DEISSY JOHANNA FERIA GARNICA

Síntese e caracterização de grafeno por CVD catalítico em filmes finos
de Ni e Cu

São Paulo

2017

DEISSY JOHANNA FERIA GARNICA

**Síntese e caracterização de grafeno por CVD catalítico em filmes finos
de Ni e Cu**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para a obtenção
do título Mestre em Ciências.

Área de concentração: Microeletrônica

Orientador: Prof^ª. Dra. Ines Pereyra
Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Nelson Paez
Carreño

São Paulo

2017

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 18 de Dezembro de 2017

Assinatura do autor: Deissy Johanna Faria

Assinatura do orientador: [Assinatura]

Catálogo-na-publicação

Garnica, Deissy Johanna Faria

Síntese e Caracterização de grafeno por CVD Catalítico em filmes finos de Ni e Cu / D. J. F. Garnica -- versão corr. -- São Paulo, 2017. 109p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.MATERIAIS NANOESTRUTURADOS 2.CARBONO I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

Dedico este trabalho a Deus por me dar forças nos momentos difíceis. A meu tio Olegário, por acreditar sempre em mim e por me ensinar o amor pela física; eu sei que esta me olhando desde o céu, orgulhoso por cada passo que dou. Aos meus pais pela confiança e carinho. A meu Esposo Diego pelo incentivo e constante apoio.

AGRADECIMENTOS

À Professora Dra. Ines Pereyra pela orientação, apoio, compreensão e amizade que me brindou, além de todo o seu conhecimento compartilhado.

Ao Professor Dr. Marcelo Carreño, pela sua paciência, seus seminários, conselhos, assim como também pelas conversas e ensinamentos.

Ao Robert por ser sempre uma boa companhia, por seu incondicional apoio, e pelos cafés diários compartilhados.

Ao Alexandre por sempre estar disposto a me ajudar e ensinar, assim como aos funcionários e amigos do GNMD.

Ao Brazilian Nanotechnology National Laboratory (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) pelas medidas de EDS e MEV.

A meus pais, irmãos e toda a família que, com muito carinho me apoiaram e acreditaram em mim durante todo este caminho.

A meu Esposo Diego Lopez, pela paciência, a força, o apoio e os ensinamentos brindados em toda a maestria.

A Pipoca que foi minha constante companhia, e se tornou parte de minha família. A meu Pipoco que me acompanhou e brindou todo seu carinho durante uma parte deste recorrido.

RESUMO

O Grafeno tem sido estudado há 60 anos, mas só foi desde sua primeira obtenção mediante esfoliação de grafite em 2004 por Novoselov, que obteve grande interesse por parte de pesquisadores, pois tem uma série de notáveis propriedades físicas e químicas que dificilmente são encontradas num mesmo material, o que o torna uma ferramenta de primeira ordem em muitas aplicações de diversos campos. Além disso, sua produção se limita a pequenas folhas, com defeitos e empilhadas formando multicamadas, o qual não permite seu uso em nível industrial. Isso demanda não só que o grafeno seja produzido em grande escala, mas também conservando suas propriedades.

O presente trabalho reporta o estudo e estabelecimento de condições para o crescimento de folhas de grafeno, utilizando técnicas de deposição química na fase de vapor a pressão ambiente (APCVD) catalítica, e deposição química na fase vapor assistida por plasma (PECVD), também catalítica, com filmes finos de Níquel e Cobre como metais catalisadores, visto que são as técnicas e metais que tem reportado melhores resultados.

Desta forma, esta pesquisa foi encaminhada a um ajuste das variáveis que intervêm nas duas técnicas, tais como os gases, seus fluxos e relação entre eles, a temperatura, o tempo de deposição e as espessuras do catalisador. No caso do PECVD, a potência de RF para a geração do plasma e a pressão. Os filmes foram caracterizados por microscopia Raman, que permite ter uma avaliação aproximada do número de camadas e os defeitos presentes no material, e por microscopia eletrônica de varredura (MEV), que permite observar a morfologia das amostras e a possível presença de grafeno, e assim ter certeza da qualidade do grafeno enquanto a continuidade e tamanho das folhas. Além disso, mediante Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), instrumento associado ao MEV, é possível identificar os elementos presentes na amostra em pontos específicos e sua porcentagem. Estes análises revelaram que o grafeno obtido foi de grande área (1 cm^2) com alta cristalinidade e poucos defeitos pontuais.

Palavras chave: CVD, carbono, grafeno, microscopia Raman.

ABSTRACT

Graphene has been studied for 60 years, but was only since its first achievement by graphite exfoliation in 2004 by Novoselov that got great interest by researches, because it has remarkable physical and chemical properties which are hardly found in a single material, which makes it a first-order tool for many applications in several fields. Besides that, its production is limited to small sheets with defects and stacked in multilayers, which does not allow its use at industrial level, that requires not only a large scale production of graphene but also conservation of its properties.

This work reports the study and find suitable conditions for the growth of graphene sheets, using catalytic atmospheric pressure chemical vapor deposition (APCVD) and plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) techniques and thin nickel and copper films as catalysts. This choice is based on the fact that both, these techniques and the metals had lead to better reported results.

Thus, this research is focused on the adjustment of the parameters that intervene in the two techniques, such as precursor gases, their flows and the relationship among them, temperature, deposition time and the catalyst thickness. In the case of the PECVD, the RF power to generate the plasma and the deposition pressure.

The films were characterized by Raman spectroscopy, which allows an approximate evaluation of the number of layers and the defects in the material, and by Scanning Electron Microscopy (SEM), which allows to observe the morphology of the deposited layers, and thus to ensure the quality of the graphene as far as the continuity and size of the sheets are concerned. In addition, energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) associated to the SEM instrument was utilized to identify the elements present in particular locations of the sample as well as their percentage. These group of analyses revealed that the obtained graphene achieved areas about 1 cm^2 with high crystallinity and low punctual defects.

Keywords: CVD, carbon, graphene, Raman spectroscopy

LISTA DE SIGLAS

AFM	Atomic Force Microscopy
APCVD	Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
CVD	Chemical Vapor Deposition
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
HOPG	Highly Oriented Pyrolytic Graphite
LME	Laboratório de Microelectrónica
LNNANO	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
LPCVD	Low Pressure Chemical Vapor Deposition
LSI	Laboratório de Sistemas Integráveis
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
SPM	Scanning Probe Microscopy

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Configuração dos orbitais eletrônicos do Carbono.....	5
Figura 2. Representação esquemática da Hibridação sp^3 para o átomo de Carbono e ângulos formados entre orbitais sp^3	5
Figura 3. Representação esquemática da Hibridação sp^2 para o átomo de Carbono e ângulos formados entre orbitais sp^2	6
Figura 4. Representação esquemática da Hibridação sp para o átomo de Carbono e ângulos formados entre orbitais	6
Figura 5. Formas alotrópicas do carbono.....	7
Figura 6. Esquerdo: Representação do grafeno e seus orbitais atômicos σ e π . Direta: distanciamento entre varias camadas de grafeno	9
Figura 7. Rede hipotética de grafeno representando suas propriedades mecânicas	10
Figura 8. Rede hexagonal do grafeno e sua zona de Brillouin. Os cones de Dirac estão localizados nos pontos K e K'	11
Figura 9. Dispersão eletrônica na malha de favo de mel.	13
Figura 10. Representação esquemática do processo de oxidação do grafite para formação do óxido de grafite ...	15
Figura 11. Diagrama de Câmara Magnéton Sputtering	21
Figura 12. Representação do Reator CVD.....	22
Figura 13. Calibração das Temperaturas do forno Kakusai.....	23
Figura 14. Gráfico $t(\text{min})$ vs $T(^{\circ}\text{C})$ do processo no forno CVD a 1000°C	23
Figura 15. Esquema do reator PECVD.....	25
Figura 16. Esquema do sistema massa – mola atômica.....	27
Figura 17. Esquema de espalhamento elástico (Rayleigh), e inelástico (Stokes e anti-stokes).....	32
Figura 18. a. Vibração dos átomos equivalentes no anel de grafeno. b. Diagramas das transições eletrônicas e a interação eletrôn-fonon que dá origem à banda G.	33
Figura 19. a. Vibração dos átomos no anel de grafeno. b. Diagramas das transições eletrônicas e a interações elétron-defeito que dá origem à banda D.....	34
Figura 20. Defeitos pontuais na rede de grafeno	34
Figura 21. Diagramas das transições eletrônicas e as interações eletrôn-fonon que dá origem a banda G'	35
Figura 22. Esquerda: Espectro Raman característico de amostras de grafeno com diferentes camadas dependendo do formato das bandas G' . Direta: espectro raman de bicamada medida com diferente comprimento de onda	36
Figura 23. Sinais gerados pela interação do feixe de elétrons de alta energia com a amostra.....	37
Figura 24. Resumo esquemático dos processos realizados para a análise da síntese de Grafeno.....	38
Figura 25. Espectro Raman de processo APCVD com 70 sccm de N_2	50
Figura 26. Espectros Raman de processo APCVD com 150 sccm de N_2	51
Figura 27. Espectros Raman de processo APCVD com 270 sccm de N_2	51
Figura 28. Processo APCVD (Ni 500nm) sem CH_4	52
Figura 29. Espectro Raman característico da amostra com taxa de resfriamento de 3000 sccm de N_2 de purga...	53
Figura 30. Imagem ótica de processos por APCVD com diferentes espessuras de Niquel.	54
Figura 31. Espectro Raman de processo APCVD com Ni 200nm.....	56
Figura 32. Processo APCVD com Ni 400nm.....	56
Figura 33. Processo APCVD com Ni 500nm.....	57
Figura 34. Processo APCVD com Ni 600nm.....	57
Figura 35. Processo APCVD com Ni 1000nm.....	58
Figura 36. Imagem MEV e EDS de processo APCVD com Ni 400nm	60
Figura 37. Imagem MEV e EDS de processo APCVD com Ni 400nm em outra área	60
Figura 38 Imagem MEV inclinada 20° de processo APCVD com Ni 400nm.....	61
Figura 39. Imagem MEV inclinada 45° de processo APCVD com Ni 400nm.....	61
Figura 40. Imagem MEV e EDS de processo APCVD com Ni 500nm	63
Figura 41. Imagem MEV inclinada 20° de processo APCVD com Ni 500nm.....	64
Figura 42. Imagem MEV inclinada 20° de processo APCVD com Ni 500nm na borda da amostra.....	64
Figura 43. Processo APCVD com 1 min de deposição.	65
Figura 44. Processo APCVD com 2 min de deposição.	66
Figura 45. Imagens MEV e EDS de processo APCVD com 1 min de deposição	67
Figura 46. Imagens MEV de processo APCVD com 2 min de deposição	67
Figura 47. Imagens MEV de processo APCVD com Ni a 900°C	68
Figura 48. Processo 2 da tabela 10	69

Figura 49. Imagem MEV do processo 2 da tabela 10 substituindo o N ₂ por Ar no aumento de temperatura	71
Figura 50. Imagem MEV e EDS do processo 2 da tabela 10.....	71
Figura 51. Espectros Raman do processo 3 da tabela 10. Mistura de Ar+N ₂	72
Figura 52. Imagem MEV do processo 3 da tabela 10.....	73
Figura 53. Imagem MEV de Cu (1000nm). a. Sem processo nem tratamento térmico. b.Com tratamento térmico	74
Figura 54. Imagem MEV e EDS de filme de Cu com TT	75
Figura 55. Imagens MEV com magnificação de 15000X de processo com Cu de diferentes espessuras.....	75
Figura 56. Processo com Cu a 970°C.	76
Figura 57 Processo com Cu a 1000°C.	76
Figura 58. Processo com Cu a 1030°C. a.b.Espectros raman em diferentes areas.....	77
Figura 59. Mapeamento das bandas G, dos processos com diferentes temperaturas.	77
Figura 60. Imagem MEV de processo com Cu a 1000°C, ressaltando área rugosa correspondente cobre oxidado.	78
Figura 61. Imagem MEV de processo com Cu a 1000°C em áreas com grafeno depositado	79
Figura 62 Processo com 10 minutos de tratamento termico	80
Figura 63. Imagem MEV e EDS de amostra com 10 minutos de tratamento térmico	81
Figura 64. Imagens MEV de amostra com 10 minutos de tratamento térmico.....	81
Figura 65 Esquema representativo de amostra com filme fino de cu no porta mostras e dentro do tubo do CVD	82
Figura 66. Processo com Cu colocado com sua superfície sobre o porta substrato.	82
Figura 67. Espectros Raman de Ni com processo de 5 min em PECVD.....	83
Figura 68. Espectros Raman de Ni com processo de 10 min em PECVD.....	84
Figura 69. Espectros Raman de Ni (1000nm) com processo de 10 min em PECVD com diferentes pressões.	85
Figura 70. Gráficos do comportamento com o aumento da pressão no processo de PECVD em Ni de 1000 nm de espessura	87
Figura 71. Imagem MEV (50.000x) de Ni com processo de 10 min em PECVD.	88
Figura 72. Imagem MEV de Ni sem processo com 100.000x de magnificação.	89
Figura 73. Espectros das amostras produzidas por PECVD usando Cu como metal catalisador, mudando a pressão de processo.	90
Figura 74. Espectros Raman das amostras produzidas no reator PECVD coletados com linha de laser 633 nm e objetiva de 50x	91
Figura 75. Imagem MEV e EDS do processo com Cu em PECVD.....	92
Figura 76. Imagem MEV inclinada do processo com Cu em PECVD com 40.000x.....	93
Figura 77. Mapeamento de intensidades da banda D.	93
Figura 78 Defeitos no grafeno. a. Puntuais. b. de linha.....	102
Figura 79. Cálculo teórico de $(AD/AG) * E_L^4$ como função da largura media altura da banda G(Γ_G) para análise de: a. defeitos pontuais. B. defeitos de linha.....	103
Figura 80 Fotografia de amostras de Ni e Cu cobertas com PDMS para etapa de transferência.....	104
Figura 81 Espectro Raman de PDMS	105
Figura 82 Espectro de PDMS com grafeno. a. focalizado no PDMS. b. focalizado no grafeno	105
Figura 83 a. PDMS com grafeno. b. esquema representativo de transferência a outro substrato (Si/SiO ₂).....	106
Figura 84. Caracterizacao de folhas de grafeno transferido ao Si/SiO ₂ . a. imagem ótica (50x). b. mapeamento das intensidades da banda D. c.d Espectro Raman.....	106
Figura 85 Imagem MEV e EDS de folhas de grafeno transferidos a Si/SiO ₂	107
Figura 86. Imagem MEV de filme de grafeno transferidos a Si/SiO ₂ mediante processo a baixa pressão.....	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Solubilidade do Carbono (atom %) em alguns metais de transição a 1000°C	19
Tabela 2. Espessuras de metal catalisador usadas nos procesos APCVD	39
Tabela 3. Parametros usados na deposicao de filmes finos pela técnica de sputtering	39
Tabela 4. Séries de amostrase parametros usados nos procesos APCVD	40
Tabela 5 Parametros usados no APCVD com Ni (500nm) na série relação dos gases	41
Tabela 6. Parametro de processos APCVD com variação nas espessuras do metal catalisador	42
Tabela 7. Resumo de parâmetros de processos APCVD com variação no tempo de deposição e da temperatura	43
Tabela 8. Parametros usados no APCVD para Ni com Ar e N ₂	44
Tabela 9. Parametros usados no APCVD com Cu com diferentes espessuras	44
Tabela 10. Parametros usados no APCVD com Cu com diferentes temperaturas.....	45
Tabela 11. Parametros usados no processo com Cu com 10min de tratamento termico.....	45
Tabela 12. Parametros usados no processo com Cu(700nm) e Ar.....	46
Tabela 13. Séries e parametros usados nos procesos PECVD.....	46
Tabela 14. Parâmetros usados no processo com Ni com variação na espessura para tempos de 5 e 10 min.....	47
Tabela 15. Parametros usados no processo com Ni com variacao na pressao.....	47
Tabela 16 Parametros usados no processo com Cu com variação na pressao	48
Tabela 17. Parâmetros usados no processo com Cu com aumento de H ₂	48
Tabela 18. Análise de espectros obtidos com espessura de 400nm, sendo L _a o tamanho do cristalito, L _D a distancia entre defeitos puntuais e n _D a desnsidade de defeitos	59
Tabela 19. Análise de espectros obtidos com espessura de 500nm	62
Tabela 20. Análise dos espectos raman obtidos do processo 2 da tabela 10	70
Tabela 21. Análise dos espectos raman obtidos do processo 3 da tabela 10	73
Tabela 22. EDS da amostra com processo a 1000°C	79
Tabela 23. Dados extraídos dos espectros Raman das amostras com diferentes pressões. A linha de laser usada foi de 532 nm.	86
Tabela 24. Dados extraídos dos espectros Raman das amostras produzidas por PECVD. A linha de laser usado foi de 633 nm.....	90
Tabela 25. Dados extraídos dos espectros Raman realizados nas amostras de Cu com aumento de H ₂ com linha de laser de 633nm.	91
Tabela 26. EDS de folhas de grafeno transferidas a Si/SiO ₂	108
Tabela 27. EDS de filme de grafeno transferidos a Si/SiO ₂ mediante processo a baixa pressão	109

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1	Objetivo.....	3
2	O ÁTOMO DE CARBONO.....	4
2.1	Hibridações do Carbono	4
2.2	Formas alotrópicas do Carbono	7
3	GRAFENO.....	9
3.1	Propriedades gerais.....	10
3.2	Estrutura cristalina.....	11
3.3	Estrutura eletrônica.....	13
3.4	Métodos de obtenção	14
3.4.1	Esfoliação Mecânica	14
3.4.2	Esfoliação Química.....	15
3.4.3	Sublimação de Carbetos	16
3.4.4	Deposição química na fase vapor (CVD).....	16
3.4.5	O Substrato	18
4	TECNICAS EXPERIMENTAIS	20
4.1	Deposição de filmes finos: Magnetron Sputtering	20
4.2	Síntese do Grafeno	21
4.2.1	APCVD- Deposição química na fase vapor a pressão atmosférica	21
4.2.2	PECVD- Deposição Química na fase vapor assistida por Plasma.....	24
4.3	Técnicas de Caracterização	25
4.3.1	Espectroscopia Raman.....	25
4.3.2	Energia de uma Molécula	26
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	36
4.3.4	Dispersão de raios X (EDS).....	37
5	METODOLOGIA	38
5.1	Preparação dos substratos	39
5.2	Crescimento de folhas de grafeno.....	40

5.2.1	Deposição química na fase de vapor a pressão ambiente (APCVD)	40
5.2.2	Deposição química na fase de vapor assistida por plasma (PECVD).....	46
5.3	Caracterização	49
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
6.1	Processos em APCVD com Níquel	50
6.1.1	Série 1. Fluxo de N ₂ durante o processo	50
6.1.2	Série 2: Fluxo do gás de Resfriamento	53
6.1.3	Série 3: variação da Espessura do metal catalisador	54
6.1.4	Série 4: variação de tempo de deposição	65
6.1.5	Série 5: variação na Temperatura	68
6.1.6	Série 6: processo com Argônio	69
6.2	Processos em APCVD com Cobre.....	74
6.2.1	Série 7: variação da espessura	75
6.2.2	Série 8: variação da Temperatura	75
6.2.3	Série 9: Diminuição do tempo de tratamento térmico (10 min)	80
6.2.4	Série 10: processo com Argônio	82
6.3	Processos em PECVD com Níquel.....	83
6.3.1	Série 11: variação na espessura e o tempo de deposição.....	83
6.3.2	Série 12: variação na pressão	85
6.4	Processos em PECVD com Cobre	89
6.4.1	Série 13: variação na pressão.....	89
6.4.2	Série 14: aumento de H ₂	90
7	CONCLUSÕES.....	94
	REFERENCIAS.....	97
	APENDICE A – Análise de espectros Raman.....	102
	APENDICE B - Transferencia	104

1. INTRODUÇÃO

Durante os últimos anos, a ciência tem observado uma ampla abertura no panorama da pesquisa, levando a estudos de muita dedicação voltados aos nanomateriais. Particularmente, os estudos focam as propriedades, aplicações e sobretudo a síntese e manipulação destes materiais (Rodriguez, 2008). Mesmo assim, a ciência ainda enfrenta dificuldades que precisam ser resolvidas nos nanomateriais, tais como a presença de defeitos estruturais, dificuldade na manipulação deles, dificuldades de produção em grande escala e a obtenção com alto custo.

Os nanomateriais baseados em carbono são os principais protagonistas desses materiais na atualidade, podendo-se encontrar em várias formas alotrópicas, ou seja, com diferentes formas de estrutura molecular (Zarbin, 2013): tridimensionais (diamante e grafito), bidimensionais (grafeno), monodimensionais (nanotubos) e zero dimensionais (fullerenos). Os nanotubos de carbono (CNT) e os fullerenos foram por anos pesquisados por sua estrutura e suas propriedades eletrônicas e mecânicas (Zhang, 2013); mas se deu também grande importância ao grafeno, quando a existência de monocamadas livres foi considerada possível no ano 2004 por Geim e Novoselov (Novoselov, 2004) (Prêmio Nobel de física 2010), que por meio de esfoliação mecânica de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), conseguiu-se obter folhas simples de grafeno com só um átomo de espessura. Ainda que fosse uma técnica que fornecesse só pequenas lâminas micrométricas e que não era adequada para a fabricação em grande escala; foi nesse momento que as pesquisas do crescimento de grafeno aumentaram nos grupos de cientistas e engenheiros, passando a ser o centro de atenção no campo da nanotecnologia (Machado, 2012). Daí muitos esforços têm-se direcionado especificamente à procura de métodos que atinjam o objetivo de sintetizar grafeno de poucas camadas, com larga área e de boa qualidade, com o fim de poder aproveitar as propriedades únicas que possui, das quais as que mais sobressaem são as elétricas, óticas e mecânicas. Suas propriedades elétricas se destacam por possuir gap ajustável, mobilidade elétrica elevada, efeito Hall quântico, e mais recentemente descoberto o comportamento conhecido como o paradoxo Klein (Castro, 2009). Suas propriedades óticas permitem-lhe ter uma alta capacidade de absorção a qual faz que seja um material ideal para usá-lo como substrato permitindo-lhe um grande campo de aplicações (Machado, 2012). Já suas propriedades mecânicas o tornam um dos materiais mais fortes, pois mesmo com um átomo de espessura,

tem uma alta dureza e rigidez, podendo suportar deformações elásticas de até 20%, maior do que qualquer outro cristal (Cid, 2012).

Como mencionado, graças a suas excepcionais propriedades, o grafeno pode ter muitas aplicações, convertendo-se em um material promissor na área da nanotecnologia, especialmente na eletrônica. É por isto que a compreensão da síntese e fabricação de tais estruturas torna-se uma prioridade, já que tendo um caminho estabelecido para obtê-lo com a reprodutibilidade das suas propriedades, o processo de aplicação pode ser aproveitado. É então, necessário ressaltar a dependência que existe entre o processo de obtenção de tal estrutura e as suas propriedades resultantes. Também é bom destacar a importância de uma produção em maior escala, a qual tem um grande interesse pelo potencial de aplicação do grafeno, estimulando a indústria a investir em pesquisa e aos setores que se beneficiariam com os avanços tecnológicos que implicaria. Por este motivo, têm aparecido diferentes procedimentos de síntese do Grafeno, sendo as diferentes técnicas de CVD catalítico aquelas que têm mostrado melhores resultados (Xuesong, 2009).

Neste trabalho, foram usadas as técnicas de APCVD e PECVD catalíticos para a síntese de folhas de grafeno, escolhendo os metais catalisadores mais adequados e determinando as diferenças entre a variação das espessuras para garantir o crescimento do grafeno. Além disso, precisaram-se encontrar as condições ótimas de temperatura, tempo de processo e da relação entre os gases que intervêm nos processos, analisando assim, a influência deles no crescimento do grafeno. As amostras obtidas foram caracterizadas por microscopia Raman, MEV e EDS.

O presente trabalho encontra-se distribuído em 7 capítulos. Nos capítulos 1, 2 e 3 é apresentado um estudo do átomo de carbono, do grafeno, de sua estrutura, propriedades e diferentes métodos de obtenção. No capítulo 4 são apresentadas as técnicas experimentais para a síntese e caracterização de folhas de grafeno. A seguir, no capítulo 5 é descrita a metodologia usada, que vai desde a deposição de filmes finos de ni e cu, o pretatamento, o crescimento e o análise das amostras. No capítulo 6 são apresentados os resultados e discussões dos filmes obtidos, e finalmente no capítulo 7, as conclusões do trabalho

1.1 **Objetivo**

O objetivo principal deste trabalho de mestrado é abordar e estudar a síntese e a caracterização de grafeno mediante as técnicas de APCVD e PECVD, usando como metais catalisadores níquel e cobre, com a finalidade de encontrar as vantagens de cada técnica em função da qualidade do grafeno.

2 O ÁTOMO DE CARBONO

Dado que o grafeno é um material constituído integralmente de átomos de carbono, é necessário conhecer como estes átomos se arranjam, bem como sua configuração eletrônica, para conseguir fazer ligações com outros átomos de carbono, e conformar diferentes estruturas nanométricas conhecidas na atualidade. Por isso, neste capítulo se descreverá o átomo de carbono, suas hibridações e suas formas alotrópicas.

2.1 Hibridações do Carbono

O Carbono é um dos átomos mais abundantes e versáteis dos elementos químicos; é um material não metálico e não magnético que se encontra extensamente distribuído pela natureza, de tal forma que é um dos elementos mais básicos para nossa vida.

Este elemento ocupa a sexta posição na tabela periódica, o que fornece uma distribuição eletrônica no estado fundamental da forma $1s^2 2s^2 2p^2$ (Figura 1a); dois de seus elétrons localizados no primeiro orbital ($1s^2$) estão fortemente ligados ao núcleo, de tal forma que não fazem parte das ligações químicas com outros átomos. Os outros quatro elétrons estão na camada de valência, o que lhes permite fazer ligações com outros elementos químicos para formar moléculas complexas (Paurá, 2014), ou simplesmente fazer ligações covalentes com os mesmos átomos de Carbono para dar lugar a diferentes formas alotrópicas deste material, as quais estão associadas às diferentes formas de hibridação que o carbono pode assumir entre os orbitais s e p. Dita hibridação consiste num modelo matemático que combina as funções de onda individuais dos orbitais puros, ou seja, “s” e “p”, para obter funções de onda para novos orbitais chamados de híbridos, com diferentes orientações e formas geométricas (Contreras, 2004).

Para que aconteça a hibridação dos átomos de C, estes devem passar a seu estado excitado, de tal forma que um dos elétrons localizados no orbital 2s, ao adquirir certa quantidade de energia, pula para o orbital de maior energia, ficando no orbital $2p_z$ que se encontra vazio (Figura 1b). Desta forma, os quatro elétrons têm a disponibilidade de formar quatro ligações covalentes, o que o torna um átomo tetravalente quando está no estado excitado.

Figura 1. Configuração dos orbitais eletrônicos do Carbono.

a) Estado fundamental. b) Estado excitado

Fonte: Chemistryland (2017)

Existem três possibilidades de hibridação no Carbono, dependendo se o orbital s se hibridiza com um, dois ou três orbitais tipo p, se obtém sp , sp^2 e sp^3 respectivamente (Ebbesen, 2000). Na hibridação sp^3 , se mistura um orbital s com três orbitais p (p_x , p_y , p_z) para formar quatro orbitais híbridos sp^3 com um elétron em cada orbita (Figura 2a).

Figura 2. Representação esquemática da Hibridação sp^3 para o átomo de Carbono e ângulos formados entre orbitais sp^3

Fonte: a) Autor b) Contreras (2004)

Estes orbitais formam um tetraedro com ângulos de $109,5^\circ$ (Figura 2b), onde os átomos ao formar estruturas cristalinas ou moléculas estáveis, são separados por uma distância de $1,52 \text{ \AA}$ em relação ao átomo central. Nesta configuração, o carbono sp^3 interage como outros quatro átomos mediante ligações covalentes de tipo sigma (σ).

Na hibridação sp^2 , um orbital s se combina com dois orbitais p (p_x , p_y) formando assim três orbitais híbridos sp^2 (Figura 3a) e um orbital puro p, com um elétron cada um. Estes orbitais

híbridos são orientados no mesmo plano geométrico distanciando-se entre si com ângulos de 120° (Figura 3b), e o orbital p puro, fica perpendicular ao triângulo formado pelos orbitais híbridos. Os orbitais sp^2 fazem ligações de tipo σ (simples) e o orbital puro p, faz ligações duplas tipo π (ligação perpendicular ao eixo do orbital).

Figura 3. Representação esquemática da Hibridação sp^2 para o átomo de Carbono e ângulos formados entre orbitais sp^2

Fonte: a) Autor b) Contreras (2004)

Na hibridação sp se mistura um orbital s com um orbital p (p_x) formando dois novos orbitais híbridos sp com um elétron em cada um (Figura 4a) e dois orbitais puros p , encontrando-se os orbitais híbridos dispostos em um ângulo de 180° (Figura 4b).

Figura 4. Representação esquemática da Hibridação sp para o átomo de Carbono e ângulos formados entre orbitais

Fonte: a) Autor b) Contreras (2004)

Estas possíveis hibridações são as responsáveis das diferentes formas alotrópicas do Carbono, nas quais suas propriedades dependem da forma em que estão arranjados seus átomos. Algumas das estruturas a base de carbono que podem existir são: Diamante, lonsdaleita (Tascon, J.M., 2007), grafito, fullerenos, nanotubos, grafeno, nanoespuma, além do carbono

amorfo a-C (constituído por negro de fumo, carvão, carbono vítreo, etc.) que se refere à alta desordem de átomos de Carbono, pois tem aproximadamente 10% de sp^3 , alguns enlaces sp e predominantemente enlaces sp^2 (Ebbesen, T. W., 2000). Algumas destas formas alotrópicas serão descritas a seguir.

2.2 Formas alotrópicas do Carbono

Em condições normais de pressão e temperatura, o carbono adota a estrutura cristalina do grafite, a qual é baseada em um empilhamento de camadas bidimensionais de átomos de carbono, ligados a outros três átomos com hibridação sp^2 , constituindo assim, uma folha com a aparência de uma colméia (Figura 5a). Estas folhas estão ligadas umas com outras por meio de forças de Van der Waals, que são relativamente fracas e que dão a capacidade de deslizar uma camada sobre a outra tornando o grafite um material lubrificante. Isolando uma destas camadas de grafite, temos o que conhecemos como Grafeno (figura 5f).

Figura 5. Formas alotrópicas do carbono.

a) Grafite, b) Diamante, c) Fullerenos, d) e) Nanotubo de carbono, f) Grafeno.

Fonte: Zarbin; Oliveira (2013)

O Diamante é a forma adotada pelas ligações C-C a altas temperaturas e altas pressões, onde cada átomo está unido a outros quatro átomos com hibridação sp^3 , formando uma geometria

tetraédrica (Figura 5b) e uma estrutura cúbica centrada nas faces. Devido a suas fortes ligações químicas, é um material isolante e um dos materiais mais duros na natureza.

Os fullerenos são sólidos moleculares nanométricos constituídos por ligações C-C com hibridação sp^2 e sp^3 devido à curvatura que apresenta; sendo totalmente sp^2 para o caso concreto do C_{60} , chamado também buckminsterfullereno ou buckyball. Sua estrutura é baseada em poliedros (pentágonos e hexágonos) arranjados entre si (Figura 5c). Esta estrutura foi descoberta usando a técnica de evaporação por laser de um alvo de grafite. Sua descoberta brindou o Premio Nobel de Química em 1996 a Robert F. Curl, Richard Smalley e Harold Kroto. (Zarbin, 2013).

Os Nanotubos de carbono (CNT) são nanoestruturas consideradas fullerenos alongados com diâmetros a partir de 0,7 nm até 200 nm e comprimentos de 1 até centenas de μm . Esta estrutura está formada por hibridações sp^2 , e pode ser vista como uma folha de grafeno enrolada formando um tubo com uma espessura de um único átomo de carbono (Figura 5d) ou de multicamadas de folhas de grafeno (Figura 5e), suas propriedades dependem fortemente do tipo de enrolamento que tenham, ou seja, a orientação da folha e do número de camadas.

Finalmente temos o Grafeno, como uma das formas alotrópicas do Carbono mais pesquisadas na atualidade, a qual será o objeto de estudo deste trabalho. A seguir daremos uma descrição mais detalhada da sua estrutura, suas propriedades, seus métodos de obtenção e sua caracterização.

3 O GRAFENO

O grafeno é um material 2D, o qual está constituído por uma organização de átomos de Carbono em uma única folha com hibridação sp^2 . Nesta configuração, os átomos de carbono tem três elétrons ligados covalentemente com ângulos de 120° entre os orbitais σ , com distanciamento C-C de $1,42 \text{ \AA}$, formando uma camada de estruturas hexagonais similares a um favo de mel de uma colmeia de abelha (Figura 6), com uma baixa densidade, aproximadamente de $0,77 \text{ mg/m}^2$ (24).

Figura 6. Esquerdo: Representação do grafeno e seus orbitais atômicos σ e π . Direta: distanciamento entre varias camadas de grafeno

Fonte: Adaptado de (Tascon 2017)

Um quarto elétron ocupa um orbital p_z (orbital π), o qual não se hibridiza e é perpendicular ao plano da folha de grafeno. Estes orbitais p_z em cada átomo de carbono fazem enlaces duplos entre eles, combinando-se de tal forma que os elétrons que estão nestes orbitais são espalhados por toda a rede, sendo os responsáveis de algumas de suas propriedades, tais como as eletrônicas e óticas, em baixas energias (Huang, 2011). Quando se tem muitas camadas de grafeno, como no caso do grafite, este orbital faz que as interações entre os planos sejam acopladas por forças de Van der Waals, e as distâncias entre as camadas seja de $3,35 \text{ \AA}$ (Figura 6 direta) (Mukhopadhyay, 2013). Devido a estas forças fracas, o grafite se torna um material lubrificante.

3.1 Propriedades gerais

O Grafeno é um verdadeiro material bidimensional, pertencente à classe de materiais 2D, entre os quais encontramos o Nitreto de Boro (BN) e a Molibdenita (MoS_2), também muito pesquisados na atualidade. Sua estrutura cristalina o torna um material extremamente forte e resistente, pois tem uma resistência à ruptura de 42 N/m^2 , cem vezes maior do que um filme de ferro com a mesma espessura. Além disso, seu módulo de Young é de $\sim 0.5\text{-}1 \text{ TPa}$, isto é, que pode ser esticado 20% a mais do que qualquer outro cristal sem quebrar-se (Soldano, 2010). De modo que apresenta um caráter forte, sendo mais duro que o diamante, mas com uma alta flexibilidade, permitindo que seu plano possa adquirir uma grande curvatura sem ser quebrado ou deformado. Estas propriedades mecânicas do grafeno podem ser representadas pelo caso hipotético de uma cama de rede formada por uma monocamada de grafeno com uma área de 1 m^2 e só um átomo de espessura, a qual, ao ser amarrada a duas árvores, esta suportaria aproximadamente 4 kg antes de quebrar-se, ou seja, poderia suportar um gato com este peso (Figura 7), sendo o peso da cama de rede de grafeno de 0,77 gr., equivalente o peso de um dos bigodes do gato (Scientific Background on the Nobel Prize in Physics ,2010)

Figura 7. Rede hipotética de grafeno representando suas propriedades mecânicas

Fonte: Scientific Background on the Nobel Prize in Physics (2010)

Considerando-se a condutividade térmica, está dominada por fônons com uma medida de aproximadamente $5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, de modo que o grafeno conduz o calor, 10 vezes melhor do que o Cobre ($401 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). No entanto, o tipo de substrato no qual se encontra depositado o grafeno, as impurezas do material e os defeitos estruturais podem degradar significativamente estes valores.

Em relação às propriedades eletrônicas, as quais são as mais exploradas, sua baixa densidade de defeitos na estrutura cristalina reduz a possibilidade de dispersão, e sua mobilidade é de

$\mu=200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à temperatura ambiente. Ao ser folhas bidimensionais, sua resistividade, chamada também de resistência por metro quadrado (resistance per square) é de 31Ω (Deyer,2009). Tais características são estudadas para a futura construção de dispositivos nano eletrônicos como transistores, circuitos integrados e em eletrônica de alta frequência em geral. Além disso, estas propriedades elétricas e mecânicas, combinadas com a transparência ótica que apresenta absorbância de 2.3% da intensidade da luz (visível ao olho nu), tornam o grafeno um material ideal para a aplicação de coberturas transparentes condutoras e resistentes, displays flexíveis, células solares, dispositivos optoeletrônicos, eletrodos transparentes flexíveis, etc.

3.2 Estrutura cristalina

Os átomos da estrutura do grafeno não têm correspondência com a rede de bravais. De fato, a célula unitária do grafeno, não contém um, senão dois átomos A e B (Figura 8a). Para identificar os vetores primitivos do grafeno, se tem que localizar no centro de dois hexágonos como mostra a Figura 8a. A célula unitária é delimitada pelos vetores unitários a_1 e a_2 .

Figura 8. Rede hexagonal do grafeno e sua zona de Brillouin. Os cones de Dirac estão localizados nos pontos K e K'.

a) Espaço real (a_1 e a_2 são os vetores da rede unitária, e δ_i , $i=1,2,3$ são os vetores vizinhos mais próximos) , b) Espaço recíproco, correspondente à zona de Brillouin.

Fonte: Castro (2009)

Podemos então, definir os vetores unitários a_1 e a_2 por coordenadas cartesianas da seguinte forma:

$$a_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \quad (1)$$

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

Onde o parâmetro de rede é $a = 2,46 \text{ \AA}$ e a distância entre átomos de Carbono (C-C) é aproximadamente de $1,42 \text{ \AA}$. Os três vetores vizinhos ($\delta_1, \delta_2, \delta_3$) mais próximos no espaço real estão dados por:

$$\delta_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}); \quad \delta_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}); \quad \delta_3 = -a(1, 0) \quad (3)$$

Enquanto aos segundos seis vizinhos mais próximos, estão localizados em:

$$\delta'_1 = \pm \mathbf{a}_1, \quad \delta'_2 = \pm \mathbf{a}_2, \quad \delta'_3 = \pm (\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1) \quad (4)$$

Também podem se encontrar os vetores primitivos $\mathbf{b}_1$ e $\mathbf{b}_2$ da rede recíproca como mostra a Figura 8b. A região apresentada na imagem é a 1^{ra} zona de Brillouin, nela são mostrados os pontos de alta simetria, Γ no centro, M o centro da aresta e K e K' o vértice do hexágono. As coordenadas cartesianas da rede recíproca estão dadas pelos vetores $\mathbf{b}_1$ e $\mathbf{b}_2$, definidos por (1)(7):

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \quad (5)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (6)$$

Estes vetores da rede recíproca estão relacionados com os vetores da rede real $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ da forma:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (7)$$

Onde o delta de Kronecker δ_{ij} é definido por;

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0, & \text{se } i \neq j \\ 1, & \text{se } i = j \end{cases} \quad (8)$$

3.3 Estrutura eletrônica

As notáveis propriedades elétricas do grafeno resultam do fato de este ser um condutor elétrico sem banda proibida (zero band gap) com duas bandas em forma de cones invertidos que se encontram nos extremos da primeira zona de Brillouin (Figura 8b). Ou seja, na zona de Brillouin existem dois pontos designados por K e K' que influenciam particularmente a física do grafeno. Estes pontos são chamados de pontos de Dirac, e suas posições no espaço de momentos são dadas por:

$$K = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \quad K' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad (9)$$

Esta configuração faz que o grafeno não tenha um gap de energia entre a banda de valência e a banda de condução (Figura 9) e que seja considerado como um semimetal.

Figura 9. Dispersão eletrônica na malha de favo de mel.

Esquerda: espectro de energia (em unidades de t) para valores finitos de t e t' , com $t = 2,7 \text{ eV}$ e $t' = -0,2t$. Direita: zoom nas bandas de energia perto de um dos pontos de Dirac

Fonte: Castro (2009)

A não existência de um gap nestes pontos, da origem a fenômenos quânticos nesta estrutura tais como a condução balística em escala micrométrica, isto é que os elétrons podem viajar longas distâncias sem chocar entre eles, como se não tivessem massa (férmions de Dirac), de modo que podem se movimentar a uma velocidade constante perto da velocidade da luz, já que sua condutividade não depende de sua energia cinética (Cid, 2012). A mobilidade dos portadores de carga está estimada em $200.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, a partir de medidas feitas a temperatura ambiente em monocamadas de grafeno esfolhadas mecanicamente. Esta grande

mobilidade permitem o desenvolvimento de transistores de alta frequência, e complementado com outras propriedades já mencionadas anteriormente como as óticas (absorção de 2,3% da luz visível), permitem que este material seja usado para aplicações em nano e optoeletrônica, biosensores (Mattevi, 2011), etc.

3.4 Métodos de obtenção

O grafeno foi isolado pela primeira vez no ano 2004 por Geim e Novoselov, mediante o método de esfoliação mecânica, isso impulsionou a pesquisa na procura de novos métodos de fabricação de grafeno que aperfeiçoaram a produção deste material, em termos de escalabilidade e versatilidade para o estudo de suas propriedades e suas possíveis aplicações. Porém, alguns métodos ainda apresentam limitações específicas como defeitos estruturais, controle de espessura (número de camadas), custo de fabricação, alteração das propriedades próprias do grafeno.

Neste capítulo, faremos uma breve descrição das técnicas para a produção de folhas de grafeno mais usadas e que se tem destacado nos últimos anos, entre as quais temos o método de esfoliação mecânica, a esfoliação química, a sublimação de carbetos, e as diferentes técnicas de deposição química na fase de vapor (CVD).

3.4.1 Esfoliação Mecânica

Esfoliação mecânica, técnica que consiste em esfoliar grafite de alta pureza com uma fita adesiva, isto é puxar a fita cuidadosamente e repetir o procedimento 10 vezes ou mais, deste modo a amostra de grafeno fica presa na fita, assim que deve depois ser transferida cautelosamente a um substrato de silício com 100 ou 300nm de óxido de silício (Novoselov, 2004), para isto se pressiona a fita com uma pinça por uns segundos e lentamente se retira a fita para não causar danos na amostra. Com este método se obtém grafeno de monocamada ou poucas camadas, que se podem identificar num microscópio ótico com alta magnificação, devido ao contraste entre a amostra e o substrato (Geim, 2007). Infelizmente, apesar de ser um método econômico e prático, não é reprodutivo em larga escala, mas tem sido muito utilizado para o estudo das suas propriedades.

3.4.2 Esfoliação Química

Uma segunda técnica é a esfoliação química de grafite para se obter Óxido de grafeno (GO), método utilizado nas primeiras tentativas de isolar grafeno a partir do grafite. Este processo tem três etapas (Figura 10). O processo começa com a oxidação química do grafite, no qual átomos de carbono são oxidados, formando hibridação sp^3 com a adição de grupos funcionais oxigenados. Esta etapa tem a função de reduzir as forças de Vander Waals entre camadas do grafite, devido à intercalação de moléculas e íons entre camadas conseguindo-se expandi-las. Na segunda etapa realiza-se uma esfoliação para separar o grafite oxidado e obter folhas bidimensionais de óxido de grafeno. Seguidamente, o óxido de grafeno é quimicamente reduzido para diminuir grupos oxigenados, porém, alguns desses grupos permanecem na estrutura do grafeno, obtendo-se assim, óxido de grafeno reduzido (Zarbin, 2013).

Figura 10. Representação esquemática do processo de oxidação do grafite para formação do óxido de grafite

Fonte: Zarbin (2013)

O método é de baixo custo e permite a produção de grandes quantidades de grafeno em pó (Allen, 2010), porém, pode criar defeitos irreversíveis na estrutura cristalina do grafeno mudando algumas propriedades como a diminuição da condutividade em até três ordens de grandeza em comparação a uma folha de grafeno livre de defeitos (Dreyer, 2009).

3.4.3 Sublimação de Carbetos

Outro método é o crescimento de grafeno epitaxial sobre substratos de Carbeto de Silício (SiC) (Sprinkle, M. et al., 2010), técnica que consiste na decomposição de um cristal de SiC feita em vácuo ou pressão atmosférica e em atmosfera inerte a temperaturas altas, no caso de vácuo em torno de 1000°C e a pressão atmosférica é de ~1650-2000°C, temperatura em que os átomos de Silício da superfície começam a evaporar, e os átomos de C sobrantes se organizam formando camadas de grafeno (Soldano, 2010). Esta técnica tem a vantagem de eliminar a etapa de transferência do grafeno possibilitando o uso direto do grafeno/SiC como substrato para aplicações em nanoeletrônica (Hibino, 2010). No entanto, nesta técnica, a interação com o SiC faz com que apareçam impurezas na estrutura do grafeno, modificando assim as propriedades eletrônicas características dele (Coletti, 2010). Outra desvantagem é que ainda não se tem um controle da espessura nem da uniformidade dos filmes.

3.4.4 Deposição química na fase vapor (CVD)

O crescimento de grafeno mediante CVD sobre metais catalisadores é uma técnica que tem demonstrado melhores resultados em termos de alta qualidade, uniformidade e principalmente por sua capacidade de produzir em grande área a um custo relativamente baixo (Yang, 2013). Esta técnica utiliza geralmente uma mistura de três gases, um dos quais é o precursor de carbono: um hidrocarboneto que pode ser metano, etano, propanol, benzeno, etc., responsável de fornecer o carbono a depositar-se sobre o substrato, como resultado da interação com o catalisador.

Um segundo gás (Ar, He, N₂), é o responsável por manter uma atmosfera inerte diluir o gás hidrocarboneto, controlar a velocidade do processo e a remoção dos subprodutos da decomposição do gás precursor, deste modo a velocidade do processo e a eliminação de impurezas dependem em grande parte deste gás. Um terceiro gás, o Hidrogênio (H₂), é usado para facilitar e acelerar o processo de decomposição do gás hidrocarboneto que esteja sendo usando; além de ajudar na redução da concentração de C na superfície do catalisador (Vlassiuk, 2011).

Os gases são submetidos a uma alta temperatura ($\sim 1000^{\circ}\text{C}$), permitindo assim a quebra das ligações do hidrocarboneto na superfície do metal catalisador. A separação do carbono do gás precursor é diretamente dependente das diferenças na energia livre de Gibbs (ΔG) entre o gás e o catalisador. Cada uma das energias livres varia de acordo com certos parâmetros, tais como o tipo de catalisador, o gás precursor, a pressão do sistema, a temperatura do sistema etc.

Além disso, dependendo da solubilidade do carbono no metal catalisador, será adsorvida uma determinada quantidade de átomos de carbono, os quais durante o resfriamento irão se organizar para formar o grafeno na superfície. O processo CVD pode ser modificado por meio de parâmetros externos que podem alterar os processos e os resultados obtidos. Entre as diferentes modificações aparecem diferentes técnicas tais como APCVD (Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition), LPCVD (low pressure Chemical Vapor Deposition) e PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).

Nas técnicas APCVD e LPCVD, introduz-se no tubo de quartzo uma chapa de metal catalisador de carbono ou um filme fino de metal catalisador depositado sobre Silício Oxidado (Si / SiO_2) e se submete a uma alta temperatura em torno dos 1000°C . Atingida esta temperatura, o processo se divide em três fases: tratamento térmico, deposição e resfriamento. A primeira consiste em um tratamento térmico da amostra, numa atmosfera constituída por H_2 junto com um gás inerte (Ar , He ou N_2), para que os grãos do metal aumentem seu tamanho, reorganizando a morfologia da superfície, além de eliminar impurezas e defeitos estruturais. Isso proporciona uma deposição de grafeno mais uniforme e com menos centros de nucleação. Já para a deposição de carbono, é mantida a mesma temperatura, e além dos gases de tratamento térmico, é agregado o gás precursor de carbono. O metal catalisador neste processo tem o papel de acelerar a decomposição do hidrocarboneto no instante que este faz contato com a sua superfície, de modo que, em torno de esta temperatura e com a presença do metal catalisador, a molécula do gás é quebrada e os átomos de carbono são adsorvidos. Isso permite usar temperaturas abaixo da temperatura da pirólise, evitando desta forma a deposição de carbono amorfo e priorizando a decomposição do gás precursor mediante o efeito catalítico do metal usado. A seguir o tubo é resfriado numa atmosfera de gás inerte. Para alguns metais catalisadores, a formação do grafeno, sua qualidade e número de camadas também dependem deste último fator, como acontece com o Ni , o qual precisa de um resfriamento rápido para obter poucas camadas de grafeno (Yu, 2008).

Este processo é feito tanto em APCVD como em LPCVD, sendo o primeiro a pressão ambiente e o segundo a baixa pressão, entre 100 e 500 mTorr (Batzill, 2012). Em consequência, as taxas e a relação dos gases mudam de um processo para outro. Esta técnica tem apresentado os melhores resultados, porém para aplicações como, por exemplo, dispositivos eletrônicos, ainda precisa aperfeiçoar-se para ser reproduzida em larga área e em grandes quantidades.

No método assistido por plasma (PECVD) (Yang, 2013), o processo é enriquecido por uma diferença de potencial elétrico que provoca a ionização dos gases envolvidos no processo, criando choques inelásticos entre os elétrons e as moléculas dando origem a íons, átomos e moléculas, deste modo, a interação das energias livres de Gibbs entre o substrato e os produtos produzidos por aqueles choques gera e acelera a deposição do carbono formando as folhas de grafeno com uma temperatura mais baixa do que o APCVD e LPCVD, entre 400 e 700 °C.

3.4.5 O Substrato

O substrato mais usado para a síntese de Grafeno por CVD é um wafer de Si/SiO₂ sobre o qual o filme fino de metal catalisador é depositado. O óxido de silício tem a finalidade de evitar interações entre o substrato do silício e o metal catalisador, formando silicetos metálicos quando expostos a altas temperaturas. Os metais indicados para este processo devem ter pontos de fusão e ebulição muito elevados já que o processo é feito a altas temperaturas, fora isto deve ter-se em conta a solubilidade do C no mesmo. Na tabela 1 é apresentada a porcentagem da solubilidade do carbono de alguns metais de transição a uma temperatura de 1000°C.

Dentro destes metais catalisadores, os mais usados são o Ni, Cu, Co, Ru, apresentando melhores resultados para a produção de grafeno o Ni e o Cu (Mattevi, 2011), dado que apresentam baixa solubilidade do C (Lopez, 2004) e são metais mais acessíveis. Dado que a solubilidade para o Ni é menor que 2,03% e para o Cu é menor que 0,04%, pode-se ver que ainda que sejam os metais que melhores resultados têm apresentado, possuem bem diferentes índices de solubilidade, de modo que os processos são diferentes para cada um deles (Bhaviripudi, 2010). Também são usadas chapas de Cu polidas mecanicamente ou por

métodos químicos, mas sua superfície em nível nanométrico não apresenta muita homogeneidade, o que pode afetar a qualidade do grafeno.

Tabela 1. Solubilidade do Carbono (atom %) em alguns metais de transição a 1000°C

Metal	Solubilidade de carbono (atom%) a 1000°C
Ag	0,01
Au	0,01
Cu	0,04
Rh	0,89
Ir	1,35
Ru	1,56
Pt	1,76
Ni	2,03
Co	3,41
Re	4,39
Pd	5,98

Fonte: Sung (1996)

4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Para o desenvolvimento deste trabalho, as diferentes técnicas experimentais usadas serão descritas neste capítulo. Primeiramente, será apresentada uma breve explicação do magnetron sputtering, usado para a deposição dos filmes finos. Em sequência, são descritos os equipamentos de CVD utilizados para o crescimento do grafeno, as técnicas de caracterização Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) e suas funções na análise dos filmes de grafeno.

4.1 Deposição de filmes finos: Magnetron *Sputtering*

O *sputtering*, ou pulverização catódica em alto vácuo, é uma técnica de deposição física a vapor usada para a deposição de filmes finos sobre substratos. Nesta técnica, um forte campo elétrico é gerado a partir de uma diferença de potencial entre dois eletrodos, sendo o anodo localizado no substrato e o catodo no alvo do material que se deseja depositar. Neste meio, forma-se um plasma devido ao campo elétrico gerado e o gás introduzido na câmara. Assim, gera-se um bombardeio de átomos ionizados, os quais atingem o alvo sólido do material (Figura 11). Como estes átomos ionizados possuem altas energias, são capazes de quebrar as ligações dos átomos do alvo, os quais são pulverizados em todas as direções. Quando alguns deles chegam ao substrato, estes são adsorvidos e condensados formando um filme fino na superfície do substrato.

O equipamento dispõe uma câmara que tem alvos de diferentes materiais que podem ser trocados, dependendo das necessidades dos usuários. O sistema funciona a vácuo, o qual é controlado por uma bomba turbo molecular em série com uma bomba mecânica.

Para o carregamento das amostras se usa uma pré-câmara para evitar que o vácuo da câmara de deposição seja perdido. A câmara está ligada aos controladores do fluxo de massa (sccm), de pressão (mTorr), de temperatura (°C) e de potência(W).

Figura 11. Diagrama de Câmara Magnéton Sputtering

Fonte: Autor

Utilizou-se um R.F Magnetron Sputtering, localizado no Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da USP. Este equipamento usa uma frequência fixa de 13,56 MHz, aplicada sobre os eletrodos, e comporta alvos de 4 polegadas de diâmetro. A bomba turbomolecular trabalha com capacidade de bombeamento $3600 \text{ m}^3/\text{h}$ em série com uma bomba mecânica de $80 \text{ m}^3/\text{h}$. A deposição e a espessura de filmes finos é controlada a partir do fluxo do gás mediante um *mass flow controller*, da potência mediante uma válvula gaveta automática (VAT) entre a bomba turbomolecular e a câmara de deposição, e do tempo de deposição. Esta técnica foi usada para a deposição dos filmes finos de Ni e Cu, utilizados como catalisadores, sobre o substrato de Si/SiO₂; os parâmetros usados para cada metal serão descritos no próximo capítulo.

4.2 Síntese do Grafeno

4.2.1 Deposição química na fase vapor a pressão atmosférica (APCVD)

A técnica conhecida como deposição química na fase de vapor é um método baseado na deposição de um material sólido a partir de uma fase gasosa. Os gases precursores, os quais geralmente estão misturados com gases de purga, são introduzidos num reator que, dependendo da técnica CVD, pode ter ambientes de alta temperatura, baixa pressão ou assistido por plasma entre outros. Geralmente, os gases em contato com um substrato (catalítico ou não) e em condições adequadas (geralmente alta temperatura) começam a sofrer

dissociação, formando um sólido no substrato. Esta técnica é usada normalmente para a deposição de camadas finas de diversos materiais. Inicialmente seu uso foi para a formação de filamentos de carbono a partir da decomposição de hidrocarbonetos.

O reator de CVD utilizado no presente trabalho foi desenvolvido a partir de um forno de oxidação Kokusai-Tokio Japan, adequado para gerar temperaturas até 1100 °C mediante o uso de duas resistências localizadas nos extremos (R_1 e R_3) e outra localizada no centro do forno (R_2) (Figura 12).

No meio do forno tem um tubo de quartzo de 2 polegadas de diâmetro e 70 cm de comprimento, ligado a um painel de controle de fluxos de gases (precursores e de arrastre). O outro extremo do tubo está aberto para a entrada e saída das amostras e para a saída dos gases por meio de um exaustor. Os processos são realizados a pressão atmosférica.

Figura 12. Representação do Reator CVD

Fonte: Adaptado de Abe (2014)

As temperaturas geradas por cada resistência são monitoradas de forma separada no painel lateral, as quais devem ser calibradas para ter certeza daquela que se tem, dependendo da localização da amostra no tubo. Então, foram levantadas por meio de um termopar uma série de curvas de temperatura em função da distância à boca do tubo (Figura 13). De tal modo, para atingir 1000°C de forma estável no centro do tubo (necessários para o crescimento do grafeno), as temperaturas programadas para cada resistência foram: R_1 : 1015, R_2 : 946, R_3 : 990.

Figura 13. Calibração das Temperaturas do forno Kakusai

Fonte: Autor

Também se fez uma simulação no forno CVD para conhecer a curva de aquecimento e resfriamento depois de ter atingido uma temperatura de 1000°C. No gráfico da figura 14 se descreve os tempos aproximados dos processos para a deposição de Carbono neste forno. O aumento da temperatura é quase linear, sendo atingida a temperatura desejada em aproximada 35 minutos. Verificada a estabilização da temperatura, os gases do tratamento térmico (faixa cinza claro) e o crescimento (faixa cinza escuro) eram abertos. Ao termino do processo a temperatura decaía lentamente chegando a um tempo em torno de oito horas para chegar até temperatura ambiente, quando eram retiradas as amostras.

Figura 14. Gráfico t(min) vs T(°C) do processo no forno CVD a 1000°C

Fonte: Autor

4.2.2 Deposição Química na fase vapor assistida por Plasma (PECVD)

A técnica conhecida como *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* (PECVD) ou deposição química na fase vapor assistida por plasma, faz parte do grupo de variações que possui a deposição química a vapor (CVD). Especificamente, esta técnica usa a assistência de um plasma para a deposição em forma de filme fino de um material que se encontra em estado gasoso. Para a geração do plasma aplicado a esta técnica, podem ser usadas distintas fontes como radiofrequência (RF), micro-ondas, e corrente contínua (DC). Elas geram uma diferença de potencial entre dois eletrodos espaçados, resultando numa ionização dos gases que se encontram no espaço anteriormente exposto. Geralmente, a PECVD usa pressões entre os militorr até algumas dezenas de Torr, o que pode gerar um confinamento maior ou menor do plasma gerado.

A PECVD tem como base a interação entre os distintos tipos de espécies excitadas (elétrons, ions, átomos, moléculas) por causa do plasma gerado, e a troca de energia entre todos eles junto com o substrato. As energias envolvidas e a troca dela dependem principalmente da potência usada para a geração do plasma, da pressão dentro da câmara e da natureza dos gases usados no processo. Esta técnica é amplamente usada para a deposição de filmes finos de semicondutores, materiais amorfos e filmes transparentes, usados amplamente na microeletrônica. No caso específico de grafeno, a interação das energias livres de Gibbs entre o substrato e os radicais produzidos pelo plasma, resulta na deposição do carbono formando as folhas dele a uma temperatura mais baixa.

A PECVD usado, também pertencente ao LME, está constituído por uma Câmara de deposição ligada a um sistema de alto vácuo e a um sistema de admissão e controle de fluxo dos gases reagentes. A configuração usada neste trabalho foi na forma de tríodo, a qual esta composta por três eletrodos (Figura 15): anodo (parte superior), catodo (parte inferior) e um eletrodo grade (linhas pontilhada no meio), os três posicionados de forma paralela uns aos outros. A grade e o anodo tem uma distancia de 10 cm, espaço no qual se gera o plasma ficando justo acima da amostra (porta substrato). Este equipamento trabalha com RF fixa em 13,56 MHz com potencia ajustável. O aquecimento é de tipo resistivo podendo atingir até 500°C, e a temperatura é monitorada por um termopar localizado sobre o porta substrato.

Figura 15. Esquema do reator PECVD

Fonte: Autor

4.3 Técnicas de Caracterização

4.3.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia é uma técnica que estuda a interação da radiação eletromagnética e a matéria, associados com fenômenos de absorção e emissão. Isso proporciona a evidência de seu comportamento a nível micro e nano, permitindo compreender melhor algumas propriedades dos materiais a partir das transições energéticas nos níveis de energia dos átomos e moléculas (Adalberto,2001). Dita interação pode ter principalmente duas formas de acontecer. A primeira é sem troca de energia, onde pode ocorrer simplesmente uma variação de direção da radiação incidente sobre a matéria, mas sem interação energética. Este tipo de evento é conhecido como interação elástica. Um exemplo do processo elástico pode ser o espalhamento de elétrons ou os raios x. A segunda forma de interação é um evento inelástico, onde há uma troca de energia entre a radiação incidente e a matéria. Geralmente a radiação fornece energia para a matéria quem sofre um processo de absorção – emissão de energia. Esse processo é utilizado para o estudo estrutural e de propriedades da matéria, tendo como exemplo de interação inelástica o efeito Raman.

O efeito Raman foi descoberto experimentalmente pelo físico Indiano Chandrasekhara Raman em 1928. O fenômeno consiste em que uma pequena parte da luz refletida por um material (quando é iluminado por uma luz monocromática) é dispersa em frequências diferentes da frequência da luz incidente, o que sugere que se teve uma troca de energia no interior do material. A troca dessa energia acontece em nível molecular. Desse modo, é necessário o

estudo do efeito Raman a partir das energias moleculares e o efeito que tem ao interagir com uma radiação eletromagnética (Sala, 1996).

4.3.2 Energia de uma Molécula

A energia total de uma molécula (E_M) é calculada como a somatória de todas as energias referentes a ela:

$$E_M = E_{ele} + E_{vib} + E_{rot} + E_{tra} \quad (10)$$

Onde se tem as energias referentes a energia eletrônica (E_{ele}), energia vibracional (E_{vib}), energia rotacional (E_{rot}) e energia translacional (E_{tra}). Elas são muito diferentes uma da outra, pois a energia eletrônica é muito maior que a vibracional, e essa é muito maior que a energia rotacional. Isto faz com que seja possível um estudo relativo a cada uma das diferentes energias que compõem a energia total. O espalhamento Raman acontece com radiações eletromagnéticas no visível, ultravioleta (UV) ou no infravermelho próximo (NIR), as quais interagem com a molécula e é espalhada com diferentes frequências, devido à diferença de energia entre dois estados vibracionais. Portanto, o estudo do efeito Raman é centrado na interação da radiação eletromagnética com o movimento vibracional das moléculas (Sala, 1996).

A descrição do movimento vibracional da molécula pode ser feita através da mecânica Lagrangiana fazendo algumas aproximações:

- O núcleo de cada átomo que conforma uma molécula é considerado um ponto matemático.
- As forças interatômicas podem aproximar-se à força produzida por uma mola $F=-kx$
- O espaço está determinado por 3 coordenadas (x,y,z)
- Se se tem N núcleos atômicos então a molécula tem 3N graus de liberdade

Para efeitos de simplicidade, recorre-se ao exemplo básico de uma molécula biatômica de massas diferentes (Figura 16) ligadas por uma força $-kx$ com 1 grau de liberdade (usando a

formula 3N se obtém 6 graus de liberdade, mas como só se está interessado no movimento vibracional pode-se subtrair 3 movimentos translacionais e 2 de rotação) (Sala, 1996).

Figura 16. Esquema do sistema massa – mola atômica

Fonte: Autor

A Lagrangiana do sistema vem descrita por:

$$L = T - V \quad (11)$$

Onde:

$$T = \frac{1}{2} (m_1 \Delta \dot{x}_1^2 + m_2 \Delta \dot{x}_2^2) \quad V = \frac{1}{2} k (\Delta x_2 - \Delta x_1)^2 \quad (12)$$

Usando a equação de Euler-Lagrange e resolvendo as derivadas:

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial L}{\partial \Delta \dot{x}} \right] - \frac{\partial L}{\partial \Delta x} = 0 \quad (13)$$

Obtém-se

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial T}{\partial \Delta \dot{x}} \right] + \frac{\partial V}{\partial \Delta x} = 0 \quad (14)$$

A equação (14) pode se reescrever em termos de cada massa:

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial T}{\partial \Delta \dot{x}_1} \right] + \frac{\partial V}{\partial \Delta x_1} = 0 \quad (15)$$

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial T}{\partial \Delta \dot{x}_2} \right] + \frac{\partial V}{\partial \Delta x_2} = 0 \quad (16)$$

Solucionando as derivadas se obtém:

$$m_1 \Delta \ddot{x}_1 - k(\Delta x_2 - \Delta x_1) = 0 \quad (17)$$

$$m_2 \Delta \ddot{x}_2 + k(\Delta x_2 - \Delta x_1) = 0 \quad (18)$$

Duas soluções para esse sistema de equações podem ser:

$$\Delta x_1 = A_1 \cos(2\pi \nu t + \phi) \quad (19)$$

$$\Delta x_2 = A_2 \cos(2\pi \nu t + \phi) \quad (20)$$

Obtendo o seguinte sistema de equações:

$$(-4\pi^2 \nu^2 m_1 + k)A_1 - kA_2 = 0 \quad (21)$$

$$-kA_1 + (-4\pi^2 \nu^2 m_2 + k)A_2 = 0 \quad (22)$$

A solução não trivial no sistema ($A_1 \neq 0$ e $A_2 \neq 0$) vem dada pela determinante da matriz formada pelos coeficientes das amplitudes:

$$\begin{vmatrix} -4\pi^2 \nu^2 m_1 + k & -k \\ -k & -4\pi^2 \nu^2 m_2 + k \end{vmatrix} = 0 \quad (23)$$

$$(4\pi^2 \nu^2)[4\pi^2 \nu^2 m_1 m_2 - (m_1 + m_2)k] = 0 \quad (24)$$

Com as raízes:

$$\nu = 0 \quad , \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad \text{com } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (25)$$

Usando a raiz diferente de zero se obtém:

$$-\left(\frac{k}{\mu}\right)(m_1 A_1 + m_2 A_2) = 0 \quad (26)$$

$$m_1 A_1 = -m_2 A_2, \quad \text{ou} \quad \frac{A_1}{A_2} = -\frac{m_2}{m_1} \quad (27)$$

$$\frac{\Delta x_1}{\Delta x_2} = -\frac{m_2}{m_1} \quad (28)$$

Essa equação descreve o movimento de vibração da molécula com uma frequência ν que depende da massa reduzida μ e da constante k . Por enquanto, não se tem um valor da energia

do movimento vibracional de uma molécula biatômica, para tal fim é preciso usar a mecânica quântica e desenvolver matematicamente o hamiltoniano do sistema (Sala, 1996):

$$H = T + V \quad (29)$$

Se escrevemos a energia cinética em termos do momento linear P :

$$p = m\dot{x} \quad (30)$$

Fica:

$$T = \frac{1}{2m} \cdot p^2 \quad (31)$$

Aplicando o operador momento linear P

$$P = -i\hbar \frac{d}{dx} \quad (32)$$

Na expressão da energia cinética obtemos:

$$T = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dq^2} \quad (33)$$

Com a energia potencial como:

$$V = \frac{1}{2} \cdot kq^2 \quad (34)$$

Sendo:

$$q = \Delta r = \Delta x_2 - \Delta x_1 \quad (35)$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (36)$$

Usando a equação de Schroedinger $H\psi = T\psi + V\psi = E\psi$, e igualando a zero:

$$\frac{d^2\psi}{dq^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \cdot \left(E - \frac{kq^2}{2}\right) \psi = 0 \quad (37)$$

É possível propor uma solução para a equação diferencial da forma

$$\psi(q) = A \cdot \exp\left(-\frac{\alpha q^2}{2}\right) \quad (38)$$

Com a qual se obtém dois resultados interessantes, o primeiro confirma o cálculo feito com a mecânica clássica onde a frequência depende da massa reduzida e k:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (39)$$

Mas também é achado um valor para a energia do sistema:

$$E = \left(\vartheta + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (40)$$

onde: $\vartheta = 0, 1, 2, 3, \dots$, o qual nos apresenta uma energia devida ao movimento vibracional da molécula que está quantizado, ou seja, a molécula só pode ter certos valores de energia associados à sua frequência característica, dependente das massas dos átomos que a conformam. Por conseguinte, uma molécula tem a possibilidade de ter estados energéticos maiores, menores e um estado energético base, produzidos por seu movimento de vibração; consequentemente se sua vibração muda, sua energia vibracional muda o que quer dizer que absorveu ou perdeu energia. Esta é uma aproximação que é usada para entender basicamente o fenômeno, mas que não descreve com exatidão o movimento vibracional, já que ignora dois fatos importantes: as repulsões tipo Coulomb e a dissociação das ligações das moléculas.

Com a noção de que uma molécula pode ter níveis de energia, é possível analisar o que acontece quando uma molécula interage com uma onda eletromagnética.

4.3.2.1 Polarizabilidade da molécula

Quando uma molécula interage com uma radiação eletromagnética, esta pode sofrer um momento de dipolo induzido por tal excitação. Assim, o momento de dipolo induzido μ é escrito como:

$$\mu = \alpha E \quad (41)$$

Onde, α é a polarizabilidade da molécula.

Essa polarizabilidade não é uma constante, já que como a molécula tem uma vibração própria, ela pode mudar com o tempo. Portanto, ela é expandida em série de Taylor tomando só os dois primeiros termos:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial q} q + \dots \quad (42)$$

Onde, q é a coordenada generalizada da molécula com frequência ν_v :

$$q = q_0 \cos(2\pi \nu_v t) \quad (43)$$

Considerando o campo elétrico para frequência ν_0 , definido por:

$$E = E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) \quad (44)$$

O momento de dipolo induzido resulta:

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right) q_0 E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) \cos(2\pi \nu_v t) \quad (45)$$

Usando a identidade trigonométrica:

$$\cos a \cos b = \frac{1}{2} [\cos(a + b) + \cos(a - b)] \quad (46)$$

A equação (45) fica:

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right) [q_0 E_0 \{ \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_v)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_v)t \}] \quad (47)$$

A solução da equação do momento de dipolo induzido sob a molécula, deixa 3 resultados interessantes. O Primeiro termo descreve uma oscilação de frequência ν_0 , a mesma frequência da radiação eletromagnética incidente. Este resultado é conhecido como espalhamento Rayleigh, que diz que a molécula absorve uma energia com um valor determinado e posteriormente emite com o mesmo valor, ou seja, com a mesma frequência (Figura 17). O segundo termo descreve uma oscilação com frequência $\nu_0 + \nu_v$, o que implica que a luz emitida pela molécula tem um frequência maior comparada com a frequência da luz incidente. Portanto a molécula perdeu energia no processo. Este efeito é conhecido como espalhamento anti-stokes. Finalmente, o terceiro termo descreve uma oscilação com frequência $\nu_0 - \nu_v$, o que implica que a molécula absorveu energia e ficou num estado

excitado maior ao estado anterior. Assim, se a luz espalhada é capturada pela molécula com esta característica, medida e subtraída da luz incidente, é possível conhecer a frequência ν_v da molécula. Portanto a energia absorvida para passar ao estado energético permitido seguinte, permite saber a composição da molécula, já que os níveis de energia dependem da massa dos átomos que a forma, este fenômeno é conhecido como espalhamento Stokes.

Figura 17. Esquema de espalhamento elástico (Rayleigh), e inelástico (Stokes e anti-stokes)

Fonte: Autor

4.3.2.2 Espectro Raman do grafeno

A Espectroscopia Raman de Grafeno é especialmente interessante devido, principalmente, à ausência de banda proibida (*band gap*). Isso permite que qualquer comprimento de onda usado para excitar o material gera um efeito ressonante, já que um valor de energia mínimo ($h\nu$) pode excitar elétrons da banda de valência à banda de condução, de maneira que passa a um estado excitado e não a um estado virtual. Consequentemente, o espectro Raman do grafeno não só fornece informação estrutural, mas também aquela eletrônica.

Um espectro característico de grafeno está descrito basicamente por 3 intensidades bem diferentes e amplamente conhecidas na literatura. Em 1580 cm^{-1} encontra-se a banda G relacionada com um processo de primeira ordem (as ordens nos processos Raman dependem da quantidade de espalhamentos ocorridos no processo) (Ferrari, 2013), onde um fônon de alta frequência é gerado devido ao estiramento dos átomos equivalentes de cada hexágono da rede de grafeno (Figura 18.a).

Quando um fóton excita um elétron da banda de valência (Figura 18b) do grafeno ele é promovido a um estado de maior energia (seta azul). Parte dessa energia adquirida é emitida em forma de fônon (seta preta pontilhada). Finalmente, o restante da energia é emitida em forma de fóton, a qual é menor que aquela do fóton incidente (seta vermelha). Esta banda então pode ser relacionada com materiais de carbono com alotropia sp^2 , tais como nanotubos de carbono, grafite, fullerenos etc. A banda G, pelo fato de ser um evento de primeira ordem, pode proporcionar informação direta do fônon gerado no processo Raman. Em consequência é amplamente conhecido que a largura a meia altura (FWHM) desta banda é inversamente proporcional ao tempo médio de vida do fônon gerado, sendo que o fônon pode ser interrompido por um tipo de defeito na estrutura diminuindo seu tempo de vida. Por esta razão, quanto maior for a largura da banda G, menor o tempo de vida de fônon, o que poderia interpretar-se como uma maior quantidade de defeitos.

Figura 18. a. Vibração dos átomos equivalentes no anel de grafeno. b. Diagramas das transições eletrônicas e a interação eletron-fonon que da origem à banda G.

Fonte: Ferrari (2013)

As outras duas Bandas características do Grafeno estão localizadas em 1350 cm^{-1} e 2700 cm^{-1} , conhecidas como bandas D e G', respectivamente. Estas duas bandas são resultado de eventos de segunda ordem (dois espalhamentos). Uma delas estreitamente relacionada com os defeitos da estrutura, e a outra relacionada com o número de camadas que pode constituir o material. A banda D, chamada desta forma por estar relacionada com os defeitos dos materiais grafíticos, é o resultado de um processo de segunda ordem (dois espalhamentos), que gera o movimento em forma de respiração dos seis átomos no anel de grafeno (Figura19a.). Numa folha de grafeno teórica, perfeita, sem defeito, e sem bordas, a banda D não seria ativa e não

seria visível na espectroscopia Raman, é só mediante os defeitos da rede, que a vibração ocorre e a banda aparece no espectro.

Figura 19. a. Vibração dos átomos no anel de grafeno. b. Diagramas das transições eletrônicas e a interações elétron-defeito que dá origem à banda D.

Fonte: Ferrari (2013)

Um fóton, proveniente do laser usado na espectroscopia Raman, excita um elétron da banda de valência do grafeno (Figura 19b.) a um estado de maior energia (seta azul). Parte dessa energia adquirida é emitida em forma de fônon (seta preta tracejada), e o elétron ainda no estado excitado, decai para a banda de valência (seta vermelha), sofrendo um novo espalhamento devido a um defeito (seta de pontos).

Figura 20. Defeitos pontuais na rede de grafeno

À esquerda: vacância de um átomo de carbono que deforma a rede ao seu redor. À direita: defeito estrutural devido a uma ligação faltante num dos hexágonos que conformam a rede de grafeno

Fonte: Liu (2015)

Os tipos de defeitos de estruturas bidimensionais podem ser de dois tipos: os defeitos produzidos por vacâncias ou malformações na ligação da rede (Figura 20), que podem ser

tratados como defeitos pontuais, e os defeitos devidos as bordas da folha ou as “paredes” dos cristalitos que formam uma folha. A banda D é sensível aos dois tipos de defeito.

A banda G' é o resultado de um processo de espalhamento duplo, sendo então um processo Raman de segunda ordem (Figura 21). Esta banda é sensível ao número de camadas que pode ter uma amostra de grafeno, lembrando que na literatura se considera grafeno até no máximo 10 camadas.

Figura 21. Diagramas das transições eletrônicas e as interações eletron-fonon que dá origem a banda G'.

Fonte: Ferrari (2013)

A sensibilidade desta banda pode ser explicada mediante a evolução que tem a estrutura eletrônica de bandas à medida que aumenta o número de camadas (Figura 22 esquerda). Por exemplo, num grafeno de duas camadas a interação dos orbitais $\pi \pi^*$ faz com que eles se dividam em 4 bandas com diferentes energias, tanto para os elétrons como para os buracos. Essas 4 diferentes energias são expressas em 4 diferentes frequências de dispersão dos fônons, isto faz com que a Banda G' de um espectro de grafeno de duas camadas se ajuste com 4 bandas (Figura 22 direita).

Figura 22. Esquerda: Espectro Raman característico de amostras de grafeno com diferentes camadas dependendo do formato das bandas G'. Direita: espectro raman de bicamada medida com diferentes comprimentos de onda

Fonte: adaptado de Ferrari (2013)

Desta forma, um espectro Raman característico de grafeno pode proporcionar informações importantes tais como nível de defeito, tamanho de cristalito, número de camadas entre outros.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV ou SEM (Scanning Electron Microscope) é um instrumento que nos oferece várias informações da superfície da amostra sólida. Seu funcionamento consiste num feixe de elétrons de 2 a 3 mm de diâmetro, que varre a superfície da amostra na área e magnificação desejadas. Os eletrons penetram na amostra, interagindo com a mesma e produzindo sinais tais como: elétrons secundários, eletrons retroespalhados, raios X, eletrons Auger, e luz visível (Figura 23), os quais podem ser captados por detectores adequados (Durán N., 2006). As informações que chegam ao detector são processadas como uma série de pixels que chegam ao monitor, gerando uma imagem final que dá a impressão de ser tridimensional.

O MEV pode alcançar resoluções superiores comparado com os microscópios óticos, por a operar com o comprimento de onda dos elétrons. Para a análise do grafeno, utiliza-se um microscópio SEM de alta resolução.

Foi usado o microscópio FEI, modelo NOVA NANOSEM 400 do LSI (Laboratório de Sistemas Integráveis) no mesmo departamento. Também foram usados SEM das instalações do LNNANO, no CNPEM em Campinas (pedido feito mediante uma proposta de pesquisa submetida, aprovada, e uso com prévio agendamento), onde possuem um microscópio FEI, INSPECT F50 com detectores ETS (eletros secundários), vCD (elétrons retro-espalhados) e STEM (detector de estado sólido). Além disso, o equipamento tem acoplado a ferramenta EDS para fazer análises químicas qualitativas e quantitativas das amostras. No presente trabalho, a caracterização foi feita com o detector de elétrons secundários ETS, por ser um sinal mais adequado para maiores resoluções.

4.3.4 Dispersão de raios X (EDS)

O EDS é uma técnica utilizada para a caracterização química de materiais. As capacidades desta técnica são devido ao princípio de que cada elemento tem uma estrutura atômica única, isso permite, que os raios X tenham a característica de dar informação acerca da estrutura atômica, identificando, se é um elemento ou outro. O funcionamento consiste em detectar os raios x procedentes de cada ponto da superfície da amostra que foi bombardeada com um feixe de elétrons (Figura 23). Assim, é possível obter informação qualitativa e quantitativa da composição química da amostra. Como mencionado anteriormente, o equipamento EDS (Oxford) vem ligado ao microscópio eletrônico de varredura (SEM) usado no LNNANO, o FEI Inspect F50.

Figura 23. Sinais gerados pela interação do feixe de elétrons de alta energia com a amostra

Fonte: Autor

5 METODOLOGIA

Neste capítulo são descritos os processos realizados e séries de amostras produzidas, desde a preparação dos substratos, o tratamento químico, o processo de crescimento, a transferência do grafeno para um substrato de SiO_2 até a caracterização dos filmes produzidos.

Como citado anteriormente, este trabalho propõe analisar o efeito dos diferentes parâmetros das técnicas APCVD e PECVD catalíticas, utilizando como metais catalisadores níquel e cobre nas propriedades do grafeno produzido. Desta forma, o trabalho foi realizado com duas metodologias. Na primeira, usou-se a técnica APCVD (Deposição química na fase de vapor a pressão ambiente) e na segunda a técnica PECVD (Deposição química na fase de vapor assistida por plasma) com menor temperatura que a anterior. Nas duas metodologias foram produzidas séries de amostras nas quais se foi variando um parâmetro por vez. No caso de APCVD os parâmetros analisados foram os fluxos dos gases, as espessuras do metal catalisador, o tempo de deposição, a temperatura e adicionalmente a substituição do nitrogênio pelo argônio. Na segunda metodologia foram considerados também outros parâmetros que agregam esta técnica, tais como, a potência de RF e a pressão do processo.

Figura 24. Resumo esquemático dos processos realizados para a análise da síntese de Grafeno.

Fonte: Autor

5.1 Preparação dos substratos

Como substrato foi usado uma lâmina de Silício tipo P com orientação cristalográfica 100 e com uma camada de 300nm de silício oxidado termicamente (SiO_2). Sobre esta camada de óxido foram depositados filmes finos de Ni e Cu pela técnica de pulverização catódica *sputtering*.

As espessuras dos metais catalisadores foram variadas (Tabela 2) com a finalidade de analisar seu efeito nas características do grafeno produzido e identificar a menor espessura que garantisse uma melhor deposição de grafeno quanto à uniformidade e produção de poucas camadas, além de facilitar a corrosão (*etching*) do metal na fase da transferência do grafeno para outro substrato.

Tabela 2. Espessuras de metal catalisador usadas nos procesos APCVD.

Cu (nm)	Ni (nm)
350	400
500	500
700	600
1000	1000

Fonte: Autor

Os parâmetros utilizados na técnica de pulverização catódica e as taxas de deposição obtidas para cada material são elencados na tabela 3. As espessuras foram medidas utilizando-se um perfilometro Tencor, modelo Alpha Step 500, pertencente ao laboratório de Micro eletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP).

Tabela 3. Parametros usados na deposição de filmes finos pela técnica de pulverização catódica.

Catalisador	Ar	Potência	Taxade deposição
Níquel	10 sccm	70 W	23,6 nm/min
Cobre	10 sccm	70 W	50 nm/ min

Fonte: Autor

5.2 Crescimento de folhas de grafeno

5.2.1 Deposição química na fase de vapor a pressão ambiente (APCVD)

Os gases utilizados para o processo foram o metano (CH_4) (White Martins, 99,995%), sendo que na literatura tem sido reportado como o que oferece melhor desempenho para a técnica CVD, o Nitrogênio (N_2) (White Martins, 99,999%), e o hidrogênio H_2 (White Martins, 99,996%).

Para começar o processo, os substratos de Cu foram submetidos a um tratamento químico, onde estes são imersos em ácido acético entre 3 e 5 minutos, para diminuir impurezas e principalmente para remover os óxidos nativos do Cu: Óxido Cuproso Cu_2O e óxido Cúprico CuO , os quais podem dificultar a deposição de carbono na sua superfície. O Ni tem uma maior dificuldade de oxidar-se à temperatura ambiente; deste modo, não precisa deste tratamento. Na sequência, os substratos foram secos com um jato de N_2 e imediatamente introduzidos no forno a temperatura ambiente. Fechado o forno, a temperatura é aumentada até temperaturas próximas de $1000^\circ C$ em atmosfera de N_2 de purga (1000 sccm). O tempo para alcançar esta temperatura é de 30-35 min. Logo o filme é submetido a um tratamento térmico por 20 min em atmosfera de N_2 e H_2 . A seguir é iniciado o processo de deposição de Carbono, introduzindo CH_4 por alguns minutos. Na sequência, o forno CVD é resfriado até temperatura ambiente mantendo o fluxo de N_2 de purga após que as amostras são retiradas e caracterizadas.

A pesquisa foi dirigida à produção, análise e comparação entre essas variáveis, sempre sobre a premissa de que a fabricação é realizada por APCVD. As séries de processos feitos e parâmetros usados são descritos na Tabela 4, seguida dos passos executados em cada série.

Tabela 4. Séries de amostrase parâmetros usados nos processos APCVD

Séries	Niquel	Cobre
Fluxo de N_2 durante o processo (sccm)	N_2 : 70, 150, 270	N_2 : 150
Fluxo resfriamento (sccm)	N_2 : 2000, 5000	N_2 : 2000
Espessuras(nm)	400, 500,600, 1000	350, 500,700, 1000
Tempo de deposição	1, 2, 3 min	3 min
Temperatura ($^\circ C$)	900, 1000	970, 1000, 1030

Fonte: Autor

Processos com Niquel

Série1: Diferente concentração de N_2 durante o processo

Um fator de grande importância são os gases, uma vez que um fluxo menor de metano gera uma menor concentração de carbono sobre o sistema e garante assim uma distribuição de grafeno uniforme e com poucas camadas. Sabendo isso, com uma espessura do catalisador de 500nm se produziu a primeira série, tendo em conta as limitações dos rotâmetros e visando encontrar uma relação que permitisse a formação de grafeno.

Como primeira medida manteve-se constante a quantidade mínima de CH_4 que o sistema permite: 20 sccm. O fluxo de H_2 também se estabeleceu como constante com 35 sccm durante o tratamento térmico, diminuindo sua taxa no crescimento. O Nitrogênio de purga usado durante o aumento da temperatura como no resfriamento foi mantido constante (1000sccm), pois a finalidade é a de fazer uma limpeza do tubo e do substrato, diminuindo a quantidade de gases do meio como o oxigênio que poderia afetar o processo.

Sendo usada uma taxa de CH_4 (20sccm) relativamente alta para a deposição de filmes finos de carbono, foi necessário também usar quantidades altas de N_2 durante o tratamento térmico e a deposição de carbono. Isso para uma maior diluição do metano. Os processos com variação do fluxo de N_2 estão resumidos na Tabela 5.

Tabela 5 Parametros usados no APCVD com Ni (500nm) na série relação dos gases

Ni (nm)	T (°C)	Aumento de Temp.	Tratamento Térmico			Deposição de Carbono				Resfriamen to
		N_2 de Purga (sccm)	H_2 (sccm)	N_2 (sccm)	t (min)	H_2 (sccm)	N_2 (sccm)	CH_4 (sccm)	t (min)	N_2 de Purga (sccm)
500	1000	1000 sccm	35	70	20	15	70	20	3	2000 sccm
500	1000	1000 sccm	35	150	20	15	150	20	3	2000 sccm
500	1000	1000 sccm	35	270	20	15	270	20	3	2000 sccm

Fonte: Autor

Série2: variação do fluxo do gas de Resfriamento

A partir de estudos e resultados da literatura, um dos fatores importantes na formação de folhas de grafeno sobre níquel, é o resfriamento, pois é o momento em que os átomos de carbono são segregados na superfície e as folhas começam a formar-se. Portanto, se considerou fazer uma série com variação do fluxo durante o resfriamento de 2000 sccm para 3000sccm a fim de identificar sua influência no processo de segregação dos átomos de carbono para a formação de grafeno na superfície do metal. Esperando melhores resultados numa taxa maior, isso porque pode diminuir os excessos de CH₄ e evitar que a catalise continue acontecendo por alguns minutos depositando um excesso de carbono, em consequência muitas camada de grafeno.

Série3: variação da espessura do metal catalisador

Na série com diferentes espessuras de Ni mantendo as demais variações constantes, objetivou-se identificar a sua ordem de grandeza de forma que haja uma diminuição da quantidade de átomos de carbono adsorvidos, mas que conserve a continuidade do filme fino ao ser submetido à alta temperatura, sem separar-se. Os processos desta série estão resumidos na Tabela 6.

Tabela 6. Parametro de processos APCVD com variação nas espessuras do metal catalisador

Ni (nm)	T (°C)	Aumento de Temp.	Tratamento Térmico			Deposição de Carbono				Resfriamento
		N ₂ de Purga (sccm)	H2 (sccm)	N2 (sccm)	t (min)	H2 (sccm)	N2 (sccm)	CH4 (sccm)	t (min)	N ₂ de Purga (sccm)
200	1000	1000 sccm	35	150	20	15	150	20	3	2000 sccm
400	1000	1000 sccm	35	150	20	15	150	20	3	2000 sccm
500	1000	1000 sccm	35	150	20	15	150	20	3	2000 sccm
600	1000	1000 sccm	35	150	20	15	150	20	3	2000 sccm
1000	1000	1000sccm	35	150	20	15	150	20	3	2000 sccm

Fonte: Autor

Série 4 e 5 : variação do tempo de deposição e da temperatura

A partir dos parâmetros que mostraram melhores resultados nas séries anteriores, avaliou-se o efeito do tempo de deposição de 1, 2 e 3 minutos. Tendo verificando a formação de descontinuidades no filme de Ni, como ihas, nas séries a 1000°C, realizou-se para o tempo de deposição igual a 3 minutos um experimento a 900°C, para avaliar a hipótese da diminuição deste efeito a temperaturas menores. Os parâmetros usados nestas duas séries estão elencados na tabela 7.

Tabela 7. Resumo de parâmetros de processos APCVD com variação no tempo de deposição e da temperatura

Ni (nm)	T (°C)	Aumento de Temp.	Tratamento Térmico			Deposição de Carbono				Resfriamento
		N ₂ de Purga (sccm)	H ₂ (sccm)	N ₂ (sccm)	t (min)	H ₂ (sccm)	N ₂ (sccm)	CH ₄ (sccm)	t (min)	N ₂ de Purga (sccm)
400	1000	1000 sccm	35	150	20	15	150	20	1	2000 sccm
400	1000	1000 sccm	35	150	20	15	150	20	2	2000 sccm
400	1000	1000 sccm	35	150	20	15	150	20	3	2000 sccm
400	900	1000 sccm	35	150	20	15	150	20	3	2000 sccm

Fonte: Autor

Série 6: processos com Argônio

Nos estudos precedentes foi observada a ocorrência de oxidação usando o N₂ como gas de purga. Considerando que o Ar é um gás nobre, completamente inerte com 0 estados de oxidação (N₂ tem $\pm 3, 5, 4, 2, 1$), realizou-se experimentos em que o N₂ foi substituído totalmente ou parcialmente seja na etapa de aquecimento como na de resfriamento. As taxas dos gases usados durante o tratamento térmico e a deposição de carbono foram as mesmas das series anteriores. Já para o aumento de temperatura e o resfriamento, a quantidade de gás de purga foi alterada de 1000 e 2000 sccm de N₂ a 410 sccm de Ar, devido ao limite máximo do rotâmetro deste gás (tabela 8, processo 1).

Como segundo processo (tabela 8, processo 2), se fez todo o processo desde o aumento de temperatura usando Ar, e durante o resfriamento usou se o N₂. Finalmente, como terceiro processo (tabela 8, processo 3), se fez uma mistura de N₂ e Ar durante o aumento de temperatura e o resfriamento, de tal forma que tivessem a proporção de gás usado nos processos anteriores usando só N₂.

Tabela 8. Parametros usados no APCVD para Ni com Ar e N₂

Processo	T (°C)	Aumento de Temp.	Tratamento Térmico			Deposição de Carbono				Resfriamento
		Gas de Purga (sccm)	H2 (sccm)	Ar (sccm)	t (min)	H2 (sccm)	Ar (sccm)	CH4 (sccm)	t (min)	Gas de Purga (sccm)
1	1000	Ar: 410	35	150	20	15	150	20	3	Ar: 410
2	1000	Ar: 410	35	150	20	15	150	20	3	N ₂ : 2000
3	1000	Ar: 410 N ₂ : 590	35	150	20	15	150	20	3	Ar: 410 N ₂ : 1590

Fonte: Autor

Processos com Cobre

Série 7: variação da espessura de Cu

Nesta série, foram usados os mesmos parâmetros que na série anterior com quatro diferentes espessuras de Cu (tabela 9).

Tabela 9. Parametros usados no APCVD com Cu com diferentes espessuras

Cu (nm)	T (°C)	Aumento de Temp.	Tratamento Térmico			Deposição de Carbono				Resfriamento
		N ₂ de Purga (sccm)	H2 (sccm)	N2 (sccm)	t (min)	H2 (sccm)	N2 (sccm)	CH4 (sccm)	t (min)	N ₂ de Purga (sccm)
350	1000	1000 sccm	35	150	20	15	150	20	3	2000 sccm
500	1000	1000 sccm	35	150	20	15	150	20	3	2000 sccm
700	1000	1000 sccm	35	150	20	15	150	20	3	2000 sccm
1000	1000	1000sccm	35	150	20	15	150	20	3	2000 sccm

Fonte: Autor

Série8: variação da Temperatura

As variáveis nesta série foram semelhantes às praticadas naquela anterior; porém fixando a espessura de 700nm e variando a temperatura de processo. Além disso, antes do processo, as amostras foram submersas em acetona por 5 minutos, secas com N₂ e introduzidas no forno na

temperatura mínima ($\sim 35^{\circ}\text{C}$). Deixou-se um fluxo máximo de N_2 de purga por 20 minutos para arrastar e remover o oxigênio presente no tubo de CVD antes de aumentar a temperatura, cujos valores foram 970°C , 1000°C e 1030°C para cada processo; as escolhadas temperaturas em torno de 1000°C tiveram como base os resultados apresentados na literatura. A hipótese é que quanto maior for a temperatura, melhor será a cristalinidade, qualidade e continuidade do grafeno crescido, tendo em conta que temperaturas muito maiores devem ser evitadas, pois promovem a quebra da molécula por pirólise resultando na deposição de carbono amorfo.

Tabela 10. Parametros usados no APCVD com Cu com diferentes temperaturas

Cu (nm)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Aumento de Temp.	Tratamento Térmico			Deposição de Carbono				Resfriamento
		N_2 de Purga (sccm)	H_2 (sccm)	N_2 (sccm)	t (min)	H_2 (sccm)	N_2 (sccm)	CH_4 (sccm)	t (min)	N_2 de Purga (sccm)
700	970	1000 sccm	35	150	20	15	150	20	3	2000 sccm
700	1000	1000 sccm	35	150	20	15	150	20	3	2000 sccm
700	1030	1000sccm	35	150	20	15	150	20	3	2000 sccm

Fonte: Autor

Série 9 Diminuição do tempo de Tratamento térmico à metade

Na condição da serie 8, anterior, em que a temperatura foi de 1000°C reduziu-se o tempo do tratamento térmico para 10 minutos, como é mostrado na tabela 11. A diminuição do tempo de exposição do metal a alta temperatura, teve como hipótese uma menor oxidação do Cu.

Tabela 11. Parametros usados no processo com Cu com 10min de tratamento termico

Cu (nm)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Aumento de Temp.	Tratamento Térmico			Deposição de Carbono				Resfriamento
		N_2 de Purga (sccm)	H_2 (sccm)	N_2 (sccm)	t (min)	H_2 (sccm)	N_2 (sccm)	CH_4 (sccm)	t (min)	N_2 de Purga (sccm)
700	1000	1000 sccm	35	150	10	15	150	20	3	2000 sccm

Fonte: Autor

Série 10: processo com Argônio

Para avaliar, a hipótese da influencia de traços de O₂ no gas de purga, foi feito um processo substituindo o N₂ pelo Ar (tabela 12).

Tabela 12. Parametros usados no processo com Cu(700nm) e Ar

T (°C)	Aumento de Temp.	Tratamento Térmico			Deposição de Carbono				Resfriamento
	Gas de Purga (sccm)	H2 (sccm)	Ar (sccm)	t (min)	H2 (sccm)	Ar (sccm)	CH4 (sccm)	t (min)	Gas de Purga (sccm)
1000	Ar: 410	35	150	10	15	150	20	3	Ar: 410

Fonte: Autor

5.2.2 Deposição química na fase de vapor assistida por plasma (PECVD)

A síntese de grafeno pela técnica PECVD foi desenvolvida usando os mesmos metais catalisadores (Ni e Cu) e os mesmos gases de processo (N₂, H₂ e CH₄) usados no APCVD. As séries de processos feitas e os parâmetros usados são descritos na tabela 13.

Tabela 13. Séries e parametros usados nos processos PECVD

Séries	Ni	Cu
Espessuras (nm)	50, 200, 400, 1000	700
Tempo de deposição	5, 10 min	10 min
Pressão (Torr)	0.2, 2, 4, 8,	0.2, 2, 8
Concentração de H ₂	----	100, 500 sccm

Fonte: Autor

Processos com Niquel

Série 11: variação na espessura e tempo de deposição

Como parâmetros iniciais foram escolhidos a mesma relação entre gases e a potência de RF utilizados numa pesquisa feita anteriormente pelo Grupo de Novos Materiais e Dispositivos

(GNMD), os quais mostraram-se parâmetros ideais para o crescimento de nanotubos de carbono no reator PECVD do laboratório, ou seja $H_2/N_2/CH_4$: 5/10/5 sccm com potência de 15W. Usou-se a temperatura máxima que o sistema PECVD permite atingir, ou seja, 480°C. Deixando estes parâmetros fixos, a espessura do filme do catalisador e o tempo de deposição foram as variáveis do processo. Os parâmetros usados são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Parâmetros usados nos processos com Ni com variação na espessura nos tempos de 5 e 10 min

Série de espessuras e tempo de deposição				
N ₂ (sccm)	10	10	10	10
H ₂ (sccm)	5	5	5	5
CH ₄ (sccm)	5	5	5	5
Espessura (nm)	50	200	400	1000
Tempo de deposição (min)	5/10	5/10	5/10	5/10
Pressão (Torr)	8	8	8	8

Fonte: Autor

Série 12: variação na pressão

Para esta série de amostras, e a partir dos resultados obtidos na serie 11, foram usadas pressões de: 200 mTorr, 2 Torr, 4 Torr e 8 Torr, com espessura de 1000nm de Níquel e 10min de deposição (Tabela 15), com a finalidade de estudar o efeito da pressão na câmara durante o processo.

Tabela 15. Parametros usados no processo com Ni com variação na pressão

Série de pressão				
N ₂ (sccm)	10	10	10	10
H ₂ (sccm)	5	5	5	5
CH ₄ (sccm)	5	5	5	5
Espessura (µm)	1	1	1	1
Tempo de deposição (min)	10	10	10	10
Pressão (Torr)	0,2	2	4	8

Fonte: Autor

Processos com Cobre

Série13: variação na pressão

Uma vez tendo um resultado promissor usando Ni como metal catalisador, foram testados os mesmos parâmetros usando filme fino de Cu (700nm) como metal catalisador a 0.2, 2 e 8 Torr (tabela 16).

Tabela 16 Parametros usados no processo com Cu com variação na pressão

Série variação na pressão			
N ₂ (sccm)	10	10	10
H ₂ (sccm)	5	5	5
CH ₄ (sccm)	5	5	5
Espessura (nm)	700	700	700
Tempo (min)	10	10	10
Pressão (Torr)	0,2	2	8

Fonte: Autor

Série14: concentração de H₂

A partir dos resultados obtidos, foram procuradas condições diferentes de processo para encontrar melhores condições para o crescimento de grafeno em PECVD sobre Cu. Na tabela 17 estão sumarizados os parâmetros usados para o crescimento de grafeno usando como metal catalisador cu e em duas concentrações de H₂, pois o papel do hidrogênio é ativar as ligações de carbono na superfície do metal e ajuda a definir o tamanho e morfologia dos domínios do grafeno, além de fazer uma limpeza da superfície.

Tabela 17. Parâmetros usados no processo com Cu com aumento de H₂

Série aumento de H ₂		
N ₂ (sccm)	10	10
H ₂ (sccm)	100	500
CH ₄ (sccm)	5	5
Cu espessura (nm)	700	700
Time (min)	10	10
Pressão (Torr)	0,5	0,5

Fonte: Autor

5.3 Caracterização

Todas as amostras produzidas foram caracterizadas por Espectroscopia Raman e Microscopia eletrônica de varredura. As análises por espectroscopia Raman foram realizadas no Witec alpha 300R-Confocal Raman Imaging, pertencente ao laboratório de microeletrônica da Escola Politécnica da USP (EPUSP). Elas foram feitas a temperatura ambiente, com duas lentes objetiva de 10x e 50x, usando um laser de Argônio de 532 nm (2,41eV), a uma potência máxima do laser de 30 mW para não danificar nem criar defeitos ou buracos na rede das folhas de grafeno.

As caracterizações por microscopia eletrônica de varredura foram feitas no FEI, INSPECT F50, no LNNano (Laboratorio Nacional de Nanotecnologia) no CNPEM (Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais) e no microscópio FEI, modelo NOVA NANOSEM 400 do LSI (Laboratório de Sistemas Integrados) da Escola Politécnica da USP.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão mostrados e discutidos os resultados obtidos das caracterizações das diferentes séries de amostras produzidas descritas na metodologia

6.1 Processos em APCVD com Níquel

6.1.1 Série 1. Fluxo de N₂ durante o processo

As Figuras 25, 26 e 27 mostram os espectros Raman das amostras com processos feitos com 70, 150 e 270 sccm de N₂, respectivamente. A amostra com 70 sccm, as bandas características de estruturas de carbono D e G indicam um material amorfo (Figura 25a). Além disso, houve presença de bandas em 1140 cm⁻¹ e 1490 cm⁻¹ em algumas áreas, as quais não são características de estruturas a base de carbono. No processo de 150 e 270 sccm também houve a presença das bandas 1140 e 1490 cm⁻¹ (Figura 26b para 150sccm, 27d para 270sccm). Porém, nestas duas condições houve também a presença das bandas bem definidas a 1350 cm⁻¹, 1580 cm⁻¹ e 2700 cm⁻¹ as quais correspondem aquelas chamadas D, G e G', características do grafeno (figs. 26a para 150 sccm e 27a e b para 270sccm). A banda D no processo com 150 sccm de N₂ apresentou uma menor intensidade comparada com o processo de 270 sccm, o que demonstra uma melhor cristalinidade e menor quantidade de defeitos no grafeno. Além disso, o processo com 270 sccm apresentou uma maior quantidade de áreas com bandas 1140 cm⁻¹ e 1490 cm⁻¹ seja com ou sem aquelas características da estrutura carbônica D e G (Figura 27c).

Figura 25. Espectro Raman de processo APCVD com 70 sccm de N₂.

a). O espectro apresenta picos largos nas bandas D (1350 cm⁻¹), G (1593 cm⁻¹) e G' (2698 cm⁻¹). b. Áreas oxidadas sem grafeno.

Figura 26. Espectros Raman de processo APCVD com 150 sccm de N₂.

a) Áreas com grafeno. b) Áreas sem grafeno.

Fonte: Autor

Figura 27. Espectros Raman de processo APCVD com 270 sccm de N₂.

a) e b) Áreas com grafeno. c) Superposição de grafeno e NiO. d) Área oxidada sem grafeno.

Fonte: Autor

Aparentemente o processo com taxa de 150 sccm de N₂ foi o melhor, mas com a necessidade de estudar outras opções para garantir uma deposição de grafeno em toda a superfície das amostras.

Para identificar a natureza das bandas ~1140 e ~1490 cm⁻¹, realizou-se um experimento sem CH₄ para excluir a relação delas com este gas. O resultado mostrado, na imagem ótica obtida pelo Raman (Figura 28a) pode se identificar regiões mais escuras (circulo preto), onde se obtiveram os espectros Raman com bandas em 1140 e 1490 cm⁻¹ (Figura 28b), as mesmas que apareciam anteriormente. Na Figura 28c a imagem MEV com magnificação de 50.000x e a respectiva análise EDS (Figura 28 d.), verifica-se que estes espectros correspondem ao níquel oxidado (Mironova-2011), o qual pode impedir a catálise, e como consequência a não deposição de carbono, dificultando o crescimento de um filme contínuo de grafeno sobre o níquel .

Figura 28. Processo APCVD (Ni 500nm) sem CH₄.

a) Imagem ótica do microscópio Raman (50x). b) Espectro Raman das áreas escuras. c) Imagem MEV. d) Resultado de análise EDS, demonstrando a presença de NiO

Fonte: Autor

Consideramos a hipótese da difusão do O_2 do ar atmosférico para dentro do tubo, pois a tampa do tubo de reação não fecha hermeticamente. Além disso, o N_2 mesmo sendo pouco reativo, pode conter traços de átomos de O_2 , que seria suficiente para oxidar o metal catalisador.

6.1.2 Série 2: Fluxo do gás de Resfriamento

A partir dos resultados da série 1, utilizou-se a melhor taxa de N_2 de 150 sccm como variável independente no tratamento térmico e deposição. Porém, com um fluxo maior, ou seja, de 3000 sccm de N_2 durante a etapa de resfriamento. Os espectros Raman mostraram uma maior oxidação (Figura 29) no filme e com pequenas áreas com grafeno.

Com estes resultados, verificou-se que a melhor taxa de resfriamento continuava sendo de 2000 sccm. Possivelmente uma maior quantidade de $N_{2(purga)}$ durante o resfriamento, poderia ter uma maior contaminação de Oxigênio, oxidando a superfície antes de serem formadas as folhas de grafeno.

Figura 29. Espectro Raman característico da amostra com taxa de resfriamento de 3000 sccm de N_2 de purga

Fonte: Autor

6.1.3 Série 3: variação da Espessura do metal catalisador

Na Figura 30 a. b. c. d. e. são mostradas as imagens óticas obtidas no microscópio Raman com 50x de magnificação dos processos feitos com filmes finos de 200, 400, 500, 600 e 1000 nm de espessura, respectivamente. Note-se que o níquel se separa formando ilhas com espaçamento de $\sim 2 \mu\text{m}$ para a espessura de 200nm, e que este espaçamento foi diminuindo a maiores espessuras.

Figura 30. Imagem ótica de processos por APCVD com diferentes espessuras de Níquel.

a) 200nm, b) 400nm, c) 500 nm, d) 600nm, e) 1000nm.

Fonte: Autor

Esta separação do Níquel é devido à transição do estado sólido ao líquido, e posteriormente uma solidificação durante o resfriamento. Tendo em conta que o Níquel em suas propriedades a escala macro, tem o ponto de fusão em 1455°C , e que a temperatura máxima atingida em nossos processos é 1000°C ; a mudança de estados do Níquel pode ser atribuída à escala nanométrica, já que tem sido demonstrado que as propriedades dos materiais podem sofrer mudanças nesta escala. Mesmo com esta separação, se fizeram as caracterizações Raman para todas as espessuras.

Nas Figuras 31, 32, 33, 34 e 35 são apresentados os espectros Raman das amostras com processos feitos com as espessuras mencionadas anteriormente. Para o filme fino de 200nm o espectro obtido (Figura 31) é de grafeno e não apresentou as bandas de oxidação observadas na série anterior. Mas deve-se ter em conta que não formou um filme de grafeno contínuo devido à separação em ilhas do níquel, de modo que não é uma espessura adequada para o crescimento de grandes áreas. Para o filme de 400nm os espectros Raman obtidos em diferentes pontos (Figura 32a e 32b), demonstram a presença de grafeno em toda a amostra, incluindo os buracos no níquel, onde se formaram filmes com menos camadas (Figura 32c), pois neste espectro, a banda G' tem uma maior intensidade. A diferença entre os formatos da banda G' nos indica que em diferentes pontos de medida observa-se diferente quantidade de camadas, mas não ultrapassando as 4 camadas (Ferrari, 2013). A baixa intensidade da banda D indica uma quantidade mínima de defeitos. Assim, esta configuração pode permitir o crescimento de grafeno em toda a superfície, só com pequenas áreas oxidadas que foram encontradas na caracterização MEV analisada na seção 5.1.3.1.

Para o filme fino de 500nm, se obteve grafeno também em toda a superfície. Vemos que na imagem ótica (Figura 30c.) predominam as áreas amarelas e algumas áreas escuras. O espectro da Figura 33a é característico das áreas amarelas, e o espectro da Figura 33b é característico das áreas mais escuras. No último espectro podemos ver que houve uma superposição do espectro de grafeno e das bandas do NiO, o que conclui que ainda com algumas regiões oxidadas, se formou grafeno sobre, embaixo ou entorno deste óxido.

No filme de 600nm, o espectro predominante na amostra foi de NiO, apresentado na Figura 34a. Houve alguns pontos com espectros de superposição de NiO e grafeno (Figura 34b) e em outros pontos se encontraram espectros de grafeno (Figura 34c). Isso demonstra que ainda que o Níquel não se separe, este apresentou uma heterogeneidade de espectros maior, impossibilitando o crescimento ideal de grafeno.

Já para o filme de 1000nm, o níquel também não se separou e a imagem ótica apresentou áreas amarelas brilhantes e outras escuras. O espectro das áreas amarelas (Figura 35a) demonstra presença de grafeno, e nas áreas escuras NiO (Figura 35), sendo predominante este último espectro em quase toda a amostra. A partir destes resultados, se considerou que as espessuras mais apropriadas foram de 400nm e 500nm, pois o grafeno foi crescido em toda a superfície e com menor presença de óxido.

Figura 31. Espectro Raman de processo APCVD com Ni 200nm

Fonte: Autor

Figura 32. Processo APCVD com Ni 400nm.

a) e b) Espectros Raman em diferentes pontos. c) Espectro Raman nos buracos formados no filme de Ni.

Fonte: Autor

Figura 33. Processo APCVD com Ni 500nm.

a) Espectro Raman característico de grafeno em áreas amarelas na imagem ótica , b) Espectro Raman das áreas escuras da imagem ótica, apresenta superposição de grafeno e Óxido

Figura 34. Processo APCVD com Ni 600nm.

a). Espectro Raman de Óxido (espectro predominante na amostra). b) e c). Espectros de grafeno em alguns pontos da amostra

Fonte: Autor

Figura 35. Processo APCVD com Ni 1000nm.

a). Espectro Raman de grafeno (áreas amarela da imagem ótica). b). Espectros de Óxido (áreas escuras da imagem ótica)

Fonte: Autor

A partir destes resultados qualitativos, se procedeu a fazer uma análise quantitativa a partir de 10 espectros Raman tomados em pontos diferentes das amostras de 400nm e 10 da amostra de 500nm (5 da área escura e 5 da área amarela). Os resultados das análises dos espectros Raman, as imagens MEV e análise EDS são apresentados a seguir.

6.1.3.1 Análise do filme fino de 400nm

Na Tabela 18 é possível observar os dados relacionados com os defeitos da amostra de 400 nm a partir do protocolo proposto por Cançado et al. (Cançado, L. G. et al, 2017), descrito também no apêndice A. O grafeno apresenta 2 tipos de defeitos, os defeitos de linha e os defeitos pontuais. Os defeitos de linha determinam o tamanho médio do cristalito L_a , e os defeitos pontuais podem ser referidos como as vacâncias ou dopantes na estrutura do grafeno, os dois tipos de defeitos podem ser quantificados mediante a relação entre as áreas das bandas D e G ($(A_D/A_G) \cdot E_L^4$) e mediante a largura à meia altura da banda G (Γ_G). Os defeitos pontuais são caracterizados pela distância média entre 2 defeitos pontuais (L_D). Assim, quanto menor for a distância entre estes defeitos maior será a densidade de defeitos de ponto na amostra n_D .

Tabela 18. Análise de espectros obtidos com espessura de 400nm, sendo L_a o tamanho do cristalito, L_D a distância entre defeitos pontuais e n_D a densidade de defeitos

Espectro	$\Gamma_G (\text{cm}^{-1})$	$\frac{A_D}{A_G} * E_L^4 (eV)$	L_a (nm)	L_D (nm)	n_D (10^{10}cm^{-2})
400 nm -1	23,97	0,39	39,2	∞	0
400 nm -2	24,17	1,11	39,2	∞	0
400 nm -3	23,37	2,74	39,2	∞	0
400 nm -4	23,35	1,37	39,2	∞	0
400 nm -5	24,12	1,17	39,2	∞	0
400 nm -6	23,72	1,16	39,2	∞	0
400 nm -7	23,82	3,2	39,2	∞	0
400 nm -8	23,51	0,8	39,2	∞	0
400 nm -9	24,33	0,99	39,2	∞	0
400 nm -10	27,55	2,49	31,2	∞	0

Fonte: Autor

Nos 10 espectros analisados, é possível observar a homogeneidade da amostra em termos do tamanho do cristalito (L_a), tendo eles um tamanho médio em torno dos 39 nm. A densidade de defeitos pontuais que a amostra possui é quase nula, o que indica que não há vacâncias ou impurezas na rede de grafeno desta amostra de 400 nm. Estes resultados indicam que o grafeno produzido neste processo tem uma alta qualidade estrutural, além de ser uma amostra totalmente homogênea em termos de defeitos.

Na imagem MEV apresentada na figura 36, verifica-se o depósito de carbono em toda a extensão de observação. Os pontos 1 e 2 (cinza mais escuro) do EDS apresentam um alto teor de C, ou seja, uma maior quantidade de camadas. Dos resultados Raman, o carbono depositado tem a configuração de grafeno. Nos pontos 3 e 4 (cinza claro), a porcentagem de C foi baixa (~1%), e nos buracos (ponto 5) apresentou uma quantidade menor de C, pode ser devido à formação de grafeno antes do níquel se solidificar. Este resultado permite observar que o crescimento de grafeno apresenta centros de nucleação formando mais camadas em algumas áreas. A imagem MEV da Figura 37, foi tomada numa área que tinha estruturas heterogêneas e brilhantes, pod-se observar no EDS que nos pontos sobre essas áreas (1,5,6,7 e 8) houve presença de óxido, não identificado nos análises por espectroscopia Raman. Por outro lado, uma pequena quantidade do O pertence ao substrato de SiO_2 foi detectado. Os demais pontos (2,3,4) apresentam uma quantidade alta de carbono (multicamadas).

Figura 36. Imagem MEV e EDS de processo APCVD com Ni 400nm

Fonte: Autor

Figura 37. Imagem MEV e EDS de processo APCVD com Ni 400nm em outra área

Fonte: Autor

Visto que se tem uma dificuldade em identificar o grafeno sobre o mesmo metal, foram feitas imagens MEV desta amostra, com uma inclinação de 20° e 45°, o que nos permitiu ver com maior claridade as folhas de grafeno na superfície (Figura 38 e 39). Além disso observou-se a formação dos buracos no filme de níquel, e por consequência o grafeno também apresentou uma pequena descontinuidade.

Figura 38 Imagem MEV inclinada 20° de processo APCVD com Ni 400nm

Fonte: Autor

Figura 39. Imagem MEV inclinada 45° de processo APCVD com Ni 400nm

Fonte: Autor

Vemos também na Figura 39, as áreas oxidadas (brilhantes), e se confirma que o Níquel estava se aglomerando durante o processo. Aqui se podem observar alturas entorno de 700nm, tendo em conta que o filme inicialmente era de 400nm. Este efeito pode ser atribuído ao fato das propriedades dos materiais mudarem em escala nanométrica. Como mencionado anteriormente o ponto de fusão diminui, portanto durante o processo a 1000°C, o níquel muda de estados, formando estas separações, possivelmente devido à tensão superficial.

6.1.3.2 Filme fino de 500nm

Os resultados das análises dos espectros se encontram na tabela 19. Para esta espessura observa-se uma diminuição de 10 nm no tamanho do cristalito (L_a) em quase todos os pontos. Percebe-se também que a densidade de defeitos pontuais em toda a amostra é nula, excetuando, um ponto (escura-4) onde claramente o espectro Raman assemelha-se a um espectro de carbono amorfo. Tanto a amostra de 400 nm quanto a amostra com 500 nm apresentam um grafeno com densidade de defeitos pontuais praticamente inexistentes, o que representa um grafeno de boa qualidade. A variação do tamanho de cristalito (L_a) poderia estar relacionada com o tamanho dos cristais de Ni que por sua vez poderiam estar relacionados com a espessura do metal catalisador. De modo que desde o ponto de vista de L_a , a amostra de 400nm possui uma qualidade maior em termos de defeitos de linha, além de apresentar menos áreas oxidadas.

Tabela 19. Análise de espectros obtidos com espessura de 500nm

Amostra	$\Gamma_G(\text{cm}^{-1})$	$\frac{A_D}{A_G} * E_L^4(\text{eV})$	L_a (nm)	L_D (nm)	$n_D(\text{cm}^{-2})$
500 nm -1	25,34	0,95	31,2	∞	0
500 nm - 2	25,2	0,92	31,2	∞	0
500 nm - 3	24,73	1,9	39,2	∞	0
500 nm -4	26,29	1,81	31,2	∞	0
500 nm -5	26,27	2,63	31,2	∞	0
500nm-area escura-1	24,97	1,85	39,2	∞	0
500nm-area escura-3	25,03	0,75	31,2	∞	0
500nm-area escura-4	237,29	11,87	<3		
500nm-area escura-5	25,35	0,99	31,2	∞	0

Fonte: Autor

A imagem MEV (Figura 40) com seu respectivo EDS identifica carbono em toda a amostra, tendo nas áreas mais escuras, uma maior quantidade. Vemos que em comparação com a amostra anterior, nesta amostra predominaram áreas escuras com porcentagens mais altos de C (pontos 1 e 2), e em áreas bem menores um pouco mais claras (ponto 3, 4) porcentagens de 26,61 e 21,55. Os pontos 5, 6, e 7 correspondem às áreas brilhantes, com resultados de elementos (C, O, Ni), que corroboram a caracterização anterior, onde as áreas escuras na imagem ótica tinham o espectro Raman que identificava presença de grafeno e óxido de níquel.

Figura 40. Imagem MEV e EDS de processo APCVD com Ni 500nm

Fonte: Autor

Nas figuras 41 e 42 vemos o grafeno na superfície da amostra inclinada 20°, podemos observar que sendo uma espessura maior, o níquel também formou pequenos buracos na superfície. Ainda assim, se obteve um grafeno de boa qualidade, só que com maior número de camadas comparadas com a espessura de 400nm. Estas imagens também nos permitem ver as bordas das folhas empilhadas de grafeno.

Figura 41. Imagem MEV inclinada 20° de processo APCVD com Ni 500nm.

Fonte: Autor

Figura 42. Imagem MEV inclinada 20° de processo APCVD com Ni 500nm na borda da amostra.

Fonte: Autor

6.1.4 Série 4: variação de tempo de deposição

Nas Figuras 43 e 44 vemos os espectros Raman tomados em pontos diferentes no processo com 1 e 2 minutos de deposição, respectivamente. Obtendo nos dois casos só pequenos pontos com grafeno (44b, e 45b) e predominando o óxido de Ni em toda a amostra (Figura 43c, 43d, 44c, 44d).

Figura 43. Processo APCVD com 1 min de deposição.

a) Imagem ótica, b) Espectros Raman em pequenas áreas amarelas (meio do círculo preto), c) Espectro de NiO (círculo vermelho), d) Círculo amarelo.

Fonte: Autor

Figura 44. Processo APCVD com 2 min de deposição.

a) Imagem ótica, b) Espectros raman em pequenas áreas mais claras (círculo preto), c) Espectro de NiO (círculo vermelho), d) Círculo amarelo.

Fonte: Autor

Observa-se nas imagens MEV (Figura 45 e 46) os filmes para 1 e 2 min. No primeiro caso, se depositou grafeno só em algumas áreas. Vemos que na região esquerda da Figura 45a predominam áreas brilhantes correspondentes ao NiO. E uma pequena região de grafeno é mostrada com maior magnificação na Figura 45b. Para o segundo caso (2min) pode se ver a transparência do grafeno crescido numa área de Níquel na qual se formou um buraco (Figura 46). Na Figura 46b, o níquel ao separar-se permite um maior contraste e assim, facilita a identificação visual do filme de grafeno na imagem MEV.

Figura 45. Imagens MEV e EDS de processo APCVD com 1 min de deposição

a) Magnificação 2000x, b) Magnificação 10000x de área sem oxidar e com grafeno.

Fonte: Autor

Figura 46. Imagens MEV de processo APCVD com 2 min de deposição

a) Magnificação 1200x. b) 50000x.

Fonte: Autor

Deste modo, vemos que estes dois processos (1 e 2 min.) não apresentam grafeno em toda a superfície da amostra. A princípio isto poderia ser atribuído à oxidação, mas o resultado da deposição de grafeno em toda a superfície da amostra no processo de 3min sugere que o níquel mesmo oxidado, produz o processo de catálise, mas precisando mais tempo durante processo. Também, pode-se verificar que as áreas não oxidadas, podem segregar o excesso de carbono adsorvido, permitindo que as folhas cresçam e se estendam sobre o NiO. Deste modo que o processo com 3 minutos de deposição de carbono que foi o usado na série de espessuras permitiu depositar áreas maiores de grafeno, portanto se considerou como o melhor tempo para a deposição.

6.1.5 Série 5: variação na Temperatura

O processo foi feito com os melhores parâmetros obtidos a partir das séries anteriores, mas com temperatura de 900°C. Como resultado, se obtiveram poucas áreas com grafeno como podemos ver nas imagens MEV (Figura 47). Assim, com menor temperatura, ainda estava se separando o filme de Ni e que pequenos cristais do metal (Figura 47a) não chegaram a conformar uma estrutura granular.

Figura 47. Imagens MEV de processo APCVD com Ni a 900°C.

a) Magnificação 16000x, b) magnificação 67000x.

Fonte: Autor

6.1.6 Série 6: processo com Argônio

Como resultado do processo 1 da tabela 8 (410 sccm de Ar_{purga} no aumento de temperatura e resfriamento), se óxidou a amostra sem presença de carbono, possivelmente devido a que uma menor quantidade de gás no tubo facilita o refluxo de Oxigênio vindo do exterior.

Para o processo 2 (410 sccm de Ar_{purga} no aumento de temperatura e 2000 sccm de N_2 no resfriamento), se obteve grafeno em toda a amostra, com poucos pontos de NiO, na Figura 48a vemos a imagem ótica da área da qual se tomaram 6 espectros, dos quais mostramos três deles (Figura 48 b. c. d.). E na tabela 20 cada espectro tem sua respectiva análise.

Figura 48. Processo 2 da tabela 10

. a) Imagem ótica. b)c)d) Espectros Raman em diferentes pontos.

Fonte: Autor

Tabela 20. Análise dos espectros raman obtidos do processo 2 da tabela 10.

Espectro	$\Gamma_G(\text{cm}^{-1})$	$\frac{A_D}{A_G} * E_L^4(\text{eV})$	$L_a(\text{nm})$	$L_D(\text{nm})$	$n_D(\text{cm}^{-2})$
1	23,76	≈ 0	39,2	∞	0
2	22,73	≈ 0	39,2	∞	0
3	23,91	≈ 0	39,2	∞	0
4	24,76	≈ 0	39,2	∞	0
5	24,54	≈ 0	39,2	∞	0
6	25,19	≈ 0	39,2	∞	0

Fonte: Autor

A amostra apresentou homogeneidade em toda sua superfície. Não apresenta sinal da Banda D o que indica que não apresenta defeitos pontuais ao longo da sua superfície. O tamanho dos cristalitos da amostra está em torno dos 40 nm. O formato da banda D' pode ser atribuída a grafeno que possui entre 5 e 7 camadas, dado que sua forma é fina e não apresenta superposição com outras bandas.

Vemos na imagem MEV (Figura 49) e a análise EDS (Figura 50) a rugosidade do grafeno crescido sobre todo o níquel, apresentando na parte cinza e preta 100% carbono e nas partes brilhantes NiO mas também com uma considerável quantidade de carbono. Em comparação com o processo feito com N_2 , temos que neste processo com Ar, o filme de Níquel não se separou, formando assim um filme de grafeno mais homogêneo e contínuo. Além disso, os espectros não têm defeitos pontuais, pois apresentam ausência ou uma mínima intensidade na banda D e a FWHM da banda G (Γ_G) está dentro dos mesmos valores. Como desvantagem, observamos que a quantidade de camadas crescidas foi maior, pois apresentou uma porcentagem de C muito alta.

Figura 49. Imagem MEV do processo 2 da tabela 10 substituindo o N2 por Ar no aumento de temperatura.

Fonte: Autor

Figura 50. Imagem MEV e EDS do processo 2 da tabela 10.

Fonte: Autor

Para o Processo 3(Ar + N₂), foram obtidos vários espectros de pontos em diferentes áreas (Figura 51), demonstrando como resultado uma amostra heterogênea, com áreas de multicamada, monocamada, bicamada, áreas oxidadas com grafeno e sem. Além de superposição das bandas de grafeno e NiO (Figura 51d).

Figura 51. Espectros Raman do processo 3 da tabela 10. Mistura de Ar+N₂.

Fonte: Autor

Na seguinte tabela se apresentam as análises de 7 espectros do processo 3. Os diferentes pontos nesta amostra (tabela 21) apresentam diversos espectros com diferentes tipos de defeitos e concentrações deles. O primeiro ponto apresenta tamanhos de cristalito muito pequenos, o que faz que a Banda D seja muito intensa, mas, em quanto a defeitos pontuais esta amostra não apresenta sinal deles. O ponto seguinte apresenta tamanhos de cristalito também pequenos, em torno dos 10 nm, com uma densidade de defeitos relativamente alta, o que quer dizer que a amostra não apresenta boa qualidade. O ponto 3 apresenta tamanhos de cristalito maiores comparados com os dois anteriores e uma densidade de defeitos média. Os 3 espectros seguintes apresentam bandas de grafeno com tamanhos de cristalito entre os 25 e 30 nm e densidade de defeitos nula para os pontos 2 e 3. Já no caso do ponto 1 apresenta uma

alta densidade deste tipo de defeitos. É importante mencionar que os 3 espectros apresentam bandas de grafeno com menos de 4 camadas. O último espectro deste grupo não apresenta nenhum sinal referente a defeitos pontuais, com um grafeno que possui um tamanho de cristalito aproximadamente de 40 nm.

Tabela 21. Análise dos espectros raman obtidos do processo 3 da tabela 10

Espectros	FWHM G	(AD/AG)*EL ⁴	La (nm)	LD (nm)	nD (cm ⁻²)
1	189,95	19,48	< 4	∞	0
2	57,86	35	10,7	12,5	20,3
3	38,2	28,3	20	15,1	13,9
4	29,5	47,13	31,2	8,4	45,1
5	30,93	7,29	25	∞	0
6	30	2,51	31,2	∞	0
7	24,39	≈ 0	39,2	∞	0

Fonte: Autor

Assim, temos que neste processo se obtiveram menos camadas de grafeno (Figura 52), mas a amostra não foi homogênea e a quantidade de defeitos foi significativa comparada com processos anteriores, além que os tamanhos dos cristalitos são bem diferentes de um ponto para outro. Podemos concluir que a taxa somada dos dois gases, ajudou na formação de poucas camadas em algumas áreas, devido ao alto fluxo, mas ao ser uma misturas de dois gases podem ter uma cinética diferente devido a sua composição atômica ou molecular.

Figura 52. Imagem MEV do processo 3 da tabela 10

Fonte: Autor

6.2 Processos em APCVD com Cobre

Para os processos feitos com filme fino de Cu, primeiro se procedeu a verificar a necessidade de um tratamento térmico para o aumento dos grãos do metal. Assim mediante MEV, se observou a superfície de uma amostra de filme fino de Cu (1000nm) sem ser submetida a nenhum processo (Figura 53a.), nesta imagem podemos ver que os grãos iniciais dos filmes tem diâmetros bem pequenos, aproximadamente de 20nm até 80nm. Já em uma amostra com tratamento térmico de 30min a 1000 °C (Figura 53b) se pode ver que os grãos cresceram consideravelmente com tamanhos até de 7,6 µm. Na imagem da Figura 54, podemos ver o EDS desta amostra, na qual se verifica a oxidação do Cu, neste caso, óxido Cuproso (Cu_2O), já que as porcentagens do Cu são aproximadamente o dobro das porcentagens do O. As pequenas porcentagens de carbono (menos de 1%) podem ser atribuídas à contaminação de carbono no forno.

Figura 53. Imagem MEV de Cu (1000nm). a. Sem processo nem tratamento térmico. b. Com tratamento térmico

Fonte: Autor

Figura 54. Imagem MEV e EDS de filme de Cu com TT

Fonte: Autor

6.2.1 Série 7: variação da espessura

Na Figura 55 podemos ver as imagens MEV, da esquerda à direita dos processos feitos com 350, 500, 700 e 1000nm. Nota-se que se têm morfologias diferentes, mas neste caso só é interessante identificar a menor espessura possível, que não apresentasse separação do cobre. Portanto, a espessura escolhida para os seguintes processos foi de 700nm.

Figura 55. Imagens MEV com magnificação de 15000X de processo com Cu de diferentes espessuras.

Fonte: Autor

6.2.2 Série 8: variação da Temperatura

Nas Figuras 56, 57 e 58, são apresentados os espectros correspondentes aos processos feitos a 970, 1000 e 1030°C respectivamente. Os primeiros espectros de cada temperatura (Figura 56a, 57a, 58a), foram obtidos nas areas amarelas do mapeamento da Figura 59, que sera

explicado seguidamente. Nestes espectros se mostram bandas do grafeno, sendo as mais definidas na temperatura de 1000°C, de fato, é a amostra que apresenta áreas maiores com grafeno (áreas amarelas Figura 59b). Vale ressaltar que o grafeno depositado (áreas amarelas dos mapeamentos) possui pouca desordem estrutural, pois a banda D na maioria dos espectros não aparece.

Figura 56. Processo com Cu a 970°C.

a). Único ponto com grafeno depositado. b). Espectros Raman com fluorescência e ausência de bandas de grafeno.

Figura 57. Processo com Cu a 1000°C.

a) Espectros Raman de grafeno em áreas amarelas do mapeamento. b) Monocamada. c) Fluorescência nas áreas pretas do mapeamento d) Espectros Raman de áreas vermelhas.

Fonte: Autor

Figura 58. Processo com Cu a 1030°C.

a)b)Espectros Raman em diferentes áreas.

Fonte: Autor

Figura 59. Mapeamento das bandas G, dos processos com diferentes temperaturas.

a) 970°C, b) 1000°C, c) 1030°C.

Fonte: Autor

Na Figura 59 é apresentado um mapeamento da distribuição das intensidades da banda G ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) com cada temperatura, isto é, o microscópio Raman faz um mapeamento ponto a ponto de 40x40 pontos numa área de aproximadamente $100 \mu\text{m}^2$, adquirindo cada espectro com um tempo de integração de 2s, logo se faz um mapeamento das intensidades da banda que se tem interesse. As áreas escuras correspondem à fluorescência sem presença desta banda (Figura 56b, 57c.), as áreas avermelhadas correspondem à banda com pouca

intensidade ou à mesma fluorescência (Figura 57d, 58b), e as áreas amarelas correspondem à presença da banda com maior intensidade. Deste modo, verificamos que a deposição de grafeno foi só em algumas áreas, mas com maior predominância no processo com temperatura de 1000°C (Figura 59b). Portanto foi feita a caracterização MEV e EDS desta amostra.

6.2.2.1 Processo a 1000°C

A imagem MEV apresentada na Figura 60 mostra uma superfície heterogênea com diferentes áreas e rugosidades, vemos também uma magnificação do lado direito de uma das áreas que apresentou uma rugosidade maior. A análise EDS feita nos pontos amarelos da imagem estão consignados na tabela 22. Os dados do ponto 1 (S1), localizado na área granulada, não identificou nenhuma porcentagem de carbono, pelo contrário, podemos ver que teve uma quantidade considerável de oxigênio (48.17%) não pertencente ao substrato de SiO_2 , pois também não identificou o silício. Sendo assim, temos neste ponto uma proporção de 1:1 de O para Cu, quer isto dizer que a estrutura rugosa, é devida à formação de óxido Cúprico (CuO). Nos demais pontos a quantidade de oxigênio é quase proporcional ao SiO_2 com algumas quantidades a mais de O_2 . A porcentagem de Cu varia de uma área para outra, mas o carbono depositado se mantém em torno de 2%, o que corresponde a poucas camadas de grafeno.

Figura 60. Imagem MEV de processo com Cu a 1000°C, ressaltando área rugosa correspondente cobre oxidado.

Fonte: Autor

Tabela 22. EDS da amostra com processo a 1000°C.

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
C	0.00	0.00	2.36	1.81	2.51	1.94	1.68	2.30
O	48.17	76.09	69.23	71.26	27.93	15.33	72.34	69.41
Si	0.00	23.91	24.92	26.93	19.86	20.33	24.42	24.58
Cu	46.22	0.00	3.49	0.00	49.70	62.41	1.55	3.71

Fonte: Autor

De forma geral, a área rugosa é óxido, sobre a qual não depositou C, a área cinza é Cu com grafeno depositado e as partes escuras desta imagem, são as áreas de SiO₂ com poucas quantidades de Cu e folhas de grafeno. A imagem MEV das figuras 61a e 61b com 8000x e 18000x foram obtidas perto do ponto S3. Na primeira imagem pode-se ver uma folha de grafeno de 40µm x 40µm, aparentando ser uma monocamada.

Figura 61. Imagem MEV de processo com Cu a 1000°C em áreas com grafeno depositado.

Fonte: Autor

Podemos concluir que das três temperaturas, o melhor resultado foi obtido para o processo a 1000°C, no qual se conseguiu obter grafeno numa maior área, tendo em conta o problema da oxidação do Cu que evitou a catálise no resto da amostra.

Processos posteriores foram realizados, procurando uma menor oxidação. Para isso se fez variação nos tempos de deposição, nas relações dos gases, nos tratamentos químicos para limpar a superfície do cobre antes de ser introduzido no forno (acetona, ácido acético, HCl, ácido nítrico), mas só se conseguiu uma mudança significativa com a diminuição do tempo no tratamento térmico, o qual será descrito a seguir.

6.2.3 Série 9: Diminuição do tempo de tratamento térmico à metade

As amostras apresentaram oxidação em grande parte da superfície, mesmo assim, se formaram áreas circulares com um orifício no meio, sem se oxidar e com deposição de carbono em forma de grafeno. As figuras 62, 63 e 64 mostram as caracterizações Raman, MEV e EDS nestas áreas. O espectro Raman na superfície do Cu (fig 62c) e no buraco (Figura 62.b) representa filmes de grafeno, porém com uma quantidade maior de defeitos comparada com o processo feito com mais tempo de tratamento térmico, pois vemos que a banda D apresenta maior intensidade. Este aumento de defeitos é devido à diminuição do tempo de tratamento térmico, pois os grãos aumentam menos seu tamanho, e o grafeno crescido é afetado pela morfologia da superfície do metal. Mesmo assim, vale ressaltar que os tamanhos das áreas com grafeno contínuo de $\sim 100\mu\text{m}^2$ (Figura 63) não se tinham obtido nos processos anteriores com Cobre.

Figura 62 Processo com 10 minutos de tratamento termico

a). Imagem ótica (50x). b). c). d). Espectros Raman em diferentes pontos.

Fonte: Autor

A imagem MEV e a análise EDS (Figura63) nos permite ver as diferentes regiões que se formaram. A área do espectro 1 apresentou óxido cuproso (Cu_2O), na região do espectro 2, apresentou uma menor oxidação. Na região do espectro 3 o Cu não se oxidou, pois a porcentagem de oxigênio identificada, pertence ao SiO_2 . Estas áreas cinza claro foram as que apresentaram os espectros Raman de grafeno. Por último o espectro 4 foi obtido no buraco formado no meio, de modo que as porcentagens deste ponto, pertencem a grafeno na superfície do SiO_2 , e por este motivo facilitam ao observador identificar a presença de uma folha de grafeno (Figura 64).

Figura 63. Imagem MEV e EDS de amostra com 10 minutos de tratamento térmico.

Figura 64. Imagens MEV de amostra com 10 minutos de tratamento térmico.

Fonte: Autor

6.2.4 Série 10: processo com Argônio

Como resultado deste processo, a amostra também apresentou oxidação. Colocou-se então a amostra com o Cu para baixo sobre o substrato, como mostra a Figura 65.

Figura 65 Esquema representativo de amostra com filme fino de Cu no porta mostras e dentro do tubo do CVD

Fonte: Autor

Nesta configuração, o Cobre não se oxidou e depositou grafeno em toda a amostra. A imagem ótica (Figura 66a) permite ver que o filme de Cu não se separou, e apresentou uma estrutura uniforme. Fizeram-se vários espectros Raman em diferentes pontos da superfície e em todas se verificou o espectro característico do grafeno (Figura 66.b,c,d).

Figura 66. Processo com Cu colocado com sua superfície sobre o porta substrato.

a) Imagem ótica. b) Espectros Raman com laser de 514nm. c)d) Espectros Raman com laser de 633nm.

Fonte: Autor

Tendo em conta que o maior problema que se tinha apresentando era a oxidação dos metais e em outros casos a grande quantidade de carbono adsorvido do metano; este resultado indica que a superfície do metal ao estar menos exposta a um meio que contém moléculas de O_2 , permite que o processo de catálise e formação de grafeno seja bem sucedida em toda a superfície, mas com uma alta quantidade de defeitos comparado ao processo com tratamento térmico de 20 min.

6.3 Processos em PECVD com Níquel

6.3.1 Série 11: variação na espessura e o tempo de deposição

Neste primeiro processo com o reator PECVD, foram testadas 4 espessuras diferentes de metal catalisador numa pressão de 8 Torr. Os espectros Raman destas amostras são apresentados na Figura 67.

Figura 67. Espectros Raman de Ni com processo de 5 min em PECVD.

a) 50nm, b) 200nm, c) 400nm, d) 1000nm.

Fonte: Autor

É possível observar que as larguras das bandas D dos espectros são maiores comparadas com as amostras feitas no APCVD. Isto é sinal de uma maior concentração de defeitos nas amostras, os quais estão relacionados diretamente com a banda D e pode afetar a cristalinidade do grafeno, o que aumenta a largura da banda. Estes defeitos são causados pelo bombardeamento de íons produzidos no plasma e também pela baixa temperatura do processo. Porém é possível fazer uma comparação entre os espectros das amostras e sua qualidade cristalina. Em amostras que apresentam amorficidade, além de apresentar espectros com bandas alargadas, a banda G' é bastante difusa, ou mesmo pode existir ausência dela. Usando este critério, no processo de PECVD com 8 Torr durante 5 minutos é possível evidenciar só na amostra de 200 nm uma intensidade clara relativa a banda G'. As outras 3 amostras apresentam formatos difusos nesta região do espectro.

Figura 68. Espectros Raman de Ni com processo de 10 min em PECVD.

a) 50nm, b) 200nm c) 400nm d) 1000nm

Fonte: Autor

Para o processo com 10 minutos, foi possível observar 2 espessuras, 400nm e 1000nm (Figura 68 c. d.), que apresentaram bandas mais finas (sinal de estrutura cristalina) e intensidades mais claras da Banda G'. Esta banda é um parâmetro utilizado também para avaliar a

qualidade cristalina das amostras. Deste modo, se observou que a cristalinidade do grafeno melhorou com o aumento do tempo de deposição. Deve-se ter em consideração que, por um lado o processo assistido por plasma é um processo mais lento já que a quantidade de moléculas de metano que proporcionam o carbono na superfície do metal é menor do que processos por APCVD, e por outro lado, quanto mais camadas de grafeno, os átomos de carbono das últimas camadas vão se organizando para formar estruturas mais cristalinas.

6.3.2 Série 12: variação na pressão

Fizeram-se processos com as mesmas condições anteriores variando a pressão na câmara e com a espessura que apresentou melhor espectro Raman (1000nm). Pode se observar (Figura 69) que as bandas dos espectros tornam-se mais estreitas e melhor definidas para processos de deposição com maior pressão. Note se que todos os espectros apresentam uma considerável intensidade da banda D. Adicionalmente às larguras à meia altura mudam e a relação entre elas; o qual pode ser atribuído aos dois defeitos: tamanho do cristalito e densidade de defeitos pontuais.

Figura 69. Espectros Raman de Ni (1000nm) com processo de 10 min em PECVD com diferentes pressões.

a) 0,2 Torr, b) 2 Torr, c) 4 Torr, d) 8 Torr .

Fonte: Autor

Foram feitos os cálculos e análise qualitativa com o mesmo procedimento mencionado anteriormente. Os resultados são mostrados na tabela 23, onde estão descritos os valores numéricos extraídos dos espectros das amostras produzidas com diferentes pressões durante o processo de crescimento. O primeiro aspecto a se ressaltar dos espectros coletados das amostras é a largura dos mesmos. Isto pode ser atribuído aos 2 tipos de aspectos relacionados com o grafeno mencionado anteriormente. O primeiro está relacionado com o tamanho de cristalito da folha de grafeno (L_a), e o segundo com a distância entre defeitos pontuais (L_D). Quanto menor forem esses dois valores, a largura do espectro é maior. A partir deste protocolo, é possível diferenciar e quantificar esses valores e assim comparar os efeitos das diferentes condições nos processos.

Tabela 23. Dados extraídos dos espectros Raman das amostras com diferentes pressões. A linha de laser usada foi de 532 nm.

		AD	AG	$\frac{A_D}{A_G} * E_L^4 (eV)$	Γ_G (cm^{-1})	L_a (nm)	L_D (nm)	$n_D (10^{10} cm^{-2})$
Ni 1000 nm	200 m Torr 10 min	1410800	602830	68,96	69,67	7,4	<<2,2	>>657
Ni 1000 nm	2 Torr 10 min	123040	60253	60,179	67,4	8,9	<2,2	>657
Ni 1000 nm	4 Torr 10 min	823890	416000	58,36	62,95	10,7	3,2	311
Ni 1000 nm	8 Torr 10 min	344610	174770	58,10	55,80	13,1	4,7	144

Fonte: Autor

É possível observar graficamente como as larguras das bandas e a relação entre elas vão mudando, conforme a pressão vai aumentando. Também pode se verificar que os valores tanto de L_a quanto de L_D (tabela 23) representam estrutura mais cristalina com o aumento da pressão. É importante ressaltar também a alta densidade de defeitos pontuais que apresentam as 4 amostras refletidas na intensidade da Banda D. Isto poderia ser atribuído a um possível bombardeamento de íons no processo usando PECVD. Da mesma maneira a intensidade da Banda G', referente a um processo Raman de segunda ordem, que aumenta a medida que a pressão aumenta, o que resalta um maior grau de cristalização da amostra, já que se tem demonstrado que com maior quantidade de defeitos, esta banda se vê afetada e sua intensidade diminui, assim como sua forma.

Os gráficos e dados obtidos evidenciam como o tamanho de cristalito vai aumentando até chegar quase ao dobro passando de 0,2 a 8 Torr. Da mesma maneira a distância entre defeitos

pontuais aumenta significativamente desde valores muito menores do que 2,2 nm até 4,7nm, e consequentemente a densidade de defeitos no grafeno diminui desde valores muito maiores do que 657 até $144 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

O comportamento dos dados aparenta seguir um modelo quase linear (Figura 70), limitando-se à máxima pressão que pode ser controlada no PECVD (8 Torr). Deste modo, poderia se obter um grafeno de maior qualidade cristalina se fosse possível utilizar maiores pressões. Neste comportamento, deve-se ressaltar que a 0,2 Torr e 2 Torr, a distância entre defeitos é muito menor e não é possível ter um valor aproximado da densidade de defeitos. Mesmo assim, se observa nos resultados a diferença destes dois processos mediante o valor da largura meia altura da banda G (Γ_G) a qual também diminuiu à medida que a pressão aumenta. Esta diminuição de defeitos pode ser explicada desde o ponto de vista do confinamento do plasma com diferentes pressões, sendo que a maior pressão, o número de partículas na câmara aumenta e o plasma se confina mais, o que leva a um número menor de partículas que atingem a amostra, as quais podem gerar defeitos pontuais.

Figura 70. Gráficos do comportamento com o aumento da pressão no processo de PECVD em Ni de 1000 nm de espessura.

a) Tamanho de cristalito, b) Distancia entre defeitos pontuais, c) Densidade de defeitos.

Fonte: Autor

Deste modo, fica aberto para próximas pesquisas o estudo e análise de novos testes com variação nas taxas gases e o uso de outros gases como, por exemplo, o Ar como substituição do N_2 , além de uma maior distância entre a amostra e o plasma, esperando uma melhora na cristalinidade do grafeno, com menos defeitos.

Por outro lado, podemos verificar nas imagens MEV da Figura 71, que o níquel se separou em todas as espessuras (50, 200, 400 e 1000 nm) e que não se identifica com facilidade o grafeno crescido na sua superfície. Mas se observa mais detidamente, na espessura de 50 nm (Figura 71 a.), algumas folhas de grafeno sobressaem na borda dos grãos de níquel. Se viu necessário fazer então os brancos do conjunto Si/SiO₂/Ni, nos quais se obtiveram imagens MEV sem ter feito processo nenhum. O que verificou que o Ni já tinha separação antes do processo (Figura 72).

Figura 71. Imagem MEV (50.000x) de Ni com processo de 10 min em PECVD.

a) 50nm, b) 200nm, c) 400nm, d) 1000nm.

Fonte: Autor

Figura 72. Imagem MEV de Ni sem processo com 100.000x de magnificação.

a) 50nm, b) 400nm, c) 1000nm.

Fonte: Autor

Este resultado permite concluir que embora se esteja fazendo um processo assistido por plasma e a baixa temperatura, o filme fino de níquel não é adequado para o crescimento de Grafeno contínuo mediante esta técnica, devido a sua separação desde antes do processo. Uma solução para este problema poderia ser o uso de chapas de Níquel com superfícies limpas e polidas que garantissem um crescimento homogêneo sem separações. Pois a morfologia e qualidade do grafeno dependem em grande parte da morfologia do metal sobre o qual é crescido.

6.4 Processos em PECVD com Cobre

6.4.1 Série 13: variação na pressão

Os resultados desta série mostraram um material muito mais defeituoso que o obtido sobre o níquel, os espectros obtidos (Figura 73) e a análise deles (tabela 24) demonstram uma quantidade maior de defeitos nos três processos e um tamanho de cristalito bem menor do que no níquel. Além disso, pode-se observar que o aumento de pressão diminuiu o L_a e L_D , em consequência aumentou o n_p . Esta discordância pode ser atribuída às diferenças entre a natureza catalítica de cada metal com o carbono, o qual apresenta 0,04% para o Cu e 2,03% para o Ni a temperatura de 1000°C, ou também a propriedades mecânicas como a dureza do metal, no qual na escala Vickers, é de 638 Mpa para o Ni e 343-369 MPa para o Cu. Tendo em conta que estas propriedades podem sofrer mudanças a nível nanométrico.

Figura 73. Espectros das amostras produzidas por PECVD usando Cu como metal catalisador, mudando a pressão de processo.

a) 0,2 Torr, b) 2 Torr, c) 8 Torr.

Fonte: Autor

Tabela 24. Dados extraídos dos espectros Raman das amostras produzidas por PECVD. A linha de laser usado foi de 633 nm

		AD	AG	$\frac{A_D}{A_G} * E_L^4 (eV)$	Γ_G (cm ⁻¹)	L _a (nm)	L _D (nm)	n _D (10 ¹⁰ cm ⁻²)
Cu 700nm	200 mTorr	53189	13693	59,66	65,2	8,9	<2,2	>657
Cu 700 nm	2 Torr 10 min	10788	2660	131,687	99,5	<4,1	<<2,2	>>657
Cu 700 nm	8 Torr 10 min	12668	3193	128,8	113	<4,1	<<2,2	>>657

Fonte: Autor

6.4.2 Série 14: concentração de H₂

Os dados extraídos a partir dos espectros obtidos nesta série de amostras (Figura 74), são apresentados na tabela 25. Os dados apresentam tendências a aumentar, tanto para L_a quanto para L_D. No primeiro caso, o tamanho de cristalito L_a muda levemente com a maior presença de hidrogênio no processo. Isto é evidenciada no aumento da largura a meia altura da banda G (Γ_G). A sensibilidade do formato e o tamanho dos cristais de grafeno em diferentes atmosferas de hidrogênio já se tinham reportado em CVD. Neste caso, com a assistência do plasma, o tamanho também aumenta com maior concentração de hidrogênio. No caso do CVD foi reportado que o maior crescimento dos cristais foi atingido com uma concentração de 200 a 400 vezes maior de hidrogênio para metano. No entanto, no caso do PECVD foi observado que aumentando a concentração de 10 vezes para 50 (de hidrogênio para metano) o resultado

foi um pequeno aumento do cristalito. No caso da distância entre defeitos pontuais L_D e a densidade deste tipo de defeitos n_D , os valores já de fato são grandes nos dois processos. Sendo que o processo com 100 sccm apresenta uma densidade muito maior comparado com o processo de 500 sccm. Mesmo assim, vale destacar que o numero é consideravelmente baixo quando comparado com o processo feito anteriormente com 5sccm de H₂.

Figura 74. Espectros Raman das amostras produzidas no reator PECVD coletados com linha de laser 633 nm e objetiva de 50x

a) 100 sccm H₂, b) 500sccm H₂.

Fonte: Autor

Tabela 25. Dados extraídos dos espectros Raman realizados nas amostras de Cu com aumento de H₂ com linha de laser de 633nm.

	H ₂	AD	AG	$\frac{A_D}{A_G} * E_L^4 (eV)$	$\Gamma_G (cm^{-1})$	L _a (nm)	L _D (nm)	n _D (10 ¹⁰ cm ⁻²)
Cu700 nm	100 sccm	11462	2365	74,44	74,68	6,2	<2,2	>657
Cu 700 nm	500 sccm	121570	40798	45,76	68,6	7,4	4,7	144

Fonte: Autor

É muito provável que essa alta densidade de defeitos pontuais nas amostras de grafeno produzido, estejam relacionadas com o bombardeamento de íons provenientes do plasma na superfície do grafeno crescido durante o processo, como aconteceu no processo de Ni. No entanto, as duas concentrações de hidrogênio, promoveram valores diferentes entre as razões A_D/A_G , as quais determinam o valor de L_D . Assim, a amostra com maior concentração de hidrogênio apresentou menor densidade de defeitos pontuais.

Comparando os resultados dos processos feitos tanto no Cu como no Ni, foi possível observar que a distancia entre defeitos pontuais e a densidade deles nas melhores amostras foi de $144 \times 10^{10} \text{ cm}^2$ para o Níquel e o Cobre, mas o tamanho do cristalito difere um do outro, sendo 13,1nm e 7,4nm para o Ni e Cu respectivamente. Consequentemente, nenhum espectro sobre Cu apresentou banda G'. Deste modo, se verifica que mediante esta técnica, o cobre como metal catalisador é mais propenso a ter uma quantidade maior de defeitos e um tamanho menor de La, e que os parâmetros ideais para níquel e cobre, podem diferir ao ter propriedades diferentes. Também é importante ressaltar que o filme de Cu não se separa em ilhas, portanto, tem uma maior probabilidade de formar filmes contínuos de grafeno, mesmo com maior número de defeitos pontuais.

Adicionalmente é apresentada a análise EDS (Figura 75), a qual uma vez mais verifica a presença de carbono na superfície, o qual esta distribuído de forma bastante uniforme numa área de 2 cm^2 , com porcentagens baixas compreendidas entre 3,15% e 4,33%.

Figura 75. Imagem MEV e EDS do processo com Cu em PECVD.

Fonte: Autor

Na imagem MEV da Figura 76, tomada de uma pequena área do filme de cobre levantado, é possível evidenciar que o resultado obtido foi uma série de folhas empilhadas o que também contribuem à desordem no grafeno. Como mencionado anteriormente, isso pode ser devido à baixa temperatura e ao bombardeamento de íons que podem dificultar a formação de uma folha de grafeno contínua.

Figura 76. Imagem MEV inclinada do processo com Cu em PECVD com 40.000x.

Fonte: Autor

A Figura 77 mostra o mapeamento de intensidade da banda D do espectro Raman para Níquel (a) com linha de laser 532 e Cobre (b) com linha de laser 633. O método utilizado foi o mapeamento pontual, com 40x40 pontos e o tempo de integração 2s. As imagens obtidas mostram uma homogeneidade considerável dos defeitos da camada de grafeno em toda a área da amostra de 2 cm², com variações muito pequenas na intensidade; sendo que para o Níquel se observa regiões maiores de intensidade uniforme. Assim, mostra que os resultados discutidos acima são válidos para toda a amostra.

Figura 77. Mapeamento de intensidades da banda D.

a) Grafeno crescido em substratos de Ni b) Grafeno crescido em substratos de Cu

Fonte: Autor

7 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram apresentados estudos referentes ao crescimento de folhas de grafeno mediante as técnicas de deposição química na fase de vapor em pressão atmosférica (APCVD) e assistido por plasma (PECVD) sobre filmes finos de níquel e cobre. Com base nos dados obtidos, foi possível identificar parâmetros importantes no processo APCVD e alguns no processo PECVD, reduzindo o número de variáveis a serem modificadas (diferentes concentrações dos gases, espessuras do catalisador, tempos de deposição, temperaturas e pressão no caso no PECVD) de modo a permitir a produção de grafeno. Foram também analisadas e estudadas propriedades de composição, estrutura e morfologia das amostras produzidas.

Mediante a técnica APCVD foram obtidas folhas de grafeno com dimensões de 1cm², e com menos de 10 camadas para níquel e menos de 4 camadas para o cobre, apresentando baixa concentração de defeitos de linha e ponto.

No PECVD, usando-se níquel como catalisados, identificou-se que a maior pressão melhor qualidade (menos defeitos) do grafeno. Foram obtidas folhas em grande área (1cm²), sendo possível a deposição em maiores áreas. O limite é o tamanho dos substratos e do porta substrato (máx. 20x20 cm²). Nesta técnica não houve oxidação do metal catalizador e apresentou uma grande uniformidade na deposição e formação de grafeno.

No estudo do crescimento de grafeno, verificou-se a eficácia do efeito catalisador dos filmes de níquel e de cobre através do processo CVD. Identificando-se uma maior quantidade de camadas nas deposições sobre o Ni, comparado com as feitas sobre o Cu, verificando assim, o efeito da solubilidade do C em cada metal.

As espessuras dos filmes finos de metal catalisador foi um fator importante a se estudar nos parâmetros, já que a deposição de camadas mais espessas privilegiou o crescimento dos grãos sem se observar a separação do metal, sendo que com espessuras bem menores o metal se separa formando ilhas, afetando a formação de folhas de grafeno contínuas. Por outro lado, no caso do Níquel, se verificou que quanto maior é a espessura maior a oxidação.

Os processos feitos a temperaturas muito diferentes de 1000°C em APCVD, não são adequados para uma deposição de grafeno de boa qualidade, tanto para o Ni quanto para o

cobre. Já para o PECVD foi possível obter folhas de grafeno a uma menor temperatura 480°C devido ao plasma gerado, mas com uma qualidade menor, pois se identificou uma quantidade maior de defeitos pontais e de linha e menos continuidade nos filmes em comparação com os crescidos por APCVD,

Os filmes finos de Cobre têm uma grande facilidade de se oxidar, sendo um fator muito importante a ter em conta e solucionar em estudos posteriores, pois a oxidação bloqueia a catálise, evitando assim a absorção do carbono e a formação de folhas de grafeno. Ainda que os melhores resultados obtidos fossem com filme de Níquel, este também apresentou uma alta porcentagem de oxidação, dificultando o estudo do crescimento mediante esta técnica. A substituição do Nitrogênio pelo Argônio diminuiu a oxidação, mas para obter melhores resultados é necessário um estudo posterior com diferentes fluxos de Ar. Os experimentos e adaptações adequadas já estão em andamento para estabelecer condições de crescimento ótimas evitando a oxidação dos metais devido à alta temperatura. Deste modo se espera obter filmes maiores de grafeno e de boa qualidade e com poucos defeitos.

O Fluxo do metano utilizado foi relativamente alto, mesmo sendo o mínimo atingido pelo rotâmetro. Como consequência, ocorre uma maior taxa na quebra das moléculas de metano, portanto há adsorção maior de carbono no metal catalisador, levando à formação de uma quantidade alta de folhas de grafeno empilhadas. Outro motivo pelo qual ocorre o crescimento de multicamadas é devido ao processo longo de resfriamento. Devido a isso, esta se estudando e trabalhando nesses dois aspectos, na instalação de controladores de fluxo de massa (mass flow controllers) que permitam taxas menores e mais precisas de metano e em um sistema que permita um resfriamento mais acelerado.

O processo de crescimento de grafeno por PECVD possui uma grande variedade de parâmetros que podem modificar substancialmente o resultado em termos de cristalinidade do material obtido. No caso no qual foi usado o Ni como metal catalisador, o processo apresentou uma alta sensibilidade ao aumento da pressão, melhorando consideravelmente a cristalinidade das amostras. Por outro lado, os materiais obtidos pela catálise de Cu, amostraram que a cristalinidade do grafeno foi diminuindo com o aumento da pressão, formando uma grande quantidade de defeitos pontuais, cujo material foi classificado como filme amorfo de carbono.

Por outro lado, foi observado que em concentrações altas de hidrogênio, tanto o tamanho do cristalito quanto a densidade de defeitos pontuais diminui. Porém, a qualidade cristalina do processo nestas condições poderia melhorar com a mudança da distância entre o plasma gerado e a amostra, já que nos processos a densidade de defeitos pontuais, atribuídos ao bombardeamento pelo plasma, foi bastante alta, provocando espectros com intensidades e larguras da Banda D acima do esperado.

REFERÊNCIAS

- COOPER, D. et al. Experimental Review of Graphene. **ISRN Condensed Matter Physics**, p. 56, 2012.
- DREYER, D.; RUOFF, R. S. From Conception to Realization: An Historial Account of Graphene and Some Perspectives for Its Future. **Angewandte Chemie** , v. 49, p. 9336-9344,2007.
- FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v 143, p. 47-57,2007.
- FERRARI, A. C. et al. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the proprieties of graphene. **Nature**, v. 8 , p. 235–246 ,2013.
- LOBO, A.O.; MARTI, A. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 24 n.2, p. 98-103,2005
- ADALBERTO B. M. S. Conceitos Fundamentais em Espectroscopia. **Chemkeys**, p. 1-14,2001
- AGUILÓ, N. et al. Magnetic response of CVD and PECVD iron filled multi-walled carbon nanotubes. **Diamond and Related Materials**, v. 18, p. 953-956, 2009
- ALLEN, M. J.; TUNG, V. C. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. **Chemical Reviews**, v. 110, p. 132-145,2010
- BAE, S. et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. **Nature Nanotechnology**, v. 5, p. 274-578, 2010
- BATZILL, M. The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons,chemical modifications, and defects. **Surface Science Reports**, v. 67, p. 83-115 2012.
- BHAVIRIPUDI, S. et al. Role of kinetic factors in chemical vapor deposition synthesis of uniform large area graphene using copper catalyst. **Nano Letters**, v. 10, n. 10, p. 4128-4133, 2010.
- CANÇADO, L. G. et al. Disentangling contributions of point and line defects in the Raman spectra of graphene. **Diamond and Related materials**. v. 4, 2017
- CASTRO A. H. et al. The electronic properties of graphene. **Review of Moderns Physics.**, v.81, n.1, p. 109-162, 2009

CHEMISTRY LAND, HYBRIDIZATION: Disponível em: <http://www.chemistryland.com/CHM151S/09-CovalentBonds/Covalent.html>. Acesso em: 29 Jun. 2016.

CID, H.; et al. **Síntesis y Caracterización de Grafeno**. Querétaro: Universidad Nacional Autónoma de México - Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, 2012.

CLASS FOR PHYSICS OF THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES. Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010: GRAPHENE, 2010. Disponível em: https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/press.html. Acesso em: 20 Jun. 2016.

COLETTI, C. et al. Charge neutrality and band-gap tuning of epitaxial graphene on SiC by molecular doping. **Physical Review B**, v. 81, p. 235401. 2010.

COLLI, A. et al. Thermal and Chemical Vapor Deposition of Si nanowires: Shape control, dispersion, and electrical properties. **Journal Applied Physics**, v. 102; n.3, 2007.

CONTRERAS, S. Reacciones Químicas. Venezuela: Smart Service C.A, 2004.

DREYER, D.R. et al. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, V. 39, p. 228, 2009

DURÁN N., CAPPARELLI L., MORAIS P. Nanotecnologia. São Carlos: Artliber Editora Ltda, 2006.

DUSANE, S. et al. Electron exo-emission study of PECVD and thermal CVD silicon rich silicon oxide. **Solid State Communications**, v. 111, n.8, p. 431-435, 1999.

PAURÁ, E. N. C. **Estudo da Interação de nanotubos de Carbono e Nitreto de Boro funcionalizados com a molécula de CO₂**. Tese (Doutorado) , Universidad de Brasília, Abril, 2014.

EBBESEN, T. W. Carbon Nanotubes: Preparation and Properties. **CRC Press**, 2000.

FERRARI, A. BASCO, D. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nature nanotechnology**, v. 8, p. 235-246, 2013.

FERRARI, A. C. et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. **Physical Review Letters**, v. 97, p. 187401, 2006.

FERRARI, A.C. Raman Spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communication**, n. 143, p. 47-57, 2007.

GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature materials**, v. 6, p. 183-19, 2007.

GEIM, A. K. Graphene: status and prospects. **Science**, n. 324(5934), p. 1530-1534, 2009.

GEIM, A.K., KIM, P. Carbon wonderland. **Scientific American**, n. 298, p. 90-97, 2008.

HIBINO, H. et al. Graphene growth on silicon carbide. **NTT Technical Review**, v.8, n.8, 2010.

HUANG , X. et al. Graphene-Based Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications. **small**, v. 14, p. 1876-1902, 2011

JUNLEI,Q. et al. Synthesis of graphene on a Ni film by a radio-frequency plasma-enhanced chemical vapour deposition. **Chinese science bulletin**, v. 57(23), p. 3040-3044, 2012.

KIM, Y.S. et al. Methane as an effective hydrogen source for single-layer graphene synthesis on Cu foil by plasma enhanced chemical vapor deposition. **Nanoscale**, v. 5, p. 1221-1226, 2013.

LEE, A. et al. Suppression of Cooper thin film loss during Graphene Synthesis. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, p. 1527-1352, 2015.

TAO LI et al. Synthesis of High Quality Monolayer Graphene at Reduced Temperature on Hydrogen-Enriched Evaporated Copper (111) Films. **Acs Nano**, v. 6, p. 2319-2325, 2012

LOPEZ, G.A.; MITTEMEIJER, E.J. The solubility of C in solid Cu. **Scripta Materialia**, v. 51, p. 1-5, 2004.

MACHADO, B.; SERP P. Graphene-based materials for catalysis. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, p. 54-57, 2012.

MATTEVI, C., KIMA, H., CHHOWALLA, M. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 3324-3334, 2011.

MIRONOVA, N. et al. Polarisation dependent Raman study of single-crystal nickel oxide. **Central European Journal of Physics**, v.9(4), p. 1096-1099, 2011.

MUKHOPADHYAY, P., GUPTA. Graphite, Graphene, and Their Polymer Nanocomposites. U.S.: Taylor & Francis Group, 2013

NANDAMURI, G., ROUMIMOV, S., SOLANKI, R. Chemical vapor deposition of graphene. **Nanotechnology**, v. 21, p. 14560, 2010.

NOVOSELOV, K. S., GEIM A. K. Electric Field Effect in Atomically thin Carbon Films. **science magazine**, v. 306, p. 666-669, 2004.

OBRAZTSOV, A. N., Chemical Vapour Deposition: Making graphene on a large scale. **Nature Nanotechnology**, v. 4, p. 212-213, 2009.

OBRAZTSOV, A, et al. Raman scattering characterization of CVD graphite films. **Carbon**, V. 46, p. 963-968, 2008.

PARK, S., RUOFF, R. Chemical methods for the production of graphenes. **Nature Nanotechnology**, v.4, p. 217-224, 2009.

RODRIGUEZ, C.; VASILIEVNA, O. Propiedades y aplicaciones del grafeno. **Ingenierias**, v. XI , n.38, p 17-23, 2008.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no Infravermelho**. São Paulo: Ed. da Universidade Estadual Paulista, 1996.

SOLDANO, C. et al. Production, properties and potencial of graphene. **Carbon**, v. 48, p. 2127-2150, 2010

SPRINKLE, M. et al. Multilayer epitaxial graphene grown on the SiC (0001) surface:structure and electronic properties. **Journal of physics D: Applied Physics**, v. 43, p. 37400, 2010.

TASCON, J.M. Carbon Materials: theirs structures and types. **Optica Pura y Aplicada**, v. 44. n.2, p. 149-159, 2007.

Tiana, J. et al. Surface structure deduced differences of copper foil and film for graphene CVD growth. **Applied Surface Science**, v. 300, p. 73-79, 2014.

TORRES, J. A.; KANER, R. B. Graphene closer to fruition. **Nature Materials**, V. 13, p. 328-329 2014.

TRINSOUTROT, P. et al. High quality graphene synthesized by atmospheric pressure CVD on copper foil. **Surface & Coatings Technology**, v. 230, p. 87-92 2013

VLASSIOUK, I. et al. Role of Hydrogen in Chemical Vapor Deposition Growth of Large Single-Crystal Graphene. **Acs Nano**, v. 7, p. 6069-6076, 2011.

WANG, Q. et al. Low-temperature plasma synthesis of carbon nanotubes and graphene based materials and their fuel cell applications. **Chemical Society. Review.**, v. 42, p. 8821-883, 2013.

WINTTERLIN J.; BOCQUET M. L.. Graphene on metal surfaces. **Surface Science**, v. 603, p. 1841-1852, 2009.

Xuesong Li et al. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. **Science**, v. 324, p. 1312-131, 2009.

YAMAMOTO, I. Síntese de nanotubos de carbono pela tecnica de deposição química a vapor. Dissertação (mestrado). Universidade de São Paulo , 2014.

YANG, C. et al. Direct PECVD growth of vertically erected graphene walls on dielectric substratos as excellent multifunctional electrodes. **Journal of Materials Chemistry**. v. 1, p. 770-775 2013.

YU, Q. et al. Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators. **Applied physics letters**, V. 93, 2008.

ZARBIN, A.; OLIVEIRA, M. Nanoestructuras de carbono(Nanotubos, Grafeno): Quo Vadis?. **Química Nova**, v.36, n. 10, p. 1533-1539, 2013.

ZHANG, N. et al. A critical and benchmark comparison on graphene, carbon nanotube, and fullerene-semiconductor nanocomposites as visible light photocatalysts for selective oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 299, p. 210-221, 2013.

ZHAO, L. et al. Influence of copper crystal surface on the CVD growth of large area monolayer graphene. **Solid State Communications**, v. 151, p. 509-513, 2011.

APENDICE A – Análise de espectros Raman

Como mencionado anteriormente, o grafeno tem dois tipos de defeitos, os defeitos pontuais (Figura 78a) que são vacâncias de carbono, malformações na rede ou contaminantes, e são caracterizados pela distância média entre 2 defeitos pontuais. E os defeitos de linha (Figura 78b) que são os referentes ao tamanho meio do cristalito L_a . Assim, quanto menor for a distância entre estes defeitos maior será a densidade de defeitos pontuais na amostra (n_D).

Figura 78 Defeitos no grafeno. a. Pontuais. b. de linha

Fonte: Cançado (2017)

Para identificar os defeitos do grafeno, nos estudos mais recentes é apresentado o protocolo proposto por Cançado et al. (8). Este método permite avaliar simultaneamente L_D , L_a e a densidade de defeitos de ponto n_D . Para isso se calcula a relação das áreas das bandas D e G, e é multiplicado pela Energia do laser à quarta potência:

$$\frac{A_D}{A_G} \propto E_L^4 \quad (48)$$

Neste trabalho foram usadas linhas de laser verde (532nm) e vermelha (633) para as quais correspondem as energias 2,33 eV e 1,96 eV. Assim:

$$\text{Para linha verde:} \quad E_L^4 = 2,33 \text{ eV}^4 = 29,47 \text{ eV}^4 \quad (49)$$

$$\text{Para linha vermelha:} \quad E_L^4 = 1,96 \text{ eV}^4 = 14,75 \text{ eV}^4 \quad (50)$$

O resultado da equação 48 e a medida da largura a meia altura da banda G (Γ_G) são plotados no gráfico da Figura 79a a qual permite obter uma aproximação dos defeitos L_a e no gráfico da Figura 79b nos permite obter uma aproximação dos defeitos L_D .

Figura 79. Cálculo teórico de $(A_D/A_G) * E_L^4$ como função da largura media altura da banda G(Γ_G) para análise de: a. defeitos pontuais. B. defeitos de linha.

Fonte: Cançado (2017)

A densidade de defeitos de ponto (n_D) foi calculada com a equação 51, assim quanto menor seja a distância entre estes defeitos maior será a densidade de defeitos na amostra n_D :

$$n_D(\text{cm}^{-2}) = 10^{14} / (\pi L_D^2) \quad (51)$$

APENDICE B - Transferencia

É de grande importância o processo de transferência do grafeno a outros substratos para aplicações na microeletrônica, é por este motivo que as amostras foram transferidas para um substrato semicondutor de Si com 300nm de SiO_2 . Para isso primeiro se depositou polidimetilsiloxano (PDMS) liquido na superfície do conjunto Si/ SiO_2 /metal/grafeno, ficando o grafeno coberto e protegido por este material. A seguir a amostra foi sometida a tratamento térmico, 90°C por 30 minutos, para solidificar e ficar grudada no grafeno (fig 80), o que ajuda a proteger o grafeno da corrosão e não ficar boiando na solução.

Figura 80 Fotografia de amostras de Ni e Cu cobertas com PDMS para etapa de transferência

Posteriormente e de forma cuidadosa, se cortou o PDMS sólido de tal forma que as bordas da amostra ficaram descobertas e permitir a passagem da solução de corrosão do metal pelas laterais. O excesso de PDMS foi retirado e as amostras foram submergidas em FeCl_3 por 24h.

Concluída a corrosão foi levantado cuidadosamente o PDMS/grafeno, foi lavado com agua ID e secado com H_2 seco. Foi caracterizado mediante microscopia Raman um PDMS em branco (Figura 81) e o PDMS/grafeno (Figura 82). Á esquerda (Figura 82.a) temos um espectro característico de toda a superfície da amostra com foco no PDMS, neste espectro se identificam as bandas D, G e G' do grafeno e outras bandas que são pertencentes ao espectro característico do PDMS, as quais foram identificados a partir do espectro do branco do PDMS, localizadas aproximadamente em 1260, 1415, 2904 e 2965 cm^{-1} . Na figura 82b vemos

o espectro com foco na superfície, na qual se identifica o espectro só do grafeno. Isso devido à mudança da focalidade no microscópio Raman.

Figura 81 Espectro Raman de PDMS

Figura 82 Espectro de PDMS com grafeno. a. focalizado no PDMS. b. focalizado no grafeno

Identificado o grafeno sobre o PDMS, se prosseguiu a transferi-o ao substrato de Si/SiO₂. Para isso se colocou uma lamina de Si/SiO₂ e sobre esta se colocou a amostra grafeno/PDMS (Figura 83), ficando em contato o SiO₂ com o grafeno. Foi aquecido a 150°C por 60 min com uma pressão de 500mTorr. Logo se levantou devagar o PDMS e o a nova amostra (Si/SiO₂/grafeno) foi caraterizada.

Figura 83 a. PDMS com grafeno. b. esquema representativo de transferência a outro substrato (Si/SiO₂)

Para isso, se fez um mapeamento nas áreas nas quais se identificaram folhas de grafeno sobre o SiO₂. Na Figura 84a. vemos a imagem ótica no microscópio Raman de uma folha de grafeno, na Figura 84c temos um dos espectros obtidos nesta folha, no qual pode se ver claramente as bandas de Silício e pouco intensas bandas características do grafeno, assim, fazendo uma ampliação (83d), é possível evidenciar a presença dos picos D, G e G' do grafeno neste espectro. Na Figura 84b, temos o mapeamento da banda G, esta imagem nos permite ver em quais áreas esta banda é mais intensa, e comprovar que a presença desta banda esta localizada sobre a estrutura que aparece na imagem ótica.

Figura 84. Caracterizacao de folhas de grafeno transferido ao Si/SiO₂. a. imagem ótica (50x). b. mapeamento das intensidades da banda D. c.d Espectro Raman

São apresentadas a continuação algumas das imagens MEV do grafeno sobre o SiO_2 . Ao ser um substrato isolante é difícil conseguir boas imagens, pois estas se carregam em uns quantos segundos e vão branqueando a imagem, mesmo assim foi possível obter imagens de folhas de grafeno (Figura 85 a,b,c,d) e o correspondente EDS, e deste modo confirmar sua composição (tabela 26). Na tabela podemos ver que os pontos 1 e 2, tem um porcentagem grande de Carbono (99%), isso nos da referencia a um grafeno de varias camadas, mas em outra área, nos pontos 3, 4, 5 e 6, o número de camadas diminuiu (entre 40% e 60% de C), mas isso era o esperado, pois a transferência foi feita a partir do grafeno crescido sobre o Níquel, que como se discutiu anteriormente, é um metal que facilmente forma multicamadas geralmente de forma heterogênea. Nos pontos 7 e 8 podemos ver que ainda ficam alguns resíduos do metal (Ni).

Figura 85 Imagem MEV e EDS de folhas de grafeno transferidos a Si/SiO_2

Tabela 26. EDS de folhas de grafeno transferidas a Si/SiO₂

Spectrum	C	O	Si	Ni
Spectrum 1	99.25	0.75		
Spectrum 2	99.06	0.94		
Spectrum 3	60.29	22.63	17.08	
Spectrum 4	51.76	29.03	19.21	
Spectrum 5	67.95	21.96	10.09	
Spectrum 6	41.31	35.39	23.30	
Spectrum 7	4.39	46.40	26.26	22.95
Spectrum 8	6.02	29.08	11.13	53.77
Spectrum 9	0.91	59.64	39.45	

Prosseguiu-se a fazer a transferência do mesmo modo que foi feito o processo anterior, mas submetendo o PDMS/grafeno sob Si/SiO₂ a uma pressão de 500mTorr, isso para que o contato entre eles fosse maior e a transferência fosse melhor sucedida. Na Figura 86 é apresentada uma imagem MEV do grafeno já transferido para o Si/SiO₂, com uma magnificação de 160x, voltagem de aceleração de 5 kv e spot size de 2nm, para conseguir uma melhor resolução da superfície da amostra. Na imagem temos uma folha continua de grafeno de aproximadamente 1000 µm x 700 µm. Nesta folha o EDS (tabela 27) demonstra ter uma composição menor de carbono, que por sua vez demonstra um número menor de camadas, pois as porcentagens não superam o 3%, no caso dos pontos 1 e 4 ainda apresentou um pequeno porcentagem de contaminação de Ni.

Figura 86. Imagem MEV de filme de grafeno transferidos a Si/SiO₂ mediante processo a baixa pressão

Tabela 27. EDS de filme de grafeno transferidos a Si/SiO₂ mediante processo a baixa pressão

Spectrum	C	O	Si	Ni
Spectrum 1	2.73	58.39	37.43	1.44
Spectrum 2	0.90	59.35	39.76	
Spectrum 3	1.48	59.37	39.15	
Spectrum 4	1.21	59.45	38.73	0.61

Desta forma, foi possível fazer a transferência de folhas de grafeno para o SiO₂, sendo possível também para qualquer outro substrato, mais ainda tem que fazer-se outros estudos e práticas experimentais para conseguir transferir uma área maior de grafeno, pois foram apenas os primeiros testes usando o PDMS, o que indica que é possível uma considerável melhora nesta etapa. Para isso se tem que procurar técnicas nas quais se consiga fazer uma pressão uniforme sobre o PDMS para que o grafeno tenha um maior contato com a superfície do novo substrato e assim as ligações do grafeno com o substrato sejam bem sucedidas para uma completa transferência, além de identificar a espessura ideal do PDMS para sua manipulação e a qualidade do PDMS, já que ao ser um material flexível, poderia modificar a estrutura do grafeno ao ser muito manipulado.