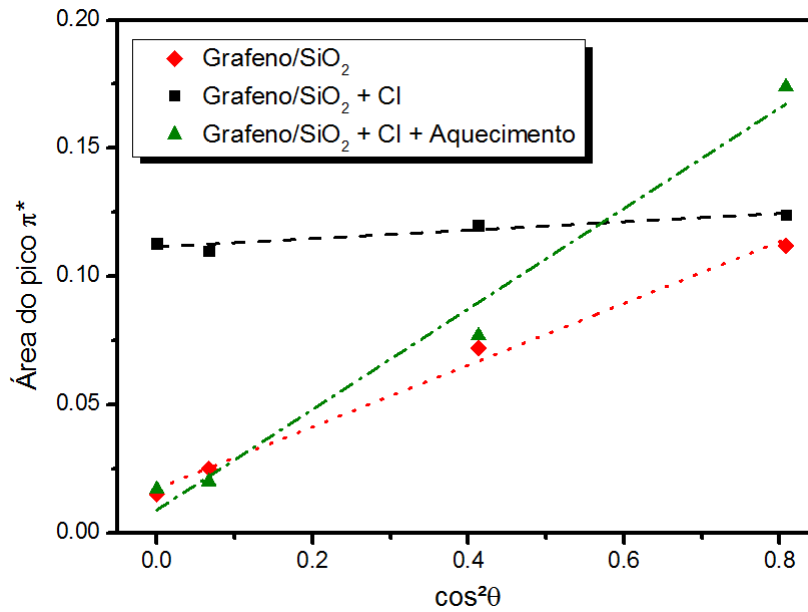


Figura 6.14 – Variação da área do pico π^* em função de $\cos^2\theta$.

6.2.8 É possível variar a dopagem utilizando irradiação a laser

É conhecido de trabalhos anteriores que a radiação laser pode ser utilizada para remover Cl incorporado anteriormente [39]. No presente trabalho, esta propriedade foi explorada com o objetivo de ajustar a dopagem do grafeno em áreas da ordem de micrometros através da remoção gradual de Cl. Para tanto, obteve-se um espectro Raman de um ponto da amostra utilizando uma densidade de potência baixa ($2 \mu\text{W}/(\mu\text{m})^2$). Em seguida, aumentou-se a densidade de potência do laser do Raman para $20 \mu\text{W}/(\mu\text{m})^2$ e fizeram-se outras 3 medidas consecutivas no mesmo ponto. Na Figura 6.15 compara-se o espectro da amostra antes de ser irradiada com laser a uma alta potência com o espectro obtido durante a terceira irradiação. Pode-se observar que os picos em 1160 , 1290 e 1500 cm^{-1} , surgidos após a cloração, desaparecem, mostrando que até mesmo este aspecto da cloração é reversível. A Figura 6.16 mostra os parâmetros $\text{Pos}(G)$, $\text{Pos}(2D)$, $I(2D)/I(G)$ e $\text{FWHM}(G)$ de cada um dos quatro espectros obtidos. Verificou-se que a dopagem é gradativamente reduzida conforme a amostra é irradiada. A variação da dopagem utilizando radiação laser com área focal micrométrica é bastante interessante porque permitiria reduzir a dopagem em áreas específicas e arquitetar canais com diferentes graus de condutividade.

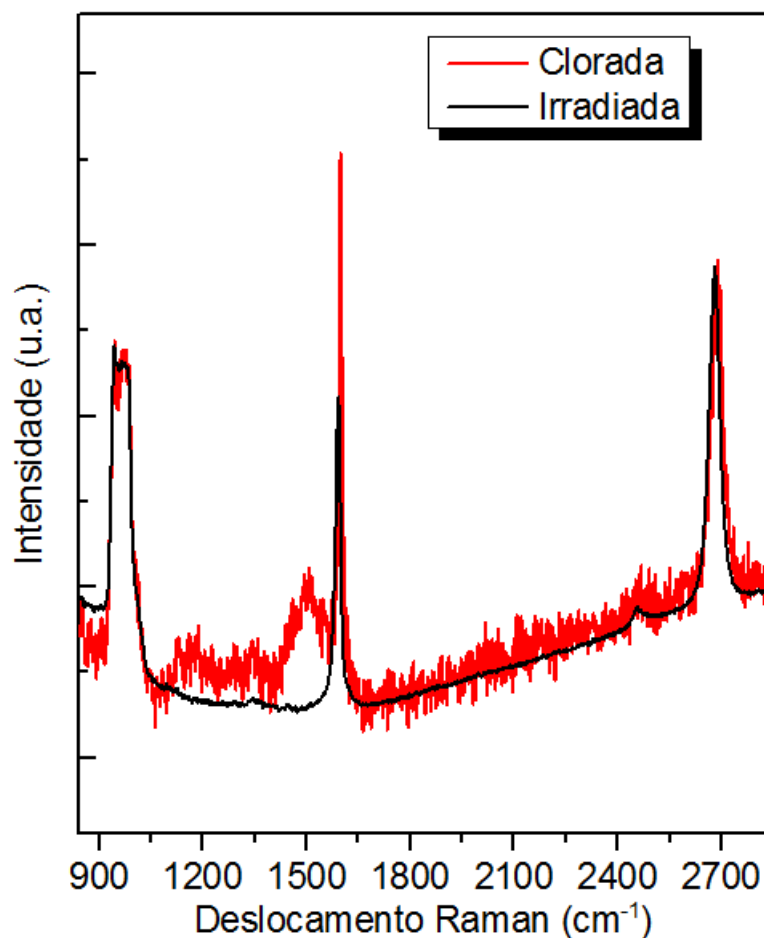


Figura 6.15 – Espectros Raman obtidos com laser a baixa potência (linha vermelha) e após o ponto ser irradiado com laser a alta potência (linha preta).

6.2.9 Cl fortemente ligado pode ser removido utilizando a técnica de excitação de elétrons de camadas internas.

Foi observado por análise de XPS de alta resolução que até mesmo amostras que não foram submetidas ao processo de fotocloração apresentavam sinal de Cl ligado a C, semelhante ao da Figura 6.4 (b). Esse Cl é muito provavelmente oriundo do processo de transferência do grafeno crescido por CVD sobre Cu para o substrato de Si, já que FeCl₃ costuma ser utilizado para remover o Cu. Tais contaminantes de Cl não foram removidos nem mesmo quando o grafeno foi submetido a tratamento térmico em vácuo (10^{-7} mbar) a 200 °C. Para tentar remover esses átomos de Cl mais fortemente ligados, uma amostra de grafeno foi submetida a radiação síncrotron por 35 min em duas energias: 190,0 eV e 204,3 eV. Pode-se observar na Figura 6.17 que 190 eV corresponde a uma energia abaixo da borda L de absorção do Cl. 204,3 eV, por sua vez, corresponde à energia de transições 2p → 4s. Na Figura 6.18 pode-se ver que a

amostra irradiada a 204,3 eV teve o sinal de Cl reduzido mais drasticamente, demonstrando que a excitação de elétrons da borda L do Cl pode ser utilizada para remover Cl mais fortemente ligado ao grafeno.

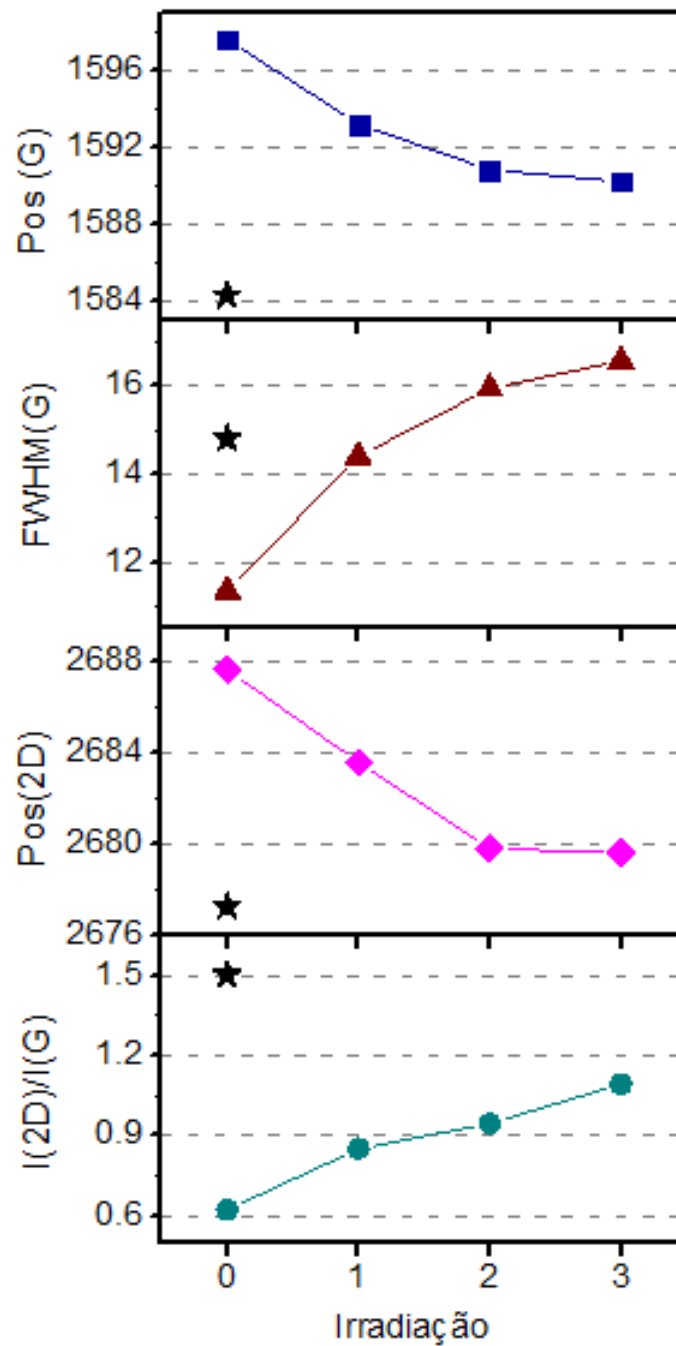


Figura 6.16 – Variação de Pos(G), Pos(2D), I(2D)/I(G) e FWHM(G) com cada passo de irradiação. Zero representa a medida feita utilizando laser a baixa potência. A estrela marca o valor mediano destes parâmetros obtidos para amostra não-clorada a partir dos histogramas da Figura 6.11.

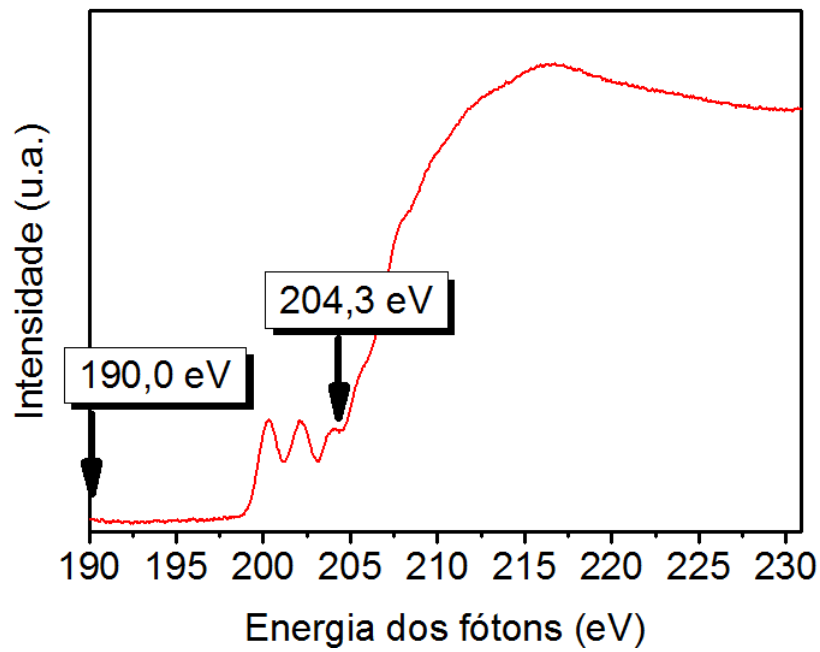


Figura 6.17 – Borda L de absorção do Cl de uma amostra de grafeno submetida à fotocloração.

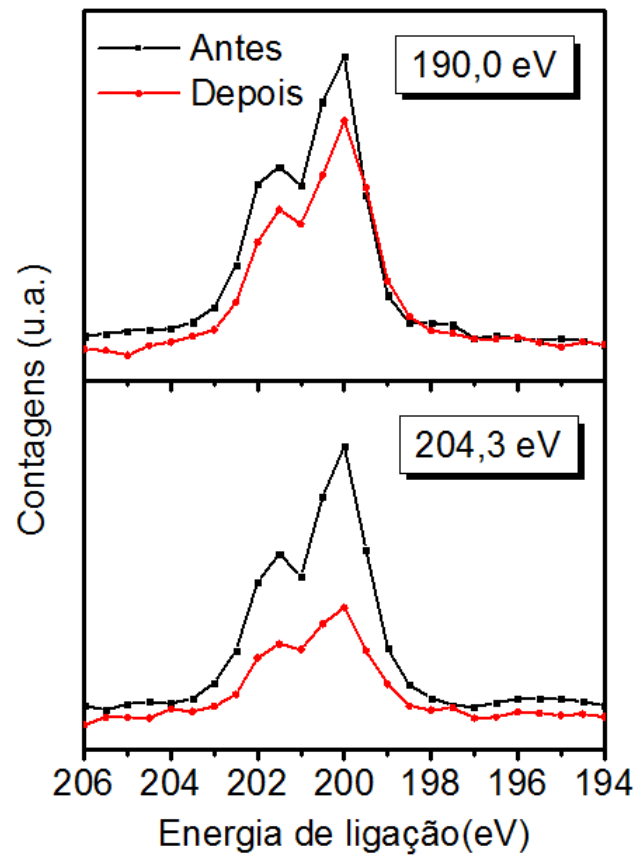


Figura 6.18 – Amostra de grafeno com contaminantes de Cl submetida à irradiação com luz síncrotron com energia de 190,0 eV e 204,3 eV por 35 min.

7 CLORAÇÃO DE GRAFENO EPITAXIAL E NANOFITAS

7.1 Estado da arte

É previsto que a incorporação de halogênios, como Cl e Br, levem a mudanças drásticas nas propriedades elétricas e magnéticas de nanofitas de grafeno [40]. Dentre estas mudanças está a dopagem do tipo p, devido a suas altas eletronegatividades, e diferentes ordenamentos magnéticos (ferro e antiferromagnético) dependendo na concentração e no tipo de bordas que essas fitas apresentam. É destacado que, justamente pelo grande número de tipos de ligações com o C e diferentes ligações com as bordas, vários cenários diferentes podem ser obtidos. A funcionalização das bordas das fitas permite a modulação de suas propriedades, como solubilidade, largura da banda proibida e transporte de carga [13]. Além disso, a cloração poderia servir para futuras modificações do grafeno. Já foi demonstrado, por exemplo, que a cloração fotoquímica do grafeno epitaxial sobre SiC(0001) permite a incorporação de Cl no grafeno e a substituição subsequente do mesmo por outras espécies orgânicas [41]. No presente trabalho, foram investigadas diferenças na reatividade da *buffer layer* e do grafeno epitaxial à cloração fotoquímica, assim como os efeitos de tal cloração a nanofitas de grafeno.

7.2 Resultados

7.2.1 Grafeno epitaxial é mais inerte que o grafeno crescido por CVD.

Na Figura 7.1 são mostrados espectros de XPS na região do C 1s de amostras de *buffer layer* (BL) sobre SiC e de grafeno/BL/SiC antes e após a cloração fotoquímica. Antes da cloração, ambas as amostras possuem três componentes: uma devido a C pertencente ao SiC em 283,3 eV, uma devido a C ligado a C em 284,4 eV, que pode ser atribuída tanto ao C da BL quanto do grafeno, e uma componente de muito baixa intensidade devido a contaminantes de oxigênio (C-O: 286 eV). Após a cloração pode-se ver que o espectro do C na amostra de BL/SiC sofre mudanças drásticas, com componentes intensas de deslocamento químico que correspondem a C-Cl (286,2 eV) e C-Cl₂ (288,2 eV). A incorporação de Cl fica evidente pela presença do pico do Cl 2p em 200,1 eV, energia de ligação característica de materiais orgânicos clorados (Figura 7.2). Na amostra em que uma folha de grafeno cobre a BL, as componentes de maior energia possuem bem menor intensidade. Isso demonstra uma inércia à cloração maior

do que a BL e o grafeno CVD, possivelmente devido à ausência de defeitos no grafeno epitaxial.

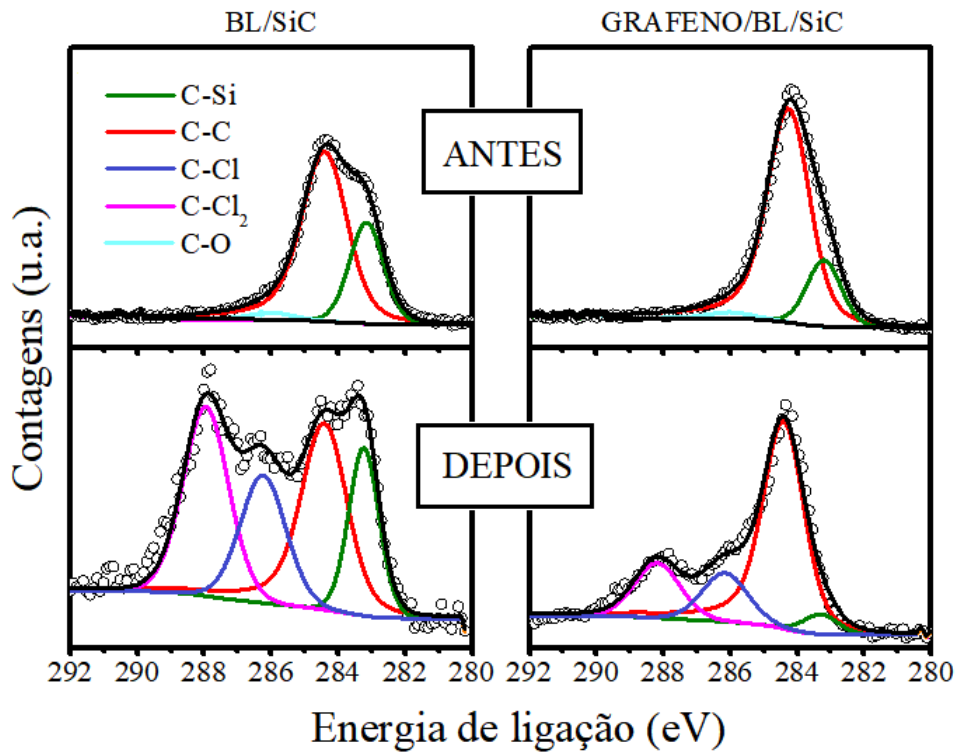


Figura 7.1 – Espectros XPS na região do C 1s de amostras BL/SiC e Grafeno/BL/SiC antes e depois de cloradas por 20 min.

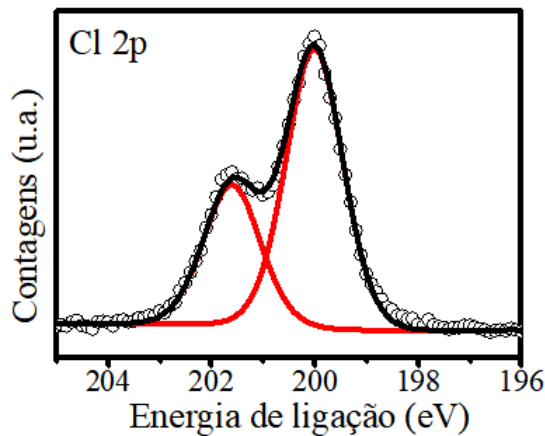


Figura 7.2 – Espectro XPS na região do Cl 2p de amostra de BL/SiC depois de clorada por 20 min.

A hipótese de que o cloro se encontra incorporado na BL, e não no grafeno epitaxial, é corroborada por medidas de NEXAFS. Na borda K do C da amostra de BL surge um pico com energia 288,3 eV, energia similar ao do pico devido à ligação do C com Cl observado no grafeno CVD (Fig. 7.3). No caso da amostra de grafeno clorada, esse pico não é observado.

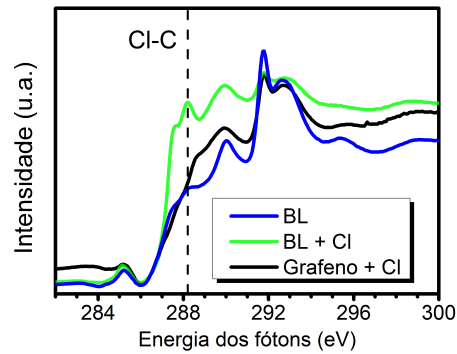


Figura 7.3 – Espectros de NEXAFS na borda K do C de uma amostra de BL antes e depois da cloração e de uma amostra de grafeno/BL/SiC depois da cloração.

7.2.2 A cloração não provoca corrosão das nanofitas.

O mesmo comportamento visto no grafeno monocamada foi observado nas fitas monocamada sobre BL/SiC. Na Figura 7.4 pode-se ver que após a cloração surgem as mesmas componentes associadas à inserção de Cl na BL. Na Figura 7.5 são mostradas imagens de fase e de altura obtidas por AFM de fitas de grafeno monocamada crescidas sobre BL/SiC. Observa-se que a largura das mesmas varia em torno de 100 a 300 nm, antes e após a cloração, e que o perfil de altura obtido não mostrou qualquer sinal de corrosão após a cloração.

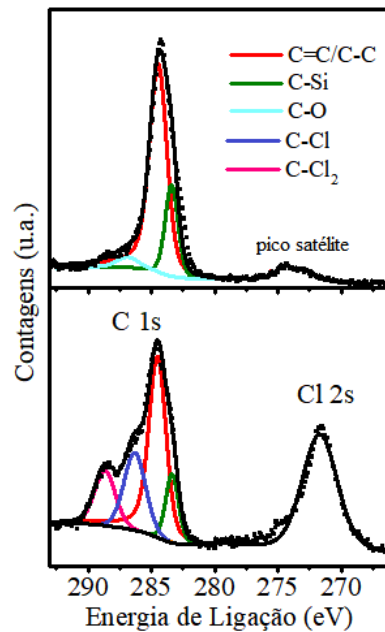


Figura 7.4 – Região de XPS do C 1s e do Cl 2s de amostra de nanofitas antes e depois de ser clorada.

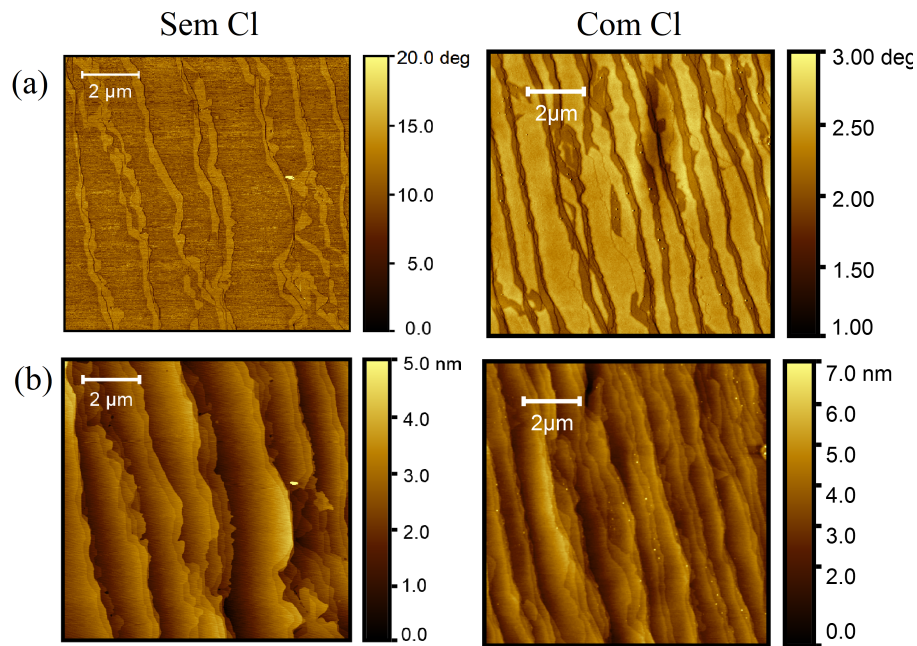


Figura 7.5 – Imagens de AFM de fitas de grafeno antes e depois de serem cloradas, mostrando a diferença de fase (a) e de altura (b).

7.2.3 Incorporação de Cl na buffer layer altera a tensão mecânica aplicada ao grafeno.

Análises de Raman mostraram que a cloração tem efeito sobre o grafeno epitaxial, mesmo este sendo mais inerte, devido à presença de Cl na BL adjacente. Na Figura 7.6 pode-se ver que o único efeito do Cl sobre o espectro Raman da BL é a diminuição do seu sinal característico composto por largas bandas G e D. No entanto, o espectro da amostra grafeno/BL/SiC clorada apresenta diferenças significativas quando comparada à não clorada. Dentre essas diferenças está o deslocamento do pico G e 2D para maiores números de onda, o que pode indicar tanto dopagem do tipo p quanto modificações nas tensões mecânicas. De fato, seria esperado que se o Cl interagisse com o grafeno, haveria dopagem do tipo p. Porém, alguns fatos sugerem que o efeito predominante no espectro Raman não é a alteração da dopagem: o deslocamento do pico 2D é muito mais acentuado do que em relação ao do G, e a largura a meia altura do pico G aumenta. Mudanças drásticas na posição do pico 2D costumam estar relacionadas com modificações nas tensões mecânicas aplicadas ao grafeno. Além disso, o aumento da largura do pico G pode estar relacionado à separação do pico G em duas componentes, o que ocorre quando tensões muito grandes são aplicadas. Somado a essas evidências está o fato que medidas de van der Pauw realizadas em uma amostra de grafeno epitaxial com e sem Cl mostram que a dopagem não é alterada significativamente.

Tabela 7.1 – Variações após cloração fotoquímica por 20 min da posição dos picos G e 2D, da intensidade entre ambos, e da largura a meia altura de G.

	ΔG (cm ⁻¹)	$\Delta 2D$ (cm ⁻¹)	$\Delta I_{2D/G}$ (u.a.)	Δw_G (cm ⁻¹)
CVD Monocamada	+9,32 ± 0,10	+5,30 ± 0,10	-1,28 ± 0,38	-6,88 ± 1,32
Epitaxial Monocamada	+3,26 ± 1,73	+17,58 ± 2,62	+0,16 ± 0,08	+6,72 ± 0,40
Epitaxial Bicamada	-3,92 ± 0,85	-	-	+2,12 ± 0,47

A análise do grafeno bicamada sobre SiC demonstra que esse é um efeito exclusivo de amostras contendo *buffer layer*. Neste caso, após a oxidação do substrato, não tem-se mais BL: a BL desacopla e se torna uma segunda folha de grafeno. Ao analisar a tabela 7.1, pode-se ver que, após a cloração, o pico G se desloca para menores números de onda e sua largura a meia altura aumenta no caso da amostra bicamada. Como o grafeno epitaxial é do tipo n sobre o SiC, uma pequena dopagem do Cl (que por ser eletronegativo é um dopante tipo p) levaria a uma pequena diminuição da dopagem líquida.

Assim, sugere-se que no caso das amostras que possuem BL, as modificações nos espectros Raman não são somente devido à dopagem tipo p, mas também a alterações na tensão aplicada ao grafeno: a variação da posição do pico 2D é mais de três vezes maior, enquanto que a variação da posição do G é três vezes menor que no caso do grafeno CVD. Na Figura 7.7, percebe-se que os mesmos efeitos ocorrem em amostras de nanofitas após a cloração. Pelo fato de ambos os picos se deslocarem para maiores frequências, uma força de compressão estaria sendo aplicada às nanofitas monocamada cloradas.

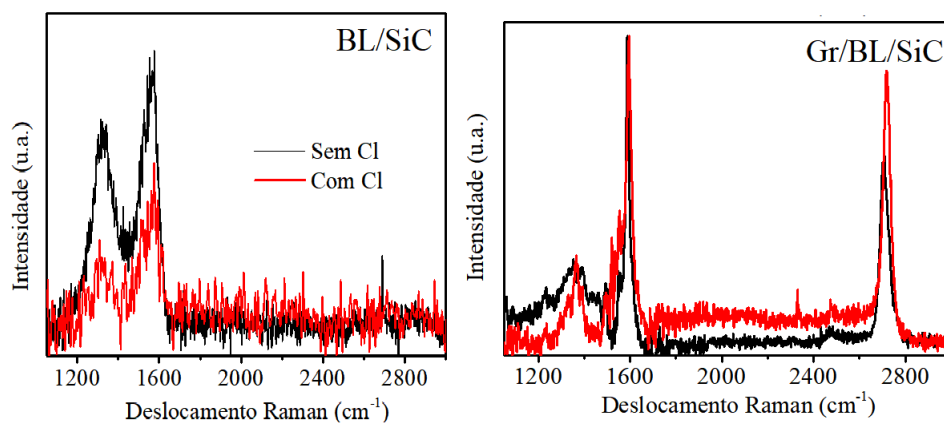


Figura 7.6 – Espectros Raman de uma amostra de buffer layer/SiC e de uma amostra de grafeno/buffer layer/SiC após cloração fotoquímica.

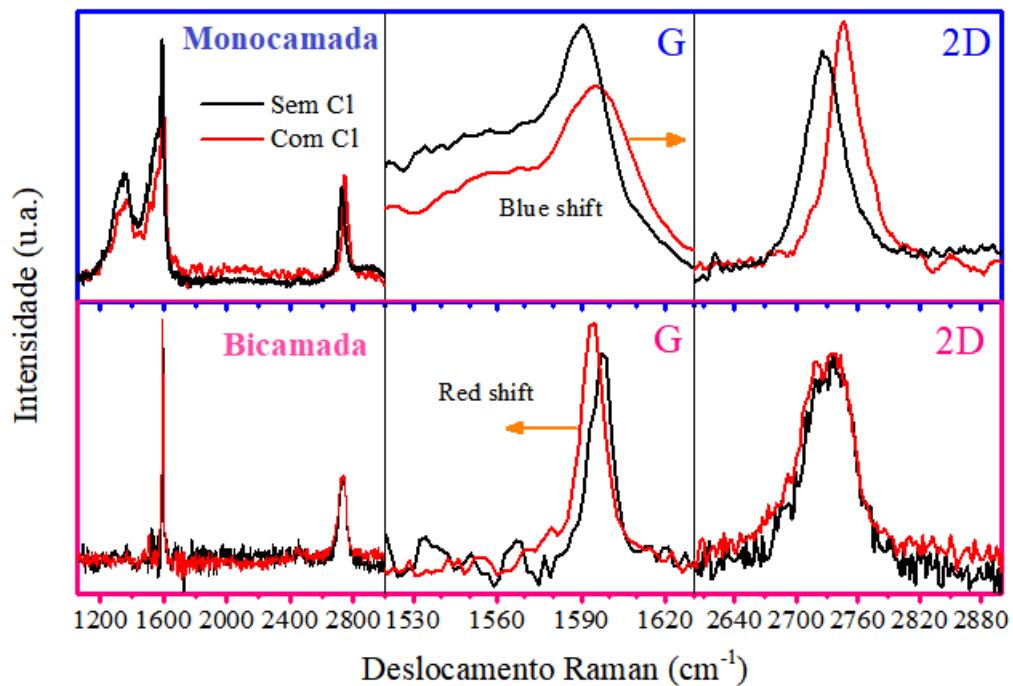


Figura 7.7 – Espectros Raman de fitas de grafeno monocamada/BL/SiC e de grafeno bicamada/SiC, com destaque para o deslocamento dos picos G e 2D.

7.2.4 A modificação na tensão compressiva é estável ao longo de meses.

Após 3 meses exposta ao ar, análises de Raman foram realizadas novamente na amostra de nanofitas de grafeno sobre BL/SiC (Figura 7.8). A invariância do espectro comprova que o efeito compressivo produzido pelo cloro nas nanofitas permanece estável por longos períodos. Essa é uma característica que contrasta com os efeitos da cloração no grafeno CVD. Neste último caso, devido à baixa estabilidade das ligações formadas, os efeitos de dopagem obtidos são perdidos em questões de semanas quando não há armazenamento em uma atmosfera mais inerte.

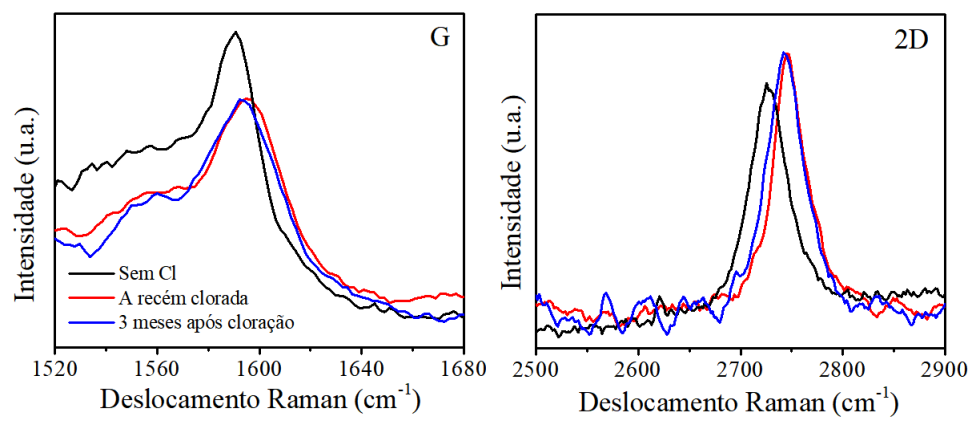


Figura 7.8 – O espectro Raman de fitas de grafeno monocamada/BL/SiC cloradas permanece idêntico 3 meses após o tratamento.

8 CLORAÇÃO E FLUORAÇÃO DE MoS₂ MONOCAMADA

8.1 Estado da arte

Apesar do grafeno destacar-se entre os materiais 2D, sua banda proibida de largura zero torna necessárias modificações adicionais à sua estrutura para que seja usado como canal semicondutor em transistores. MoS₂ monocamada, por sua vez, tem atraído muita atenção por ser um material semicondutor com banda proibida direta de 1,9 eV, tornando-o candidato a várias aplicações na opto e microeletrônica [14]. No entanto, as propriedades do MoS₂ também por vezes precisam ser adaptadas. A produção de junções p-n, que são a unidade básica de qualquer dispositivo microeletrônico, é um exemplo dessa necessidade. Muitos artigos teóricos investigaram a dopagem do MoS₂ com halogênios como Cl e F [42–46]. Geradores mecano-eletrônicos e sensores 2D foram desenhados usando Cl como dopante [42]. Porém, métodos experimentais foram muito pouco explorados. Atenção especial deve ser dada ao trabalho de Yang e coautores, que reportaram lâminas esfoliadas de MoS₂ se tornarem dopadas do tipo n após serem banhadas em solventes contendo cloro por 12h [47]. Eles acreditam que o Cl liga-se às vacâncias de S, agindo como doadores de elétrons. Alternativamente, dopagem do tipo p foi obtida por Kim e coautores usando a funcionalização a plasma [48]. Essas observações indicam que a natureza da interação entre Cl e MoS₂ (dopagem química ou substitucional) pode levar a defeitos diferentes. Outro candidato a dopante com alto potencial que tem sido pouco explorado é o F. A dopagem do tipo p pela exposição ao XeF₂ já foi demonstrada no caso de outro material TMD, o WSe₂ [49]. Portanto, mais estudos em como obter a halogenação do MoS₂ são necessários.

Halogenação do MoS₂ pode ser utilizada em diversas outras aplicações. O desenvolvimento de dispositivos spintrônicos na escala nanométrica depende das propriedades magnéticas de materiais 2D. Foi previsto que a dopagem por halogenação pode induzir propriedades magnéticas no MoS₂. Já foi até mesmo demonstrado experimentalmente que ordem ferromagnética variável pode ser obtida alterando a concentração de dopantes de F [50]. Além disso, para explorar em sua totalidade o potencial de materiais TMDs, ferramentas de processamento precisam ser desenvolvidas para obter um número desejado de camadas no substrato de interesse. Cloração do MoS₂ seguida pela exposição a íons de Ar com baixa energia mostrou-se permitir corrosão de precisão de uma camada individual [51]. Adicionalmente, é notável dentre as apli-

cações que o F pode aumentar a atividade catalítica do MoS₂ [52] e que a dopagem com Cl pode aumentar o desempenho de detetores de gás de óxido nítrico baseados no MoS₂ [53]. Neste trabalho, a dopagem substitucional com átomos de F e Cl é demonstrada pela primeira vez com cloração fotoquímica e exposição a XeF₂, assim como o papel determinante de vacâncias de S na incorporação destes.

8.2 Resultados

8.2.1 Exposição a XeF₂ leva à incorporação de F e perda de S.

Amostras de MoS₂ monocamada foram crescidas, e sua estequiometria e espessura confirmadas utilizando a combinação de três técnicas: RBS, XPS e Raman. Por XPS, são observados os picos característicos do MoS₂ (Figura 8.1) o que demonstra que o material formado era o desejado. Adicionalmente, utilizando o RBS determinou-se a densidade areal média de Mo e S como $1,4 \times 10^{15}$ e $2,6 \times 10^{15}$ átomos/cm², respectivamente. Isso confirma que a estequiometria S:Mo é 2:1. Além disso, a densidade areal de Mo esperada para uma monocamada é de $1,3 \times 10^{15}$ átomos/cm². Somado a esse fato, a distância entre os dois sinais Raman do MoS₂ (A_{1g} e E_{2g}¹) é de 21 cm⁻¹, característica do MoS₂ monocamada [54].

Essas amostras foram expostas a XeF₂ por 10, 30 e 60s a temperatura ambiente. Análises de XPS mostram que depois desses procedimentos tem-se um sinal com energia de ligação correspondente ao F 1s (Figura 8.1 (c)). A incorporação de F leva a um forte deslocamento químico do sinal do Mo 3d, dando origem a componentes de energia mais altas (Figura 8.1 (a)). Conforme o tempo de exposição aumenta, essas componentes se intensificam, atingindo uma fluoração completa após 60 s. Conforme aumenta o grau de fluoração do Mo aumenta, o sinal do S 2s e do S 2p diminui (Figura 8.1 (a) e (b)). A perda de S também foi verificada por RBS, como mostrado na Figura 8.2. É importante destacar que um trabalho prévio sugeria que houvesse corrosão do MoS₂ após exposição prolongada a XeF₂ [55]. Interessantemente, RBS mostrou que esta técnica não causou nenhuma perda de Mo no presente trabalho após 60s.

8.2.2 São necessárias vacâncias de S para a incorporação de Cl através de fotocloração

A fotocloração direta de amostras de MoS₂ também foi realizada. Porém, a ligação do Cl com o MoS₂ não pode ser obtida. Espectros de XPS não mostraram nenhum deslocamento químico nas regiões do Mo 3d e do S 2p, assim como nenhuma componente devido a Cl li-

gado a Mo na região do Cl 2p. Isso é surpreendente já que os radicais de Cl formados pela fotocloração são bastante reativos. Isso mostra que o MoS₂ é bastante estável em relação a essa funcionalização. Defeitos e outras irregularidades poderiam apresentar reatividade distinta e abrir caminho para a ligação química. Yang e coautores, como mencionado, sugeriram que vacâncias de S poderiam atuar como sítios de incorporação de Cl [47]. Para investigar o papel destas vacâncias, MoS₂ monocamada foi submetido a desbastamento iônico usando íons Ar⁺ de 1 keV para criar vacâncias de S antes do processo de cloração. Medidas de RBS mostraram que somente S é removido, e a densidade areal de Mo é mantida como $1,3 \times 10^{15}$ Mo/cm². A Figura 8.3 mostra a redução da razão S/Mo medido por XPS e RBS com o aumento do tempo de desbastamento.

Um dubleto devido ao MoS₂ subestequiométrico (MoS_{x<2}) surge na região do Mo 3d, com um deslocamento químico de -0,8 eV do dubleto do MoS₂ estequiométrico (Figura 8.4 (a)). Tal dubleto se intensifica conforme o tempo de desbastamento aumenta. Cada amostra desbastada foi então submetida à fotocloração por 10s. Um dubleto com energia Mo 3d_{5/2} em 230,3 eV e Mo 3d_{3/2} em 233,5 eV surgem na região do Mo 3d (Figura 8.4 (b)), enquanto a componente devido ao MoS_{x<2} desaparece. Adicionalmente, as componentes do S 2p também apresentam um deslocamento para mais altas energias devido à presença de Cl (Figura 8.5 (a)). Finalmente, componentes devido a Cl ligado a Mo aparecem na região do Cl 2p (Figura 8.5

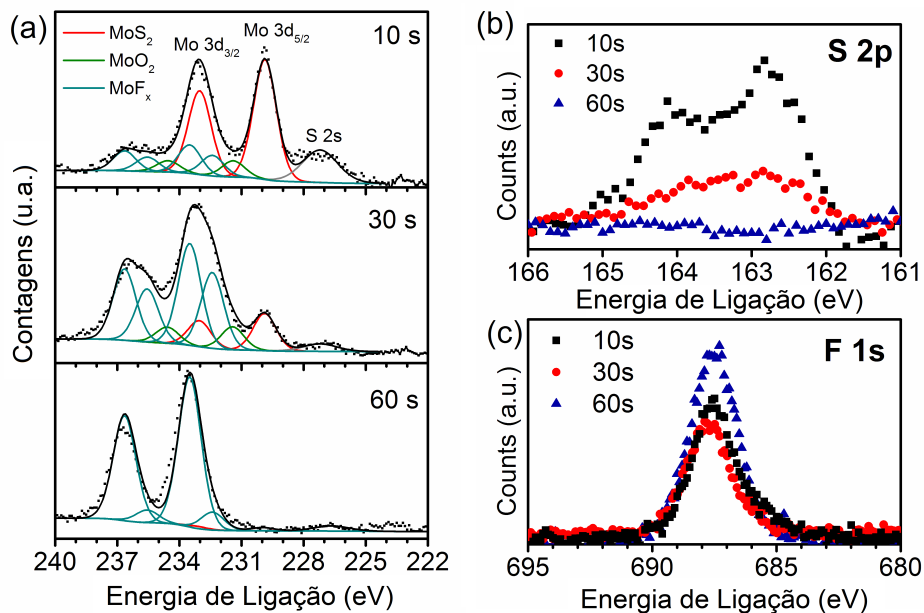


Figura 8.1 – (a) Região do Mo 3d do espectro de XPS de amostras submetidas a 10, 30 e 60 s de fluorinação. Esta leva à perda de S, como pode ser vista na região do S 2p em (b) e à incorporação de F, mostrada pela presença do pico na região do F 1s (c). u.a. significa unidades arbitrárias.

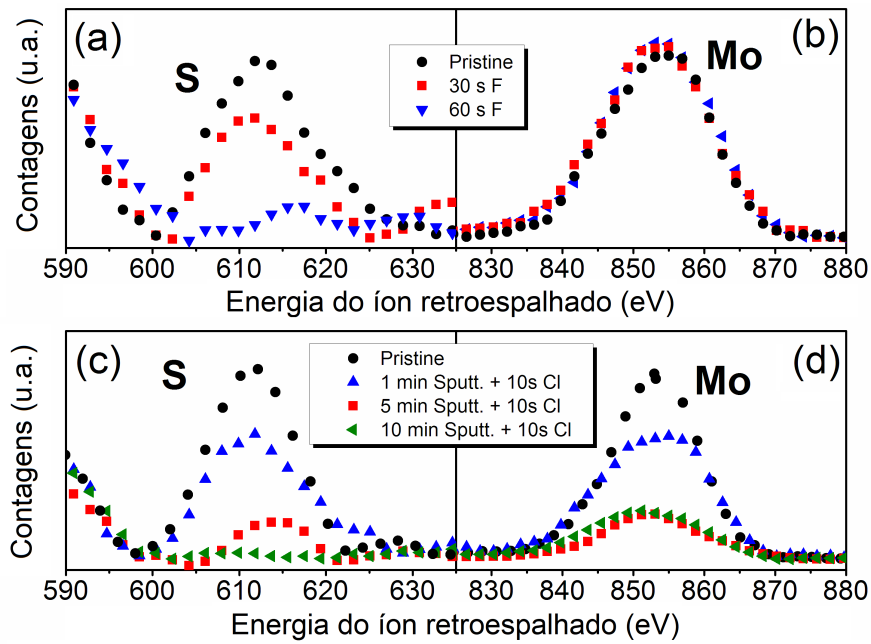


Figura 8.2 – Sinais RBS de (a) S e (b) Mo para amostras antes e depois de serem fluoradas por 30 e 60 s. Sinais de RBS de (c) S e (d) Mo para uma amostra sem tratamento e para amostras submetidas a desbastamento de 1, 5 e 10 min, seguido por cloração de 10 s. u.a. significa unidades arbitrárias.

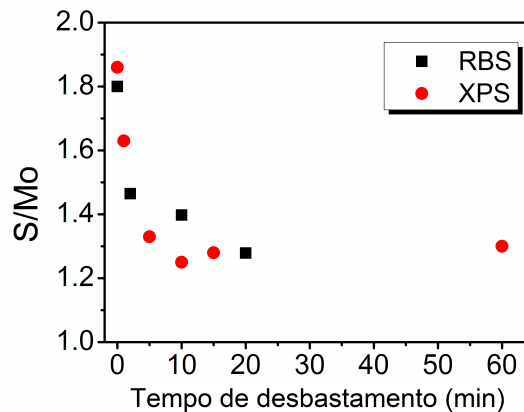


Figura 8.3 – Razão S/Mo obtida por RBS e XPS em função do tempo de desbastamento iônico.

(b)).

Esta é uma demonstração clara de que as vacâncias de S permitem a inserção de Cl da estrutura do MoS_2 . É importante apontar que a cloração não foi feita *in situ* de modo que oxidação da amostra seria possível entre as etapas de desbastamento e cloração. Porém, medidas de XPS de uma amostra desbastada e deixada em ar por 1 semana, apesar de demonstrarem algum grau de oxidação, as componentes de $\text{MoS}_{x < 2}$ ainda estão presentes e não há o surgimento das linhas em 230,3 eV e 233,5 eV (Figura 8.6). Portanto, estas componentes são de fato devido à

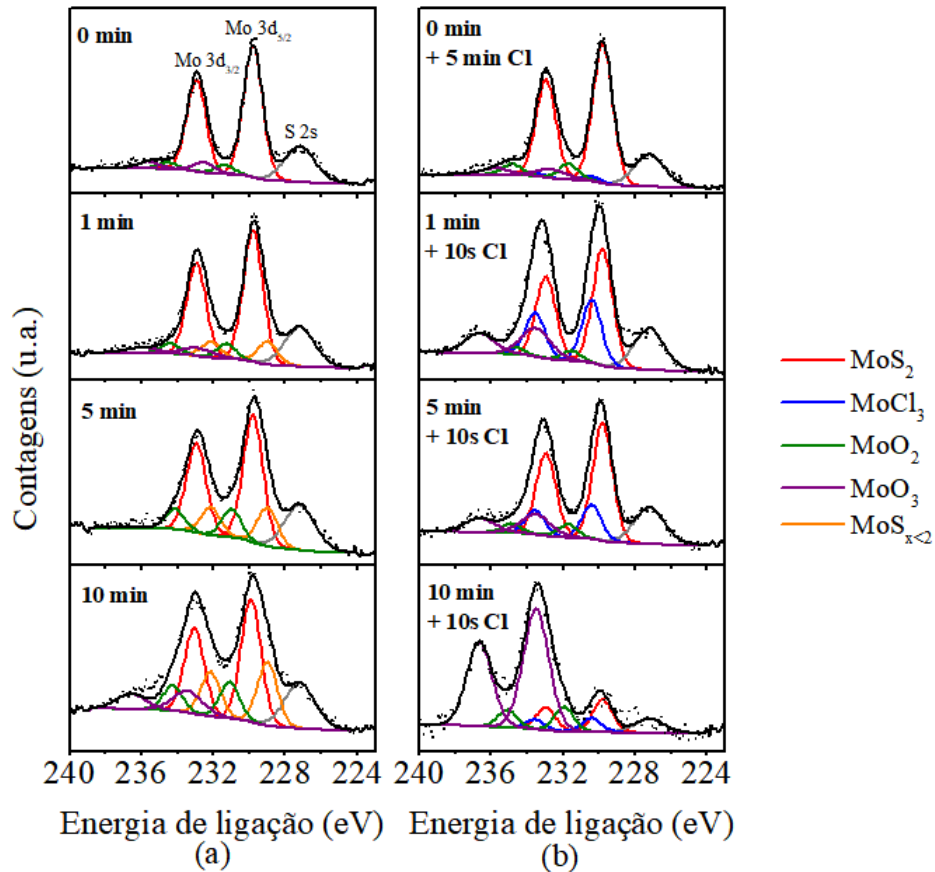


Figura 8.4 – (a) Região Mo 3d dos espectros de XPS de amostras submetidas a 0, 1, 5 e 10 min de desbastamento. (b) As mesmas amostras são posteriormente submetidas à cloração. u.a. significa unidades arbitrárias.

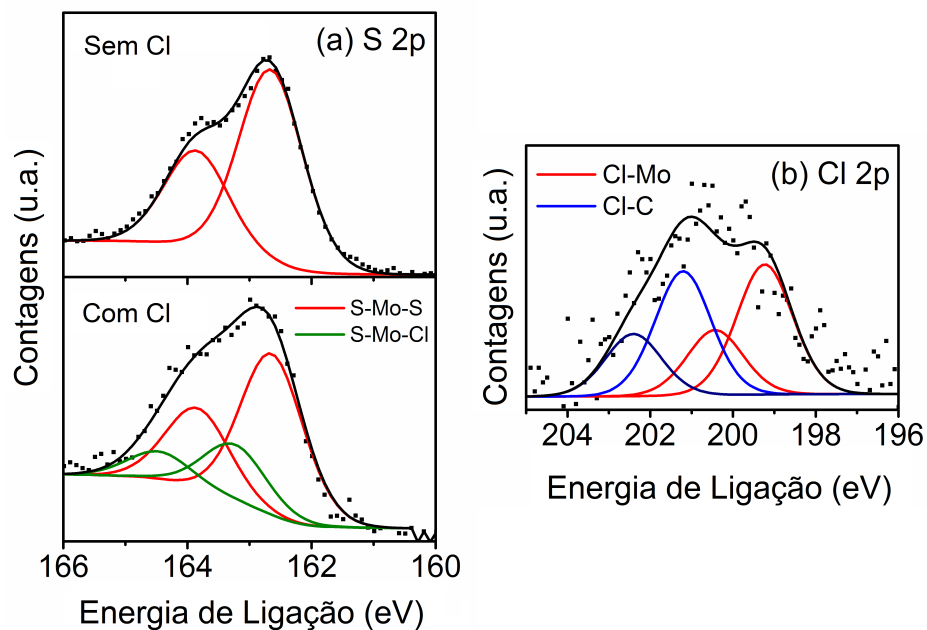


Figura 8.5 – Regiões de XPS (a) S 2p e (b) Cl 2p após cloração de 10s precedida por desbastamento iônico de 5 min. u.a. significa unidades arbitrárias.

incorporação de Cl.

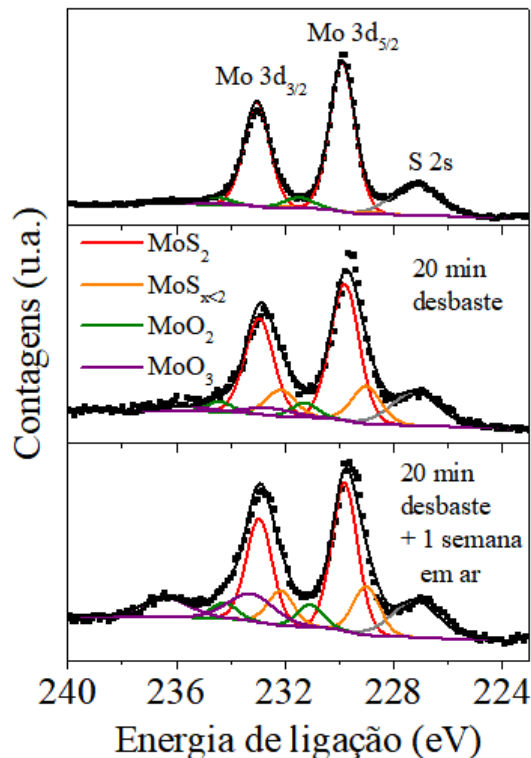


Figura 8.6 – Região de XPS do Mo 3d de uma amostra sem tratamento, após ser desbastada por 20 min e após 1 semana exposta ao ar atmosférico.

8.2.3 Alta concentração de vacâncias de S leva à corrosão da amostra durante a cloração

Corrosão do MoS_2 durante a cloração torna-se significativa conforme a duração da etapa de desbastamento aumenta. A amostra submetida a 10 min de desbastamento seguido por 10 s de cloração perdeu maior parte do MoS_2 sobrando apenas um sinal de MoO_3 , como mostrado na Figura 8.7. Medidas de RBS mostradas na Figura 8.7 demonstram que nada de Mo é perdido se as amostras não são submetidas ao desbastamento antes da cloração. Depois da etapa de desbastamento também não há nenhuma perda de Mo. Desbastamento, seguido de cloração, resultou em uma grande redução do sinal do Mo. Portanto, vacâncias de S são essenciais ao processo de corrosão durante a cloração. Isto é provavelmente devido à formação de espécies voláteis de MoCl_x quando uma grande quantidade de Mo é exposto devido à remoção do S. Quando o tempo de desbastamento é reduzido, o Cl é capaz de se ligar do MoS_2 sem desorver. De fato, a componente de MoCl_3 é mais intensa para a amostra desbastada por apenas 1 min. Por essa razão menores tempos de desbastamento são mais adequados para a introdução de dopantes de Cl, já que permitem reduzir a perda de Mo e S durante a cloração conforme o RBS

da Figura 8.2.

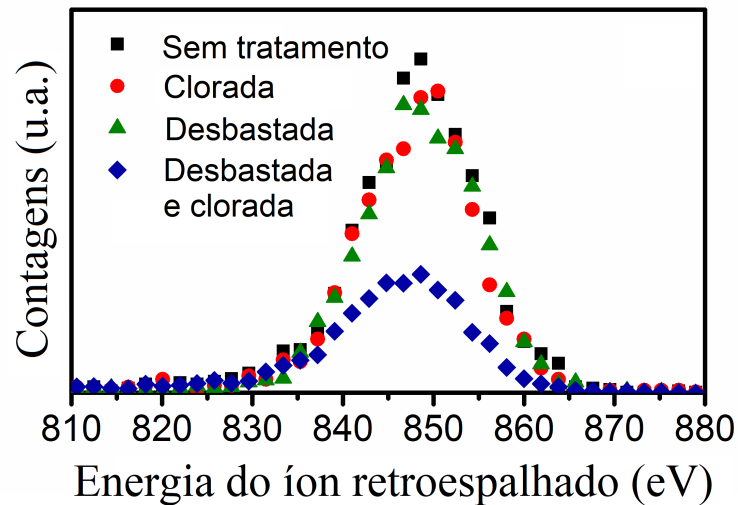


Figura 8.7 – Sinal RBS do Mo de monocamadas de MoS₂ em quatro situações: sem tratamento, após ser clorada diretamente por 5 min, após ser desbastada por 2 min, e após ser desbastada por 2 min e então clorada por 5 min.

Medidas de Raman mostraram que 1 min de desbastamento iônico não leva a qualquer alteração nos picos A_{1g} e E_{2g}^1 característicos do MoS₂ (Figura 8.8). Isso demonstra quão sutil é o processo de desbastamento necessário para a incorporação de dopantes, já que não produz um dano significativo à estrutura no MoS₂. Seguido da cloração, é observado o alargamento dos picos. Isso indica algum grau maior de desordem no arranjo dos átomos de Mo e S, o que poderia ser explicado de duas formas: formação de defeitos devido a alguma corrosão e/ou a inserção de Cl na rede cristalina do material.

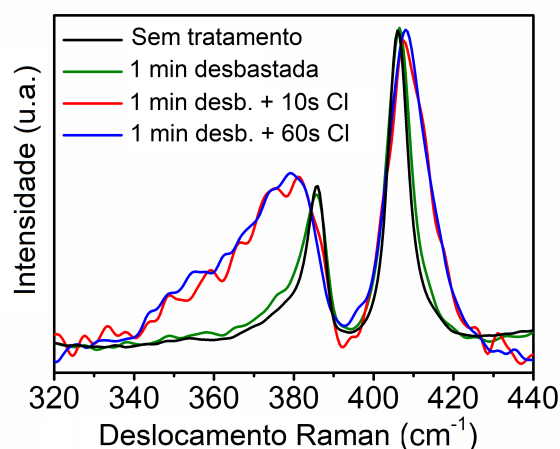


Figura 8.8 – Espectros Raman de quatro amostras de MoS₂: sem tratamento, após 1 min de desbastamento, após 1 min de desbastamento seguido de cloração por 10 s, e após 1 min de desbastamento seguido de cloração por 60 s.

8.2.4 A halogenação do MoS₂ é estável.

Na Figura 8.9 pode-se ver que após 1 mês expostas ao ar, a amostra de MoS₂ clorada após 1 min de desbastamento e a amostra de MoS₂ fluorada por 30s têm seus espectros de XPS na região do Mo 3d praticamente inalterados. Houve um pequeno aumento no grau de oxidação no caso da amostra clorada, determinado pela intensificação da componente correspondente ao MoO₂. Porém, não houve perda de Cl nem de F em ambas as amostras. A estabilidade da halogenação do MoS₂ pode ser vista como uma grande vantagem para a aplicação da mesma na indústria microeletrônica.

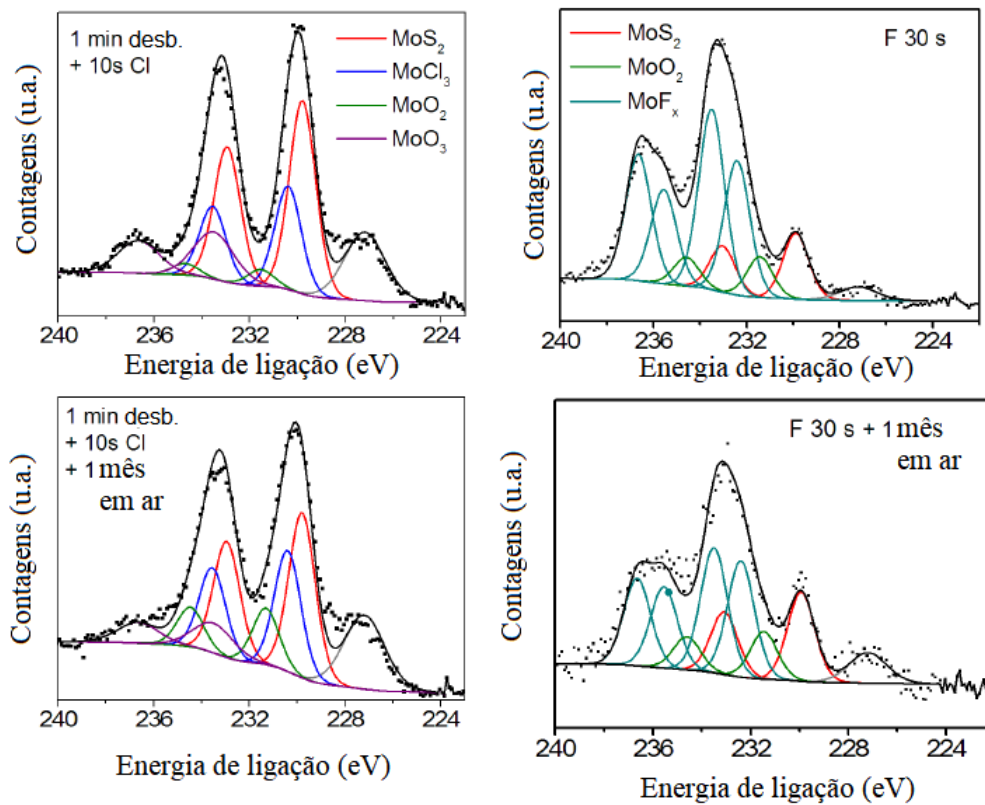


Figura 8.9 – Região de XPS do Mo 3d para amostras halogenadas antes e após a exposição ao ar por 1 mês.

9 CONCLUSÕES

No presente trabalho, foi investigada a incorporação de F e Cl em diversos sistemas de baixa dimensionalidade. Em relação à fluoração do grafeno CVD, foi observado que a reação do XeF_2 com o substrato de Si possui um papel importante na qualidade das camadas de grafeno fluorado formadas sobre substratos de SiO_2/Si . Exposição pulsada ao gás permite reduzir a corrosão, produzindo fluorografeno de alta qualidade, baixa rugosidade e em áreas grandes usando um método simples e rápido de fluoração.

A halogenação do grafeno com Cl através de processo fotoquímico foi utilizada com sucesso para alterar a dopagem de amostras de grafeno/ SiO_2 . Essa dopagem resulta na redução da resistência de folha, tornando a técnica promissora para a produção de filmes condutores e transparentes utilizando grafeno. O nível de dopagem mostrou-se reversível através da remoção do Cl incorporado. Um método de remoção é a irradiação a laser, que permitiria a produção de canais de largura micrométrica com condutividade variável e, por consequência, a arquitetura de dispositivos microeletrônicos que necessitem diferentes níveis de dopagem. Porém, os dopantes de Cl não são estáveis sob exposição ao ar ou tempos muito longos de armazenamento.

A cloração fotoquímica teve uma consequência totalmente diferente no caso do grafeno e nanofitas epitaxiais sobre BL/SiC. Enquanto o grafeno epitaxial é mais inerte ao processo de cloração que o grafeno CVD, a buffer layer se mostrou bastante reativa. A ligação de Cl nessa camada intermediária permite a alteração das tensões aplicadas ao grafeno e às nanofitas, abrindo portas para a modulação da banda proibida através da halogenação. Esse efeito, diferentemente do caso da cloração do grafeno CVD, é duradouro por períodos de meses.

Cl e F são candidatos a dopantes substitucionais em um outro material 2D, o MoS_2 monocamada. As vacâncias de S tem um papel fundamental na halogenação do material: a reação do F com MoS_2 permite a remoção de S e a incorporação de F, enquanto que a inserção de Cl só é obtida pela fotocloração quando vacâncias de S são criadas por uma etapa de processamento prévio. A corrosão do MoS_2 pode ocorrer se o número de vacâncias de S for muito grande, ou seja, a concentração de vacâncias de S determina um equilíbrio entre a corrosão e a dopagem durante a cloração. De modo geral, este trabalho demonstra o grande potencial das técnicas de halogenação apresentadas para a modificação de sistemas de baixa dimensionalidade. Tais modificações podem vir a serem utilizadas como meio de adaptar as propriedades destes materiais, tendo como objetivo final a sua aplicação em dispositivos microeletrônicos.

10 PERSPECTIVAS

Dentre as possibilidades de continuidade do presente trabalho está a halogenação de outros materiais 2D, como o WSe_2 . Além disso, poderia ser realizada também a investigação da modificação da interação do Cl e do F no caso do MoS_2 multicamada. Mais interessante ainda seria obter a dopagem de estruturas combinadas (vertical ou lateralmente) de algum material dielétrico/ MoS_2 /grafeno, o que possibilitaria a realização de medidas de capacitância e se aproximaria das estruturas a serem aplicadas na tecnologia CMOS. Adicionalmente, pretende-se caracterizar magneticamente as amostras produzidas, de forma a explorar as propriedades magnéticas previstas para materiais 2D halogenados.

REFERÊNCIAS

- [1] A. C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Falko, K. S. Novoselov, S. Roche, P. Boggild, S. Borini, F. H. L. Koppens, V. Palermo, N. Pugno, J. A. Garrido, R. Sordan, A. Bianco, L. Ballerini, M. Prato, E. Lidorikis, J. Kivioja, C. Marinelli, T. Ryhanen, A. Morpurgo, J. N. Coleman, V. Nicolosi, L. Colombo, A. Fert, M. Garcia-Hernandez, A. Bachtold, G. F. Schneider, F. Guinea, C. Dekker, M. Barbone, Z. Sun, C. Galiotis, A. N. Grigorenko, G. Konstantatos, A. Kis, M. Katsnelson, L. Vandersypen, A. Loiseau, V. Morandi, D. Neumaier, E. Treossi, V. Pellegrini, M. Polini, A. Tredicucci, G. M. Williams, B. Hee Hong, J.-H. Ahn, J. Min Kim, H. Zirath, B. J. van Wees, H. van der Zant, L. Occhipinti, A. Di Matteo, I. A. Kinloch, T. Seyller, E. Quesnel, X. Feng, K. Teo, N. Rupesinghe, P. Hakonen, S. R. T. Neil, Q. Tannock, T. Lofwander, and J. Kinaret. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*, 7:4598–4810, 2015.
- [2] Y. Zhang, T.-T. Tang, C Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. R. Shen, and F. Wang. Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. *Nature*, 459:820, June 2009.
- [3] C. Si, Z. Sun, and F. Liu. Strain engineering of graphene: a review. *Nanoscale*, 8:3207–3217, 2016.
- [4] N. Merino-Díez, A. Garcia-Lekue, E. Carbonell-Sanromà, J. Li, M. Corso, L. Colazzo, F. Sedona, D. Sánchez-Portal, J. I. Pascual, and D. G. de Oteyza. Width-dependent band gap in armchair graphene nanoribbons reveals fermi level pinning on au(111). *ACS Nano*, 11(11):11661–11668, 2017. PMID: 29049879.
- [5] F. Karlicky, K. Kumara Ramanatha Datta, M. Otyepka, and R. Zboril. Halogenated graphenes: Rapidly growing family of graphene derivatives. *ACS Nano*, 7(8):6434–6464, 2013.
- [6] V. Wheeler, N. Garces, L. Nyakiti, R. Myers-Ward, G. Jernigan, J. Culbertson, C. Eddy, and D. K. Gaskill. Fluorine functionalization of epitaxial graphene for uniform deposition of thin high-k dielectrics. *Carbon*, 50(6):2307 – 2314, 2012.

- [7] Jian Zheng, Hong-Tao Liu, Bin Wu, Chong-An Di, Yun-Long Guo, Ti Wu, Gui Yu, Yun-Qi Liu, and Dao-Ben Zhu. Production of graphite chloride and bromide using microwave sparks. *Scientific Reports*, 2(1), 2012.
- [8] Yu Wang, Wong Cheng Lee, Kiran Kumar Manga, Priscilla Kailian Ang, Jiong Lu, Yan Peng Liu, Chwee Teck Lim, and Kian Ping Loh. Fluorinated graphene for promoting neuro-induction of stem cells. *Advanced Materials*, 24(31):4285–4290, 2012.
- [9] Viet Phuong Pham, Kyong Nam Kim, Min Hwan Jeon, Ki Seok Kim, and Geun Young Yeom. Cyclic chlorine trap-doping for transparent, conductive, thermally stable and damage-free graphene. *Nanoscale*, 6:15301–15308, 2014.
- [10] V. W. Brar, A. R. Koltonow, and J. Huang. New discoveries and opportunities from two-dimensional materials. *ACS Photonics*, 4(3):407–411, 2017.
- [11] Y. H. Wu, T. Yu, and Z. X. Shen. Two-dimensional carbon nanostructures: Fundamental properties, synthesis, characterization, and potential applications. *Journal of Applied Physics*, 108(7), 2010.
- [12] Raghu Murali, editor. *Graphene Nanoelectronics - From materials to circuits*. Springer, 2012.
- [13] L. Aranha Galves. *Fabrication and characterization of graphene nanoribbons epitaxially grown on SiC(0001)*. PhD thesis, Humboldt-Universität zu Berlin, 2018.
- [14] R. Ganatra and Q. Zhang. Few-layer MoS₂: A promising layered semiconductor. *ACS Nano*, 8(5):4074–4099, 2014. PMID: 24660756.
- [15] Bo Li, Lin Zhou, Di Wu, Hailin Peng, Kai Yan, Yu Zhou, and Zhongfan Liu. Photochemical chlorination of graphene. *ACS Nano*, 5(7):5957–5961, 2011. PMID: 21657242.
- [16] D. A. Long. Introductory raman spectroscopy. john r. ferraro, kazuo nakamoto and chris w. brown. academic press, amsterdam, second edition, 2003. xiii + 434. *Journal of Raman Spectroscopy*, 36(10):1012–1012, 2005.
- [17] Andrea C. Ferrari and Denis M. Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, 8(4):235–246, 2013.

- [18] Andrea C. Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143(1-2):47–57, 2007.
- [19] Ryan Beams, Luiz Gustavo Cançado, and Lukas Novotny. Raman characterization of defects and dopants in graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27(8):083002, 2015.
- [20] J. E. Lee, G. Ahn, J. Shim, Y. S. Lee, and S. Ryu. Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene. *Nature Communications*, 3:1024, 2012.
- [21] C. D. Wanger, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, and G. E. Muilenberg. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corp., 1978.
- [22] Georg Hahner. Near edge x-ray absorption fine structure spectroscopy as a tool to probe electronic and structural properties of thin organic films and liquids. *Chem. Soc. Rev.*, 35:1244–1255, 2006.
- [23] Vincent Lee, Chanro Park, Chern Jaye, Daniel A. Fischer, Qingkai Yu, Wei Wu, Zhihong Liu, Jiming Bao, Shin-Shem Pei, Casey Smith, Patrick Lysaght, and Sarbajit Banerjee. Substrate hybridization and rippling of graphene evidenced by near-edge x-ray absorption fine structure spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(8):1247–1253, 2010.
- [24] L.J. Van der Pauw. A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. *Philips Technical Review*, 20:220–224, 1958.
- [25] Wei-Kan Chu, James W Mayer, and Marc-A Nicolet. *Backscattering spectrometry*. Academic Press, 1978.
- [26] Introduction to Bruker’s Scanasyt and PeakForce Tapping AFM technology. <https://www.bruker.com>, 2011. Acessado em Abril/2019.
- [27] F. Withers, T. H. Bointon, M. Dubois, S. Russo, and M. F. Craciun. Nanopatterning of fluorinated graphene by electron beam irradiation. *Nano Letters*, 11(9):3912–3916, 2011. PMID: 21851114.

- [28] J. T. Robinson, J. S. Burgess, C. E. Junkermeier, S. C. Badescu, T. L. Reinecke, F. K. Perkins, M. K. Zalalutdniov, J. W. Baldwin, J. C. Culbertson, P. E. Sheehan, and E. S. Snow. Properties of fluorinated graphene films. *Nano Letters*, 10(8):3001–3005, 2010. PMID: 20698613.
- [29] R. R. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V. G. Kravets, L. Britnell, P. Blake, F. Schedin, A. S. Mayorov, S. Yuan, M. I. Katsnelson, H.-M. Cheng, W. Strupinski, L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, I. V. Grigorieva, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. Fluorographene: A Two-Dimensional Counterpart of Teflon. *Small*, 6(24):2877–2884, 2010.
- [30] R. Stine, W.-K. Lee, K. E. Whitener, J. T. Robinson, and P. E. Sheehan. Chemical stability of graphene fluoride produced by exposure to XeF₂. *Nano Letters*, 13(9):4311–4316, 2013.
- [31] J.-F. Veyan, M. D. Halls, S. Rangan, D. Aureau, X.-M. Yan, and Y. J. Chabal. XeF₂-induced removal of SiO₂ near Si surfaces at 300 K: An unexpected proximity effect. *Journal of Applied Physics*, 108(11):114914, 2010.
- [32] D. Sarkar, M. G. Baboly, M. M. Elahi, K. Abbas, J. Butner, D. Pinon, T. L. Ward, T. Hieber, A. Schuberth, and Z. C. J. Leseman. Determination of etching parameters for pulsed XeF₂ etching of silicon using chamber pressure data. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 28(4), 2018.
- [33] Xu Zhang, Allen Hsu, Han Wang, Yi Song, Jing Kong, Mildred S. Dresselhaus, and Tomás Palacios. Impact of chlorine functionalization on high-mobility chemical vapor deposition grown graphene. *ACS Nano*, 7(8):7262–7270, 2013. PMID: 23844715.
- [34] H. Şahin and S. Ciraci. Chlorine adsorption on graphene: Chlorographene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(45):24075–24083, 2012.
- [35] M. Ijäs, P. Havu, and A. Harju. Fracturing graphene by chlorination: A theoretical viewpoint. *Phys. Rev. B*, 85:035440, Jan 2012.
- [36] Xu Zhang, Theanne Schiros, Dennis Nordlund, Yong Cheol Shin, Jing Kong, Mildred Dresselhaus, and Tomás Palacios. X-ray spectroscopic investigation of chlorina-

- ted graphene: Surface structure and electronic effects. *Advanced Functional Materials*, 25(26):4163–4169, 2015.
- [37] Julie Hubert, Claude Poleunis, Arnaud Delcorte, P Laha, Jules Bossert, Sten Lambeets, Alp Ozkan, Patrick Bertrand, Herman Terryn, and François Reniers. Plasma polymerization of c_4cl_6 and $c_2h_2cl_4$ at atmospheric pressure. *Polymer*, 54:4085, 07 2013.
- [38] Eugène Papirer, Renaud Lacroix, Jean-Baptiste Donnet, Gérard Nansé, and Philippe Fieux. Xps study of the halogenation of carbon black—part 2. chlorination. *Carbon*, 33(1):63 – 72, 1995.
- [39] K. Gopalakrishnan, K. S. Subrahmanyam, Prashant Kumar, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao. Reversible chemical storage of halogens in few-layer graphene. *RSC Adv.*, 2:1605–1608, 2012.
- [40] D. K. Nguyen, N. T. T. Tran, T. T. Nguyen, and M.-F. Lin. Diverse electronic and magnetic properties of chlorination-related graphene nanoribbons. *Scientific Reports*, 8(1), 2018.
- [41] Md. Z. Hossain and M. B. A. Razak. Halogenation of epitaxial graphene grown on the si-face of the sic(0001) substrate and its further reaction with grignard reagent. *New J. Chem.*, 40:1671–1678, 2016.
- [42] S. Yu, K. Eshun, H. Zhu, and Q. Li. Novel two-dimensional mechano-electric generators and sensors based on transition metal dichalcogenides. *Scientific Reports*, 5:12854, 2015.
- [43] Qingyi Zeng, Jiangling Pan, Zhixiong Yang, Shenglin Peng, Hui Zou, and Fangping Ouyang. The transport properties of the phosphorus and chlorine doped single layer MoS₂ p–n junctions: A first-principles study. *Solid State Communications*, 246:82 – 87, 2016.
- [44] Hongxing Li, Min Huang, and Gengyu Cao. Stability, bonding and electronic structures of halogenated MoS₂ monolayer: A first-principles study. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 91:8 – 14, 2017.
- [45] X. Zhao, P. Chen, C. Xia, T. Wang, and X. Dai. Electronic and magnetic properties of n-type and p-doped mos₂ monolayers. *RSC Adv.*, 6:16772–16778, 2016.
- [46] Y. Wang, S. Liu, X. Hao, J. Zhou, D. Song, D. Wang, L. Hou, and F. Gao. Fluorine- and nitrogen-codoped mos₂ with a catalytically active basal plane. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(33):27715–27719, 2017. PMID: 28756659.

- [47] L. Yang, K. Majumdar, H. Liu, Y. Du, H. Wu, M. Hatzistergos, P. Y. Hung, R. Tieckelmann, W. Tsai, C. Hobbs, and P. D. Ye. Chloride molecular doping technique on 2d materials: WS₂ and MoS₂. *Nano Letters*, 14(11):6275–6280, 2014. PMID: 25310177.
- [48] Y. Kim, Y. I. Jhon, J. Park, C. Kim, S. Lee, and Y. M. Jhon. Plasma functionalization for cyclic transition between neutral and charged excitons in monolayer MoS₂. *Scientific Reports*, 6:21405, 2016.
- [49] R. Zhang, D. Drysdale, V. Koutsos, and R. Cheung. Controlled layer thinning and p-type doping of wse₂ by vapor xef₂. *Advanced Functional Materials*, 27(41):1702455, 2017.
- [50] D. Gao, S. Shi, K. Tao, B. Xia, and D. Xue. Tunable ferromagnetic ordering in MoS₂ nanosheets with fluorine adsorption. *Nanoscale*, 7:4211–4216, 2015.
- [51] K. S. Kim, K. H. Kim, Y. Nam, J. Jeon, S. Yim, E. Singh, J. Y. Lee, S. J. Lee, Y. S. Jung, G. Y. Yeom, and D. W. Kim. Atomic layer etching mechanism of MoS₂ for nanodevices. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(13):11967–11976, 2017. PMID: 28306240.
- [52] H. Kim, J. J. Lee, J. H. Koh, and S. H. Moon. Performance of fluorine-added, sonochemically prepared MoS₂/Al₂O₃ catalysts in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, 54(1):33 – 39, 2004.
- [53] K. Ding, Y. Lin, and M. Huang. The enhancement of no detection by doping strategies on monolayer MoS₂. *Vacuum*, 130:146 – 153, 2016.
- [54] H. Li, Q. Zhang, C. C. R. Yap, B. K. Tay, T. H. T. Edwin, A. Olivier, and D. Baillargeat. From bulk to monolayer MoS₂: Evolution of raman scattering. *Advanced Functional Materials*, 22(7):1385–1390, 2012.
- [55] Y. Huang, J. Wu, X. Xu, Y. Ho, G. Ni, Q. Zou, G. K. W. Koon, W. Zhao, A. H. Castro Neto, G. Eda, C. Shen, and B. Özyilmaz. An innovative way of etching MoS₂: Characterization and mechanistic investigation. *Nano Research*, 6:200–207, 2013.
- [56] Maximiliano Segala, Yuji Takahata, and Delano P. Chong. Density functional theory calculation of 2p core-electron binding energies of si, p, s, cl, and ar in gas-phase molecules. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 151(1):9 – 13, 2006.

- [57] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865–3868, 1996.
- [58] Stefan Grimme. Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, 27(15):1787–1799, 2006.
- [59] B. Schonfeld, J. J. Huang, and S. C. Moss. Anisotropic mean-square displacements (msd) in single-crystals of 2h- and 3r-mos₂. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 39(4):404–407, 1983.
- [60] Leith Samad, Sage M. Bladow, Qi Ding, Junqiao Zhuo, Robert M. Jacobberger, Michael S. Arnold, and Song Jin. Layer-controlled chemical vapor deposition growth of mos₂ vertical heterostructures via van der waals epitaxy. *ACS Nano*, 10(7):7039–7046, 2016.
- [61] V. Petkov, S. J. L. Billinge, P. Larson, S. D. Mahanti, T. Vogt, K. K. Rangan, and M. G. Kanatzidis. Structure of nanocrystalline materials using atomic pair distribution function analysis: Study of mos₂. *Physical Review B*, 65(9), 2002.
- [62] H. F. Liu, S. L. Wong, and D. Z. Chi. Cvd growth of mos₂-based two-dimensional materials. *Chemical Vapor Deposition*, 21(10-11-12):241–259, 2015.
- [63] A.A. Al-Hilli and B.L. Evans. The preparation and properties of transition metal dichalcogenide single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 15(2):93–101, 1972.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Cálculos no Quantum Espresso (DFT)

Para investigar os efeitos da halogenação do MoS₂, foi utilizada a teoria do funcional de densidade (DFT) para simular as condições às quais o MoS₂ foi exposto experimentalmente. Esse trabalho foi realizado em uma colaboração com o professor Maximiliano Segala do Departamento de Físico-Química da UFRGS. O método de DFT é utilizado para modelar a estrutura de materiais usando o funcional da densidade eletrônica, o que permite transformar um problema de muitos corpos em um problema de um só corpo. Os cálculos foram realizados no Quantum Espresso, baseado em DFT. A interação íon-elétron foi descrita pelo método PAW e a interação entre elétrons foi descrita pela aproximação de gradiente generalizado (GGA) com o funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[57]. O método Grimme-D2 foi utilizado para descrever as interações van der Waals [58]. Em estruturas relaxadas, o critério de convergência na etapa iônica foi 0,01 Ry/au e no ciclo autoconsistente eletrônico foi 1×10^{-8} Ry. Quando necessário, um espaçamento de vácuo de 18 Å foi inserido na célula para evitar acoplamento entre camadas. Todos os cálculos são polarizados em spin. Uma rede de 8x8x8 pontos k foi utilizada para cálculos *bulk* e 8x8x4 quando o vácuo foi inserido. A configuração de elétrons de valência utilizada foi H(1s¹), O(2s² 2p⁴), F(2s² 2p⁵), Si(3s² 3p²), S (3s² 3p⁴), Cl(3s² 3p⁵) e Mo(4s² 4p⁶ 4d⁵ 5s¹ 5p⁰). Começando com o modelo de molibdenite e mantendo a estrutura hexagonal, a energia de corte foi determinada graficando energia por átomo contra energia de corte. Com 37 Ry a energia possui erro menor que 1 meV por átomo. Malhas de ponto k foram testadas em relação à energia de convergência de 5x5x5 a 12x12x12. A convergência foi obtida quando 8x8x8 foi utilizada. Para o MoS₂ *bulk*, usando simetria hexagonal, as constantes cristalográficas foram $a = 3,198$ Å, $c = 12,364$ Å e $c/a = 3,866$ Å. Resultados médios da literatura são $a = 3,163$ Å, $c = 12,309$ Å, e $c/a = 3,899$ Å. Os erros relativos são 1,10%, 0,45%, e -0,84%, respectivamente [59–63].

Os parâmetros das estruturas relaxadas obtidos pelo professor Segala estão listados na tabela abaixo. As distâncias interatômicas relevantes são mostradas para o MoS₂ sobre SiO₂ antes e depois da exposição a F e Cl. No caso do MoS₂ fluorado a distância F-S₁ média, em que S₁ são os átomos de S da camada superior é $1,74 \pm 0,09$ Å. Isso vai ao encontro das distâncias obtidas por Li e coautores de 1,75 Å [44], sugerindo ligação do F com o S. Quando o F é substituído por Cl, um comportamento diferente é observado. As distâncias Cl-Cl e Cl-S₁ obtidas são $2,05 \pm 0,00$ Å e $3,91 \pm 0,18$ Å, respectivamente. O primeiro valor é muito

próximo à distância interatômica Cl-Cl no caso da molécula de Cl₂ (1,99 Å) [56], enquanto a distância Cl-S₁ sugere uma fraca interação entre o Cl e o MoS₂. A inspeção adicional dos resultados mostra ainda outras diferenças: comparando as distâncias Mo-Mo vê-se que o seu desvio padrão aumenta substancialmente somente no caso da fluoreção. Isso indica a perda da sua estrutura original e amorfização.

Parâmetros estruturais do MoS₂ sobre SiO₂H com e sem halogêneos.

	Distâncias (Å)				
	MoS ₂	F no MoS ₂	Cl no		
			MoS ₂	MoS ₂ com vacância de S ₁ *	MoS ₂ sem átomos S ₁ *
X-X		3.17±0.74	2.05±0.00	4.59	3.04±0.05
X-S ₁ *		1.74±0.09	3.91±0.18		
S ₁ *-Mo	2.41±0.01	2.42±0.03	2.39±0.01	2.41±0.01 (2.49±0.01**)	2.49±0.02**
Mo-Mo	3.13±0.00	3.09±0.08	3.00±0.01	2.94±0.00	2.65±0.11
Mo-S ₂ *	2.41±0.01	2.39±0.01	2.39±0.01	2.40±0.01	2.38±0.03
S ₂ *-O	3.47±0.04	3.50±0.21	3.33±0.08	3.28±0.07	3.42±0.14

*S₁ e S₂ correspondem, respectivamente, aos S na camada superior e inferior.

** Cl-Mo.

Foi também investigada a cloração de estruturas de MoS₂ com vacâncias de S na camada superior, substituindo S por um átomo de Cl. Esse procedimento não parece perturbar a estrutura do MoS₂ já que todos os aspectos geométricos obtidos são similares aos da amostra original, incluindo a pequena variação na distância Mo-Mo. Porém, quando se substituiu toda camada superior por átomos de Cl, além da distância Mo-Mo variar substancialmente, o seu desvio padrão aumenta significativamente, como visto na Figura A.1. Isso evidencia que o excesso de vacâncias poderia resultar na destruição da estrutura do MoS₂, como observado experimentalmente.

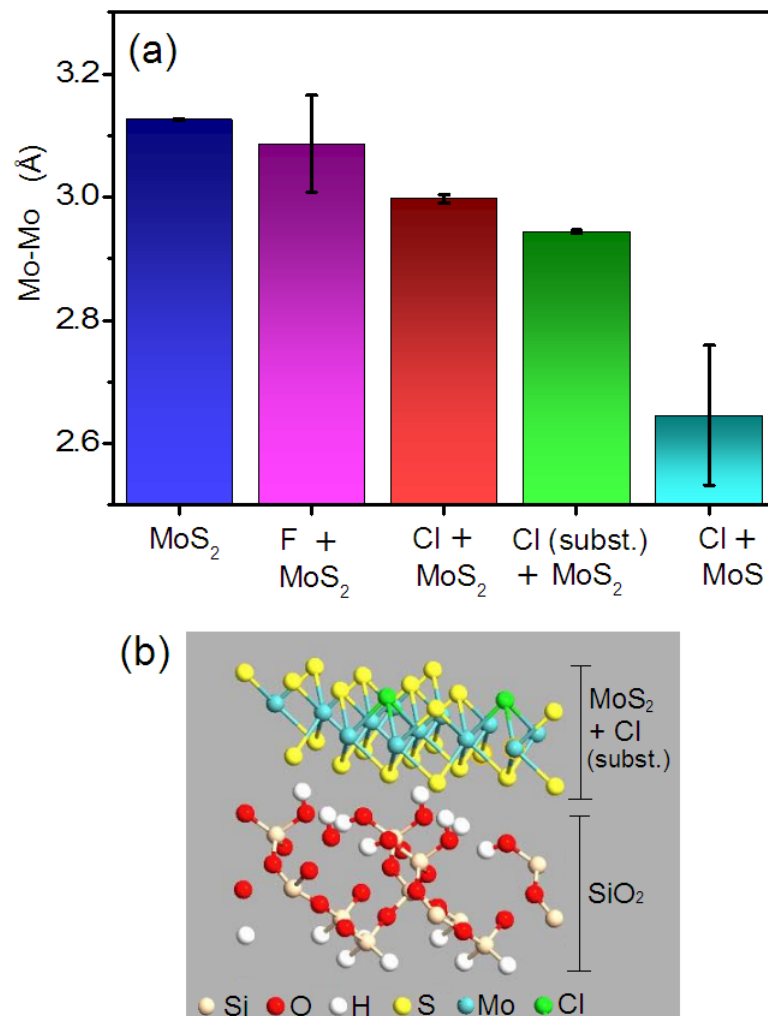


Figura A.1 – (a) Distância Mo-Mo média e seu desvio padrão para MoS₂, MoS₂ em contato com F ou Cl, MoS₂ com Cl ligado a vacância de S (mostrado em (b)) e MoS (MoS₂ sem a camada superior de S) em contato com Cl.