

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA - INSTITUTO DE QUÍMICA - ESCOLA DE
ENGENHARIA - INSTITUTO DE INFORMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MICROELETRÔNICA - PGMICRO

TAÍS ORESTES FEIJÓ

**CRESCIMENTO DE GRAFENO POR CVD E SUA INTERAÇÃO FÍSICO-
QUÍMICA COM HIDROGÊNIO**

Dissertação apresentada como requisito
parcial para a obtenção do grau de Mestre
em Microeletrônica.

Orientador: Prof. Dr. Gabriel Vieira Soares

Porto Alegre, março de 2017.

CIP – CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO

Crescimento de grafeno por CVD e sua interação físico-química com hidrogênio / Taís Orestes Feijó. – 2017.

Orientador: Gabriel Vieira Soares.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica. Porto Alegre, BR – RS, 2017.

1.Grafeno 2.Deposição Química a partir da fase Vapor
3.Espectroscopia Raman. I. Soares, Gabriel V.. II. Crescimento de grafeno por CVD e sua interação físico-química com hidrogênio.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Prof. Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitora: Prof.^a Jane Fraga Tutikian

Pró-Reitor de Pós-Graduação: Prof. Celso Giannetti Loureiro Chaves

Diretora do Instituto de Física: Prof.^a Naira Maria Balzaretto

Coordenador do PPGMICRO: Prof.^a Fernanda Gusmão de Lima Kastensmidt

Bibliotecária-Chefe do Instituto de Informática: Beatriz Regina Bastos Haro

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Gabriel, não apenas pela dedicação e grande paciência comigo na elaboração deste trabalho, mas pela amizade durante todos os anos de orientação.

Aos colegas do laboratório: Guilherme, Gabriela, Louise, Silma, Eduardo (Harry), Gustavo, Alex, Eduardo, Marina e Heloísa, por tornarem o trabalho mais animado e prazeroso, além de nunca terem me negado ajuda quando precisei. Ao Nicolau e Anderson, pela grande ajuda nos testes iniciais deste trabalho. Aos professores do laboratório, Cláudio e Fernanda, pelo apoio, conselhos e disponibilidade em ajudar.

A todos os professores, funcionários e alunos dos laboratórios que contribuíram e ajudaram de alguma forma com este trabalho: Laboratório de Microeletrônica ($L\mu$), Laboratório de Implantação Iônica (LII) e Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da UFRGS, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, e Laboratório de Revestimentos Protetores e Materiais Nanoestruturados da PUC-Rio.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq), ao Instituto Nacional de Engenharia de Superfícies (INES) e ao Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica (PGMICRO), pelos auxílios concedidos e apoio financeiro, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Aos meus familiares, pelo apoio e incentivo. Em especial aos meus pais, Sandra e Lindomar, por todo amor e carinho durante a minha vida.

Ao Ítalo, por todo amor, companhia e momentos maravilhosos.

A todos vocês, muito obrigada!

RESUMO

O presente trabalho estuda a produção e modificações físico-químicas do grafeno frente a tratamentos térmicos. Em uma primeira etapa, foi investigada a síntese de grafeno pela técnica de Deposição Química a partir da fase Vapor (CVD) sobre fitas de cobre. Nós variamos quatro parâmetros que influenciam no crescimento de grafeno: fluxo de metano (CH_4), fluxo de hidrogênio (H_2), tempo de crescimento e grau de pureza do cobre. Usando as técnicas de caracterização de espectroscopia Raman e microscopia óptica, observamos que fluxo menor de H_2 e fluxo intermediários de CH_4 favorecem o crescimento de grafeno de alta qualidade. Além disso, vimos que 15 minutos de crescimento de grafeno é suficiente para cobertura do substrato de cobre com grafeno. Por fim, foi visto que o maior grau de pureza do cobre permite a produção de monocamadas de grafeno mais homogêneas. Numa segunda etapa, foi realizado um estudo com objetivo de entender a interação de hidrogênio com monocamadas de grafeno. Nós usamos amostras de grafeno depositadas em filmes de SiO_2 (285 nm)/Si e tratadas termicamente em atmosfera controlada de deutério (99,8%) em temperaturas entre 200 e 800 °C. Nós também investigamos a dessorção de hidrogênio do grafeno usando amostras previamente tratadas em deutério a 600 °C e depois tratadas em atmosfera controlada de nitrogênio em temperaturas entre 200 e 800 °C. Após os tratamentos, análise por reação nuclear (NRA) foi realizada para quantificar o deutério, onde nós observamos uma grande incorporação de deutério no grafeno acima de 400 °C, tendo um aumento moderado até 800 °C. Nós também observamos que a dessorção do deutério do grafeno ocorre apenas em 800 °C, embora a dessorção de deutério do óxido de silício ocorra a partir de 600°C. Espectroscopia Raman também foi realizada após cada tratamento térmico. Os resultados mostram que os defeitos na estrutura do grafeno têm um grande aumento para as etapas de maior temperatura na incorporação de deutério. Análises realizadas com Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS) mostraram que a incorporação de deutério para maiores temperaturas causa o "*etching*" do grafeno. Por fim, caracterizações usando Espectroscopia de Absorção de Raios X (NEXAFS) mostraram que o deutério liga-se ao grafeno sem orientação preferencial.

Palavras-chave: Grafeno, Deposição Química a partir da fase Vapor (CVD), hidrogênio, deutério, traçagem isotópica, espectroscopia Raman, análise por reação nuclear, espectroscopias de raios x.

Graphene growth by CVD and its physicochemical interaction with hydrogen

ABSTRACT

The present work studies the production and physical-chemical modifications of the graphene under thermal annealings. In a first study, the graphene synthesis by Chemical Vapor Deposition (CVD) on copper foils was investigated. We varied four parameters that influence the growth of graphene: methane flow (CH_4), hydrogen flow (H_2), growth time and copper purity. Using Raman spectroscopy and optical microscopy, we observed that lower flux of H_2 and intermediate flux of CH_4 leads to the growth of high quality graphene. In addition, we observed that 15 minutes growth of graphene is sufficient to cover the copper substrate. A higher copper purity allows the production of homogeneous graphene monolayers. In a second step, a study was carried out to understand the interaction of hydrogen with graphene monolayers. We used graphene samples deposited on SiO_2 (285 nm)/Si films and annealed in a controlled atmosphere of deuterium (99.8%) at temperatures between 200 and 800 °C. We also investigated the hydrogen desorption of graphene using samples previously treated in deuterium at 600 °C and then annealed in a controlled atmosphere of nitrogen at temperatures between 200 and 800 °C. After the annealings, nuclear reaction analysis (NRA) was performed to quantify the deuterium, where we observed a large incorporation of deuterium in graphene above 400 °C, with a moderate increase up to 800 °C. We also observed that desorption of deuterium occurs only at 800 °C, although deuterium desorption from silicon oxide occurs at 600 °C. Raman spectroscopy was also performed after each annealing. The results show that defects in the structure of graphene have a large increase for deuterium incorporation. Analyzes carried out with X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) showed that the deuterium incorporation at higher temperatures leads to graphene etching. Finally, characterizations using X-ray Absorption Spectroscopy (NEXAFS) showed that deuterium binds to graphene without preferential orientation.

Keywords: Graphene, Chemical Vapor Deposition (CVD), hydrogen, deuterium, Raman spectroscopy, nuclear reaction analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Número de transistores por <i>chip</i> em função do ano de lançamento.....	1
Figura 1.2 - Partindo do grafeno (parte superior) podemos obter as diferentes estruturas baseadas em grafite com dimensões 0, 1 e 3 D.....	3
Figura 1.3 - (a) Estrutura hexagonal do grafeno com um átomo de carbono em cada vértice do polígono. (b) Orbital híbrido sp^2 dos átomos de carbono no grafeno. (c) Ligações entre orbitais formam ligações σ e π	4
Figura 1.4 - (a) Rede cristalina tipo "favo de mel" do grafeno e (b) a sua Zona de Brillouin correspondente.....	4
Figura 1.5 - (a) Representação das bandas de valência e condução no grafeno, calculadas a partir de um modelo de <i>tight-binding</i> (b) Bandas do grafeno em função dos pontos de simetria $\Gamma MK\Gamma$	5
Figura 1.6 - Comparação das propriedades mecânicas, elétricas e térmicas do grafeno com outros materiais.....	6
Figura 1.7 - Principais áreas de aplicações do grafeno.....	7
Figura 1.8 - (a) Primeira tela flexível desenvolvida com base em grafeno no Centro de Grafeno da Universidade de Cambridge. (b) Protótipo de eletrodos de grafeno aplicados em um OLED desenvolvido no Instituto Fraunhofer.....	7
Figura 1.9 - Esquema de obtenção do grafeno através do método de esfoliação mecânica.....	9
Figura 1.10 - Esquema de síntese de grafeno através do método de esfoliação química de grafite.....	9
Figura 1.11 - Esquema de síntese de grafeno através do método de sublimação de carbetos.....	10
Figura 1.12 - Mecanismos de crescimento de grafeno no (a) níquel e no (b) cobre.....	11
Figura 1.13 - Etapas de crescimento de grafeno em substrato de cobre.....	12
Figura 1.14 - Representação de moléculas de água, oxigênio e hidrogênio interagindo com uma monocamada de grafeno.....	14
Figura 1.15 - Hidrogenação de grafeno - (a) Uma monocamada de grafeno, com elétrons deslocalizados que movem-se entre os átomos de carbono, é exposta ao ambiente com hidrogênio. (b) Grafano não condutivo, onde cada átomo de carbono contém um átomo de hidrogênio ligado.....	14
Figura 1.16 - Estrutura de bandas do grafano em conformação cadeira.....	15
Figura 1.17 - (a) Camadas de grafeno conectadas por nanotubos de carbono. (b) Nanofibras de grafano para intercalação de hidrogênio. (c) Grafano funcionalizado com OLi_2	16
Figura 2.1 - Representação esquemática do reator CVD para crescimento de grafeno.....	19
Figura 2.2 - Gráfico de temperatura em função do tempo para cada etapa do processo de crescimento de grafeno por CVD.....	20

Figura 2.3 - Etapas de transferência úmida de grafeno sobre o cobre para SiO ₂ /Si.....	21
Figura 2.4 - Representação esquemática do reator de atmosfera estática usado para tratamentos térmicos das amostras.....	22
Figura 2.5 - Procedimentos realizados para (a) remover resíduos de PMMA das amostras de grafeno, (b) incorporar hidrogênio no grafeno e (c) dessorver o hidrogênio do grafeno.....	23
Figura 3.1 - Representação do espalhamento Raman Stokes e Anti-Stokes. A flecha para cima corresponde à frequência ν_i do laser, e as flechas para baixo representam as frequências ν^{Stokes} e $\nu^{\text{anti-Stokes}}$ dos fótons no espalhamento Raman Stokes (vermelho) e Anti-Stokes (verde).....	25
Figura 3.2 - Dispersão de fônons calculada para o grafeno, mostrando os modos vibracionais iLO, iT0, oTO, iLA, iTA e oTA.....	26
Figura 3.3 – Processos Raman de primeira e segunda ordem, envolvendo um ou dois cones.....	26
Figura 3.4 – (a) Espectros Raman para uma monocamada e uma bicamada de grafeno crescido por CVD. (b) Largura à meia altura do pico 2D para monocamadas e bicamadas de grafeno incididas com laser de 514 e 633 nm.....	27
Figura 3.5 - O espalhamento Raman somente é possível se o estado eletrônico inicial for preenchido e o estado final estiver vazio. À medida que os caminhos são removidos dopando o grafeno e baixando a energia de Fermi, a luz da dispersão pode diminuir.....	28
Figura 3.6 - Gráfico de cores do contraste de grafeno como função da espessura de SiO ₂ e o comprimento de onda	29
Figura 3.7 - Esquema experimental das análises de NRA utilizando a reação $D(^3\text{He},p)^4\text{He}$	31
Figura 3.8 - Seção de choque total da reação $D(^3\text{He},p)^4\text{He}$	32
Figura 3.9 - Ilustração do efeito fotoelétrico.....	33
Figura 3.10 - Diagrama energético de uma amostra condutora aterrada juntamente com o espectrômetro. Os níveis de Fermi de ambos estão alinhados de tal forma que BE é referenciado a E_F	34
Figura 3.11 - Espectro XPS da região Au 4f utilizada para calibração em energia das amostras.....	35
Figura 3.12 - Diagrama energético do processo de absorção do fóton e subsequente preenchimento do buraco gerado no núcleo por emissão de um fóton ou de um elétron Auger.....	36
Figura 3.13 - Esquemático das transições de estados eletrônicos em um diagrama de energia potencial e sua relação com o espectro da borda K de um elemento genérico.....	37
Figura 3.14 - Representação didática da incidência da radiação nos orbitais do grafeno com ângulo em relação ao plano da amostra de (a) 20° e (b) 90°.....	38
Figura 4.1 - Espectros Raman do substrato de cobre da empresa Good Fellow [®] (99,9%) sem crescimento (em preto) e de uma amostra de grafeno crescido sobre o mesmo substrato de cobre (em vermelho).....	40
Figura 4.2 - Espectros Raman de amostra de grafeno crescido em diferentes fluxos de metano.....	41

Figura 4.3 - Razão I_{2D}/I_G para amostras de grafeno em função do fluxo de metano usado no crescimento.....	42
Figura 4.4 - Largura à meia altura dos picos G (quadrados pretos) e 2D (círculos vermelhos) em função do fluxo de metano utilizado para crescimento de grafeno.....	42
Figura 4.5 - Esquema de nucleação e coalescência dos grãos de grafeno (cinza) sobre substrato de cobre (laranja) para fluxo de metano (a) e (d) baixo, (b) e (e) intermediário e (c) e (f) alto.....	43
Figura 4.6 - Espectros Raman de amostra de grafeno crescido em diferentes fluxos de hidrogênio.....	44
Figura 4.7 - Imagem de microscopia óptica da região escolhida para mapeamento. A região quadriculada é a área onde são obtidas os espectros. O gráfico abaixo tem uma escala de cores indicando a intensidade (z) em função da área escolhida nos eixos x e y.....	46
Figura 4.8 - Razão I_{2D}/I_G em função de uma área da amostra de grafeno crescido em (a) 5, (b) 10, (c) 15, (d) 20, (e) 30 e (f) 60 minutos.....	48
Figura 4.9 - Histogramas da razão I_{2D}/I_G para as amostras de grafeno crescidas nos tempos de (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min, (d) 20 min, (e) 30 min e (f) 60 m.....	49
Figura 4.10 - Esquema de nucleação e coalescência dos grãos de grafeno (cinza) sobre substrato de cobre (laranja) com o aumento do tempo de crescimento de grafeno.....	50
Figura 4.11 - Espectros Raman para amostras de grafeno crescido sobre cobre com grau de pureza 99,9% e 99,999%.....	51
Figura 4.12 - Razão I_{2D}/I_G em função de uma área da amostra de grafeno crescido em 60 minutos sobre cobre com grau de pureza de (a) 99,9% e (b) 99,999% e transferida para SiO_2/Si . (c) Razão I_{2D}/I_G em função de uma área da amostra de grafeno Graphene Supermarket.....	53
Figura 4.13 - Histogramas da razão I_{2D}/I_G para as amostras de grafeno crescidas nos substratos de cobre com grau de pureza de (a) 99,9% e (b) 99,999% e (c) para amostra comprada sobre SiO_2/Si	53
Figura 4.14 - Histogramas da FWHM(G) e FWHM(2D) para as amostras de grafeno crescidas nos substratos de cobre com grau de pureza de (a,d) 99,9% e (b,e) 99,999% e (c,f) para amostra comprada sobre SiO_2/Si	54
Figura 4.15 - Imagens de Microscopia Óptica para as amostras de grafeno crescidas nos substratos de cobre com grau de pureza de (a) 99,9% e (b) 99,999% e transferidas para SiO_2/Si e (c) para amostra comprada sobre SiO_2/Si	55
Figura 4.16 - Razão I_D/I_G em função de uma área da amostra de grafeno crescido em 60 minutos sobre cobre com grau de pureza de (a) 99,9% e (b) 99,999% e transferida para SiO_2/Si . (c) Razão I_{2D}/I_G em função de uma área da amostra de grafeno Graphene Supermarket.....	56
Figura 4.17 - Histogramas da razão I_D/I_G para as amostras de grafeno crescidas nos substratos de cobre com grau de pureza de (a) 99,9% e (b) 99,999% e (c) para amostra comprada sobre SiO_2/Si	57
Figura 4.18 - Imagens de Microscopia Óptica para as amostras de grafeno crescidas nos substratos de cobre com grau de pureza de (a) 99,9% e (b) 99,999%.....	57

Figura 4.19 - Esquema de nucleação e coalescência dos grãos de grafeno (cinza) sobre substrato de cobre (laranja) com grau de pureza (a) e (c) menor e (b) e (d) maior.....	58
Figura 5.1 - Densidade areal de deutério em função da temperatura de tratamento em D ₂ para filmes de SiO ₂ de 300 nm de espessura crescidos sobre Si sem (quadrados pretos) e com (círculos vermelhos) grafeno. A diferença entre as densidades areais em amostras com e sem grafeno é representada pelos triângulos azuis. As linhas são apenas para guiar os olhos.....	60
Figura 5.2 - Densidade areal de deutério em função da temperatura de tratamento em N ₂ para filmes de SiO ₂ de 300 nm de espessura crescidos sobre Si sem (quadrados pretos) e com (círculos vermelhos) grafeno. A diferença entre as densidades areais em amostras com e sem grafeno é representada pelos triângulos azuis. As linhas são apenas para guiar os olhos.....	61
Figura 5.3 - Espectros Raman em função da temperatura de tratamento em D ₂	62
Figura 5.4 - (a) Razão I _{2D} /I _G , (b) Razão I _{2D} /I _G , (c) Largura à Meia Altura (FWHM) dos picos D, G e 2D e (d) Posição dos picos G e 2D em função da temperatura de tratamento em D ₂	63
Figura 5.5 - Distância média entre defeitos (L _D) para amostras de grafeno monocamada tratadas em D ₂	64
Figure 5.6 - Espectros de XPS das amostras sem tratamento e tratadas em D ₂ em diferentes temperaturas. A deconvolução da região C1 mostra os componentes sp ² (laranja), sp ³ (verde), C-O (azul) e C-H (ciano).....	66
Figure 5.7 - Espectros 'survey' de XPS em função da temperatura de tratamento em D ₂ . Linhas verticais pontilhadas marcam as regiões C 1s e Si 2p.....	67
Figura 5.8 - Esquema da interação do hidrogênio com a superfície do grafeno com o aumento da temperatura. Deutério representado em vermelho e a superfície do SiO ₂ exposta pelo <i>etching</i> do grafeno representada em roxo.....	68
Figure 5.9 - Espectros de NEXAFS na região da borda de absorção do carbono em função da temperatura de tratamento em D ₂ medida em (a) 20°, (b) 45° e (c) 90° em relação ao plano da amostra.....	69
Figura 5.10 - Espectros NEXAFS para amostra tratada em D ₂ a 200 °C em função do ângulo do feixe incidente em relação à amostra. O gráfico menor apresenta a intensidade da componente π*(C-C) em função do cos ² do ângulo de incidência.....	70
Figura 5.11 - Taxa de dicroísmo calculada em função da temperatura de tratamento em D ₂	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Comparação entre principais técnicas de síntese de grafeno apresentado as vantagens e desvantagens de cada uma.....	12
Tabela 4.1 - Razão I_{2D}/I_G para amostras de grafeno em função do fluxo de hidrogênio usado no crescimento.....	44
Tabela 4.2 - Largura à meia altura dos picos G e 2D em função do fluxo de hidrogênio utilizado para crescimento de grafeno.....	45
Tabela 4.3 - Razão I_{2D}/I_G e FWHM para amostras de grafeno em função do grau de pureza do substrato de cobre.....	51

ABREVIATURAS E SIGLAS

MOSFET - Transistor de Efeito de Campo Metal-Óxido-Semicondutor (*metal-oxide-semiconductor field-effect transistor*)

ZB - Zona de Brillouin

ITO - Óxido de Índio-Estanho (*indium tin oxide*)

OLED - Diodo Orgânico Emissor de Luz (*Organic Light-Emitting Diode*)

CVD - Deposição Química de Vapor (*chemical vapor deposition*)

CMOS - Tecnologia Complementar Metal-Óxido-Semicondutor (*complementar metal-oxide-semiconductor*)

MFC - Controlador de Fluxo de Massa (*mass flow control*)

RCA - Radio Corporation of America[®]

PMMA - Polimetilmetacrilato (*poly(methyl methacrylate)*)

LTI - Laboratório de Traçadores Isotópicos

IQ-UFRGS - Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

LACER - Laboratório de Materiais Cerâmicos

EE-UFRGS - Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

FWHM - Largura à Meia Altura (*full width at half maximum*)

LASIS - Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas

NRA - Análise por Reação Nuclear (*nuclear reaction analysis*)

XPS - Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (*X-ray photoelectron spectroscopy*)

NEXAFS - Espectroscopia de Absorção de Raios X Próxima a Borda de Absorção (*Near-Edge X-Ray Absorption Fine-Structure*)

LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

TD - Taxa de dicroísmo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Grafeno	2
1.2 Síntese de grafeno.....	8
1.2.1 Esfoliação mecânica	8
1.2.2 Esfoliação química em fase líquida	9
1.2.3 Sublimação de carbetos	9
1.2.4 Deposição química a partir da fase vapor.....	10
1.3 Grafeno com hidrogênio	13
1.4 Objetivos e organização da dissertação	16
2. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	18
2.1 Crescimento de grafeno sobre cobre	18
2.2 Transferência de grafeno para substrato de SiO ₂ /Si	20
2.3 Tratamentos térmicos em D ₂ e N ₂	21
3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	24
3.1 Espectroscopia Raman.....	24
3.1.1 Espectro Raman do grafeno.....	25
3.2 Microscopia Óptica.....	28
3.3 Análise por Reação Nuclear (NRA)	29
3.4 Análises por Raios X.....	32
3.4.1 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS)	33
3.4.2 Espectroscopia de Absorção de Raios X (NEXAFS).....	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES - PARTE 1	39
Crescimento de grafeno por deposição química a partir da fase vapor (CVD) sobre cobre	39
4.1 Variação do fluxo de metano.....	40
4.2 Variação do fluxo de hidrogênio	43
4.3 Variação do tempo de crescimento do grafeno	45
4.4 Efeito do grau de pureza do substrato de cobre.....	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES - PARTE 2	59
Interação de hidrogênio com monocamadas de grafeno sobre SiO ₂ /Si.....	59
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	72
7. REFERÊNCIAS	74

1. INTRODUÇÃO

A indústria de microeletrônica revolucionou o mundo contemporâneo após a fabricação do primeiro Transistor de Efeito de Campo Metal-Óxido-Semicondutor (*Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor* - MOSFET) em 1947 no Bell Labs [1]. A partir deste momento, dispositivos eletrônicos cada vez mais velozes foram apresentados à sociedade ao longo dos anos. Esse fenômeno foi possível principalmente pela miniaturização dos transistores, fazendo com que mais dispositivos fossem colocados na mesma área de um circuito integrado [2].

A Lei de Moore foi a previsão apontada por Gordon E. Moore, no qual afirmava que o número de transistores num circuito integrado iria dobrar a cada dois anos [3]. Essa afirmação foi questionada muitas vezes, mas sempre provou-se correta ao longo de mais de 40 anos, como mostra a figura 1.1 abaixo.

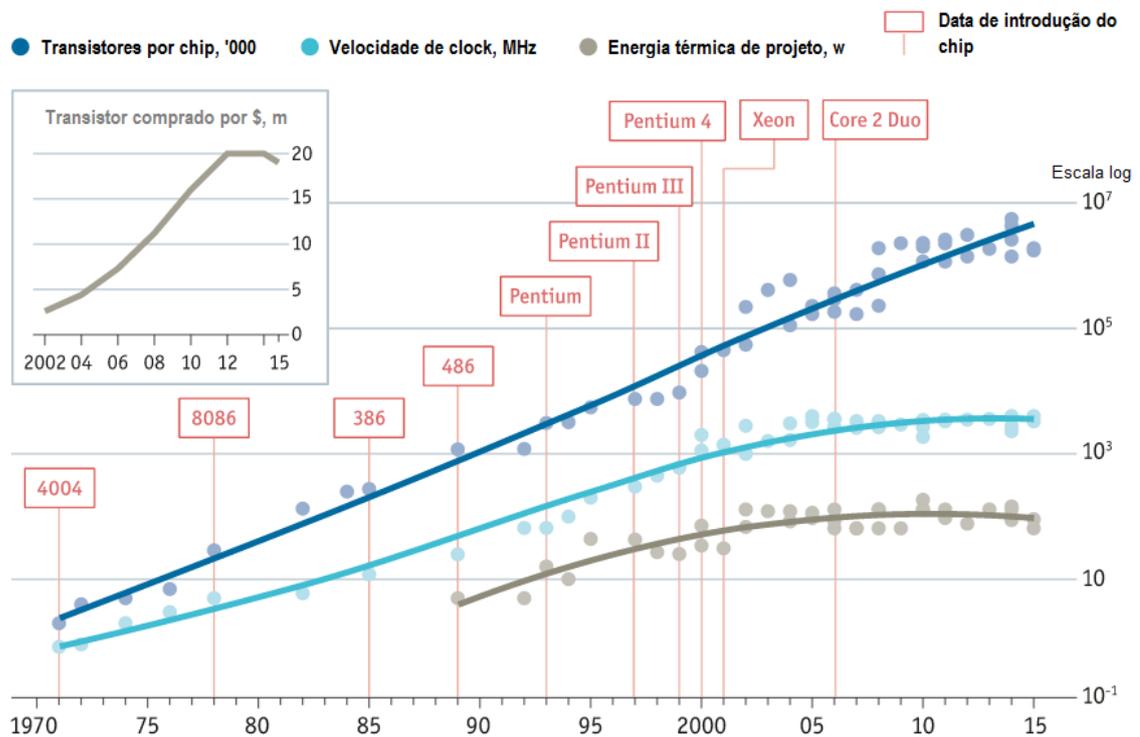


Figura 1.1 - Número de transistores por *chip* em função do ano de lançamento. Adaptada de [4].

Porém o processo de diminuir as dimensões dos transistores está ficando comprometido devido à limitações físicas. As dificuldades da contínua miniaturização dos circuitos integrados deve-se em grande parte ao aumento exponencial da potência dissipada, correntes

de fuga por tunelamento através do óxido de porta e, principalmente, ao aumento do custo de fabricação de transistores cada vez menores, devido à exigência do uso de uma tecnologia cada vez mais sofisticada [5]. Esses desafios tornaram-se tão grandes que Brian Krzanich, CEO da Intel, recentemente admitiu que a taxa de progresso da empresa desacelerou [4]. Isso pode ser um alerta que a famosa Lei de Moore está finalmente chegando ao seu fim.

Neste cenário, diversas estratégias estão surgindo como uma tentativa de contornar esses problemas e promover o avanço da tecnologia em microeletrônica com rotas alternativas além da miniaturização. Em um desses caminhos entram os novos materiais bidimensionais [6].

Materiais bidimensionais (2D) consistem em monocamadas atômicas cristalinas que apresentam propriedades diferentes dos seus análogos tridimensionais. O interesse na investigação desses materiais cresceu significativamente com o isolamento do grafeno por Andre Geim e Konstantin Novoselov em 2004 [7], premiados com o Nobel em física em 2010 por esta descoberta [8].

1.1 Grafeno

O carbono é o elemento químico que possui seis elétrons distribuídos nos orbitais eletrônicos 1s, 2s e 2p. Os quatro elétrons da camada de valência responsáveis pelas ligações com outros átomos podem formar três tipos de orbitais híbridos: sp, sp² ou sp³. Esses diferentes estados de hibridização permitem ao carbono formar distintos materiais com propriedades completamente diferentes, como o diamante (sp³), grafite (sp²) e acetileno (sp) [9].

Uma monocamada plana de átomos de carbono ligados em uma estrutura 2D é chamada de grafeno, e é a estrutura básica para a construção de materiais baseados em carbono de outras dimensionalidades. Ele pode ser enrolado em um nanotubo de carbono (1D), pode ser empilhado com diferentes camadas formando o grafite (3D), ou até mesmo formar estruturas esféricas (0D) como os fulerenos [10]. A figura 1.2 exemplifica as diferentes formas que essas estruturas podem tomar.

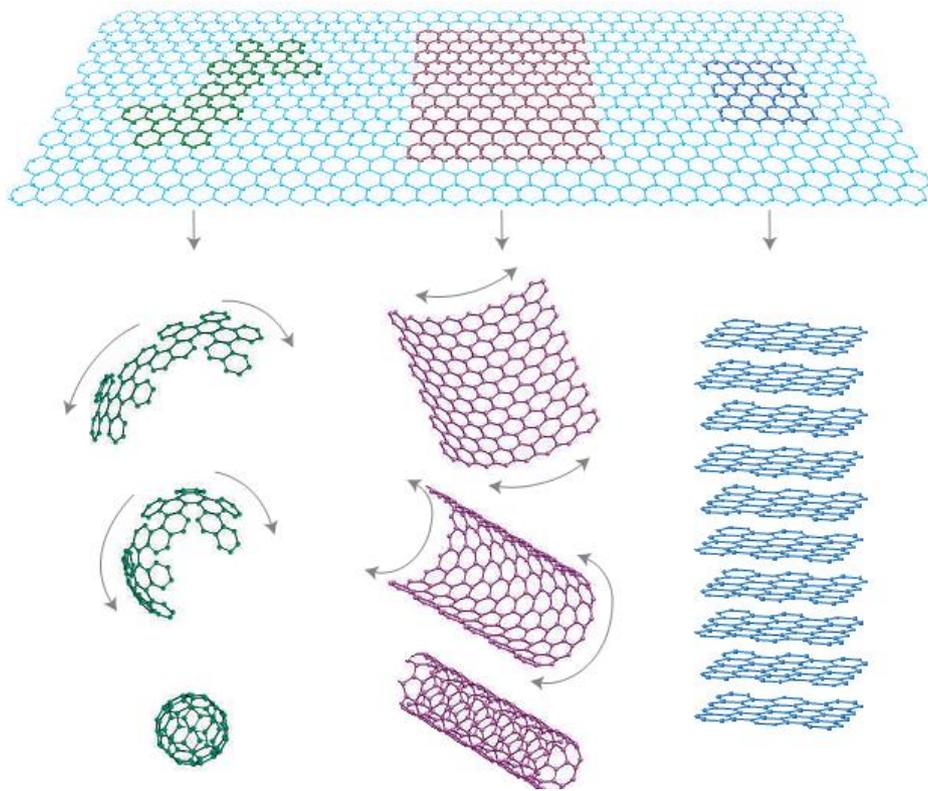


Figura 1.2 - Partindo do grafeno (parte superior) podemos obter as diferentes estruturas baseadas em grafite com dimensões 0, 1 e 3 D [10].

O grafeno tem estado de hibridização sp^2 e possui estrutura cristalina hexagonal (Figura 1.3a) [10]. Neste tipo de estrutura, chamada também de “favo de mel”, o carbono apresenta três elétrons com ligações covalentes com ângulo de 120° entre elas e um elétron ocupa o orbital p_z que é perpendicular ao plano da estrutura do grafeno (Figura 1.3b) [11]. As ligações formadas no plano com sobreposição dos orbitais híbridos sp^2 é chamada ligação σ , enquanto que as ligações fora do plano sem sobreposição dos orbitais puros p_z é chamada de ligação π (Figura 1.3c) [12].

A estrutura cristalina hexagonal do grafeno pode ser vista como uma rede triangular com dois átomos na célula unitária [13]. A figura 1.4a mostra os dois átomos A e B na rede cristalina hexagonal com uma distância interatômica de $a = 0,142$ nm.

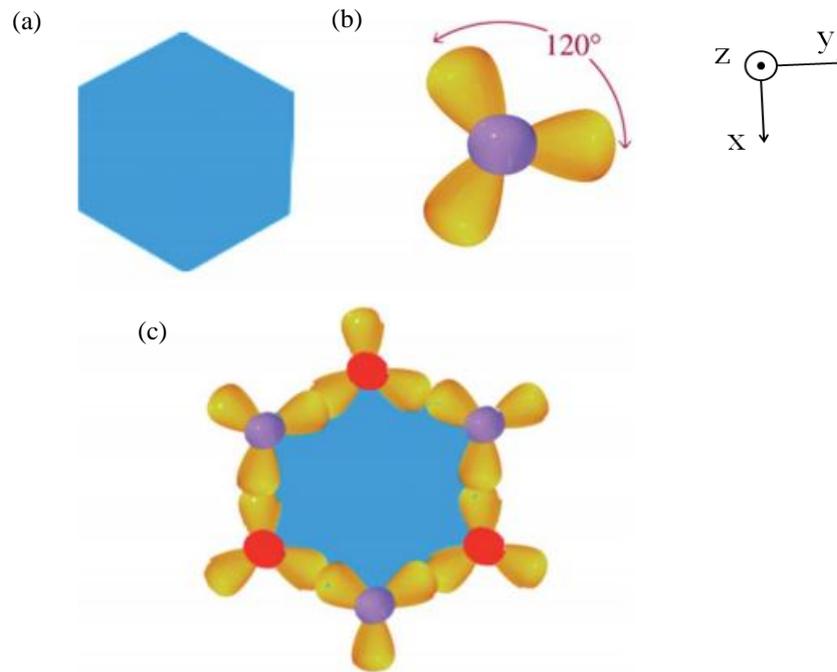


Figura 1.3 - (a) Estrutura hexagonal do grafeno com um átomo de carbono em cada vértice do polígono. (b) Orbital híbrido sp^2 dos átomos de carbono no grafeno. (c) Ligações entre orbitais formam ligações σ e π [12].

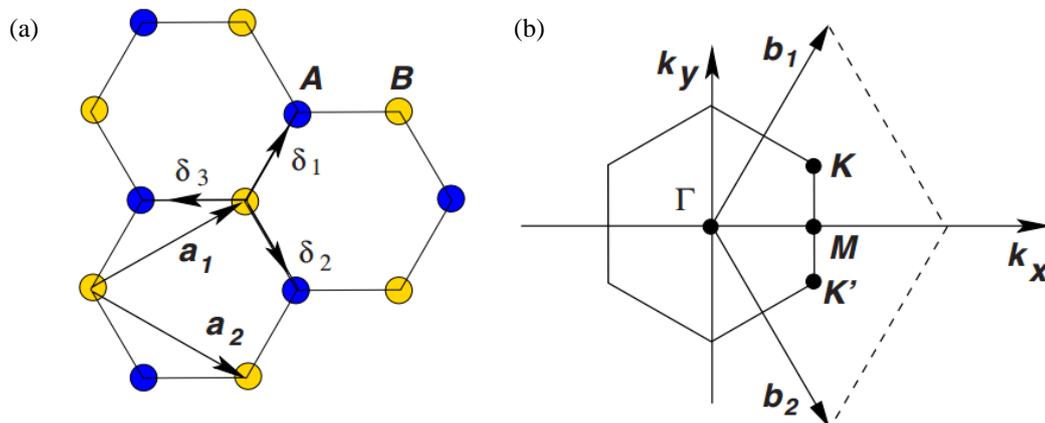


Figura 1.4 - (a) Rede cristalina tipo "favo de mel" do grafeno e (b) a sua Zona de Brillouin correspondente [13].

Os vetores unitários no espaço real que formam a rede triangular são [13]:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} (3, \sqrt{3}) \quad \text{e} \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} (3, -\sqrt{3}) \quad (1.1)$$

A figura 1.4b mostra a estrutura do grafeno no espaço recíproco e os vetores da rede recíproca são:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a} (1, \sqrt{3}) \quad \text{e} \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a} (1, -\sqrt{3}) \quad (1.2)$$

Os pontos K e K' nas bordas da Zona de Brillouin (BZ) do grafeno são de particular importância para a descrição das propriedades eletrônicas deste material. São chamados de pontos de Dirac e suas posições no espaço recíproco são:

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

Os pontos K e K' são exatamente onde a banda de valência (π) e a banda de condução (π^*) do grafeno se tocam. Através de um modelo teórico de elétrons fortemente ligados (*tight-binding*) é possível verificar que a dispersão de energia próxima aos pontos K é linear (Figura 1.5), o que torna a massa efetiva próxima a zero. Esses pontos K estão exatamente no nível de Fermi, conferindo também a característica de semicondutor com banda proibida nula ao grafeno [14].

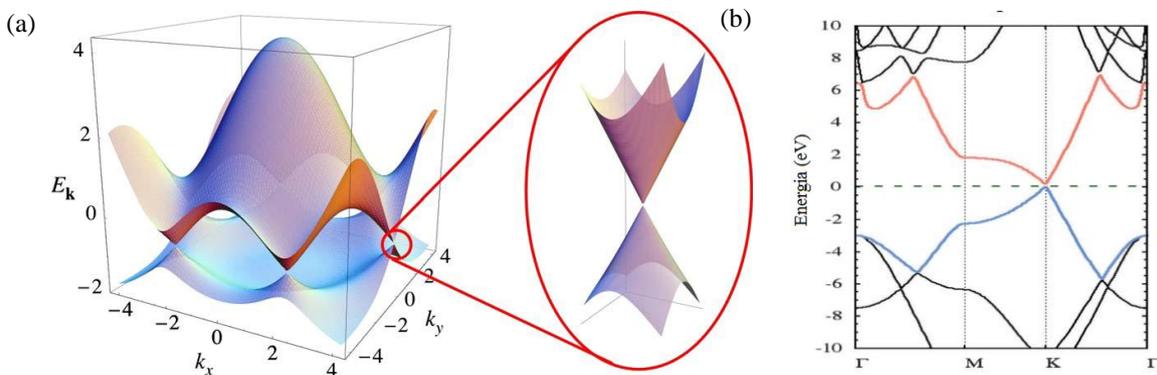


Figura 1.5 - (a) Representação das bandas de valência e condução no grafeno, calculadas a partir de um modelo de *tight-binding* [13] (b) Bandas do grafeno em função dos pontos de simetria Γ MK Γ .

Adaptada de [15].

Este arranjo peculiar de átomos faz com que o grafeno apresente uma série de propriedades superiores que podem ser usadas desde a pesquisa básica até em diferentes setores produtivos. Entre essas propriedades, destacam-se: a alta mobilidade dos portadores de carga de cerca de $\mu = 200.000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ mesmo a temperatura ambiente [16], alta resistência mecânica, tendo

uma tensão de ruptura de 130 GPa e um módulo de Young de 1 TPa [17], alta condutividade térmica [18] e transparência óptica, com transmitância maior que 97% [19]. Além disso, o grafeno apresenta transporte balístico de elétrons e efeito Hall quântico à temperatura ambiente [20]. A figura 1.6 mostra uma comparação das principais propriedades do grafeno em relação à outros materiais.

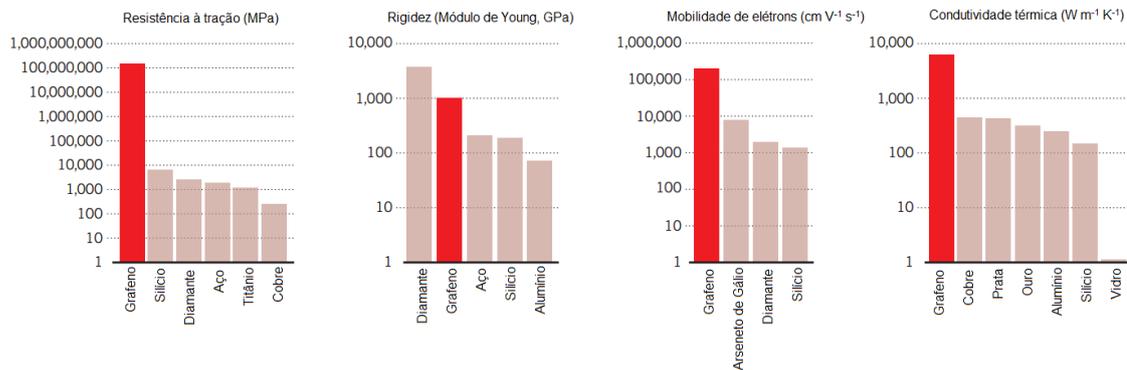


Figura 1.6 - Comparação das propriedades mecânicas, elétricas e térmicas do grafeno com outros materiais. Adaptada de [20].

Essas propriedades fazem do grafeno um material muito atraente para uma série de aplicações, tais como: transistores de alta frequência, telas flexíveis e sensíveis ao toque, sensores ultra sensíveis para gás, químicos e posição, matrizes para armazenamento de hidrogênio, supercapacitores e células solares [21]. A figura 1.7 resume algumas destas aplicações.

A aplicação mais iminente usando o grafeno é em telas flexíveis [21], com objetivo de substituir o óxido de índio-estanho (ITO), material amplamente utilizado em telas sensíveis ao toque atualmente, mas que é frágil e tem alto custo de fabricação [22].



Figura 1.7 - Principais áreas de aplicações do grafeno. Adaptada de [21].

A previsão para iniciar a aplicação comercial de eletrônica flexível à base de grafeno é a partir de 2018 [21]. Algumas telas já foram desenvolvidos em laboratórios (Figura 1.8), com aplicação principalmente em telas de Diodo Orgânico Emissor de Luz (*Organic Light-Emitting Diode* - OLED) [23,24].

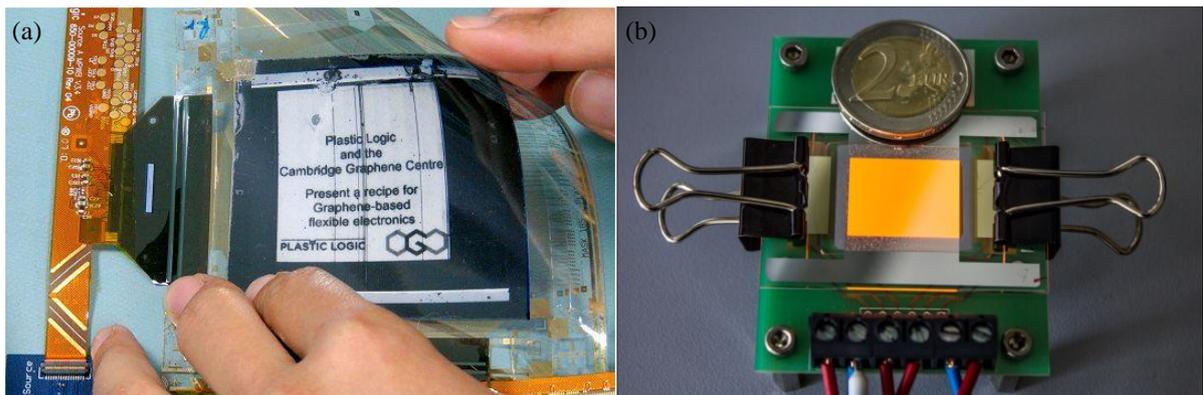


Figura 1.8 - (a) Primeira tela flexível desenvolvida com base em grafeno no Centro de Grafeno da Universidade de Cambridge [23]. (b) Protótipo de eletrodos de grafeno aplicados em um OLED desenvolvido no Instituto Fraunhofer [24].

Porém, apesar de todos os esforços da academia e indústria, o grafeno ainda está em desenvolvimento, pois nem seu processo de produção está completamente compreendido. Existem quase uma dezena de métodos de síntese de grafeno atualmente [21]. Na próxima

seção serão descritos os quatro principais métodos para obter grafeno, assim como suas vantagens e desvantagens.

1.2 Síntese de grafeno

O grafeno foi sintetizado pela primeira vez em 2004, pelos pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov, através do método de esfoliação micromecânica [10], que também ficou conhecido como o "método da fita adesiva" [25]. A partir deste momento, diversas estratégias diferentes foram sendo utilizadas para a produção deste material de maneira mais eficiente. Atualmente, os métodos mais utilizados são esfoliação mecânica, esfoliação química em fase líquida, sublimação de carbetos e deposição química a partir da fase vapor [26].

1.2.1 Esfoliação mecânica

Como foi explicado no parágrafo anterior, a esfoliação mecânica foi a primeira técnica utilizada para síntese de grafeno. Nesta técnica, basicamente é utilizada uma fita adesiva para esfoliar grafite de alta pureza e em seguida gruda-se esta fita num substrato de silício com 300 nm ou 90 nm de espessura de óxido de silício [10]. Alguns resíduos de cola podem permanecer no grafeno esfoliado, então pode-se retirá-los com acetona ou aquecendo a amostra em vácuo [27]. O grafeno esfoliado possui a melhor qualidade cristalográfica em relação às outras técnicas [28], mas este método não é utilizado em larga escala, pois o grafeno obtido é irregular e as áreas de grafeno obtidas são muito pequenas [26].

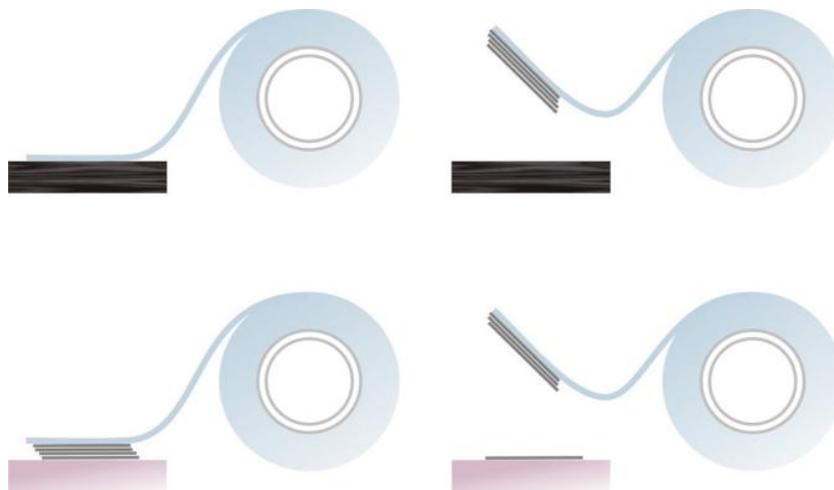


Figura 1.9 – Esquema de obtenção do grafeno através do método de esfoliação mecânica [27].

1.2.2 Esfoliação química em fase líquida

A esfoliação química em fase líquida baseia-se em adicionar grafite em um solvente orgânico e, em seguida, expor essa mistura a uma fonte de ultrassom por um tempo específico. Assim, o grafite é esfoliado quimicamente através do rompimento das interações de van der Waals que existem entre as camadas de grafeno que formam o grafite, formando diversas amostras de grafeno com número de camadas diversas. Após a mistura passa por um processo de centrifugação para retirar o excesso de grafite que não foi esfoliado [29]. Esse método pode ser escalonado, permitindo a produção de grandes volumes de grafeno, mas a qualidade eletrônica das camadas é baixa e há sobreposição de pequenos flocos formados [28].

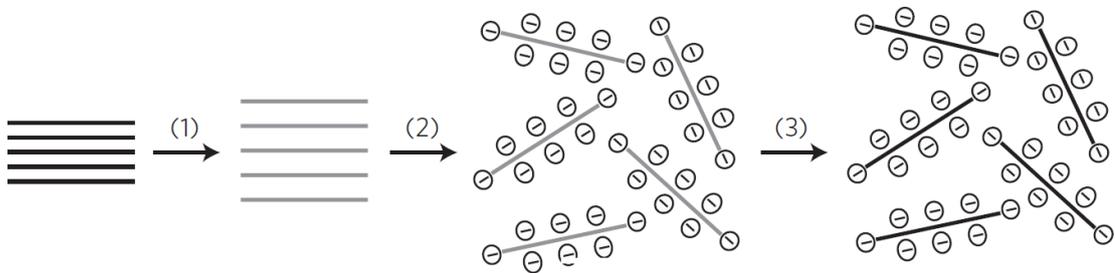


Figura 1.10 - Esquema de síntese de grafeno através do método de esfoliação química de grafite [29].

1.2.3 Sublimação de carbetos

A técnica de sublimação de carbetos utiliza, em geral, carbeto de silício (SiC), que é tratado termicamente em vácuo ou atmosfera inerte para que ocorra a sublimação do material ligado ao carbono, neste caso, o silício. Assim, o carbono que sobra forma o grafeno [30]. Este método de crescimento pode ser feito tanto na face carbono quanto na face silício e tem a vantagem de não precisar de etapas de transferência para outro substrato. Porém o crescimento em ambas as faces do SiC apresenta desvantagens, sendo que na face C o número de camadas crescidas ainda não é controlado e na face Si a mobilidade é significativamente menor em relação ao crescimento na outra face [31]. Além disso, o custo do SiC é alto, o que dificulta a aplicação desta técnica de síntese na indústria.

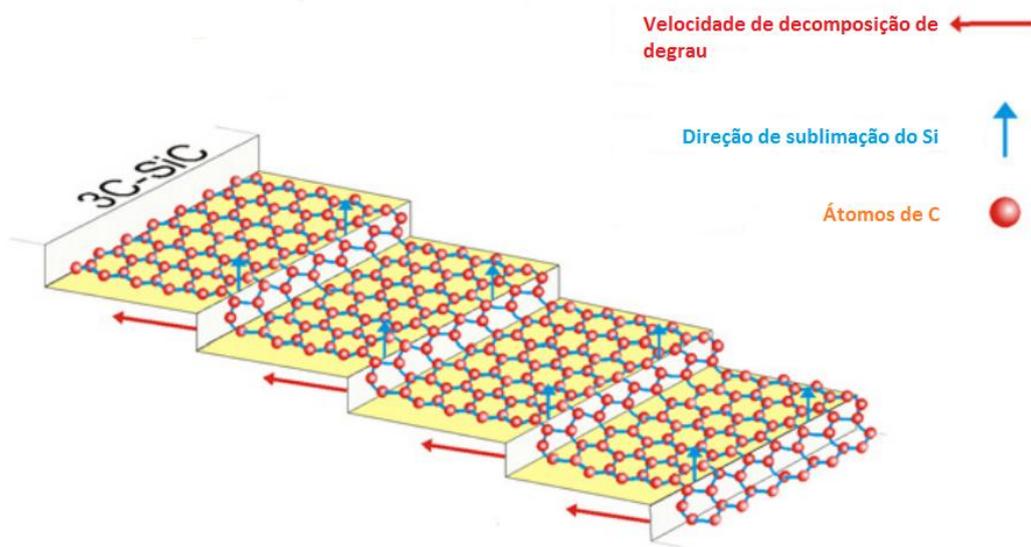


Figura 1.11 - Esquema de síntese de grafeno através do método de sublimação de carbetos. Adaptada de [32].

1.2.4 Deposição química a partir da fase vapor (CVD)

A técnica de Deposição Química a partir da fase Vapor (*Chemical Vapor Deposition - CVD*) tem sido relatada como a melhor técnica para obter grafeno monocamada em grandes áreas [28]. As principais vantagens de usar a técnica CVD para o crescimento de grafeno são o crescimento de grandes áreas com excelente qualidade, o controle do número de camadas crescidas e é uma técnica compatível com a tecnologia CMOS. A principal desvantagem do uso de CVD é que o grafeno crescido é policristalino, o que diminui sua excelente condutividade elétrica, mas apesar disso ainda é a técnica com melhor custo-benefício e a mais usada para obter grafeno monocamada [28].

Em 2009, Li et al. mostraram como são os dois mecanismos de crescimento de grafeno que ocorrem na técnica CVD [33]. Eles fizeram isso usando marcação isotópica, inserindo na câmara de reação primeiro ^{13}C e depois ^{12}C . Através desse processo, os autores mostraram que o crescimento de grafeno em substrato de níquel ocorre por um processo de segregação ou precipitação (Fig. 1.12a). Isso porque o carbono tem uma solubilidade considerável no níquel, então os átomos de carbono difundem pelo volume do metal e, durante a etapa de arrefecimento, segregam ou precipitam para a superfície, podendo formar uma ou mais camadas de grafeno. O autor fez o mesmo experimento no cobre, e constatou que neste caso ocorre um processo de adsorção (Fig. 1.12b), pois o carbono tem uma solubilidade muito

baixa no cobre, então os átomos são mantidos na superfície e formam núcleos de grafeno, que vão aumentando de tamanho até a coalescência dos grãos.

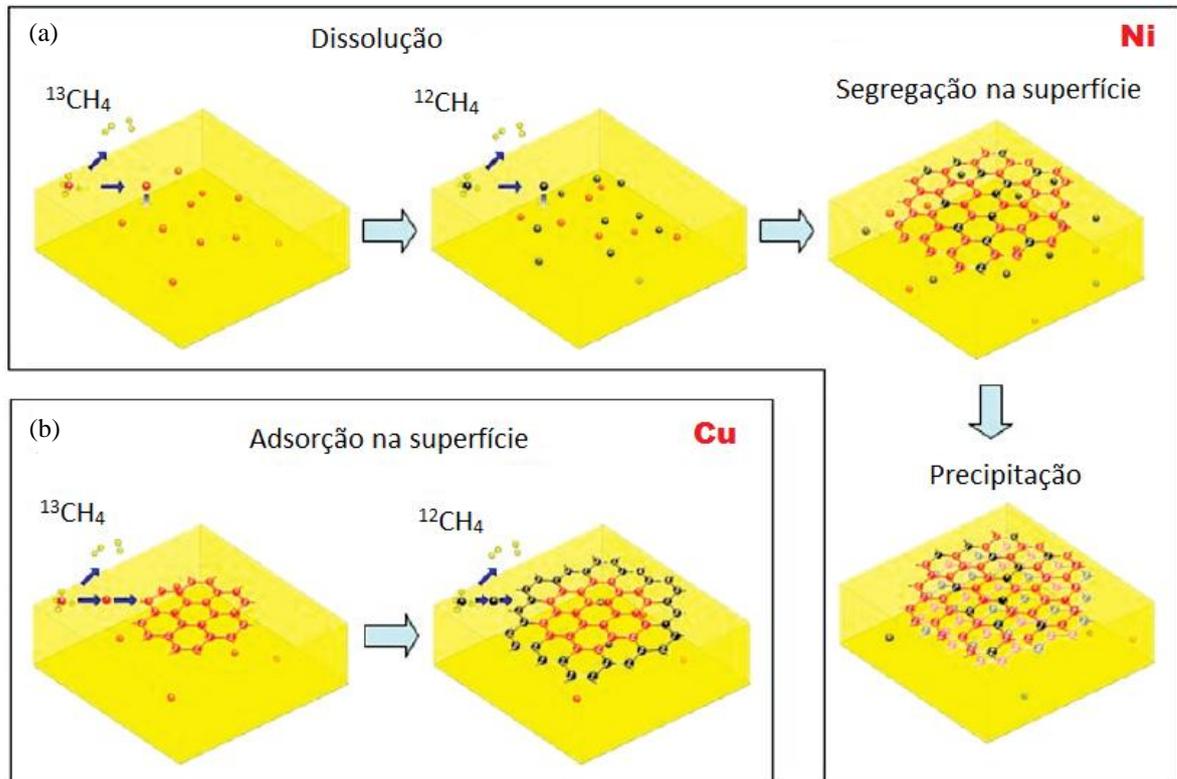


Figura 1.12 - Mecanismos de crescimento de grafeno no (a) níquel e no (b) cobre. Adaptada de [33].

Como o interesse deste trabalho é formar monocamadas de grafeno, foi usado cobre como substrato. As etapas (Figura 1.13) que envolvem o crescimento de grafeno no cobre começam com o aquecimento do substrato, seguido de uma etapa de recozimento em fluxo de H_2 . Essa etapa serve para remover o óxido nativo da superfície do cobre e aumentar o tamanho dos grãos. Quanto maiores os grãos do metal, menos contornos de grão o grafeno crescido terá. Depois é inserido o gás precursor na câmara para deposição. Em geral, é usado metano. Em 1000°C , a molécula de metano dissocia-se e o carbono adsorve na superfície do cobre, nucleando e formando grãos de grafeno. Devido a baixa solubilidade do carbono no cobre, a reação é chamada de auto-limitante [34].

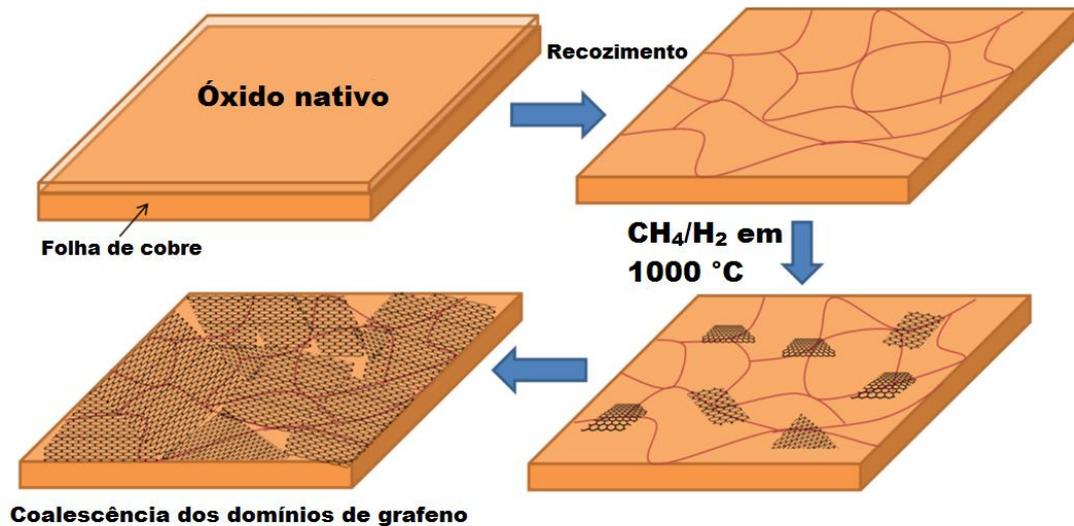


Figura 1.13 - Etapas de crescimento de grafeno em substrato de cobre. Adaptada de [34].

Segue abaixo uma tabela de comparação entre as quatro principais técnicas, apresentando suas principais vantagens e desvantagens [28].

Tabela 1.1 - Comparação entre principais técnicas de síntese de grafeno apresentando as vantagens e desvantagens de cada uma. Adaptada de [28].

Técnica de síntese	Vantagens	Desvantagens
Esfoliação mecânica	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Excelente qualidade eletrônica ✓ Superfície plana 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Pequenas áreas (fragmentos) ✗ Não reprodutível
Esfoliação química em fase líquida	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Baixo custo ✓ Pode ser escalonado para produção de grandes volumes 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Pequenos fragmentos sobrepostos ✗ Baixa qualidade eletrônica
Sublimação de carbetos	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Excelente qualidade eletrônica ✓ Superfície plana ✓ Não precisa de transferência 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Processo em altas temperaturas ✗ Áreas limitadas ao tamanho de cristal de SiC ✗ Dificuldade de transferência
Deposição química de vapor	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Monocamadas de grafeno ✓ Excelente qualidade eletrônica ✓ Grandes áreas ✓ Compatível com tecnologia CMOS ✓ Reprodutível 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Alta pressão de vapor do Cu ✗ Superfície rugosa ✗ Requer transferência para outros substratos ✗ Substratos policristalinos – não uniformidade ✗ Grande diferença de coeficiente de expansão térmica com o substrato

Considerando as afirmações acima, fica clara a escolha deste trabalho pelo método de deposição química na fase vapor, pois como o objetivo é a produção de amostras para pesquisas posteriores, é interessante que a produção seja altamente controlada e reprodutível, permitindo uma comparação direta entre as amostras de grafeno produzidas.

1.3 Grafeno com hidrogênio

Além do processo de síntese do grafeno em si ainda estar em fase de consolidação, através da investigação do papel de cada parâmetro de crescimento na qualidade do grafeno obtido [35,36,37], os processos de manufatura de dispositivos ainda precisam ser amplamente investigados.

A fabricação de circuitos integrados exige que o silício seja submetido a altas temperaturas e diferentes atmosferas em diversas etapas do processo [38], assim como a fabricação de telas flexíveis [22]. O desenvolvimento de métodos de fabricação desses dispositivos usando grafeno ainda está em fase de investigação. Então, apesar do grafeno ser um material bastante estável, ele é apenas uma monocamada e toda sua superfície está exposta ao ambiente, por isso faz-se necessário entender como este material interage com os gases presentes na atmosfera. Mesmo em ambiente de sala limpa, a manufatura de dispositivos com procedimentos em altas temperaturas podem induzir modificações indesejadas no grafeno. Por exemplo, tratamentos térmicos de grafeno em vácuo podem causar uma alta dopagem de lacunas após exposição ao ar, devido à adsorção de H_2O e O_2 [39]. Este processo está ilustrado na figura 1.14. Assim como a quimissorção de um átomo de hidrogênio no grafeno pode levar a mudanças no momento magnético do conjunto, que pode alterar propriedades elétricas e magnéticas do grafeno, sendo o controle destas essencial para dispositivos eletrônicos [40].

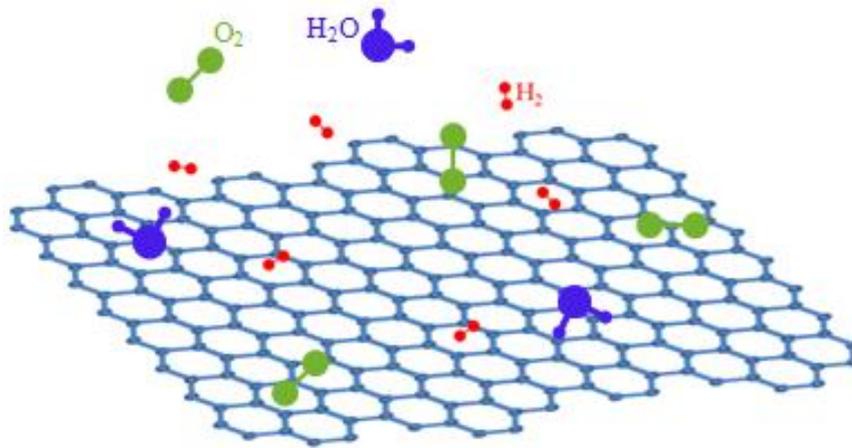


Figura 1.14 - Representação de moléculas de água, oxigênio e hidrogênio interagindo com uma monocamada de grafeno.

No entanto, a alteração de propriedades físicas do grafeno através da interação com hidrogênio não é totalmente inadequada. Uma monocamada de grafeno totalmente hidrogenada é chamada de grafano [41]. O processo de hidrogenação do grafeno está ilustrado na figura 1.15.

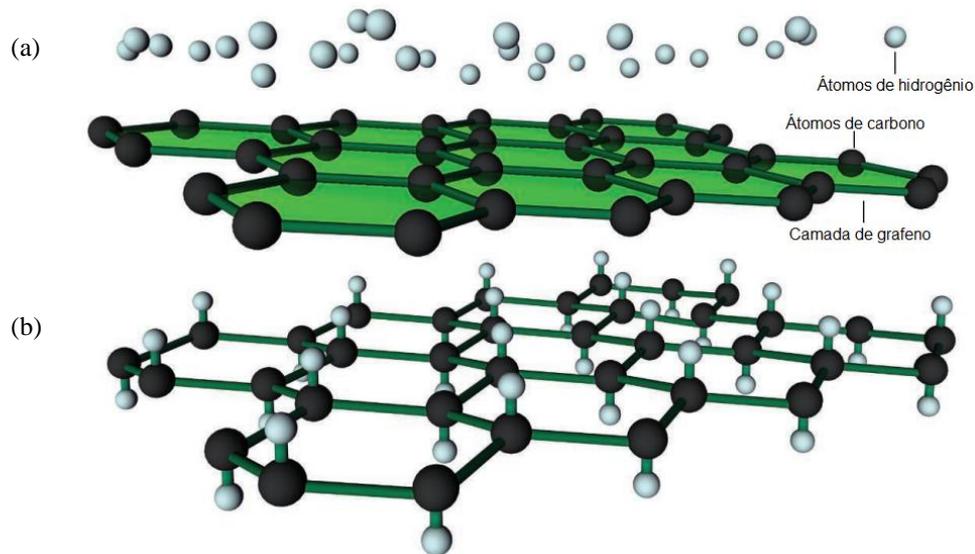


Figura 1.15 - Hidrogenação de grafeno - (a) Uma monocamada de grafeno, com elétrons deslocalizados que movem-se entre os átomos de carbono, é exposta ao ambiente com hidrogênio. (b) Grafano não condutivo, onde cada átomo de carbono contém um átomo de hidrogênio ligado.

Adaptada de [42].

Nesse material, todos os átomos de carbono estão em hibridização sp^3 formando uma rede hexagonal e os átomos de hidrogênio estão ligados ao carbono em ambos lados do plano. A ligação de hidrogênio no grafeno impede o livre movimento dos elétrons disponíveis nos orbitais p_z , o que garante a característica de semicondutor ao grafano, com largura da banda proibida de 3,5 eV prevista teoricamente [41]. A presença dessa banda proibida no grafano (Figura 1.16) é de grande interesse para dispositivos MOSFETs, para funcionamento do efeito "liga-desliga", que não é possível obter apenas com o grafeno. Então a integração do grafano, que é o material com maior mobilidade de portadores conhecido, com um material semicondutor derivado do grafano é muito promissora para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos [43].

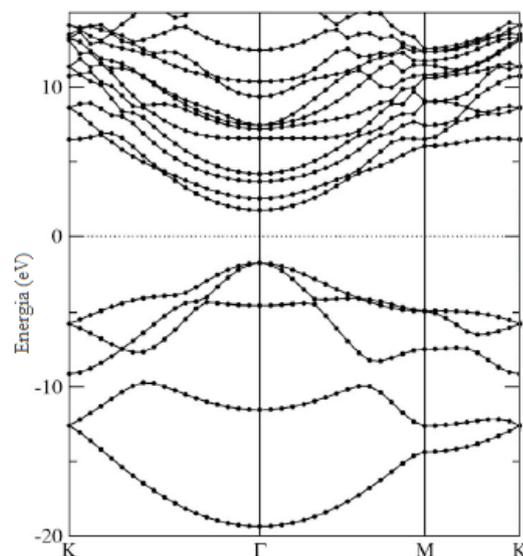


Figura 1.16 - Estrutura de bandas do grafano. Adaptada de [41].

Além disso, materiais baseados em grafeno hidrogenado podem ser usados em muitas outras aplicações, principalmente em armazenamento de hidrogênio para o uso em células combustíveis.

Em 2008, Dimitrakakis et al. idealizaram um material feito de monocamadas de grafeno conectadas por nanotubos de carbono agindo como pilares, que estabilizariam a estrutura e manteriam as camadas de grafeno com uma distância fixa. Esse estudo teórico mostrou que a estrutura poderia armazenar mais de 6% de peso em hidrogênio [44]. Alguns anos depois, Nechaev et al. propuseram um método eficaz para armazenar hidrogênio de alta densidade, através da intercalação de hidrogênio em nanomateriais à base de carbono em temperaturas e pressões relevantes. O resultado apresentado foi o hidrogênio molecular sólido intercalado em

nanofibras de grafano (17% em peso de H_2). Em comparação com os objetivos estratégicos do Departamento de Energia (DOE) dos EUA para o ano de 2015, que incluem uma capacidade mínima gravimétrica (peso de H_2 armazenado/peso do sistema) de 9,0% em peso de hidrogênio reversível, as nanofibras de grafano são uma tecnologia de armazenamento de hidrogênio muito aceitável e eficiente [45]. Hussian et al. utilizaram grafano funcionalizado com OLi_2 como um potencial material de armazenamento de hidrogênio, com a capacidade de armazenamento podendo atingir 12,9% em peso [46]. Tais materiais são apresentados na figura 1.17.

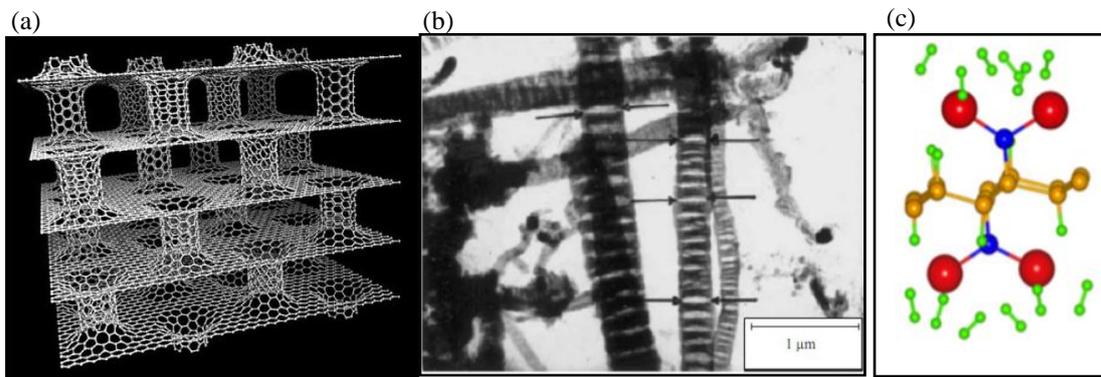


Figura 1.17 - (a) Camadas de grafeno conectadas por nanotubos de carbono [44]. (b) Nanofibras de grafano para intercalação de hidrogênio [45]. (c) Grafano funcionalizado com OLi_2 [46].

Apesar de todas essas previsões teóricas promissoras para o eficiente armazenamento de hidrogênio com estruturas a base de grafeno, poucos estudos experimentais foram satisfatórios nesta área, pois hidrogênio é um elemento difícil de caracterizar diretamente na maioria das técnicas de caracterização. Então torna-se necessário entender e, principalmente, quantificar a quantidade de hidrogênio incorporado no grafeno.

1.4 Objetivos e organização da dissertação

Dentro do contexto apresentado até aqui, o presente trabalho tem dois objetivos principais: investigar a cinética de crescimento de grafeno no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas pela técnica de CVD sobre substrato de cobre e posterior transferência para substrato de SiO_2/Si e entender a interação de hidrogênio com monocamadas de grafeno sobre SiO_2/Si em altas temperaturas. Como etapas deste estudo, estão incluídas o controle e otimização do processo de crescimento de grafeno, permitindo obter um grafeno de alta qualidade que possa ser reproduzido para estudos posteriores pelos membros do grupo de pesquisa, através da

variação de quatro parâmetros que influenciam no crescimento de grafeno: 1) Fluxo de metano, 2) Fluxo de hidrogênio, 3) Tempo de crescimento e 4) Grau de pureza do substrato. Outra etapa deste estudo é a investigação dos efeitos de tratamentos térmicos em atmosfera estática de hidrogênio na estrutura de grafeno monocamada, permitindo avaliar as condições favoráveis ou não para o seu processamento na indústria.

Seguindo essa ordem, a dissertação foi organizada da maneira descrita a seguir. No capítulo seguinte são descritos os métodos experimentais e os materiais utilizados; no capítulo 3 são descritas as técnicas de caracterização das amostras; no capítulo 4 apresenta-se e discute-se os resultados obtidos em relação ao crescimento de grafeno sobre cobre; no capítulo 5 apresenta-se e discute-se os resultados obtidos em relação à interação de hidrogênio com grafeno em altas temperaturas; e o capítulo 6 fornece as conclusões gerais do estudo e as perspectivas para futuros trabalhos.

2 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Ao longo deste capítulo, serão abordados os procedimentos experimentais realizados para a preparação das amostras. Dois tipos principais de amostras foram preparadas: as amostras de grafeno crescido sobre cobre, com o objetivo de investigar a cinética de crescimento de grafeno, e as amostras de grafeno sobre SiO₂/Si compradas da empresa Graphene Supermarket tratadas termicamente em D₂ e N₂, com objetivo de entender a incorporação e dessorção de hidrogênio do grafeno.

2.1 Crescimento de grafeno sobre cobre

Os procedimentos para crescimento de grafeno sobre cobre foram realizados no anexo (subsolo do prédio 43.173) do Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas, no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IF-UFRGS). As amostras utilizadas eram fitas de cobre com área de aproximadamente 1 cm² cada e espessura de 25 μm com pureza de 99,9%, compradas da empresa GoodFellow[®]. Em alguns casos foram utilizadas fitas de cobre da empresa Alfa Aesar[®] com pureza de 99,999%. O cobre foi utilizado como substrato para o crescimento do grafeno, pois o carbono tem baixa solubilidade no cobre, sendo esta de aproximadamente 0,001% em peso a 1000 °C [34].

O procedimento geral para o crescimento de grafeno consistiu em introduzir a fita de cobre no reator CVD (Figura 2.1) através de um porta-amostra de quartzo. O reator foi calibrado e definida a sua zona quente homogênea em um trabalho anterior [47], com um patamar de temperatura de 7 cm, bem maior que as dimensões das amostras.

Após o posicionamento do substrato de cobre dentro do tubo de quartzo, foi iniciado o bombeamento da câmara com uma bomba mecânica, até a pressão atingir aproximadamente 70 mTorr. Neste ponto do processo, foi inserido o gás hidrogênio na câmara ajustando o fluxo com um Controlador de Fluxo de Massa (MFC - *Mass Flow Controller*).

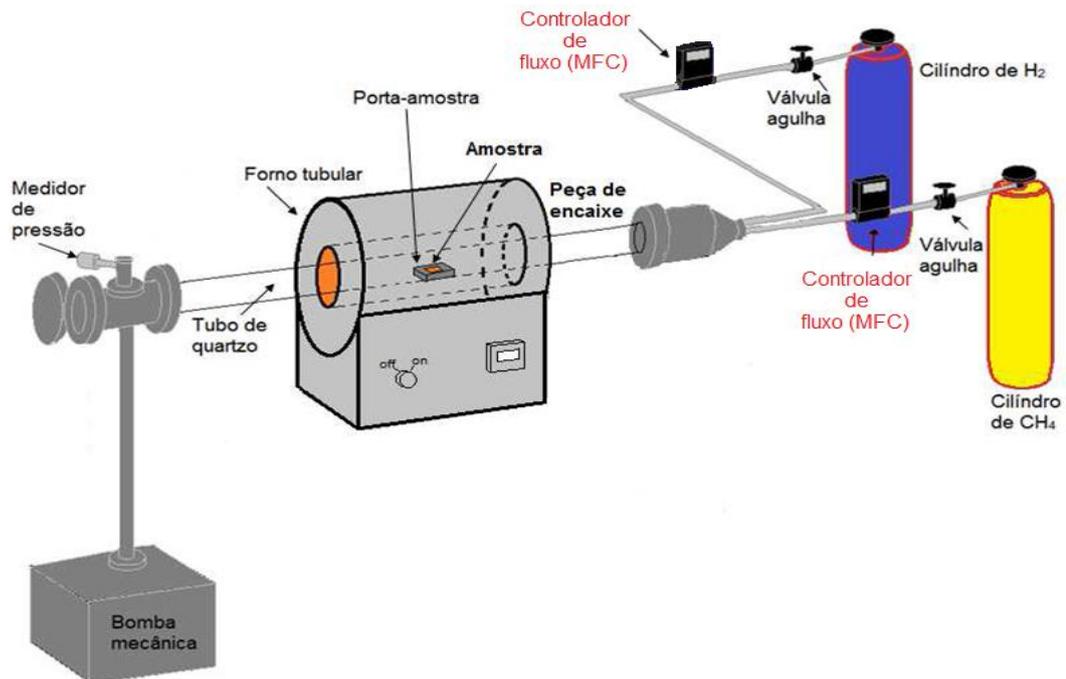


Figura 2.1 - Representação esquemática do reator CVD para crescimento de grafeno.

Usou-se os fluxos de hidrogênio de 10 ou 35 sccm, onde a pressão da câmara atingiu 400 mTorr e 900 mTorr, respectivamente. O hidrogênio foi inserido na câmara durante toda a rampa de aquecimento, que durou 20 minutos. Ao atingir 1000 °C, o cobre foi tratado termicamente nessas condições por 60 minutos em H₂. Essa etapa serve para remover o óxido nativo da superfície do cobre e aumentar o tamanho dos grãos da folha de cobre [34]. Depois foi inserido metano na câmara para iniciar a etapa de crescimento de grafeno. Variou-se o fluxo de metano entre 35 e 315 sccm, fazendo a pressão de trabalho variar entre 1 e 18 Torr. Também variou-se o tempo de crescimento de grafeno entre 1 e 60 minutos. Após a etapa de crescimento, o substrato de cobre foi rapidamente resfriado apenas com fluxo de hidrogênio.

A figura 2.2 mostra o resumo dos procedimentos realizados para a otimização dos parâmetros de crescimento de grafeno. O capítulo 4 tratará dos resultados obtidos das amostras preparadas através dos procedimentos descritos nesta seção.

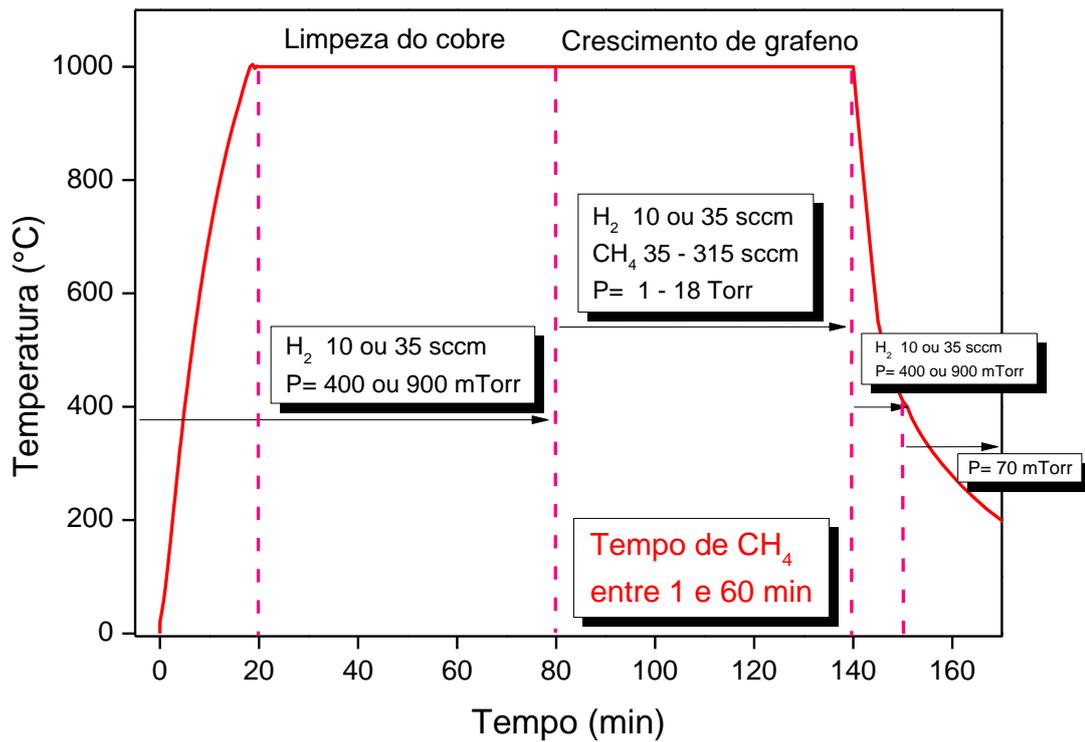


Figura 2.2 - Gráfico de temperatura em função do tempo para cada etapa do processo de crescimento de grafeno por CVD.

2.2 Transferência de grafeno para substrato de SiO₂/Si

A transferência do grafeno para outros substratos é fundamental porque o grafeno não apresenta muitas aplicações práticas sobre um substrato metálico. Dessa forma, é importante realizar a transferência para um substrato semiconductor ou dielétrico. O substrato de interesse mais comum é o SiO₂/Si, pois além de ser um substrato amplamente utilizado na indústria de microeletrônica, o grafeno tem um contraste óptico máximo com o filme de óxido de silício com espessura de 300 nm, tornando possível observar sua presença com o auxílio de um microscópio óptico [48].

Filmes de SiO₂ foram crescidos sobre Si da seguinte forma: substratos de Si(100) com dopagem tipo-p foram limpos pelo procedimento padrão da indústria microeletrônica, o RCA (Radio Corporation of America[®]) [49] e óxido de silício de 300 nm de espessura foi crescido no Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física da UFRGS.

Neste trabalho foi realizada a chamada transferência úmida de grafeno, pois utiliza reagentes no estado líquido para dissolução do cobre e transferência para o substrato de silício, descrita por Gonheim *et al.* [50].

A figura 2.3 mostra as etapas realizadas para a transferência do grafeno.

- i) Deposição de Polimetilmetacrilato (PMMA) em um *Spin Coater* a 2000 rpm sobre um dos lados da fita de cobre com grafeno.
- ii) Remoção do grafeno do lado oposto ao PMMA em uma solução de ácido nítrico por 3 minutos.
- iii) Dissolução do cobre numa solução de nitrato de ferro por 2 horas.
- iv) Remoção da solução de nitrato de ferro com uma seringa pela adição de água deionizada. Esse procedimento é feito até a água estar visivelmente transparente.
- v) Uma solução de ácido clorídrico foi usada para remover possíveis resíduos de cobre da etapa anterior, e mais uma etapa de água deionizada foi utilizada para limpar o grafeno/PMMA.
- vi) O conjunto PMMA/grafeno é colocado em suspensão em água deionizada e é "pescado" com o substrato de SiO₂/Si.
- vii) A estrutura de PMMA/grafeno/SiO₂/Si foi aquecida num *hot plate* e colocada em acetona para remover o filme de PMMA. Usou-se nitrogênio para secar a amostra, finalizando o processo de transferência.

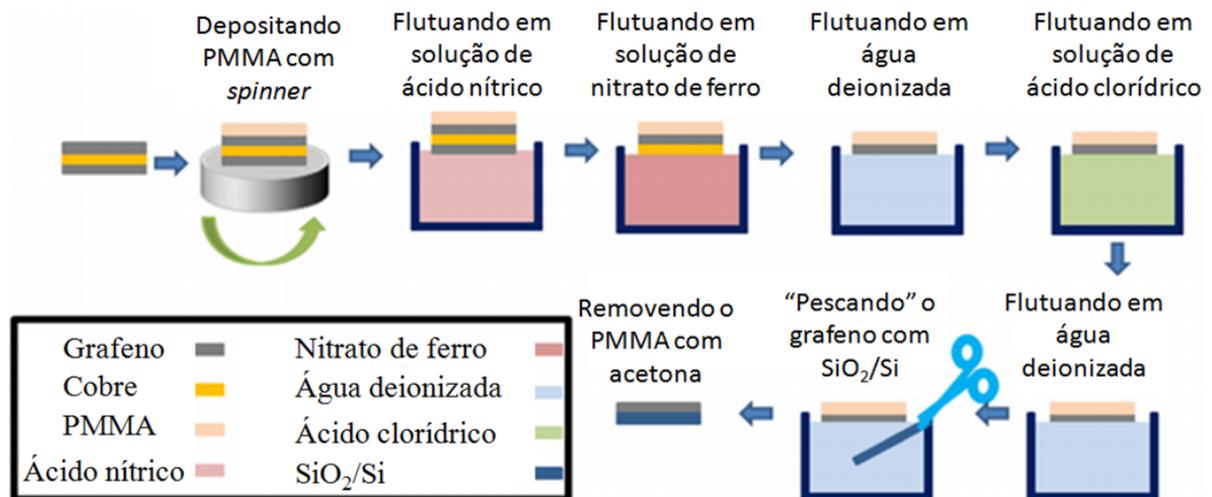


Figura 2.3 - Etapas de transferência úmida de grafeno sobre o cobre para SiO₂/Si. Adaptada de [50].

2.3 Tratamentos térmicos em D₂ e N₂

Os tratamentos térmicos de amostras de grafeno sobre SiO₂/Si foram realizados no reator de atmosfera estática do Laboratório de Traçadores Isotópicos, no Instituto de Química da

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IQ-UFRGS). As amostras iniciais consistiam de grafeno monocamada crescido por CVD sobre cobre e transferido para 285 nm de SiO₂ sobre Si compradas da empresa Graphene Supermarket[®]. Amostras de SiO₂/Si sem grafeno foram usadas para fins de comparação.

O procedimento geral para os tratamentos térmicos consistiu em introduzir a amostra no reator de atmosfera estática (Figura 2.4), que possui um tubo de quartzo fechado em uma extremidade e é conectado ao sistema de bombeamento pela outra extremidade. Inicialmente o tubo foi bombeado até a pressão de 2×10^{-7} mbar com uma bomba turbomolecular. Uma armadilha criogênica foi utilizada para evitar contaminação das amostras durante os tratamentos com moléculas de vapor d'água que pudessem permanecer dentro do tubo após o bombeamento. O reator é chamado de atmosfera estática porque após o bombeamento, o tubo é fechado por uma válvula gaveta e o gás desejado é inserido na câmara, mantendo a pressão constante durante todo o tratamento.

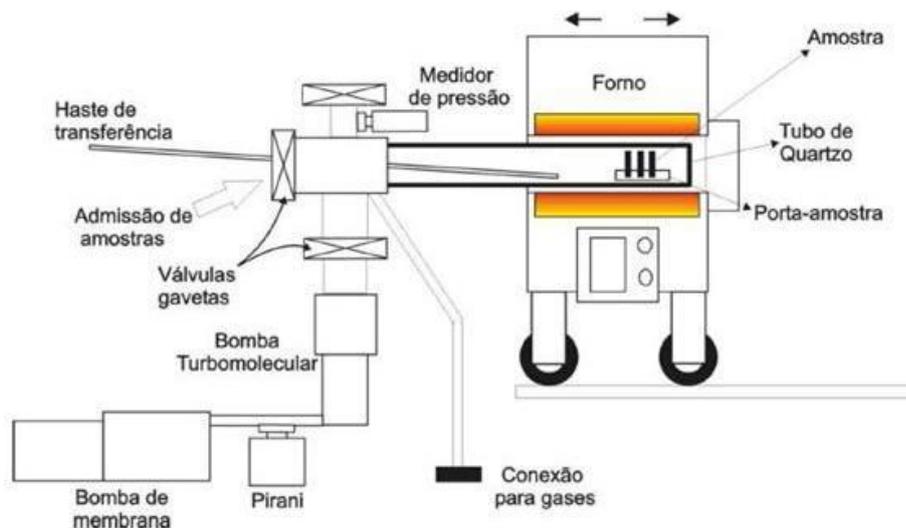


Figura 2.4 - Representação esquemática do reator de atmosfera estática usado para tratamentos térmicos das amostras.

A figura 2.5 apresenta um resumo dos procedimentos realizados para investigar a interação de hidrogênio com o grafeno.

Todas as amostras foram aquecidas a 200 °C em vácuo para remover possíveis resíduos de PMMA provenientes do processo de transferência de substrato do grafeno (Figura 2.5a).

Para investigar a incorporação de hidrogênio no grafeno (Figura 2.5b), as amostras foram tratadas termicamente numa faixa de temperaturas variando entre 200 e 800 °C, por 60

minutos em 1000 mbar de atmosfera de H_2 enriquecida no isótopo raro deutério ($^2H_2 = D_2$). Este isótopo raro (0,015% de abundância natural) foi escolhido com o intuito de distinguir o hidrogênio incorporado durante o experimento daquele incorporado devido a exposição ao ar.

Para investigar a dessorção de hidrogênio do grafeno (Figura 2.5c), as amostras foram previamente tratadas termicamente em atmosfera de D_2 por 60 minutos a $600\text{ }^\circ\text{C}$ e posteriormente tratadas termicamente em atmosfera de N_2 por 60 minutos numa faixa de temperaturas variando entre 200 e $800\text{ }^\circ\text{C}$.

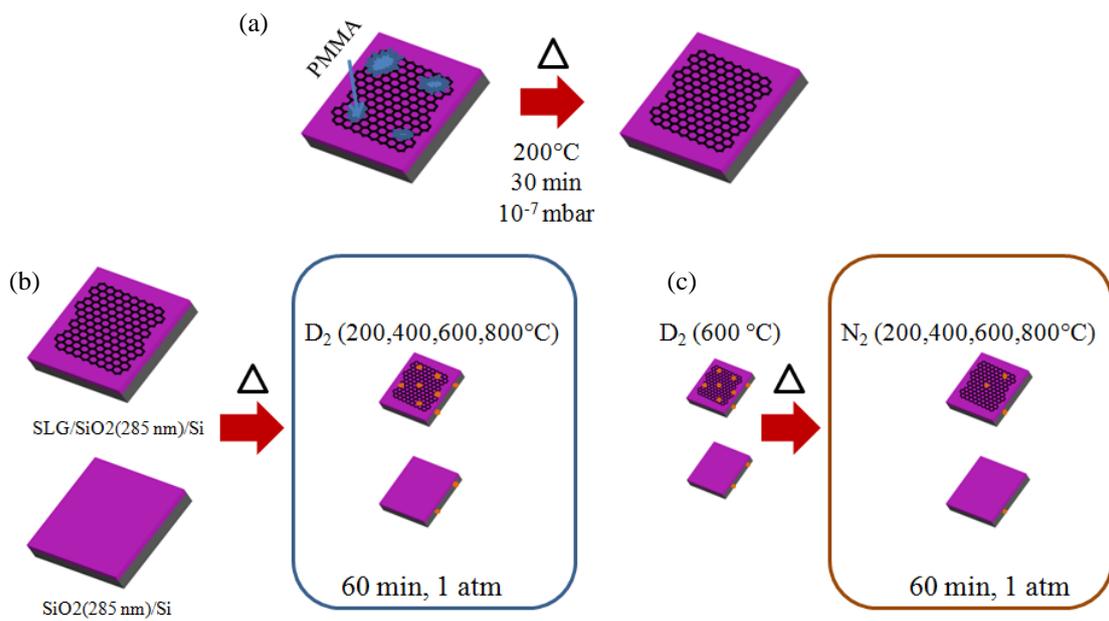


Figura 2.5 - Procedimentos realizados para (a) remover resíduos de PMMA das amostras de grafeno, (b) incorporar hidrogênio no grafeno e (c) dessorver o hidrogênio do grafeno.

3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Após a etapa de preparação de amostras, foi executada a caracterização das mesmas para verificar a obtenção do grafeno, suas propriedades e modificações físico-químicas. Nas seções a seguir serão descritas as cinco técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho: Espectroscopia Raman, Microscopia Óptica, Análises por Reação Nuclear, Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X e Espectroscopia de Absorção de Raios X.

3.1 Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman foi usada para acessar as características estruturais do crescimento de grafeno sobre o cobre e os efeitos de tratamentos térmicos nas suas propriedades. Os resultados de espectroscopia Raman encontram-se nos capítulos 4 e 5.

Espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização das propriedades eletrônicas, estruturais e vibracionais de moléculas e sólidos cristalinos. Consiste em incidir um laser monocromático na amostra e medir a variação de energia entre a luz incidente e a luz espalhada, relativa ao espalhamento inelástico da luz [51].

Quando uma molécula do material absorve um fóton do laser incidente, esta atinge um nível eletrônico virtual instável e, após emitir um fóton espalhado, ela retorna a outro nível vibracional. Quando este nível vibracional ao qual a molécula retorna é igual ao inicial, houve o chamado espalhamento Rayleigh, quando o nível vibracional está acima do inicial, houve o chamado espalhamento Raman Stokes, e quando o nível vibracional está abaixo do inicial, houve o chamado espalhamento Raman Anti-Stokes [52]. Isso está ilustrado na figura 3.1.

O fóton proveniente do espalhamento pode ter energia maior (Anti-Stokes) ou menor (Stokes) do que o fóton incidente. A diferença de energia entre esses fótons (geralmente apresentada como deslocamento Raman em cm^{-1}) é relacionada com as propriedades vibracionais de cada material e é característica para cada molécula, sendo uma maneira de identificar compostos e o ambiente químico das ligações [52].

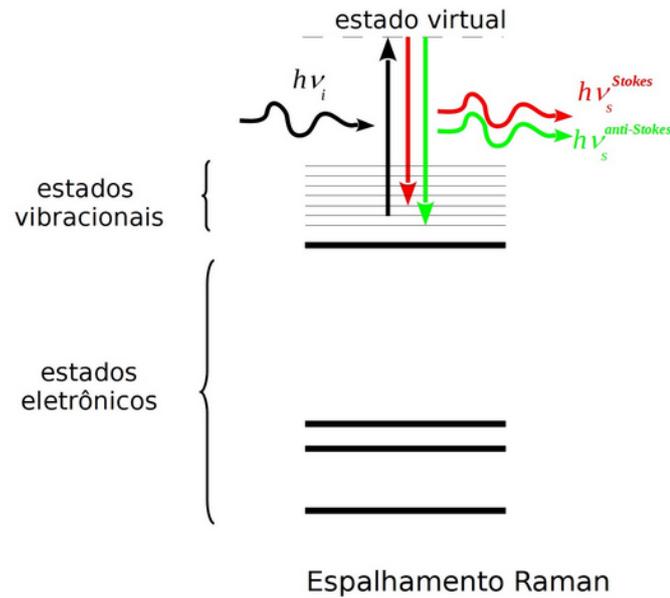


Figura 3.1 - Representação do espalhamento Raman Stokes e Anti-Stokes. A flecha para cima corresponde à frequência ν_i do laser, e as flechas para baixo representam as frequências ν^{Stokes} e $\nu^{\text{anti-Stokes}}$ dos fótons no espalhamento Raman Stokes (vermelho) e Anti-Stokes (verde) [53].

No presente trabalho, o equipamento utilizado para medidas de espectroscopia Raman foi um *Renishaw in Via Spectrometer System*, localizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) na Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). O laser utilizado era de Neodímio (Nd:YAG) com comprimento de onda de 532 nm.

3.1.1 Espectro Raman do grafeno

Como visto no capítulo 1, o grafeno possui dois átomos na célula unitária, cada um com 3 graus de liberdade, totalizando 6 graus de liberdade. Os modos são divididos em três modos óticos oTO, iTO e LO e três modos acústicos oTA, iTA e LA. Nesse contexto, os fônons podem se deslocar ao longo do plano da rede (i) ou fora do mesmo (o), realizar translações transversais (T) ou longitudinais (L) [54]. A figura 3.2 mostra as seis curvas de dispersão para o grafeno.

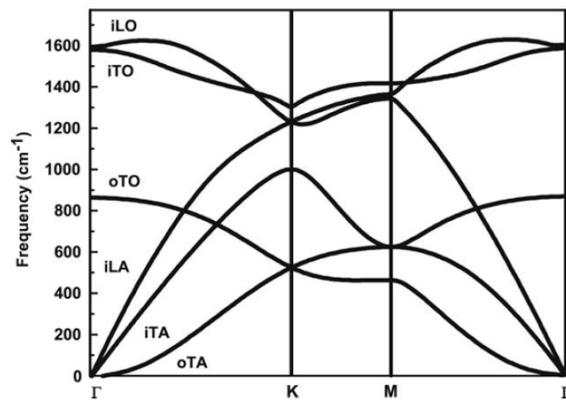


Figura 3.2 - Dispersão de fônons calculada para o grafeno, mostrando os modos vibracionais iLO, iTO, oTO, iLA, iTA e oTA. Adaptada de [54].

Em um espectro Raman de materiais à base de carbono, a presença das bandas D, G e 2D são as principais características quando o material é excitado por um comprimento de onda na região do visível. A banda G (aproximadamente em 1580 cm^{-1}) deve-se a um processo de espalhamento Raman de primeira ordem, referente à vibração de estiramento linear entre pares de átomos ligados por hibridização sp^2 e ocorre devido a fônons duplamente degenerados (iTO e LO) no ponto Γ . A banda D (aproximadamente em 1350 cm^{-1}) deve-se a um processo Raman de segunda ordem, referente à vibração radial em anéis hexagonais, e deve-se aos espalhamentos por um fônem iTO e por um defeito. A banda 2D (aproximadamente em 2700 cm^{-1}) é referente ao espalhamento da luz por dois fônons iTO na vizinhança do ponto K e também é um processo Raman de segunda ordem [55,56]. Esta última corresponde a um "overtone" da banda D, porém não necessita de um defeito para ser ativada. Tais processos são ilustrados na figura 3.3.

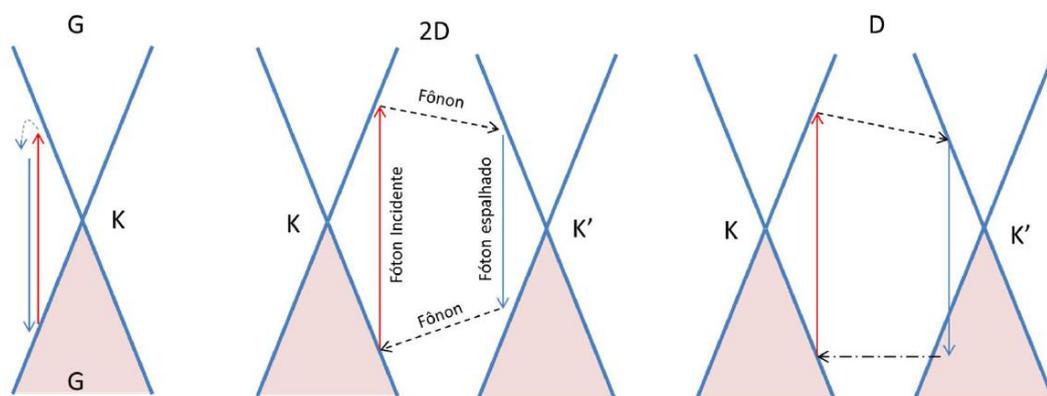


Figura 3.3 – Processos Raman de primeira e segunda ordem, envolvendo um ou dois cones. Adaptada de [55].

Quando uma amostra de grafite apresenta grande cristalinidade, as bandas G e D se tornam estreitas e simétricas, consideradas como picos e não mais como bandas. O pico D em amostras de grafeno está relacionado com a desordem do material, isto é, ele só estará presente se o grafeno contiver defeitos na sua estrutura. O pico G está relacionado com o número de camadas de grafeno presente na amostra, quanto menos intenso este for menor o número de camadas atômicas. E por fim, a banda 2D apresenta uma característica especial em amostras de monocamada de grafeno, em que só aparece uma contribuição no pico 2D, sendo este estreito e simétrico, porém para mais de uma camada de grafeno há um alargamento do pico, sendo necessárias quatro curvas lorentzianas para a simulação [56].

No caso de grafeno crescido por CVD, a largura da banda 2D para monocamadas e bicamadas de grafeno varia para diferentes excitações, como mostra a figura 3.4 [57]. Grafeno monocamada tem largura à meia altura (FWHM) entre 28 e 35 cm^{-1} e bicamada tem largura entre 38 e 45 cm^{-1} para uma excitação com comprimento de onda de 514 nm.

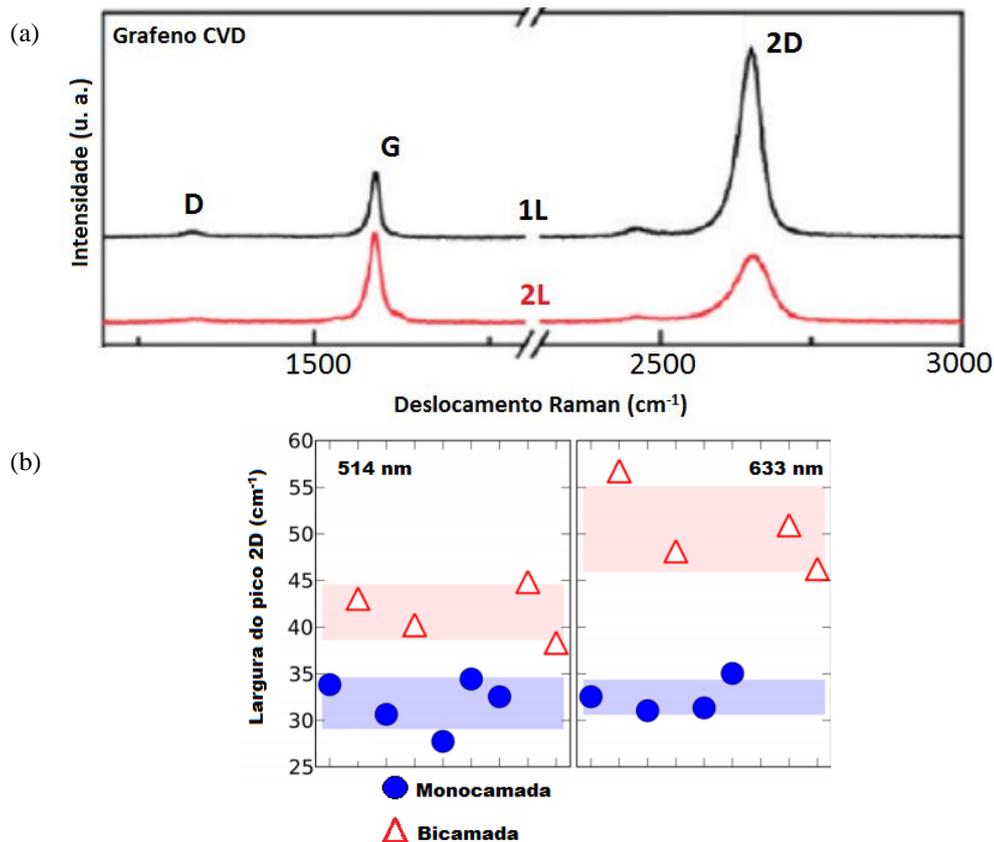


Figura 3.4 – (a) Espectros Raman para uma monocamada e uma bicamada de grafeno crescido por CVD. Adaptada de [58]. (b) Largura à meia altura do pico 2D para monocamadas e bicamadas de grafeno incididas com laser de 514 e 633 nm. Adaptada de [57].

Outro aspecto importante de ressaltar é que, quando o grafeno está dopado, a intensidade do pico 2D diminui [54]. Isso ocorre porque a mesma energia incidente não é mais suficiente para realizar a interação entre fônons e pares-elétrons lacunas (Figura 3.5).



Figura 3.5 - O espalhamento Raman somente é possível se o estado eletrônico inicial for preenchido e o estado final estiver vazio. À medida que os caminhos são removidos dopando o grafeno e reduzindo a energia de Fermi, a probabilidade desse espalhamento pode diminuir. Adaptada de [59].

3.2 Microscopia Óptica

Microscopia óptica foi usada para investigar a morfologia dos substratos de cobre após as deposições de grafeno e também para averiguar a aparência do grafeno após as transferências para substratos de SiO_2/Si . Os resultados de microscopia óptica encontram-se no capítulo 4.

Microscópio óptico é um equipamento que usa o princípio de refração da luz através de um conjunto de lentes para ampliar um objeto que é microscópico e difícil de investigar a olho nu. Neste trabalho, as amostras foram analisadas no microscópio óptico Zeiss Scope A1 com uma câmera AxioCam ICc 3 acoplada, localizado no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A ampliação do microscópio permite um aumento da imagem da amostra de até 1000 vezes, resultado do produto obtido pela ampliação da lente ocular (10x) com as possíveis ampliações da lente objetiva (entre 5x e 100x).

Apesar do grafeno ter transmitância da luz visível maior que 97% [19], o que torna-o praticamente transparente, este material apresenta contraste sobre algumas espessuras e substratos específicos, sendo o principal o SiO_2 . Esse contraste ocorre devido a uma pequena perturbação no processo de interferência da luz na estrutura formada pelo ar/grafeno/ SiO_2/Si em relação à estrutura ar/ SiO_2/Si [60].

A figura 3.6 mostra o contraste esperado entre o grafeno e o filme de SiO₂ como função da espessura do filme e do comprimento de onda da luz incidente do microscópio. Há três faixas em que o contraste é maior. E usando filtros de cores no microscópio, é possível visualizar o grafeno no óxido de silício em praticamente qualquer espessura, com exceção da faixa próxima de 150 nm e abaixo de 30 nm. No entanto, como a luz verde é mais confortável para os olhos, Blake et al. sugere que 90 nm e 280 nm são as espessuras de SiO₂ mais apropriadas para a detecção de grafeno no Microscópio Óptico [60].

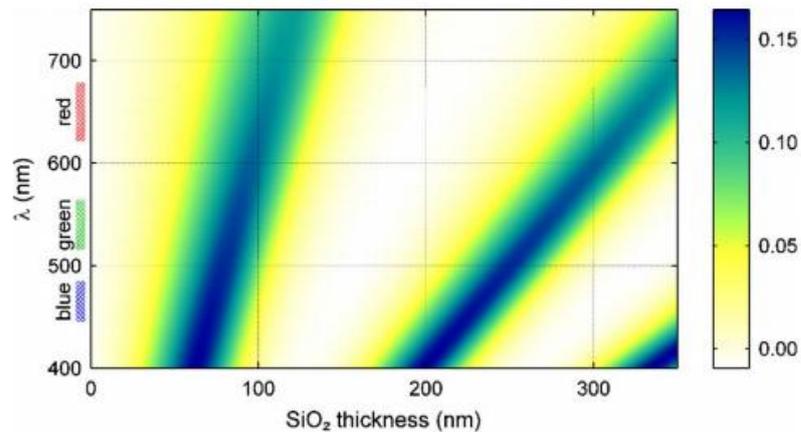


Figura 3.6 - Gráfico de cores do contraste de grafeno como função da espessura de SiO₂ e o comprimento de onda. Adaptada de [60].

De fato, a espessura de 90 nm para o SiO₂ apresenta melhor contraste do grafeno. Porém neste trabalho foi utilizada a espessura de 285 nm para ser possível a comparação com as amostras comerciais, que já possuem a espessura definida de 285 nm.

3.3 Análises por Reação Nuclear

Análise por Reação Nuclear (NRA) foi usada para determinar a quantidade de deutério presente nas amostras de grafeno sobre SiO₂/Si tratadas termicamente. Os resultados de análise por reação nuclear encontram-se no capítulo 5.

Pode-se provocar uma reação nuclear quando um alvo é irradiado com uma partícula com energia suficientemente alta que penetre a barreira coulombiana do núcleo atômico. Nesta técnica são detectados os produtos das reações induzidas, que normalmente incluem prótons, partículas α , raios γ e nêutrons. A representação de uma reação nuclear é dada por:

$$A_2(A_1, A_3)A_4 \quad (3.1)$$

onde A_1 é o íon do feixe incidente e A_2 o átomo do alvo, resultando nos produtos A_3 e A_4 . No caso da quantificação de deutério (D), para a qual é usada a reação nuclear $D(^3\text{He},p)^4\text{He}$, essa representação indica:



significando que uma amostra contendo D foi bombardeada com um feixe de íons de ^3He . Os íons de ^3He induzem a reação no D, resultando em um próton (com energia de 13 MeV) e um núcleo de ^4He (com energia de 2 MeV). Esses prótons gerados são detectados como produtos da reação.

A análise por reação nuclear não-ressonante utilizada neste trabalho foi realizada utilizando o acelerador de íons *Single-ended* de 500 kV localizado no Laboratório de Implantação Iônica, no Instituto de Física da UFRGS.

A figura 3.7 apresenta um esquema experimental dessa medida. No procedimento experimental, a amostra é inclinada em 60° para aumentar sua espessura aparente. Assim, também aumenta-se a probabilidade do íon incidente reagir com os átomos de D numa determinada camada fina, o que aumenta a sensibilidade da técnica. Um detector de estado sólido com ângulo de 30° em relação ao feixe incidente foi utilizado. Um filme de Mylar de $13 \mu\text{m}$ de espessura é colocado em frente ao detector com o objetivo de parar os ^3He retroespalhados e os núcleos ^4He gerados, deixando passar apenas os prótons produzidos na reação [61].

É importante ressaltar que uma característica da técnica de NRA é a seletividade isotópica a um nuclídeo de interesse. Então, no caso dessa reação, feixe de ^3He não induz reações nucleares com os núcleos de ^1H , que podem ser maioria na amostra. Essa seletividade, juntamente com a considerável seção de choque da reação nuclear permitem uma sensibilidade de até 10^{12} D/cm^2 , que em camadas atômicas resulta em $\sim 1/1000$.

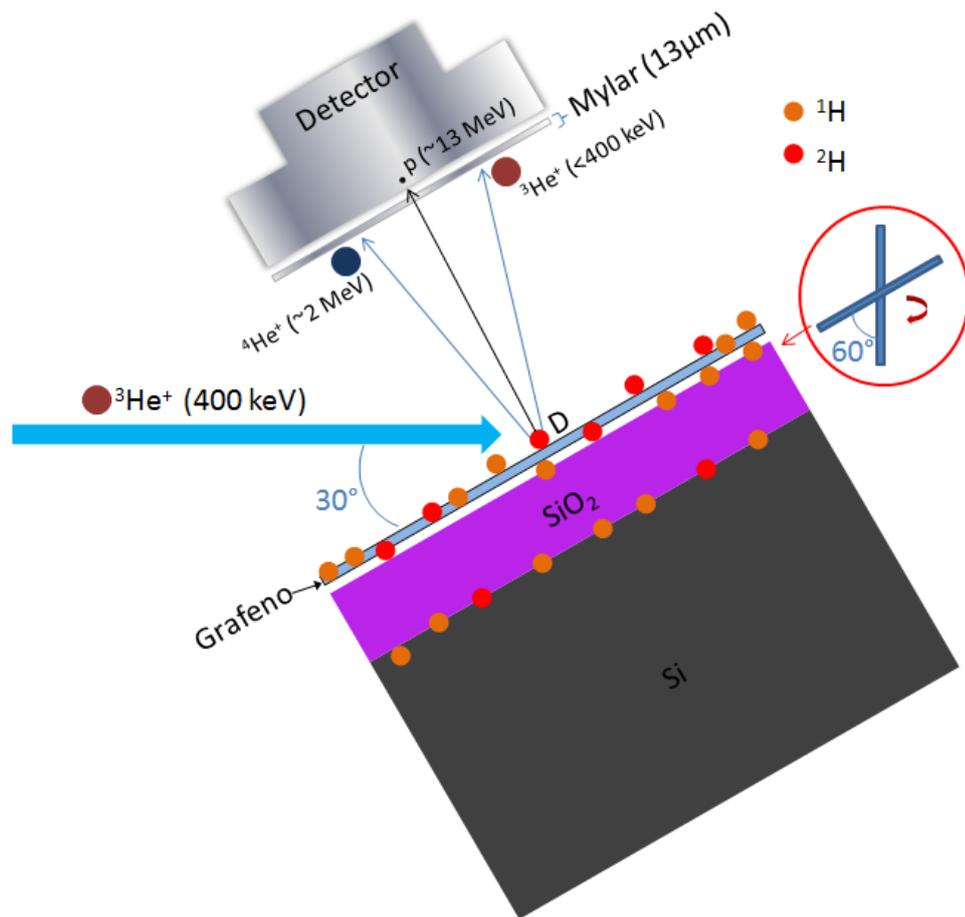


Figura 3.7 - Esquema experimental das análises de NRA utilizando a reação $D(^3\text{He},p)^4\text{He}$.

A curva de seção de choque [62] da reação nuclear utilizada é apresentada na figura 3.8 e mostra um largo pico centrado entre 600 e 700 keV. O topo deste pico pode ser tratado como um platô, que é uma característica importante pra técnica, pois a probabilidade de reação para todos os átomos de D no filme deve ser a mesma. No entanto, o acelerador utilizado tem tensão máxima de 500 kV. Então, para gerar feixes de 700 keV, é preciso utilizar íons duplamente ionizados $^3\text{He}^{+2}$. Apesar de ser possível, não utilizamos íons duplamente ionizados, pois o consumo de gás ^3He é muito maior devido ao número de íons $^3\text{He}^{+2}$ gerados na fonte ser muito menor que o de ^3He .

Visando reduzir o consumo do gás enriquecido isotopicamente, usamos um feixe de ^3He com energia de 400 keV. Observando a figura 3.8, pode-se perceber que a seção de choque não é constante nesta faixa de energia, mas cálculos de perda de energia de ^3He em filmes de SiO_2 , usando o programa SRIM, mostram que a seção de choque da reação varia no máximo 5% ao longo de filmes de SiO_2 com até 100 nm. Essa variação está dentro dos 10% de incerteza

inerente da técnica [63]. Portanto, pode-se considerar a seção de choque constante para as análises neste trabalho.

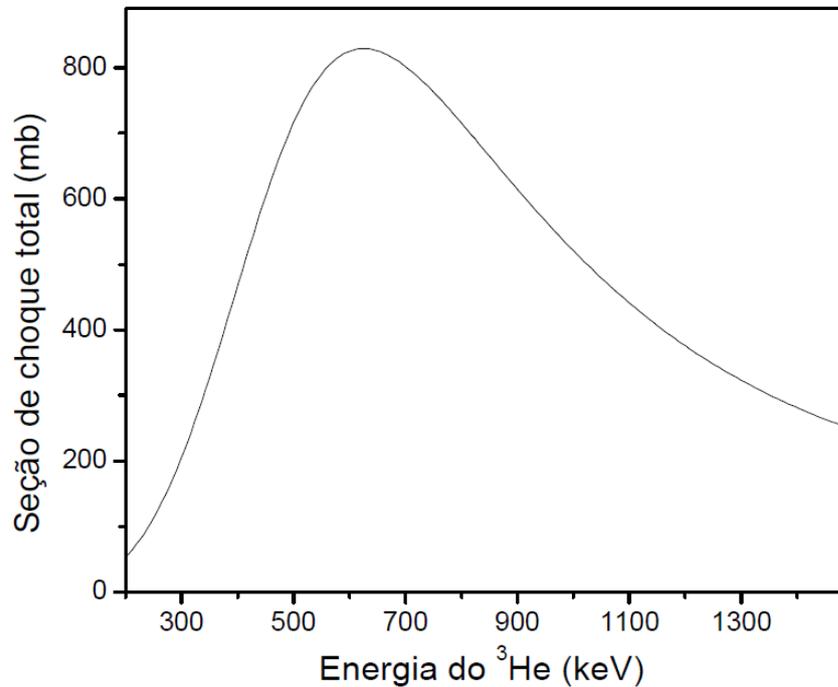


Figura 3.8 - Seção de choque total da reação $\text{D}(^3\text{He},\text{p})^4\text{He}$. Adaptada de [62].

A quantidade de deutério em cada amostra é obtida através da comparação do rendimento da reação nuclear entre as amostras e uma amostra padrão com uma quantidade de D conhecida.

3.4 Análises por Raios X

Dois tipos de análises com raios x foram realizadas neste trabalho: Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS) e Espectroscopia de Absorção de Raios X Próxima à Borda de Absorção (NEXAFS). Ambas análises foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

3.4.1 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS)

Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS) foi usada para determinar o ambiente químico das amostras de grafeno sobre SiO_2/Si tratadas termicamente em D_2 . Os resultados de XPS encontram-se no capítulo 5.

O princípio físico da técnica de XPS é o efeito fotoelétrico, formulado por Einstein em 1905. Nesta técnica, incide-se um feixe de luz (fótons) de energia conhecida sobre uma amostra e mede-se a distribuição de energia cinética dos fotoelétrons ejetados. O fotoelétron ejetado possui energia cinética que é obtida a partir da equação de Einstein:

$$BE = h\nu - KE \quad (3.3)$$

onde BE é a energia de ligação do elétron, KE é a energia cinética medida pelo instrumento e $h\nu$ é a energia do fóton. O processo está ilustrado na figura 3.9.

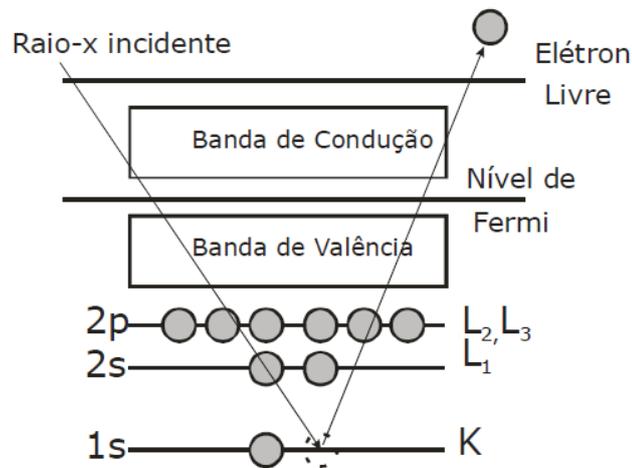


Figura 3.9 - Ilustração do efeito fotoelétrico. Adaptada de [64].

A equação acima é válida tomando o vácuo como referência para as energias. Porém, como estamos trabalhando com sólidos, neste caso usa-se o nível de Fermi como referência. Dessa forma, uma correção na equação torna-se necessária para que possamos incluir a função trabalho do espectrômetro que também é uma barreira para o elétron emissor [65]. No caso de amostras condutoras, como o grafeno, o espectrômetro e a amostra são aterrados. Assim, nivela-se o nível de Fermi de ambos a um mesmo valor energético. Então a equação mais geral fica:

$$BE = h\nu - KE - \phi_s \quad (3.4)$$

onde $\phi_s = E_{\text{vácuo}} - E_{\text{Fermi}}$ é a função trabalho do espectrômetro (Figura 3.10).

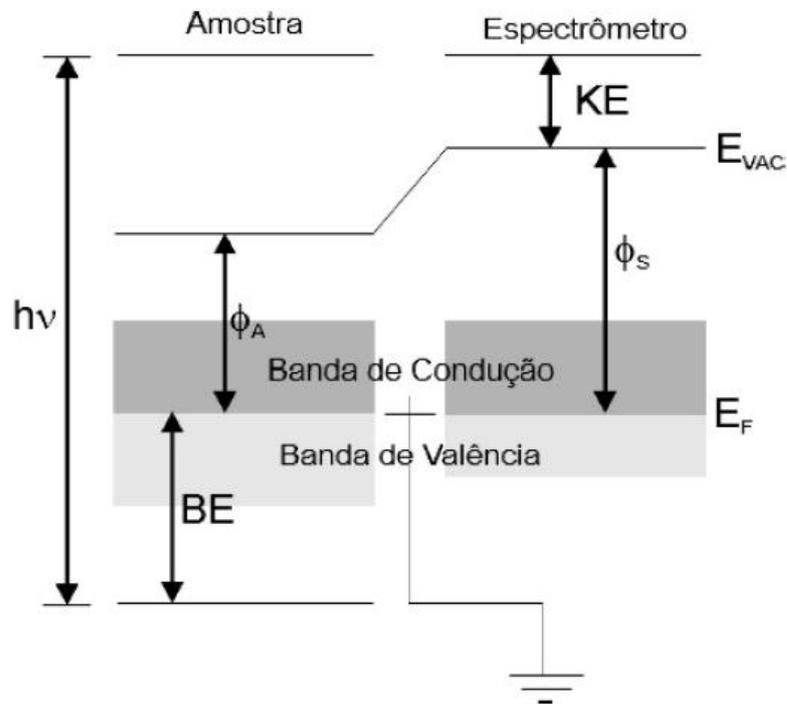


Figura 3.10 - Diagrama energético de uma amostra condutora aterrada juntamente com o espectrômetro. Os níveis de Fermi de ambos estão alinhados de tal forma que BE é referenciado a E_F .

Adaptada de [65].

Os elétrons emitidos (fotoelétrons) da região superficial da amostra são analisados por um analisador hemisférico, que os discrimina em energia, e são contados. Desta forma, a partir do espectro de fotoelétrons emitidos, pode-se identificar os elementos presentes na amostra e seu ambiente químico.

Esses espectros de XPS são usualmente mostrados como função da energia de ligação dos fotoelétrons (BE). Em algumas amostras são observados deslocamentos na energia dos picos de um determinado elemento, que trazem informações sobre o ambiente químico em que o átomo emissor do fotoelétron se encontra. Essas energias dos picos de XPS e os deslocamentos de energia geralmente são comparados com valores existentes na literatura, tornando possível a identificação dos elementos presentes no material e de seus respectivos estados químicos.

O espectro completo (*survey*) obtido através da técnica de XPS revela todos os elementos presentes nas amostras e para isso utilizou-se energia de passagem de 50 eV. Para os espectros de alta resolução do C1s utilizou-se uma energia de passagem de 10 eV. Os dados foram analisados utilizando o programa CasaXPS. Durante a análise foi utilizado como

referência as energias de ligação dos picos do ouro e foi verificado que a largura à meia altura dos picos era de $\sim 0,85$ eV (Figura 3.11).

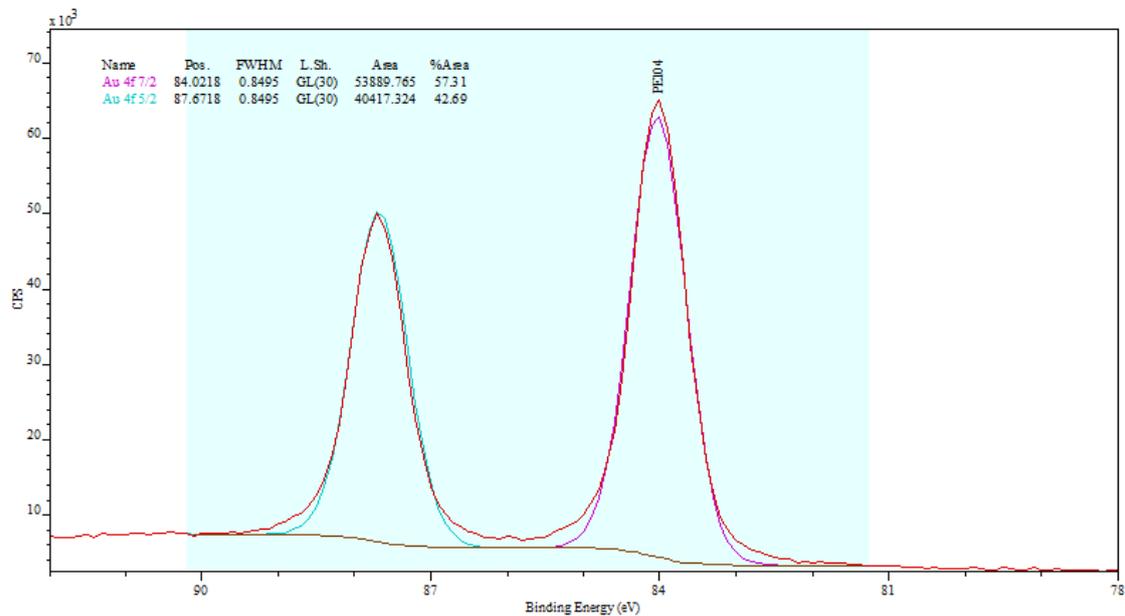


Figura 3.11 - Espectro XPS da região Au 4f utilizada para calibração em energia dos espectros das amostras.

3.4.2 Espectroscopia de Absorção de Raios X Próxima a Borda de Absorção (NEXAFS)

Espectroscopia de Absorção de Raios X (NEXAFS) foi usada para investigar a orientação das ligações de carbono nas amostras de grafeno sobre SiO_2/Si tratadas termicamente. Os resultados de NEXAFS encontram-se no capítulo 5.

A espectroscopia de absorção de raios X estuda a estrutura eletrônica de átomos e moléculas através da excitação de elétrons do caroço atômico para orbitais não ocupados. Essa técnica precisa de uma fonte de luz com energia variável e suficiente para realizar essa transição dos elétrons.

Ao absorver a radiação incidente e promover o elétron do caroço para o orbital desocupado, ocorre a emissão de um elétron Auger e fluorescência [66] (Figura 3.12).

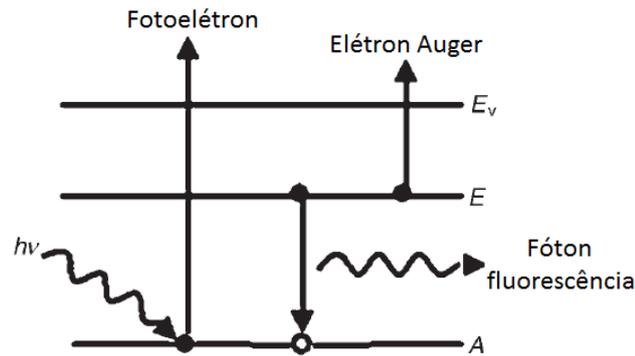


Figura 3.12 - Diagrama energético do processo de absorção do fóton e subsequente preenchimento do buraco gerado no núcleo por emissão de um fóton ou de um elétron Auger. Adaptada de [66].

Através da detecção desses elétrons Auger emitidos (ou dos raios X emitidos por fluorescência), a técnica NEXAFS fornece informação a respeito das ligações químicas que um átomo faz e a orientação dessas ligações nas amostras a serem estudadas. Os espectros possuem características distintivas e consistentes na região em 50 eV logo acima ou abaixo da borda de absorção, geralmente a borda K ou L.

O espectro da camada K de átomos e moléculas contém uma variedade de ressonâncias pronunciadas, que correspondem às transições eletrônicas de um elétron do nível K para estados próximos ao nível de vácuo. A figura 3.13 mostra as características de um espectro NEXAFS. Dependendo da simetria do estado final envolvido na transição, pode-se distinguir ressonâncias do tipo π^* ou σ^* . Em torno do potencial de ionização, as transições ressonantes são sobrepostas no formato de degrau. Essas transições ocorrem se a energia dos fótons absorvidos for exatamente igual à diferença de energia entre o estado inicial e o estado desocupado [66].

A ressonância π^* corresponde a uma transição de um elétron do caroço para um orbital antiligante π^* da molécula, ou seja, transição $1s \rightarrow \pi^*$, que geralmente é o orbital desocupado mais baixo. E a ressonância σ^* é geralmente encontrada acima do nível de vácuo para um material neutro [66].

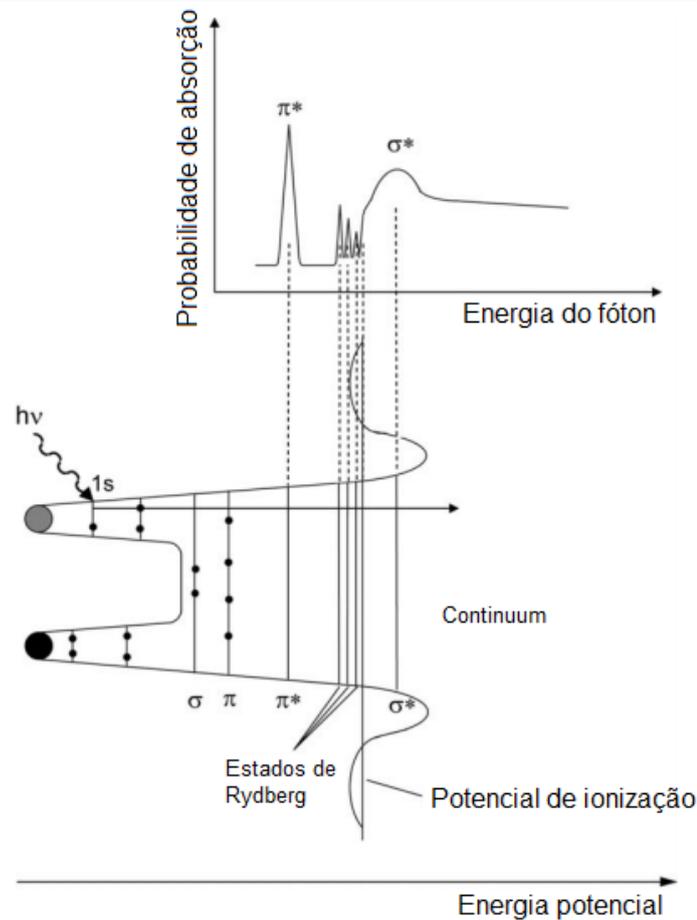


Figura 3.13 - Esquemático das transições de estados eletrônicos em um diagrama de energia potencial e sua relação com o espectro da borda K de um elemento genérico. Adaptada de [66].

O espectro NEXAFS é sensível à orientação dos orbitais, o que fornece informação sobre a orientação molecular das amostras. Ligações e orbitais moleculares são altamente direcionados no espaço. Portanto, as intensidades das transições dependem da orientação do vetor campo elétrico relativo à orientação do orbital.

Neste trabalho, realizamos medidas em três ângulos diferentes em relação ao plano da amostra de grafeno, para investigar a intensidade das ressonâncias em função do ângulo de incidência da radiação síncrotron.

A figura 3.14 mostra uma representação esquemática da incidência da radiação e o vetor campo elétrico perpendicular à direção de incidência. A orientação do vetor campo elétrico vai determinar a intensidade da transição eletrônica correspondente. Com ângulo de incidência de 20° em relação ao plano da amostra, é esperado que a intensidade da componente referente à transição para o orbital π^* seja maior, ou seja, informações de ligações

fora do plano do grafeno. E com ângulo de incidência de 90° em relação ao plano da amostra, é esperado que a intensidade da componente referente à transição para o orbital σ^* seja maior, ou seja, informações de ligações no plano do grafeno.

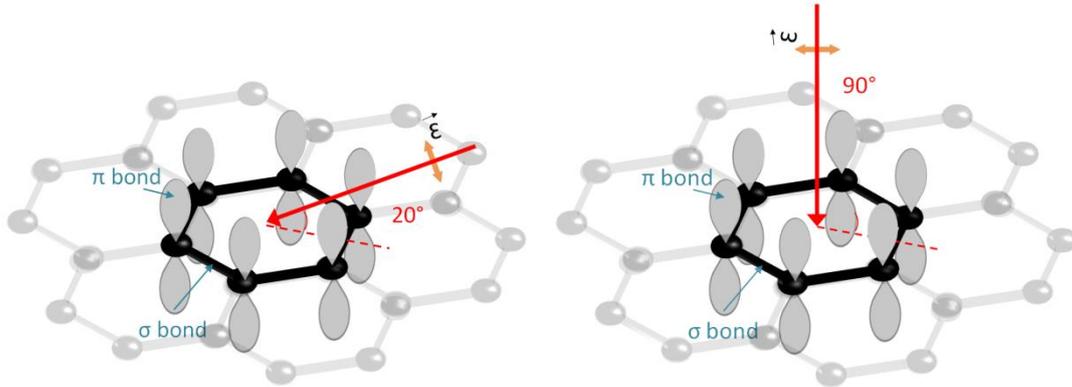


Figura 3.14 - Representação didática da incidência da radiação nos orbitais do grafeno com ângulo em relação ao plano da amostra de (a) 20° e (b) 90° .

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES - PARTE 1

Crescimento de grafeno por deposição química a partir da fase vapor (CVD) sobre cobre

Ao longo deste capítulo serão abordados os resultados obtidos da investigação do crescimento de grafeno sobre cobre no reator de CVD. O capítulo está dividido em cinco seções, apresentando inicialmente o efeito da transferência do grafeno para substrato de SiO₂/Si. Após serão apresentados os efeitos de quatro parâmetros utilizados no crescimento de grafeno: o fluxo de metano, o fluxo de hidrogênio, o tempo de crescimento e o grau de pureza do substrato de cobre. Os resultados deste capítulo foram obtidos pela técnica de espectroscopia Raman e microscopia óptica. Considerando as afirmações da seção 3.1, pode-se dizer que a técnica de espectroscopia Raman é a mais adequada para caracterização do grafeno, pois além de permitir uma medida rápida e não destrutiva, podemos obter informações sobre a concentração de defeitos, dopagem e tamanho do domínio do grafeno, por exemplo.

Microscopia óptica foi utilizada apenas para observar a morfologia do substrato de cobre e verificar a homogeneidade das amostras após a transferência do grafeno para substrato de SiO₂ (285 nm)/Si.

A figura 4.1 apresenta os espectros Raman obtidos para o substrato de cobre da empresa Good Fellow[®] e para uma amostra de grafeno crescido sobre cobre. Como é possível observar, o espectro (preto) do cobre sem tratamento apresenta as bandas D e G largas, característica de carbono amorfo [67]. Este carbono amorfo é muito provável que seja da exposição do substrato ao ar atmosférico, chamado também de carbono adventício. O processo de recozimento em H₂ do substrato por 60 minutos descrito na seção 2.1, serve para limpar a superfície do substrato [34], além do crescimento dos grãos do metal, e por isso estas bandas alargadas do carbono amorfo não são mais observadas no espectro vermelho, no qual o substrato já passou pela etapa de limpeza. O espectro (vermelho) da amostra de cobre após o crescimento apresenta as bandas G e 2D estreitas, características da presença de grafeno. Neste espectro é possível observar um sinal de fundo elevado e não-plano que estende-se em toda a faixa analisada, uma característica do substrato de cobre atribuída à fotoluminescência do cobre [68]. Esse fundo foi removido dos espectros posteriores durante o processo de ajuste matemático (*fitting*), das bandas D, G e 2D.

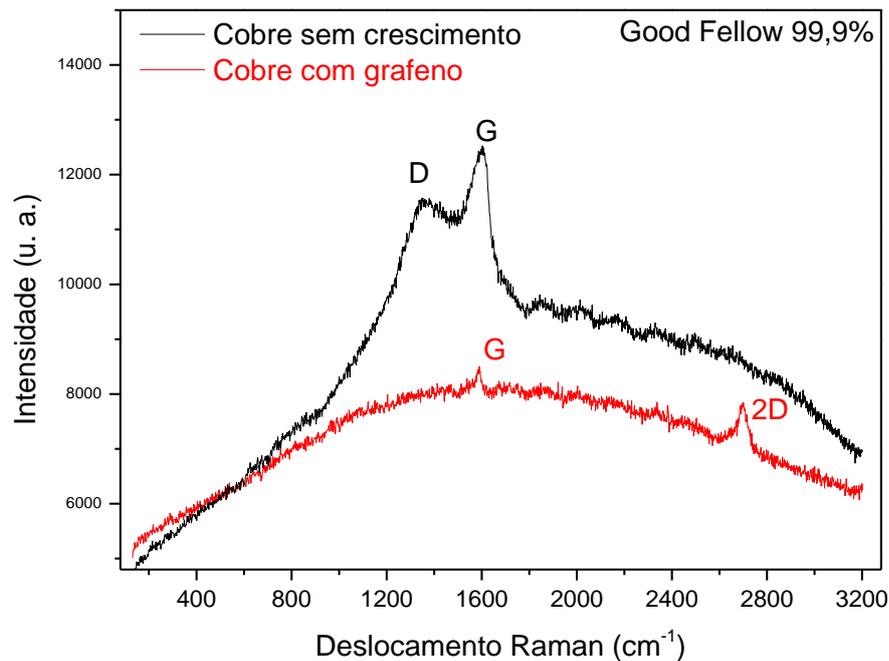


Figura 4.1 - Espectros Raman do substrato de cobre da empresa Good Fellow[®] (99,9%) sem crescimento (em preto) e de uma amostra de grafeno crescido sobre o mesmo substrato de cobre (em vermelho).

4.1 Variação do fluxo de metano

A figura 4.2 mostra os espectros obtidos para amostras de grafeno crescido por CVD variando-se o fluxo de metano durante o processo de crescimento. Nesta etapa, manteve-se o fluxo de hidrogênio constante em $F(\text{H}_2) = 10 \text{ sccm}$, e aumentou-se os tempos de recozimento do cobre e de crescimento do grafeno para 60 minutos em cada etapa, para assegurar a limpeza do substrato e o crescimento de grafeno nas amostras. A amostra com $F(\text{CH}_4) = 35 \text{ sccm}$ apresenta um espectro com sinal bastante baixo e alguns pontos medidos não apresentaram sinal algum, o que indica que a amostra não é homogênea. Dobrando o fluxo para $F(\text{CH}_4) = 70 \text{ sccm}$, é possível perceber que o sinal obtido aumenta em relação à amostra de menor fluxo, mas a razão I_{2D}/I_G ainda é menor que a esperada para grafeno monocamada de alta qualidade. O grafeno crescido com $F(\text{CH}_4) = 105 \text{ sccm}$ apresenta o melhor resultado dentre as amostras analisadas nesta seção, apresentando picos G e 2D estreitos e a razão I_{2D}/I_G maior que 1. Além disso, é possível observar que o pico D é quase imperceptível em relação a amostra da seção anterior. A partir de $F(\text{CH}_4) = 210 \text{ sccm}$, observamos que os espectros obtidos tem um sinal bastante ruidoso. Além disso, a largura a meia altura dos picos aumenta consideravelmente em relação às amostras com fluxos de CH_4 menores.

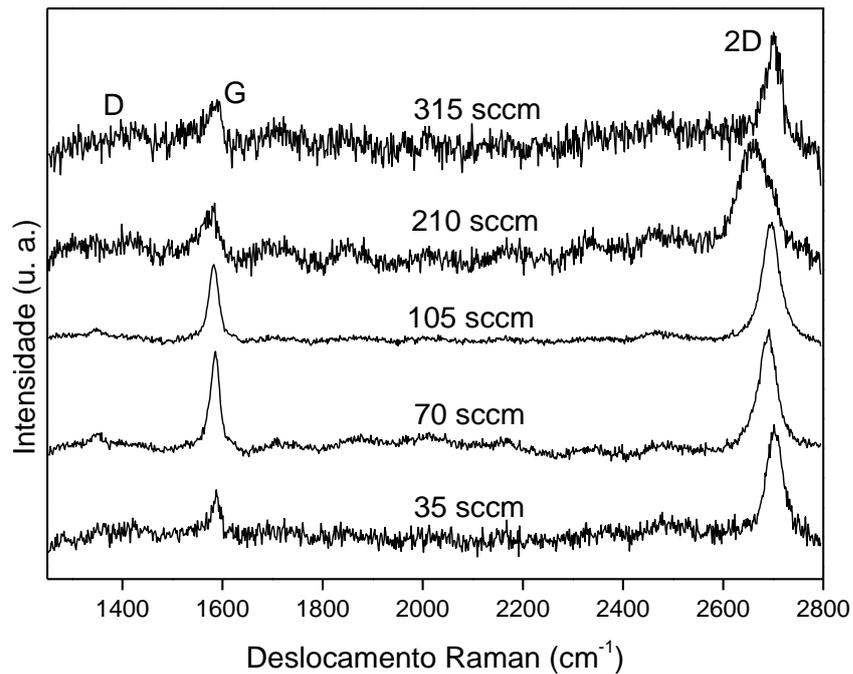


Figura 4.2 - Espectros Raman de amostra de grafeno crescido em diferentes fluxos de metano.

A figura 4.3 apresenta a razão entre as intensidades dos picos 2D e G para as amostras em função do fluxo de metano usado para o crescimento de grafeno. As amostras crescidas em fluxos 35, 210 e 315 sccm apresentaram I_{2D}/I_G maior que 2, o que é desejado para grafeno monocamada. Porém, como foi visto na figura 4.2, os espectros obtidos para essas condições tinham uma relação sinal-ruído muito baixas, o que pode afetar no ajuste dos picos e, conseqüentemente, na aquisição dos dados para calcular a razão I_{2D}/I_G . Entre os fluxos de metano de 70 e 105 sccm, o maior fluxo apresentou I_{2D}/I_G maior, característica de um grafeno com melhor qualidade.

A figura 4.4 mostra a largura à meia altura (FWHM) dos picos G e 2D em função do fluxo de metano. Para fluxos menores, a FWHM de ambos os picos mantém-se praticamente constantes. A partir de 210 sccm, os picos tornam-se muito largos, mostrando que o grafeno obtido é de baixa qualidade.

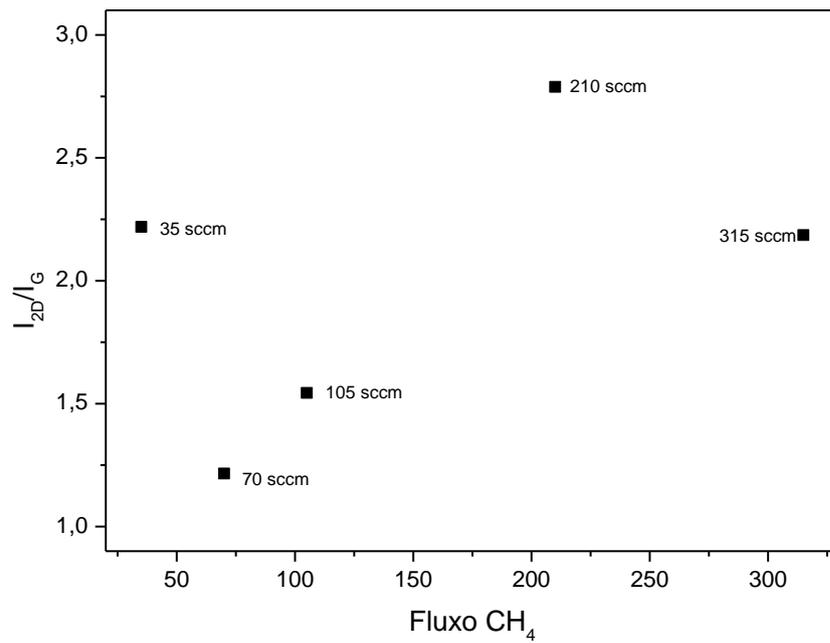


Figura 4.3 - Razão I_{2D}/I_G para amostras de grafeno em função do fluxo de metano usado no crescimento.

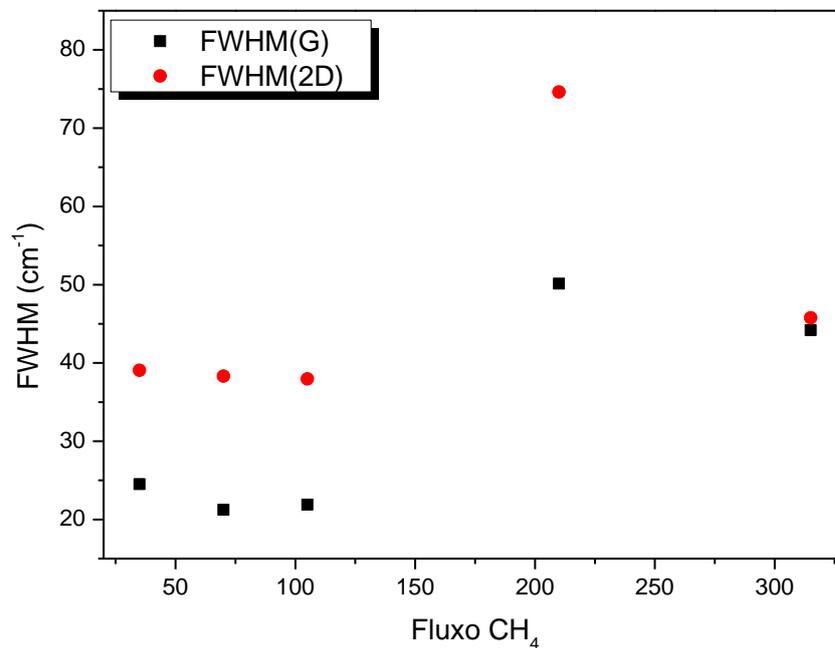


Figura 4.4 - Largura à meia altura dos picos G (quadrados pretos) e 2D (círculos vermelhos) em função do fluxo de metano utilizado para crescimento de grafeno.

Estudos anteriores mostram que o crescimento de grafeno homogêneo depende da pressão parcial do gás precursor no reator, pois o mesmo está relacionado a concentração de carbono

na superfície do cobre [69,35]. No reator CVD utilizado para o crescimento neste trabalho, a pressão na câmara depende diretamente do fluxo de metano, pois o sistema de exaustão não é automatizado para manter a mesma pressão entre todos os tratamentos. A figura 4.5 apresenta um possível modelo do que ocorre usando diferentes fluxos de metano. O substrato policristalino de cobre foi representado em laranja e os núcleos de grafeno foram representados em cinza. Para as amostras com maiores fluxos de metano, a alta concentração de carbono na superfície do cobre inibiu o crescimento de grafeno de alta qualidade, pois ocorre um alto número de núcleos iniciais (Figura 4.5c), formando um grafeno com maior número de contornos de grão (Figura 4.5f). No caso da amostra com fluxo de metano de 35 sccm, a massa de átomos de carbono disponibilizada no sistema não foi suficiente para a cobertura completa do substrato (Figura 4.5d). Dessa forma, nos crescimentos posteriores, foi escolhido o fluxo de metano intermediário de $F(\text{CH}_4) = 105$ sccm com o objetivo de obter filmes de grafeno com melhor qualidade (Figura 4.5e).

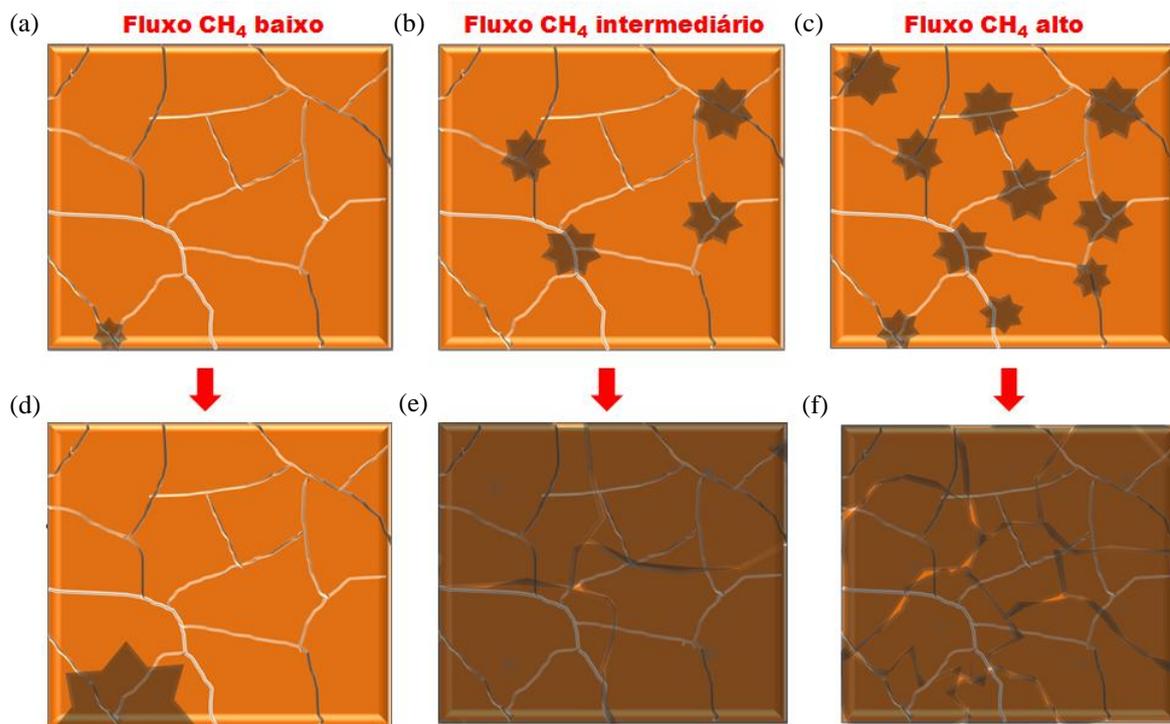


Figura 4.5 - Esquema de nucleação e coalescência dos grãos de grafeno (cinza) sobre substrato de cobre (laranja) para fluxo de metano (a) e (d) baixo, (b) e (e) intermediário e (c) e (f) alto.

4.2 Variação do fluxo de hidrogênio

A figura 4.6 apresenta dois espectros Raman de amostras de grafeno com fluxos de hidrogênio distintos (10 e 35 sccm). Fluxos de hidrogênio maiores não foram investigados,

pois a alta concentração de hidrogênio na câmara durante o crescimento de grafeno causa filmes de menor qualidade [70]. O fluxo de hidrogênio $F(\text{H}_2) = 10$ sccm combinado com o fluxo de metano $F(\text{CH}_4) = 105$ sccm forma uma amostra de grafeno com boa qualidade, onde os picos G e 2D são estreitos e a razão I_{2D}/I_G maior que 1. Aumentando o fluxo de hidrogênio para $F(\text{H}_2) = 35$ sccm, o grafeno formado perde qualidade, revelado pelo aumento do pico D e diminuição da intensidade do pico 2D.

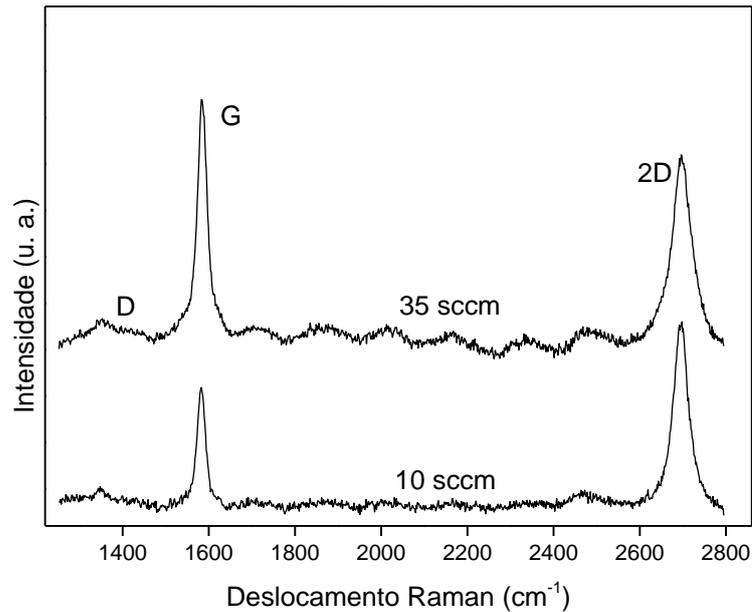


Figura 4.6 - Espectros Raman de amostra de grafeno crescido em diferentes fluxos de hidrogênio.

A tabela 4.1 apresenta a razão I_{2D}/I_G em função do fluxo de hidrogênio durante os tratamentos. A razão decai pela metade com o aumento do fluxo de hidrogênio, indicando a diminuição da qualidade do grafeno crescido.

Tabela 4.1 - Razão I_{2D}/I_G para amostras de grafeno em função do fluxo de hidrogênio usado no crescimento.

Fluxo de H_2 (sccm)	I_{2D}/I_G
10	1,54
35	0,77

A tabela 4.2 mostra a largura à meia altura dos picos G e 2D em função do fluxo de hidrogênio usado durante os tratamentos. Com o aumento do fluxo de hidrogênio, é possível

observar um leve aumento da FWHM dos picos, mostrando que a concentração de hidrogênio mais alta na câmara diminui a qualidade do grafeno crescido.

Tabela 4.2 - Largura à meia altura dos picos G e 2D em função do fluxo de hidrogênio utilizado para crescimento de grafeno.

Fluxo de H ₂ (sccm)	FWHM (G)	FWHM (2D)
10	21,9	37,9
35	26,4	46,1

Com isso, continuamos usando o fluxo de hidrogênio $F(\text{H}_2) = 10$ sccm nos estudos posteriores.

4.3 Variação do tempo de crescimento do grafeno

Após determinar os fluxos de hidrogênio (10 sccm) e metano (105 sccm) ideais para o crescimento de grafeno, foi realizada a análise da cinética de crescimento do grafeno. O tempo de crescimento foi variado entre 1 e 60 minutos, mantendo o tempo de hidrogênio em 60 minutos para assegurar a limpeza do substrato e crescimento dos grãos de cobre.

As amostras foram analisadas por espectroscopia Raman, através de medidas de mapeamento. Essas medidas são feitas escolhendo uma área determinada na amostra e o equipamento obtém um espectro de cada ponto na área desejada automaticamente com um espaçamento pré-definido. Cada espectro é simulado automaticamente por um script desenvolvido no software Origin Pro 8.6[®] e cada parâmetro é colocado num gráfico com escala de cores por área (Figura 4.7).

A amostra com 1 minuto de crescimento não apresentou nenhum sinal característico de grafeno em nenhum ponto medido, indicando que esse é um tempo muito curto para o crescimento de grafeno no sistema do laboratório. Provavelmente este tempo foi suficiente apenas para a nucleação dos átomos de carbono, e como a medida depende da área escolhida, não foram encontrados nenhum desses núcleos.

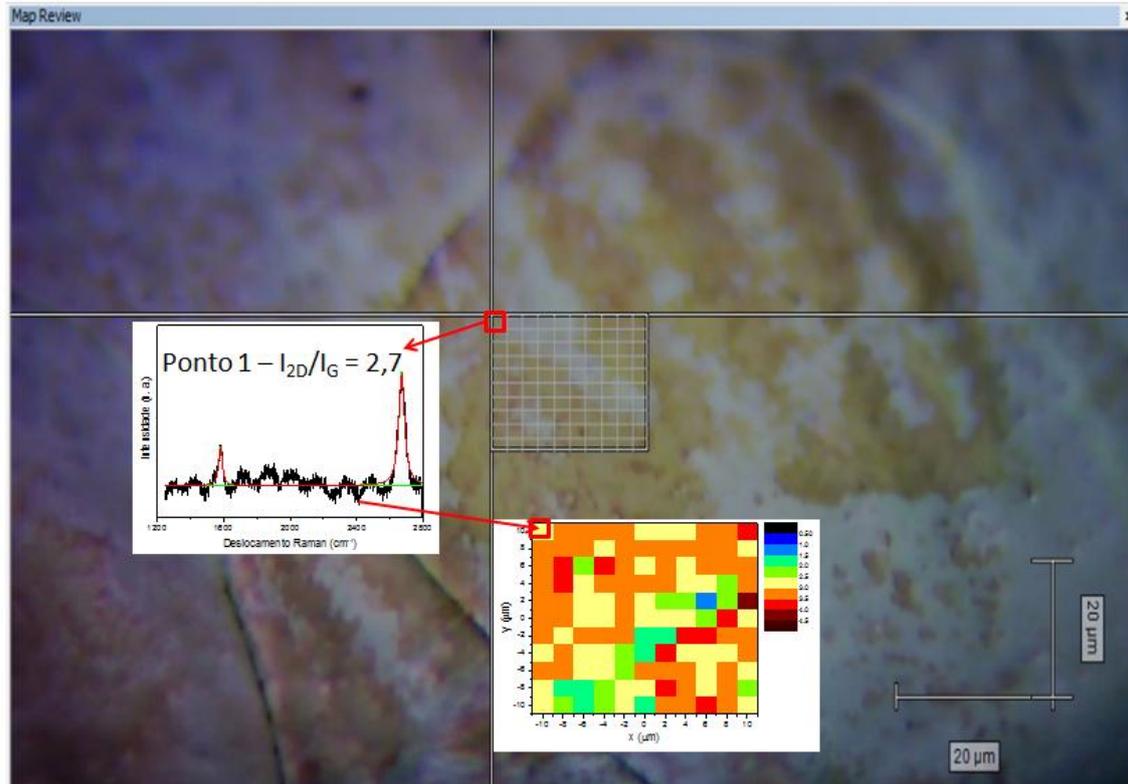


Figura 4.7 - Imagem de microscopia óptica da região escolhida para mapeamento. A região quadriculada é a área onde são obtidas os espectros. O gráfico abaixo tem uma escala de cores indicando a intensidade (z) em função da área escolhida nos eixos x e y .

A partir de 5 minutos de crescimento, todas as amostras apresentaram as bandas relacionadas ao grafeno. Foram então realizadas as medidas de mapeamento para cada amostra numa área de $20 \times 20 \text{ (}\mu\text{m)}^2$. As figuras a seguir mostram os resultados obtidos, considerando que os eixos x e y são as dimensões das amostras na área escolhida para cada medida e a escala de cores refere-se à razão entre intensidades dos picos 2D e G (I_{2D}/I_G). A escala de cores está entre 0 e 5.

Como mostra a figura 4.8a, com 5 minutos de crescimento já é observado sinal de grafeno na área escolhida. A maior parte da área da amostra apresenta razão I_{2D}/I_G menor que 2, inclusive com vários pontos com razão menor que 1 (azul escuro). Isso mostra que provavelmente este tempo é suficiente para haver uma cobertura da área da amostra com o grafeno, mas não é tempo suficiente para o grafeno ser de alta qualidade.

A amostra com tempo de crescimento de 10 minutos também apresentou sinal de grafeno em todos os pontos medidos. Na figura 4.8b, é possível perceber que há um aumento no número de pontos medidos com razão I_{2D}/I_G maior que 2. Além disso, quase não há mais pontos com

razão menor que 1, o que indica uma melhora na qualidade do grafeno crescido em relação à amostra anterior.

A amostra de grafeno crescido em 15 minutos (Figura 4.8c) apresenta sinais de um grafeno de alta qualidade, onde é possível ver pontos medidos da razão I_{2D}/I_G maiores que 3 (laranja) recobrando quase metade da amostra. Além disso, todos os pontos apresentam razão maior que 1.

Em 20 minutos de crescimento de grafeno, observa-se na figura 4.8d que existem ainda pontos com a razão I_{2D}/I_G maior que 3, mas a cobertura de pontos na área medida diminui em relação a 15 minutos. Nessa amostra também é possível observar que o número de pontos medidos com razão menor que 2 aumenta.

A partir de 30 minutos de crescimento (Figura 4.8e), é possível observar que praticamente não há mais pontos medidos de razão I_{2D}/I_G maior que 3. Além disso, voltam a aparecer diversos pontos com razão menor que 2, o que indica a queda da qualidade do grafeno.

Por fim, em 60 minutos de crescimento, é possível observar na figura 4.8f que a área apresenta uma não homogeneidade nas medidas, possuindo alguns pontos com razão I_{2D}/I_G maior que 2,5 (amarelo), mas muitos pontos com razão menor que 1 (azul escuro). Isso ocorre provavelmente porque este é um tempo muito longo para o crescimento de grafeno e, apesar da reação ser auto-limitante, o que pode acontecer é do grafeno recobrir toda superfície do cobre e saturar antes desse tempo. O grafeno passa a ser recozido em 1000 °C, que é uma temperatura muito alta e causa a desordem do grafeno já crescido.

A partir de cada medida de mapeamento também foram obtidos histogramas da razão I_{2D}/I_G , mostrando a estatística de cada amostra e dados mais quantitativos (Figura 4.9). Foi escolhida a análise da mediana dos dados porque ela tem a vantagem de ser menos influenciada por valores individuais não significativos.

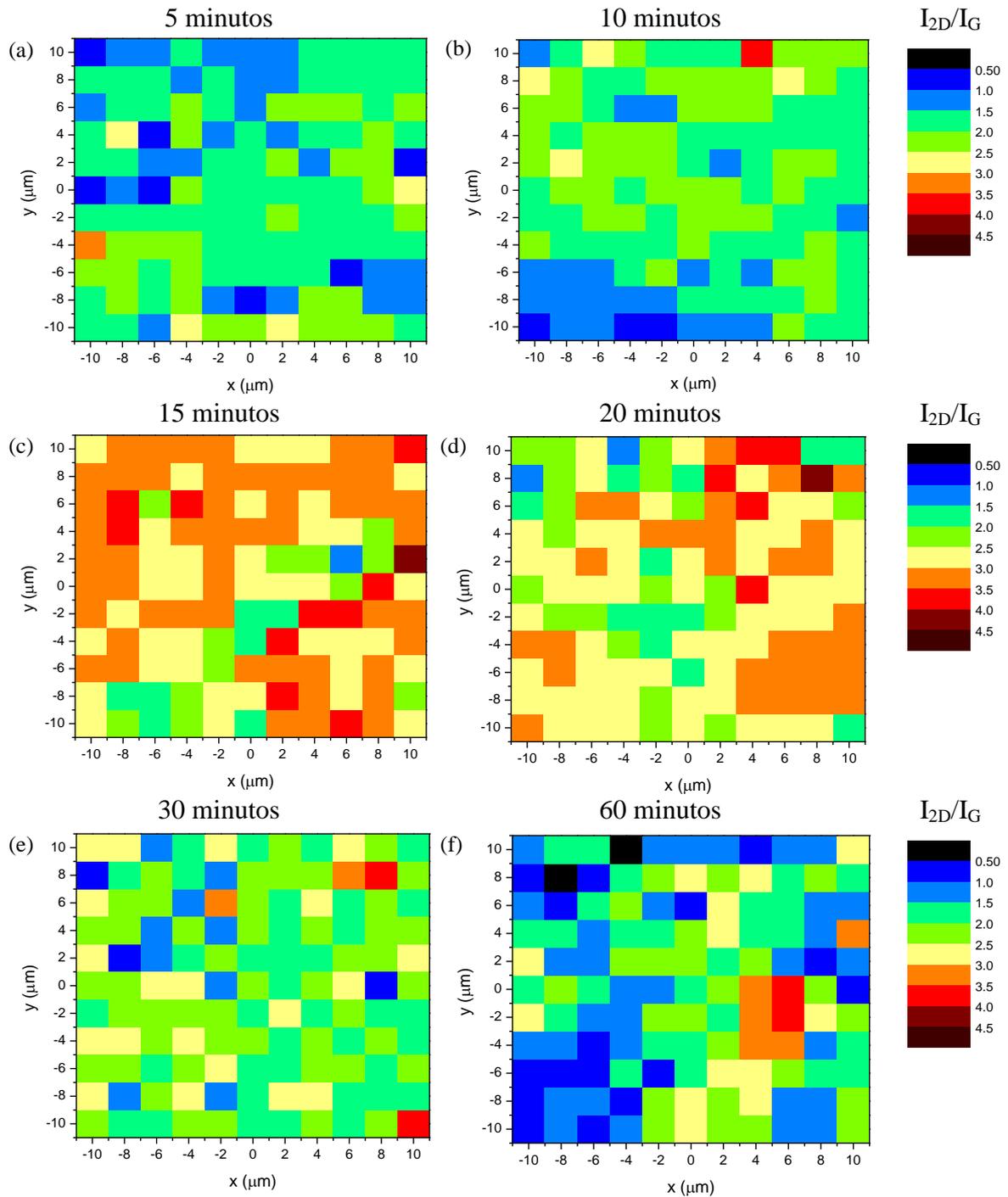


Figura 4.8 - Razão I_{2D}/I_G em função de uma área da amostra de grafeno crescido em (a) 5, (b) 10, (c) 15, (d) 20, (e) 30 e (f) 60 minutos.

Pode-se observar através dos gráficos que a mediana dos histogramas aumenta com o tempo de crescimento até 15 minutos, e volta a diminuir após esse tempo. Além disso, as distribuições estatísticas dos histogramas são estreitas para tempos de crescimento menores, com desvio padrão menor, indicando uma maior homogeneidade das amostras. Existe um alargamento das distribuições para tempos mais longos, indicando que tempos muito longos

são suficientes para recobrir a superfície do cobre com grafeno, porém podem causar desordem na estrutura do grafeno.

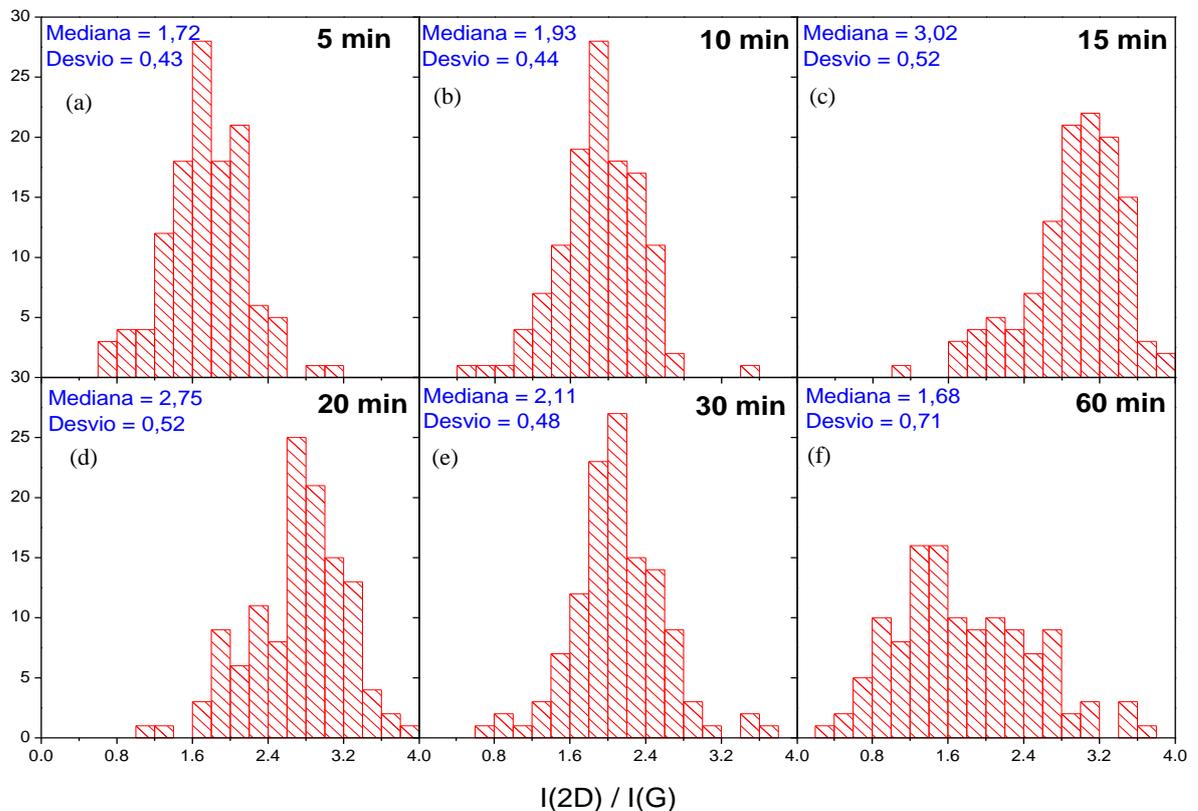


Figura 4.9 - Histogramas da razão I_{2D}/I_G para as amostras de grafeno crescidas nos tempos de (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min, (d) 20 min, (e) 30 min e (f) 60 min.

A figura 4.10 apresenta um possível modelo do que ocorre com o aumento do tempo de exposição do substrato de cobre ao precursor metano. Da mesma forma que a figura 4.5, o substrato policristalino de cobre foi representado em laranja e os núcleos de grafeno foram representados em cinza. Tempos muito curtos não são suficientes para cobertura total do substrato. Em aproximadamente 15 minutos, possivelmente ocorre a cobertura total do cobre, através da coalescência dos núcleos de grafeno. Para tempos maiores, não há mais regiões da superfície catalisadora da reação (substrato de cobre) exposta. Então, basicamente, o grafeno está submetido a um tratamento térmico em metano e hidrogênio durante o tempo restante, tornando o grafeno defeituoso.

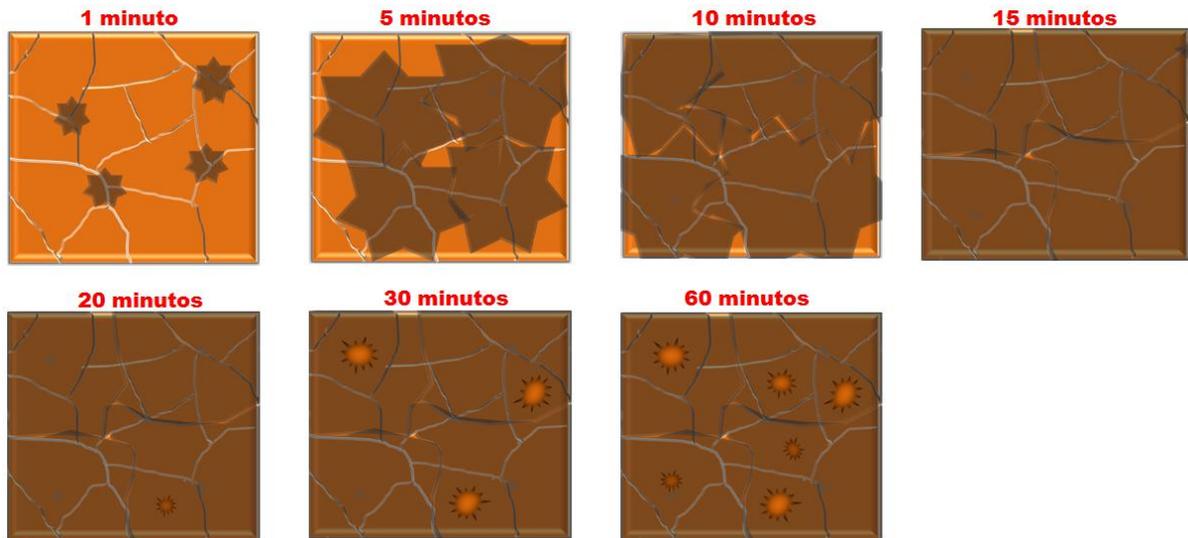


Figura 4.10 - Esquema de nucleação e coalescência dos grãos de grafeno (cinza) sobre substrato de cobre (laranja) com o aumento do tempo de crescimento de grafeno.

4.4 Efeito do grau de pureza do substrato de cobre

Durante a análise da influência do tempo de crescimento na qualidade do grafeno, também foi investigada a influência do grau de pureza do substrato de cobre utilizado. Para isso, foram mantidos os tempos de recozimento em hidrogênio e tempo de crescimento de 60 minutos cada, conforme as amostras das seções anteriores. Uma amostra de cobre da empresa Good Fellow[®] (99,9%) e uma amostra de cobre da empresa Alfa Aesar[®] (99,999%) foram submetidas ao tratamento no reator ao mesmo tempo, para não haver variações entre o processo. Os fluxos de hidrogênio e metano foram mantidos em 10 sccm e 105 sccm, respectivamente.

A figura 4.11 mostra os espectros Raman obtidos para as duas amostras com diferentes graus de pureza do cobre. No espectro da amostra Good Fellow, com grau de pureza menor, os picos G e 2D são mais largos e a intensidade entre os picos é quase a mesma. Enquanto que no espectro da amostra Alfa Aesar, com grau de pureza maior, os picos são mais estreitos e a intensidade do pico 2D é maior que a do pico G.

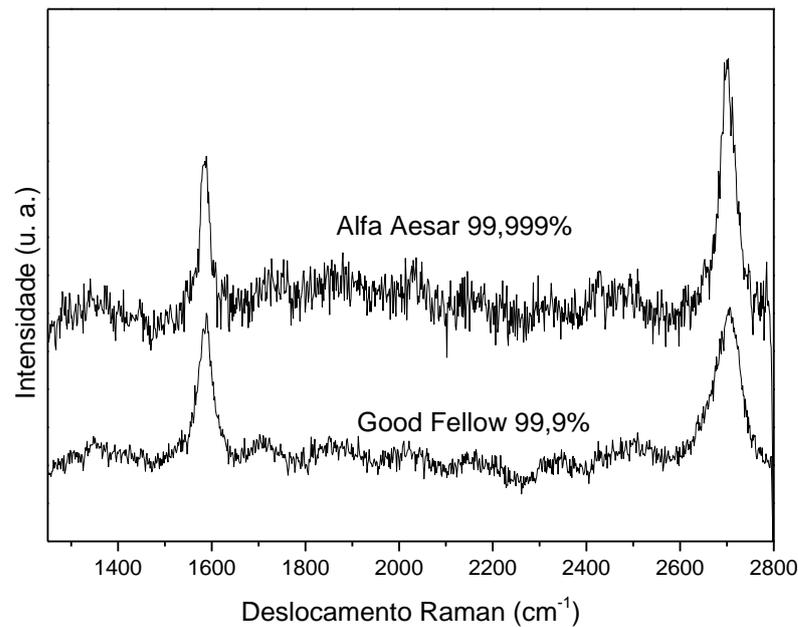


Figura 4.11 - Espectros Raman para amostras de grafeno crescido sobre cobre com grau de pureza 99,9% e 99,999%.

Na tabela 4.3 temos os valores da razão I_{2D}/I_G e a largura a meia altura dos picos G e 2D para as duas amostras.

Tabela 4.3 - Razão I_{2D}/I_G e FWHM para amostras de grafeno em função do grau de pureza do substrato de cobre.

Pureza do cobre	I_{2D}/I_G	FWHM (G)	FWHM (2D)
99,9 %	1,04	41,02	59,52
99,999 %	1,67	23,54	35,35

A diferença de valores entre as amostras mostra que o grau de pureza do substrato de cobre influencia na qualidade do grafeno obtido. A amostra com grau de pureza maior apresentou características de grafeno monocamada de boa qualidade.

As amostras foram transferidas para o SiO_2/Si através do procedimento descrito na seção 2.2, com a intenção de comparar os resultados com uma amostra comercial da empresa Graphene Supermarket[®]. Foram realizadas medidas de mapeamento nas amostras de grafeno sobre SiO_2/Si .

A figura 4.12a mostra o mapeamento da razão I_{2D}/I_G para a amostra com grau de pureza menor (99,9%) da Good Fellow[®]. Assim como a amostra de 60 minutos na seção anterior, que foi tratada nas mesmas condições, o mapeamento possui muitos pontos em que a razão I_{2D}/I_G é menor que 1. Porém, é notável que a transferência para o substrato de SiO_2/Si aumentou significativamente a quantidade de pontos com razão I_{2D}/I_G maior que 2, mostrando que os substratos de cobre diminuem essa razão nos espectros Raman. Esse efeito de aumento da intensidade do pico 2D no espectro do grafeno sustentado pelo SiO_2/Si , em relação ao Cu, ocorre devido a dopagem induzida no grafeno pelo substrato de cobre, que modifica o nível de Fermi e reduz a interação entre fônons e pares elétrons-lacunas e, conseqüentemente, diminui a intensidade do pico 2D [54]. Em alguns pontos a razão I_{2D}/I_G foi maior que 4. Esses pontos devem ser desconsiderados, pois são espectros que não apresentam sinal de grafeno e a simulação automática do software Origin Pro 8.6[®] fica comprometida.

A figura 4.12b mostra o mapeamento da razão I_{2D}/I_G para a amostra com grau de pureza maior (99,999%) da Alfa Aesar[®]. Em relação ao grafeno crescido sobre o cobre de menor pureza, é possível observar que este mapeamento apresenta quase a totalidade de pontos com razão I_{2D}/I_G maior que 2, o que indica que o grafeno crescido é de qualidade superior.

Como mencionado em um parágrafo anterior, foi realizada medida de mapeamento de espectroscopia Raman em uma amostra de grafeno monocamada comercial da empresa Graphene Supermarket[®] para comparação. A figura 4.12c apresenta o mapeamento da razão I_{2D}/I_G para a amostra comercial. A amostra é mais homogênea que as amostras produzidas no laboratório. Porém há alguns pontos medidos em que a razão I_{2D}/I_G calculada é menor que 2, mostrando que mesmo a amostra comercial possui pontos em que a qualidade do grafeno é inferior.

Da mesma forma que na seção 4.3, foram feitos histogramas dos dados e uma comparação mais quantitativa. A figura 4.13 apresenta os histogramas da razão I_{2D}/I_G para a amostra com substrato com grau de pureza 99,9%, com grau de pureza 99,999% e a amostra comercial. A distribuição da amostra Good Fellow é mais larga do que a amostra Alfa Aesar, mostrando que o grau de pureza do substrato de cobre influencia na homogeneidade do grafeno crescido. Em comparação com a amostra comercial, as duas amostras fabricadas tem distribuição alargadas, mas a mediana da amostra Alfa Aesar é maior que as outras duas, indicando que o grafeno crescido sobre o substrato com grau de pureza 99,999% em alguns pontos é ainda melhor que o grafeno comercial.

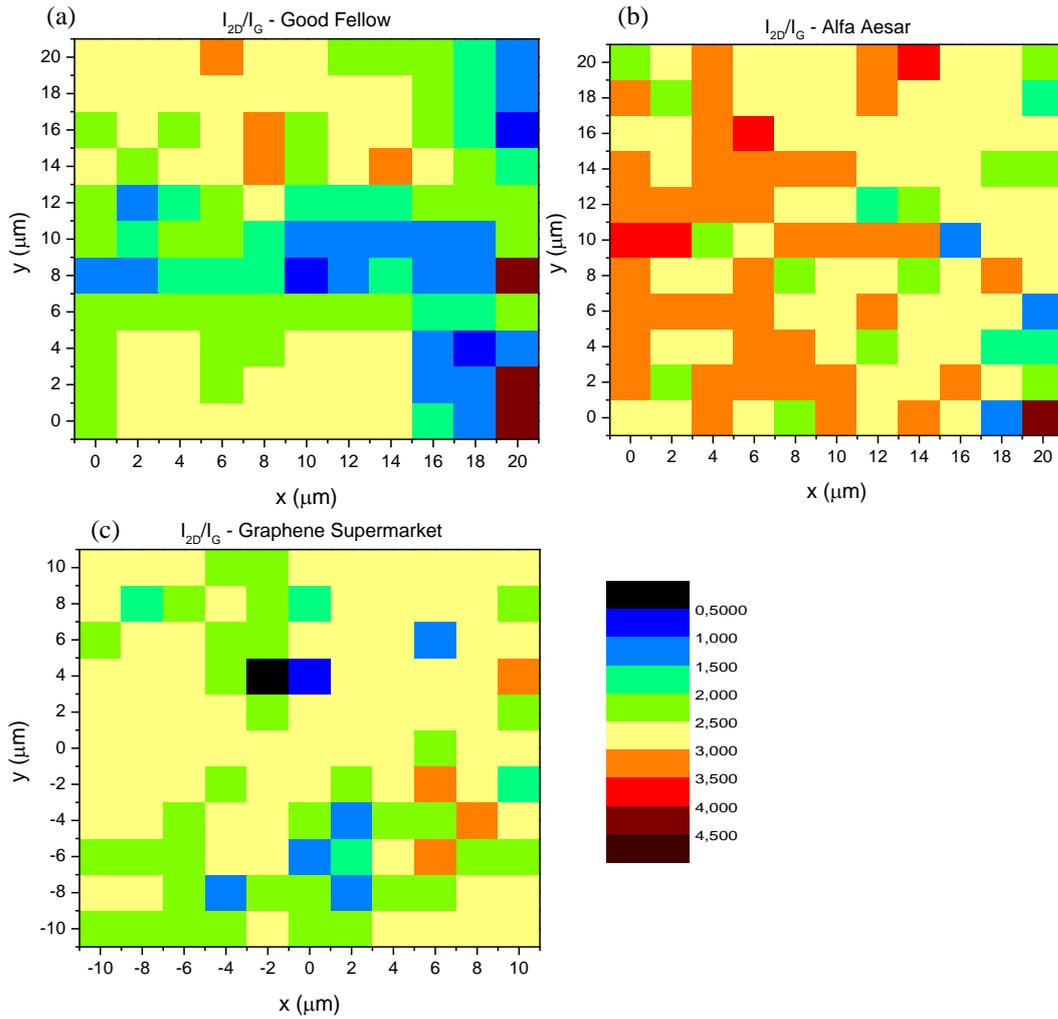


Figura 4.12 - Razão I_{2D}/I_G em função de uma área da amostra de grafeno crescido em 60 minutos sobre cobre com grau de pureza de (a) 99,9% e (b) 99,999% e transferida para SiO_2/Si . (c) Razão I_{2D}/I_G em função de uma área da amostra de grafeno Graphene Supermarket.

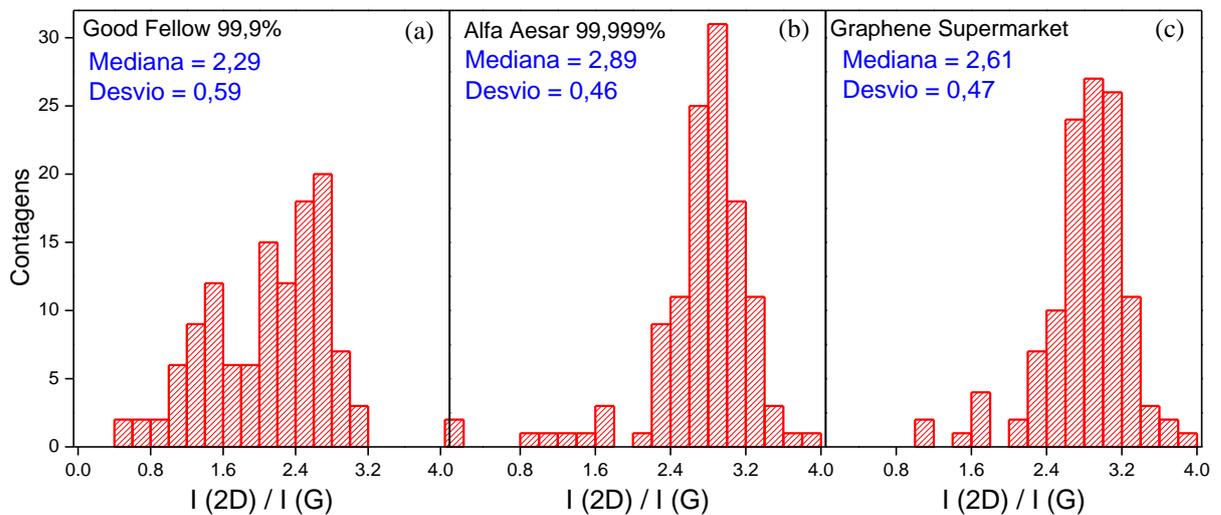


Figura 4.13 - Histogramas da razão I_{2D}/I_G para as amostras de grafeno crescidas nos substratos de cobre com grau de pureza de (a) 99,9% e (b) 99,999% e (c) para amostra comprada sobre SiO_2/Si .

A figura 4.14 apresenta os histogramas para as três amostras comparando a largura à meia altura dos picos G e 2D. As medianas da FWHM(G) para as três amostras foram muito próximas em valor, mas é possível observar que a distribuição da amostra Good Fellow é mais larga que as outras, havendo vários pontos acima de $\text{FWHM(G)}=30 \text{ cm}^{-1}$, que caracteriza grafeno de menor qualidade. O mesmo comportamento das distribuições ocorre para a FWHM(2D), sendo muito mais larga para a amostra Good Fellow. Além disso, as medianas das amostras produzidas são maiores que a mediana de FWHM(2D) da amostra comercial, mostrando que o grafeno produzido ainda apresenta diferenças em relação ao comercial em questão de qualidade.

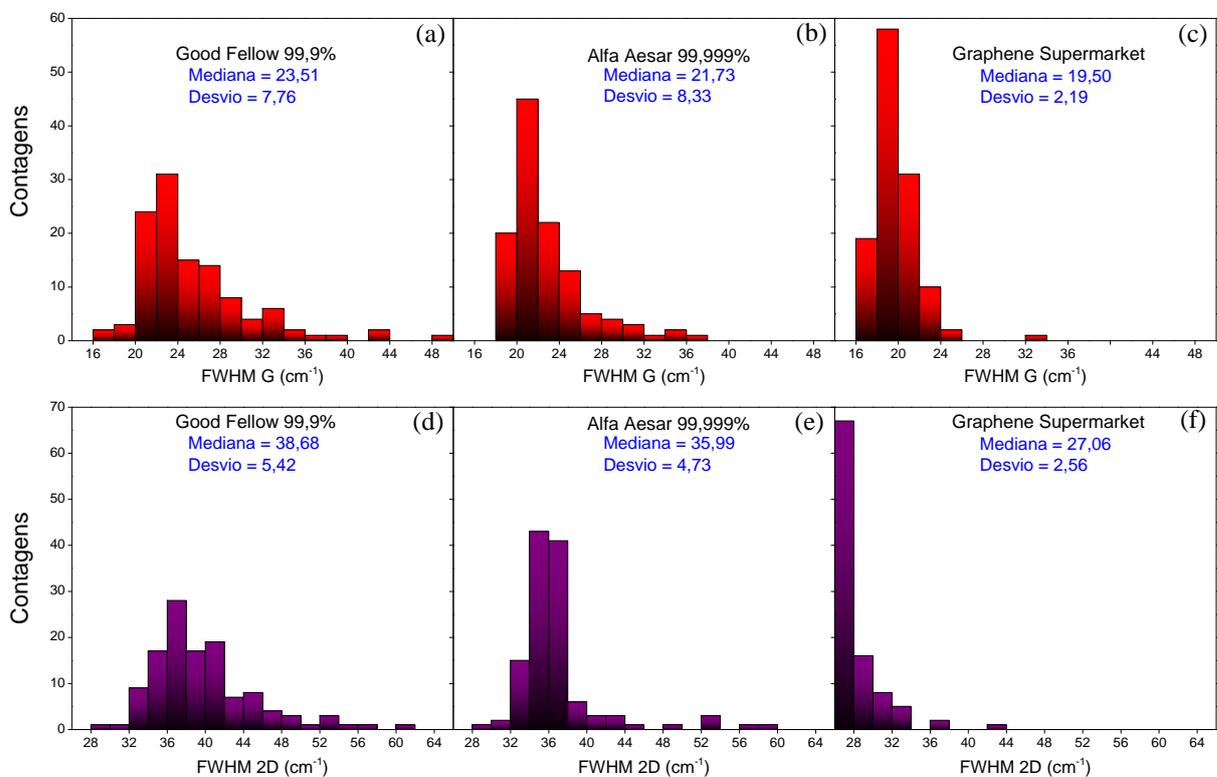


Figura 4.14 - Histogramas da FWHM(G) e FWHM(2D) para as amostras de grafeno crescidas nos substratos de cobre com grau de pureza de (a,d) 99,9% e (b,e) 99,999% e (c,f) para amostra comprada sobre SiO_2/Si .

Essa diferença de FWHM(2D) da amostra comercial em relação às amostras produzidas pode ser explicada pelo processo de transferência que ainda não foi totalmente controlado no laboratório. A figura 4.15 apresenta imagens de Microscopia Óptica das duas amostras sobre o SiO_2/Si após a transferência e da amostra comercial. Os resíduos de PMMA (manchas verdes) e as rachaduras (regiões mais claras mostrando o substrato de SiO_2) presentes nas

duas amostras produzidas mostram que é necessário ainda otimizar o processo de transferência e buscar estratégias para diminuir os defeitos causados pela transferência.

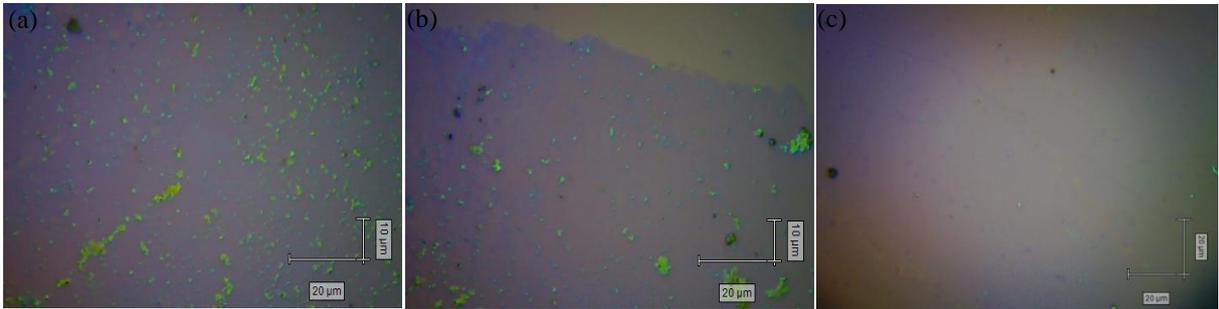


Figura 4.15 - Imagens de Microscopia Óptica para as amostras de grafeno crescidas nos substratos de cobre com grau de pureza de (a) 99,9% e (b) 99,999% e transferidas para SiO_2/Si e (c) para amostra comprada sobre SiO_2/Si .

A medida direta dos defeitos presentes no grafeno produzido e comercial foi realizada através de mapeamento da razão I_D/I_G para as três amostras. A figura 4.16a mostra o mapeamento da razão I_D/I_G para amostra Good Fellow com substrato de cobre de grau de pureza menor. Em vários pontos medidos, a razão I_D/I_G calculada foi maior que 0,5. Além disso, poucos pontos calculados tiveram razão menor que 0,1, o que indica um grafeno mais defeituoso em toda a área medida.

A figura 4.16b apresenta o mapeamento da razão I_D/I_G para a amostra de grafeno crescido sobre substrato de maior grau de pureza. O gráfico mostra que a amostra Alfa Aesar tem alguns pontos acima de 0,2, mas em grande parte a razão I_D/I_G é menor que 0,2, indicando que o grafeno é mais homogêneo e possui menos defeitos que o grafeno crescido sobre cobre de menor pureza.

A figura 4.16c apresenta a razão I_D/I_G para a amostra comprada da Graphene Supermarket de grafeno monocamada sobre SiO_2/Si . A grande cobertura de pontos com razão I_D/I_G abaixo de 0,1 mostra que a amostra comprada possui grafeno de alta qualidade e pouco defeituoso. Apenas alguns pontos apresentaram razão calculada acima de 0,2.

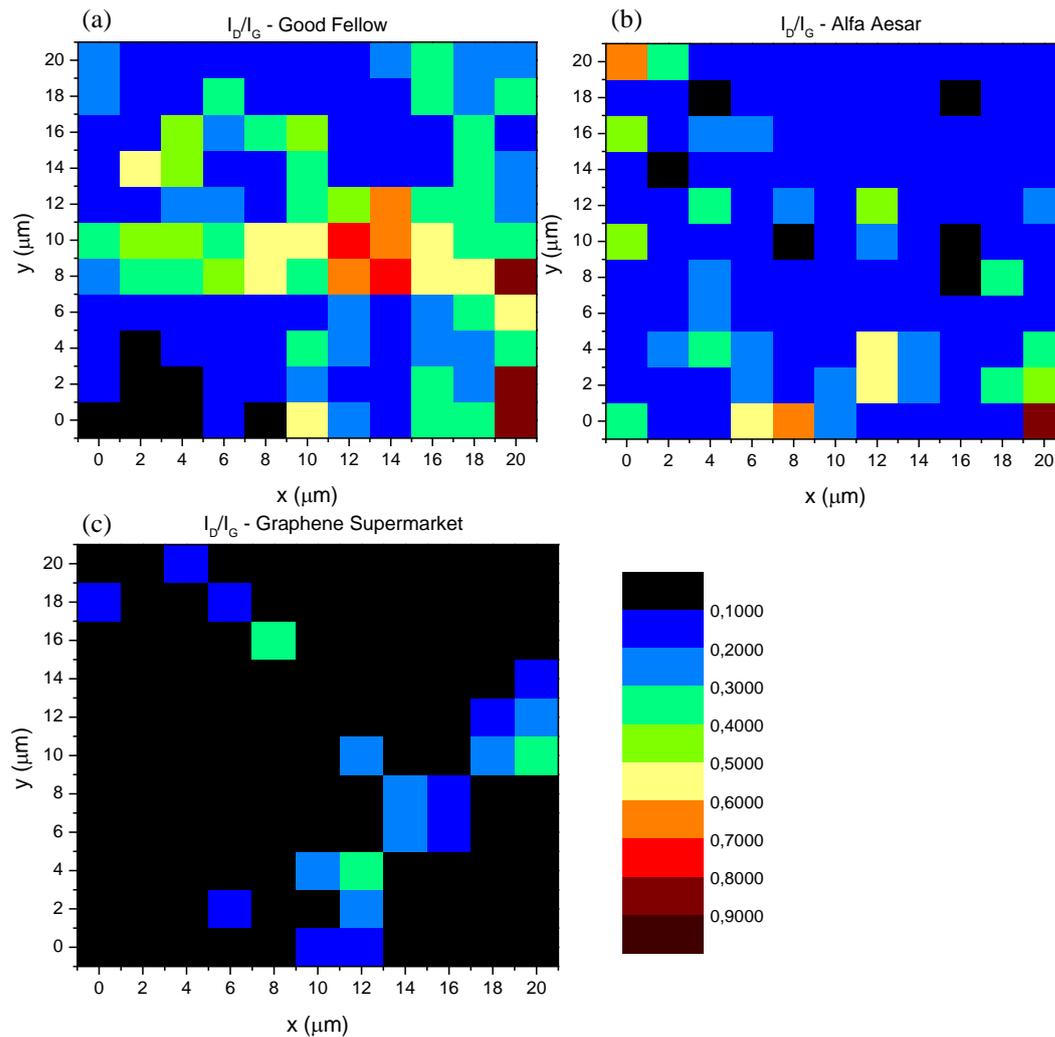


Figura 4.16 - Razão I_D/I_G em função de uma área da amostra de grafeno crescido em 60 minutos sobre cobre com grau de pureza de (a) 99,9% e (b) 99,999% e transferida para SiO_2/Si . (c) Razão I_D/I_G em função de uma área da amostra de grafeno Graphene Supermarket.

A figura 4.17 mostra os histogramas da razão I_D/I_G para as amostras comparadas nesta seção. A mediana da amostra Good Fellow é de 0,22 e da amostra Alfa Aesar é de 0,16, mostrando que o grau de pureza maior influencia positivamente no crescimento de grafeno sobre substrato de cobre. Além disso, a distribuição do histograma da amostra Alfa Aesar mostra que o grau de pureza maior permite obter filmes de grafeno mais homogêneos. Em comparação com a amostra comercial, ambas amostras produzidas tem características de grafeno mais defeituoso. Isso é devido ao processo de transferência que, como visto na figura 4.15, ocasiona em resíduos de PMMA e rachadura na área do grafeno e colaboram para aumentar a intensidade do pico D.

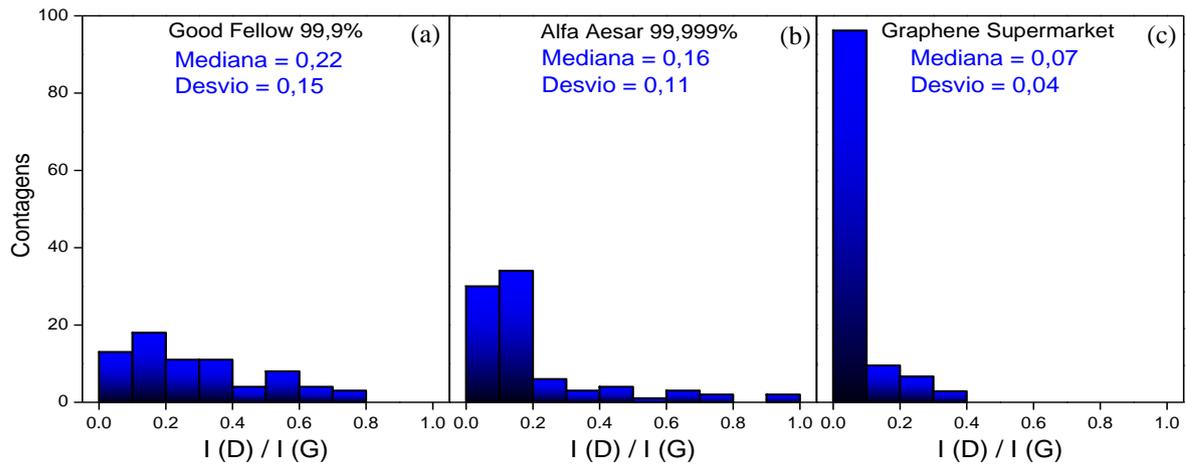


Figura 4.17 - Histogramas da razão I_D/I_G para as amostras de grafeno crescidas nos substratos de cobre com grau de pureza de (a) 99,9% e (b) 99,999% e (c) para amostra comprada sobre SiO_2/Si .

Para investigar a razão da influência do grau de pureza do substrato no crescimento de grafeno de alta qualidade, foram realizadas análise com microscopia óptica nas amostras de grafeno antes da transferência para o substrato de silício. A figura 4.18 apresenta as imagens de grafeno crescido sobre cobre com grau de pureza 99,9% e 99,999%. Como foi mencionado anteriormente, o grafeno não é visível sobre o substrato de cobre devido à falta de contraste óptico. Porém, é possível observar uma diferença de morfologia entre os substratos de cobre com grau de pureza menor e maior. O cobre Good Fellow (grau de pureza menor) apresenta contornos de grão bem delimitados, além de algumas manchas, que conduzem ao crescimento de grafeno não homogêneo durante a coalescência dos núcleos de grafeno. O cobre Alfa Aesar (grau de pureza maior) apresenta contornos mais suaves e permite o crescimento de grafeno mais uniforme.

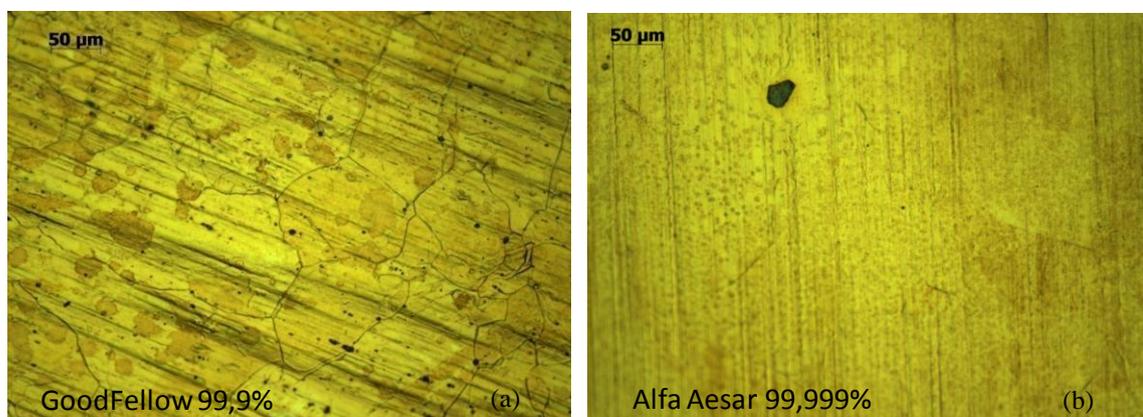


Figura 4.18 - Imagens de Microscopia Óptica para as amostras de grafeno crescidas nos substratos de cobre com grau de pureza de (a) 99,9% e (b) 99,999%.

A figura 4.19 apresenta um possível modelo do que ocorre usando dois substratos de cobre com diferentes graus de pureza. O substrato policristalino de cobre foi representado em laranja e os núcleos de grafeno foram representados em cinza. A morfologia do substrato com menor grau de pureza apresentou maior número de contornos de grão por área, como visto na figura 4.18a. Isso provavelmente ocasionou num maior número de núcleos de grafeno formados em relação à amostra de grafeno crescido sobre substrato com grau de pureza maior, o que contribuiu para a formação de um grafeno mais policristalino e, conseqüentemente, de menor qualidade.

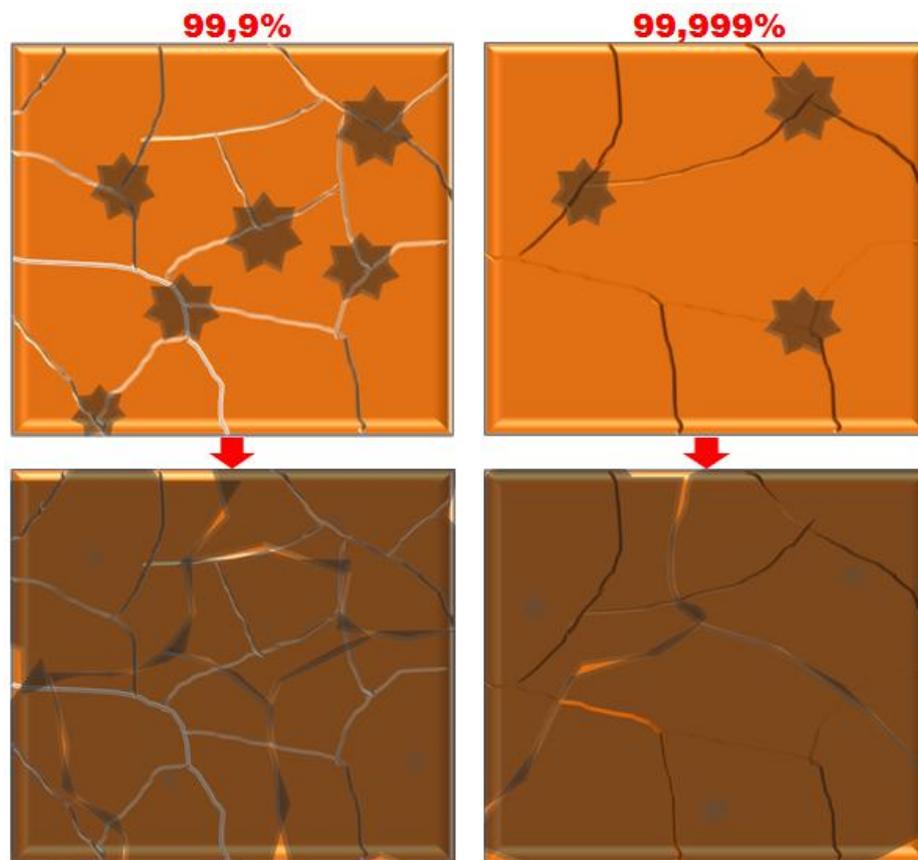


Figura 4.19 - Esquema de nucleação e coalescência dos grãos de grafeno (cinza) sobre substrato de cobre (laranja) com grau de pureza (a) e (c) menor e (b) e (d) maior.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES - PARTE 2

Interação de hidrogênio com monocamadas de grafeno sobre SiO₂/Si

Ao longo deste capítulo serão abordados os resultados obtidos da interação de hidrogênio com monocamadas de grafeno. O capítulo está dividido em quatro seções principais, apresentando os resultados obtidos pelas técnicas de Análise por Reação Nuclear, Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X, Análise por Absorção de Raios X e Espectroscopia Raman. A descrição do procedimento para preparação das amostras analisadas neste capítulo está na seção 3.3.

5.1 Análise por Reação Nuclear

Análise por Reação Nuclear foi realizada para quantificar o hidrogênio incorporado e desorvido das amostras de grafeno. Com o objetivo de diferenciar hidrogênio incorporado durante o tratamento térmico e/ou durante a exposição da amostra ao ar atmosférico, foi utilizado o isótopo raro deutério (D, 0,015% de abundância na atmosfera).

A figura 5.1 mostra a densidade areal de deutério em função da temperatura de tratamento em deutério. As amostras de SiO₂/Si com (círculos vermelhos) e sem grafeno (quadrados pretos) foram tratadas termicamente nas mesmas condições para fins de comparação. A diferença (triângulos azuis) entre essas duas configurações de amostras representa a quantidade de deutério incorporada apenas no grafeno. Em 200 °C, a incorporação de deutério foi similar para ambas as amostras, e a diferença foi abaixo do limite de sensibilidade da técnica. Em 400 °C, observa-se um aumento na incorporação de D em ambas as amostras, com presença significativa na amostra com grafeno. Foi observada uma incorporação de $1,0 \times 10^{14}$ D/cm² apenas no grafeno (triângulos). Em 600 °C, a quantidade de deutério aumenta para $2,0 \times 10^{14}$ D/cm² no grafeno. Em 800 °C, a quantidade de deutério no grafeno subiu para $3,5 \times 10^{14}$ D/cm². A densidade areal de átomos de carbono do grafeno é de $3,82 \times 10^{15}$ C/cm² [71], então a incorporação máxima de deutério observada foi de aproximadamente 10% disso. Provavelmente a incorporação de deutério aconteceu em grande parte nos contornos de grão e defeitos já presentes no grafeno.

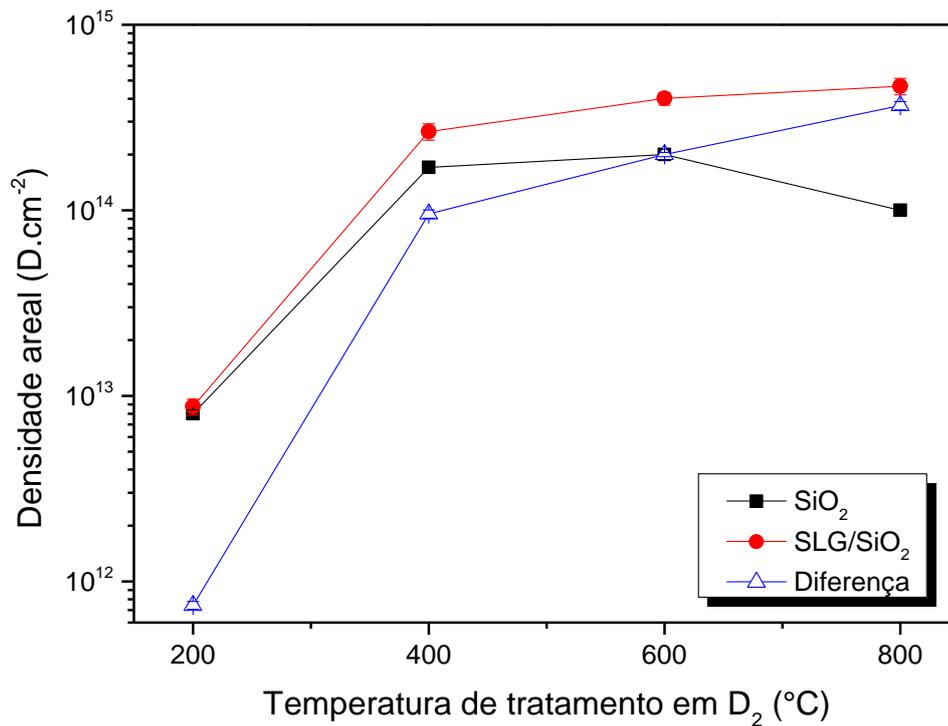


Figura 5.1 - Densidade areal de deutério em função da temperatura de tratamento em D₂ para filmes de SiO₂ de 300 nm de espessura crescidos sobre Si sem (quadrados pretos) e com (círculos vermelhos) grafeno. A diferença entre as densidades areais em amostras com e sem grafeno é representada pelos triângulos azuis. As linhas são apenas para guiar os olhos.

Após a etapa de incorporação, cinco amostras tratadas em 600 °C em D₂ foram usadas para investigar a dessorção do deutério do grafeno com tratamentos térmicos em atmosfera de N₂ para verificar o quão estável foi a incorporação do deutério. As amostras foram tratadas em temperaturas entre 200 e 800 °C.

A figura 5.2 mostra a densidade areal de deutério em função da temperatura de tratamento em N₂. A amostra com grafeno tratada apenas em 600 °C em deutério para comparação é representada por 0 °C. Até 400 °C, não foi observada dessorção significativa de deutério. Em 600 °C, observa-se que a dessorção de D foi aproximadamente $2,0 \times 10^{14}$ D/cm² para as amostras com e sem grafeno, indicando que a quantidade de deutério que dessorve nesta temperatura está vindo do filme de óxido de silício. Em 800 °C, observa-se a dessorção de D de aproximadamente 80% do valor inicial, considerando apenas a diferença entre as amostras com e sem grafeno. É importante notar que a dessorção do deutério partindo do grafeno ocorre apenas a temperaturas superiores a 600 °C, indicando uma configuração muito estável do hidrogênio no grafeno.

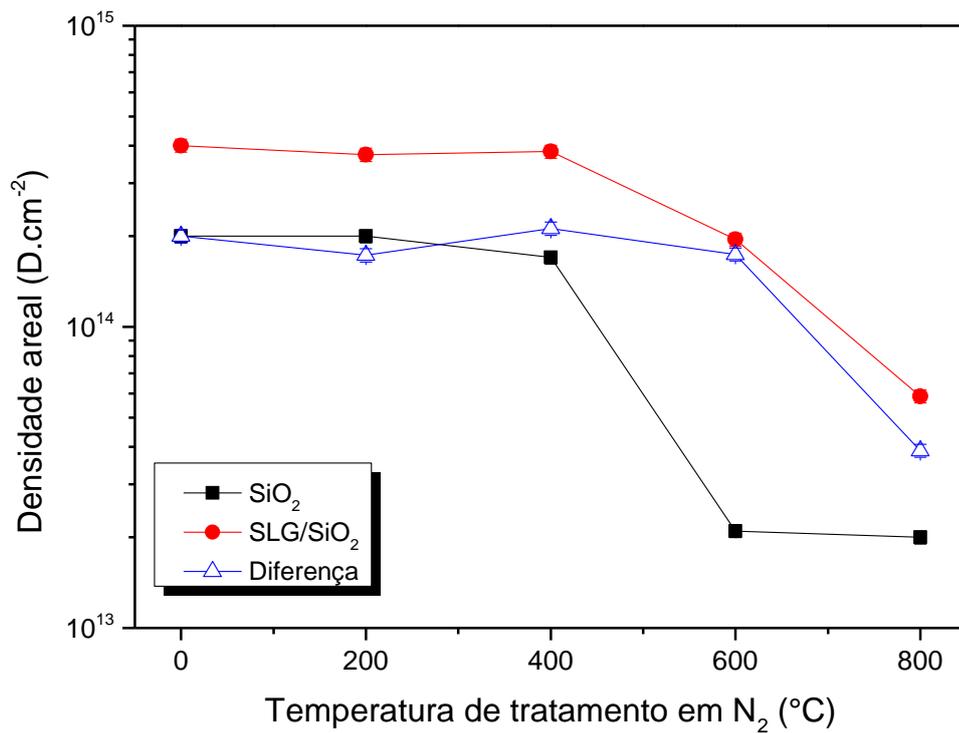


Figura 5.2 - Densidade areal de deutério em função da temperatura de tratamento em N₂ para filmes de SiO₂ de 300 nm de espessura crescidos sobre Si sem (quadrados pretos) e com (círculos vermelhos) grafeno. A diferença entre as densidades areais em amostras com e sem grafeno é representada pelos triângulos azuis. As linhas são apenas para guiar os olhos.

5.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para avaliar a qualidade estrutural e a densidade de defeitos no grafeno. Os espectros Raman de amostras de grafeno medidos a 482,5 nm exibiram as bandas D (~1350 cm⁻¹), G (~1580 cm⁻¹) e 2D (~2680 cm⁻¹). A Figura 5.3 mostra os espectros obtidos para cada amostra tratada em D₂. Em 200 °C, observou-se que o espectro obtido é ainda muito semelhante ao espectro da amostra sem tratamento, apenas com intensidade da banda 2D menor. Em 400 °C, observou-se o aumento da intensidade do pico D, revelando o aumento de defeitos na estrutura do grafeno com a incorporação de hidrogênio. A partir de 600 °C, observa-se um leve deslocamento dos picos para frequências maiores, chamado também de '*blueshift*', e a diminuição do pico 2D em relação ao pico G é acentuada. Além disso, observa-se o alargamento dos picos, relacionado com a amorfização do carbono. Em 800 °C, o pico D torna-se mais evidente, e o alargamento do pico 2D aumenta.

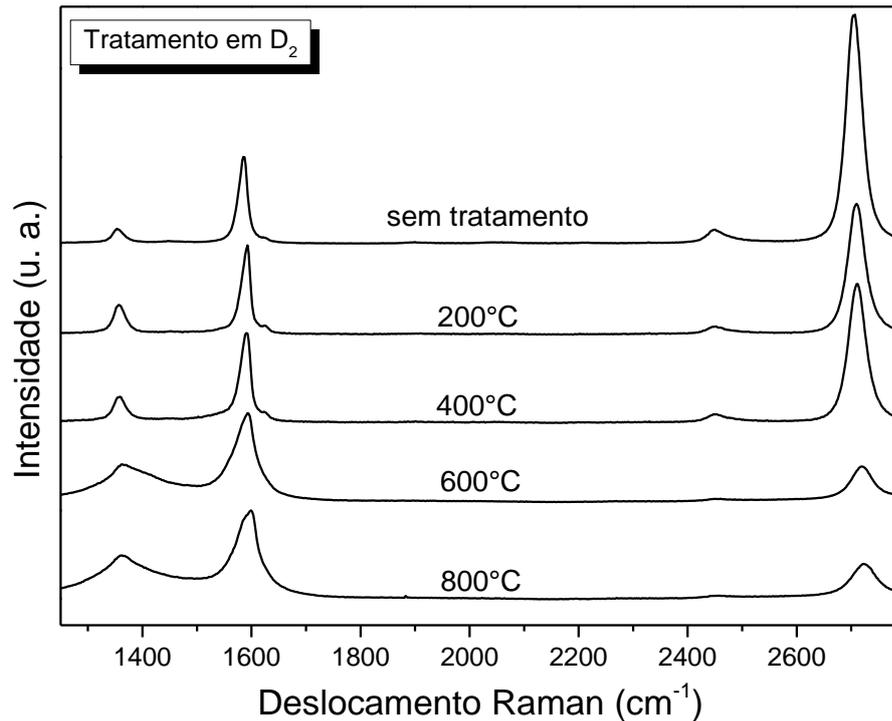


Figura 5.3 - Espectros Raman em função da temperatura de tratamento em D_2 .

A Figura 5.4a mostra a razão I_{2D}/I_G , que diminui conforme maior a dopagem do grafeno [54]. Em 200 °C, a razão I_{2D}/I_G diminui em relação à amostra sem tratamento, mostrando que os tratamentos térmicos em deutério geram dopagem do grafeno. Em 400 °C, esta razão praticamente mantém-se. A partir de 600 °C, a razão I_{2D}/I_G diminui para valores abaixo de 0,5, mostrando que o grafeno está sendo dopado fortemente em altas temperaturas.

A figura 5.4b mostra a razão I_D/I_G , que estima a quantidade de defeitos estruturais presentes no grafeno [72]. A razão apresenta um leve aumento até 400 °C, atingindo o máximo de I_D/I_G (800 °C) = 0,5, na mesma temperatura que a incorporação máxima de deutério ocorre neste estudo. Este valor revela que a incorporação de deutério induz o aumento nos defeitos na estrutura do grafeno.

A figura 5.4c mostra a largura à meia altura dos picos, o que também está relacionado com a qualidade estrutural do grafeno [72]. Os picos G e 2D mantêm-se praticamente constantes com a temperatura até 400 °C. A partir de 600 °C, o pico G é alargado devido a assimetria que apresenta, aumentando de 20 cm^{-1} para valores próximos de 50 cm^{-1} , que revela uma amorfização do carbono nestas temperaturas.

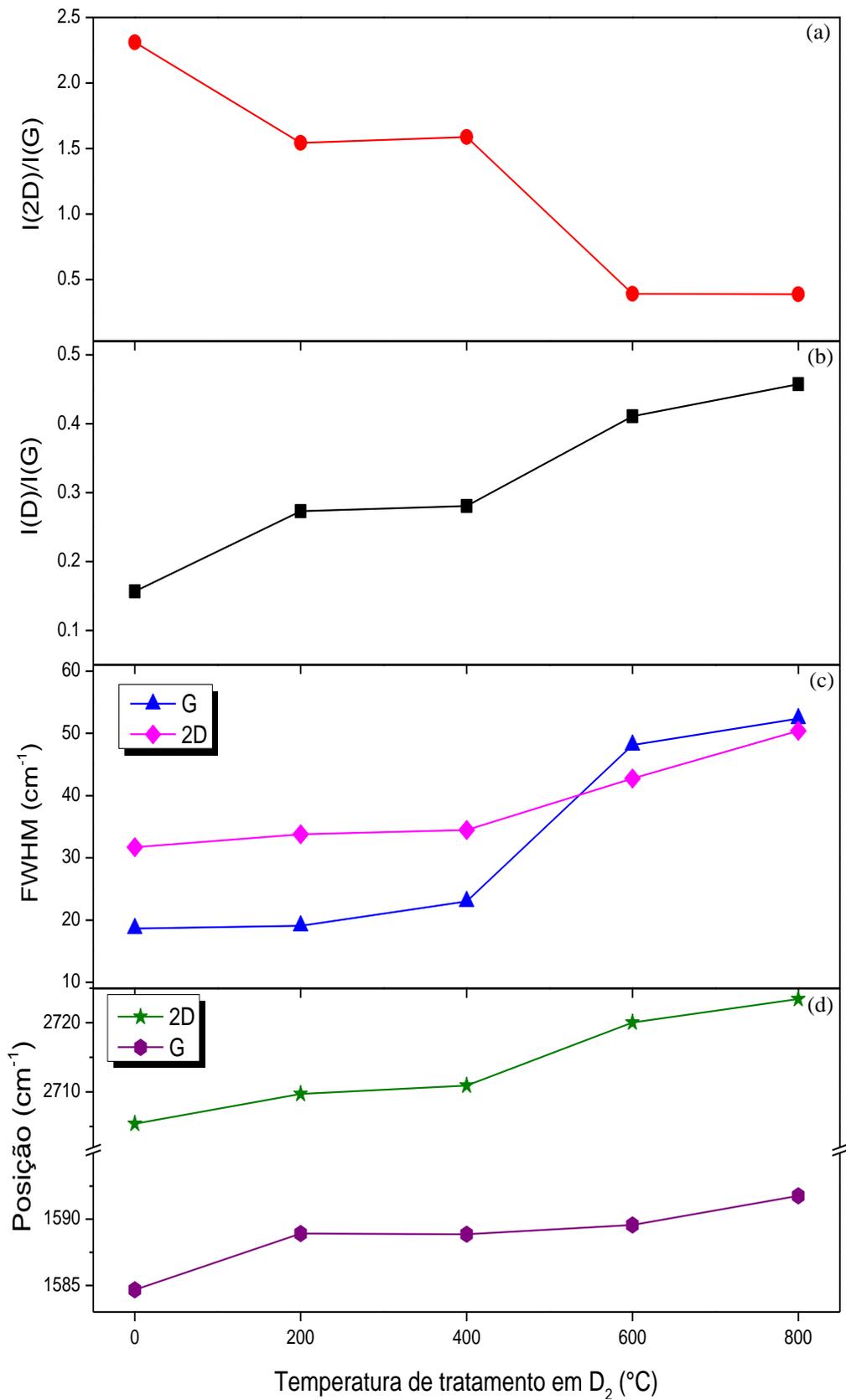


Figura 5.4 - (a) Razão I_{2D}/I_G , (b) Razão I_D/I_G , (c) Largura à Meia Altura (FWHM) dos picos G e 2D e (d) Posição dos picos G e 2D em função da temperatura de tratamento em D₂.

A figura 5.4d mostra as posições dos picos G e 2D nos espectros, que estão relacionadas com a dopagem ou tensão induzida no grafeno [73]. A partir de 200 °C, observa-se que ocorre o deslocamento dos picos para frequências maiores. O *blueshift* dos picos G e 2D é causado pela aproximação do grafeno com o substrato de SiO₂/Si à alta temperatura, que provoca uma dopagem do tipo-p no grafeno. Pode-se observar que este deslocamento é acentuado a partir de 600 °C.

A figura 5.5 mostra o valor em nanômetros da distância média entre defeitos (L_D), obtida através da relação [74]:

$$L_D^2 [nm^2] = \frac{4.3 \times 10^3}{E_L^4 [eV^4]} \left[\frac{I_D}{I_G} \right]^{-1} \quad (5.1)$$

onde E_L é a energia do laser incidente, I_D é a intensidade do pico D e I_G é a intensidade do pico G.

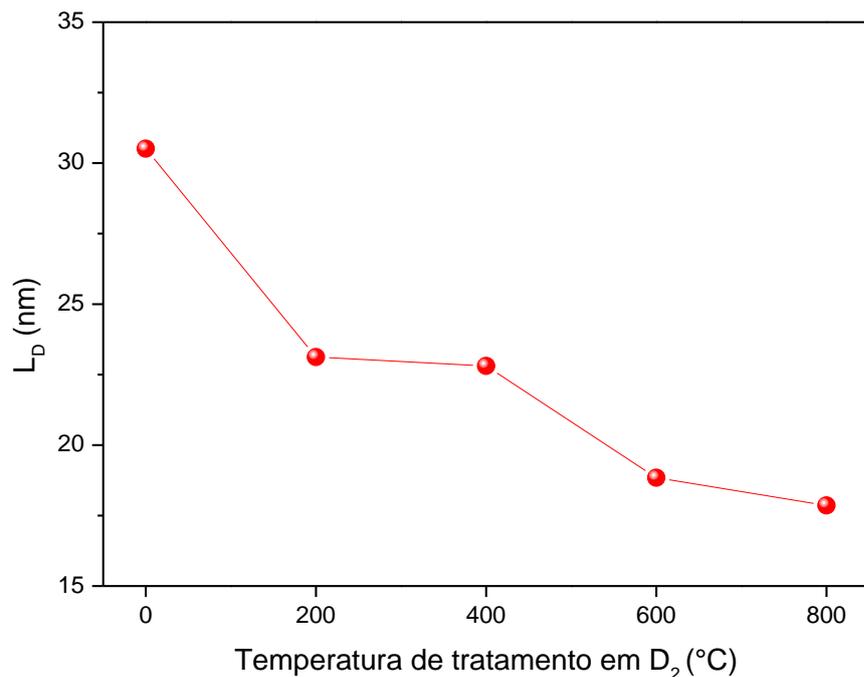


Figura 5.5 - Distância média entre defeitos (L_D) para amostras de grafeno monocamada tratadas em D₂.

A partir destes dados, foi obtido que a distância média entre defeitos proveniente da amostra comprada da empresa Graphene Supermarket[®] é de 31 nm. Os tratamentos térmicos realizados em atmosfera estática de D₂ causaram a aproximação média entre defeitos,

chegando ao número de 16 nm, que é quase 2 vezes menor do que a amostra sem tratamento, o que significa que há maior número de defeitos por área.

5.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X

A Espectroscopia de Fotoelétrons de Raio X foi utilizada para determinar o tipo de ligações químicas presentes no grafeno e o efeito dos tratamentos em deutério sobre seu ambiente químico. A calibração dos espectros foi realizada com uma amostra de ouro. A largura à meia altura das componentes foram mantidas em aproximadamente 1,0 eV.

A Figura 5.6 mostra os espectros para a região de energia do carbono 1s. Encontramos três configurações de ligações principais: Componente da ligação sp^2 (C-C) em 284,4 eV, representada como uma função assimétrica Doniach-Sunjic, componente da ligação sp^3 (C-C ou C-H) em 285,3 eV e a componente da ligação C-O em 287,3 eV, ambos representados como uma função Gaussiana-Lorentziana [75]. Até 400 °C, os espectros apresentam as mesmas componentes e poucas variações nas proporções. As ligações sp^3 não aumentam como esperado para temperaturas mais elevadas, onde o deutério está ligado ao grafeno, conforme demonstrado pelos dados de NRA. Isso mostra que o deutério apenas substitui as ligações sp^3 existentes no grafeno, o que também está de acordo com os dados apresentados anteriormente. A partir de 600 °C, observou-se a presença de componente C-H em 283,3 eV, indicando a ligação do deutério no carbono. Em 800 °C, a intensidade da componente C-H é acentuada.

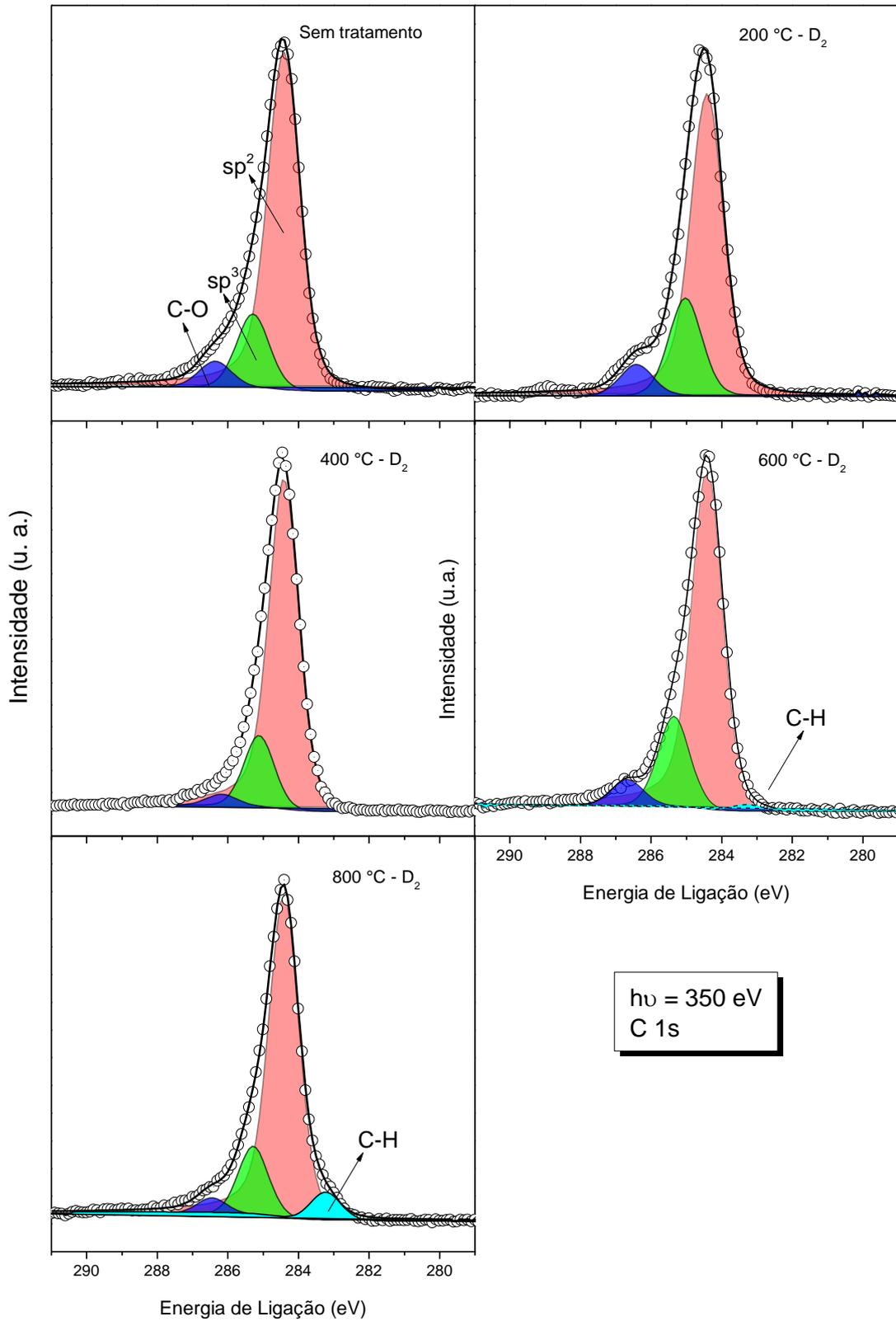


Figura 5.6 - Espectros de XPS das amostras sem tratamento e tratadas em D_2 em diferentes temperaturas. A deconvolução da região C 1s mostra os componentes sp^2 (laranja), sp^3 (verde), C-O (azul) e C-H (ciano).

A figura 5.7 contém os espectros "survey" de XPS, abrangendo as regiões do C 1s e Si 2p para cada amostra tratada em diferentes temperaturas em D₂. A intensidade relativa de carbono diminui mais da metade em comparação com o sinal de silício até atingir 800 °C, confirmando que para temperaturas mais altas, os tratamentos térmicos causam *etching* do grafeno.

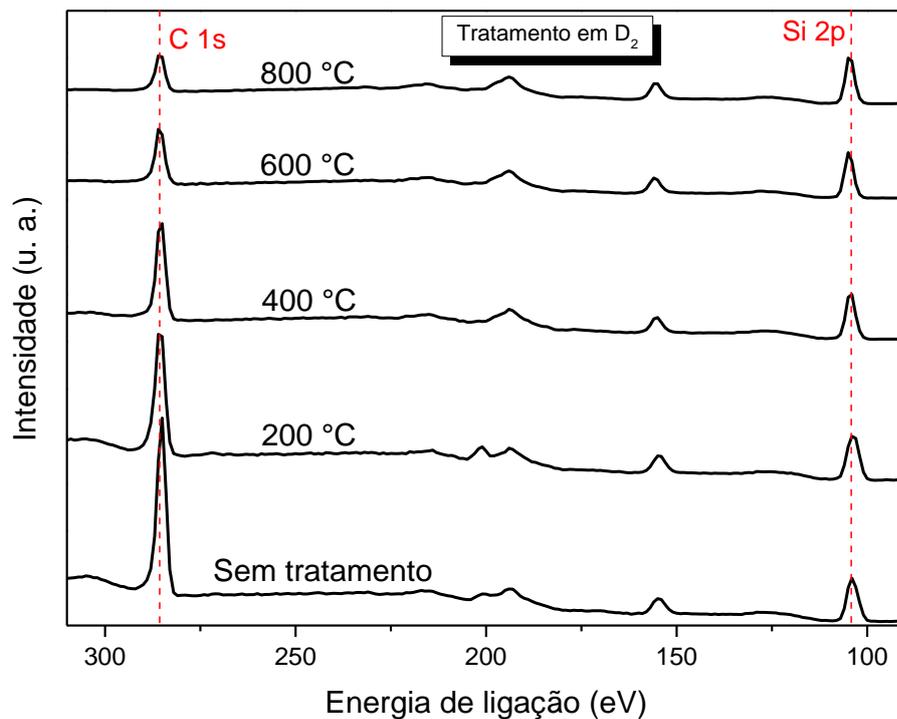


Figure 5.7 - Espectros 'survey' de XPS em função da temperatura de tratamento em D₂. Linhas verticais pontilhadas marcam as regiões C 1s e Si 2p.

A figura 5.8 apresenta um possível modelo da incorporação do hidrogênio com o grafeno. O hidrogênio é incorporado fortemente no grafeno a partir de 400 °C, mas nesta temperatura o hidrogênio ainda não está ligado quimicamente. A partir de 600 °C, o hidrogênio é quimissorvido na superfície do grafeno, representado pela amorfização do carbono mostrado na Espectroscopia Raman e pela presença da componente C-H no XPS. Provavelmente, o aumento da temperatura provoca o *etching* do grafeno e o hidrogênio liga-se com o carbono nas ligações pendentes criadas e também nos contornos de grão já presentes na estrutura.

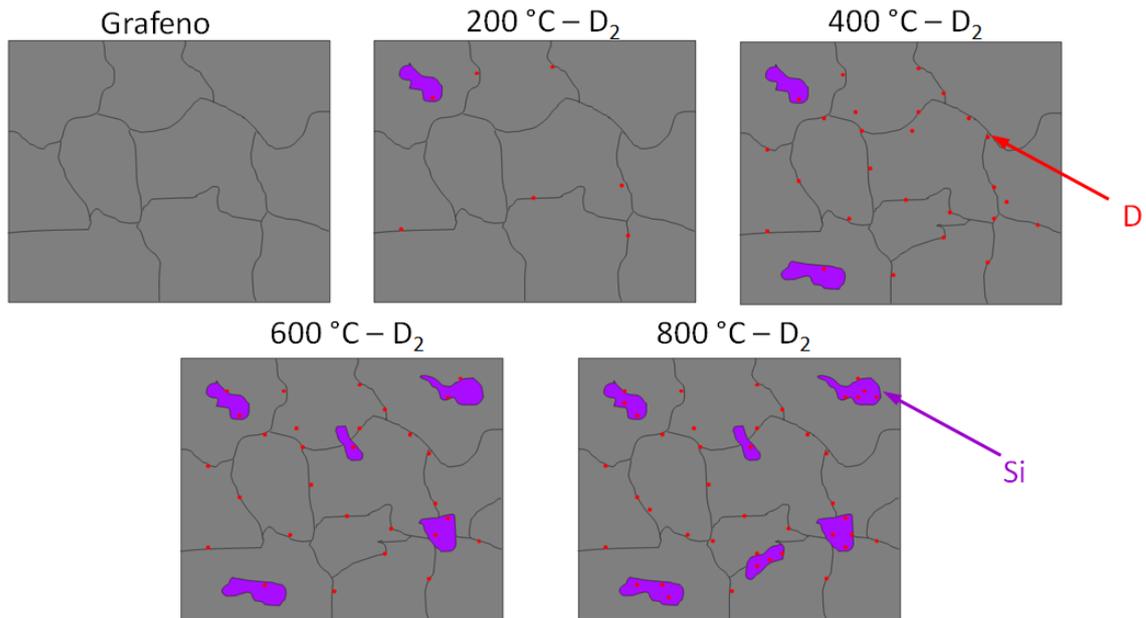


Figura 5.8 - Esquema da interação do hidrogênio com a superfície do grafeno com o aumento da temperatura. Deutério representado em vermelho e a superfície do SiO₂ exposta pelo *etching* do grafeno representada em roxo.

5.4 Análise por Absorção de Raios X

Análise por Absorção de Raios X foi utilizada para identificar a orientação de ligações de carbono para amostras tratadas em D₂. Três configurações principais de ligações foram observadas: $\pi^*_{(C-C)}$ em 285 eV, $\sigma^*_{(C-H)}$ em 287 eV e $\sigma^*_{(C-C)}$ em 292 eV [76]. As medidas foram realizadas em três ângulos diferentes. O feixe incidente com ângulo de 90° em relação ao plano da amostra foi utilizado por ser mais sensível à ligações no plano da amostra (ligação $\sigma^*_{(C-C)}$ para o grafeno totalmente plano). O ângulo de 45° foi usado como ângulo intermediário. E o ângulo de 20° foi utilizado por ser mais sensível à ligações fora do plano da amostra (ligação $\pi^*_{(C-C)}$ para o grafeno totalmente plano).

A Figura 5.9 mostra os espectros normalizados para a região da borda de absorção do carbono nesses três ângulos. Observamos que a componente $\pi^*_{(C-C)}$ e a componente $\sigma^*_{(C-H)}$ aumentam com a temperatura medida em qualquer ângulo, indicando não haver orientação preferencial para a ligação de hidrogênio, o que corrobora a hipótese que o hidrogênio está ligando-se aos contornos de grão. Além disso, observamos que o componente $\sigma^*_{(C-C)}$ do plano grafeno diminui com o aumento da temperatura, indicando a ondulação do grafeno com a temperatura.

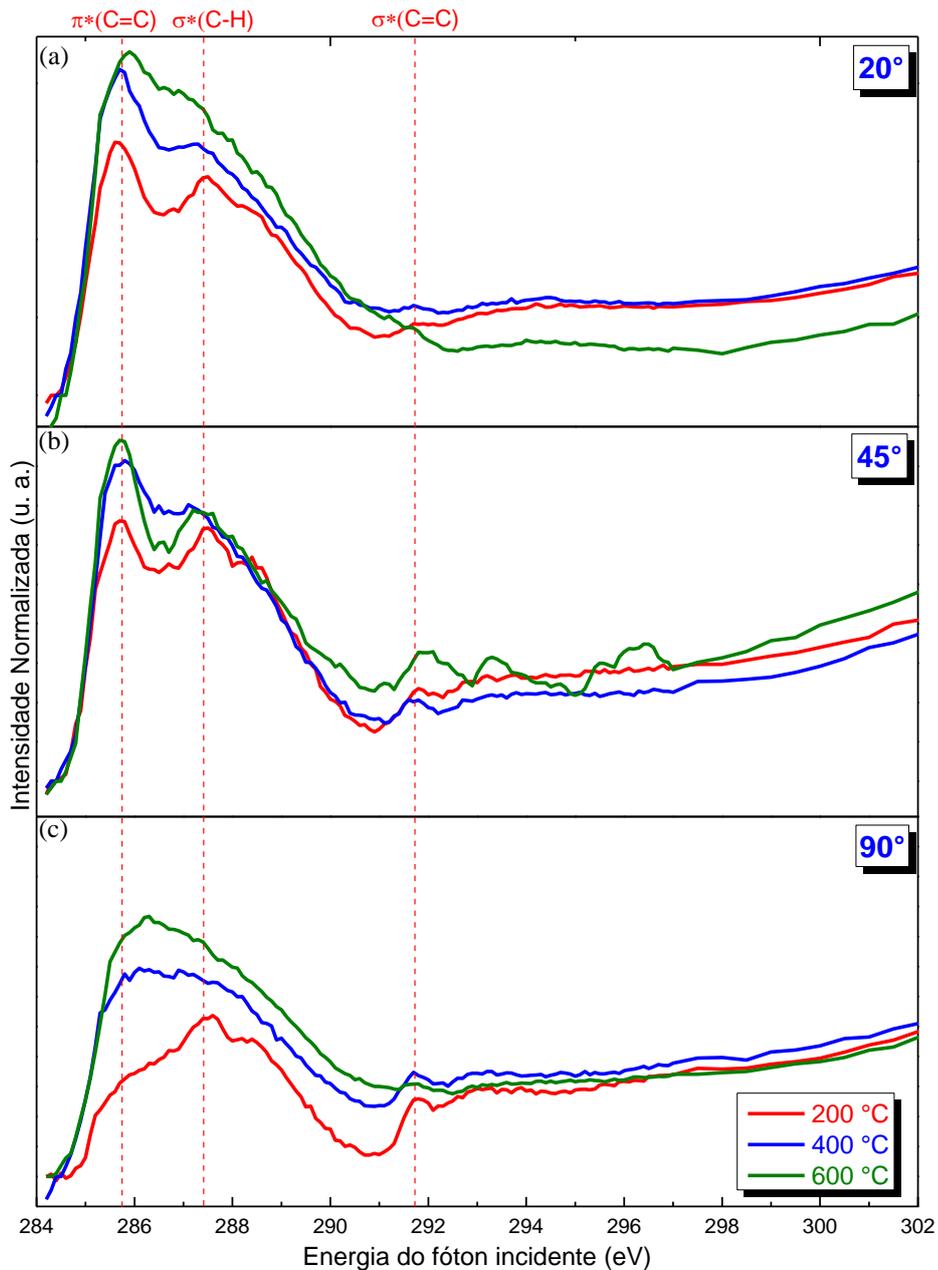


Figure 5.9 - Espectros de NEXAFS na região da borda de absorção do carbono em função da temperatura de tratamento em D_2 medida em (a) 20° , (b) 45° e (c) 90° em relação ao plano da amostra.

Linhas verticais pontilhadas marcam as componentes $\pi^*(C-C)$, $\sigma^*(C-H)$ e $\sigma^*(C=C)$.

A figura 5.10 apresenta os espectros normalizados de NEXAFS para os três ângulos medidos da amostra tratada em D_2 a $200^\circ C$. Através dos espectros, foram obtidas as intensidades das componentes $\pi^*(C-C)$ em cada ângulo. Esses valores de intensidades foram colocados em um gráfico em função do \cos^2 do ângulo do feixe incidente, como mostra o gráfico menor no canto superior direito da figura. Assim, foi possível fazer um ajuste linear e obter o valor

extrapolado da intensidade dessa componente no que seria o ângulo de incidência 0° . O mesmo procedimento foi realizado para as outras temperaturas.

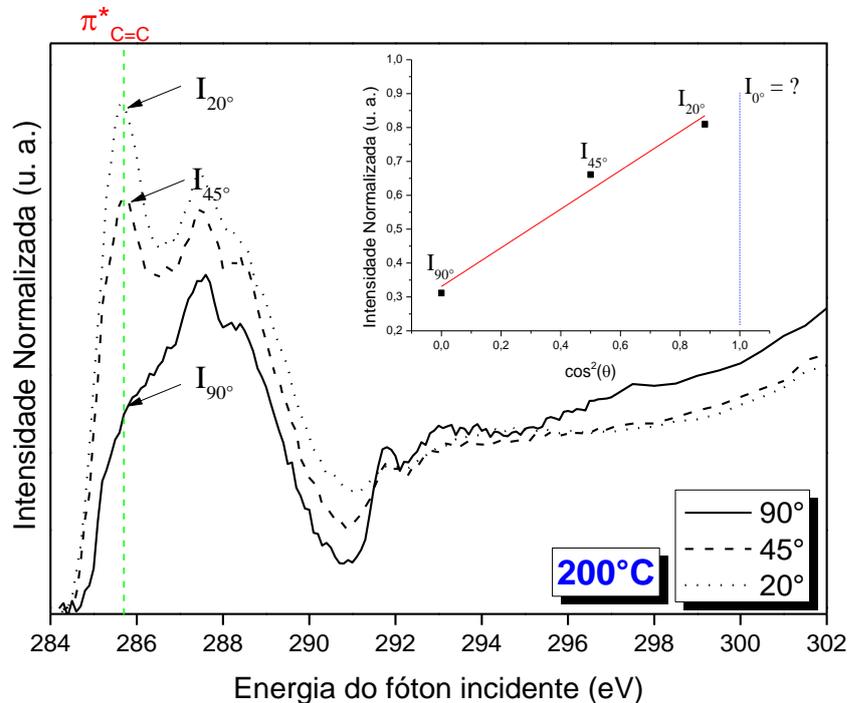


Figura 5.10 - Espectros NEXAFS para amostra tratada em D_2 a $200^\circ C$ em função do ângulo do feixe incidente em relação à amostra. O gráfico menor apresenta a intensidade da componente $\pi^*(C-C)$ em função do \cos^2 do ângulo de incidência.

A relação entre os valores da intensidade da componente $\pi^*(C-C)$ em 0° e 90° permitiu obter os valores da taxa de dicroísmo (TD), que permite identificar o quão enrugado está o grafeno [77]:

$$TD = \frac{(I_{90^\circ} - I_0^\circ)}{(I_{90^\circ} + I_0^\circ)} \quad (5.2)$$

onde I_{90° é a intensidade da componente $\pi^*(C-C)$ com o ângulo do feixe de incidência perpendicular à amostra e I_0° é a intensidade da componente $\pi^*(C-C)$ com o ângulo do feixe de incidência paralelo à superfície da amostra.

O valor de -1 seria equivalente a um grafeno completamente plano e o valor de 0 seria equivalente a um grafeno completamente corrugado. Como pode ser observado na figura 5.11, mesmo o grafeno comprado na empresa Graphene Supermarket[®] não é totalmente plano, e já possui um grau de corrugação. Com o aumento da temperatura, os valores vão se aproximando de zero, mostrando a corrugação do grafeno. Isso pode até explicar a dopagem

do tipo-p mostrada através dos dados de Espectroscopia Raman, onde o grafeno corrugado aproxima-se do substrato de SiO_2/Si .

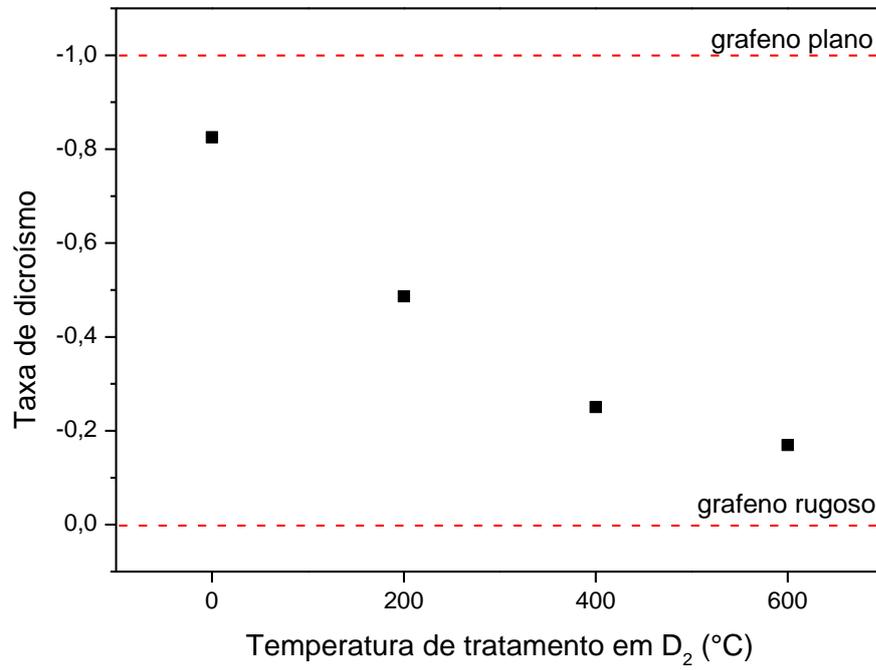


Figura 5.10 - Taxa de dicroísmo calculada em função da temperatura de tratamento em D_2 .

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Na presente dissertação, foi estudada a influência de alguns parâmetros principais no crescimento de grafeno pela técnica de CVD sobre fitas de cobre. O fluxo de metano, fluxo de hidrogênio, tempo de crescimento e grau de pureza do substrato de cobre foram variados individualmente e as amostras foram analisadas com espectroscopia Raman e microscopia óptica para investigar a qualidade do grafeno crescido. Também foi estudada a interação de hidrogênio com monocamadas de grafeno sobre SiO₂ em altas temperaturas para investigar possíveis modificações físico-químicas. Foram usadas amostras comerciais para manter a homogeneidade entre as amostras no início do processo. Tratamentos térmicos em atmosfera estática de deutério e nitrogênio variando a temperatura foram realizados para investigar, respectivamente, a incorporação e dessorção do deutério. Espectroscopia Raman e de raios X, além de Análise por Reação Nuclear, foram usadas para caracterizar a estrutura do grafeno e quantidade de deutério nas amostras.

Em relação ao crescimento de grafeno por CVD sobre cobre, foi visto que todos os parâmetros investigados interferiram na qualidade do grafeno produzido. Foi visto que fluxo de 105 sccm de metano utilizado produziu a amostra com FWHM(2D) menor e, apesar da razão I_{2D}/I_G não ser a maior observada, a amostra foi mais homogênea e todos os pontos medidos tinham sinais característicos de grafeno. Também foi visto que o menor fluxo de hidrogênio de 10 sccm melhorou a qualidade do grafeno produzido. Além disso, tempos intermediários de crescimento entre 15 e 20 minutos foram favoráveis para crescimento de grafeno mais homogêneo. Por fim, foi visto que grafeno monocamada de melhor qualidade foi obtido a partir do substrato de cobre com maior grau de pureza (99,999%). Espectroscopia Raman indicou uma relação I_{2D}/I_G variando entre 2 e 4 e com FWHM da banda 2D variando entre 24 e 38 cm⁻¹ após transferência para substrato de SiO₂, mostrando que o grafeno produzido foi de alta qualidade, sendo comparável com o grafeno comercial.

Em relação à interação de grafeno com hidrogênio, dados de NRA mostraram que o deutério incorpora no grafeno a partir de 400 °C, e a quantidade aumenta levemente até 800 °C. Nesta temperatura, foi visto o máximo de incorporação de deutério sendo aproximadamente 10% da densidade areal teórica de átomos de carbono do grafeno. Espectroscopia Raman mostrou que há um aumento dos defeitos na estrutura do grafeno durante a incorporação de deutério. Além disso, foi observado uma dopagem tipo-p do grafeno para temperaturas maiores, provocada pela aproximação do grafeno com o substrato de óxido de silício. Dados de XPS mostraram

que os tratamentos térmicos causaram *etching* do grafeno com o aumento da temperatura, e a partir de 600 °C surge a componente C-H, mostrando a ligação do deutério ao carbono. E com dados de NEXAFS, foi visto que a ligação de carbono com hidrogênio não tem orientação preferencial. Por fim, dados de NRA demonstraram que a incorporação de deutério em 600 °C foi muito estável, pois a dessorção do deutério ocorre apenas em tratamentos térmicos em N₂ acima de 600 °C.

Como conclusão geral, pode-se afirmar que otimizar os parâmetros de deposição é uma etapa muito importante para o crescimento de grafeno de alta qualidade pela técnica de CVD. Além disso, foi visto que tratamentos térmicos em altas temperaturas exercem grande influência nas propriedades físico-químicas do grafeno e estes resultados devem ser considerados no processo de fabricação de dispositivos baseados neste material, para evitar degradação do produto final.

Quanto às perspectivas de continuação deste trabalho, pretende-se estudar em maiores detalhes o processo de transferência de grafeno, para melhorar o processo de produção de grafeno no laboratório, pois amostras de grafeno de alta qualidade e homogêneas são importantes para estudos posteriores. Também pretende-se realizar medidas elétricas das amostras tratadas em hidrogênio, com o objetivo de investigar o papel do hidrogênio nas propriedades elétricas do grafeno, sendo estas propriedades essenciais para o funcionamento de dispositivos eletrônicos.

7 REFERÊNCIAS

- [1] Arns, R. G. *The other transistor: early history of the metal-oxide-semiconductor field-effect transistor*. Engineering Science and Education Journal 7, 233-240 (1998).
- [2] Chen, J. X. *The evolution of computing: AlphaGo*. Computing in Science & Technology 18, 4-7 (2016).
- [3] Moore, G. E. *Cramming More Components onto Integrated Circuits*. Electronics 38, 114-117 (1965).
- [4] <http://www.economist.com/technology-quarterly/2016-03-12/after-moores-law> - Último acesso em 10/01/2017.
- [5] Keyes, R. W. *Physical limits of silicon transistors and circuits*. Reports on Progress in Physics 68, 2701-2746 (2005).
- [6] Akinwande, D.; et al. *Two-dimensional flexible nanoelectronics*. Nature Communications 5, 5678 (2014).
- [7] Novoselov, K. S.; et al. *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science, 306, 666-669 (2004).
- [8] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010 - Último acesso em 10/01/2017.
- [9] http://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Chemical_Bonding/Valence_Bond_Theory/Hybrid_Orbitals_in_Carbon_Compounds - Último acesso em 23/01/2017.
- [10] Geim, A. K.; et al. *The rise of graphene*. Nature Materials 6, 183-191 (2007).
- [11] Slonczewski, J. C.; et al. *Band structure of graphite*. Physical Review 109, 272-279 (1958).
- [12] Biró, L. P.; et al. *Graphene: nanoscale processing and recent applications*. Nanoscale 4, 1824-1839 (2012).
- [13] Castro Neto, A. H.; et al. *The electronic properties of graphene*. Reviews of Modern Physics 81, 109-162 (2009).
- [14] Reich, S.; et al. *Tight-binding description of graphene*. Physical Review B 66, 035412 (2002).
- [15] Miró, P.; et al. *An atlas of two-dimensional materials*. Chemical Society Reviews 43, 6537-6554 (2014).
- [16] Chen, J. H.; et al. *Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂*. Nature Nanotechnology 3, 206 - 209 (2008).
- [17] Lee, C.; Wei, et al. *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. Science 321, 385-388 (2008).
- [18] Balandin, A. A.; et al. *Superior thermal conductivity of single-layer graphene*. Nano Letters 8, 902-907 (2008).
- [19] Nair, R. R.; et al. *Fine structure constant defines visual transparency of graphene*. Science 320, 1308 (2008).
- [20] Savage, N. *Materials science: super carbon*. Nature 483, S30-S31 (2012).

- [21] Ferrari, A. C.; et al. *Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems*. *Nanoscale* 7, 4598-4810 (2015).
- [22] Bae, S.; et al. *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*. *Nature Nanotechnology* 132, (2010).
- [23] <http://www.eng.cam.ac.uk/news/first-graphene-based-flexible-display-produced> - Último acesso em 25/01/2017.
- [24] <https://www.fraunhofer.de/en/press/research-news/2017/january/milestone-in-graphene-production.html> - Último acesso em 25/01/2017.
- [25] <https://www.technologyreview.com/s/409900/how-to-make-graphene/> - Último acesso em 25/01/2017.
- [26] Freire, E.; et al. *Estudo de prospecção tecnológica em grafenos*. VII Congresso Nacional de Excelência em Gestão (2011).
- [27] Novoselov, K. S. *Graphene: Materials in the Flatland*. *Review Modern Physics (Nobel Lecture)* 83, 837 (2011).
- [28] Colombo, L.; et al. *Graphene growth and device integration*. *Proceedings of the IEEE* 101, 1536-1556 (2013).
- [29] Park, S.; et al. *Chemical methods for the production of graphenes*. *Nature Nanotechnology* 4, 217-224 (2009).
- [30] Novoselov, K. S.; et al. *A roadmap for graphene*. *Nature* 490, 192–200 (2012).
- [31] First, P. N.; et al. *Epitaxial graphenes on silicon carbide*. *MRS Bulletin* 35, 296-305 (2010).
- [32] Yazdi, G. R.; et al. *Growth of large area monolayer graphene on 3C-SiC and a comparison with other SiC polytypes*. *Carbon* 57, 477-484 (2013).
- [33] Li, X.; et al. *Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling*. *Nano Letters* 9, 4268–4272 (2009).
- [34] Mattevi, C.; et al. *A review of chemical vapour deposition of graphene on copper*. *Journal of Materials Chemistry* 21, 3324-3334 (2011).
- [35] Lavin-Lopez, M. P.; et al. *Synthesis and characterization of graphene: influence of synthesis variables*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 2962-2970 (2014).
- [36] Vlassiouk, I.; et al. *Role of hydrogen in chemical vapor deposition growth of large single-crystal graphene*. *ACS Nano* 5, 6069-6076 (2011).
- [37] Bhaviripudi, S.; et al. *Role of kinetic factors in chemical vapor deposition synthesis of uniform large area graphene using copper catalyst*. *Nano Letters* 10, 4128-4133 (2010).
- [38] <http://www.madehow.com/Volume-2/Integrated-Circuit.html> - Último acesso em 26/01/2017.
- [39] Ni, Z. H.; et al. *The effect of vacuum annealing on graphene*. *Journal of Raman Spectroscopy* 41, 479-483 (2010).
- [40] Yazyev, O. V.; et al. *Defect-induced magnetism in graphene*. *Physical Review B* 75, 125408 (2007).
- [41] Sofo, J. O.; et al. *Graphane: a two-dimensional hydrocarbon*. *Physical Review B* 75, 153401 (2007).

- [42] Savchenko, A. *Transforming graphene*. Science 323, 589-590 (2009).
- [43] Fiori, G. *Simulation of hydrogenated graphene field-effect transistors through a multiscale approach*. Physical Review B 82, 153404 (2010).
- [44] Dimitrakakis, G. K.; et al. *Pillared graphene: a new 3-D network nanostructure for enhanced hydrogen storage*. Nano Letters 8, 3166-3170 (2008).
- [45] Nechaev, Y. S.; et al. *On the solid hydrogen carrier intercalation in graphane-like regions in carbon-based nanostructures*. International Journal of Hydrogen Energy 36, 9023-9031 (2011).
- [46] Hussain, T.; et al. *Polythiated (OLi₂) functionalized graphane as a potential hydrogen storage material*. Applied Physics Letters 101, 243902 (2012).
- [47] Feijó, T. O. *Projeto e montagem de um reator para produção de grafeno*. Trabalho de Diplomação em Engenharia Física (2014).
- [48] Abergel, D. S.; et al. *Visibility of graphene flakes on a dielectric substrate*. Applied Physics Letters 91, 063125 (2007).
- [49] Kern, W.; et al. *Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology*. RCA Review, 187 (1970).
- [50] Ghoneim, M. T.; et al. *Simplistic graphene transfer process and its impact on contact resistance*. Applied Physics Letters 102, 183115 (2013).
- [51] Pelletier, M. *Analytical applications of Raman spectroscopy*. Wiley-Blackwell (1999).
- [52] Crawford, A.; et al. *Raman spectroscopy: a comprehensive review*. North Carolina State University.
- [53] http://cemufabc.wikia.com/wiki/Espectrometro_RAMAN - Último acesso em 02/02/2017.
- [54] Malard, L. M.; et al. *Raman spectroscopy in graphene*. Physics Reports 473, 51-87 (2009).
- [55] Ferrari, A. C.; et al. *Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene*. Nature Nanotechnology 8, 235-246 (2013).
- [56] Ferrari, A. C. *Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*. Solid State Communications 143, 47-57 (2007).
- [57] Lenski, D. R.; et al. *Raman and optical characterization of multilayer turbostratic graphene grown via chemical vapor deposition*. Journal of Applied Physics 110, 013720 (2011).
- [58] Yan, K.; et al. *Formation of bilayer bernal graphene: layer-by-layer epitaxy via Chemical Vapor Deposition*. Nano Letters 11, 1106-1110 (2011).
- [59] <http://newscenter.lbl.gov/2011/03/16/control-scattering-graphene/> - Último acesso em 02/02/2017.
- [60] Blake, P.; et al. *Making graphene visible*. Applied Physics Letters 91, 063124 (2007).
- [61] Baumvol, I. J. R.; et al. *On the behavior of deuterium in ultrathin SiO₂ films upon thermal annealings*. Applied Physics Letters 72, 450-452 (1998).
- [62] Möller, W.; et al. *A note on the ³He⁺ D nuclear-reaction cross section*. Nuclear Instruments and Methods 168, 111-114 (1980).
- [63] Baumvol, I. J. R.; et al. *Atomic transport during growth of ultrathin dielectrics on silicon*. Surface Science Reports 36, 1-166 (1999).

- [64] Watts, J. F.; Wolstenholme, J. *An introduction to surface analysis by XPS and AES*. (2003).
- [65] Alford, T.; Feldman, L. C.; Mayer, J. W. *Fundamentals of nanoscale films analysis*. (2007).
- [66] Hähner, G. *Near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy as a tool to probe electronic and structural properties of thin organic film and liquids*. *Chemical Society Review* 35, 1244-1255 (2006).
- [67] Ferrari, A. C.; et al. *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*. *Physical Review B* 61, 14095 (2000).
- [68] Costa, S. D.; et al. *Resonant Raman spectroscopy of graphene grown on copper substrates*. *Solid State Communications* 152, 1317-1320 (2012).
- [69] Li, X.; et al. *Large-area graphene single crystals grown by low-pressure chemical vapor deposition of methane on copper*. *Journal of the American Chemical Society* 133, 53385 (2011).
- [70] Gao, L.; et al. *Efficient growth of high-quality graphene films on Cu foils by ambient pressure chemical vapor deposition*. *Applied Physics Letters* 97, 183109 (2010).
- [71] Fuhrer, M. S.; et al. *Graphene: Materially better carbon*. *MRS Bulletin* 35, 289-285 (2010).
- [72] Cançado, L. G.; et al. *Quantifying defects in graphene via Raman Spectroscopy at different excitation energies*. *Nano Letters* 11, 3190-3196 (2011).
- [73] Lee, J. E.; et al. *Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene*. *Nature Communications* 3, 1024 (2012).
- [74] Bruna, M.; et al. *Doping dependence of the Raman spectrum of defected graphene*. *ACS Nano* 8, 7432-7441 (2014).
- [75] Xie, W.; et al. *Clean graphene surface through high annealing temperature*. *Carbon* 94, 740-748 (2015).
- [76] Ray, S. C.; et al. *Graphene supported graphone/graphane bilayer nanostructure material for spintronics*. *Scientific Reports* 4, 3862 (2014).
- [77] Lee, V.; et al. *Large-area chemically modified graphene films: electrophoretic deposition and characterization by Soft X-ray Absorption Spectroscopy*. *Chemistry of Materials* 21, 3905-3916 (2009).