



Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais



PAULO RENATO ESPINDOLA

**ESTUDO DO CRESCIMENTO DE MOO_3 E MOS_2 PELA TÉCNICA
DE DEPOSIÇÃO QUÍMICA NA FASE DE VAPOR**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Campo Grande, MS

Junho/2018

PAULO RENATO ESPINDOLA

**ESTUDO DO CRESCIMENTO DE MOO_3 E MOS_2 PELA TÉCNICA
DE DEPOSIÇÃO QUÍMICA NA FASE DE VAPOR**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em ciência dos materiais.

Orientador: Prof. Dr. Além-Mar Bernardes Gonçalves

Co-orientador: Prof. Dr. Diogo Duarte dos Reis

Campo Grande, MS

Junho/2018

Agradecimentos

Primeiramente a Deus e a meus Orixás pela vida e pela capacidade de discernimento.

A minha esposa Duani por sempre estar ao meu lado me dando amor, carinho e compreensão, me apoiando e incentivando a estudar.

A minha vó Maria (Im Memoriam) e meu avô e a minha mãe por ter me acolhido e me dado um lar e uma possibilidade de um futuro melhor, e por estarem sempre ao meu lado me apoiando.

Aos meus colegas de trabalho Álvaro, Bruno e Flavio pela ajuda e pelo auxílio durante essa época.

A professora Doutora Doroteia de Fatima Bozano diretora do Instituto de Física da UFMS pela possibilidade e incentivo na obtenção do título de mestre.

Aos membros da banca de qualificação professores Doutores Diogo Duarte dos Reis, Diego Carvalho Barbosa Alves, pelas correções e ideias que foram essenciais para escrever a dissertação.

Ao meu orientador professor Doutor Além-Mar Bernardes Gonçalves pelo auxílio, conselhos, pela ótima orientação e também pela amizade que construímos.

Aos membros da banca de defesa professores Doutores Diego Carvalho Barbosa Alves, Diogo Duarte dos Reis, Flavio Santana Michels.

E a todos que não mencionei mas sempre estiveram de alguma forma ao meu lado me dando forças e me apoiando, meu muito obrigado.

“E se eu revertesse o tempo para ver o começo do próprio tempo?”

(Stephen Hawking)

Resumo

Neste trabalho serão apresentados alguns materiais bidimensionais que tem como precursor principal o molibdênio. São eles: o dissulfeto de molibdênio (MoS_2), que é um material que vem sendo bastante utilizado no campo da eletroeletrônica; e, o trióxido de molibdênio (MoO_3), que vem ganhando espaço nas pesquisas por suas diversas utilidades, tais como catalisadores, baterias e utilizados em fármacos. Para o crescimento das amostras foi realizada a construção de um sistema de deposição química na fase de vapor. O crescimento das amostras de MoS_2 e MoO_3 foram realizadas tomando como base procedimentos bem estabelecidos na literatura, com alterações de temperatura, pressão, tempo de crescimento e atmosfera. As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, de onde foi possível obter imagens das estruturas assim como um espectro da energia dispersiva que o material emitia. As amostras também foram submetidas a espectroscopia Raman, de onde se coletou espectros que ajudaram na caracterização das estruturas crescidas, nos mostrando que além do MoO_3 e MoS_2 foi possível crescer MoO_2 . Para o crescimento das duas primeiras um modelo foi proposto.

Palavras chave: MoO_3 , MoS_2 , CVD.

Abstract

In this work we will present some two-dimensional based molybdenum materials: the molybdenum disulphide (MoS_2), a material that has been widely used in the field of electro-electronics; and, the molybdenum trioxide (MoO_3), that has been gaining space in the searches for its various utilities, such as catalysts, batteries and used in drugs. In order to growth, the samples the construction of a chemical vapor deposition system was carried out. MoS_2 and MoO_3 samples were grown based on well-established literature procedures, with changes of temperature, pressure, time of growth and atmosphere. The samples were analyzed by scanning electron microscopy, from which it was possible to obtain images of the structures as well as a spectrum of the dispersive x-ray energy that the material emitted. The samples were also submitted to Raman spectroscopy to characterize the structures grown. It showed we grown samples containing MoO_3 , MoS_2 , and MoO_2 structures. A growth model was done to explain the results.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 -Demonstração da estrutura do MoS ₂ .	3
Figura 3.1 - Espectro de transição do de um fóton do estado fundamental para um estado virtual. Picos de Stokes, Anti-Stokes e Rayleigh.	7
Figura 3.2 - Representação de um microscópio eletrônico de varredura.	10
Figura 3.3 – Esquema da emissão de raios-X.	11
Figura 4.1 – Controladores de fluxos, a) Rotâmetro; b) controlador de fluxo de massa.	13
Figura 4.2 – Esquema do circuito para controlar os MFC's, e a caixa da montagem depois de pronto.	15
Figura 4.3 – Imagem dos fornos, principal, e a montagem do secundário.	16
Figura 4.4 - Esquema do reator para os crescimentos.	16
Figura 5.1 – Imagem do suporte com a placa de silício, a barca com Molibdênio e o tubo com Enxofre.	19
Figura 5.2 – Imagem do sistema CVD montado.	20
Figura 5.3 – Gráfico da programação das temperaturas dos fornos F1 e F2 respectivamente para o crescimneto de filmes de MoO ₃ .	22
Figura 5.4 – Gráfico das rampas de temperaturas dos fornos F ₁ e F ₂ respectivamente para o crescimento de MoS ₂ .	23
Figura 6.1 - Imagens de MEV da amostra 1, com as magnificações: a – 70X detalhe no <i>inset</i> onde foi realizada a magnificação, b – 15000X.	25
Figura 6.2 - Gráfico de EDX referente a amostra 1.	26
Figura 6.3 - Gráfico dos elementos Trióxido de molibdênio e enxofre comercial.	27
Figura 6.4 – Gráfico de micro Raman da amostra 1. No detalhe é apresentada uma imagem obtida no microscópio óptico acoplado ao Espectrometro Raman para localização onde foi realizada o espectro, a	28

parte mais clara é uma das ilhas que se encontra as nanoestruturas, e a parte azul opaca é o substrato de silício.

Figura 6.5 - Imagens de MEV da amostra 2, com as magnificações: a – 200X detalhe no *inset* onde foi realizada a magnificação, b – 5000X. 29

Figura 6.6 – Gráfico do espectro de micro Raman da amostra 2. 30

Figura 6.7 – Síntese da do modelo de crescimento para o MoO₃ apresentado. 31

Figura 6.8 - Imagens de MEV da amostra 3, com as magnificações: a – 500X detalhe no *inset* onde foi realizada a magnificação, b – 20000X. 32

Figura 6.9 – Gráfico de micro Raman da amostra 3. Os dois picos característicos do MoS₂, em 375 e 404 cm⁻¹ estão destacados por #. 33

Figura 6.10 – Espectro de Raman de MoS₂ nanofolhas e o comercial MoS₂ em pó. 34

Figura 6.11 - Imagens de MEV da amostra 4, com as magnificações: a – 100X detalhe no *inset* onde foi realizada a magnificação, b – 15000X. 35

Figura 6.12 – Gráfico do espectro de micro Raman da amostra 4. 36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tabela dos parâmetros utilizados no crescimento de nanoestruturas de MoO ₃ .	21
Tabela 2 – Tabela dos parâmetros utilizados no crescimento de nanoestruturas de MoS ₂ .	23

LISTA DE ABREVIações

CVD: Chemical Vapor Deposition (deposição química de vapor)

MoO₃: Trióxido de molibdênio

MoS₂: Dissulfeto de molibdênio

MoSe₂: Disseleneto de molibdênio

MFC: Mass Flow Controller (controlador de fluxo de massa)

SiO₂: Dióxido de Silício

IUPAC: União internacional de Química Pura e Aplicada.

BN: Nitreto de Boro.

MEV: Microscópio Eletrônico de Varredura.

EDS: Espectroscopia de energia dispersiva.

FEG: Canhão de emissão de campo.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
1.1 Molibdênio	2
1.2 Dissulfeto de Molibdênio (MoS_2)	2
1.3 Trióxido de Molibdênio (MoO_3)	4
2. Objetivo Geral	5
2.1 Objetivo específico	5
3. Técnicas Experimentais	6
3.1 Espectroscopia Raman	6
3.2 Microscopia eletrônica de varredura	8
3.2.1 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	10
3.3 Deposição química na fase de vapor (CVD)	11
4. Construção do sistema CVD	13
4.1 Sistema de controle para o MFC (controlador de fluxo de massa)	13
4.2 Montagem do forno F_2	15
4.3 Montagem do sistema para CVD	15
5. Materiais e Métodos	17
5.1 Reagentes químicos precursores e montagem do sistema	17
5.2 Procedimentos para o crescimento	19
5.2.1 Procedimentos para o crescimento de filmes de MoO_3	20
5.2.2 Procedimentos para o crescimento de MoS_2	21
6. Resultados e discussão	24
6.1 Crescimento de MoO_3	24
6.2 Crescimento de MoS_2	31
6.3 Outros crescimentos	34
7. Conclusão	37
8. Referências	38
9. Anexo 1	40

1. INTRODUÇÃO

Com o crescimento na produção de novos dispositivos, como aparelhos eletrônicos ultrarrápidos e flexíveis, placas solares mais eficientes, transistores micrométricos, aparelhos médicos mais seguros, etc., um novo campo na pesquisa em materiais mais eficientes se iniciou, com dimensões bem reduzidas da ordem de nanômetros, em especial os materiais semicondutores bidimensionais, formados por uma simples camada de átomos ou moléculas [1].

Com os avanços nas pesquisas com o grafeno a partir de 2004 [2], outros materiais bidimensionais foram sintetizados nas mais variadas classe. O grafeno é um condutor, o nitreto de boro (BN) é um material isolante, e também os dicalcogenados que são materiais semicondutores (MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 WSe_2 , o fosforeno, etc.) [3]. O dissulfeto de molibdênio (MoS_2) foi um dos primeiros materiais semicondutores bidimensionais a ser isolado [4], e apresentou novas características devido a redução da dimensionalidade do material, como a alteração do “gap” de energia de indireto (material tridimensional), para direto (monocamada) [5].

A produção de estruturas bidimensionais a base de molibdênio é bastante difundida na literatura [6]. Várias rotas para a produção de monocamadas de qualidade podem ser tomadas, entretanto, três processos são os mais mencionados: a microclivagem de um cristal de molibdenita, a esfoliação química e a deposição química na fase de vapor (CVD). A microclivagem assim como no grafeno, produz as amostras de melhor qualidade cristalina, uma vez que a monocamada é removida diretamente de um cristal natural, mas o processo de produção é aleatório e pouco reproduzível. A esfoliação química tem baixo custo e alto potencial para produção em escala, entretanto os processos químicos envolvendo agentes tóxicos que podem causar danos. A deposição química na fase de vapor é uma técnica capaz de produzir filmes grandes de monocamadas de boa qualidade e boa reprodutibilidade [7].

1.1 Molibdênio

O molibdênio (Mo) faz parte da família dos metais de transição, os quais estão localizados no bloco B (grupo 3-12) na tabela periódica. Conforme a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) um metal de transição é definido como um elemento, cujo átomo possui o subnível *d* incompleto, ou que possa formar cátions com um subnível incompleto. O molibdênio possui coloração metálica em temperatura ambiente [8].

Os estados de oxidação mais comuns do molibdênio são Mo^{+2} , Mo^{+3} , Mo^{+4} , Mo^{+5} e Mo^{+6} , o molibdênio pode ser classificado com um bom condutor elétrico. Hoje há muitas aplicações para o molibdênio tais como: ligas metálicas de alta resistência mecânica e corrosiva; catalisador nas indústrias (para remoção de enxofre); filamentos de componentes elétricos [9].

Dois dos compostos serão abordados nessa dissertação são: o trióxido de molibdênio (MoO_3) utilizado tanto na indústria farmacêutica quanto na indústria de materiais eletroeletrônicos e o dissulfeto de molibdênio (MoS_2) [10], que também vem sendo muito utilizado na indústria eletrônica para produção de novos componentes eletrônicos [11]. Neste trabalho será descrito e discutido o crescimento para filmes nanoestruturados de MoO_3 e MoS_2 .

1.2 Dissulfeto de Molibdênio (MoS_2)

Na natureza podemos encontrar o dissulfeto de molibdênio na sua forma mais bruta, no minério de molibdenita extraído em grandes quantidades de mineradoras [12]. As estruturas do dissulfeto de molibdênio são todas laminares, ou seja, formados por camadas que são fracamente ligadas umas às outras por interações de van der Waals [13]. Cada camada, na realidade, é formada por três planos de átomos ligados covalentemente entre eles. O plano de átomos de molibdênio fica entre dois planos de átomos de enxofre como é mostrado na Figura 1.1. A distância entre o molibdênio

de uma camada até o molibdênio da próxima camada é de 6,5 Å, conforme está mostrada na Figura 1.1.

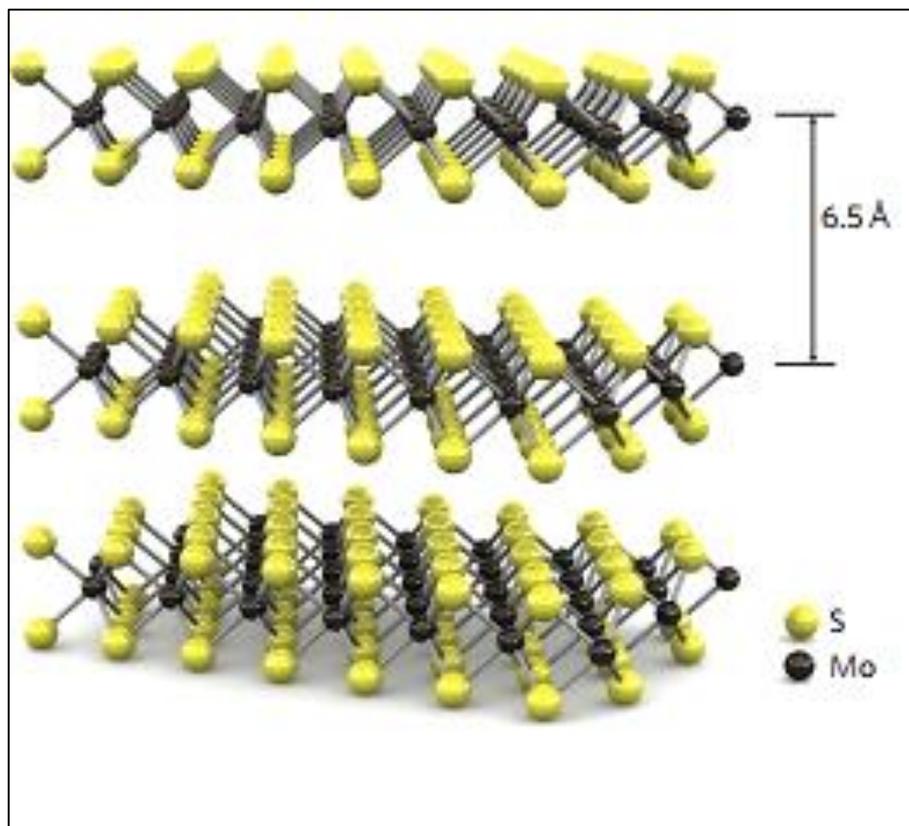


Figura 1.1 - Ilustração da estrutura do MoS₂ [4].

Um das principais utilidades desse composto está ligada a uma característica básica de sua estrutura, como a força de ligação entre as camadas laminares é fraca o dissulfeto de molibdênio funciona como um ótimo lubrificante sólido [14]. Outra característica do dissulfeto e molibdênio é que as monocamadas são bastante flexíveis, tornando-se um potencial para aplicações em semicondutores flexíveis de circuitos integrados, células fotovoltaicas mais eficientes e transistores [5]. Por isso, estudos usando o aprimoramento do crescimento de MoS₂ são necessários, visando a obtenção de um produto mais eficiente, de modo de que possibilite o crescimento de grandes quantidades de MoS₂ com baixo custo benefício.

1.3 Trióxido de Molibdênio (MoO₃)

O trióxido de molibdênio é um composto químico de fórmula MoO₃, que também é retirado do minério de molibdenita. O MoO₃ é muito usado na produção e aços inoxidáveis e em aços com resistência a corrosão, usados principalmente nas costas beira-mar, onde a salinação e a oxidação são um problema [15]. Entretanto, o MoO₃ atraiu muito interesse devido suas propriedades semicondutoras e aplicabilidades, tais como sensores de gás [16], baterias, materiais fotocrômicos [17], células solares [18], assim como bactericida [19], utilizado também diretamente como catalisador no tratamento para extração de enxofre no petróleo bruto [20].

A pesquisa envolvendo MoO₃ se expandiu significativamente no campo das nanopartículas [21]. Nos últimos anos as nanoestruturas vêm sendo produzidas de várias formas, tais como reações hidrotermais, oxidação do metal molibdênio na atmosfera ambiente, banho químico e deposição química de vapor (CVD) [10].

Nesse trabalho estudamos a produção de filmes de materiais bidimensionais tendo o molibdênio como componente principal. Usando a técnica CVD tentamos produzir filmes de MoS₂ e MoO₃ com a finalidade de serem aplicados em dispositivos semicondutores.

2. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo o estudo do crescimento e caracterização de estruturas bidimensionais de MoO_3 e MoS_2 .

2.1 Objetivo específico

- Montagem do aparato para o crescimento químico na fase de vapor.
- Traçar rotas de crescimento para o MoO_3 e para o MoS_2 .
- Estudar as rotas de crescimento e analisar as diferenças em cada crescimento.
- Caracterizar as amostras.
- Analisar os compostos depositados no substrato.

3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas experimentais utilizadas na caracterização das amostras contendo MoO₃ e MoS₂.

3.1 Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman é uma técnica utilizada no estudo de estruturas moleculares e cristalinas, resultante da interação da luz com a matéria. Trata-se de uma técnica que utiliza uma fonte de luz monocromática (laser) responsável por atingir a amostra com um feixe de fótons com energia $h\nu_i$ (fótons incidentes). As moléculas que constituem a amostra ao interagir com os fótons se promovem, passam de um nível de energia fundamental E_1 (quando hipoteticamente ela está parada, sem vibrar) para o estado virtual. Como o estado virtual é instável, a molécula decai emitindo um fóton com energia $h\nu_e$ (fóton espalhado). Esse efeito pode ser denominado espalhamento, e pode ser elástico ou inelástico [22].

O espalhamento elástico é conhecido como espalhamento de Rayleigh e não possui informações sobre os estados vibracionais das moléculas. Entretanto, o espalhamento inelástico relatado pela primeira vez em 1928 pelo físico Chandrasekhara Vankata Raman, e por isso recebeu o nome de espalhamento Raman, traz informações sobre os modos vibracionais e rotacionais da molécula em questão [23].

O estado virtual ou intermediário pode não satisfazer o princípio da conservação de energia, pois o tempo de interação é da ordem de femtosegundos, recebe esse nome por não pertencer ao estado estacionário e nem ao estado excitado, é na verdade um auto estado do sistema molécula-radiação [24].

Agora, supondo que uma molécula se encontra em um estado vibracional fundamental E_1 , ao absorver o fóton com energia $h\nu_i$ passa de seu estado fundamental para um estado virtual e após uma fração de segundos decai para um estado E_3 (nível de energia onde a molécula está vibrado em seus modos normais) emitindo um fóton

com energia $h\nu_e$ (fóton espalhado), $h\nu_i > h\nu_e$, ou seja, se a energia do fóton incidente for maior que a energia do fóton espalhado a molécula não voltou ao estado de vibração inicial, recebendo o nome de espalhamento de Stokes [25].

Outro efeito conhecido como espalhamento Anti-Stokes, ocorre quando a energia do fóton incidente é menor que a do fóton espalhado $h\nu_i < h\nu_e$, ou seja a molécula está em um nível de energia E_3 (a molécula já está em um estado vibracional) e absorve um fóton com energia $h\nu_i$, perturbando a nuvem eletrônica da molécula fazendo ela mudar o estado vibracional, passando de seu estado fundamental para um estado virtual onde fica por alguns segundos e decai para o estado fundamental E_1 emitindo um fóton $h\nu_e$, os três efeitos estão demonstrados na Figura 3.1 [26].

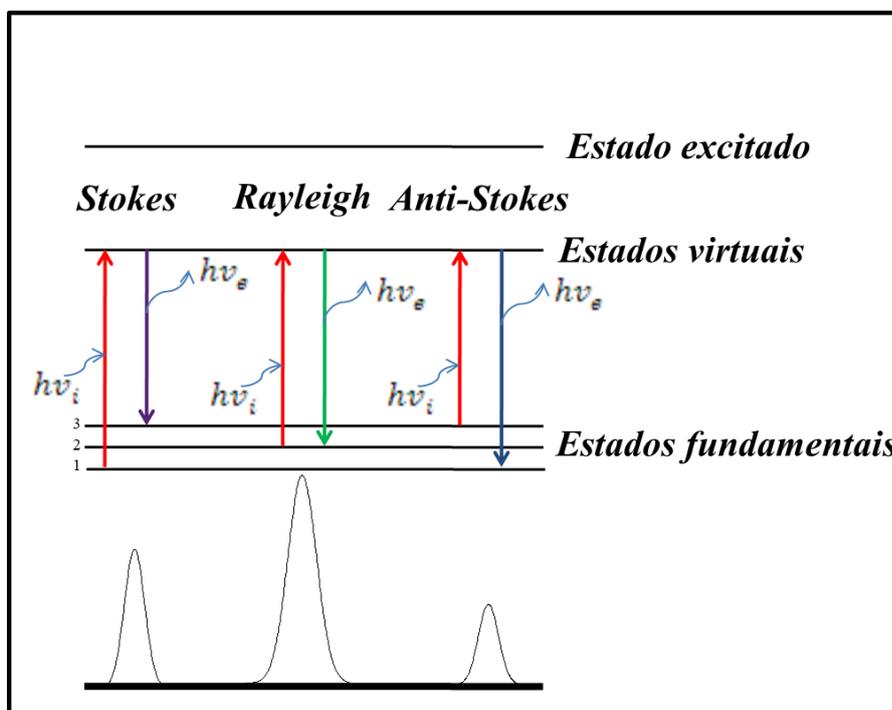


Figura 3.1 - Espectro de transição do de um fóton do estado fundamental para um estado virtual. Picos de Stokes, Anti-Stokes e Rayleigh.

No Laboratório de Nanomateriais e Nanotecnologia Aplicada (LNNA), do Instituto de Física da Universidade Federal do Mato grosso do Sul, há um espectrômetro Raman de bancada, modelo Advantage 532 da SciAps. Este trabalha com laser verde (532 nm) e potência de 0,8 mW é capaz de realizar medidas do tipo macro-Raman (o feixe do laser passa por uma objetiva de baixa magnificação). Neste

modo de medida fica muito difícil caracterizar pequenas regiões da amostra na faixa de milímetros, que no caso seriam as regiões de interesse. Assim, além das medidas realizadas na UFMS, recorreremos à medidas de espectroscopia Raman no equipamento pertencente a UEM (Universidade Estadual de Maringá). Com a ajuda dos professores Doutores Rafael da Silva e Ricardo Henrique Gonçalves do DQI (Departamento de Química) foram realizadas medidas de micro-Raman. O equipamento utilizado foi o um espectrômetro de Raman modelo Witec UHTS 300 acoplado a um microscópio óptico com uma lente objetiva de 100x para que o laser com comprimento de onda de 543 nm e 1 mW de potência focalizasse sobre a amostra.

3.2 Microscopia eletrônica de varredura

A principal função de um microscópio é tornar visível para o olho humano o que for pequeno para tal. A primeira forma de visualizar pequenas coisas foi a lupa e em seguida o microscópio óptico, o qual utiliza uma fonte de luz visível para iluminação da amostra, entretanto o microscópio óptico é limitado a uma magnificação de 2000 vezes, porque acima desse valor detalhes menores são imperceptíveis [26].

O Microscópio eletrônico de varredura (MEV) é utilizado para melhorar a resolução, o MEV utiliza uma fonte de radiação com comprimento de onda menor do que a luz visível, a qual fornece informações de morfologia e identificação de materiais. A preferência pela utilização do MEV além da alta resolução, da ordem de 1 a 5 nanômetros, é pela aparência tridimensional da imagem devido a interação da fonte de radiação com a amostra, e que para pequenos aumentos obtém-se uma grande profundidade de foco [27].

O Microscópio eletrônico de varredura é constituído de um sistema óptico-eletrônico com um canhão de elétrons, lentes eletromagnéticas, câmara da amostra, unidade de varredura (bobinas de deflexão), detectores e tela para visualização da amostra. O canhão de elétrons emite um feixe pontual para analisar a amostra ponto a ponto varrendo linearmente toda a amostra e transmitindo as informações para o detector. O canhão de elétrons pode ser um filamento capilar de tungstênio ou

hexaborato de lantânio, os quais emitem termionicamente ou por campo (Field emission gun “FEG”), a diferença entre eles está basicamente brilho mais intenso, melhorando a estabilidade do feixe [28].

No atual trabalho, foi utilizado um microscópio com o canhão de filamento de tungstênio, a emissão de elétrons acontece quando o filamento é aquecido por uma corrente elétrica. Os elétrons são acelerados sob uma diferença de potencial que pode variar de 5 a 30 KV. Essa diferença de potencial acelera o feixe em direção a amostra, que fica em uma base, a qual pode se movimentar nas três direções (XYZ). Antes de chegar na amostra, o feixe de elétrons passa por um conjunto de lentes eletromagnéticas condensadoras e objetivas, as quais tem como principal função diminuir a largura do feixe ao máximo e focalizar na amostra. As bobinas de deflexão que ficam localizadas entre as lentes condensadoras e objetivas têm a finalidade de fazer a varredura linear na amostra. O feixe ao interagir com a amostra, gera fótons e elétrons que são coletados pelos detectores, as imagens e informações coletadas são mostradas na tela de um microcomputador conforme representado na Figura 3.2. Os detectores recebem o sinal das imagens de elétrons retro espalhados, elétrons secundários, espectros de raios X.

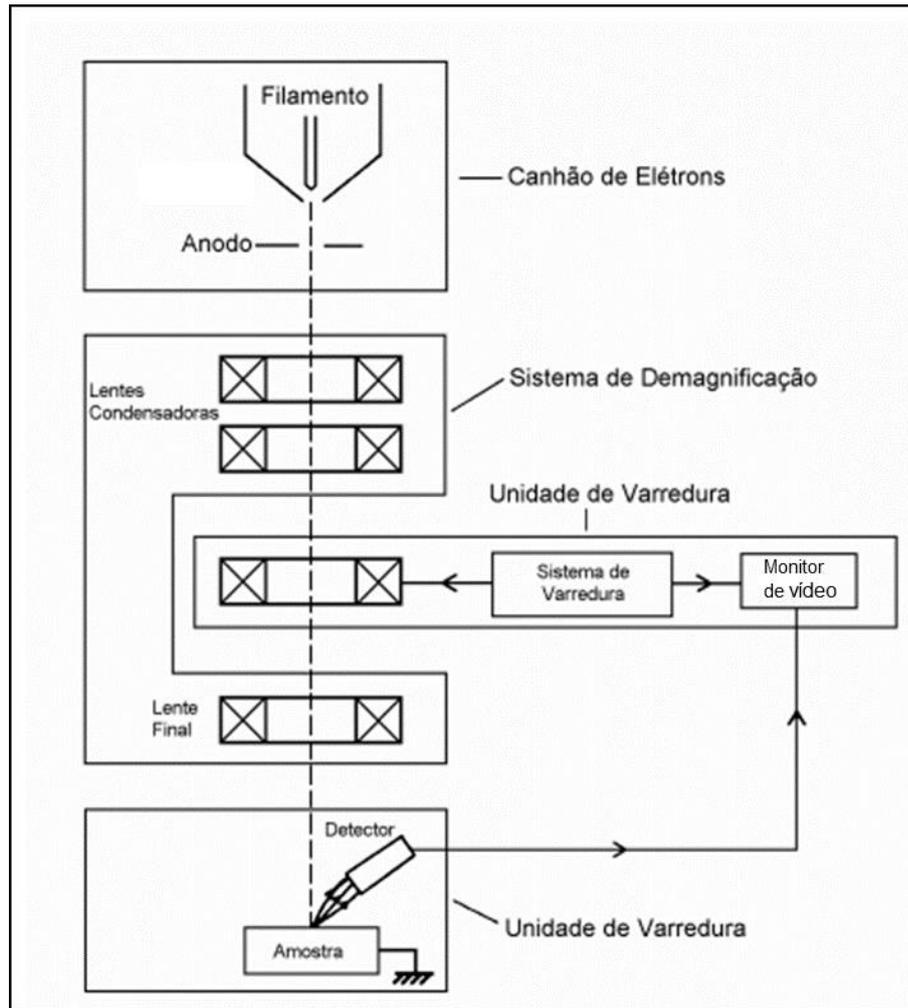


Figura 3.2 - Representação de um microscópio eletrônico de varredura [29].

Neste trabalho foi utilizado um equipamento do fabricante JEOL modelo JSM-6380LV localizado no Instituto de Física da UFMS.

3.2.1 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A espectroscopia de energia dispersiva é uma ferramenta pertencente a quase todos os MEVs, muito utilizada para a caracterização de amostras, identificando a composição das amostras, mesmo que qualitativa, em pontos específicos da imagem.

As energias dos fótons de raios-X emitidos pela amostra são específicas para cada elemento químico. Conforme é mostrado na Figura 3.3, os elétrons com alta energia provenientes do MEV retiram elétrons das camadas mais próximas do núcleo.

Ao saírem, estes deixam uma vacância que é preenchida por um elétron de uma camada mais externa. Quando o elétron decai para a vacância ele emite um fóton. Como os níveis de energia de um átomo possuem valores fixos para cada elemento químico, a energia dos raios-X emitidos é característica do átomo [30].

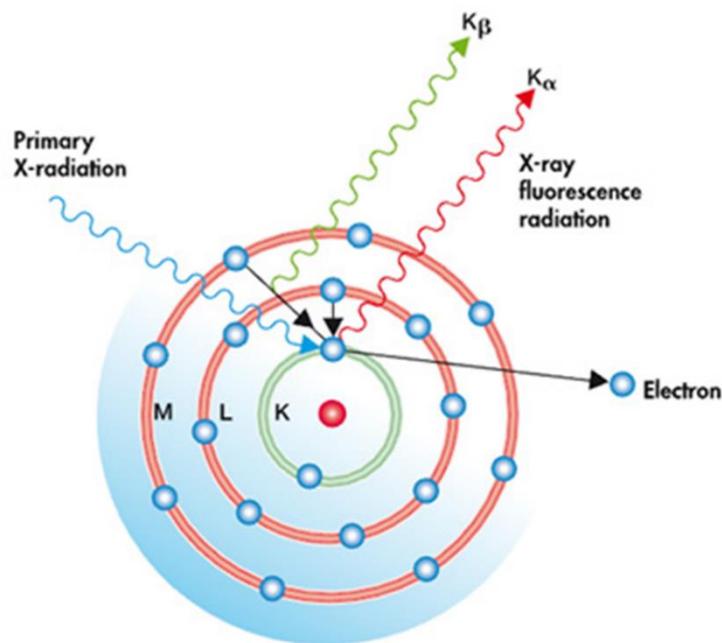


Figura 3.3 – Esquema da emissão de raios-X [31].

Os espectros de raios-X podem caracterizar todos os elementos da tabela periódica, menos o hidrogênio, pois ele possui apenas um elétron.

A técnica de Espectroscopia de raios-X por Dispersão de Energia (EDS ou EDX - Energy-Disperse X-Ray Spectroscopy), utiliza o princípio de energia de um fóton $E = h\nu$ onde h é a constante de Planck e ν é a frequência eletromagnética, os fótons que a amostra emite bombardeiam os detectores de raios-X [32].

3.3 Deposição química na fase de vapor (CVD)

Desde que o processamento de materiais bidimensionais começou a ganhar prestígio no meio acadêmico, as pesquisas para a obtenção desses materiais vem crescendo consideravelmente. Hoje, como já foi dito, há três técnicas principais para

a obtenção desses materiais: a esfoliação química, a microclivagem e CVD. Sendo abordada neste trabalho a técnica de deposição química na fase de vapor [6].

A técnica de crescimento por deposição química na fase de vapor possui uma vasta literatura, alguns livros citam essa técnica por volta de 1960. A técnica de CVD é muito utilizada na indústria para as mais variadas finalidades, desde o revestimento de peças para substituição de articulações humanas que são revestidas por uma fina película tornando-se biocompatíveis, até o revestimento de peças para motores [33]. Na área da eletroeletrônica, os avanços são tão significativos quanto na construção de baterias recarregáveis, transistores e células solares, onde é necessário que os filmes finos sejam uniformes [6][34].

A formação desses filmes finos pela técnica de CVD, utiliza um reator onde ocorrem as reações químicas. Na maioria das montagens é utilizado um tubo de quartzo ou alumina, onde dentro irão ocorrer as reações químicas em alta temperatura. Um forno capaz alcançar temperaturas elevadas de até 1200°C, reagentes químicos que serão carregadas por um gás denominado gás de arraste até um substrato onde ocorrerão as reações necessárias para a formação do material a ser depositado [34][35].

A técnica de crescimento por deposição química de fase vapor vem sendo bastante utilizada por suas vantagens, tais como: o crescimento de um filme fino de material nanoestruturado em um substrato relativamente pequeno, da ordem de centímetros; também por não ter contaminação externa durante a deposição; e pela facilidade de limpeza dos materiais utilizados [21].

Dentro do reator, as reações químicas ocorrem na zona mais quente, em algumas montagens é preciso que o crescimento ocorra em pressão atmosférica, entretanto pode ser necessária a presença de uma atmosfera totalmente inerte, onde pode ser feito vácuo dentro do reator, mas sempre com a presença de um gás de arraste. Um problema encontrado durante a montagem foi o controle de vazão desse gás, para isso foi construído um sistema de controle de vazão dentro do reator [36].

4. CONSTRUÇÃO DO SISTEMA CVD

Para a realização dos estudos, foi necessário montar todo o sistema de crescimento CVD. O forno (reator) já existia no laboratório de Catálise e Materiais Funcionais do Instituto de Física da UFMS. Apesar da existência do forno, foi necessário montar sistemas secundários para viabilizar o crescimento das nanoestruturas. O controle de fluxo de gases e uma segunda zona quente no forno (uma vez que o forno existente possuía uma única zona quente) foram adaptações produzidas ao longo do trabalho e merecem destaque neste capítulo.

4.1 Sistema de controle para o MFC (controlador de fluxo de massa)

Dois métodos de controle de massa de gás estavam dispostos no laboratório, um rotâmetro (Figura 4.1a) que se caracteriza por um processo mecânico, construído em material transparente com escala e um flutuador que se move livremente dentro do tubo, o flutuador atinge o equilíbrio exato ao compensar a força gravitacional. Entretanto por ser um processo mecânico está calibrado para apenas um tipo de gás, se houver mudança no tipo de gás, será necessária fazer uma nova calibração.

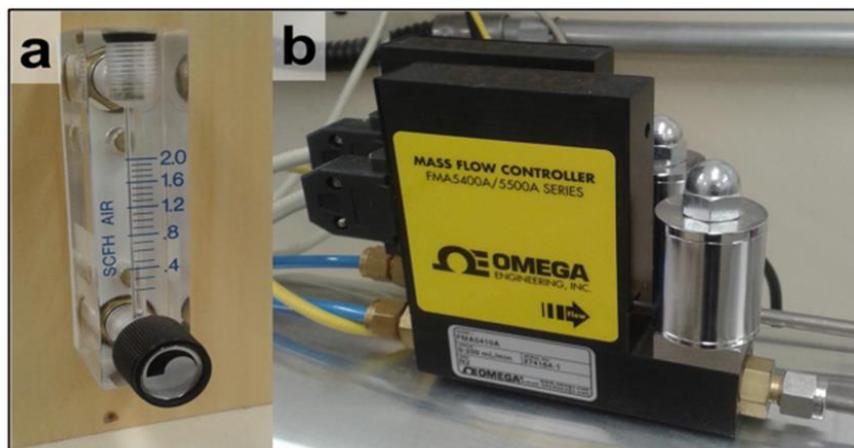


Figura 4.1 – Controladores de fluxos, a) Rotâmetro; b) controlador de fluxo de massa [37].

Outro dispositivo disposto no laboratório era o MFC (Mass Flow Controller) que é um controlador de fluxo de massa (Figura 4.1b). Este é automatizado e possui uma precisão melhor que o rotâmetro. Além disso, é capaz de controlar diversos tipos de gases apenas alternando em seu sistema o tipo de gás que irá controlar. O MFC controla o fluxo de gás por uma eletroválvula, mas precisava de um sistema para comandar seu controle, normalmente esses sistemas são caros, e alguns deles não tem interface com o computador para automatizar o sistema.

A principal motivação para a construção de um sistema de controle para o MFC, é a obtenção de um sistema de controle industrial que requer um investimento muito elevado, na faixa de 4.000,00 reais. Então, foi construído um sistema de baixo custo, entorno de 20% desse valor, para controlar até dois os MFC's simultaneamente utilizando um microcontrolador. Um Arduino foi utilizado como microcontrolador de baixo custo para implementar o controle de automação. Além do controle manual, o sistema pode ser operado remotamente por um computador através da porta de comunicação do arduino usando por exemplo o software LabView [37].

O sistema foi montado com um arduino nano, o qual pode ser alimentado com uma fonte de 12 volts. Para o controle, foram utilizados dois potenciômetros nos quais podem ser escolhidos os valores de vazão, e um botão de confirmação que envia a informação para cada um dos MFC's. As informações são visualizadas em um display de LCD, conforme observado na Figura 4.2. O desenvolvimento do controlador foi publicado em um artigo, e está exposto no anexo 1 para maiores informações.

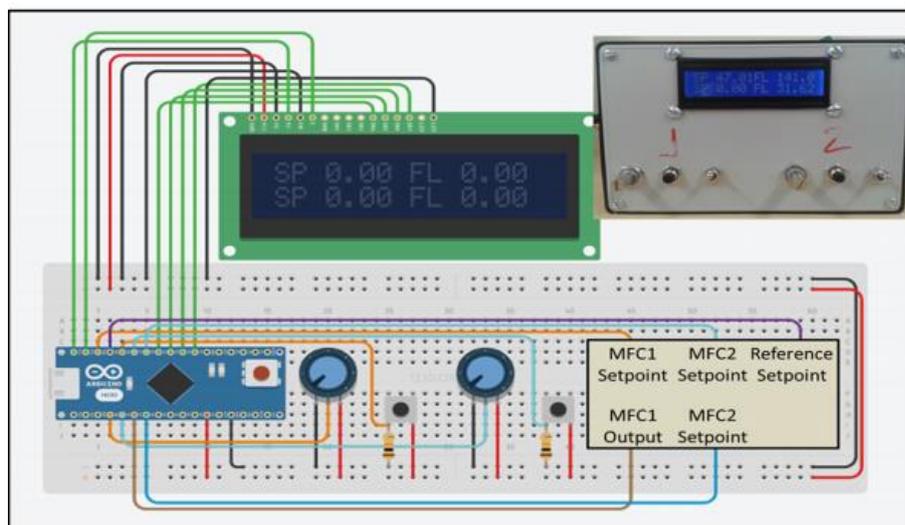


Figura 4.2 – Esquema do circuito para controlar os MFC's, e a caixa da montagem depois de pronto [37].

4.2 Montagem do forno F₂

Um obstáculo encontrado durante as primeiras tentativas de crescimento, foi a falta de controle sobre a temperatura do enxofre, que ficava localizado na extremidade do forno principal. A temperatura nesta área é dependente da temperatura no centro do forno, a fim de se obter o controle da temperatura foi necessário um segundo forno.

Para a produção de um segundo forno utilizou-se uma folha de alumínio que envolveu o tubo de quartzo, foi enrolada uma fita resistiva de Kantal entre a folha de alumínio e um termopar, o qual está ligado a um multímetro na função temperatura. Também foi utilizada uma fonte com saídas de 55 volts ligada a um regulador de tensão da fita resistiva, realizando assim a variação de temperatura, uma imagem para melhor compreensão pode ser observada na Figura 4.3.

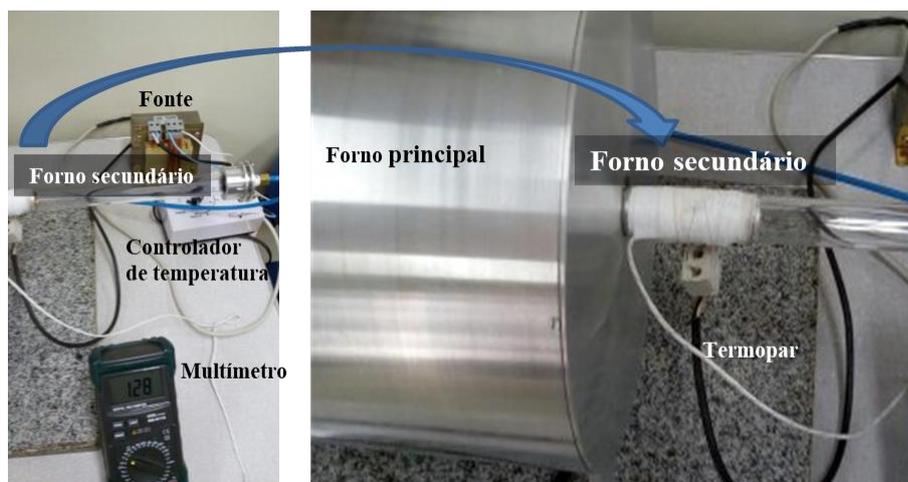


Figura 4.3 – Imagem dos fornos, principal, e a montagem do secundário.

4.3 Montagem do sistema para CVD

Foi utilizado um reator horizontal conforme mostrado na Figura 4.4, o qual foi montado no laboratório de catalise da UFMS, dentro do forno F₁ o qual opera em uma faixa de até 1100 °C, já o forno F₂ possui uma variação de temperatura de até 200 °C.

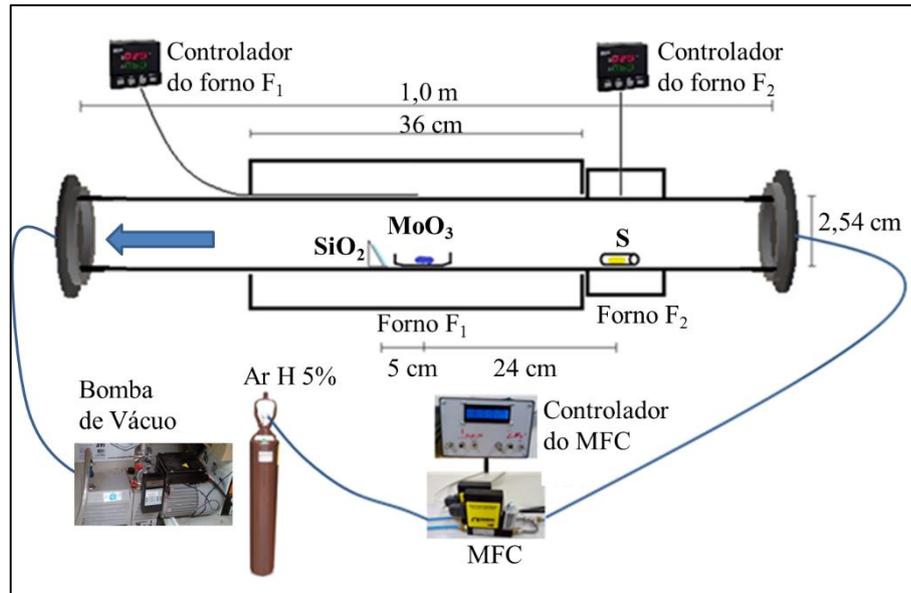


Figura 4.4 - Esquema do reator para os crescimentos.

Como reator, utilizamos um tubo de quartzo de um metro de comprimento e uma polegada de diâmetro. Para fechar o reator, afim de se obter uma atmosfera controlada, foram feitas duas flanges de alumínio para as extremidades do reator. Como gás de arraste, foi utilizado um gás composto de Argônio com 5% de Hidrogênio.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Durante o decorrer do trabalho, um total de 60 amostras foram produzidas variando alguns parâmetros, tais como: atmosfera, pressão, temperatura, reagentes precursores, tempo de crescimento e a distância entre os elementos dentro do reator. Neste capítulo será apresentado um pouco sobre os procedimentos para o crescimento de MoO_3 e MoS_2 .

5.1 Reagentes químicos precursores e montagem do sistema

Os reagentes químicos utilizados foram o enxofre (S) em pó com 99,5 % de pureza e o óxido de molibdênio (MoO_3) com 99,5 % de pureza. O recipiente para colocar o enxofre afim de leva-lo ao reator, foi um tubo de vidro borossilicato pois a temperatura do forno chega ao máximo da 200 °C, não danificando o recipiente. Para o óxido de molibdênio, foi utilizado uma barca de alumina que resiste a temperaturas até 2000 °C sem interferir no crescimento. O substrato onde foi depositado o filme foi utilizada uma placa de silício coberta com uma camada de SiO_2 , a qual foi colocada em um suporte de alumina com uma leve inclinação, que com o decorrer dos crescimentos observou-se que era a melhor localização do substrato para a deposição da amostra.

A placa de silício usada como substrato possui uma camada de 300 nm de SiO_2 , e o procedimento de limpeza da placa é descrita abaixo:

- O substrato foi colocado em um béquer com acetona, o qual foi colocado em um equipamento de ultrassom por 10 minutos, essa limpeza tem o intuito da retirada de materiais orgânicos.

- Em seguida o substrato passa por uma secagem e retorna para outro béquer contendo álcool isopropílico e colocado novamente no ultrassom por 10 minutos, essa limpeza retira materiais orgânicos que porventura podem ter ficado na superfície.

- A secagem do substrato foi feita soprando gás argônio sobre a superfície, deixando a superfície limpa.

Após a limpeza do substrato de silício foi feita a pesagem dos reagentes: 15 mg de óxido de molibdênio e 50 mg de enxofre. A pesagem já foi realizada em seus respectivos recipientes para que não ocorra perda de reagentes na troca entre a balança e o recipiente.

Com os reagentes já pesados, foram inseridos no tubo de quartzo, primeiramente, o suporte com a amostra de silício no meio do tubo, ou seja 50 cm da borda. Tomando o silício como referência, foram alocados o MoO_3 , a aproximadamente 6 cm, e o enxofre a 29 cm de distância. A Figura 5.1 mostra a localização dos reagentes e da amostra de silício. O posicionamento dos materiais dentro tubo foi feita com o auxílio de uma régua.

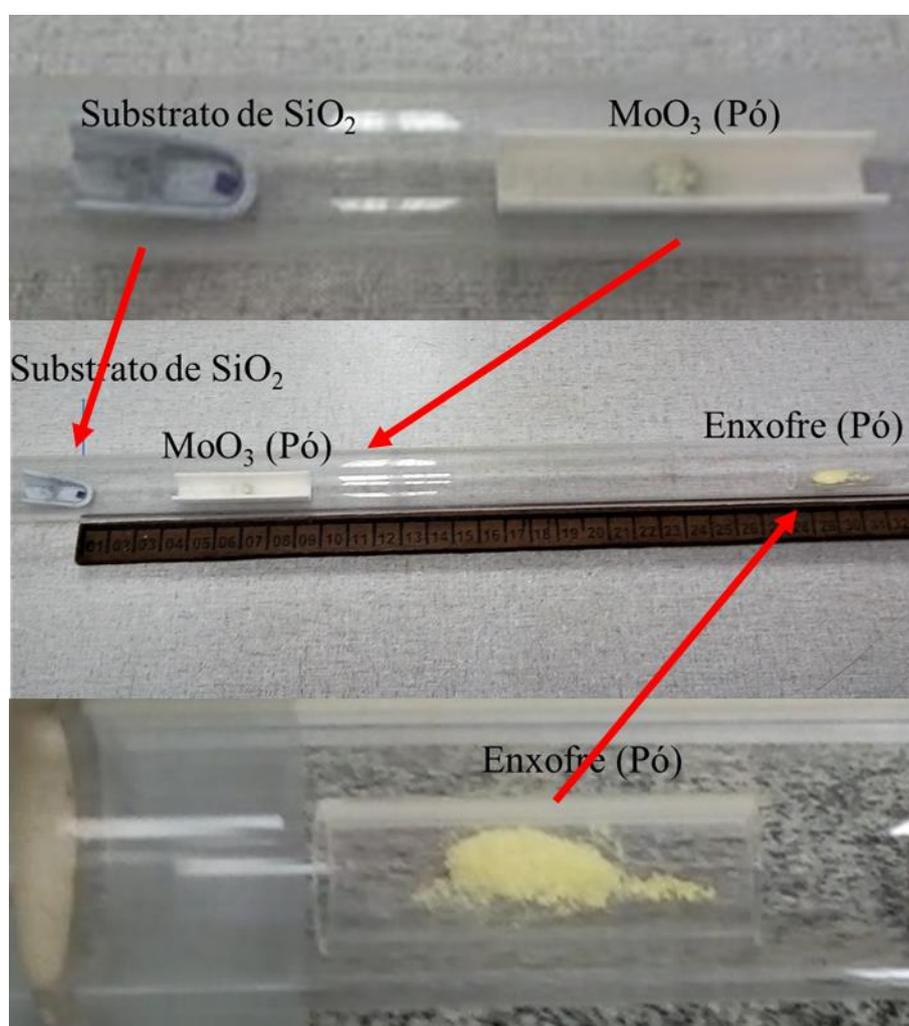


Figura 5.1 – Imagem do suporte com a placa de silício, a barca com Molibdênio e o tubo com Enxofre.

Uma vez que as amostras e reagentes foram inseridos no tubo de quartzo, este, foi colocado dentro do forno tubular de forma que o MoO_3 ficasse centralizado no interior do forno, na zona onde a temperatura é mais elevada. Com o tubo nessa posição, no interior do forno, o enxofre fica posicionado na borda externa no forno. Para sublimar o enxofre, então é encaixado no tubo um segundo forno, o forno F_2 . Depois de tudo posicionado, foram colocados os flanges nas extremidades do tubo conforme mostra a Figura 5.2 mostra o lado de entrada do forno todo montado.

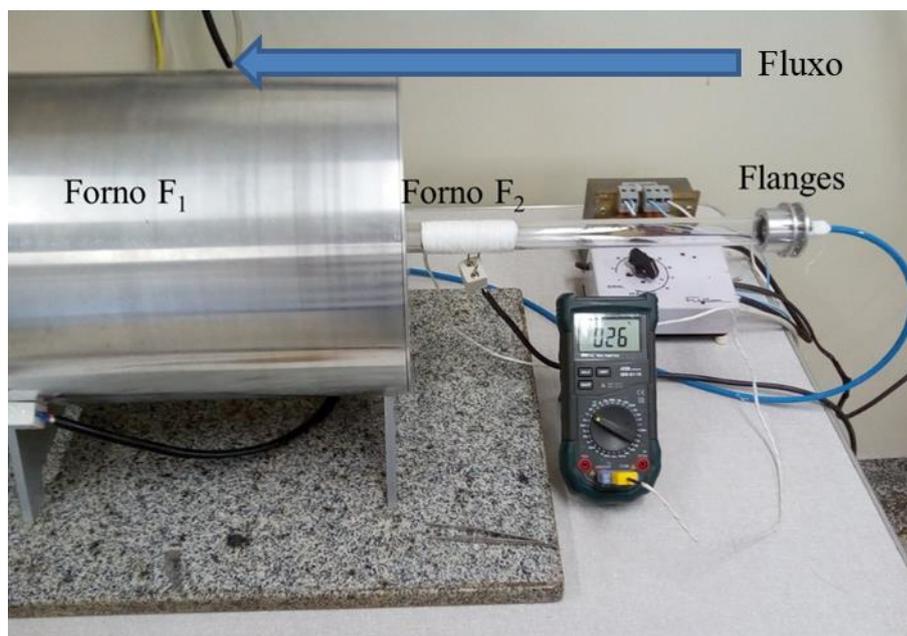


Figura 5.2 – Imagem do sistema CVD montado.

5.2 Procedimentos para o crescimento

Depois de montado o forno com as amostras e reagentes em suas posições, foi realizado o bombeamento do ar do interior do tubo com o auxílio de uma bomba de vácuo. Após a pressão alcançar seu valor mínimo medido no sensor (1,8 Torr), foi acionado o MFC para a liberação do gás composto de argônio com 5% de hidrogênio. A inserção do gás ajuda na remoção de todo o oxigênio residual deixando a atmosfera inerte.

As etapas de aquecimento são programadas no controlador de temperatura do forno. Cada etapa de aquecimento está associada a uma etapa do crescimento. Na

sequência detalharemos as etapas do crescimento tanto dos filmes de MoO₃, quanto dos filmes de MoS₂. Todas as outras tentativas de crescimento foram baseadas nessas etapas, variando-se apenas parâmetros como: tipo de atmosfera no interior do tubo, tempo das etapas, temperatura, quantidade dos reagentes precursores, vazão e fluxo.

5.2.1 Procedimentos para o crescimento de filmes de MoO₃

Para o crescimento dos filmes de MoO₃ foram seguidas as etapas e parâmetros da Tabela 1. Nela são apresentados os parâmetros variáveis como diferentes regimes de temperatura dos fornos, intervalo de tempo, vazão de pressão dentro do reator.

Tabela 1 – Tabela dos parâmetros utilizados no crescimento de nanoestruturas de MoO₃.

Parâmetros Étapa	$\Delta T_{F1}(^{\circ}C)$	$\Delta t(\text{min})$	Vazão (sccm)	Pressão (Torr)	$\Delta T_{F2}(^{\circ}C)$
1 ^o	25-150	10	200	4,0	Amb
2 ^o	150	10	200	4,0	Amb
3 ^o	150-750	20	100	3,8	130
4 ^o	750	30	100	3,8	130
5 ^o	750-Amb	240	S.F*	ATM**	130-Amb

*(sem fluxo de gás); **(Pressão atmosférica)

A primeira e segunda etapas são realizadas para limpeza do reator e remoção de umidade que possa estar adsorvido no substrato de Si e no pó de MoO₃.

A terceira etapa é uma das rampas de temperatura, para que o forno F₁ chegue até às condições de crescimento. No meio dessa etapa, quando a temperatura chega a 500 °C, o forno F₂ é ligado, e a vazão de gás é alterada de 200 para 100 sccm (centímetros cúbicos padrão por minuto). O forno F₂, que é o responsável por sublimar o enxofre, é ligado quando o forno principal alcança 500°C para que alcance a temperatura de operação (130 °C). O fluxo é reduzido para que o enxofre seja sublimado lentamente.

A quarta etapa é a etapa de crescimento onde ocorrem as reações de quebras e ligações das moléculas as quais serão melhor discutidos no capítulo dos resultados.

A quinta etapa é a etapa de resfriamento, quando o forno F₁ e do forno F₂ são desligados. Esta, se dá com uma rampa de resfriamento lenta de 3 °C/min no forno F₁. Após a temperatura chegar em 650 °C a vazão de gás é desligada, e a válvula da bomba de vácuo é fechada, permitindo que a pressão no interior do tubo aumente. A programação das temperaturas dos fornos F₁ e F₂ estão demonstradas no gráfico da Figura 5.3.

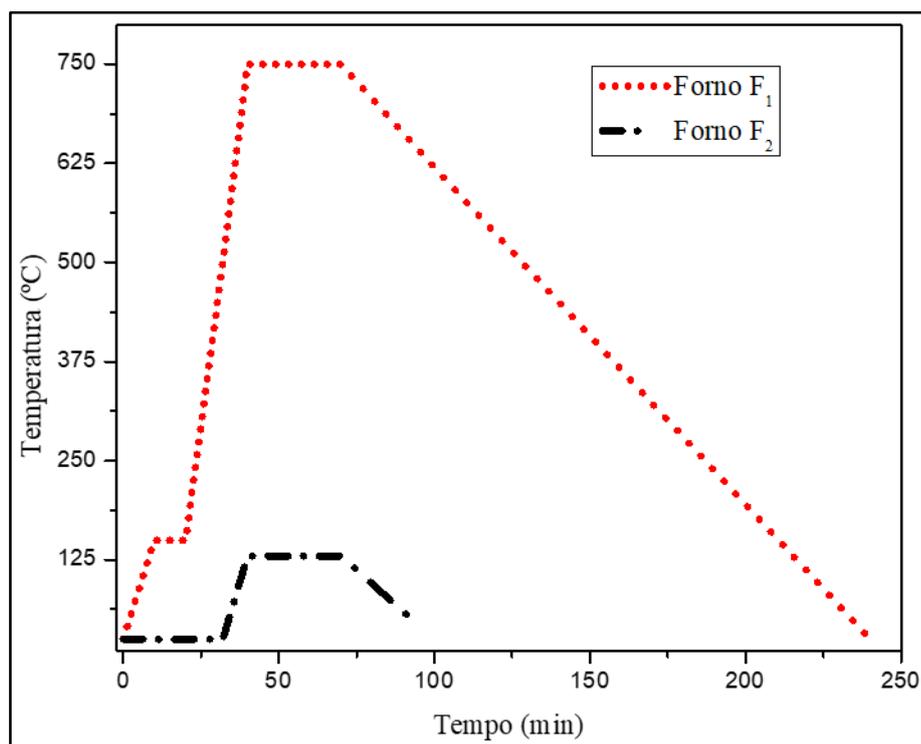


Figura 5.3 – Gráfico da programação das temperaturas dos fornos F1 e F2 respectivamente para o crescimento de filmes de MoO₃ .

5.2.2 Procedimentos para o crescimento de MoS₂

Para o crescimento das nanoestruturas de MoS₂ foram seguidos os procedimentos da Tabela 2. Como pode ser observado na tabela, as quatro primeiras etapas são idênticas aos procedimentos descritos para o crescimento do MoO₃. A diferença básica entre os dois processos está relacionada a quinta etapa. O resfriamento do forno F₁ foi feito em uma taxa muito mais rápida. Esse resfriamento rápido é realizado desligando-se o forno e reposicionando o tubo de quartzo de forma

que a amostra de silício fique totalmente fora da zona quente. A taxa de resfriamento da amostra foi estimada em 72 °C/min. Outra diferença no processo se diz respeito ao fluxo de gás, este não foi interrompido, e pressão do gás no interior do tubo foi mantida em 4 Torr. A Figura 5.4 demonstra as rampas de temperatura dos fornos F₁ e F₂.

Tabela 2 – Tabela dos parâmetros utilizados no crescimento de nanoestruturas de MoS₂.

Parâmetros Etapa	$\Delta T_{F_1} (^{\circ}\text{C})$	$\Delta t(\text{min})$	Vazão (sccm)	Pressão (Torr)	$\Delta T_{F_2} (^{\circ}\text{C})$
1 ^o	25-150	10	200	4,0	Amb
2 ^o	150	10	200	4,0	Amb
3 ^o	150-750	20	200-100	4,0	130
4 ^o	750	30	100	4,0	130
5 ^o	750-Amb	10	100	4,0	130-Amb

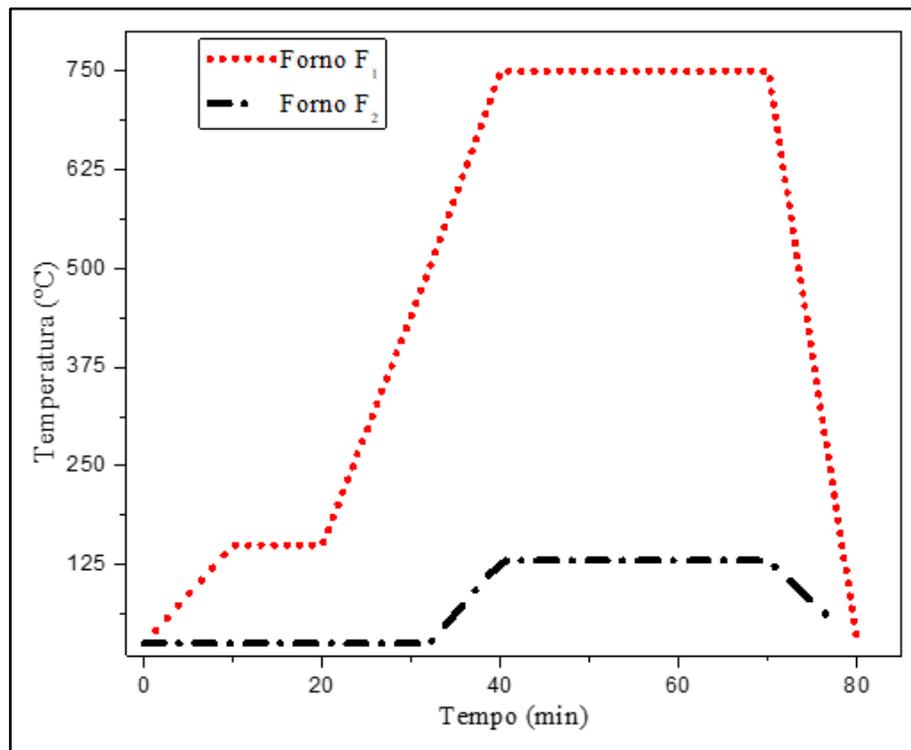


Figura 5.4 – Gráfico das rampas de temperaturas dos fornos F₁ e F₂ respectivamente para o crescimento de MoS₂.

Após os crescimentos, as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura para visualização da formação dos filmes e análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Também foram realizadas medidas de

espectroscopia Raman para a confirmação das fases dos materiais sintetizados. Estes resultados serão apresentados e discutidos no próximo capítulo.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentadas as imagens de MEV assim como os espectros de EDS e de Micro Raman de algumas das amostras contendo MoS₂ e MoO₃ produzidas no Laboratório de Catalise e Materiais Funcionais, além de uma discussão sobre o crescimento de cada amostra.

6.1 Crescimento de MoO₃

Depois de variar parâmetros como temperatura, tempo de crescimento, fluxo de gás, atmosfera, ângulo de inclinação do substrato, e a posição dos elementos dentro do reator com vistas a produzir filmes de MoS₂. Chegamos aos parâmetros para o crescimento de folhas cristalinas.

Essas amostras foram crescidas em triplicatas para assegurar a reprodutibilidade do processo. Como foi mencionado no capítulo anterior, após o crescimento das amostras, estas eram submetidas a medidas de microscopia eletrônica. Com essas medidas procuramos analisar principalmente a morfologia do filme depositado.

Na Figura 6.1 podemos ver imagens em diferentes magnificações de uma região da amostra onde foi depositado um filme. O que pode ser observado primeiramente é que na amostra o filme não recobre em sua totalidade a superfície do substrato. O que vemos são ilhas que, quando observadas mais de perto, revelam serem constituídas de placas empilhadas, essas placas podem ser identificadas como cristais devido a sua forma geométrica e orientações específicas de faces planas. Utilizando o software de plataforma livre o ImageJ, estimamos o tamanho médio destas placas. Elas medem 0,275 µm de espessura e 2,45 µm de largura. O tamanho médio das ilhas também foi medido e tem em média uma área de 0,15 mm².

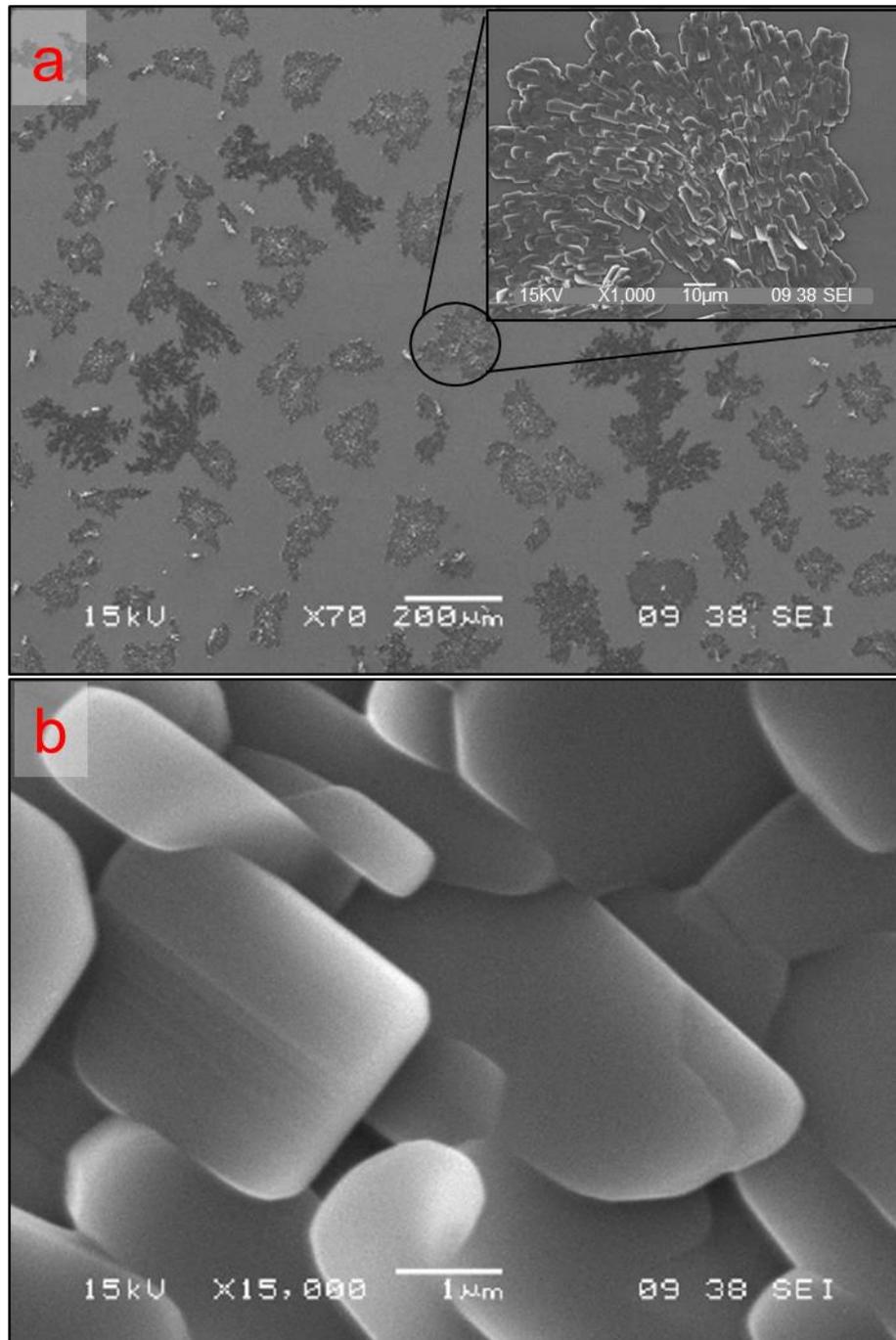


Figura 6.1 - Imagens de MEV da amostra 1, com as magnificações: a – 70X detalhe no *inset* onde foi realizada a magnificação, b – 15000X.

Além da possibilidade de realizar as micrografias, o MEV possui um detector de Raios-X. Assim, durante as sessões de microscopia também realizamos medidas de análise química (EDS) das amostras com o objetivo de identificar a presença do molibdênio e do enxofre nas amostras. No processo de crescimento buscávamos sintetizar o MoS_2 , de forma que esperávamos encontrar os dois componentes no

material produzido. A Figura 6.2 mostra o espectro de Raios –X dispersivo da amostra onde se observa picos referentes ao oxigênio, ao silício e também ao Molibdênio e ao enxofre.

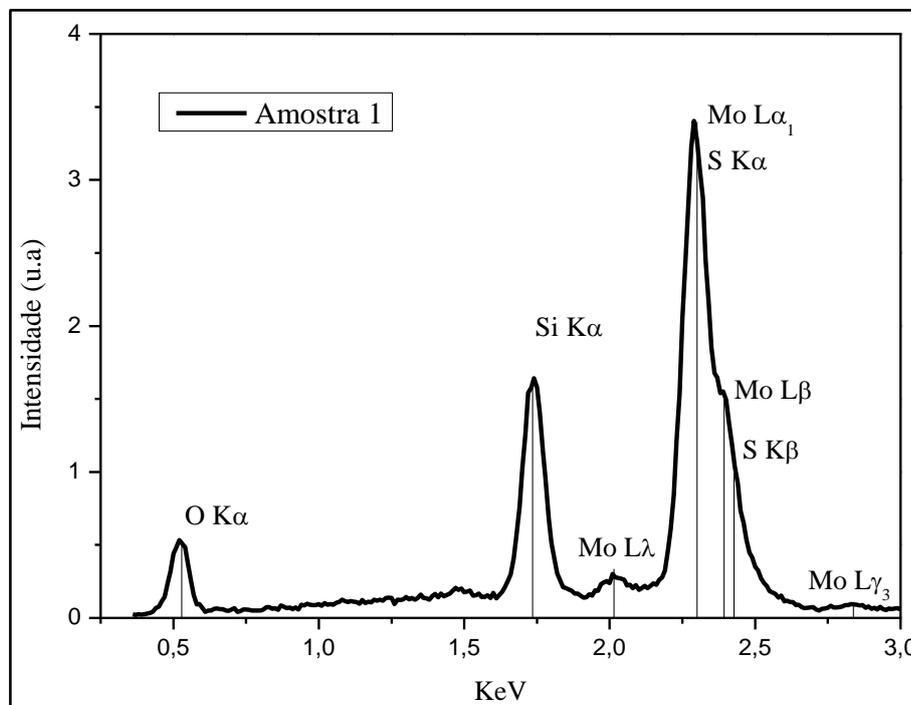


Figura 6.2 - Gráfico de EDS referente a amostra 1.

Como pode ser observado na Figura 6.2, os picos de Molibdênio e Enxofre ficam bastante próximos, a energia K α do Enxofre é de 2,307 KeV e a energia L α do molibdênio tem valor de 2,293 KeV, sendo assim os dois picos se sobrepõe impossibilitando uma análise conclusiva sobre os compostos depositados sobre o silício.

Para uma melhor demonstração desse fenômeno foram analisados os reagentes utilizados nos crescimentos separadamente, o trióxido de molibdênio e o enxofre em pó comercial (Figura 6.3). A comparação nos mostrou que o trióxido de molibdênio possui quatro picos, em 0,525 KeV referente ao oxigênio, em 2,011 KeV referente ao molibdênio L λ , em 2,293 KeV referente ao L α ₁ e mais um em 2,394 KeV referente ao L β . Para o enxofre, temos dois picos apenas, em 2,307 KeV referente ao K α e em 2,464 referente ao K β . Assim, como os picos de Mo e S se sobrepõe formando uma banda, tornando difícil a distinção dos elementos mesmo que de forma qualitativa.

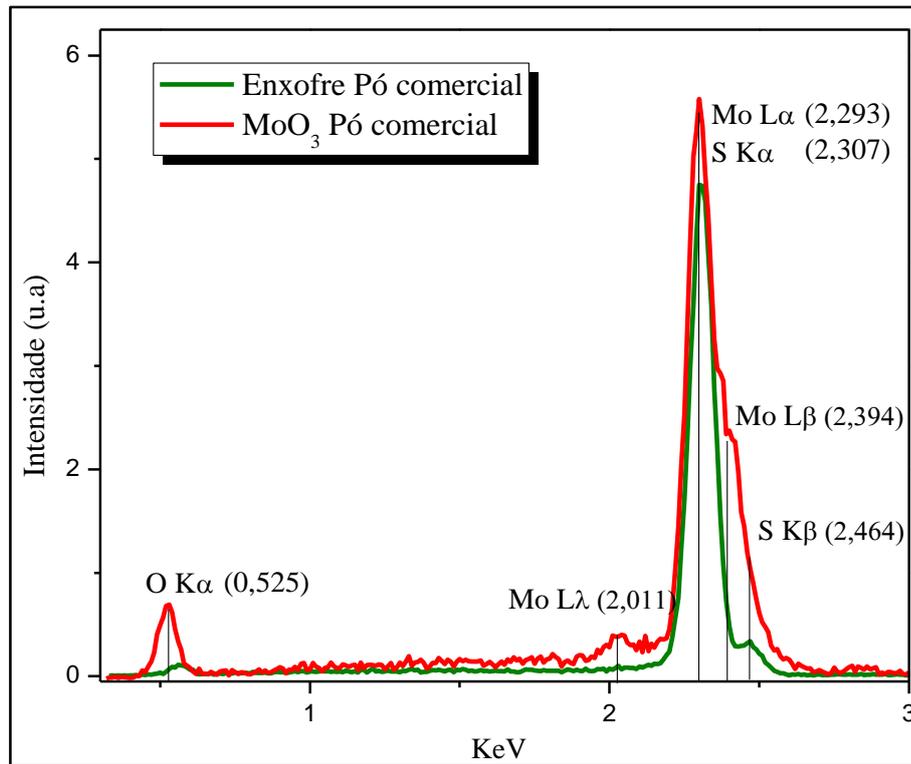


Figura 6.3 - Gráfico dos elementos Trióxido de molibdênio e enxofre comercial.

Para que pudéssemos determinar, com mais segurança, o tipo de material sintetizado na amostra, realizamos medidas de espectroscopia Raman. Conforme pode ser observado no gráfico da Figura 6.4 temos o espectro de Raman do MoO₃ comercial e espectro de Raman da amostra com o filme de placas nanoestruturado crescido pelo método de CVD. Ao comparar o espectro da amostra com o pó de MoO₃, verifica-se que a amostra, apesar da presença do enxofre no interior do tubo a composição do filme nanoestruturado é de MoO₃.

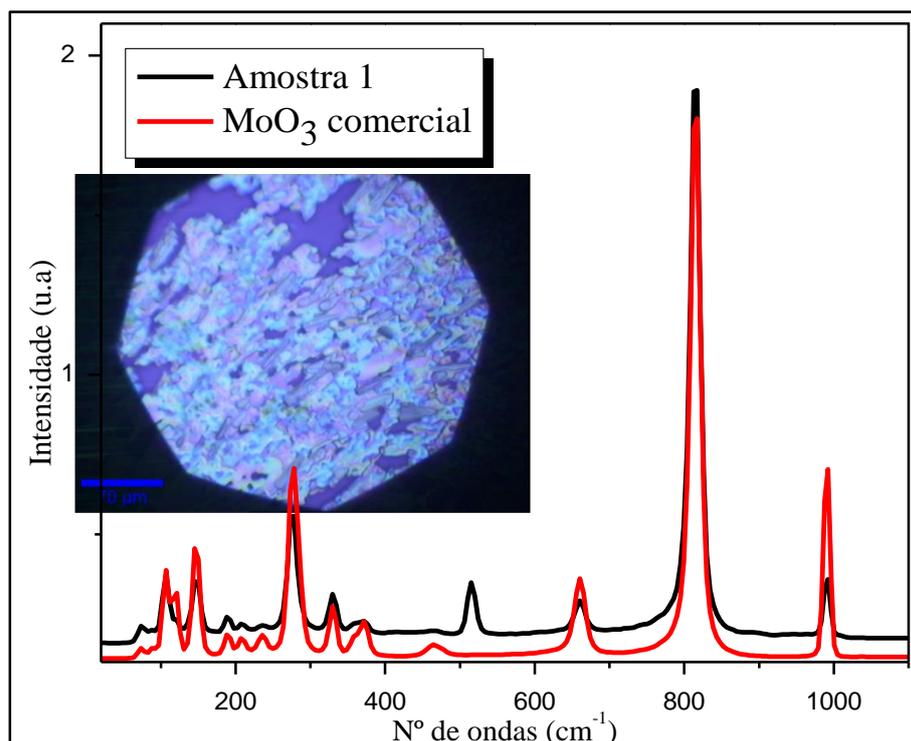


Figura 6.4 – Gráfico de micro Raman da amostra 1. No detalhe é apresentada uma imagem obtida no microscópio óptico acoplado ao Espectrometro Raman para localização onde foi realizada o espectro, a parte mais clara é uma das ilhas que se encontra as nanoestruturas, e a parte azul opaca é o substrato de silício.

Quando identificamos que o filme era composto por MoO_3 , a primeira conclusão surgida foi que o enxofre não desempenhava papel no processo, uma vez que o precursor era MoO_3 e o filme de material depositado no substrato também era MoO_3 . Baseado nessa conclusão realizamos o mesmo procedimento sem o enxofre. O resultado obtido, como pode ser observado nas imagens da Figura 6.5, é de um substrato completamente limpo, ou seja, não houve crescimento de material sobre o substrato.

Medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em diversas áreas da amostra. Um resultado típico encontrado é apresentado na Figura 6.6. Na figura vemos a presença de apenas um pico em 519 cm^{-1} , que é atribuído ao substrato utilizado que é composto de silício.



Figura 6.5 - Imagens de MEV da amostra 2, com as magnificações: a – 200X detalhe no *inset* onde foi realizada a magnificação, b – 5000X.

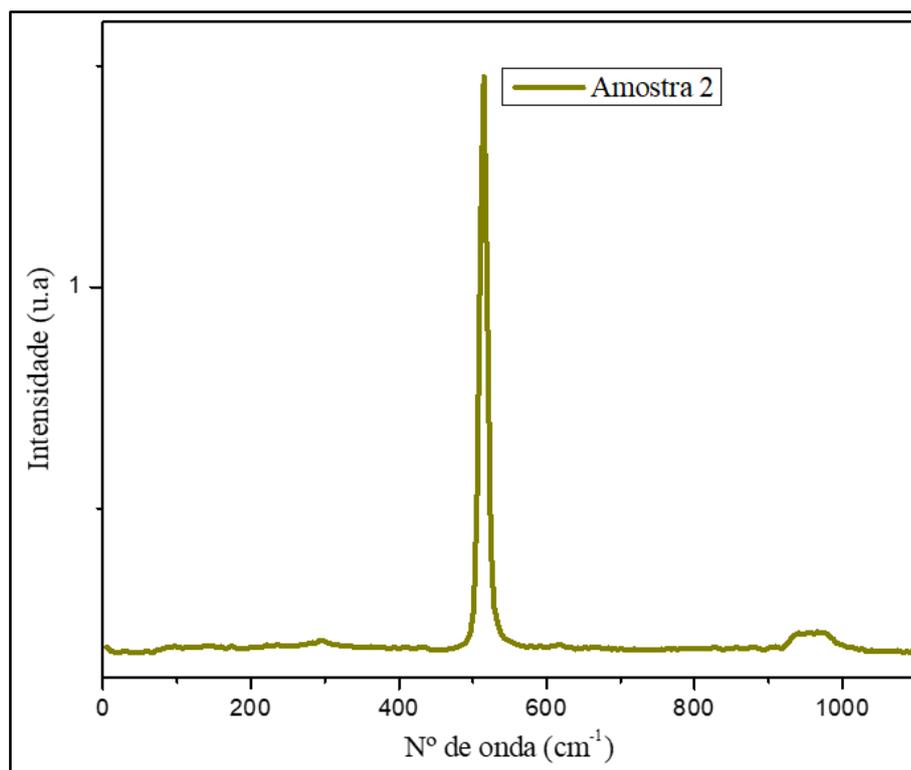


Figura 6.6 – Gráfico do espectro de micro Raman da amostra 2.

Esses resultados mostram que na ausência do enxofre não existe crescimento do MoO_3 sobre o substrato. Com base nos resultados apresentados, podemos propor um modelo para explicar a formação das placas de MoO_3 . O crescimento das nanofolhas de MoO_3 tem a necessidade do enxofre porque, na etapa de crescimento, o molibdênio quebra as ligações com o oxigênio e se liga com o enxofre, indo se depositar sobre o silício, formando uma fina camada de MoS_2 . No entanto, na etapa de resfriamento lento quando o forno atinge $650\text{ }^\circ\text{C}$ o fluxo de gás é desligado e o registro da bomba de vácuo é fechado. Com isso, há uma entrada de oxigênio, uma vez que a pressão no interior do tubo é restabelecida com a entrada de ar pelos flanges. Na temperatura de $650\text{ }^\circ\text{C}$ a ligação das moléculas de MoS_2 ainda está muito instável, e na presença do oxigênio se oxida, e cristaliza formando nanofolhas de MoO_3 . A Figura 6.7 sintetiza essa ideia.

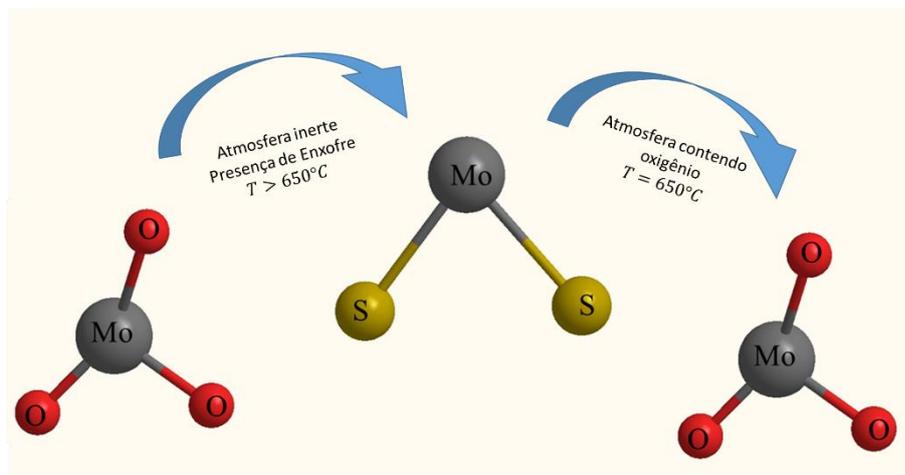


Figura 6.7 – Síntese do modelo de crescimento para o MoO_3 apresentado.

Afim de analisar a influência do gás de araste durante o crescimento, além do argônio composto com 5% de hidrogênio, realizamos a síntese com outros dois gases: argônio e nitrogênio ultrapuros. Os resultados obtidos variando o gás de arraste foram idênticos aos das amostras crescidas com o gás de mistura argônio 5% de hidrogênio, mostrando que o gás de arraste não influencia no crescimento.

6.2 Crescimento de MoS_2

Para o crescimento de MoS_2 seguimos os procedimentos descritos na Tabela 2, onde se paramos para fazer uma breve comparação entre a Tabela 1 e a Tabela 2, temos diferença apenas na última etapa, onde ocorre o resfriamento do reator. Este deve ter um resfriamento rápido, com o fluxo de gás e a bomba de vácuo ainda ligada.

Para que ocorra o resfriamento rápido, assim que termina a etapa de crescimento e o forno F_1 é desligado, o reator é movido na horizontal para fora do forno F_1 até a retirada da amostra por completo de dentro do forno, mas sem desconectar os flanges para que não interfiram no fluxo de gás. Aguardam-se 10 minutos para que a temperatura abaixe próximo da temperatura ambiente de forma que nenhuma reação ocorra. Após esse tempo o fluxo de gás e a bomba de vácuo são desligados, e a amostra removida do tubo.

Na Figura 6.8 são apresentadas imagens de MEV da superfície do substrato de silício. Nas imagens é possível visualizar claramente a presença de nanoestruturas

na forma de folhas cobrindo o substrato por completo e formando um crescimento uniforme.

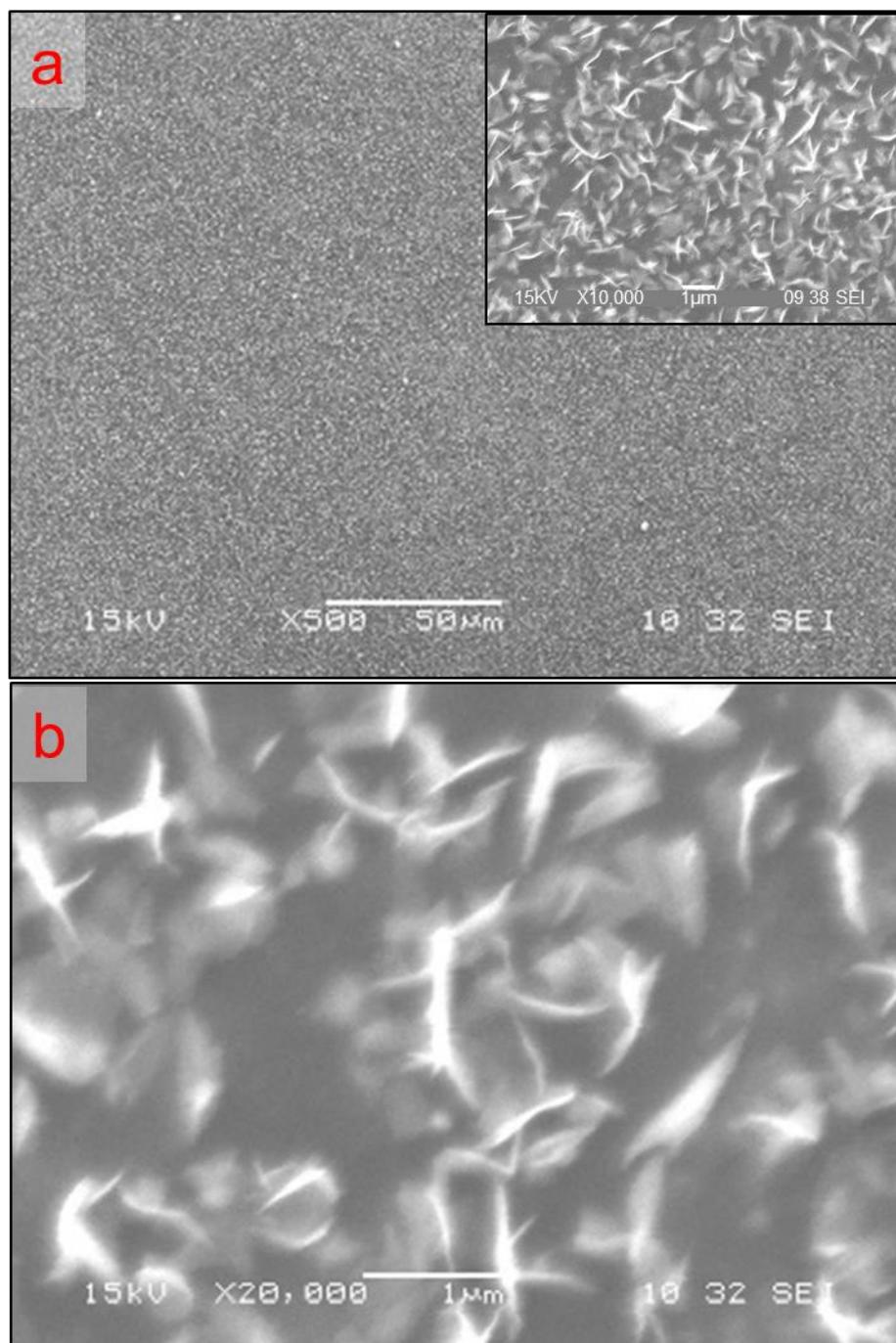


Figura 6.8 - Imagens de MEV da amostra 3, com as magnificações: a – 500X detalhe no *inset* onde foi realizada a magnificação, b – 20000X.

Além das imagens de MEV realizamos também medidas de espectroscopia Raman (Figura 6.9), estas mostraram a presença de dois picos completamente

distintos dos picos observados nas amostras de MoO_3 . Os dois picos são característicos do MoS_2 , cujos números de onda são 375 e 404 cm^{-1} , já conhecidos na literatura [3]. Conforme a literatura, espectros Raman medidos em um cristal de molibdenita e em nanofolhas de MoS_2 também são apresentados na Figura 6.10 para efeito de comparação.

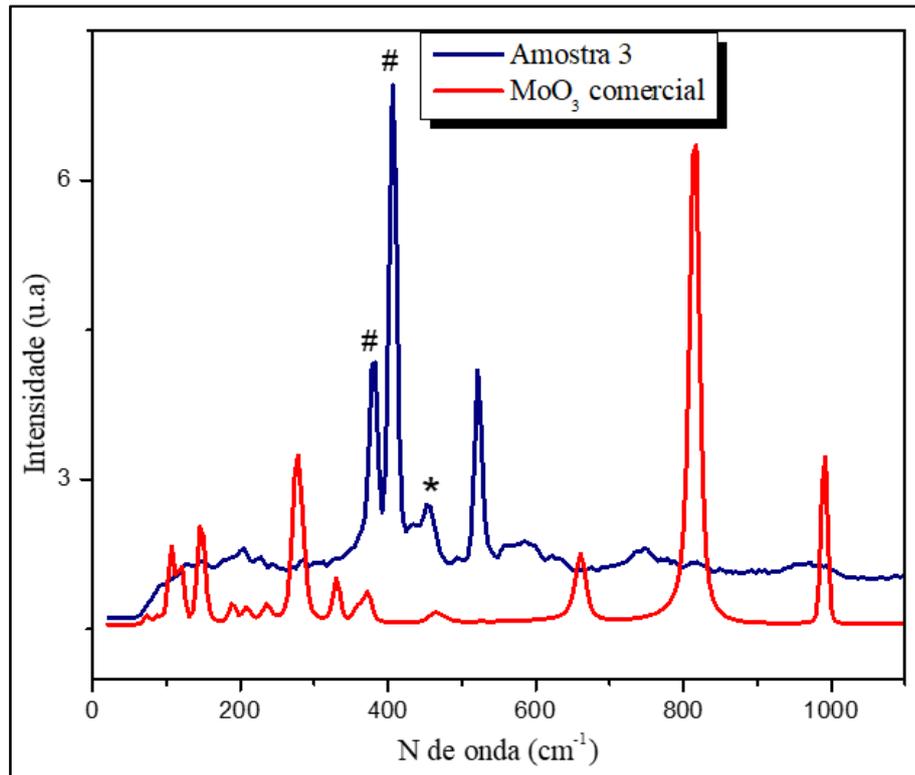


Figura 6.9 – Gráfico de micro Raman da amostra 3. Os dois picos característicos do MoS_2 , em 375 e 404 cm^{-1} estão destacados destacados por #.

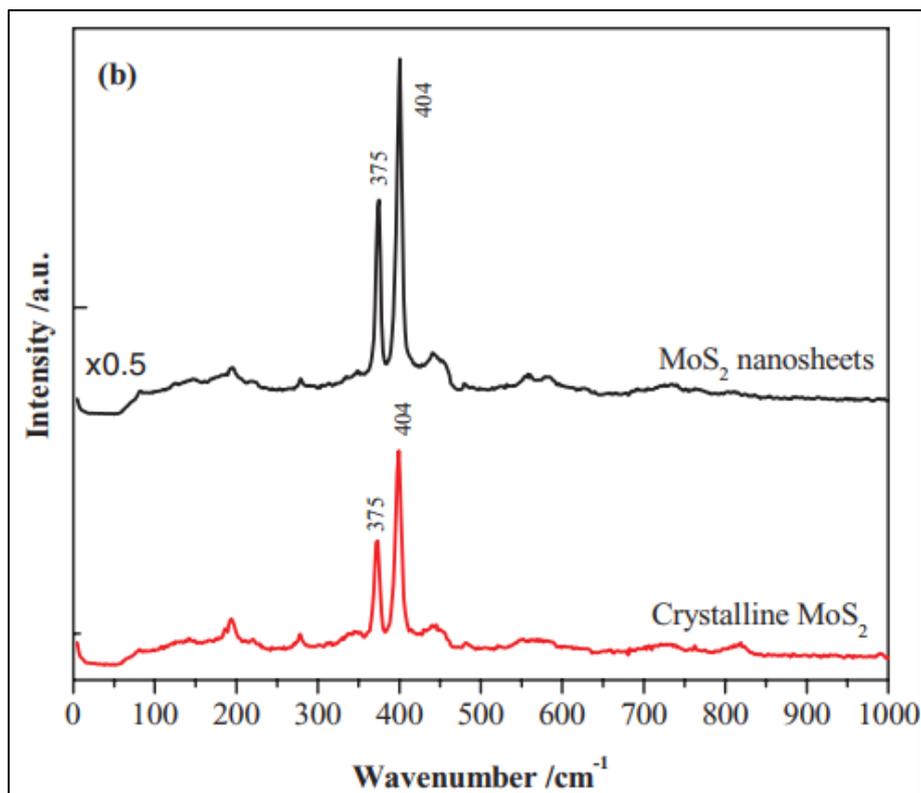


Figura 6.10 – Espectro de Raman de MoS₂ nanofolhas e o comercial MoS₂ em pó [38].

Como discutido na seção anterior, a reação do enxofre com o MoO₃ em temperaturas superiores a 650°C leva a formação de um filme de MoS₂. Comparando esse processo com o anterior, vemos que a etapa de oxidação não acontece, uma vez que não havia uma atmosfera oxidante no interior do tubo. Como o processo de resfriamento foi rápido o MoS₂ fica estável na forma de um filme nanoestruturado em forma de folhas.

6.3 Outros crescimentos

Com o intuito ainda de crescer uma camada uniforme de MoO₃ nanoestruturado, um outro procedimento foi realizado. O mesmo processo descrito para o crescimento do MoO₃ foi realizado, só que dessa vez não foi feito vácuo no interior do tubo. Houve fluxo do gás de arraste, mas em pressão atmosférica. O que se observou pelas medidas de microscopia eletrônica (Figura 6.11) foi a existência, não de nanofolhas, mas de uma camada uniforme de nanofibras ou nanofitas.

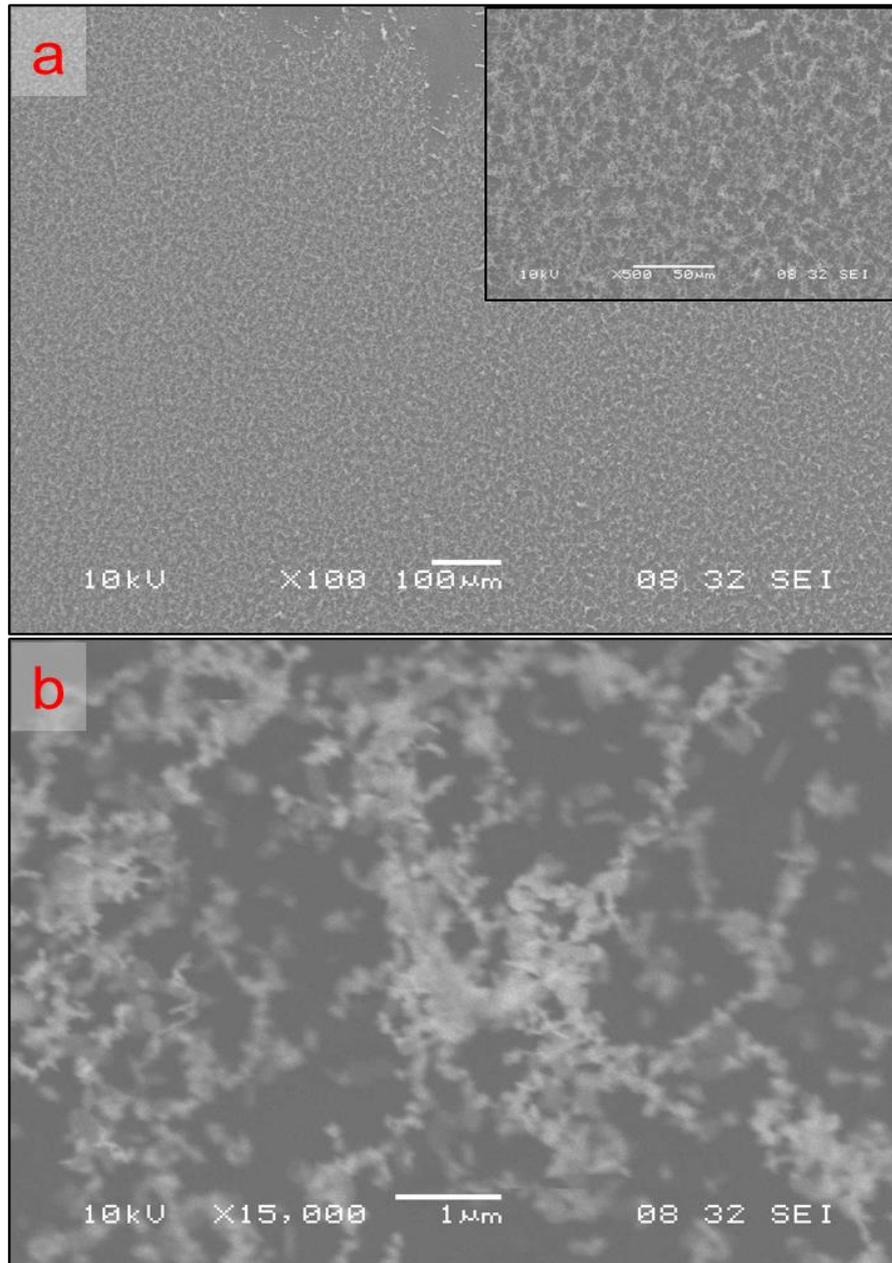


Figura 6.11 - Imagens de MEV da amostra 4, com as magnificações: a – 100X detalhe no *inset* onde foi realizada a magnificação, b – 15000X.

Para essas amostras também foram feitas medidas de espectroscopia Raman para caracterizar os elementos depositados. O gráfico da Figura 6.12 apresenta espectros Raman mostrando a comparação entre o MoO₃ comercial e a amostra 4 crescida em pressão atmosférica, onde pode ser observado os dois picos característicos do MoS₂, em 375 cm⁻¹ e 404 cm⁻¹, e vários outros picos não relacionados com o MoS₂ ou o MoO₃.

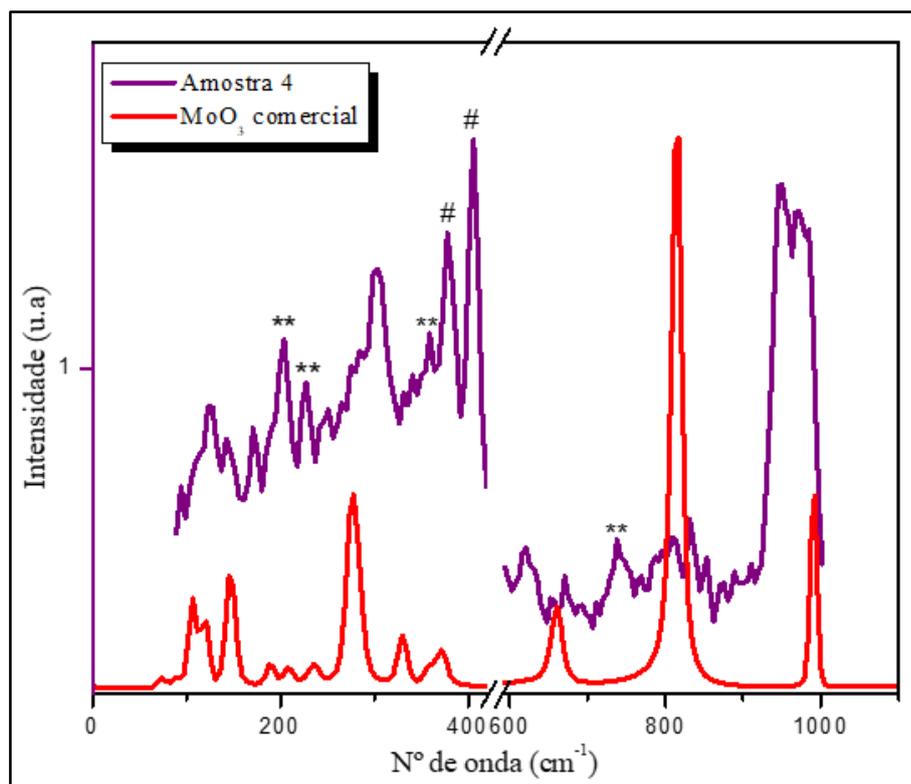


Figura 6.12 – Gráfico do espectro de micro Raman da amostra 4.

Na Figura 6.12 são observados quatro picos localizados em 204 cm^{-1} , 230 cm^{-1} , 363 cm^{-1} e 744 cm^{-1} . Segundo Giulio Solferino [9], esses picos são característicos de uma outra fase de óxido de molibdênio, o MoO_2 . Estudos futuros serão realizados para caracterizar essas amostras com mais atenção. Mas caso elas revelem que as nanofibras sejam constituídas de MoO_2 , este método de crescimento pode se tornar uma rota interessante de produção desse material nanoestruturado pelo fato da dificuldade de crescimento de filme dessa estrutura.

CONCLUSÃO

Neste trabalho foi abordada a técnica experimental de crescimento químico na fase de vapor, e para isso foi necessário o desenvolvimento de novos equipamentos, tais como um forno secundário, afim de se obter o controle da temperatura para o aquecimento do enxofre durante os crescimentos, e também um sistema para os controladores de fluxo de massa, com a finalidade de monitorar o fluxo de gás dentro do reator, o qual se mostrou bastante eficaz.

A técnica de crescimento por deposição química na fase de vapor foi escolhida pela alta pureza e também pela vantagem de se cobrir uma grande área do substrato com poucas deformidades. As nanofolhas de MoO_3 crescidas se mostraram bastante promissoras, por apresentarem estruturas bidimensionais, como pôde ser visto pelas imagens de MEV. Além disso os espectros de Raman mostraram que as amostras não contêm impurezas e as estruturas crescidas sobre o substrato de silício SiO_2 são MoO_3 . Essas amostras têm grande potencial na área de catálise, e células fotovoltaicas.

Foram discutidas também as rotas de crescimento para as estruturas de MoO_3 e para o MoS_2 onde pode-se concluir que a diferença nos crescimentos das duas estruturas está na entrada de oxigênio no reator enquanto o enxofre ainda está instável.

Também foram realizados alguns crescimentos sem a presença de enxofre para analisar sua influência no crescimento de MoO_3 , porem observou-se que não houve deposição de material no substrato, concluindo assim que o enxofre no crescimento de MoO_3 tem o papel de importante para que o composto seja depositado sobre o substrato. As condições que determinam o crescimento de cada composto foram muito relevantes pela questão de servir como um guia prático para que sirva de referência nos próximos crescimentos.

O crescimento das estruturas de MoO_2 foram de uma forma geral inesperada, pelo fato de ser um composto de difícil produção, e por esse motivo ter pouco estudo sobre suas propriedades. Foi possível o crescimento de MoS_2 que recobriu o substrato de silício por completo, entretanto o crescimento das monocamadas de MoS_2 acabou ficando para um projeto futuro.

REFERÊNCIAS

- [1] S. Balendhran, “Devices and systems based on two dimensional MoO₃ and MoS₂,” *RMIT Univ.*, 2013.
- [2] S. Hao, B. Yang, and Y. Gao, “Chemical vapor deposition growth and characterization of drop-like MoS₂/MoO₂ granular films,” *Phys. Status Solidi*, vol. 7, pp. 1–7, 2016.
- [3] S. Luo *et al.*, “Photoresponse properties of large-area MoS₂ atomic layer synthesized by vapor phase deposition,” *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 16, p. 164304, Oct. 2014.
- [4] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, “Single-layer MoS₂ transistors,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 3, pp. 147–150, Mar. 2011.
- [5] S. Ghatak, A. N. Pal, and A. Ghosh, “Nature of Electronic States in Atomically Thin MoS₂ Field-Effect Transistors,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 10, pp. 7707–7712, Oct. 2011.
- [6] M. Ohring, “A Review of Materials Science,” in *Materials Science of Thin Films*, Elsevier, 2002, pp. 1–56.
- [7] S. Wang, C. An, and J. Yuan, “Synthetic fabrication of nanoscale mos₂-based transition metal sulfides,” *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 1, pp. 401–433, 2010.
- [8] G. Camacho, “Nanostructured Molybdenum Chalcogenides: Synthesis , Structure and Catalytic Properties,” p. 113, 2005.
- [9] G. Solferino and A. J. Anderson, “Thermal reduction of molybdite and hematite in water and hydrogen peroxide-bearing solutions: Insights on redox conditions in Hydrothermal Diamond Anvil Cell (HDAC) experiments,” *Chem. Geol.*, vol. 322–323, pp. 215–222, Sep. 2012.
- [10] D. Mariotti, H. Lindström, A. C. Bose, and K. (Ken) Ostrikov, “Monoclinic β -MoO₃ nanosheets produced by atmospheric microplasma: application to lithium-ion batteries,” *Nanotechnology*, vol. 19, no. 49, p. 495302, Dec. 2008.
- [11] N. Perea-López *et al.*, “CVD-grown monolayered MoS₂ as an effective photosensor operating at low-voltage,” *2D Mater.*, vol. 1, no. 1, p. 11004, Apr. 2014.
- [12] S. D. S. ANA CAROLINA, “Produção de molibdênio metálico a partir da

- molibdenita de Carnaíba (Bahia),” 2014.
- [13] Q. Ji, Y. Zhang, Y. Zhang, and Z. Liu, “Chemical vapour deposition of group-VIB metal dichalcogenide monolayers: engineered substrates from amorphous to single crystalline,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 9, pp. 2587–2602, 2015.
- [14] Y. Yoon, K. Ganapathi, and S. Salahuddin, “How Good Can Monolayer MoS₂ Transistors Be?,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 9, pp. 3768–3773, Sep. 2011.
- [15] C. C. Silva, C. R. M. Afonso, A. J. Ramirez, M. F. Motta, H. C. de Miranda, and J. P. Farias, “Aspectos metalúrgicos de revestimentos dissimilares com a superliga à base de níquel inconel 625,” *Soldag. Inspeção*, vol. 17, no. 3, pp. 251–263, Sep. 2012.
- [16] A.-M. Azad, “Fine-tuning of ceramic-based chemical sensors via novel microstructural modification,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 120, no. 1, pp. 25–34, Dec. 2006.
- [17] N. El Habra, F. Benetollo, M. Casarin, M. Bolzan, A. Sartori, and G. Rossetto, “Synthesis and characterization of calcium beta-diketonate complexes. X-ray crystal and molecular structures of: $[\text{Ca}(\text{tmhd})_2]_2(18\text{-crown-6})$, $[\text{Ca}(\text{dpp})_2(\text{thf})_2]$ and $[\text{Ca}(\text{dpp})_2(\text{triglyme})]$,” *Dalton Trans.*, vol. 39, no. 34, pp. 8064–70, Sep. 2010.
- [18] G. Wang *et al.*, “Preparation and characterization of MoO₃ hole-injection layer for organic solar cell fabrication and optimization,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 120, pp. 603–609, Jan. 2014.
- [19] N. Desai and S. Mali, “Chemically Grown MoO₃ Nanorods for Antibacterial Activity Study,” *J. Nanomed. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 6, 2015.
- [20] L. A. Cosgrove and P. E. Snyder, “High Temperature Thermodynamic Properties of Molybdenum Trioxide 1,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 75, no. 5, pp. 1227–1228, Mar. 1953.
- [21] L. X. Song, J. Xia, Z. Dang, J. Yang, L. B. Wang, and J. Chen, “Formation, structure and physical properties of a series of α -MoO₃ nanocrystals: from 3D to 1D and 2D,” *CrystEngComm*, vol. 14, no. 8, p. 2675, 2012.
- [22] N. S. G. Dalva Lucia Araujo de Faria, “Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico da luz: repetindo o experimento de Raman,” *Química nova*, São Paulo - SP, pp. 319–323, 1997.
- [23] S. Murcia-Mascaros and J. Garcia-Ramos, “Raman Spectroscopy- Principles

- and some case studies,” 2017. [Online]. Available: <http://www.science4heritage.org/COSTG7/booklet/chapters/raman.htm>. [Accessed: 22-May-2017].
- [24] D. L. a. De Faria, L. G. C. Santos, and N. S. Gonçalves, “Uma Demonstração Sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman,” *Quim. Nova*, vol. 20, no. 3, pp. 319–323, Jun. 1997.
- [25] P. Alcantara, “Espectroscopia Molecular,” *Química Nov. na Esc. - Cad. Temáticos*, vol. Ed. Esp., no. 4, pp. 24–30, 2001.
- [26] D. E. Materiais, “Caracterização De Materiais Pmt-5858 3ª Aula.”
- [27] M. DE ASSUMPÇÃO PEREIRA-DA-SILVA and F. A. FERRI, “MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA,” in *Técnicas de Nanocaracterização*, Elsevier, 2015, pp. 1–42.
- [28] G. M. Anina Berenice Dedavid, Carmem Isse Gomes, “Microscopia Eletrônica de Varredura,” 2007.
- [29] A. M. Maliska, “Microscopia Eletrônica de Varredura,” *Microsc. Eletrônica Varredura e Microanálise*, 2000.
- [30] B. A. Dedavid, C. I. Gomes, and G. Machado, “MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores,” *Dados Int. Cat. na Publicação*, 2007.
- [31] “fischer-technology.” [Online]. Available: <http://www.fischer-technology.com/en/united-states/knowledge/methods/material-testing/x-ray-fluorescence2/>. [Accessed: 10-Jun-2018].
- [32] A.-M. B. Gonçalves, *Síntese de Nanofios de Óxido de Cobre (CuO) e Fabricação de Nanodispositivos*. 2008.
- [33] H. Pedersen, “Simple Chemical Vapor Deposition Experiment,” *J. Chem. Educ.*, vol. 91, no. 9, pp. 1495–1497, Sep. 2014.
- [34] I. Bilgin *et al.*, “Chemical Vapor Deposition Synthesized Atomically-Thin Molybdenum Disulfide with Optoelectronic-Grade Crystalline Quality,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 1021, p. 5b02019, 2015.
- [35] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, and H. Zhang, “The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets,” *Nat. Chem.*, vol. 5, no. 4, pp. 263–75, Apr. 2013.
- [36] J. R. C. and P. Ho, “Introduction to Chemical Vapour Deposition,” in

asminternational, 2010, pp. 1–28.

- [37] R. P. Espindola, L. M. Aquino, R. C. Cena, C. B. D. Alves, D. D. Reis, and B. A.-M. Golçalves, “Low cost MFC control unit using microcontroller,” *REVISTA BRASILEIRA DE FÍSICA TECNOLÓGICA APLICADA*, vol. V.4, pp. 1–11, 2017.
- [38] Y. Hu *et al.*, “Fabrication of MoS₂-Graphene Nanocomposites by Layer-by-Layer Manipulation for High-Performance Lithium Ion Battery Anodes,” *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 2, no. 10, pp. M3034–M3039, Aug. 2013.

Low cost MFC control unit using microcontroller

ABSTRACT

Paulo R. Espindola
paulo.espindola@ufms.br Universidade Federal do Mato Grosso do Sul (UFMS), Campo Grande, MS, Brasil.

Mariana L. Aquino
marianaaquino.ma@gmail.com Universidade Federal do Mato Grosso do Sul (UFMS), Campo Grande, MS, Brasil.

Cícero R. Cena cicero.cena@ufms.br Universidade Federal do Mato Grosso do Sul (UFMS), Campo Grande, MS, Brasil.

Diego C.B. Alves diego.alves@ufms.br Universidade Federal do Mato Grosso do Sul (UFMS), Campo Grande, MS, Brasil.

Diogo D. Reis diogo.reis@ufms.br Universidade Federal do Mato Grosso do Sul (UFMS), Campo Grande, MS, Brasil.

Além-Mar B. Goncalves
alem-mar@ufms.br Universidade Federal do Mato Grosso do Sul (UFMS), Campo Grande, MS, Brasil.

In this paper we present a compact and low cost solution to set up and to monitor an electronic Mass Flow Controller (MFC) using an Arduino microcontroller. The control unit produced is presented in details with a detailed configuration for connect the controller to the MFC. The control unit is also capable to work with two MFCs simultaneously at manual and remote regime. The source code is quite simple and allows the user easily modify parameters as type of gas and flux capacity of the controllers. Although the low resolution of ADC (Analog-to-Digital Converter) (10 bits) and DAC (Digital-to-Analog Converter) (using PWM, 8 bits), the flux can be adjusted in steps of 1.5 % of the total flux, which is very satisfactory for practical purposes. Finally, the operation tests were taken by using Argon gas, and great accordance between the set point flow and the MFC measured flow was found.

Keywords: MFC; Low cost control; Microcontroller; Arduino; Gas flux.

INTRODUCTION

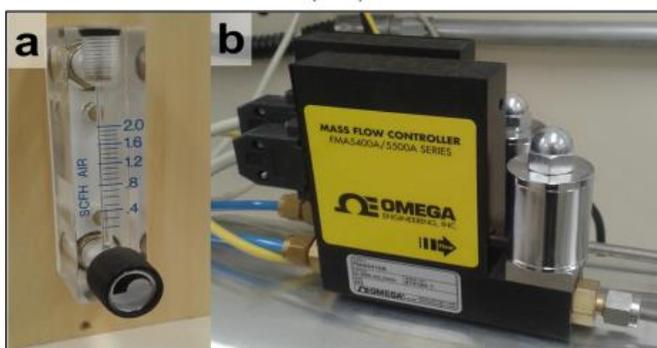
In the past few decades, the processing of nanomaterials has attracted the interest of many research groups. This can be attributed to their great properties, providing new perspectives for technological applications and phenomenological studies. In this context, a large variety of synthesis routes have been extensively exploited, among them stands out the chemical vapor deposition (CVD) (JONES and HITCHMAN, 2008).

The CVD can be considered as one of the most common large scale production process. The main role of this technique is to generate chemical vapors precursors and then deliver it through a hot zone (reactor) of a furnace, where the chemicals react producing a new material. In general, the delivery of the reactants depends on the source temperature, carrier gas flow rate and pressure over the substrate surface. This technique has been successfully employed to produce graphene (ZHANG *et al.*, 2013), bidimensional materials as BN, MoS₂, WS₂, etc. (YU *et al.*, 2013), composite ceramics (CHOY, 2003; HACKL *et al.*, 2013), and others systems (JONES and HITCHMAN, 2008).

Usually, the demand of precise gas flow control in a CVD system, or even in others techniques (physical vapor deposition, sputtering, etc.) is performed by a rotameter or an electronic mass flow controller (MFC). The working principle of a rotameter (Figure 1a) is based in a mechanical process, in which the gas flow is controlled by a needle valve and the flux measurement is based on the height reached by a metallic sphere inside a conical tube, however this method cannot be automated by the low cost setup presented in this paper.

In other hand, the MFC (Figure 1b) controls the gas flux by an electrovalve which uses the temperature variation between two points inside a capillary tube. Thus, the MFC needs an electronic control unit to handle all input and output information and correctly adjust the gas flux. Usually, most of the commercial control units are very expensive, besides that some of them do not even have a computer interface to automate the system.

Figure 1- Gas flow rate controls (a) rotameter, and (b) electronic mass flow controller (MFC)



Source: Autores.

In this paper, we present a detailed procedure to build a low cost electronic control unit capable to operate up to two MFCs simultaneously by using a microcontroller (Arduino). Arduino board has been used as a low cost microcontroller to implement automation control at laboratories (ANGALAESWARI *et al.*, 2016; GALI, 2017; GRINIAS *et al.*, 2016) In addition to manual control, our homemade control unit can be operated remotely by a computer through the Arduino communication port (for example, using LabView) (SCHWARTZ and MANICKUM, 2015).

This enables, by using a proper software, integrate the gas flow control with other systems, such as, temperature control in a CVD process, a source-meter in case of a gas sensor measurements, etc. In the presented case, it is employed to control gas flow inside a horizontal quartz tube furnace, used to grow two-dimensional materials.

EQUIPMENT DESCRIPTION

The control unit was designed using an Arduino Nano (ARDUINO NANO BOARD, 2016) to control, monitor and display the gas flow through a MFCs, as well as embedded power source that is also used to feed the MFCs. We decide to use Arduino Nano as microcontroller for three reasons: its small dimensions, low cost (less than \$10.00), and it can connected direct to the 12V power source (same that is used with MFC's).

As a standalone control unit, potentiometers are used to adjust the desired setpoint and a push button confirms the setpoint, sending the proper information for the chosen MFC (inset **Figure 2**).

The value seted by the potentiometer is read directly by analog port of the Arduino. In series with the pushbutton we put a resistor to prevent short-circuit of the Arduino. The setpoint and the real amount of gas flowing through the MFC can be monitored by a LCD display.

The connection between the control unit and both MFCs (Omega FMA5400 series) is made through a 15 pin conector (DB15). Through this connection the information is send from the Arduino to the MFC as well as the data sent by the MFC is read by the Arduino.

The function of each pin is presented on **Table 1**. The pin number 2 of each MFC is connected to analog pins A2 and A3, and they are responsible to read the flow measured by MFC1 and MFC2 respectively. The pin number 8 is connected to digital pins D10 and D6, they send the setpoint flow.

The 5 V reference pin number 11 is connected to digital pin D9. The pins 3 and 12 of each MFC are connected to a safe on/off switch. On the off position, this switch put the controller on the "listen only" mode, preventing undesired change on the gas flux.

Figure 2 shows a diagram of the circuit mounted using the free online tool 123d Circuits (123d.circuits.io) and a picture of our finished control unit (inset).

For remote control the on/off switch should be on (it is not remotely controlled), the setpoint adjust and flow read can be performed on remote way.

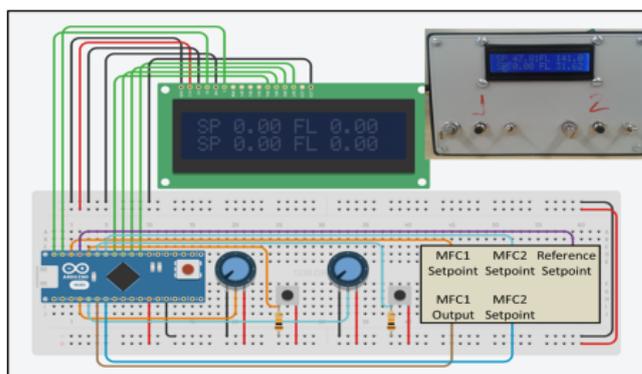
Table 1- FMA 5400 mass flow controller 15-pin "D" Connector configuration

PIN NUMBER	FUNCTION
1	0 to 5 V Flow Signal Common
2	0 to 5 V Flow Signal Output
3	Common
4	Open (Purge)
5	Common, Power Supply
6	(unassigned)
7	+12 V Power Supply
8	Remote Setpoint Input
9	4 to 20 mA (-) Flow Signal Return
10	Remote Setpoint Common
11	+5 V Reference Output for Remote Setpoint
12	Valve Off Control
13	Auxiliary +12V
14	4 to 20 mA (+) Flow Signal Output
15	Chassis Ground

Source: Autors.

For manual operation the setpoint is adjusted by the potentiometer and, after confirm it pushing the button the value is send to MFC to control the electrovalve.

Figure 2- Scheme of circuit to control the MFCs. Inset, a picture of finished control unit box.



Source: Autors.

In order to keep the flow constant in the setpoint required the MFC measures the gas flow. The signal (0 to 5 V) send by MFC is read in the analog pin and converted to the value in SCCM (Standard Cubic Centimeters per Minute).

The source code (Arduino code) used in our control unit is shown at **Figure 3** below:

Figure 3- Source code for Arduino.

```
#include <LiquidCrystal.h>
LiquidCrystal lcd(12, 11, 5, 4, 3, 2);
int potval1; int potval2;
double spt1; double spt2;
double flow1; double flow2;
double factorgas1; double factorgas2;
int pushbotton1; int pushbotton2;

void setup() {
  // Set LCD display
  lcd.begin(16, 2);
  lcd.setCursor(0, 0); lcd.print("SP");
  lcd.setCursor(8, 0); lcd.print("FL");
  lcd.setCursor(0, 1); lcd.print("SP");
  lcd.setCursor(8, 1); lcd.print("FL");
  // Set output parameters as zero
  analogWrite(10, 0);
  analogWrite(6, 0);
  analogWrite(9, 255);
  /*Define the gas factor and MFC flow capabilities
  factorgas1 = 1.4573*1000.0000;
  factorgas2 = 1.4573*200.0000;
  }
void loop() {
  // Read the potentiometers, calculate the MFCs setpoint flux, and display
  potval1= map(analogRead(A0), 0, 255, 0, 1023);
  spt1 = potval1 * factorgas1;
  lcd.setCursor(3, 0); lcd.print(spt1);
  potval2= map(analogRead(A1), 0, 255, 0, 1023);
  spt2 = potval2 * factorgas2;
  lcd.setCursor(3, 1); lcd.print(spt2);
  // Verification of setpoint confirmation and send setpoint value to MFCs
  pushbotton1 = digitalRead(8);
  if (pushbotton1 == HIGH) {analogWrite(10, potval1);}
  pushbotton2 = digitalRead(7);
  if (pushbotton2 == HIGH) {analogWrite(6, potval2); }
  // Read real flux from MFCs and display it
  flow1 = analogRead(A2) * factorgas1 / 1023.0;
  lcd.setCursor(8, 0); lcd.print("FL");
  lcd.setCursor(11, 0); lcd.print(flow1);
  flow2 = analogRead(A3) * factorgas2 / 1023.0;
  lcd.setCursor(8, 1); lcd.print("FL");
  lcd.setCursor(11, 1); lcd.print(flow2);
  delay(250);
}
```

Source: Autors.

Basically, the MFC works with a setpoint signal from 0 to 5 V, where 0 V means closed valve, and 5 V means the valve totally open. In our source code is

possible to insert the coefficients that permit the conversion of the 0 to 5 V signal in the real flow in SCCM by means of the equation: $GAS = GCF * TFR$, where the coefficients are related to the gas type that is used (GCF) and the total flow rate (TFR) of the equipment.

Since the MFC is calibrated using nitrogen ($GCF = 1.00$), in general, a conversion factor needs to be used in order to use other gases (like Argon, $GCF = 1.4573$, in our case).

RESULTS AND DISCUSSION

The Arduino has an ADC resolution of 10 bits to analog input. It does not have an analog output, but an analog signal can be simulated by the PWM output with a resolution of 8 bits. It means that the potentiometer signal read by Arduino is divided in 1023 steps but the Arduino is capable to send to MFC the same range divided in 255 steps.

To correct it and to show the setpoint with the same value sent to the MFC we rescale the 10 bit resolution to a 8 bit resolution values. Although PWM is not a real analog signal, the fact is that the high frequency pulses do not affect the MFC response, behaving as the same way with a real analog input. An 8 bits resolution means a resolution of about 0.4% of the total flow rate, which, for practical purposes, is a good resolution.

Table 2- Values of setpoint flow and MFC flow using a 1457 sccm total flow rate with Argon

SET POINT FLOW (SCCM)	MFC MEASURED (SCCM)
154.3	155.2
200.0	200.8
302.8	303.4
400.0	401.7
502.9	504.2
600.0	601.1
702.9	705.1
800.0	803.4
902.9	906.0
1000	1002
1102	1105
1200	1203
1303	1306
1400	1404

Source: Autors.

We show on Table 2 the results of setpoint and flow measured by the MFC. As can be observed the values are practically the same. The few differences are related to difference in resolution of ADC and PWM, because with we continue reading the MFC flux with total resolution of the ADC.

CONCLUSIONS

In this work we showed a low cost control unit to control two MFCs using an Arduino microcontroller. The control unit was successfully employed to their purposes. The control was precise and versatile, with 0.4% resolution for setpoint and 0.1% for read the flow, and the values of setpoint and read flow could be displayed in A LCD. The USB port of Arduino makes the unity able to be controlled by a computer.

Unidade de controle de baixo custo de um MFC utilizando um microcontrolador

RESUMO

Neste trabalho, apresentamos uma solução compacta e de baixo custo para controle e monitoramento de um Controlador de Fluxo de Massa (MFC) eletrônico utilizando um microcontrolador Arduino. A unidade de controle produzida é apresentada em detalhes juntamente com as conexões entre o microcontrolador e o MFC. A unidade de controle montada é capaz de trabalhar com dois MFCs simultaneamente por via manual ou remota. A fonte código é simples e permite ao usuário modificar os parâmetros utilizados, tais como tipo de gás e capacidade de fluxo dos controladores. Embora possua baixa resolução de ADC (10 bits) e DAC (utilizando PWM, 8 bits), o fluxo pode ser ajustado em passos de 0.4% do fluxo total, o qual é satisfatório para aplicações práticas. Finalmente, testes de operação foram realizados utilizando gás Argônio, e boa concordância entre os parâmetros de entrada e os medidos no MFC foram obtidos.

PALAVRAS CHAVE: MFC; Controlador de baixo custo; Microcontrolador; Arduino. Fluxo de gás.

Unidad de control MFC de bajo coste con microcontrolador

RESUMEN

En este trabajo, presentamos una solución económica y compacta para el control y la supervisión de un controlador de flujo másico (MFC) y electrónico con un microcontrolador Arduino. La unidad de control producida se muestra en detalle junto con las conexiones entre el microcontrolador y el MFC. La unidad de control montada es capaz de trabajar con dos MFC simultáneamente por manual o de forma remota. El código fuente es simple y permite al usuario modificar los parámetros utilizados, como el tipo de gas y el control de la capacidad de flujo. Aunque tiene baja resolución ADC (10 bits) y DAC (mediante PWM, 8 bits), el flujo se puede ajustar en pasos de 0,4% del total de flujo, que es bastante satisfactorio para aplicaciones prácticas. Finalmente, las pruebas de funcionamiento se realizaron con gas argón, y se obtuvieron buena correlación entre los parámetros de entrada y el MFC medido.

PALABRAS CLAVE: MFC; Controlador de bajo costo; Microcontrolador; Arduino; Flujo de gas.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to acknowledge the Brazilian financial support agency CNPq (Project number 475807/2013-8).

REFERENCES

ANGALAESWARI, S., *et al.* **Speed Control of Permanent Magnet (PM) DC Motor Using Arduino And LabVIEW**, Computational Intelligence and Computing Research (ICCIC): IEEE International Conference, Chennai, India, 2016.

ARDUINO NANO BOARD. <https://www.arduino.cc/en/Main/ArduinoBoardNano>. Acesso em agosto 2016.

CHOY, K. L. **Chemical vapor deposition of coatings**, Progress in Materials Science, v. 48, p. 57-170, 2003.

GALI, H. **An Open-Source Automated Peptide Synthesizer Based on Arduino and Python**, SLAS TECHNOLOGY: Translating Life Sciences Innovation, v. 22, n 5, p. 493-499, 2017.

GRINIAS, J. P., *et al.* **An inexpensive, open-source USB Arduino data acquisition device for chemical instrumentation**, Journal of Chemical Education, v. 93, n. 7, p. 1316–1319, 2016.

HACKL, G., *et al.* **Coating of carbon short fibers with thin ceramic layers by chemical vapor deposition**, Thin Solid Films. v. 513, n.1-2, p. 217-222, 2006.

JONES, A.C.; HITCHMAN, M.L. **Chemical Vapour Deposition, Cambridge : Precursors, Processes and Applications**, Royal Society of Chemistry, 2009.

SCHWARTZ, M., MANICKUM, O. **Programming Arduino with Labview : build interactive and fun learning projects with**, Birmingham: Packt Publishing, 2015.

ZHANG, Y., *et al.* **Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications**, Accounts of Chemical Research, v. 46, n. 10, p. 2329-2339, 2013.

YU, J., *et al.* **Synthesis of high quality two-dimensional materials via chemical vapor deposition**, Chemical Science, v. 6, p. 6705-6716, 2015.

Recebido: 20 de fevereiro de 2017.

Aprovado: 25 de outubro de 2017.

DOI:

Como citar:

ESPINDOLA, P.R. et al., Low cost MFC control unit using microcontroller, *Revista Brasileira de Física Tecnológica Aplicada*, Ponta Grossa, v. 4, n.2, p. 1-11, dezembro de. 2017.

Contato: Paulo R. Espindola: paulo.espindola@ufms.br

Direito autorial: Este artigo está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.

