

PRODUÇÃO DE HETEROESTRUTURAS DE MATERIAIS BIDIMENSIONAIS

Kamila Tieppo (IC) e Christiano José Santiago de Matos (Orientador)

Apoio: PIBIC Mackpesquisa

RESUMO

Os nanomateriais bidimensionais (2D) são extremamente promissores e prometem revolucionar a engenharia e tecnologias com as propriedades que apresentam isoladamente. Mas, ainda que quase todos os novos materiais 2D possuam características físicas incomuns, pode-se dizer que os fenômenos mais interessantes são percebidos na combinação destes. Tal combinação é dada pelo empilhamento de camadas de diferentes materiais 2D e o resultado deste empilhamento é denominado heteroestrutura de van der Waals. Dentre as etapas para a fabricação das heteroestruturas, é crucial o domínio de processos, como a esfoliação micromecânica, para obtenção de flocos de cristais 2D; e o posicionamento determinístico dos flocos, para que os mesmos sejam empilhados com um controle de precisão e os níveis de contaminação das amostras sejam reduzidos. Neste projeto, um método de produção de heteroestruturas de van der Waals, baseado em transferência a seco utilizando um filme de Carbonato de Polipropileno (PPC), foi dominado e aplicado. Fazendo uso deste, heteroestruturas de grafeno e nitreto de boro hexagonal (h-BN) foram produzidas e caracterizadas com sucesso.

Palavras-chave: Heteroestruturas de van der Waals. Nanomateriais Bidimensionais. Empilhamento.

ABSTRACT

Two-dimensional (2D) nanomaterials are extremely promising and promise to revolutionize engineering and technologies with the properties that they present in isolation. But even if almost all new 2D materials have unusual physical characteristics, it can be said that the most interesting phenomena are perceived with the combination of these. Such a combination is given by the stacking of layers of different 2D materials and the result of this stacking is called van der Waals heterostructure. Among the steps for the fabrication of heterostructures, the domain of processes is crucial, such as the micromechanical exfoliation, for obtaining 2D crystal flakes; and the deterministic method of flakes' positioning, so that they are stacked with precise control and the contamination levels of the samples are reduced. In this project, a van der Waals heterostructures' production method, based on dry transfer using a Polypropylene Carbonate (PPC) film, was mastered and applied. Using this

method, heterostructures of graphene and hexagonal boron nitride (h-BN) were successfully produced and characterized.

Keywords: van der Waals Heterostructures. Two-dimensional Nanomaterials. Stacking.

1. INTRODUÇÃO

Em 2004, o grafeno, um material com propriedades ópticas, elétricas, mecânicas e térmicas bastante peculiares, como alta mobilidade de cargas, espectro de absorção amplo e plano, e rápido tempo de resposta (ZHANG et al., 2015), foi isolado pela primeira vez. Desde então, o interesse pela pesquisa sobre este cristal 2D de átomos de carbono em estrutura hexagonal, e sobre outros materiais bidimensionais isolados posteriormente, tem se intensificado, sendo alvo da física da matéria condensada, da química, da ciência dos materiais, entre outras áreas (GEIM; GRIGORIEVA, 2013).

Devido às propriedades únicas que emergem após o isolamento de monocamadas a partir de cristais tridimensionais, verificou-se nos últimos anos um grande avanço das pesquisas em nanotecnologia, assim como uma corrida para tornar a produção em larga escala e aplicação prática dos materiais bidimensionais viáveis. O foco dos estudos tem, portanto, se deslocado para um cenário de aplicações, ou seja, na utilização desses materiais em diversos dispositivos e como plataforma para a observação de fenômenos tecnologicamente relevantes.

Entretanto, mesmo que um material 2D isolado tenha propriedades promissoras e únicas, inerentes de sua geometria bidimensional, ao combinar diferentes materiais 2D entre si, o número de funcionalidades e novas propriedades aumenta. A combinação desses materiais pode ser obtida por meio do empilhamento, resultando em estruturas artificiais. Estas são chamadas de heteroestruturas de van der Waals e possuem diversas propriedades interessantes para estudos fundamentais, bem como para aplicações (GEIM; GRIGORIEVA, 2013). Assim, heteroestruturas de materiais 2D surgem com grande potencial devido à relativa simplicidade de produção e versatilidade de suas propriedades em função do empilhamento dos materiais, o que, em uma visão mais ampla, possibilita a produção de estruturas com propriedades variadas.

A. K. Geim e I. V. Grigorieva (GEIM; GRIGORIEVA, 2013) explicaram a construção dessas estruturas através de uma analogia com peças de Lego, como representado na Figura 1, em que uma camada de material bidimensional corresponde a um bloquinho; as diferenças de cada material, às diferenças, por exemplo, de cor dos bloquinhos; e o empilhamento desses materiais diferentes, o encaixe das peças.

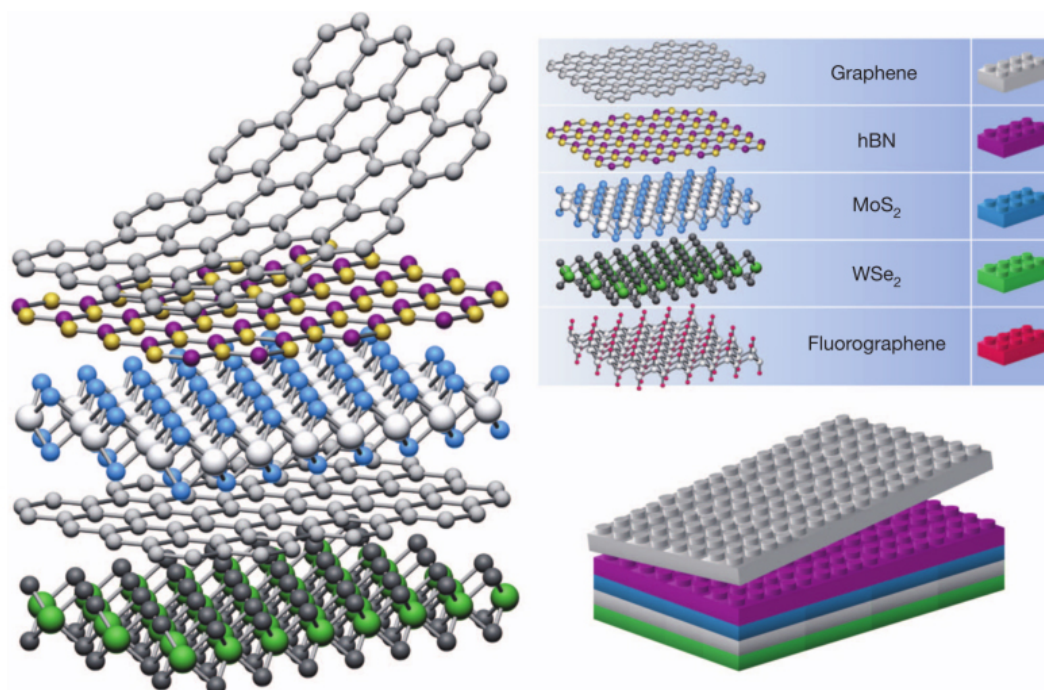


Figura 1 – Desenho esquemático de uma heteroestrutura e comparação a peças de Lego.

Fonte: (GEIM; GRIGORIEVA, 2013).

Heteroestruturas baseadas em cristais 2D constituem um campo de pesquisa ativo e que tende a crescer, devido ao desenvolvimento contínuo de técnicas que permitem que materiais 2D sejam empilhados com um grau de controle e precisão sem precedentes (FRISENDA et al., 2018).

O processo para fabricar uma heteroestrutura trata-se, basicamente, da deposição de um material 2D sobre um outro e que resulta em uma pilha vertical de materiais determinados previamente. O estudo do desenvolvimento e aprimoramento experimental deste processo garante um bom funcionamento do dispositivo a ser construído juntamente com sua reprodutibilidade (ZHANG et al., 2015). Mas o aumento da complexidade dos dispositivos baseados em heteroestruturas, assim como a necessidade de melhorar o desempenho destes, o que envolve reduzir os níveis de contaminação, levou à necessidade de sofisticação das técnicas de transferência para obtenção das estruturas definidas. Por ser um procedimento essencial para a construção dos dispositivos, também se trata de um processo complexo e que exige cuidado com o manuseio dos materiais em questão: materiais 2D com espessura de um átomo e, portanto, vulneráveis enquanto são movidos.

A técnica de transferência e preparação de heteroestruturas utilizada nos primeiros trabalhos reportados fazia uso de um polímero de sacrifício para a deposição de cada

camada que, no final de cada passo do processo, era dissolvido e removido em água ou outros solventes. A desvantagem deste método era que todas as interfaces entre flocos corriam o risco de contaminação por resíduos do polímero incompletamente dissolvido. Desde então, processos e métodos para transferência têm sido desenvolvidos, alterados ou aprimorados para atender às necessidades de cada aplicação, visando sempre interfaces limpas e evitando os contaminantes provenientes de polímeros e solventes.

Levando em conta os principais métodos de deposição controlada de materiais 2D e produção de heteroestruturas e pré-requisitos tais como limpeza, facilidade e rapidez, as técnicas que exigem membrana de sacrifício a ser dissolvida em água ou outros solventes são apontados como podendo resultar em uma redução da qualidade das amostras devido à falta de limpeza (FRISENDA et al., 2018). Desta forma, o método utilizado neste projeto é embasado no princípio de transferência a seco, ou *dry transfer*, que consiste na remoção de flocos de materiais 2D de um substrato com a ajuda do Carbonato de Polipropileno (PPC) e em seguida a deposição controlada em outro substrato ou floco.

Um grande desafio ao desenvolver dispositivos baseados na construção de heteroestruturas de alta qualidade é a capacidade de posicionar o floco do material 2D exatamente no local desejado. O método utilizado neste projeto também resolve esse problema e, como consequência, obteve-se o controle da deposição e a minimização dos contaminantes.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

O grafeno é um semimetal (NOVOSELOV et al., 2016) alótropo do carbono (SHAMS; ZHANG; ZHU, 2015) e corresponde a uma única camada atômica de carbono disposta em uma rede hexagonal (“GRAPHENE compiled by the Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences Graphene”, 2010). O grafite, por sua vez, é constituído por diversas camadas de grafeno, e é o material bruto que pode dar origem a esse. Por se tratar de um material lamelar, os átomos de cada um dos planos que constituem o grafite se mantêm estáveis através de forças covalentes fortes e a ligação entre os planos adjacentes se dá através de força de van der Waals relativamente fracas (GEIM; GRIGORIEVA, 2013). E é devido ao fato de a força entre as camadas ser fraca que o mesmo pode ser esfoliado, de modo a se obter flocos de grafeno. De forma semelhante, o nitreto de boro hexagonal (h-BN) é um dielétrico lamelar cujas camadas consistem em

anéis hexagonais de átomos de boro e nitrogênio alternados (ZHANG et al., 2015), e também pode ser esfoliado para a obtenção de flocos com poucas camadas.

A combinação de materiais 2D e/ou materiais lamelares de espessuras nanométricas dá origem às chamadas heteroestruturas de van der Waals. O princípio básico destas heteroestruturas é o empilhamento vertical de diferentes materiais, montados em uma sequência específica e que se mantêm unidos através de forças do tipo van der Waals (GEIM; GRIGORIEVA, 2013). Esse processo resulta em uma variedade substancial de possíveis montagens de heteroestruturas, novas arquiteturas e dispositivos, devido à diversidade de cristais 2D já existentes e todos os possíveis novos materiais 2D com propriedades físicas incomuns.

As heteroestruturas permitem aprimorar o desenvolvimento de inúmeras aplicações eletrônicas e ópticas e os dispositivos baseados no empilhamento de grafeno com outros materiais 2D desenvolvidos até o presente momento fornecem exemplos diretos disso. Pela versatilidade das heteroestruturas, foi possível desenvolver e demonstrar, por exemplo, diodos emissores de luz (LEDs) totalmente 2D através do empilhamento de camadas de materiais condutores, como o grafeno, para permitir a passagem de corrente; dielétricos, como o h-BN, para separar o condutor do semicondutor; e semicondutores, como os dicalcogenetos de metais de transição (TDMs) para emitir luz, dispostas em sequências complexas e projetadas cuidadosamente (WITHERS et al., 2015).

Assim como o LED, outros dispositivos em que o grafeno foi utilizado como o condutor foram desenvolvidos, entre eles: fotodetectores de ganho ultraelevado baseados em uma montagem de camadas de grafeno e dissulfeto de molibdênio (ZHANG et al., 2015) e dispositivos fotovoltaicos pela combinação de camadas semicondutoras opticamente ativas e grafeno como eletrodos transparentes (NOVOSELOV et al., 2016). Além disso, as propriedades eletrônicas do grafeno puderam ser aprimoradas pelo empilhamento desse com camadas de h-BN (DEAN et al., 2010).

Em contrapartida aos avanços até então alcançados, observa-se um aumento da complexidade dos dispositivos baseados em heteroestruturas e a necessidade de melhorar o desempenho desses. Isso tem levado, nos últimos anos, à necessidade de sofisticação das técnicas de transferência para obtenção das estruturas definidas. Recentemente, Frisenda et al. resumiram os principais métodos de deposição controlada de materiais 2D e produção de heteroestruturas em um artigo de revisão (FRISENDA et al., 2018). Os vários métodos foram avaliados em quesitos tais como

limpeza, facilidade e rapidez. Técnicas que exigem membrana de sacrifício a ser dissolvida em água ou outros solventes são apontados como podendo resultar em uma redução da qualidade das amostras devido à falta de limpeza. Desta forma, os métodos revisados neste projeto para a fabricação de heteroestruturas de van der Waals são embasados na transferência a seco ou *dry transfer*.

Uma técnica desenvolvida por Castellanos-Gomez et al. e fundamentada nas propriedades viscoelásticas do dimetil polissiloxano (PDMS) se torna bastante relevante no que diz respeito a transferências a seco (CASTELLANOS-GOMEZ et al., 2014). Basicamente, um cristal 2D é mecanicamente esfoliado (com o uso de uma fita adesiva) para a superfície de um filme de PDMS previamente fixado a uma lâmina de vidro. Identifica-se, então, um floco apropriado, de 1 ou poucas camadas, no PDMS, que é então alinhado com o substrato alvo, ou com um outro floco previamente depositado, em uma posição escolhida. Ambos são, em seguida, colocados em contato, de modo que o floco permaneça no substrato, enquanto a lâmina com o PDMS é removida lentamente. Uma heteroestrutura obtida por este método, é produzida através da deposição de um floco acima de outro, ou seja, um empilhamento de baixo para cima, em que todos os flocos entram em contato com o PDMS.

Uma outra técnica descrita na literatura por Pizzocchero et al. (PIZZOCCHERO et al., 2016), consiste na remoção de flocos de materiais 2D de um substrato com a ajuda de um filme de carbonato de polipropileno (PPC) e em seguida a deposição controlada em outro substrato ou sobre outro floco. O controle da remoção ou deposição em um dado substrato é feita ao se ajustar a temperatura a que o PPC é submetido, com o uso de pastilhas Peltier, o que altera suas propriedades e sua capacidade de aderir ao floco. A temperaturas mais baixas (~40°C) o floco é removido do substrato, aderindo-se bem ao PPC, enquanto que em temperaturas mais altas (~100°C) o floco tende a soltar do PPC e ser depositado no substrato. Basicamente, o processo de obtenção de uma heteroestrutura com a utilização deste método se dá com a transferência de um floco multicamadas de h-BN inicial para a superfície do PPC e, através dele, os demais são capturados e, conseqüentemente, empilhados, todos ainda suportados pelo mesmo filme de PPC. Nota-se que apenas uma das superfícies do floco de h-BN entra em contato com o polímero e que a produção de heteroestruturas deve partir de um floco inicial de h-BN. O PPC é capaz de remover o h-BN multicamadas do substrato, enquanto que isso não ocorre da mesma forma com materiais mais finos, como o grafeno ou o h-BN de poucas camadas. O grafeno, assim como os outros materiais 2D, adere mais fortemente ao substrato do que ao PPC e só pode ser removido de seu substrato com a utilização do h-BN em conjunto com o PPC.

Ambos os métodos de transferência a seco mencionados (o que utiliza o PDMS e o que utiliza o PPC) devem ser executados sob um microscópio óptico permitindo uma transferência determinística dos flocos para locais específicos. Nos dois casos, a transferência pode ser repetida diversas vezes até que o empilhamento desejado seja obtido. No entanto, reporta-se que com o método do PPC é possível se obterem amostras mais limpas, uma vez que apenas o floco capturado inicialmente pelo polímero entra em contato com esse; levando em conta isso, este método descrito por Pizzocchero et al. foi utilizado para a produção de heteroestruturas e será detalhado na seção de Metodologia

3. METODOLOGIA

Neste projeto, heteroestruturas foram fabricadas e caracterizadas. Na primeira etapa do processo, esfoliavam-se os cristais a serem usados. Dois tipos de cristais lamelares foram utilizados: grafite e nitreto de boro hexagonal (h-BN), para a obtenção de flocos de grafeno encapsulados por flocos de h-BN. Os cristais foram esfoliados e então transferidos para um substrato previamente limpo por banho de solvente em ultrassom e plasma. A esfoliação foi realizada micromecanicamente, conforme ilustrado na Figura 2. Uma fita adesiva contendo o material lamelar é dobrada e pressionada perpendicularmente contra si mesma, de modo que, ao se desdobrar a fita, algumas camadas do material se separem e sejam transferidas para outras partes desta. Esse processo é repetido algumas vezes e, depois, o material esfoliado é transferido para um substrato desejado, apenas pressionando a fita contra o mesmo e, em seguida, removendo-a rapidamente do substrato.

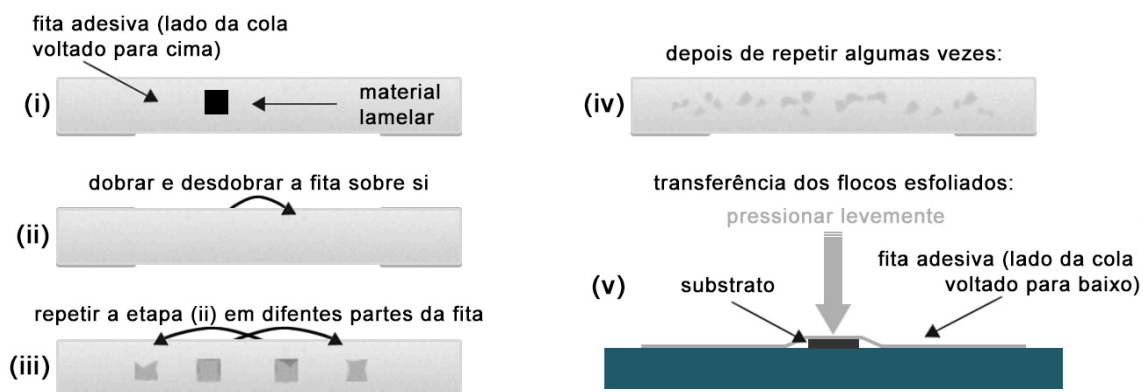


Figura 2 – Esquema de esfoliação micromecânica. Fonte: (LI et al., 2016) (adaptado).

Após a esfoliação, foram localizados e identificados os melhores flocos de poucas camadas, no caso do grafeno, assim como flocos multicamadas de h-BN. A análise inicial foi realizada por microscopia óptica, através de uma varredura de toda a superfície do substrato e da comparação do contraste entre flocos de diferentes espessuras; as espessuras foram então confirmadas por microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia Raman.

Com os flocos analisados e caracterizados, iniciaram-se as etapas de transferência a seco. Utilizou-se, para isso, o método que faz uso do PPC, conforme detalhado mais adiante. A fabricação das heteroestruturas exigiu a configuração experimental ilustrada na Figura 3, e que consistia em um microscópio óptico e um sistema de microposicionamento com controle de translação triaxial. O sistema de posicionadores era utilizado entre a objetiva e o porta amostras do microscópio para controlar a posição relativa dos flocos a serem empilhados (um afixado ao sistema e outro sobre o porta amostras), garantindo o controle e precisão do sistema de transferência. Além disso, duas pastilhas Peltier foram anexadas ao porta amostras (suporte fixo), para onde os flocos eram transferidos, para garantir o controle da temperatura na faixa desejada.

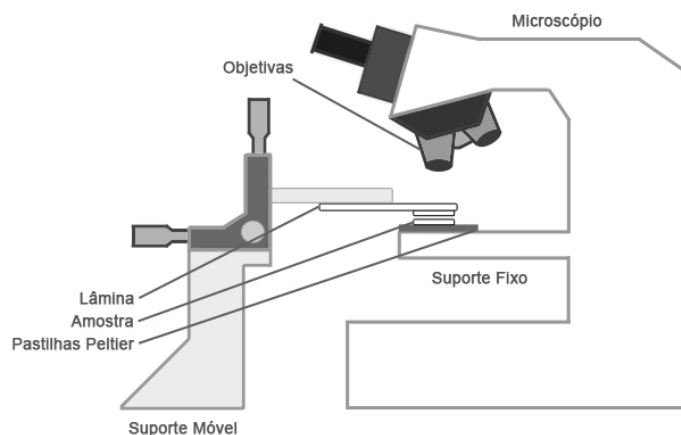


Figura 3 – Esquema da mesa de trabalho, constituída por um suporte fixo e outro móvel e ambos posicionados sob as objetivas de um microscópio óptico. Fonte: (CASTELLANOS-GOMEZ et al., 2014) (adaptado).

As pastilhas Peltier foram implementadas pois, como mencionado, através da variação da temperatura do PPC é possível se soltar (110°C) ou se capturar (40°C) o floco de h-BN. Quando solto sobre um floco e em seguida recapturado, o h-BN é capaz de carregar consigo o material 2D sobre o qual foi colocado. Devido a isso, o grafeno pôde ser empilhado sobre o h-BN, como esquematizado na Figura 4. Uma lâmina, na

qual um filme do polímero PPC foi previamente aderido, foi posicionada no suporte móvel da Figura 3 com a superfície do PPC voltada para o suporte fixo, onde colocou-se o substrato com o h-BN esfoliado. As superfícies do PPC e do substrato foram colocadas em contato a uma temperatura de 40°C e, após aproximadamente cinco minutos, retiradas deste contato inicial de modo que o floco de h-BN foi transferido para o PPC. Em seguida, a lâmina, com o PPC e o h-BN, foi posicionada acima do substrato com grafeno esfoliado, também colocado no suporte fixo, como representado na primeira etapa da Figura 4. O floco de h-BN foi alinhado com o de grafeno e transferido para sobre este ao se elevar a temperatura para 110°C com os flocos em contato. Os flocos empilhados foram novamente elevados do substrato, aderindo ao PPC, a uma temperatura de 40°C, e então posicionados sobre outro floco de h-BN. Uma vez posicionados, a temperatura é mais uma vez ajustada a 110°C e, após o polímero ser retirado do contato com o substrato, os flocos de h-BN e grafeno são empilhados sobre o segundo floco de h-BN.

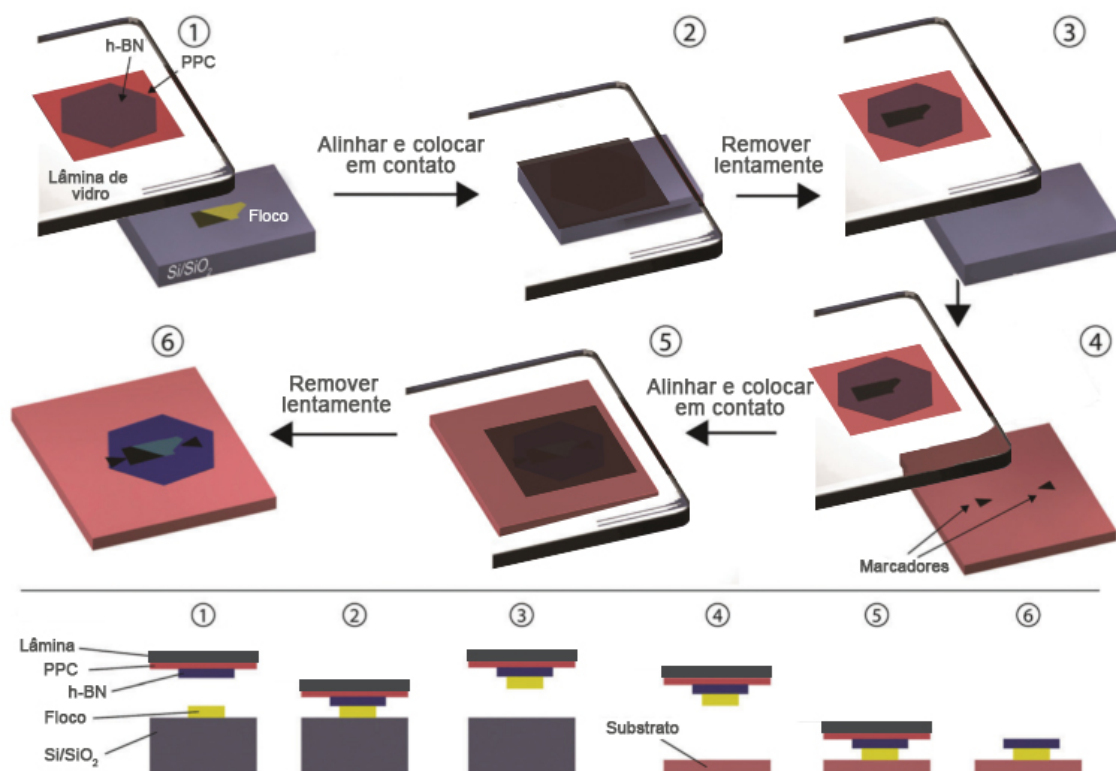


Figura 4 – Esquema do método de transferência a seco que faz uso do PPC. Um material lamelar é esfoliado para sobre um substrato, no caso, Si/SiO₂, enquanto que h-BN é transferido para sobre um filme de PPC anexado a uma lâmina de vidro (1). O h-BN é colocado em contato com o floco alvo, e a temperatura é ajustada (ver mais detalhes no texto) para promover o contato (2); em seguida, a estrutura empilhada (h-BN/grafeno) é suspensa e permanece ligada ao PPC (3). A pilha pode então ser posicionada sobre um substrato alvo ou sobre outro floco (4)

e depois colocada em contato com esse (5). Liberando lentamente o contato, na temperatura ideal, é possível transferir o floco alvo coberto pelo floco de h-BN para o novo substrato (6). Fonte: (FRISENDA et al., 2018) (adaptado).

Foi considerado que este método de produção de heteroestruturas deve partir de um floco de h-BN com espessura entre 30-50 nm. Considerou-se também que a qualidade da interface das heteroestruturas depende da velocidade da aproximação dos flocos e da temperatura, posto que o empilhamento a 40°C resulta em heteroestruturas aparentemente livres de bolhas; acima de 70°C, as bolhas tornam-se visíveis; mas a 110°C, há a ausência de tais bolhas (PIZZOCCHERO et al., 2016). Ou seja, a opção de produção a 70°C foi rejeitada e as heteroestruturas foram fabricadas a 40°C e 110°C.

Após a fabricação das estruturas, a qualidade das amostras fabricadas foi verificada por meio de microscopia óptica e espectroscopia Raman. Um microscópio Raman confocal Witec Alpha 300R foi usado para as análises Raman e o trabalho de caracterização óptica das estruturas montadas foi realizada em conjunto aos alunos de pós-graduação do grupo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 5 mostra imagens de microscopia óptica de flocos de grafeno monocamada e de h-BN com espessuras de 30-50 nm usados para a montagem da heteroestruturas h-BN | grafeno | h-BN, ao longo dos diferentes estágios do processo.

O h-BN foi inicialmente esfoliado sobre um substrato de Si/SiO₂, Figura 5a, e os flocos com as espessuras desejadas selecionados pelas diferenças de coloração observadas. A relação entre as colorações e as espessuras aproximadas foi feita por análises em AFM de flocos de h-BN com cores distintas. O floco escolhido foi, então, capturado de sua superfície inicial com a ajuda do PPC a uma temperatura de 40°C. Em seguida, o grafite foi esfoliado em outro substrato de Si/SiO₂ e um floco de grafeno monocamada foi selecionado (Figuras 5b e 5c). A suposição de que o floco correspondia a uma monocamada foi realizada através do contraste óptico entre flocos, já que flocos com muitas camadas refletem mais luz e podem ser vistos na imagem com a coloração mais próxima do branco. A espessura do floco foi então confirmada por espectroscopia Raman.

O PPC com o floco de h-BN foi, então, alinhado ao floco de grafeno e ambos foram colocados em contato a uma temperatura de 110°C e, após certo tempo, o PPC foi

removido e o floco de h-BN empilhado sobre o grafeno, como visto na Figura 5d. Com a variação da temperatura, ou seja, alterando-a para 40°C, e o posicionamento do PPC mais uma vez, os dois flocos empilhados foram então capturados novamente pelo PPC (Figura 5e).

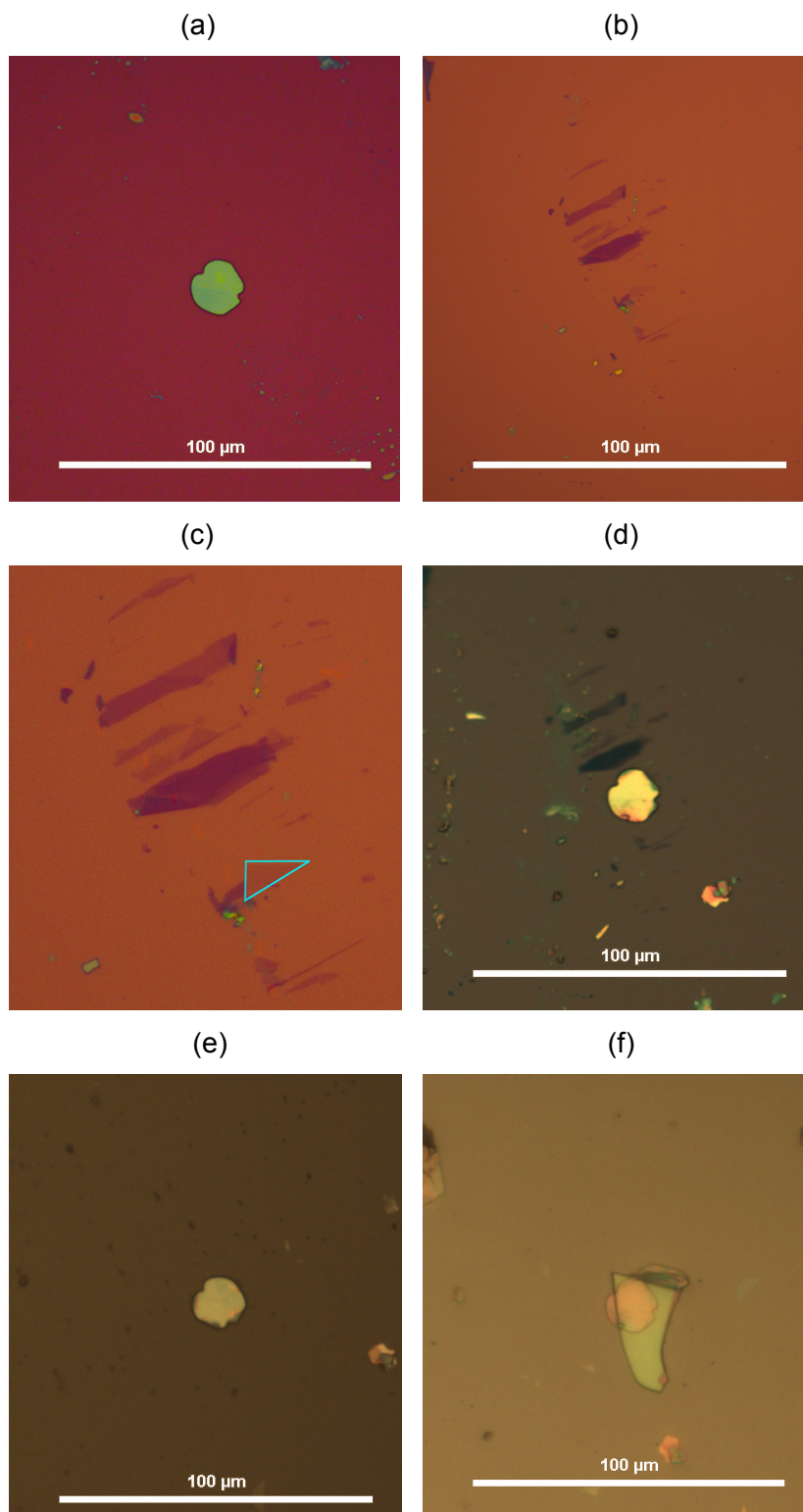


Figura 5 – Etapas para a produção de uma heteroestrutura h-BN | grafeno | h-BN. (a) Floco de h-BN esfoliado sobre Si/SiO₂. (b) Flocos de grafite e grafeno esfoliados sobre Si/SiO₂. (c) Mesma região mostrada em (b), mas com o floco de grafeno monocamada demarcado com um triângulo azul. (d) Floco de h-BN empilhado sobre o grafeno, ambos sobre Si/SiO₂. (e) Floco de h-BN empilhado sobre o grafeno, ambos transferidos para o PPC. (f) Heteroestrutura h-BN | grafeno | h-BN.

Por fim, outro floco de h-BN esfoliado sobre Si/SiO₂ foi selecionado e o empilhamento dos dois flocos de h-BN | grafeno foi alinhado e colocado sobre esse. O processo de colocá-los em contato e removê-los, respeitando o tempo de, aproximadamente, cinco minutos para estabilização da temperatura a 110°C e ajuste das propriedades do PPC, foi repetido e a heteroestrutura foi alcançada, como mostrado na Figura 5f.

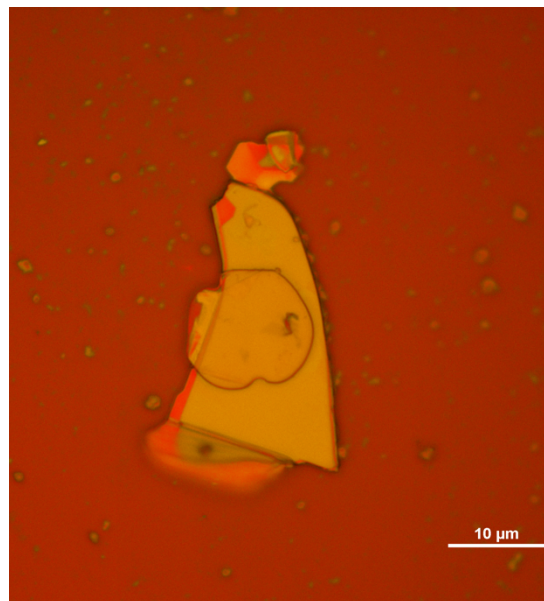


Figura 6 – Aparência final da heteroestrutura h-BN | grafite | h-BN fabricada pelo método do PPC.

Uma imagem da heteroestrutura final pode ser vista com maior magnificação na Figura 6. Percebe-se que os dois flocos de h-BN podem ser vistos facilmente, enquanto que o grafeno, por ser mais fino, não pode ser identificado, requerendo utilização de espectroscopia Raman. Note que tanto o floco de grafeno, quanto as faces internas dos flocos de h-BN não entraram em contato com o polímero em nenhuma parte da transferência, permanecendo limpos. Apenas uma das superfícies do floco de h-BN

inicial entrou em contato com o PPC. Isso garante a eficiência do método, no que diz respeito à limpeza, obtenção de interfaces limpas e, conseqüentemente, desempenho de futuros dispositivos desenvolvidos a partir dessas heteroestruturas.

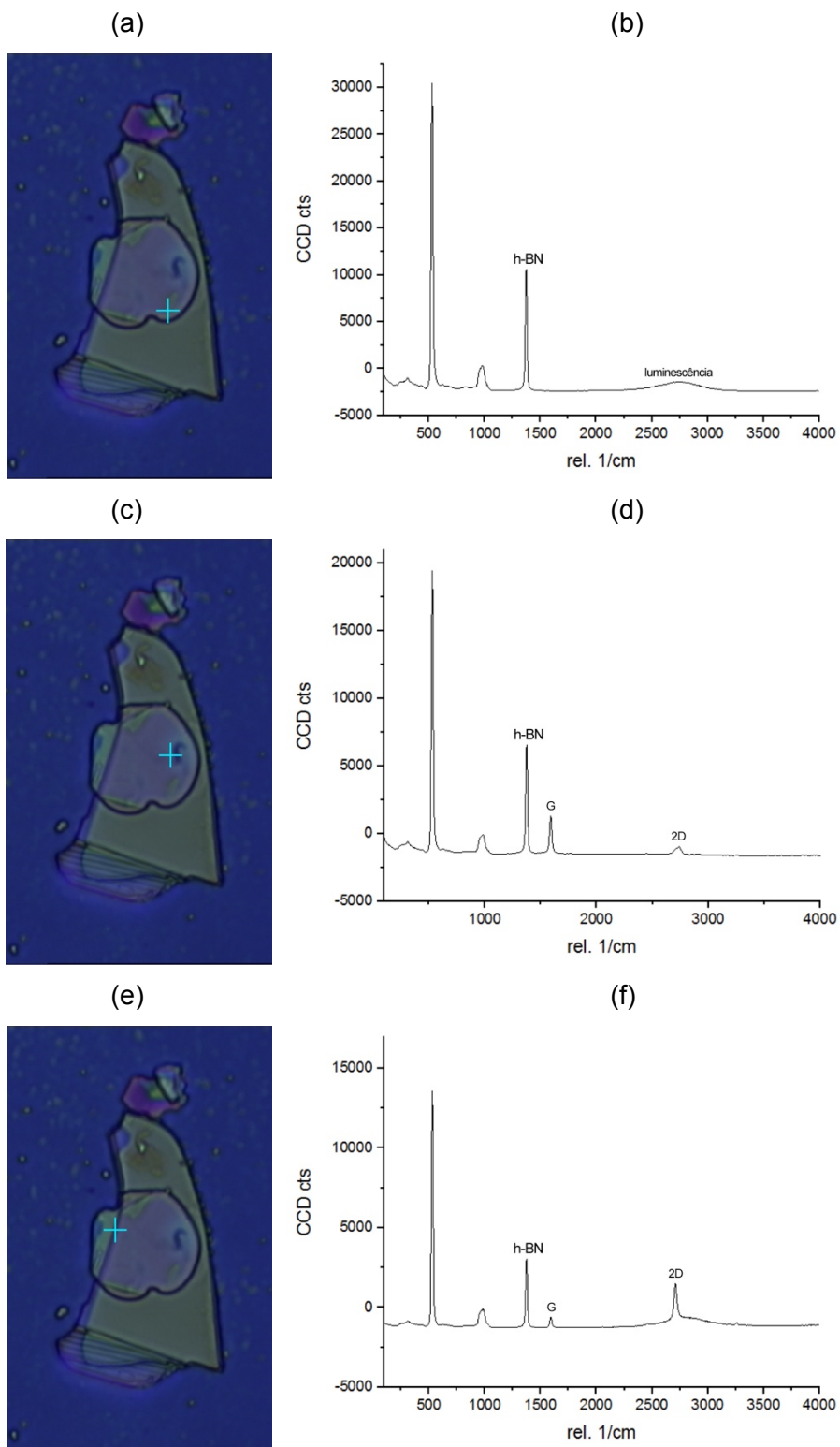


Figura 7 – Espectros Raman (coluna da direita) obtidos em diferentes pontos da heteroestrutura (indicados nas imagens da coluna da esquerda). (a),(b) região apenas com h-BN. (c),(d) Região contendo um floco de grafite encapsulado entre flocos de h-BN. (e),(f) Região com grafeno monocamada encapsulado entre flocos de h-BN.

A Figura 7 mostra os espectros Raman obtidos em várias posições da heteroestrutura construída. A Figura 7b mostra o espectro obtido no ponto demarcado com uma cruz azul na imagem da Figura 7a. O pico característico do h-BN, localizado entre $1300\text{-}1400\text{cm}^{-1}$ pode ser claramente observado, assim como uma luminescência em $2500\text{-}3000\text{cm}^{-1}$. Os demais picos correspondem ao substrato de Si/SiO₂. A Figura 7d mostra o espectro Raman obtido no ponto demarcado com uma cruz na Figura 7c. Neste ponto observam-se o pico característico do h-BN e as bandas G e 2D em $1500\text{-}1600\text{cm}^{-1}$ e $2600\text{-}2700\text{cm}^{-1}$, respectivamente. Ou seja, nesta região há o encapsulamento dos flocos, no entanto, o floco encapsulado aqui não corresponde ao demarcado na Figura 5c, mas a um floco de grafite que foi transferido simultaneamente, por estar próximo ao floco monocamada. Conclui-se isso visto que a banda G tem intensidade superior à da 2D e, portanto, essa relação entre as bandas é própria do grafite. Finalmente, a Figura 7f apresenta o espectro Raman obtido no ponto demarcado na Figura 7e. Esta região, visto que o espectro indica tanto o pico característico do h-BN, quanto as bandas do grafeno, com a banda 2D com mais que o dobro da intensidade da banda G (relação típica do grafeno monocamada), representa o local onde o grafeno monocamada foi encapsulado entre os dois flocos de h-BN,

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o desenvolvimento de técnicas de transferência determinística de flocos de materiais bidimensionais rápidas, eficientes, e não destrutivas (FRISENDA et al., 2018), heteroestruturas podem ser fabricadas com alto grau de precisão e limpeza. Este artigo, portanto, descreveu um projeto de iniciação científica cuja finalidade foi justamente o domínio de métodos determinísticos de transferência para a fabricação de uma dessas heteroestruturas de van der Waals. Para isso, foi utilizado um método de posicionamento baseado na transferência a seco com o uso do polímero Carbonato de Polipropileno (PPC). Por ser um método potencialmente mais limpo em que as interfaces dos materiais 2D quase não entram em contato com o polímero e que não faz uso de solventes ou água em nenhuma parte de sua extensão, foi possível produzir a heteroestrutura de grafeno encapsulado entre dois flocos de nitreto de boro hexagonal (h-BN). A heteroestrutura foi caracterizada por espectroscopia Raman e os materiais

empilhados foram identificados, já que o espectro apresentou os picos característicos, tanto do h-BN, quanto do grafeno.

O objetivo principal, de criar e caracterizar heteroestruturas com materiais bidimensionais, foi alcançado, visto que foi possível produzi-las por um dos métodos reportados na literatura totalmente embasado na transferência a seco. No que se refere ao domínio da esfoliação micromecânica e do método de transferência; à produção efetiva, identificação e caracterização das heteroestruturas, esses geraram avanços e resultados e, conseqüentemente, os objetivos específicos referentes a essas etapas foram atingidos.

Aprimoramentos futuros poderão envolver a combinação de outros materiais 2D, além do grafeno e h-BN; introdução e comparação de outros métodos embasados na transferência a seco reportados na literatura; assim como a deposição dessas heteroestruturas em dispositivos e o estudo dos fenômenos envolvidos nas heteroestruturas fabricadas em uma sequência predeterminada.

6. REFERÊNCIAS

CASTELLANOS-GOMEZ, A. et al. Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping. **2D Materials**, v. 1, n. 011002, p. 1–8, 2014.

DEAN, C. R. et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. **Nature Nanotechnology**, v. 5, n. 10, p. 722–726, 2010.

FRISENDA, R. et al. Recent progress in the assembly of nanodevices and van der Waals heterostructures by deterministic placement of 2D materials. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 1, p. 53–68, 2018. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C7CS00556C>>.

GEIM, A. K.; GRIGORIEVA, I. V. Van der Waals heterostructures. **Nature**, v. 499, n. 7459, p. 419–425, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nature12385>>.

GRAPHENE compiled by the Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences Graphene. **The Royal Swedish Academy of Sciences**, v. 26, n. 8, p. 1–10, 2010.

LI, M. Y. et al. Heterostructures based on two-dimensional layered materials and their potential applications. **Materials Today**, v. 19, n. 6, p. 322–335, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.003>>.

NOVOSELOV, K. S. et al. 2D materials and van der Waals heterostructures. **Science**

(**New York, N.Y.**), v. 353, n. 6298, p. 1–11, 2016.

PIZZOCCHERO, F. et al. The hot pick-up technique for batch assembly of van der Waals heterostructures. **Nature Communications**, v. 7, n. 11894, p. 1–10, 2016.

SHAMS, S. S.; ZHANG, R.; ZHU, J. Graphene synthesis: A Review. **Materials Science-Poland**, v. 33, n. 3, p. 566–578, 2015.

WANG, L. et al. One-Dimensional Electrical Contact to a Two-Dimensional Material. **Science (New York, N.Y.)**, v. 342, n. 6158, p. 614–617, 2013.

WITHERS, F. et al. Light-emitting diodes by band-structure engineering in van der Waals heterostructures. **Nature Materials**, v. 14, n. 3, p. 301–306, 2015.

ZHANG, W. et al. Ultrahigh-Gain Photodetectors Based on Atomically Thin Graphene-MoS₂ Heterostructures. **Scientific Reports**, v. 4, n. 3826, p. 1–8, 2015. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/srep03826>>.

Contatos: kamilatieppo@gmail.com e cjsdematos@mackenzie.br