

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA
MESTRADO EM FÍSICA

Juliany dos Santos Souza

Síntese e caracterização de material de carbono sp^2 sem uso de catalisador

Juiz de Fora
2022

Juliany dos Santos Souza

Síntese e caracterização de material de carbono sp^2 sem uso de catalisador

Dissertação de mestrado apresentado ao programa de Pós-Graduação em Física, do Departamento de Física, da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Benjamin Fragneaud

Coorientador: Prof.(a) Dr.(a) Indhira Oliveira Maciel

Juiz de Fora

2022

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Souza, Juliany Dos Santos.

Síntese e caracterização de material de carbono sp² sem uso de catalisador / Juliany Dos Santos Souza. -- 2022.

115 f. : il.

Orientador: Benjamin Fragneaud

Coorientadora: Indhira Oliveira Maciel

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2022.

1. Grafeno. 2. Material 2D,. 3. CVD. 4. transistor. I. Fragneaud, Benjamin, orient. II. Maciel, Indhira Oliveira, coorient. III. Título.

Juliany dos Santos Souza

"Síntese e caracterização de material de carbono sp^2 sem uso de catalisador"

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física.

Aprovada em 24 de junho de 2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Benjamin Fagneaud - Orientador

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof.ª Dr.ª Indhira Oliveira Maciel - Coorientadora

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Leonardo Cristiano Campos

Universidade Federal de Minas Gerais

Prof. Dr. Rodrigo Alves Dias

Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 08/06/2022.



Documento assinado eletronicamente por **Benjamin Fagneaud, Professor(a)**, em 24/06/2022, às 12:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Indhira Oliveira Maciel, Professor(a)**, em 24/06/2022, às 12:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Alves Dias, Professor(a)**, em 24/06/2022, às 12:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leonardo Cristiano Campos, Usuário Externo**, em 24/06/2022, às 12:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **0824179** e o código CRC **44921413**.

Dedico esta dissertação a todos que contribuíram para a realização deste trabalho. Aos meus familiares e amigos pela parceria e apoio. Agradeço, especialmente, aos meus orientadores e professores, cujos ensinamentos foram fundamentais para o desenvolvimento deste projeto.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus que me guia e ilumina a minha caminhada diariamente.

Aos meus familiares, pelo carinho e palavras de encorajamento sempre me motivaram a seguir em frente.

Agradeço também aos meus orientadores, pelo constante apoio, orientações e incentivo ao longo de toda a realização deste trabalho.

A todos os professores e colaboradores que, de alguma forma, contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional.

A banca examinadora, pela disponibilidade.

Às instituições que apoiaram a realização desta pesquisa, Fapemig, Caps, CNPq e FINEP.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo estudar sínteses de grafeno via Deposição Química a Vapor – CVD, sem uso catalisador metálico. Crescemos filmes diretamente em substrato de SiO_2/Si . Demonstramos que o crescimento de grafeno sem catalisador não é autolimitado, ou seja, a espessura do filme é fortemente dependente do tempo de crescimento. Investigamos tempo de 3 horas, 2 horas, 1 hora e 30 minutos de síntese, e observamos diferenças significativas nas espessuras e coberturas dos filmes, sendo que em 30 minutos não houve crescimento de material de carbono e com maior tempo, os filmes tendem a ser menos cristalinos em relação a tempos de síntese menores. Com o objetivo de obter filmes mais cristalinos e com cobertura completa do substrato, nós desenvolvemos o método que nomeamos de “gases pulsados”. Este método é inovador, uma vez que desconhecemos outros trabalhos na literatura com aplicação deste método. O fluxo pulsado de gases consiste em um crescimento com tempos de cura ao longo da deposição, quando a inserção do gás precursor de carbono (CH_4) é interrompida por períodos intercalados ao longo do crescimento. O que se espera é que haja um maior ordenamento nas ligações entre carbonos para que filmes cristalinos possam ser formados sem a presença de átomos de carbono desordenados. Realizamos sínteses de 3 horas para o fluxo pulsado e testamos três tempos de cura: 1 min, 3 min e 5 min, sendo que para o menor tempo de cura, tivemos filmes parecidos com crescimento em fluxo contínuo e, para o maior tempo de cura, não observamos crescimento de material de carbono. A caracterização dos nossos filmes foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman e caracterização elétrica por Efeito Hall. Observamos que o material sintetizado é dopado tipo-p, o que está de acordo com outros trabalhos na literatura. Para exemplificar na prática o interesse deste tipo de síntese, confeccionamos um transistor de efeito de campo (FET – *Field Effect Transistor*) usando amostras crescidas com fluxos contínuo e pulsado de gás. Varremos uma tensão de porta de $(-30,0 \pm 0,1) \text{ V}$ a $(30,0 \pm 0,1) \text{ V}$ e observamos a variação do nível de Fermi, o aumento da corrente e da condutividade do material sintetizado.

Palavras-chave: grafeno, Material 2D, CVD, gás pulsado, transistor.

ABSTRACT

This work aims to study graphene synthesis via Chemical Vapor Deposition (CVD) without the use of metallic catalysts. We grew films directly on SiO₂/Si substrates. We demonstrated that catalyst-free graphene growth is not self-limiting; in other words, the film thickness strongly depends on the growth time. We investigated synthesis durations of 3 hours, 2 hours, 1 hour, and 30 minutes, and observed significant differences in film thicknesses and surface coverage. No carbon-based material growth was observed at 30 minutes, and films grown for longer periods tended to be less crystalline compared to those grown for shorter times. In order to obtain more crystalline films with full substrate coverage, we developed a method we named “pulsed gas flow.” This method is innovative, as we are unaware of similar approaches reported in the literature. The pulsed gas flow technique involves growth with curing intervals during deposition, in which the introduction of the carbon precursor gas (CH₄) is periodically interrupted. This approach is intended to promote greater ordering of carbon-carbon bonds, enabling the formation of crystalline films without the presence of disordered carbon atoms. We performed 3-hour syntheses using pulsed flow and tested three different curing times: 1 minute, 3 minutes, and 5 minutes. For the shortest curing time, the resulting films were similar to those grown under continuous flow, while for the longest curing time, no carbon material growth was observed. The characterization of our films was carried out using scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, and electrical characterization via the Hall effect. The synthesized material was found to be p-type doped, in agreement with previous reports in the literature. To demonstrate the practical relevance of this type of synthesis, we fabricated a field-effect transistor (FET) using samples grown under both continuous and pulsed gas flows. We swept the gate voltage from (-30.0 ± 0.1) V to (30.0 ± 0.1) V and observed a shift in the Fermi level, along with an increase in current and conductivity of the synthesized material.

Keywords: graphene, 2D material, CVD, pulsed gas flow, transistor.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| FIGURA 1: ALÓTROPICOS DO CARBONO. (A) GRAFENO, (B) NANOTUBO DE PAREDE SIMPLES, (C) NANOTUBO DE PAREDE MÚLTIPLA, (D) CARBONO AMORFO, (E) GRAFITE, (F) DIAMANTE, (G) FULERENO. ADAPTADA DE [9]. | 2 |
| FIGURA 2: ESQUEMA DA GEOMETRIA DA HIBRIDIZAÇÃO sp^2 DO CARBONO. AS LIGAÇÕES, NO PLANO, DOS ÁTOMOS DE CARBONO HIBRIDIZADOS sp^2 FORMAM A REDE HEXAGONAL DO GRAFENO. FIGURA ADAPTADA DE [25]. | 6 |
| FIGURA 3: (A) ESTRUTURA CRISTALINA DO GRAFENO CONSTRUÍDA A PARTIR DAS SUB-REDES A (REPRESENTADA PELOS PONTOS EM BRANCO) E B (REPRESENTADA PELOS PONTOS EM AZUL). OS VETORES DA REDE DIREITA SÃO a_1 e a_2 . (B) PRIMEIRA ZONA DE BRILLOUIN CENTRALIZADA EM Γ , ONDE b_1 e b_2 SÃO OS VETORES DE REDE DO ESPAÇO RECÍPROCO. OS PONTOS DE DIRAC ESTÃO LOCALIZADOS EM K E K'. FIGURA ADAPTADA DE [26]. | 7 |
| FIGURA 4: DISPERSÃO DE ENERGIA DAS BANDAS DE CONDUÇÃO (BC) E DE VALÊNCIA (BV). À DIREITA TEM-SE UMA AMPLIAÇÃO DO PONTO ONDE ESSAS BANDAS SE TOCAM: NOS PONTOS K E K' DA ZONA DE BRILLOUIN [25]. | 9 |
| FIGURA 5: GRÁFICO DA CONDUTIVIDADE EM FUNÇÃO DA TENSÃO DE PORTA PARA O GRAFENO. O AUMENTO DA CONDUTIVIDADE OCORRE AO APLICAR UMA TENSÃO DE PORTA EM UM DISPOSITIVO DE GRAFENO. NOS CONES, ILUSTRA-SE A MUDANÇA NA ENERGIA DE FERMI À MEDIDA QUE A TENSÃO DE PORTA VARIA [25]. | 13 |
| FIGURA 6: DESENHO ESQUEMÁTICO DO EFEITO HALL [31]. | 15 |
| FIGURA 7: DESENHO ESQUEMÁTICO DA POSIÇÃO DOS ELETRODOS NO MÉTODO DE VAN DER PAUW EM UMA SUPERFÍCIE ARBITRÁRIA DE UM MATERIAL, ONDE A CORRENTE É INSERIDA NO MATERIAL PELOS ELETRODOS A E B E A DIFERENÇA DE POTENCIAL É MEDIDA PELOS ELETRODOS C E D [33]. | 17 |
| FIGURA 8: DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA PARA ESPALHAMENTO RAMAN. ESTADO VIRTUAL É O ESTADO DE ENERGIA TRANSITÓRIA. PRIMEIRO MOSTRA O ESPALHAMENTO RAYLEIGH, EM SEGUIDA A SETA EM VERMELHO SIMULA O FENÔMENO STOKES E A SETA EM AZUL SIMULA O FENÔMENO ANTI-STOKES. | 19 |
| FIGURA 9: DESENHO ESQUEMÁTICO DO ESPECTRO RAMAN, ONDE A LUZ INCIDENTE COM A FREQUÊNCIA ω GERA UMA LUZ ESPALHADA ELASTICAMENTE (RAYLEIGH) E DUAS COMPONENTES ESPALHADAS COM FREQUÊNCIA $\omega - \omega_0$ (STOKES) E $\omega + \omega_0$ (ANTI-SOKES) [35]. | 19 |
| FIGURA 10: DESENHO ESQUEMÁTICO DA CONSERVAÇÃO DO MOMENTO LINEAR NO ESPALHAMENTO RAMAN DE PRIMEIRA ORDEM (A) ESPALHAMENTO STOKES E (B) ESPALHAMENTO ANTI-STOKES. | 22 |
| FIGURA 11: RELAÇÃO DE DISPERSÃO DOS FÔNONS PARA O GRAFENO, EXPLICITANDO OS SEIS RAMOS (ILO, ITO, OTO, ILA, ITA, E OTA) E OS PONTOS DE ALTA SIMETRIA NA PRIMEIRA ZONA DE BRILLOUIN (Γ K M) [37], [38]. | 25 |
| FIGURA 12: ESPECTRO RAMAN DE UMA CAMADA DE GRAFENO, ONDE EXIBE AS BANDAS CARACTERÍSTICAS DESSE MATERIAL, ESPECTRO OBTIDO POR UMA ENERGIA DE EXCITAÇÃO DO LASER DE 2.41eV [37]. | 26 |
| FIGURA 13: ILUSTRAÇÃO DOS PROCESSOS RAMAN PARA CADA UMA DAS BANDAS NO ESPECTRO RAMAN DO GRAFENO, SENDA (A) PROCESSO DE PRIMEIRA ORDEM DA BANDA G, (B) E (C) PROCESSOS RAMAN DE SEGUNDA COM UM FÔNON E UM DEFEITO, DANDO ORIGEM A BANDA D NUM PROCESSO INTERVALLEY E D' | |

| | |
|--|----|
| NUM PROCESSO INTRAVALLEY E (D) COM DOIS FÔNONS DANDO ORIGEM A BANDA 2D NUM PROCESSO INTERVALLEY [41]. | 27 |
| FIGURA 14: ESPECTROS RAMAN DE UMA CAMADA DE GRAFENO NA REGIÃO DE 2400cm^{-1} A 2800cm^{-1} , ONDE MOSTRA DISPERSÃO DA BANDA 2D DEPENDENDO DA ENERGIA DE EXCITAÇÃO DA LASER, IMAGEM ADAPTADA [37]. | 28 |
| FIGURA 15: (A) INTENSIDADE RELATIVA ID/IG E (B) LARGURA À MEIA ALTURA DA BANDA G (Γ) EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA ENTRE DEFEITOS LD E DIFERENTES ENERGIAS DE EXCITAÇÃO. FIGURA ADAPTADA DE [43]. | 29 |
| FIGURA 16: BANDA 2D DE AMOSTRAS DE GRAFENO EM EMPILHAMENTO AB COM DIFERENTES NÚMEROS DE CAMADAS PARA ENERGIAS DE EXCITAÇÃO COM COMPRIMENTOS DE ONDA DE (A) 514 NM E (B) 633 NM. | 30 |
| FIGURA 17: DESENHO ESQUEMÁTICO DO SISTEMA CVD, ONDE TEM-SE A REPRESENTAÇÃO DE UM TUBO DE QUARTZO DENTRO DE UM FORNO TUBULAR, O POSICIONAMENTO DO SUBSTRATO ONDE OCORRE A DEPOSIÇÃO, O CONTROLADOR DO FLUXO DE GASES. A ENTRADA E SAÍDA DOS GASES NO SISTEMA TAMBÉM SÃO INDICADOS [59]. | 34 |
| FIGURA 18: DESENHO ESQUEMÁTICO DA SÍNTESE DE GRAFENO POR CVD EM FOLHAS DE COBRE. ONDE DE 1 A 5, ÁTOMOS E MOLÉCULAS ATINGEM O SUBSTRATO. EM 6, OCORRE A DECOMPOSIÇÃO QUÍMICA, CATALISE. E EM 7, 8 E 9 SUBPRODUTOS SAINDO DO SISTEMA [41]. | 35 |
| FIGURA 19: ESQUEMAS PARA MONTAGENS DO SISTEMA CVD QUE PODE SER ADOTADOS PARA CADA TIPO DE PRECURSOR. MONTAGEM USADA PREFERENCIALMENTE PARA (A) PRECURSORES SÓLIDOS, (B) PRECURSORES LÍQUIDOS. SÍMBOLOS EM AZUL INDICAM POSICIONAMENTO DO PRECURSOR E SÍMBOLO EM VERMELHO É O POSICIONAMENTO DO SUBSTRATO, A SETA MOSTRAM A DIREÇÃO DO FLUXO DE GASES [63]. | 37 |
| FIGURA 20: RELAÇÃO NORMALIZADA DA RAZÃO DAS BANDAS ID/IG EM FUNÇÃO DO FLUXO DE METANO NA SÍNTESE DE GRAFENO DO TRABALHO DE MANOEL ET AL. [41]. | 39 |
| FIGURA 21: ESQUEMA DE UMA REAÇÃO QUÍMICA INDICANDO A ENERGIA DE ATIVAÇÃO COM CATALISADO (CURVA EM VERMELHO) E SEM CATALISADO (CURVA EM PRETO). | 40 |
| FIGURA 22: DIAGRAMA DE FASES BINÁRIAS DE METAIS DE TRANSIÇÃO DE CARBONO. (A) Ni, (B) Cu [62]. | 42 |
| FIGURA 23: ESQUEMA ILUSTRANDO OS TRÊS ESTÁGIOS PRINCIPAIS DE CRESCIMENTO DE GRAFENO EM COBRE POR CVD: (A) FOLHA DE COBRE COM ÓXIDO NATIVO; (B) A EXPOSIÇÃO DA FOLHA DE COBRE À ATMOSFERA DE CH ₄ /H ₂ A 1000 °C LEVANDO À NUCLEAÇÃO DE ILHAS DE GRAFENO; (C) ALARGAMENTO DOS FLOCOS DE GRAFENO COM DIFERENTES ORIENTAÇÕES DE REDE. | 43 |
| FIGURA 24: ESPECTROS RAMAN DE GRAFENO CRESCIDOS EM SUBSTRATOS DE SiO ₂ /Si OBTIDOS COM LASER DE EXCITAÇÃO DE 488NM. ESPECTROS CRESCIDOS COM (A) DIFERENTES FLUXOS DE H ₂ E (B) DIFERENTES TEMPERATURAS. FIGURA ADAPTADA DE [16]. | 45 |
| FIGURA 25: ESPECTROS RAMAN DE GRAFENO CRESCIDOS A DIFERENTES PRESSÕES NO REATOR. FIGURA ADAPTADA DE [17]. | 46 |
| FIGURA 26: FLUXO DE METANO E VARIAÇÃO DE TEMPO. ADAPTADA DE [17]. | 47 |
| FIGURA 27: ESPECTRO RAMAN DE AMOSTRA DE GRAFENO CRESCIDO EM SUBSTRATO DE SiO ₂ /Si USANDO ETILENOGRICOL COMO FONTE DE CARBONO. OS ESQUEMAS A-E MOSTRAM AS DIFERENTES POSIÇÕES DO PRECURSOR EM RELAÇÃO À AMOSTRA. À DIREITA TEM-SE OS ESPECTROS RAMAN DE CADA UMA DAS | |

| | |
|--|----|
| AMOSTRAS OBTIDAS, MOSTRANDO QUE O GRAFENO FICA MAIS AMORFO QUANDO O PRECURSOR ESTÁ MAIS PRÓXIMO DO SUBSTRATO. FIGURA ADAPTADA DE [18]. | 48 |
| FIGURA 28: ESQUEMA DE CRESCIMENTO EM FILMES DE GRAFENO EM SUBSTRATO DE SiO ₂ /Si. A DIREITA TEM-SE A IMAGEM UM FILME PRECIPITANDO POR CIMA DE UM PRIMEIRO FILME [16]. | 49 |
| FIGURA 29: (A) OS SUBSTRATOS DE SiO ₂ /Si CORTADOS EM TAMANHOS 1 × 1 cm, (B) BANHO EM ULTRASSOM E (C) MUFLA UTILIZADA NA LIMPEZA DOS SUBSTRATOS. | 50 |
| FIGURA 30: FOTOGRAFIA DO SISTEMA CVD USADO PARA CRESCER GRAFENO NO LABORATÓRIO DE NANOMATERIAIS DA UFJF. | 51 |
| FIGURA 31: ESQUEMA DAS RAMPAS DE TEMPERATURA E FLUXO DE GASES USADOS DURANTE A SÍNTESE DO GRAFENO. | 52 |
| FIGURA 32: FOTOGRAFIA DO INTERIOR DO FORNO, MOSTRANDO AS POSIÇÕES DOS SUBSTRATOS ONDE OCORRE A DEPOSIÇÃO DO FILME, SENDO (1) NO CENTRO DO FORNO, (2) POSTERIOR AO CENTRO DO FORNO E (3) PRÓXIMA À SAÍDA DO FORNO. | 52 |
| FIGURA 33: ESQUEMA DE FLUXO PULSADO, ONDE EM CERTOS PERÍODOS DE TEMPO A INTRODUÇÃO DO GÁS PRECURSOR DE CARBONO É INTERROMPIDA. | 53 |
| FIGURA 34: ESQUEMA DO PROCESSO DE ANNEALING DO FILME PELO H ₂ INSERIDO NO AMBIENTE DE CRESCIMENTO. | 54 |
| FIGURA 35: (A) MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA DO LABORATÓRIO DE MICROSCOPIA DO CENTRO DE ESTUDOS EM MATERIAIS DA UFJF. (B) DETALHE DA CÂMARA DO MEV, ONDE SE VÊ O PORTA-AMOSTRAS. | 57 |
| FIGURA 36: AMOSTRAS PREPARADAS COM O FLUXO CONTÍNUO DE GÁS, NAS TRÊS DIFERENTES POSIÇÕES DO FORNO SENDO (A) 1, (B) 2 E (C) 3. EM (D), TEM-SE OS ESPECTROS RAMAN DE CADA UMA DESSAS AMOSTRAS, SENDO OS ESPECTROS EM PRETO, EM VERMELHO E EM AZUL REFERENTES ÀS AMOSTRAS 1, 2 E 3, RESPECTIVAMENTE. | 59 |
| FIGURA 37: AS AMOSTRAS PREPARADAS NAS CONDIÇÕES DE FLUXO PULSADO DE GÁS, NAS TRÊS DIFERENTES POSIÇÕES DO FORNO, SENDO (A) 1, (B) 2 E (C) 3 PARA FLUXO PULSADO DE GÁS, COM TEMPO DE SÍNTESE DE 3 H. EM (D), TEM-SE OS ESPECTROS RAMAN DE CADA UMA DESSAS AMOSTRAS, SENDO OS ESPECTROS EM PRETO, EM VERMELHO E EM AZUL REFERENTES ÀS AMOSTRAS 1, 2 E 3, RESPECTIVAMENTE. | 60 |
| FIGURA 38: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS CRESCIDAS COM FLUXO CONTÍNUO DE GÁS COM TEMPOS DE (A), (B) 1 HORA (C), (D) 2 HORAS, E (E), (F) 3 HORAS. | 61 |
| FIGURA 39: ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS CRESCIDAS EM UM FLUXO CONTÍNUO DE GÁS, SENDO (A) 1 HORA, (B) 2 HORAS E (C) 3 HORAS DE SÍNTESE. OS ESPECTROS RAMAN FORAM OBTIDOS COMO UMA LINHA DE LASER DE 633 NM. OS PONTOS EXPERIMENTAIS ESTÃO REPRESENTADOS PELOS PONTOS EM PRETO, A CURVA EM AZUL É O AJUSTE DA BANDA G, A CURVA EM ROSA É O AJUSTE DA BANDA D', A CURVA EM VERMELHO É A SOMA DESSAS BANDAS. OS ESPECTROS ESTÃO NORMALIZADOS PELA BANDA G. | 64 |
| FIGURA 40: IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS CRESCIDAS COM FLUXO PULSADO DE GÁS, EM 3 HORAS DE SÍNTESE. ONDE (A,B) PERÍODO DE 6 MINUTOS SENDO 1 MINUTO DE CURA CH ₄ (5:1-ON:OFF), (C,D) PERÍODO DE 6 MINUTOS SENDO 3 MINUTOS DE CURA CH ₄ (3:3-ON:OFF), | |

(E, F) PERÍODO DE 6 MINUTOS SENDO 3 MINUTOS DE CURA SEM CH₄(3:3-ON:OFF) E 1 MINUTO DE CURA SEM H₂ (5:1-ON:OFF). 66

FIGURA 41: ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS CRESCIDAS COM TEMPO DE SÍNTESE DE 3 HORAS. ONDE TEMOS EM (A) AMOSTRA COM FLUXO CONTÍNUO DE GASES, EM (B) AMOSTRA COM FLUXO PULSADO DE GÁS METANO COM UM TEMPO DE CURA DE CH₄ (5:1-ON:OFF), EM (C) AMOSTRA COM FLUXO PULSADO DE GÁS METANO COM UM TEMPO DE CURA DE CH₄ (3:3-ON:OFF) E EM (D) AMOSTRA COM FLUXO PULSADO DE GÁS METANO E GÁS HIDROGÊNIO, COM UM TEMPO DE CURA DE CH₄ (3:3-ON:OFF) E H₂ (5:1-ON:OFF). OS ESPECTROS RAMAN FORAM OBTIDOS COMO UMA LINHA DE LASER DE 633 NM. OS PONTOS EXPERIMENTAIS ESTÃO REPRESENTADOS EM PRETO, A CURVA EM AZUL É O AJUSTE DA BANDA G, A CURVA EM ROSA É O AJUSTE DA BANDA D', A CURVA EM VERMELHO É A SOMA DESSAS BANDAS. 69

FIGURA 42: IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA RAMAN DE ÁREAS ISOLADAS DAS AMOSTRAS COM UM FLUXO PULSADO DE METANO. (A) APRESENTA EMARANHADOS DE NANOTUBOS DE CARBONO, (B) FEIXES DE NANOTUBOS DE CARBONO QUE INDICAM SER DE PAREDE SIMPLES, (C) ESPECTRO RAMAN DAS ÁREAS APRESENTADAS EM (A,B) COM UMA FAIXA DE **0 – 3250 cm – 1**, QUE EXIBE AS BANDAS CARACTERÍSTICAS DE NANOTUBOS DE CARBONO, SENDO NO INÍCIO DO ESPECTROS OS PICOS TÍPICOS DE RBMs, OS PICOS CARACTERÍSTICO DO SILÍCIO E A BANDA D (~ **1330 cm – 1**), BANDA G (~ **1595 cm – 1**) E BANDA 2D (~ **2660 cm – 1**) . EM (D) TEMOS A AMPLIAÇÃO DA FAIXA DE **0 – 350 cm – 1** DO ESPECTRO EM (C). 70

FIGURA 43: INDUÇÃO DOS PORTADORES DE CARGA NO MOSFET. (A) E (C) ESQUEMA DE MOSFETs COM TENSÕES DE PORTA POSITIVAS OU NEGATIVAS. (B) E (D) CONFIGURAÇÃO DO DISPOSITIVO TIPO BACK-GATE, ONDE É GERADO UM CAMPO ELÉTRICO ATRAVÉS DO ÓXIDO DE SILÍCIO PELA APLICAÇÃO DE UMA TENSÃO DE PORTA [85] [25]. 75

FIGURA 44: (A) DISPOSITIVO APÓS A DEPOSIÇÃO DOS CONTATOS METÁLICOS. O RETÂNGULO DEMARCADO EM BRANCO É ONDE SE LOCALIZA O CANAL DE GRAFENO. EM (B) TEM-SE UMA IMAGEM DE MICROSCOPIA ÓPTICA PARA VISUALIZAÇÃO DA INTERFACE DO CANAL DO DISPOSITIVO. AS ÁREAS EM AMARELO SÃO OS CONTATOS METÁLICOS. 77

FIGURA 45: SISTEMA DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS (LEO/UFJF) , ONDE SÃO MOSTRADOS (A) A GLOVE BOX, CÂMARA, CONTROLADOR DO SISTEMA E (B) INTERIOR DA CÂMARA, DESTACANDO O PORTA AMOSTRA, CADINHO DE EVAPORAÇÃO E SENSOR DE ESPESSURA DO FILME. 78

FIGURA 46: (A) MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA REALIZAÇÃO DAS MEDIDAS, MOSTRANDO A KEITHLEY (TENSÃO DE DRENO/FONTE) EM (1), O DISPOSITIVO (2) E A FONTE DE TENSÃO DE PORTA (3) ONDE É REGULADA A APLICAÇÃO DA TENSÃO DE PORTA. EM (B) TEMOS O ARRANJO DOS ELETRODOS DE DRENO E FONTE NOS CONTATOS DE ALUMÍNIO E O ELETRODO PARA APLICAÇÃO DA TENSÃO DE PORTA NA LATERAL DO SUBSTRATO, EM CONTATO COM O SILÍCIO. 79

FIGURA 47: GRÁFICO DA CORRENTE EM FUNÇÃO DA TENSÃO DRENO/FONTE PARA DIFERENTES VALORES DE TENSÃO DE PORTA. O INSET MOSTRA UMA AMPLIAÇÃO DO GRÁFICO PARA A REGIÃO PRÓXIMA A 0,5 V... 80

FIGURA 48: GRÁFICO DA CORRENTE EM FUNÇÃO DA TENSÃO DE PORTA EM UM RANGE DE **-30,0 ± 0,1 V A (30,0 ± 0,1) V** A UM PASSO DE 5V, PARA UMA TENSÃO DE DRENO/FONTE (**V_{df} = 0,50 ± 0,01 V**) 81

FIGURA 49: (A) ESQUEMA DA ENERGIA DE FERMI PARA UM MATERIAL DOPADO TIPO -P, (B) VARIAÇÃO DO NÍVEL DE FERMI AO APLICAR UMA TENSÃO DE PORTA POSITIVA E (C) NEGATIVA. (D) ESQUEMA DO

| | |
|--|----|
| COMPORTAMENTO DA CORRENTE EM UM MATERIAL DOPADO TIPO-P AO SER APLICADO UMA TENSÃO DE PORTA POSITIVA E NEGATIVA..... | 82 |
| FIGURA 50: GRÁFICO DA CORRENTE EM FUNÇÃO DA TENSÃO DE PORTA NO QUAL O PONTO DE DIRAC ESTÁ DESLOCADO PARA VALORES POSITIVOS, CARACTERÍSTICO DE MATERIAL DOPADO TIPO-P [16]..... | 83 |
| FIGURA 51: MEDIDA DE XPS EM AMOSTRAS DE GRAFENO CRESCIDO EM SiO ₂ /Si POR CVD SEM CATALISADOR [17]..... | 84 |
| FIGURA 52: GRÁFICO DA CORRENTE EM FUNÇÃO DA TENSÃO DRENO/FONTE V_{df} PARA AMOSTRA CRESCIDA COM FLUXO PULSADO DE CH ₄ [3,3]. | 86 |
| FIGURA 53: GRÁFICO DA CORRENTE EM FUNÇÃO DA TENSÃO DE PORTA PARA $V_{df} = (0,50 \pm 0,01) V$ | 87 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA 1: PROCESSO DE CRESCIMENTO DE GRAFENO CVD COM VARIAÇÃO DO TEMPO DE SÍNTESE PARA UM FLUXO CONTÍNUO DE CH ₄ . 1, 2 E 3 SÃO AS POSIÇÕES DOS SUBSTRATOS DENTRO DO FORNO CVD, COMO MOSTRADO NA FIGURA 31. | 54 |
| TABELA 2: PROCESSO DE CRESCIMENTO DE GRAFENO CVD COM DO TEMPO DE CURA, PARA FLUXOS PULSADOS DE GÁS H ₂ E CH ₄ . POSIÇÃO 1, 2 E 3 SÃO AS POSIÇÕES DOS SUBSTRATOS DENTRO DO FORNO CVD COMO MOSTRADO NA FIGURA 31. | 55 |
| TABELA 3: PARÂMETROS DOS PICOS RAMAN OBTIDOS COM AJUSTE DOS ESPECTROS UTILIZANDO-SE TRÊS PICOS (D, G E D'). AS INCERTEZAS SÃO O DESVIO PADRÃO DA MÉDIA DAS DIFERENTES MEDIDAS E DEVEM SER CONSIDERADAS LEMBRANDO-SE DE QUE A PRECISÃO DO ESPECTRÔMETRO É DA ORDEM DE 5 CM ⁻¹ | 62 |
| TABELA 4: RAZÕES DE INTENSIDADE I _D /I _G E I _{2D} /I _G PARA AMOSTRAS COM DIFERENTES TEMPOS DE CRESCIMENTO..... | 62 |
| TABELA 5: PARÂMETROS DOS PICOS RAMAN OBTIDOS COM AJUSTE DOS ESPECTROS UTILIZANDO-SE TRÊS PICOS (D, G E D'). AS INCERTEZAS SÃO O DESVIO PADRÃO DA MÉDIA DAS DIFERENTES MEDIDAS E DEVEM SER CONSIDERADAS LEMBRANDO-SE DE QUE A PRECISÃO DO ESPECTRÔMETRO É DA ORDEM DE 5 CM ⁻¹ | 68 |
| TABELA 6: RAZÕES DE INTENSIDADE I _D /I _G E I _{2D} /I _G PARA AMOSTRAS COM DIFERENTES TEMPOS DE CRESCIMENTO..... | 68 |
| TABELA 7: MEDIDAS DE RESISTÊNCIA DE FOLHA E MOBILIDADE POR EFEITO HALL. REALIZADO ENTRE 4 A 6 MEDIDAS EM CADA AMOSTRA COM FLUXO CONTÍNUO DE GÁS. | 72 |
| TABELA 8: MEDIDAS DE RESISTÊNCIA DE FOLHA E MOBILIDADE POR EFEITO HALL. REALIZADO ENTRE 4 A 6 MEDIDAS EM CADA AMOSTRA COM FLUXO PULSADO DE GÁS. | 73 |

SUMÁRIO

| | |
|---|-------------|
| AGRADECIMENTOS | VI |
| RESUMO | VII |
| ABSTRACT | VIII |
| LISTA DE ILUSTRAÇÕES | IX |
| LISTA DE TABELAS | XIV |
| SUMÁRIO | XV |
| INTRODUÇÃO | 1 |
| 1 ESTRUTURA E PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DO GRAFENO | 5 |
| 1.1 ORBITAIS ATÔMICOS DO GRAFENO | 5 |
| 1.2 ESTRUTURA CRISTALINA DO GRAFENO | 6 |
| 1.3 ESTRUTURA ELETRÔNICA DO GRAFENO | 8 |
| 1.3.1 DENSIDADE DOS PORTADORES DE CARGA NO GRAFENO | 10 |
| 1.3.2 TRANSPORTE ELETRÔNICO DO GRAFENO | 12 |
| 2 CARACTERIZAÇÃO | 15 |
| 2.1 EFEITO HALL | 15 |
| 2.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN | 18 |
| 2.2.1 TEORIA CLÁSSICA DO ESPALHAMENTO RAMAN | 20 |
| 2.2.2 DISPERSÃO DE FÔNONS NO GRAFENO | 24 |
| 2.2.3 ESPECTROSCOPIA RAMA DO GRAFENO | 25 |
| 2.2.4 QUANTIFICAÇÃO DE DEFEITOS PONTUAIS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN | 28 |
| 3 MÉTODOS DE SÍNTESE | 31 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 3.1 | ESFOLIAÇÃO MECÂNICA | 31 |
| 3.2 | ESFOLIAÇÃO QUÍMICA | 32 |
| 3.3 | CRESCIMENTO EPITAXIAL DE GRAFENO SOBRE SiC | 32 |
| 3.4 | CRESCIMENTO DE GRAFENO POR CVD | 33 |
| 3.4.1 | PRECURSORES DE CARBONO PARA SÍNTESE CVD | 36 |
| 3.4.2 | CATALISADORES | 40 |
| 3.4.3 | SUBSTRATOS METÁLICOS | 41 |
| 3.4.4 | SUBSTRATOS NÃO METÁLICOS | 44 |
| 4 | <u>MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA A SÍNTESE DE GRAFENO CVD SEM CATALISADOR.</u> | 50 |
| 4.1 | OBJETIVOS DO ESTUDO | 52 |
| 5 | <u>RESULTADOS</u> | 56 |
| 5.1 | ANÁLISE DA MORFOLOGIA DAS AMOSTRAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E PROPRIEDADES CRISTALINAS E ESTRUTURAIS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN | 56 |
| 5.1.1 | ANÁLISE DAS AMOSTRAS EM RELAÇÃO À POSIÇÃO DO SUBSTRATO NO FORNO | 57 |
| 5.1.2 | IMPACTO DO TEMPO DE SÍNTESE COM FLUXO CONTÍNUO DE GASES | 61 |
| 5.1.3 | IMPACTO DO TEMPO DE CURA NAS SÍNTESES COM FLUXO PULSADO DE GASES | 65 |
| 5.2 | ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS POR EFEITO HALL | 72 |
| 5.3 | DISPOSITIVO DE EFEITO DE CAMPO (MOSFET) | 74 |
| 5.3.1 | MONTAGEM DO DISPOSITIVO | 76 |
| 5.3.2 | MEDIDAS ELÉTRICAS EM DISPOSITIVOS DE GRAFENO CRESCIDO COM FLUXO DE GÁS CONTÍNUO | 79 |
| 5.3.3 | MEDIDAS ELÉTRICAS EM DISPOSITIVOS DE GRAFENO CRESCIDO COM FLUXO DE GÁS PULSADO | 85 |
| | | |
| | <u>CONCLUSÃO</u> | 88 |
| | | |
| | <u>REFERÊNCIAS</u> | 91 |

INTRODUÇÃO

A crescente demanda de uma indústria que busca tecnologia e informação têm impulsionado os estudos e pesquisas em materiais que tenham aplicação em dispositivos eletrônicos [1]. Materiais a base de carbono tem sido alvo de muitos estudos na última década devido as suas propriedades físicas, a abundância na natureza e são, do ponto de vista ecológico, materiais sustentáveis. As ligações entre átomos de carbono podem ser encontradas em diferentes formas. Devido ao fato do carbono ter quatro elétrons na sua banda de valência, ele possui diferentes hibridizações das ligações, levando-o a ter várias formas alotrópicas, cada uma destas formas tendo propriedades físicas próprias [2]. A Figura 1 apresenta os alótropos do carbono. Em (a), tem-se uma folha de grafeno na qual os átomos de carbono estão organizados em uma estrutura cristalina hexagonal com espessura atômica. Suas propriedades mecânicas [3], térmicas [4], ópticas [5] e elétricas [6] fazem do grafeno um material interessante para possíveis aplicações tecnológicas. Na Figura 1 (b-c), tem-se nanotubos de carbono de parede simples e múltiplas, respectivamente, que também são alótropos do carbono [7]. Essas estruturas são formadas por arranjos hexagonais de carbono na forma cilíndrica e possuem a geometria de uma folha de grafeno enrolada, formando tubos. Suas propriedades também são interessantes para aplicações, como por exemplo: sensores, dispositivos ópticos supercondutores e capacitores eletroquímicos [8]. O carbono amorfo (Figura 1 (d)) é um alótropo do carbono que apresenta desordem em sua estrutura, podendo ter hibridização sp^1 , sp^2 e sp^3 . O grafite, o diamante e o fulereno, representados na Figura 1 (f-g) respectivamente, também são alótropos do carbono.

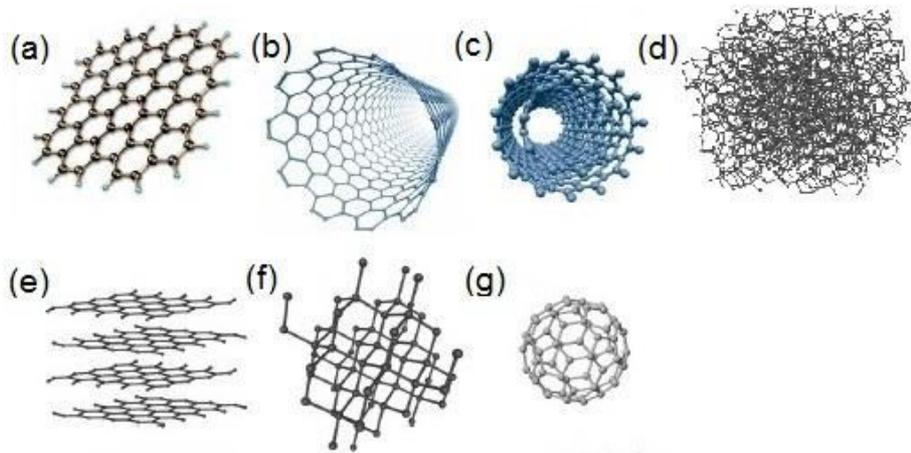


Figura 1: Alótropos do carbono. (a) grafeno, (b) nanotubo de parede simples, (c) nanotubo de parede múltipla, (d) carbono amorfo, (e) grafite, (f) diamante, (g) fulereno. Adaptada de [9].

O grafeno, que é em uma única folha de grafite, foi isolado pela primeira vez por Novoselov [10] em 2004. Desde então inúmeros trabalhos foram desenvolvidos para estudar as suas propriedades e possíveis aplicações [11]. Devemos ressaltar que as propriedades elétricas deste material são únicas: os elétrons da banda de condução se movimentam com velocidade relativística, se comportando como partículas sem massa e então são chamados de férmions de Dirac [12]. Essa alta mobilidade dos portadores de carga do grafeno coloca este material como um dos mais promissores para indústria eletrônica, superando o silício.

Novoselov [10] obteve uma folha de grafeno pelo método de esfoliação mecânica. Desde então, muitos métodos foram desenvolvidos para obtenção de grafeno. O método de deposição química a vapor (CVD) tem sido o mais utilizado, pois permite obter grafeno mono- bi- ou multicamadas em áreas de até 30 polegadas [13,14]. O crescimento CVD consiste em aquecer um reator tubular em atmosfera de hidrogênio e um gás de arraste, podendo ser a baixa pressão ou pressão ambiente. O sistema fornece o precursor (fonte) de carbono, que é levado para dentro do reator, e assim obter a formação do filme de grafeno sendo depositado em um substrato.

Os substratos mais utilizados nas sínteses de grafeno por CVD são o cobre e níquel que, durante a síntese, também agem como catalisadores no processo de crescimento. No entanto, esses substratos típicos impossibilitam a fabricação direta de dispositivos, havendo a necessidade de transferência das folhas de grafeno para um substrato dielétrico. Uma das técnicas mais

empregadas no processo de transferência consiste em cobrir o grafeno com uma camada de polímero e corroer o metal com ácido para finalmente depositar o grafeno no substrato desejado [15]. Esse processo precisa de outros pós-processamentos de limpeza para remover os vestígios do polímero no material.

Recentemente, alguns trabalhos vêm sendo feitos com o objetivo de eliminar o processo de transferência da síntese de grafeno CVD, substituindo os substratos metálicos por não metálicos [16–18]. Dessa forma, é possível a fabricação de dispositivos diretamente no substrato onde o crescimento do filme de carbono ocorreu, evitando processos de transferência que podem danificar ou sujar a amostra.

No presente trabalho vamos explorar a síntese de grafeno crescido por CVD diretamente em substratos de SiO_2 . Mostraremos que é possível obter grafeno crescido em substratos dielétricos com qualidade estrutural satisfatória para uma aplicação direta em dispositivos eletrônicos. Realizamos um estudo do impacto do tempo de síntese nos filmes crescidos, usando como fonte de carbono o gás metano. O destaque deste trabalho é o desenvolvimento do método que chamamos de “gás pulsado” onde o fluxo do gás precursor de carbono é inserido no sistema de forma periódica. Após certo tempo de injeção de metano, deixamos um período de cura no qual o fluxo do precursor é interrompido. Esses ciclos se repetem durante todo o tempo de síntese.

Essa dissertação foi dividida da seguinte forma: no Capítulo 1 fizemos uma revisão das propriedades cristalinas e eletrônicas do grafeno, analisando o transporte elétrico deste material. No Capítulo 2, apresentamos a técnica experimental de espectroscopia Raman e uma discussão sobre espectros Raman em filmes de grafeno, apresentando os principais picos característicos desse material. Além disso, fizemos uma breve revisão da técnica de efeito Hall, trazendo algumas equações essenciais para entendimento das propriedades elétricas do material crescido. No Capítulo 3, temos uma análise do processo de obtenção do grafeno pelo método CVD, comentando sobre substratos metálicos e não metálicos e ressaltando as principais diferenças entre sínteses usando esses dois tipos de substrato. Apresentamos, no Capítulo 4, os métodos experimentais utilizados e os resultados são discutidos no Capítulo 5. Nossas observações se baseiam na caracterização da

morfologia das amostras crescidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Também analisamos as amostras por espectroscopia Raman com o intuito de relacionar as propriedades eletrônicas com a morfologia do material crescido. Foram realizadas medidas elétricas por efeito Hall. No capítulo 6 mostramos os métodos para a confecção de dispositivo do tipo transistor de efeito de campo (FET – *Field Effect Transistor*) com o material sintetizado, onde fizemos um estudo da corrente em função da tensão de porta para investigação das propriedades elétricas. Assim, pudemos avaliar o impacto do crescimento com gás pulsado sobre a performance do FET. Por fim, apresentaremos as conclusões do trabalho e perspectivas futuras.

1 ESTRUTURA E PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DO GRAFENO

O grafeno é um material que tem despertado interesse em pesquisas das mais diversas áreas do conhecimento. Esse material consiste em uma camada bidimensional de átomos de carbono com espessura monoatômica, organizado em uma estrutura hexagonal. Sua estrutura gera propriedades interessantes, que possuem uma ampla variedade de aplicações. Dentre estas propriedades, podemos destacar sua resistência mecânica, que ocorre devido a fortes ligações entre os átomos de carbono [19]. Além disso, o grafeno é um material elástico, com alto módulo de Young (1 TPa) [20] e excelente condutor térmico [4]. Suas propriedades elétricas também são muito relevantes, uma vez que, em uma única camada de grafeno, os elétrons se propagam livremente, com uma alta mobilidade dos portadores de carga [20,21]. As propriedades ópticas do grafeno também merecem destaque, pois uma única camada de grafeno absorve aproximadamente 2.3% da luz visível e sua absorção independente do comprimento de onda [22], mesmo sendo um material de espessura atômica. Estas propriedades únicas fazem do grafeno um material de grande interesse industrial. Neste capítulo, vamos estudar a estrutura cristalina e eletrônica do grafeno a fim de entender as suas propriedades, bem como discutir as formas de obtenção de grafeno.

1.1 ORBITAIS ATÔMICOS DO GRAFENO

Para o estudo de um material, é de fundamental importância identificar e entender o tipo de hibridização orbital do elemento que o compõe. O átomo de carbono, em estado fundamental, possui uma configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$. Dessa forma, o carbono possui 6 elétrons e pode formar no máximo quatro ligações covalentes. Os elétrons de valência têm energias parecidas, então suas funções de onda podem combinar-se formando novos estados, hibridizados [23]. A combinação dos orbitais $2s$ com os $n=1,2,3$ orbitais $2p$ é do tipo hibridização $2p^n$, que é responsável pelas propriedades elétricas e mecânicas dos materiais de carbono com esta hibridização.

No grafeno, a hibridização é do tipo sp^2 , ocorrendo a combinação de um orbital $2s$ com dois orbitais $2p$ formando três orbitais sp^2 pertencendo ao mesmo plano, como mostra a Figura 2. Nesta configuração, o carbono apresenta três elétrons com ligações covalentes espaçadas em ângulos de 120° , que são chamadas de ligações σ . Essas ligações são as responsáveis pela rigidez do grafeno. O quarto elétron ocupa o orbital p_z que é perpendicular ao plano e forma ligações π . Essas ligações são responsáveis pelas propriedades elétricas e ópticas do grafeno, uma vez que esses elétrons estão mais fracamente ligados aos átomos e podem se locomover na rede cristalina [24].

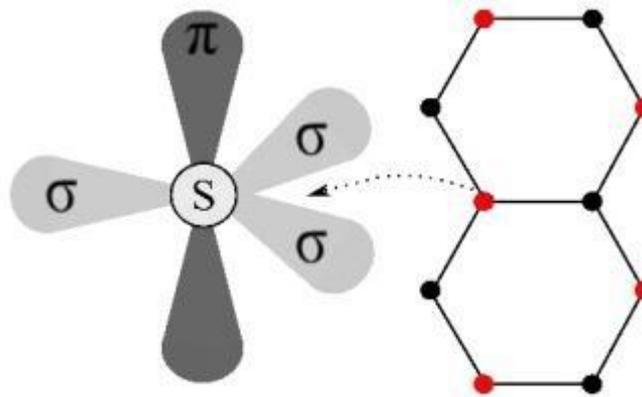


Figura 2: Esquema da geometria da hibridização sp^2 do carbono. As ligações, no plano, dos átomos de carbono hibridizados sp^2 formam a rede hexagonal do grafeno. Figura adaptada de [25].

1.2 ESTRUTURA CRISTALINA DO GRAFENO

Como já mencionamos, o grafeno é uma rede cristalina de forma hexagonal, como pode ser visto na Figura 3 (a). Os vetores da rede de Bravais são do tipo trigonal plana com dois átomos não equivalentes por célula unitária que dão origem a duas sub-redes, chamadas de A e B, representadas na Figura 3 pelos átomos em branco e em azul. Os vetores primitivos de rede (\vec{a}_1 e \vec{a}_2) podem ser dados em coordenadas cartesianas como:

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

onde $|a_1| = |a_2| = 2,46 \text{ \AA}$ é o parâmetro de rede e $a_0 = 1,42 \text{ \AA}$ é a distância entre dois átomos vizinhos, indicada na Figura 3 (a). Os vetores $\vec{\delta}_i$, onde $i=1,2,3$, são os vetores de translação para os sítios dos primeiros vizinhos. Cada átomo da sub-rede A possui três vizinhos, chamados de primeiros vizinhos, pertencentes a sub-rede B e vice-versa [26].

A célula unitária primitiva está representada na Figura 3 (b), onde se percebe que esta ocupa dois sítios, um de cada sub-rede.

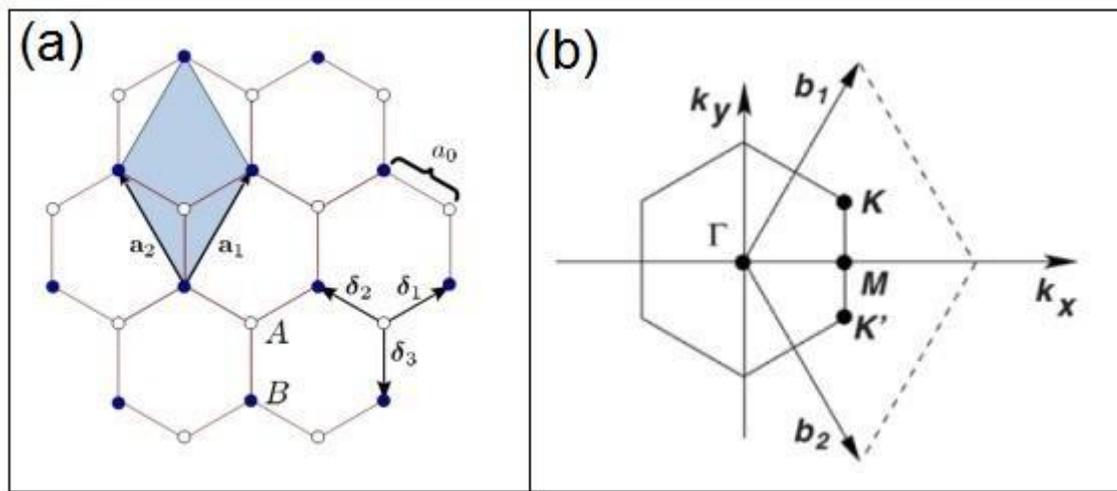


Figura 3: (a) Estrutura cristalina do grafeno construída a partir das sub-redes A (representada pelos pontos em branco) e B (representada pelos pontos em azul). Os vetores da rede direta são \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . (b) Primeira zona de Brillouin centralizada em Γ , onde \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores de rede do espaço recíproco. Os pontos de Dirac estão localizados em K e K'. Figura adaptada de [26].

Os vetores do espaço recíproco são \vec{b}_1 e \vec{b}_2 . Estes vetores são construídos a partir do espaço real pela relação $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, sendo que δ_{ij} é o delta de Kronecker, e i e j são os índices 1 e 2 de cada uma das direções das redes. Com isso, podemos escrever:

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

Esses vetores estão ilustrados na Figura 3 (b), que mostra a primeira zona de Brillouin do grafeno, formada por esses dois vetores. A rede recíproca

representa um espaço de momentos do qual temos acesso a todos os estados eletrônicos do material [27]. Na Figura 3 (b) o ponto Γ é o centro da zona de Brillouin e os pontos K e K', que são relevantes para física do grafeno, são chamados de pontos de Dirac.

1.3 ESTRUTURA ELETRÔNICA DO GRAFENO

Neste tópico apresentaremos a estrutura e propriedades eletrônicas do grafeno monocamada e multicamada. O modelo de elétrons fortemente ligados, chamado *Tight-Binding*, é o comumente usado para descrever a estrutura eletrônica do grafeno para energias nas proximidades dos pontos de Dirac, ou seja, estados eletrônicos π [26]. Esse modelo pode ser usado apenas em interações entre vizinhos e seu Hamiltoniano, que descreve a dinâmica dos elétrons livres, pode ser escrito como:

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (a_{\sigma,i}^\dagger b_{\sigma,j} + a_{\sigma,i} b_{\sigma,j}^\dagger) - t' \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle, \sigma} (a_{\sigma,i}^\dagger a_{\sigma,i'} b_{\sigma,j}^\dagger b_{\sigma,j'} + a_{\sigma,i} a_{\sigma,i'}^\dagger b_{\sigma,j} b_{\sigma,j'}^\dagger), \quad (1.3)$$

onde os operadores $a_{\sigma,i}$ e $a_{\sigma,i}^\dagger$ criam e aniquilam elétrons de spin *up* ou *down* da sub-rede A, e $b_{\sigma,j}$ e $b_{\sigma,j}^\dagger$ criam e aniquilam elétrons de spin *up* ou *down* da sub-rede B. O parâmetro de *hopping* entre os primeiros vizinhos é $t \approx 2,8 \text{ eV}$ enquanto para os segundos vizinhos o parâmetro de *hopping* é $t' \approx 0,2 \text{ eV}$ sendo bem menor que para primeiros vizinhos. Dessa forma, podemos desconsiderar a interação entre segundos vizinhos, e a Equação 1.3 fica apenas com o primeiro termo.

Usando a Equação do Hamiltoniano de *Tight-Binding* podemos determinar a relação de distribuição da energia de bandas, para o caso em que desconsideramos a interação entre segundos vizinhos, é dada por:

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\vec{k})}, \quad (1.4)$$

onde $f(\vec{k})$ pode ser calculado somando os exponenciais sobre os vetores da rede do grafeno:

$$f(\vec{k}) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right). \quad (1.5)$$

Na Figura 4, tem-se a relação de dispersão da energia para as bandas de valência e condução em toda zona de Brillouin calculada a partir do primeiro termo do Hamiltoniano da Equação 1.3. É possível observar as bandas de condução e de valência, onde na Equação 1.4 a banda de valência corresponde à superfície com $E(\vec{k}) \geq 0$ e a banda de condução com $E(\vec{k}) \leq 0$. O espectro é simétrico, onde $E(\vec{k}) = E(-\vec{k})$ [26]. Essas bandas se tocam apenas nos pontos de alta simetria, que são os pontos K e K'. Por causa desta característica o grafeno é considerado um semicondutor de gap zero. No estado fundamental, a banda de valência encontra-se completamente ocupada e para $E(\vec{k}) = 0$, o vetor \vec{k} é justamente os vetores \vec{K} e \vec{K}' da zona de Brillouin.

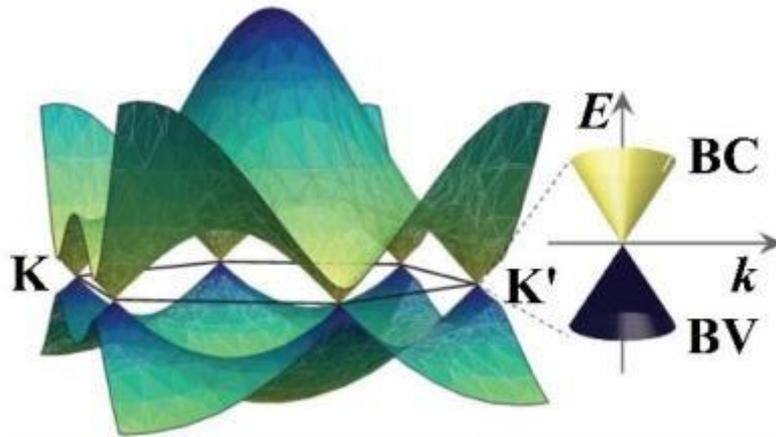


Figura 4: Dispersão de energia das bandas de condução (BC) e de valência (BV). À direita tem-se uma ampliação do ponto onde essas bandas se tocam: nos pontos K e K' da zona de Brillouin [25].

Substituindo a Equação 1.5 na Equação 1.4, nas proximidades dos pontos K ou K' com $\vec{k} = \vec{K} + \vec{q}$ sendo $|\vec{q}| = |\vec{K}|$, onde \vec{q} representa o momento medido em relação ao Ponto de Dirac, a Equação para dispersão da energia se torna:

$$E_{\pm}(\vec{q}) = \pm \hbar v_f |\vec{q}|, \quad (1.6)$$

onde $v_f = 10^6 \text{ m/s}$ é a velocidade de Fermi, dos elétrons próximos ao ponto de Dirac e \hbar a constante de Planck dada por $(h/2\pi)$.

A Equação 2.6 descreve um comportamento relativístico, ou seja, nas proximidades do ponto de Dirac as partículas se comportam como se não tivessem massa. Esse fenômeno faz com que o grafeno tenha propriedades singulares, isso porque na rede do grafeno a velocidade de Fermi, que é a velocidade do último elétron mais excitado, não tem dependência com o momento nem com a energia.

1.3.1 DENSIDADE DOS PORTADORES DE CARGA NO GRAFENO

No tópico anterior, falamos que a estrutura de bandas do grafeno tem forma cônica apresentando uma relação de dispersão de energia linear nas proximidades dos pontos K e K'. Além disso, o grafeno não dopado é um semicondutor de gap zero.

A densidade dos portadores de carga por área em materiais bidimensionais é dada por:

$$n = \int f(E)g(E)dE = g_s g_v \int_0^{k_f} \frac{2\pi k}{(2\pi)^2} dk = \frac{k_F^2}{\pi}, \quad (1.7)$$

onde $g_s g_v$ são as degenerescências nos pontos K e K' e k_F é o vetor de onda no nível de Fermi. Assim, temos que, da Equação 1.7:

$$k_F = \sqrt{n\pi}. \quad (1.8)$$

Ao considerar a posição do último elétron ocupado, passamos a tratar o sistema através da posição do elétron no nível de Fermi. Desta forma podemos dizer que:

$$E_F = \hbar v_F k_F = \hbar v_F \sqrt{n\pi}. \quad (1.9)$$

A densidade dos portadores de carga pode ser controlada pela aplicação de uma tensão de porta, sendo possível obter uma relação entre a tensão de porta e a energia do último estado eletrônico ocupado. Para isso vamos analisar primeiro a influência da tensão de porta sobre a densidade de portadores de carga. A concentração de portadores de cargas (n) induzida no grafeno através da aplicação de um potencial eletroestático pode ser calculada considerando um capacitor de placas paralelas. Desta forma, o grafeno, em um substrato de SiO₂/Si, tem uma estrutura parecida com um capacitor de placas paralelas, onde uma das placas é o silício e a outra é o grafeno, ficando o óxido de silício como material dielétrico entre as duas placas. Então, usando a equação de um capacitor, tem-se:

$$Q = nAe = CV, \quad (1.10)$$

onde Q é a quantidade de carga induzida através a aplicação da tensão de porta e A é a área das placas, e é a carga do elétron, C é a capacitância e V é a tensão aplicada entre as placas do capacitor. A capacitância por área (C_g) pode ser calculada como:

$$C_g = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d}, \quad (1.11)$$

onde ε é a constante dielétrica do substrato (3,9 para o SiO₂), ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo ($\approx 8,85 \times 10^{-12} C^2 N^{-1} m^{-2}$) e d é a distância entre as placas (que nesse caso seria a espessura do óxido de silício, ou seja, a distância entre o terminal de porta e o grafeno) [28]. Combinando as equações 1.10 e 1.11, temos, para o número de portadores de carga:

$$n = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 (V_g - V_0)}{ed}. \quad (1.12)$$

Da Equação 1.12, o termo $(V_g - V_0)$ é a tensão efetiva no material, onde V_g é a tensão de porta e V_0 é a tensão nas proximidades do ponto de Dirac. Dessa forma, temos que a densidade de portadores de carga é proporcional a

tensão de porta. Agora podemos fazer a relação da energia no último estado eletrônico com a tensão de porta:

$$E_F = \hbar v_F \sqrt{\pi \frac{\epsilon \epsilon_0 |V_g - V_0|}{ed}}. \quad (1.13)$$

Com a relação da Equação 1.13, percebemos que, com a aplicação de um campo elétrico externo, é possível varrer diferentes posições de energia na banda para o nível de Fermi.

1.3.2 TRANSPORTE ELETRÔNICO DO GRAFENO

Como já citado anteriormente, o grafeno possui propriedades elétricas únicas. Isso faz com que esse material seja muito interessante para aplicação em diversas áreas, como por exemplo, de microprocessadores, pois, o grafeno possui alta mobilidade eletrônica. Uma das formas de fazer caracterizações elétricas em materiais é através de dispositivo do tipo transistor de efeito de campo. Nesses dispositivos, é possível aplicar uma tensão de porta criando um campo elétrico, que está associado a densidade de portadores de carga (Equação 1.12). Além disso, é possível controlar a posição do nível de Fermi, influenciando diretamente na condutividade desse material [6].

Na Figura 5, podemos observar o comportamento da condutividade em função da aplicação de uma tensão de porta. Ao aplicar uma tensão de porta, portadores de carga podem ser induzidos ou retirados do material, e conseqüentemente o nível de Fermi pode ser elevado ou abaixado em relação às bandas de valência e condução. Em outras palavras, ao aplicar uma tensão de porta negativa, estamos introduzindo portadores de carga positivos (buracos) no material, fazendo com que o nível de Fermi abaixe, como mostra na imagem dos cones da Figura 5. Ao aplicar uma tensão de porta positiva, estamos induzindo portadores de carga negativos (elétrons) no material, e assim o nível de Fermi é elevado [25]. A densidade de portadores de carga induzido ou retirado através da tensão de porta pode ser determinada através da Equação 1.12. Para um grafeno intrínseco, ou seja, que não esteja dopado, o

nível de Fermi se encontra exatamente entre as bandas de valência e condução.

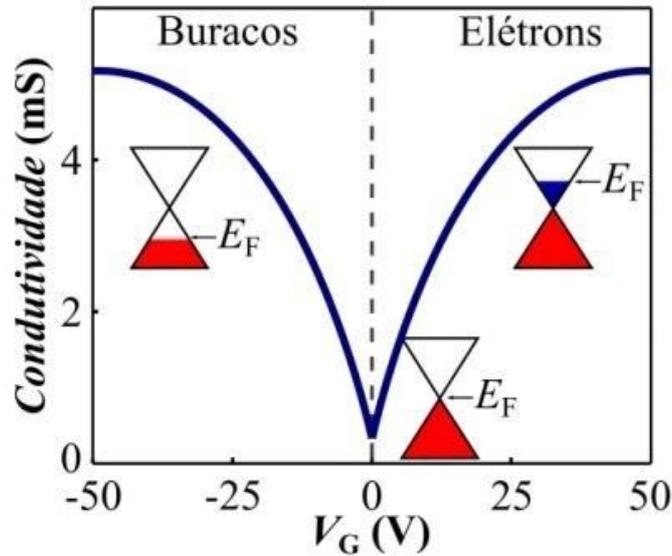


Figura 5: Gráfico da condutividade em função da tensão de porta para o grafeno. O aumento da condutividade ocorre ao aplicar uma tensão de porta em um dispositivo de grafeno. Nos cones, ilustra-se a mudança na energia de Fermi à medida que a tensão de porta varia [25].

O grafeno é considerado um material ambipolar, ou seja, sua condução eletrônica pode ser tanto através de carga positivas (buracos) quanto de cargas negativas (elétrons). Como pode ser visto na Figura 5, a condutividade do grafeno aumenta à medida que aumenta a quantidade de portadores de carga, independentemente se eles são positivos ou negativos. Esse fato nos mostra que a condutividade do material está diretamente relacionada com a densidade dos portadores de carga.

Além da condutividade e número de portadores de carga, a mobilidade também é uma propriedade fundamental na eletrônica do grafeno. Nos dispositivos de efeito de campo podemos determinar a mobilidade dos portadores de carga através da curva de transcondutância. Sabendo disso, e fazendo uso do modelo semi-clássico que relaciona a mobilidade, condutividade e número de portadores de carga induzidos no material por uma tensão de porta ($\sigma = n\mu e$) [29], podemos determinar a mobilidade eletrônica de efeito de campo através da relação:

$$\mu = \frac{1}{c_g} \left(\frac{d\sigma}{dV_g} \right) = \frac{1}{e} \left(\frac{dn}{dn} \right) \quad (1.14)$$

onde se faz necessário saber a geometria da amostra, uma vez que é necessário saber a capacitância por área. Assim, a mobilidade nos dar informação da qualidade do dispositivo, pois está relacionada diretamente com a condutividade do material.

2 CARACTERIZAÇÃO

Neste trabalho vamos analisar a morfologia das amostras por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman e caracterização elétrica por Efeito hall e construção de dispositivo transistor do tipo FET. Nos tópicos seguintes vamos entender melhor o funcionamento de alguns desse métodos de caracterização.

2.1 EFEITO HALL

O grafeno é um material que apresenta alta mobilidade elétrica ($\sim 10^5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$), tem a menor resistividade em temperatura ambiente quando comparado com outros materiais e, conseqüentemente, uma alta condutividade ($\sim 10^4 \text{ S/cm}$) [30]. Logo, a compreensão da condução elétrica é de grande importância para estudo e aplicações do grafeno. Uma das formas de caracterização elétrica é pelo método de Efeito Hall e Van Der Pauw.

O efeito hall consiste no aparecimento de um campo elétrico gerado por uma diferença de potencial denominada tensão hall. Considere um material de largura w e comprimento L , como mostra na Figura 6, onde uma corrente atravessa esse material ao longo do seu comprimento na direção do eixo X.

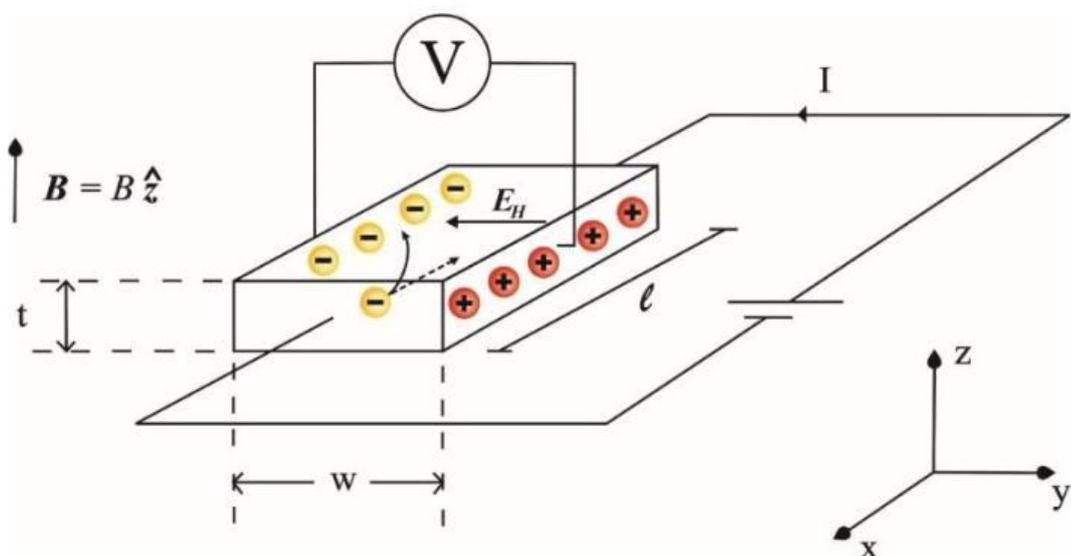


Figura 6: Desenho esquemático do Efeito Hall [31].

Um campo magnético externo na direção perpendicular ao fluxo de corrente, eixo Z, os portadores de carga sofrem assim a ação da força de Lorentz e as cargas positivas e negativas são deslocadas para lados opostos ao longo do eixo Y do material, gerando uma diferença de potencial, chamada de potencial Hall (V_H) que origina uma força elétrica no sentido contrário à força magnética. As cargas vão se acumulando até que essas forças se anulem e não sofrem mais desvios transversais [32]. Logo:

$$q\vec{E}_H = q\vec{v} \times \vec{B} \quad (2.1)$$

onde q é a carga do eletro. Diante disso, e sabendo que a tensão Hall é dada por $|V_H| = |\vec{E}_H|w$, temos que $V_H = vBw$.

A densidade de corrente J , que pode ser expressa em termos da densidade de portadores de carga, a carga elétrica e a velocidade desses portadores, dada por: $\vec{J} = nq\vec{v}$, e ainda, pela razão entre a corrente e a área transversal que passa a corrente, dada por $J = I/wt$ onde t é a espessura do material como mostra na Figura 6. Assim, igualando, temos que:

$$v = \frac{I}{nqwt} \quad (2.2)$$

Logo:

$$V_H = \frac{|IB|}{nqt} \quad (2.3)$$

Para o nosso trabalho é conveniente considerar a densidade superficial dos portadores de carga, assim:

$$n_s = nt = \frac{|IB|}{q|V_H|} \quad (2.4)$$

Desta forma, conhecendo os valores de corrente, campo magnético aplicado e a tensão hall, determinamos a densidade superficial de carga no material.

Podemos relacionar a densidade dos portadores de carga, a mobilidade e resistividade através do método de Van Der Pauw que é uma técnica experimental aplicada pela primeira vez em 1958 por Leo J. Van Der Pauw, sendo uma técnica baseada no método de quatro pontas e pode ser aplicado em amostra com geometrias arbitrárias e bidimensionais [33]. Podemos determinar a resistividade usando eletrodos nas bordas do material, como mostrado na Figura 7, e inserindo corrente elétrica no material em um par de eletrodos, que vamos chamar de A e B. Enquanto isso, monitora-se a diferença de potencial através dos outros dois eletrodos, que vamos chamar de C e D.

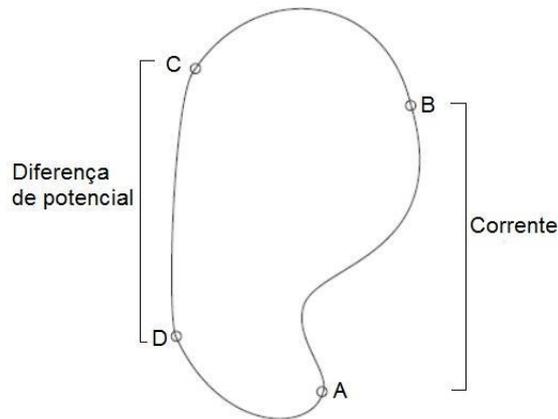


Figura 7: Desenho esquemático da posição dos eletrodos no método de Van Der Pauw em uma superfície arbitrária de um material, onde a corrente é inserida no material pelos eletrodos A e B e a diferença de potencial é medida pelos eletrodos C e D [33].

Van Der Pauw demonstrou que existem duas resistências características: $R_{AB,CD}$ e $R_{BC,DA}$. A resistência $R_{AB,CD}$ é calculada através da corrente aplicada em AB e o potencial medido em CD por $R_{AB,CD} = \frac{V_{CD}}{I_{AB}}$. O cálculo é análogo para $R_{BC,DA}$. A equação de Van Der Pauw relaciona esta resistência com a resistividade:

$$\exp\left(-\frac{\pi t}{\rho} R_{AB,CD}\right) + \exp\left(-\frac{\pi t}{\rho} R_{BC,DA}\right) = 1 \quad (2.5)$$

onde t é a espessura do filme.

Da relação expressa na Equação 2.5 obtemos a resistência de folha fornece informação sobre a dificuldade da corrente em atravessar uma área quadrada na superfície do material, sendo $R_s = \rho/t$.

Assim, temos a relação da resistência de folha e a mobilidade dos portadores de carga com os métodos de efeito Hall e Van Der Pauw [31]:

$$\mu = \frac{|V_H|}{IBR_s} = \frac{1}{qn_sR_s} \quad (2.6)$$

2.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica muito utilizada pela sua eficiência no estudo de materiais. Esta técnica fornece informações sobre propriedades vibracionais da matéria, dando assim informações sobre a estrutura do material, defeitos, simetria e etc.

A espectroscopia Raman é uma técnica muito utilizada pela sua eficiência no estudo de materiais, com destaque para os nanomateriais. Esta técnica fornece informações sobre a estrutura do material, pois permite sondar suas propriedades vibracionais. Além disso, a espectroscopia Raman, quando ressonante, também fornece informações sobre a estrutura eletrônica, já que está associada a transições entre níveis eletrônicos reais do material.

Essa técnica é realizada com uma fonte de luz (lazer) monocromática que atinge o material e é espalhada por ele para todos os lados. A maioria dos fótons espalhados tem a mesma energia que os incidentes (espalhamento elástico, chamado de espalhamento Rayleigh). Porém, uma pequena quantidade de fótons espalhados tem a energia diferente dos raios incidentes (espalhamento inelástico). Esse efeito inelástico é chamado de Raman em homenagem a Chandrasekhara Venkata Raman, um cientista que observou esse fenômeno pela primeira vez em 1928 e recebeu o prêmio Nobel de Física por este trabalho em 1930 [34].

Acontecem simultaneamente os espalhamentos elásticos e inelásticos, como mostrado na Figura 8. O espalhamento Raman pode ser Stokes ou anti-Stokes. O espalhamento Stokes ocorre quando parte da energia incidente é absorvida pela rede em forma de uma vibração (um fônon). O espalhamento

anti-Stokes ocorre quando um fônon da rede é destruído, cedendo a energia para o fóton espalhado. Há então transições entre níveis vibracionais da molécula ou cristal, que dependem do tipo de ligação, simetria, composição do material etc.

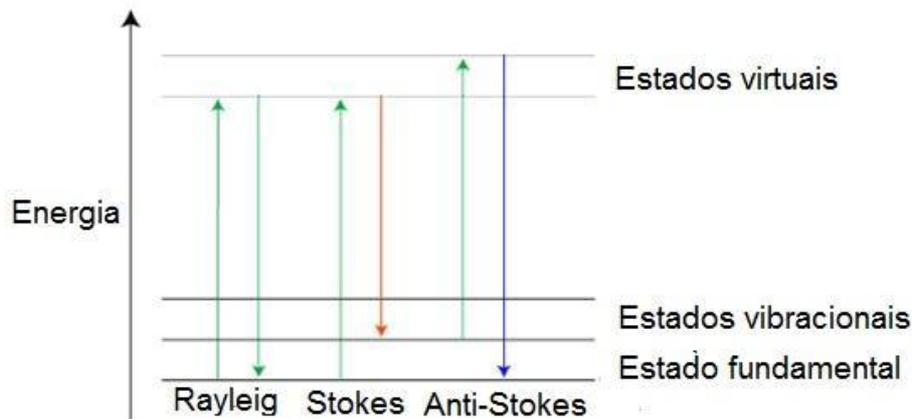


Figura 8: Diagrama de níveis de energia para espalhamento Raman. Estado virtual é o estado de energia transitória. Primeiro mostra o espalhamento Rayleigh, em seguida a seta em vermelho simula o fenômeno Stokes e a seta em azul simula o fenômeno anti-Stokes.

Em geral, utiliza-se um microscópio ótico para focalizar o laser na superfície da amostra e captar a luz emitida para dentro de um espectrômetro. Assim, obtém-se um espectro Raman, como mostrado na

Figura 9, com a intensidade da radiação espalhada em função da energia (ou do número de onda). Cada pico no espectro está associado, então, a uma vibração da rede. A frequência dos picos, sua intensidade relativa e largura fornecem, então informações sobre simetria do material, cristalinidade, dopagem, dentre outras características.

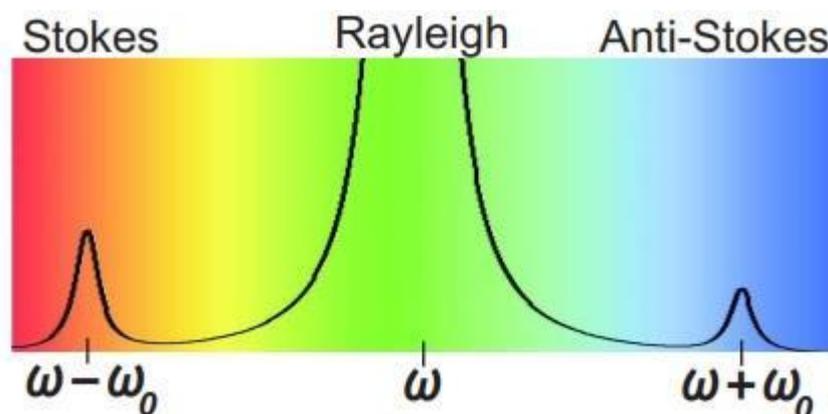


Figura 9: Desenho esquemático do espectro Raman, onde a luz incidente com a frequência w gera uma luz espalhada elasticamente (Rayleigh) e duas componentes espalhados com frequência $w - w_0$ (Stokes) e $w + w_0$ (antiStokes) [35].

Nos tópicos subsequentes apresentaremos a análise mais aprofundada da técnica de espectroscopia Raman aplicada ao grafeno.

2.2.1 TEORIA CLÁSSICA DO ESPALHAMENTO RAMAN

Os átomos de uma rede cristalina vibram em suas posições de equilíbrio. Essas vibrações são fônons e podem induzir flutuações na susceptibilidade elétrica do material. Esse fenômeno é que dá origem ao espalhamento inelástico, que já mencionamos anteriormente [36]. Em primeira ordem, essa polarização é diretamente proporcional ao campo elétrico da radiação incidente e pode ser expressa como:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \chi \vec{E}(\vec{r}, t), \quad (2.7)$$

onde χ é a susceptibilidade elétrica do material, um tensor de segunda ordem que descreve o comportamento no material ao campo elétrico aplicado, e ε_0 é a permissividade do vácuo.

Podemos escrever a coordenada generalizada $Q_k(\vec{r}, t)$ e o campo elétrico $\vec{E}(\vec{r}, t)$ como uma onda plana:

$$Q_k(\vec{r}, t) = Q_{0k} \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - w_q t) \quad \text{e} \quad (2.8)$$

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(\vec{K}_i \cdot \vec{r} - w_i t). \quad (2.9)$$

Nas Equações acima, Q_{0k} e \vec{E}_0 são as amplitudes de onda da coordenada generalizada e campo elétrico respectivamente, \vec{q} e \vec{K}_i são os vetores de onda do modo de vibração e da radiação incidente, w_q e w_i são as respectivas frequências.

Considerando que as amplitudes das vibrações atômicas sejam pequenas em comparação com o parâmetro de rede do material, podemos expandir χ em série de Taylor, até segunda ordem, dessas coordenadas generalizadas. Assim, com algumas manipulações em equações matemáticas obtemos a i -ésima componente do vetor polarizado:

$$P_i = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \sum_k \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 E_j Q_{0k} \{ \cos [(\vec{K}_i + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (w_i + w_q)t] + \cos [(\vec{K}_i - \vec{q}) \cdot \vec{r} - (w_i - w_q)t] \}. \quad (2.10)$$

A oscilação temporal do vetor polarizado $\vec{P}(\vec{r}, t, Q_k)$ causa a reemissão de luz pelo material, dando origem a radiação espalhada. Já comentamos sobre os três tipos de espalhamento da radiação no tópico anterior: Rayleigh, Stokes e anti-Stokes. A onda cuja frequência é $w_s = w_i - w_q$ e vetor de onda $\vec{K}_s = \vec{K}_i - \vec{q}$ correspondem à componente Stokes e a frequência $w_{AS} = w_i + w_q$, com vetor de onda $\vec{K}_{AS} = \vec{K}_i + \vec{q}$, corresponde à componente anti-Stokes.

2.2.1.1 ESPALHAMENTO RAMAN PARA UM FÔNON

A conservação da energia e do momento linear no processo de espalhamento Raman leva a regras de seleção que classificam os fônons possíveis de participarem deste processo. No caso do espalhamento Raman de primeira ordem em cristais, apenas os fônons cujo módulo do vetor de onda q é aproximadamente zero podem participar do processo, ou seja, apenas fônons próximos ao ponto Γ da zona de Brillouin [24]. As condições de conservação da energia e do momento linear no processo de espalhamento Raman de primeira ordem são:

$$\hbar w_i = \hbar w_x \pm \hbar w_q \quad \text{e} \quad \hbar \vec{K}_i = \hbar \vec{K}_x \pm \hbar q,$$

onde o sinal \pm são referentes ao processo Stokes (+) sendo ($w_x = w_s$ e $\vec{K}_x = \vec{K}_s$) e anti-Stokes (-) sendo ($w_x = w_{AS}$ e $\vec{K}_x = \vec{K}_{AS}$). Na Figura 10 está representada a conservação do momento linear para ambos os processos.

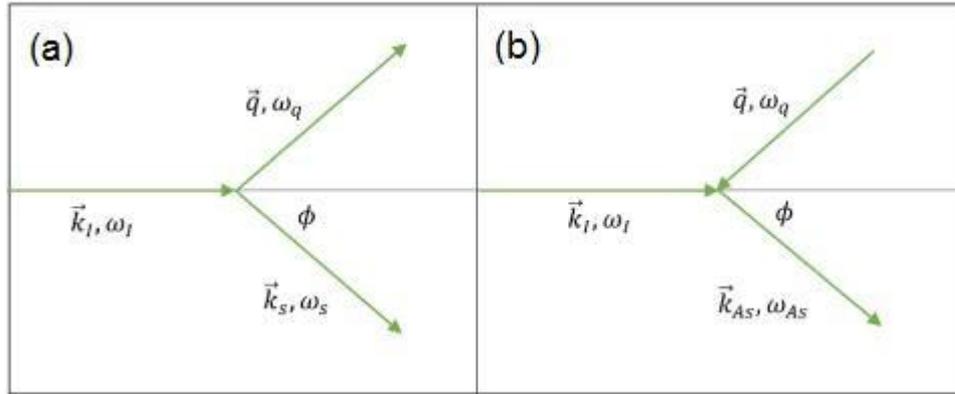


Figura 10: Desenho esquemático da conservação do momento linear no espalhamento Raman de primeira ordem (a) espalhamento Stokes e (b) espalhamento anti-Stokes.

Podemos explicar a regra de seleção dos fônons que participam do processo fazendo uma análise das ordens de grandezas dos vetores de onda presentes do processo Raman. Vamos considerar apenas o processo Stokes, representado na

Figura 9 (a). O módulo do vetor de onda (q) é dado por:

$$q^2 = K_I^2 + K_S^2 - 2K_I K_S \cos \phi. \quad (2.11)$$

Vamos agora analisar a Equação (2.11) associando-a com a Figura 9 (a). Observamos que o valor máximo de q ocorre quando $\phi = 180^\circ$, que é quando acontece o retroespalhamento. O módulo do vetor de onda do fóton incidente é $K_I = 2\pi/\lambda_I$, sendo que, para comprimento de onda na faixa do visível, tem-se $K_I = 10^6 \text{ cm}^{-1}$. Como as energias dos fônons são pequenas em relação à energia do fóton incidente, podemos considerar que os módulos dos vetores de onda K_I e K_S , são aproximadamente iguais a K , ($K_I = K_S = K$). Assim, da Equação (2.11), o valor máximo que o vetor de onda q pode assumir para participar do espalhamento é $q = 2K \approx 2 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$. Para o caso do grafeno, temos que sua primeira zona de Brillouin é de aproximadamente $\pi/a = 2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1}$, onde $a = 2,46 \text{ \AA}$ é o parâmetro de rede do grafeno. Analisando esses valores, notamos que o valor máximo do vetor de onda do fônon é de quatro ordens de grandeza menor que as dimensões máximas da primeira zona de Brillouin. Dessa forma, a conservação do momento no

processo de espalhamento Raman de primeira ordem implica na condição em que apenas os fônons com vetor de onda próximos ao ponto Γ ($q \sim 0$) da primeira zona de Brillouin podem participar do processo de espalhamento Raman de primeira ordem.

2.2.1.2 ESPALHAMENTO RAMAN PARA DOIS FÔNONS

Além do espalhamento Raman envolvendo um fônon, existe a possibilidade de dois fônons participarem do espalhamento Raman. Quando dois fônons estão envolvidos no processo de espalhamento, o espalhamento pode acontecer de três formas: dois fônons são criados, dois fônons são destruídos ou um fônon é criado e o outro é destruído. Vamos analisar o processo Stokes onde os dois fônons, com vetor de onda \vec{q}_1 e \vec{q}_2 , são criados. As Equações abaixo mostram a conservação da energia e do momento linear para este caso.

$$\hbar\omega_{q_1} + \hbar\omega_{q_2} = \hbar\omega_i - \hbar\omega_s \quad (2.12)$$

$$\hbar\vec{q}_1 + \hbar\vec{q}_2 = \hbar\vec{K}_i - \hbar\vec{K}_s. \quad (2.13)$$

Os vetores de onda dos fótons envolvidos são muito pequenos em comparação com as dimensões da primeira zona de Brillouin, então podemos dizer que:

$$\vec{q}_1 + \vec{q}_2 \approx 0. \quad (2.14)$$

Através da Equação (2.14), percebemos os fônons com vetor de onda por toda a primeira zona de Brillouin podem participar do espalhamento Raman de segunda ordem. A intensidade de uma banda de segunda ordem devido ao espalhamento Stokes por dois fônons vai depender da densidade de estados de fônons disponíveis que satisfaça a equação. Assim, é possível de terminar a densidade de estados de fônons dos materiais através do espalhamento Raman de segunda ordem [36].

Vale ressaltar que processos Raman de segunda ordem ocorrem com espalhamento dos elétrons por um fônon e um defeito, dando origem a bandas características (D e D' no grafeno) que podem quantificar a quantidade de defeitos nas amostras de carbono. Detalhes sobre essas bandas e seu processo Raman serão discutidos na sessão 2.2.3.

2.2.2 DISPERSÃO DE FÔNONS NO GRAFENO

Para interpretação dos espectros Raman é importante entendermos as formas de dispersão dos fônons nesse material. Como mencionamos na sessão 1.2, em uma célula unitária da rede cristalina do grafeno de uma camada existem dois átomos de carbono que denominamos A e B. Cada um desses dois átomos possuem três graus de liberdade, dessa forma temos 6 modos de dispersão para os fônons, sendo três ramos de fônons acústicos (A) e três ramos de fônons ópticos (O), como pode ser observado na Figura 10. Para um fônon de ramo acústico (A) e outro óptico (O), as vibrações atômicas são perpendiculares ao plano do grafeno e correspondem ao modo de fônon fora do plano, que denominamos (o) (*out of plane*). Já para dois ramos de fônons acústicos (A) e dois ópticos (O) tem-se modos de vibração dentro do plano da rede do grafeno, que denominamos de (i) (*in plane*). Podemos considerar as direções de vibrações no que diz respeito à direção de ligações entre átomos carbono-carbono mais próximos, assim os modos de fônons são orientados como longitudinal (L) ou transversal (T), de acordo com as ligações em paralelo ou perpendiculares, respectivamente, às direções dos átomos A e B. Dessa forma, ao longo das direções de alta simetria ΓM e ΓK , os seis modos de dispersão para os fônons estão mostrados na Figura 11, e são eles: iLO, iTO, oTO, iLA, iTA, e oTA [37], [38].

Nas proximidades do centro da zona de Brillouin (Γ) os ramos ópticos no plano iTO e iLO correspondem às vibrações da sub-rede A contra a sub-rede B que são modos degenerados no ponto (Γ). Esses fônons degenerados pertencem aos modos bidimensionais E_{2g} , portanto, são modos Raman ativos [37]. A degenerescência dos fônons iTO e iLO desaparecem para outros pontos da primeira zona de Brillouin. Os modos dos fônons nas proximidades

do ponto K da primeira zona de Brillouin estão envolvidos nos processos Raman que dão origem às bandas D e 2D.

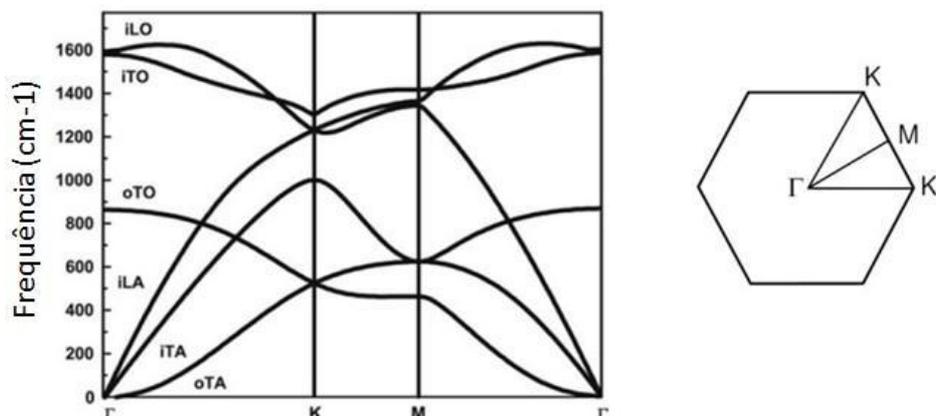


Figura 11: Relação de dispersão dos fônons para o grafeno, explicitando os seis ramos (iLO, iTO, oTO, iLA, iTA, e oTA) e os pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin (Γ K M) [37], [38].

No próximo tópico, vamos analisar cada uma das bandas características do espectro Raman do grafeno.

2.2.3 ESPECTROSCOPIA RAMA DO GRAFENO

O espectro Raman do grafeno tem duas bandas características que sempre estão presentes. Essas bandas são identificadas como banda G e banda 2D ou G'. Além dessas, existem outras bandas, mas iremos descrever aqui somente as que são diretamente relevantes para o nosso trabalho: as bandas D e D', que aparecem na presença de defeitos, como pode ser observado na Figura 12. As posições dessas bandas já estão definidas na literatura. A banda G está centralizada em torno de 1582 cm^{-1} , a banda 2D em 1700 cm^{-1} , a banda D em 1350 cm^{-1} , e a banda D' em aproximadamente 1620 cm^{-1} (isso para uma energia de laser de 2.41 eV) [39]. Vamos ver mais adiante que a única banda cuja posição é independente da energia de excitação do laser é a banda G. Notamos que o deslocamento Raman (frequência) da banda 2D é o dobro do deslocamento Raman da banda D.

Parâmetros importantes a serem analisados nos espectros Raman são as razões entre as intensidades das bandas ID/IG e as bandas I2D/IG, além das larguras a meia altura dessas bandas. Esses parâmetros podem nos dar

informações sobre a cristalinidade e número de camadas do material sintetizado.

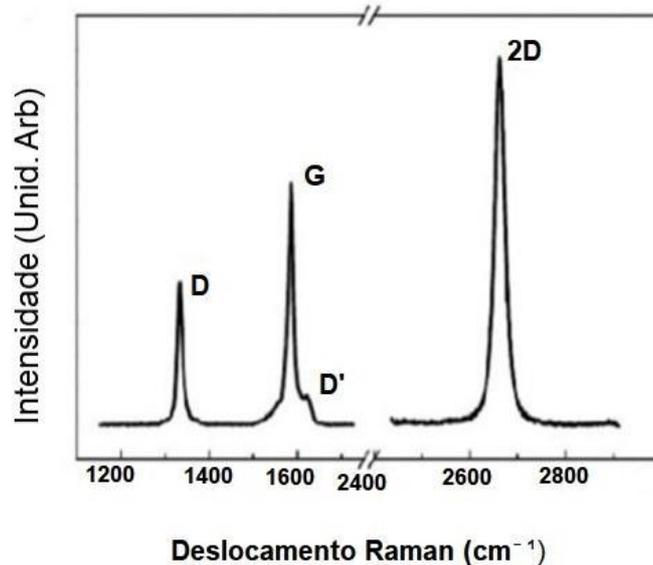


Figura 12: Espectro Raman de uma camada de grafeno, onde exibe as bandas características desse material, espectro obtido por uma energia de excitação do laser de 2.41eV [37].

A banda G é a única banda de espalhamento Raman de primeira ordem, ou seja, envolve apenas um fônon, como vimos na sessão 2.2.1.1. Essa banda está associada aos modos de fônons com simetria E_{2g} duplamente degenerados (iTO e iLO) no centro da zona de Brillouin. Na Figura 13 (a), temos o mecanismo Raman envolvido. Podemos descrever o processo da seguinte forma: primeiramente o fóton incidente de energia E_L excita o elétron do material que estava em seu estado fundamental, criando um par de elétron-buraco, levando o sistema de um estado inicial para um estado intermediário. Em seguida o elétron é espalhado pelo fônon criado, levando o sistema para outro estado intermediário. Por fim o par elétron-buraco se recombina e o elétron emite um fóton de energia $\hbar\omega_s$, retornando ao seu estado inicial [40].

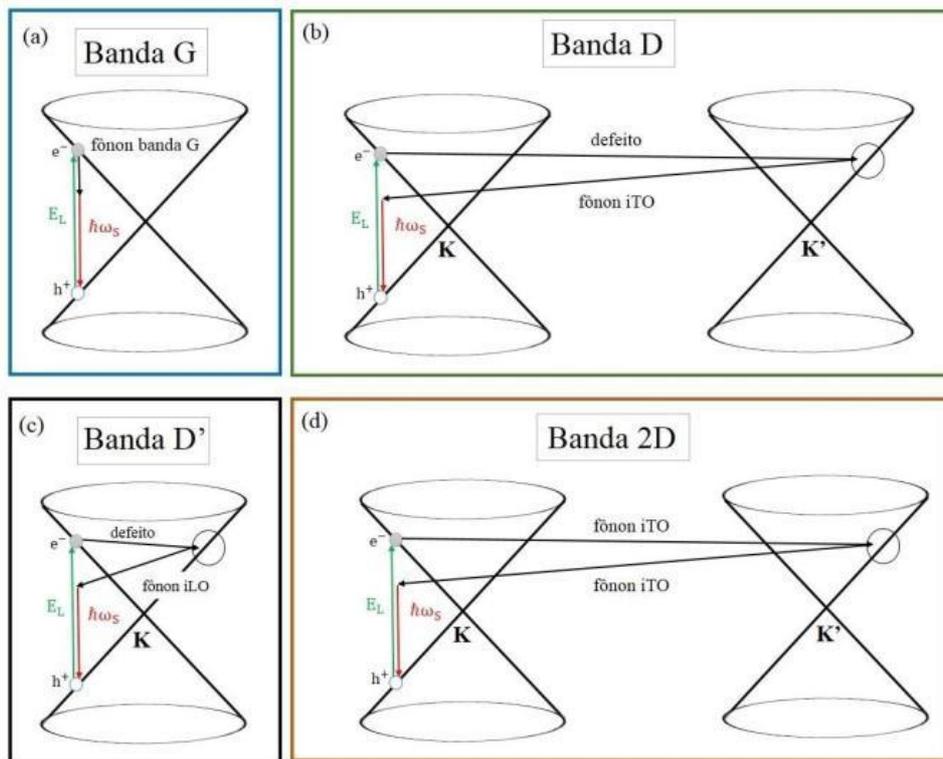


Figura 13: Ilustração dos processos Raman para cada uma das bandas no espectro Raman do grafeno, sendo (a) processo de primeira ordem da banda G, (b) e (c) processos Raman de segunda ordem com um fônon e um defeito, dando origem a banda D num processo intervalley e D' num processo intravalley e (d) com dois fônons dando origem a banda 2D num processo intervalley [41].

A banda 2D tem um espalhamento Raman de segunda ordem envolvendo dois fônons iTO perto do ponto K da zona de Brillouin. As bandas D e D' também são de segunda ordem porém, um fônon e um defeito estão envolvidos no processo. Na Figura 13 temos o processo Raman para estas bandas. De forma simplificada, o processo Raman para essas bandas acontece quando um elétron próximo ao ponto K absorve um fóton; em seguida o elétron é inelasticamente espalhado por um fônon, no caso da banda 2D, ou por um defeito pontual da rede cristalina ao redor do ponto K', no caso das bandas D, D'. Devido a conservação do momento, o elétron é espalhado de volta para o estado inicial emitindo um fóton após recombinar-se com um buraco [40]. Para a banda 2D o processo acontece apenas com espalhamento inelástico, já o processo para as bandas D e D' o espalhamento mediado por um defeito é elástico e o processo mediado por um fônon é inelástico. Porém o processo Raman que rege as bandas D e D' são diferentes, sendo o processo da banda D é chamado de *intervalley* porque conecta pontos em círculos em

torno dos pontos não equivalentes K e K' da primeira zona de Brillouin, como na banda 2D, ver Figura 13. Já a banda D' o processo é chamado de *intravalley*, pois liga dois pontos de um mesmo círculo em torno dos pontos K ou K' [37].

As bandas com espalhamento Raman de segunda ordem, ou seja, bandas 2D, D e D', apresentam um comportamento dispersivo, uma vez que suas frequências no espectro Raman mudam de acordo com a energia de excitação do laser: suas frequências aumentam com o aumento da energia de excitação do laser, como pode ser observado na dispersão da banda 2D para 5 linhas de laser diferentes, mostrada na Figura 14. A dispersão da banda 2D pode chegar a $100\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ e a banda D pode ter uma dispersão de $50\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ [37]. A origem desse comportamento dispersivo é devido ao processo de espalhamento Raman de dupla ressonância, como vimos anteriormente.

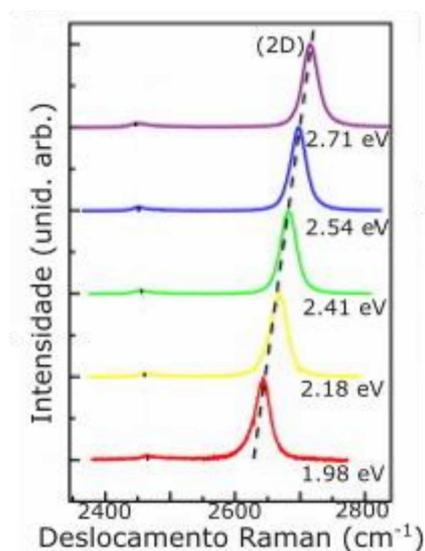


Figura 14: Espectros Raman de uma camada de grafeno na região de 2400 cm^{-1} a 2800 cm^{-1} , onde mostra dispersão da banda 2D dependendo da energia de excitação da laser, imagem adaptada [37].

2.2.4 QUANTIFICAÇÃO DE DEFEITOS PONTUAIS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman do grafeno é amplamente estudada porque, além de fornecer informações sobre o tipo de material, defeitos e dopagem,

pode fazê-lo também de forma quantitativa. Trabalhos metrológicos sobre grafeno exploram intensamente a espectroscopia Raman. Um exemplo é o conjunto de trabalhos que estuda um modelo de defeitos pontuais no grafeno [42] [43], sendo capaz de determinar a distância média entre defeitos através da razão de intensidade entre as bandas D e G. Figura 15 (a) [43] mostra esta razão em função da distância entre defeitos L_D em grafeno monocamada bombardeado com feixe de íons, ou seja, a quantidade de defeitos na amostra foi realizada de forma controlada e mensurável. L_D é, então, inversamente proporcional à quantidade de defeitos por área. Observe que, para diferentes linhas de excitação, tem-se intensidades distintas. A amorfização das amostras aumenta até um ponto onde se tem um máximo da intensidade relativa da banda D (perto de $L_D = 3$ nm). Depois disso, a intensidade da Banda D cai. Assim, para se saber precisamente a quantidade de defeitos, é necessário olhar outros parâmetros, como a largura da banda G, que é mostrada em função de L_D na Figura 15 (b). Outros trabalhos envolvendo caracterização quantitativa de defeitos não pontuais (como fronteiras de grão, que também contribuem para a intensidade da banda D) foram realizados, mostrando que a espectroscopia Raman é também útil para distinguir os diferentes tipos de defeitos em grafeno [44] [45].

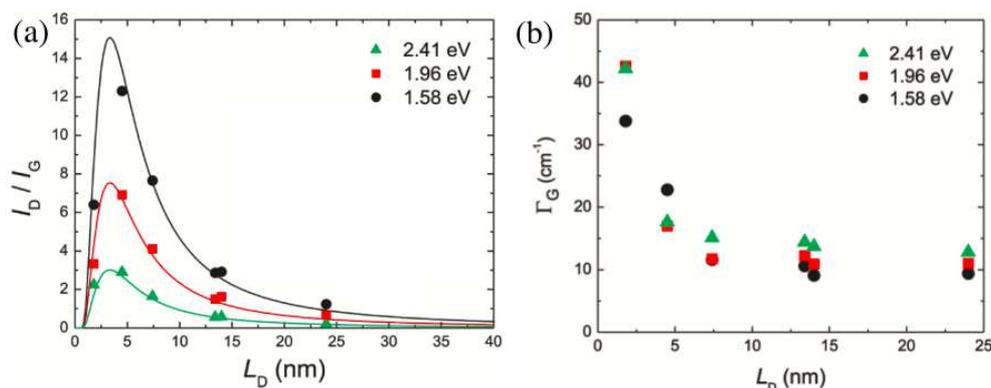


Figura 15: (a) Intensidade relativa I_D/I_G e (b) largura à meia altura da banda G (Γ) em função da distância entre defeitos L_D e diferentes energias de excitação. Figura adaptada de [43].

A análise da banda 2D permite também de quantificar características estruturais do grafeno. Além de ter sua intensidade diminuída com o número de defeitos, sua forma e intensidade podem dizer sobre o número de camadas em amostras de grafeno em empilhamento AB (empilhamento usual do grafite). A

Figura 16 (a) mostra a banda 2D para amostras de grafenos de diferentes camadas, medidos com energias de excitação de (a) 514 nm e (b) 633 nm. A largura, posição e forma da banda varia de acordo com as transições possíveis (processos Raman ressonantes) para grafenos de diferentes camadas [46]. Para grafeno crescido pelo método CVD, onde o empilhamento AB não é garantido, esta análise não é válida e precisa de adaptações, pois a banda 2D vai depender do ângulo de rotação entre as camadas de grafeno [47] Pode-se, porém, afirmar que uma banda 2D mais intensa que a banda G é provavelmente de mono- ou bicamada [47].

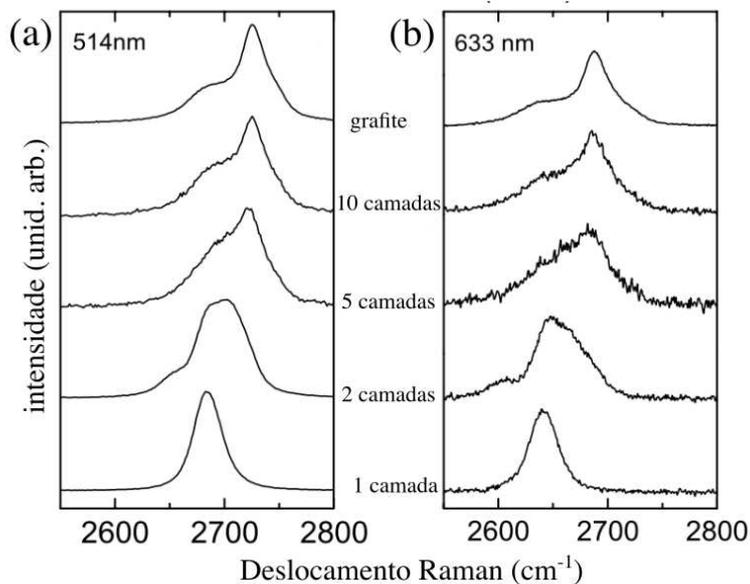


Figura 16: Banda 2D de amostras de grafeno em empilhamento AB com diferentes números de camadas para energias de excitação com comprimentos de onda de (a) 514 nm e (b) 633 nm.

3 MÉTODOS DE SÍNTESE

O grafeno é um material que vem sendo estudado desde meados do século XX. O seu nome tem origem do grafite e foi concebido em 1962 [30]. Porém esse material era tratado de forma teórica, pois acreditavam que não seria estável. Somente em 2004 os pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov, da Universidade de Manchester, na Inglaterra, conseguiram isolar uma folha de grafeno com o método de esfoliação de grafite, o que lhes rendeu um Prêmio Nobel de Física em 2010 [10]. Desde então, vários métodos de obtenção do grafeno foram desenvolvidos. Para cada destino de aplicação existe um método de síntese que pode ser usado em função da qualidade/característica do produto desejado. Nesta seção vamos descrever resumidamente estes métodos e, finalmente, descrever com detalhes o método de deposição química a vapor, que utilizamos para obtenção das amostras deste trabalho.

3.1 ESFOLIAÇÃO MECÂNICA

Como já mencionamos, a esfoliação mecânica foi o primeiro método para obtenção de camadas de grafeno, feito por meio da extração direta de camadas de material a partir de grafite pirolítico, ou seja, sintético (HOPG) [10]. O método é simples e pode ser executado sem equipamento especializado. O procedimento consiste em aplicar uma fita adesiva e posteriormente removê-la da superfície do grafite. Em seguida, outra fita adesiva limpa é pressionada contra os flocos de grafite fixos na fita anterior e assim sucessivamente até que, a cada passo, o grafite se torna cada vez mais fino. Por fim, a fita é pressionada no substrato, normalmente de dióxido de silício em silício (SiO_2/Si), onde há uma esfoliação final. Dessa forma foi possível a fabricação de dispositivos a base de grafeno construindo-se contatos elétricos nos cristais depositados [48]. Apesar de ser um método econômico e simples, sua desvantagem é que não é possível de ser reproduzido em grande escala e de maneira controlada, já que a deposição do grafeno mono- ou multicamadas é aleatória.

3.2 ESFOLIAÇÃO QUÍMICA

O método de esfoliação química consiste na modificação da estrutura do grafite por meios de tratamento físico e químico. São usados agentes oxidantes fortes como ácido sulfúrico, ácido nítrico, entre outros. Os íons desses agentes são intercalados na superfície do grafite, o que provoca um espaço entre as camadas. Em seguida, o material oxidado resultante é submetido a uma esfoliação por ultrassom separando as camadas do grafite, gerando o grafeno [49]. Este método é vantajoso porque produz grande quantidade de material, o que é interessante para aplicações diversas, como por exemplo a produção de filmes condutores transparentes para dispositivos optoeletrônicos ou mesmo compósitos [1]. Uma das características deste método é que, no processo de esfoliação, a oxidação deixa radicais diversos, diminuindo sua condutividade, mas aumentando a interação com outros materiais [30]. Mesmo com o processo de redução desse material – remoção dos radicais contendo oxigênio – a recomposição da cristalinidade é limitada.

3.3 CRESCIMENTO EPITAXIAL DE GRAFENO SOBRE SiC

Para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos a base de grafeno, que são o maior destino de aplicação desse material. Então houve a necessidade de um método de obtenção de grafeno que gerasse uma amostra homogênea e com quantidades de defeitos desprezíveis. O crescimento epitaxial de grafeno sobre carbeto de silício oferece a possibilidade de crescimento de um material com estas especificidades. Os carbetos são cristais binários, ou seja, formados por dois elementos, sendo que um é o carbono, que tem o maior ponto de fusão da tabela periódica. Por tanto, é possível obter grafeno aquecendo um carbeto até que um dos seus elementos, que não o carbono, sublima e os átomos de carbono em excesso podem se reorganizar em uma estrutura como o grafeno.

No geral, o processo é realizado em vácuo a temperaturas entre 1000°C a 1300°C ou em pressão ambiente com a atmosfera inerte controlada

normalmente com argônio e temperaturas entre 1650°C a 2000°C [50]. Essa especificidade nas condições de crescimento torna esse método custoso demais para produção em maiores escalas. Nesse processo é possível crescer grafeno tanto na face do silício como na do carbono, sendo que na face do carbono, o grafeno é formado rapidamente ficando mais espesso, como muitas camadas. Já na face do silício o filme formado é mais fino e com poucas camadas [51].

O crescimento em SiC produz grafeno de qualidade e adequado para aplicações tecnológicas que exigem alta cristalinidade. Quando SiC é passivado adequadamente, este não interage com o grafeno. Para isso, é possível incluir alguns dopantes como alumínio [52], o cobre [53], germânio [54], entre outros. Neste sentido o germânio tem uma vantagem o carbono possui baixa solubilidade neste material, o que permite a formação de uma monocamada de grafeno. Além disso, o germânio e o grafeno tem baixa energia de ligação, facilitando a esfoliação mecânica simples da camada de grafeno [48]. Este é um processo que foi estudado por Volodymyr K. et al [55] em seu trabalho publicado em 2016, e que mostra o uso do grafeno apenas como elementos passivos de circuitos eletrônicos.

3.4 CRESCIMENTO DE GRAFENO POR CVD

Os métodos de síntese de grafeno mencionados nas seções anteriores são muito eficientes. Porém, não geram, em larga escala, grafenos com qualidade de defeitos desprezível e em tamanhos macroscópicos (o que é essencial para algumas aplicações envolvendo suas características singulares de transporte elétrico). Neste sentido, a técnica de deposição química da fase vapor (CVD – do inglês *Chemical Vapor Deposition*) oferece essa viabilidade. Além disso, pelo controle dos parâmetros de síntese CVD, pode-se também controlar o número de camadas e tamanho dos cristais de grafeno. Na verdade, esta técnica é usada para deposição de muitos outros materiais além do grafeno, como por exemplo, os TMDs [56], com aplicações na indústria de semicondutores de outros componentes eletrônicos. Em resumo, esta técnica consiste na formação de um filme fino pela deposição atômica ou molecular proveniente de reações químicas onde o precursor está na fase vapor [57].

Muitos fatores podem influenciar na formação do filme, como pressão dos gases, temperatura, pressão, tempo de síntese, além do tipo e especificidade do catalizador.

Inicialmente, o grafeno foi sintetizado pela técnica CVD foi em 2008 por Johann Coraux et al [58] usando um substrato de irídio (Ir) e um precursor de carbono gasoso (etileno), num sistema (LPCVD). Em seguida muitos trabalhos usando esta técnica foram desenvolvidos e aperfeiçoados.

Os produtos de síntese pelo método CVD são geralmente depositados em um substrato que pode ser metálico ou dielétrico. Na Figura 17, tem-se uma representação esquemática de um sistema CVD. A entrada dos gases no sistema é regulada através de um controlador de fluxo de gás. O reator, que consiste em um tubo de quartzo, é centralizado no forno tubular de alta temperatura. No centro do forno se encontra o substrato onde ocorrerá a deposição do filme.

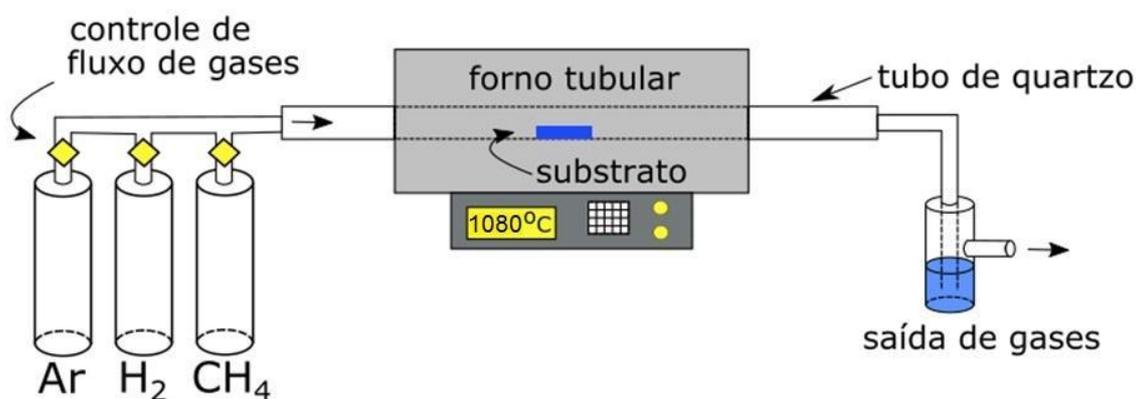


Figura 17: Desenho esquemático do sistema CVD, onde tem-se a representação de um tubo de quartzo dentro de um forno tubular, o posicionamento do substrato onde ocorre a deposição, o controlador do fluxo de gases. A entrada e saída dos gases no sistema também são indicados [59].

Na Figura 17, vemos que os três gases necessários na síntese de grafeno por CVD, são: (i) um gás inerte, de arraste (Argônio); (ii) um gás redutor (H_2); e (iii) um gás precursor fonte de carbono (CH_4).

O gás de arraste é usado para limpar o sistema, purgando oxigênio e água do ambiente, além de carregar os outros gases necessários durante a síntese. O argônio é o gás mais utilizado por ser inerte, mas pode-se utilizar outros gases para este mesmo fim, como o nitrogênio [60]. O gás redutor

utilizado é o hidrogênio, e sua função é reduzir o oxigênio residual que pode estar presente no sistema de crescimento ou ajuda no controle de filmes de grafeno de poucas camadas. O hidrogênio também participa da reação ao controlar a morfologia do produto das sínteses [61].

O processo de síntese de grafeno por CVD é realizado em três etapas. O aquecimento do forno até a temperatura desejada é feito em ambiente de hidrogênio e argônio. Em seguida, o precursor de carbono é inserido no ambiente de crescimento. Este precursor pode ser gasoso, sólido ou líquido, mas qualquer destes estarão na fase vapor nas proximidades do substrato. Esse vapor é encaminhado para o centro do forno pelo gás de arraste (Ar), ver etapa 1 da Figura 18. Nesta fase, o forno está em alta temperatura (1050 °C) e as moléculas do gás começam a reagir e se reorganizar em gás quimicamente ativo e levados até o substrato, etapa 2 e 3 da Figura 18. Em seguida acontece a adsorção, dissolução e a difusão do carbono na superfície do substrato. A decomposição química acontece em sítios de nucleação onde o grafeno vai crescer, etapas 4, 5 e 6 (Figura 18), é também nessas etapas que ocorre a ação do catalizador. No final do reator tubular, os subprodutos são transportados por convecção através da corrente do gás de arraste para longe do substrato, como mostrado nas etapas 7, 8 e 9 da Figura 18. O tempo de crescimento é um parâmetro fundamental para controlar o tamanho dos monocristais de grafeno. Eventualmente, para tempos suficientemente longos, os domínios de grafeno vão se unindo até formar um filme contínuo policristalino [62]. A última etapa do processo de síntese é o resfriamento em atmosfera de hidrogênio e argônio, até a temperatura ambiente.

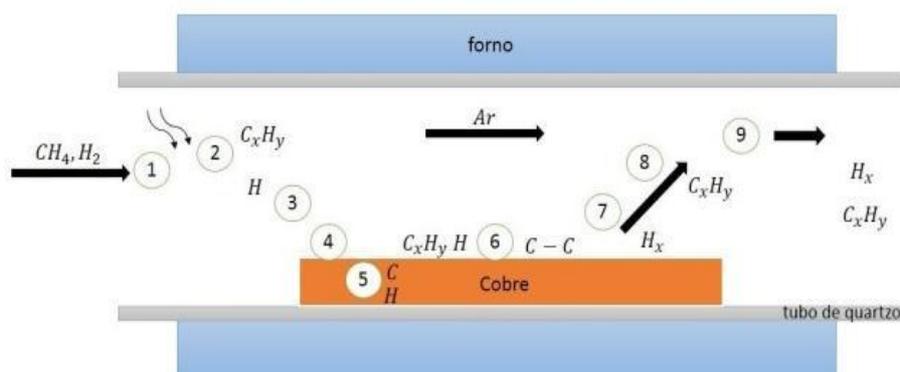


Figura 18: Desenho esquemático da síntese de grafeno por CVD em folhas de cobre. Onde de 1 a 5, átomos e moléculas atingem o substrato. Em 6, ocorre a decomposição química, catálise. E em 7, 8 e 9 subprodutos saindo do sistema [41].

O processo CVD pode ser realizado em pressão atmosférica (APCVD do inglês *Ambient Pressure Chemical Vapor Deposition*), e a baixa pressão (LPCVD do inglês *Low Pressure Chemical Vapor Deposition*). Nesses dois casos a cinética das reações é diferente, mas os resultados para poucas camadas de grafeno são equivalentes. Na montagem do sistema CVD, a diferença entre esses dois processos consiste na adição de uma bomba de vácuo mecânica na saída do reator.

Nas próximas seções fizemos uma breve revisão da literatura discutindo alguns fatores determinantes para a obtenção de um filme de grafeno de alta qualidade por CVD, relevantes para este trabalho.

3.4.1 PRECURSORES DE CARBONO PARA SÍNTESE CVD

A natureza e o tipo de precursor (fonte) de carbono é uma variável que afeta diretamente na produção de grafeno pelo processo CVD. Dependendo o tipo de precursor (metano, alcoóis, polímeros etc.), podemos ter alterações nos parâmetros de síntese como, por exemplo, a temperatura e o tempo de deposição [63].

Além disso, a montagem do sistema CVD pode ser organizada de forma a adequar-se a cada tipo de precursor, como mostrado na Figura 19. Nesta Figura, o substrato é simbolizado pelo quadrado de cor vermelha e o precursor, um círculo de cor azul. No esquema mostrado na Figura 19 (a), são usados dois fornos os quais podem ter temperaturas diferentes. Por exemplo, no caso onde a temperatura de síntese e a temperatura de evaporação do precursor são diferentes. Esse tipo de montagem é mais usado para precursores sólidos [64]. Na Figura 19 (b) mostra-se uma montagem em que um forno apenas é usado. Nele o substrato é posicionado para que ocorra a síntese. O precursor, por sua vez, é posicionado em um recipiente que pode ou não ser aquecido, e localizado no exterior do tubo. Dessa forma, o gás hidrogênio é responsável por encaminhar o vapor do precursor de carbono para dentro do tubo. Esse tipo montagem é geralmente usada para precursores líquidos [65], [66].

Essas são apenas algumas das mudanças na estrutura da montagem CVD que são adaptadas para cada tipo de precursor. Em nosso trabalho

usamos como fonte de carbono apenas o gás metano, e no Capítulo 5 apresentaremos a montagem do sistema CVD utilizada.

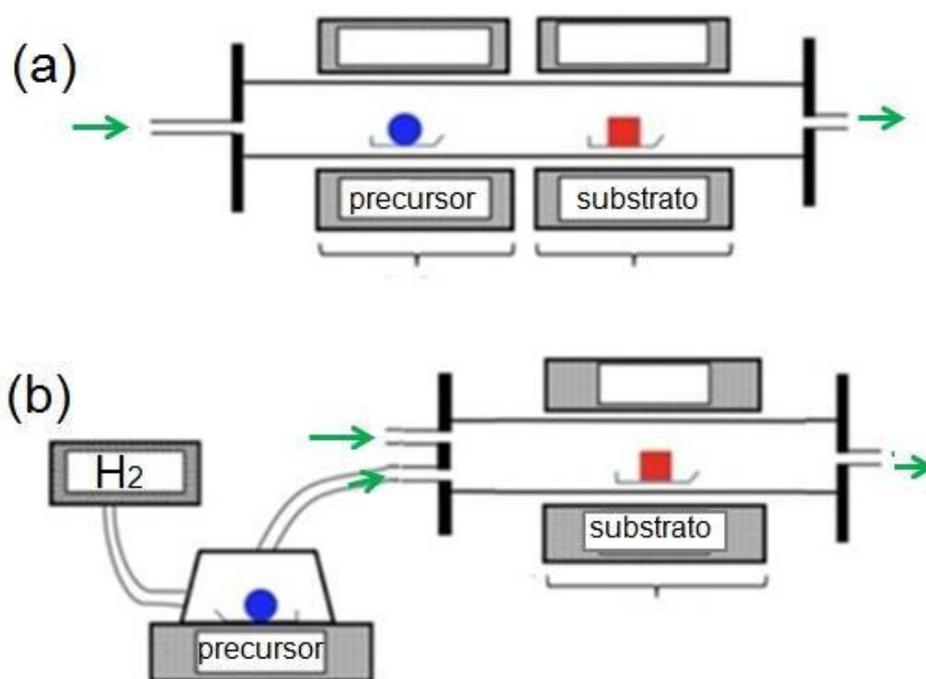


Figura 19: Esquemas para montagens do sistema CVD que pode ser adotados para cada tipo de precursor. Montagem usada preferencialmente para (a) precursores sólidos, (b) precursores líquidos. Símbolos em azul indicam posicionamento do precursor e símbolo em vermelho é o posicionamento do substrato, a seta mostram a direção do fluxo de gases [63].

Desde a primeira síntese de grafeno por CVD, as fontes de carbono gasosas são as mais comumente usadas, sendo o metano, etileno e acetileno os precursores mais populares. O metano requer uma temperatura de síntese mais alta em comparação com outros precursores porque a barreira de ativação para quebra de ligações C-H é mais alta, tornando o processo endotérmico. Sendo assim, o metano é pouco reativo, tornando necessária a adição de um catalisador no processo de síntese. Vamos comentar sobre os catalisadores mais adiante. Assim, é conveniente usar o cobre ou níquel como substrato, pois ambos fazem a função de catalisadores. O gás hidrogênio, presente em quase todas as sínteses de grafeno por CVD, também desempenha a função de catalisador nesse processo, como demonstra Ivan et al [61] em seu trabalho que estuda a influência do fluxo de hidrogênio no crescimento de grafeno por CVD.

No trabalho de Shu Y. et al [67], realizou-se uma simulação *ab initio* MD (Dinâmica Molecular) e usaram a extensibilidade da simulação para investigar o estágio inicial do crescimento de grafeno na superfície do cobre usando gás metano como precursor. Como discutido na sessão 3.4 deste trabalho, normalmente a dissociação das moléculas do gás precursor acontece no estágio inicial no processo de síntese, porém na simulação realizada por Shu et al., mostra-se que, para o gás metano em superfície de cobre, essa dissociação não acontece no estágio inicial. Desta maneira, Shu et al. deixam uma questão relevante ainda a ser estudada, que é em qual estágio da síntese de grafeno acontece a dissociação do metano no cobre. Para fins de comparação, o autor realizou a simulação *ab initio* MD também com o metano como precursor, em substrato de níquel, mostrando que, neste caso, a dissociação do gás, ou seja, a separação das moléculas de carbono e hidrogênio isoladas, acontece no estágio inicial, como o esperado. Para C. Hwang et al. [68], quando a temperatura do substrato é elevada, o metano em sua superfície se decompõe em hidrocarbonetos intermediários (CH_3 , CH_2 , CH), que são mais reativos que o metano, evoluindo para um átomo de carbono termodinamicamente mais estável na superfície do cobre.

A síntese de grafeno com precursor de gás metano na superfície de cobre é a mais comum, pois tem-se bons resultados para um grafeno de grande área e de excelente qualidade. Li et al. [69] realizaram um dos primeiros trabalhos usando metano no substrato de cobre para sintetizar grafeno e obtiveram filmes predominantemente monocamada, sendo que menos de 5% do filme continha poucas camadas. O espectro Raman apresentado por Li et al. tem uma banda D de pequena intensidade, que sugere um filme de poucos defeitos.

Desde o trabalho de Li et al., muitos outros foram realizados em busca de melhor qualidade de material e compreensão do processo de síntese. C. Hwang et al. [68] realizaram um estudo do estágio inicial do crescimento de grafeno e observaram que o fluxo de gás metano está ligado ao número de camadas do grafeno sintetizado. Manoel et al. [41] concluíram que, para síntese de grafeno por LPCVD, com um fluxo de metano mais baixo, em substrato de cobre, é possível obter monocamadas de grafeno contínuo e grandes áreas de bicamada. Porém, um alto fluxo de metano favoreceu o

crescimento de pequenas ilhas de múltiplas camadas de grafeno que não conseguiram se aglutinar. Na síntese de grafeno por APCVD, com o aumento do fluxo de metano, ainda tem-se uma única camada de grafeno mas, como no processo LPCVD, é coberto de ilhas de grafeno desorganizada. Manoel, no seu trabalho de mestrado, apresentou uma análise gráfica, mostrada na Figura 20, da razão das intensidades das bandas D e banda G do espectro Raman em função do fluxo de metano. Dessa forma, podemos perceber que a quantidade de defeitos estruturais do filme crescem quase que linearmente com o aumento do fluxo de metano, mostrando que uma taxa mais alta de inserção de precursor gera filmes mais defeituosos. Essa informação será relevante para justificar o modo de inserção pulsado de precursores, que iremos apresentar neste trabalho, mais adiante.

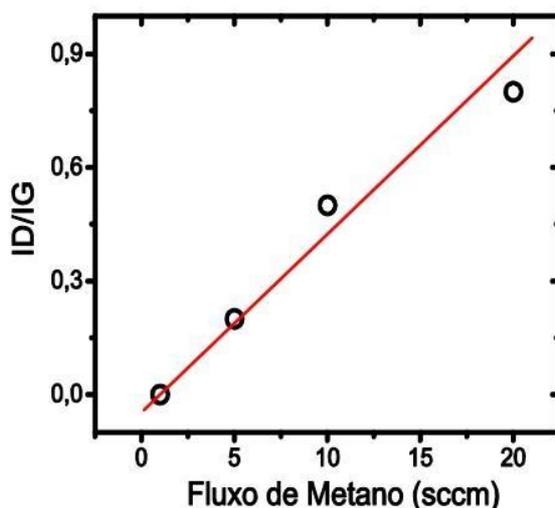


Figura 20: Relação normalizada da razão das bandas I_D/I_G em função do fluxo de metano na síntese de grafeno do trabalho de Manoel et al. [41].

O gás acetileno também é muito usado como fonte de carbono para crescimento de grafeno, e sua temperatura de pirólise é mais baixa em comparação com o metano. Chen et al. [70] usaram acetileno em substrato de níquel para investigar a influência do fluxo de acetileno na síntese de grafeno. Eles observaram que os defeitos do filme também se tornam cada vez menores com a diminuição da taxa de fluxo de acetileno.

3.4.2 CATALISADORES

Um catalisador é um ativador da reação química e tem a função de aumentar a velocidade das reações químicas sem participar da reação. Como mostrado na Figura 21, ele faz com que a reação tenha uma energia de ativação menor, sem alterar a composição química dos reagentes e produtos envolvidos [71]. Dessa forma, com o catalisador tem-se uma maior cinética de crescimento.



Figura 21: Esquema de uma reação química indicando a energia de ativação com catalisado (curva em vermelho) e sem catalisado (curva em preto).

Esse aumento da velocidade de crescimento é denominado catálise, que pode ser classificada em dois tipos:

- Catálise homogênea: quando o catalisador está na mesma fase que os reagentes. Por exemplo, se os reagentes estiverem na fase gasosa, então o catalisador também vai estar na fase gasosa;
- Catálise heterogênea: quando o catalisador e os reagentes estão em fases distintas (como o caso do substrato metálico usado no crescimento do grafeno).

Para sínteses de grafeno, os catalisadores mais usados são metais como cobre e níquel. Nas próximas seções, vamos discutir o uso dos catalisadores no crescimento de grafeno.

3.4.3 SUBSTRATOS METÁLICOS

A aplicabilidade do substrato metálico durante a síntese do grafeno pela técnica de CVD tem sido amplamente estudada. Uma variedade de metais de transição já foi testada para o crescimento de grafeno de qualidade, como Ru [72,73], Ir [58], Co, Ni [74], Pt. Esses metais de transição têm altos pontos de ebulição e conduzem bem o calor e eletricidade. Além disso, são muito usados em atividades catalíticas. Assim, na síntese de grafeno, os metais de transição atuam como substratos e desempenham a função de catalisadores no processo, diminuindo a energia de ativação e acelerando o processo de decomposição dos hidrocarbonetos. Os átomos de carbono se difundem na superfície do metal e posteriormente formam a camada de grafeno. A solubilidade do carbono no metal pode determinar o mecanismo de deposição. Por exemplo, dependendo do substrato, a formação do grafeno acontece na fase de resfriamento, onde há uma mudança de solubilidade do carbono, como é o caso do níquel [74]. O diagrama de fase de Ni e Carbono (Figura 22(a) [62]), mostra que, à medida que a temperatura diminui, a solubilidade do C no Ni também diminui, permitindo que o carbono se difunda no níquel. O carbono possui baixa solubilidade no Cu, e por isso a formação do grafeno acontece nas primeiras fases de síntese para este catalisador [62]. O cobre tem pouca afinidade com o carbono, de modo que não ocorre a formação de nenhum carboneto. O diagrama de fases do cobre e carbono está apresentado na Figura 22 (b). A baixa solubilidade do carbono no cobre é sua maior vantagem em relação a outros substratos metálicos no processo de crescimento do grafeno, pois permite a formação mais fácil de filmes mono- ou com poucas camadas. Nos diagramas da Figura 22 podemos comparar estas solubilidades do carbono em Ni e Cu. Para o níquel, a solubilidade chega a 0.6% em peso de carbono para temperaturas de aproximadamente 1320°C. Já para o cobre, tem-se 0.001 a 0.008% em peso de carbono para temperaturas de aproximadamente 1084°C.

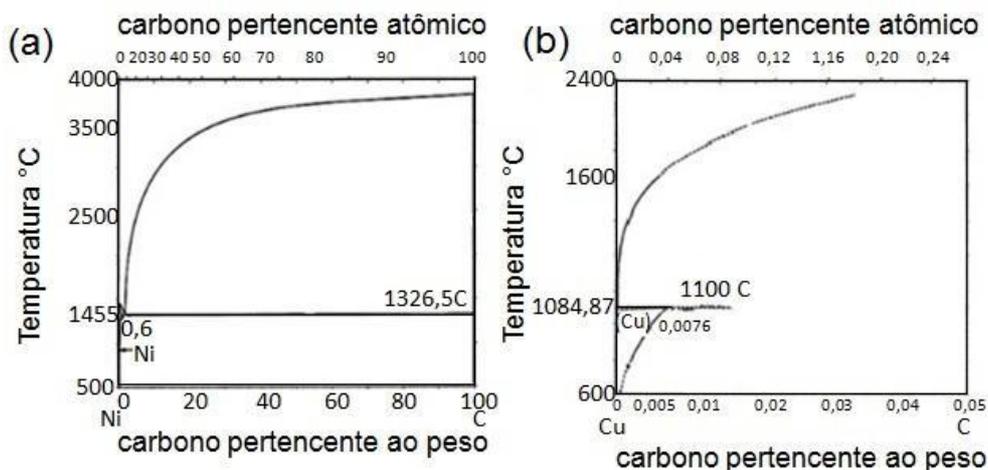


Figura 22: Diagrama de fases binárias de metais de transição de carbono. (a) Ni, (b) Cu [62].

Como já mencionado, os substratos catalíticos que possuem menor afinidade com o carbono são os mais adequados para síntese de grafeno, por isso o cobre tem sido o mais utilizado para este fim. Antes de iniciar o processo de crescimento, é fundamental realizar um tratamento no substrato de cobre como o objetivo de reorganizar a morfologia da superfície, eliminando possíveis defeitos estruturais, assim facilitando o crescimento das ilhas de grafeno. Além disso, as folhas de cobre são cobertas por um óxido nativo (CuO , Cu_2O) que podem reduzir sua atividade catalítica. Logo, é necessário que ele seja removido, o que também é feito durante esse tratamento do substrato. A primeira etapa do tratamento consiste num banho em cloreto de ferro (FeCl_3), seguido de enxágues em água. Posteriormente, um tratamento térmico é realizado com temperatura de aproximadamente 1000°C , em atmosfera de hidrogênio (etapa inicial da síntese). Assim, o substrato está pronto para o crescimento do grafeno. A Figura 23 é um esquema do processo de síntese de grafeno em substrato de cobre. Em (a), o substrato de cobre está coberto pela camada de óxido, que é removido pelo tratamento térmico. Em seguida, após inserção do precursor, ilhas de grafeno começam a se formar (Figura 23 (b)). Posteriormente essas ilhas de grafeno vão se aglutinando e formando um filme contínuo policristalino (Figura 23 (c)).

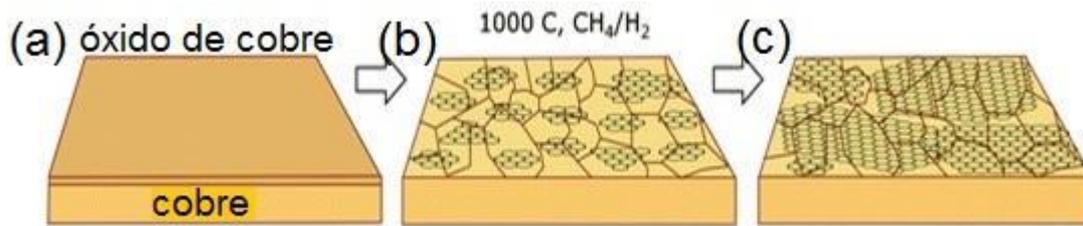


Figura 23: Esquema ilustrando os três estágios principais de crescimento de grafeno em cobre por CVD: (a) folha de cobre com óxido nativo; (b) a exposição da folha de cobre à atmosfera de CH₄/H₂ a 1000 °C levando à nucleação de ilhas de grafeno; (c) alargamento dos flocos de grafeno com diferentes orientações de rede.

O uso de substratos metálicos tem mostrado resultados satisfatórios, com grandes áreas de grafeno, controle das camadas e níveis de defeitos muito baixos [41]. A grande desvantagem de usar os substratos metálicos é devida a transferência de substratos após a síntese para que o filme esteja pronto para a caracterização e aplicações. Esse processo de transferência de substrato é longo e quase sempre danifica o filme. Existem na literatura alguns métodos para realizar esta etapa. O mais comum é conhecido como flutuação. Esse método consiste em cobrir uma das faces do substrato, normalmente a que foi exposta aos gases, com um filme que pode ser polimetil-metacrilato (PMMA). O grafeno que foi depositado na outra face é removido em uma câmara de corrosão por ozônio ou mesmo com uma lixa fina. Em seguida é feita uma corrosão do cobre, restando apenas o filme de grafeno junto ao PMMA, flutuando na solução corrosiva. Depois disso, o filme é pescado com um substrato e colocado em água deionizada para enxágue. Enfim, o filme PMMA grafeno é pescado com o substrato desejado e, por fim, o PMMA é removido com acetona (num banho que pode durar até 24 h), restando apenas o grafeno em cima do substrato final. Observa-se então que a manipulação do filme ao longo do processo de transferência pode causar danos ao grafeno (buracos, rugas, dentre outros) e deixar resquícios de polímero na amostra, o que pode prejudicar a mobilidade dos portadores de carga, o que não é interessante para aplicação. Outro fato desvantajoso nesse processo é que a transferência de substrato é um método que requer um tempo para ser realizado, o que dificulta uma produção em larga escala.

3.4.4 SUBSTRATOS NÃO METÁLICOS

Para se resolver o problema de transferência do grafeno para um substrato não metálico, discutido na sessão 3.4.3 a opção é crescer o grafeno diretamente sobre um substrato onde ele possa ser caracterizado e utilizado em alguma aplicação. Recentemente, alguns trabalhos foram realizados com o objetivo de sintetizar grafeno direto em substratos não metálicos.

Os trabalhos apresentados na literatura evidenciam que a síntese de grafeno por CVD em substratos de SiO₂/Si na ausência de catalisadores tem resultados promissores. Assim como ocorre com o uso de substratos metálicos, os parâmetros de síntese influenciam fortemente nas características das amostras obtidas.

Liu e seus colaboradores [16], por exemplo, realizaram síntese de grafeno monocamada e bicamada por CVD em substratos de SiO₂/Si, avaliando o crescimento do grafeno variando-se o fluxo de H₂ e a temperatura de síntese. Os crescimentos foram realizados em substratos de SiO₂/Si com espessura do óxido de 500 nm, a uma temperatura de 1070 °C, com 7 h de duração em pressão ambiente. É importante salientar aqui que o tempo de síntese é muito maior que o tempo necessário para crescimento com o uso de catalisador, que permite obter grafeno monocamada em alguns minutos.

A Figura 24 (a) mostra os espectros Raman das amostras crescidas variando-se o fluxo de H₂. Na figura, mostram-se as razões entre fluxos H₂/Ar. Para fluxos pequenos de H₂ (H₂/CH₄ = 70/30, por exemplo), a razão entre as bandas 2D e G sugere que o grafeno possui duas ou mais camadas. À medida que o fluxo de H₂ aumenta, o número de camadas vai reduzindo e a partir de 120 sccm de H₂, possivelmente tem-se grafeno de uma única camada. Além disso, com fluxos de H₂ mais baixos, observa-se que a intensidade relativa das bandas D e G (I_D/I_G) é maior indicando maior quantidade de defeitos nestas amostras.

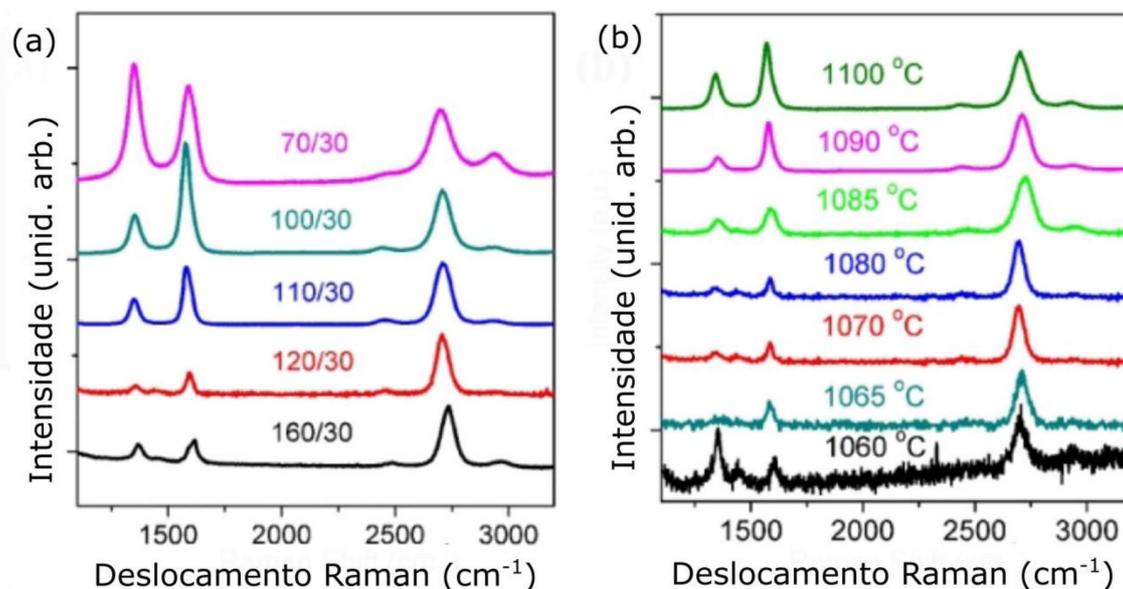


Figura 24: Espectros Raman de grafeno crescidos em substratos de SiO₂/Si obtidos com laser de excitação de 488nm. Espectros crescidos com (a) diferentes fluxos de H₂ e (b) diferentes temperaturas. Figura adaptada de [16].

Na Figura 24 (b) são mostrados espectros de grafeno crescidos a sete temperaturas diferentes, com fluxo de H₂/CH₄ fixo de 120/30 sccm. Observa-se que a razão I_D/I_G aumenta para temperaturas inferiores a 1065 °C e para temperaturas superiores 1085 °C, indicando que a o número de defeitos é menor a temperaturas mais baixas. Porém, abaixo de 1065 °C, o material sintetizado volta a apresentar defeitos significativos, tendo uma banda D de intensidade maior que a banda G. Liu [16] conclui, então, que o crescimento de grafeno monocamada é preferencialmente com um fluxo de H₂/CH₄ (120/30 sccm) a uma temperatura de 1065 a 1085°C.

Além do fluxo de hidrogênio e a temperatura de síntese, a pressão no reator, o fluxo de CH₄ e o tempo de síntese também são parâmetros relevantes. Barbosa et al. [17] fizeram síntese de grafeno em substrato de sílica transparente e SiO₂/Si com espessuras de óxido variadas. Eles estudaram a influência da pressão no crescimento de grafeno. Na Figura 25 estão apresentados os espectros Raman de grafenos obtidos para diferentes pressões.

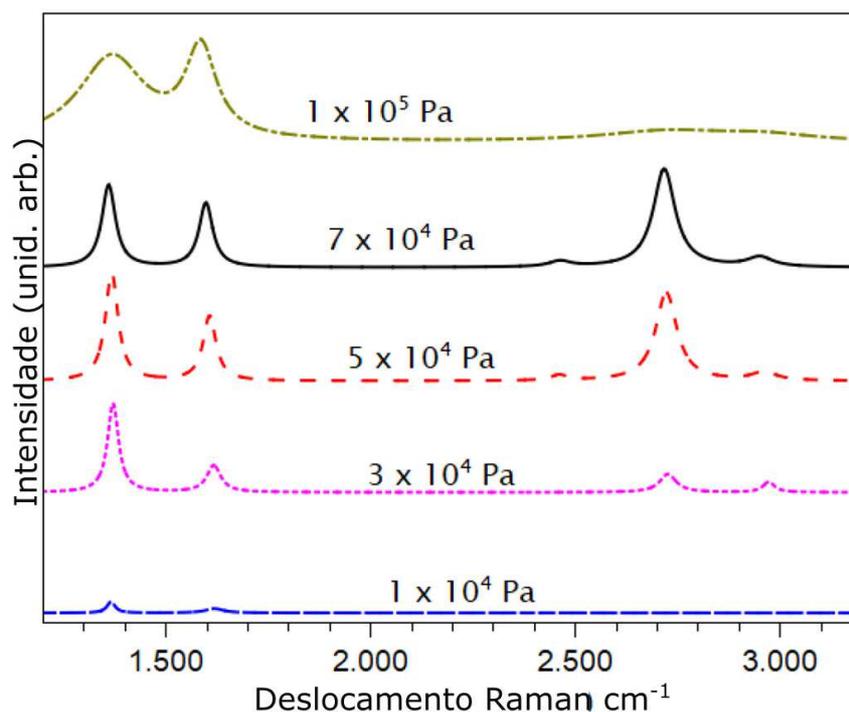


Figura 25: Espectros Raman de grafeno crescidos a diferentes pressões no reator. Figura adaptada de [17].

Na Figura 25 podemos observar que, para uma pressão de $1 \times 10^4 Pa$, quase nenhum material de carbono é depositado. A partir de uma pressão de $3 \times 10^4 Pa$, é possível observar que houve crescimento de material de carbono. Para uma pressão de $1 \times 10^5 Pa$, ou seja, pressão ambiente, o material obtido é mais amorfo, pois as larguras das bandas D e G são maiores em relação às sínteses com menores pressões no reator, e a banda 2D quase não aparece. O fluxo de CH_4 também é de grande importância, uma vez que determina o volume de átomos de carbono que entram no reator por minuto. Figura 26 tem-se os espectros Raman de amostras crescidas dois fluxos diferentes de CH_4 [17]. Os espectros em verde e em vermelho são de amostras com um tempo de síntese de 1 hora, com 14 e 28 sccm de CH_4 , respectivamente. Observa-se que a razão I_D/I_G diminui consideravelmente ao se dobrar o fluxo de CH_4 . O espectro em preto é de uma amostra de grafeno crescida com um fluxo de de 28 sccm, porém dobrou-se o tempo de síntese. Segundo Barbosa [17] a razão entre as bandas 2D e G e a largura a meia altura da banda 2D aumentaram em relação as outras sínteses, mas observando a Figura 26, esse aumento não parece ser significativo. No trabalho de Liu et al. [47], o tempo de síntese também não se mostrou significativo na cristalinidade das amostras obtidas.

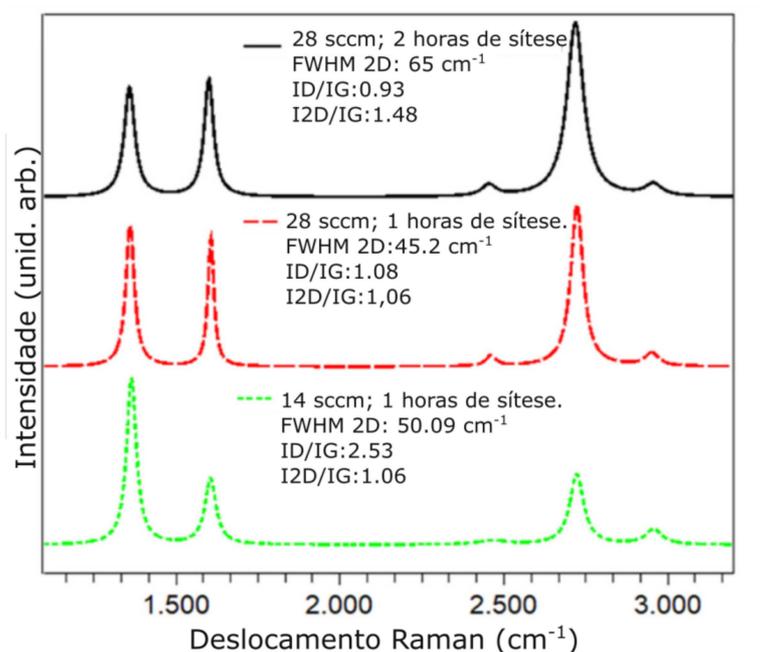


Figura 26: Fluxo de metano e variação de tempo. Adaptada de [17].

Além de Liu et al. [16] e Barbosa et al. [17], outros trabalhos foram realizados com síntese de grafeno CVD sem catalisador. Luo et al. [18] cresceram grafeno em substrato de SiO₂/Si usando como fonte de carbono etilenoglicol líquido. O parâmetro analisado neste trabalho foi a distância entre o precursor de carbono líquido e a posição do substrato onde ocorre a deposição. A Figura 27 mostra, o esquema da montagem experimental e os espectros Raman obtidos para cada distância precursor/substrato. Dentro do forno tem-se um bloco de isolamento térmico, mostrado em preto na imagem, separando o substrato (à esquerda) da fonte de etilenoglicol (à direita). Isso faz com que a temperatura no substrato seja muito maior que a temperatura no restante do tubo onde se localiza o precursor líquido. Dessa forma, observou-se que quando o etilenoglicol estiver próximo do bloco (Figura 27(e)), a temperatura será maior e, portanto, a volatilização será mais rápida, aumentando o fluxo de precursor. Pelos espectros Raman apresentados na Figura 27 notamos que, pela razão I_D/I_G, largura dos picos, e intensidade relativa da banda 2D, quanto mais próximo do substrato o precursor estiver, mais amorfa a amostra vai ficando.

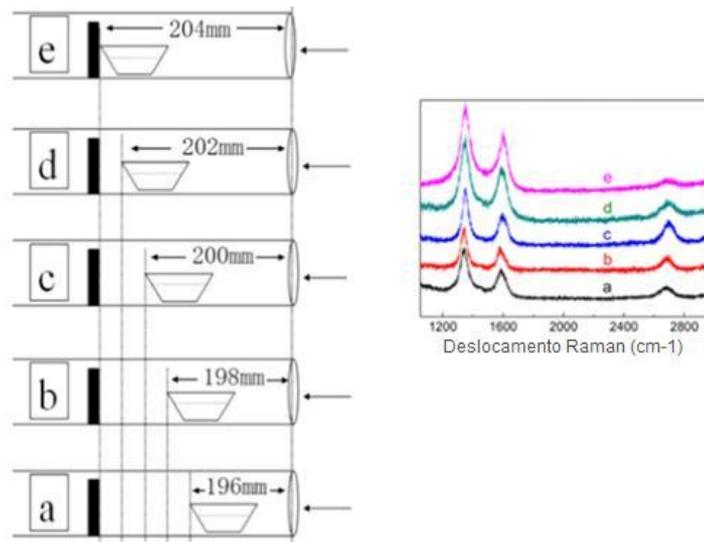


Figura 27: Espectro Raman de amostra de grafeno crescido em substrato de SiO_2/Si usando etilenoglicol como fonte de carbono. Os esquemas a-e mostram as diferentes posições do precursor em relação à amostra. À direita tem-se os espectros Raman de cada uma das amostras obtidas, mostrando que o grafeno fica mais amorfo quando o precursor está mais próximo do substrato. Figura adaptada de [18].

Além do óxido de silício, outros substratos, como o germânio, também já foram usados para síntese de grafeno [75], [76]. Modelos estocásticos foram desenvolvidos para compreensão do crescimento do grafeno nesses substratos, mas estão fora do escopo deste trabalho.

Ao analisar os trabalhos na literatura, entre síntese de grafeno em substratos metálicos e não metálicos, percebemos diferenças importantes como, por exemplo, o fluxo do metano como precursor de carbono é muito maior na ausência de catalisador. Outro fator importante é o tempo de síntese: como o catalisador tem a função de acelerar a reação química, isso implica que, nas sínteses de grafeno em substratos dielétricos, o tempo de reação seja muito maior.

Porém, a formação do filme acontece de forma semelhante ao que mostramos na sessão 3.4.3, quando discutiu-se síntese com catalisadores. A Figura 28 exemplifica o processo de formação do filme em substrato de óxido de silício.

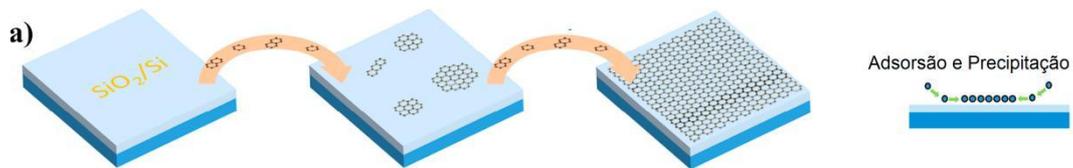


Figura 28: Esquema de crescimento em filmes de grafeno em substrato de SiO₂/Si. A direita tem-se a imagem um filme precipitando por cima de um primeiro filme [16].

Na Figura 28 temos que, inicialmente, ilhas de nucleação de grafeno começam a se formar sobre o substrato, e essas ilhas vão crescendo até coalescerem e formarem um filme contínuo. Quanto maior o volume de carbono inserido no ambiente de crescimento, mais material é depositado, indicando que o crescimento de grafeno sem catalisador não é autolimitado. Além disso, como mostrado no trabalho do Luo et al [18] na ausência do catalisador, a medida que aumenta a quantidade de átomos de carbono que chegam da superfície do substrato, região de deposição, existe uma tendência do filme ficar mais amorfo.

Sendo assim, em nosso trabalho propomos estudar o crescimento de grafeno em substrato de SiO₂/Si com fluxos de CH₄ pulsados, para que a taxa de carbono inserida no ambiente de crescimento seja controlada.

4 MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA A SÍNTESE DE GRAFENO CVD SEM CATALISADOR.

Nessa Sessão vamos apresentar de forma detalhada o processo experimental para síntese de grafeno por CVD em substrato de óxido de silício, na ausência de catalisador. Vamos mostrar os procedimentos desde a preparação dos substratos para a síntese até a etapa na qual o material está pronto para caracterização e aplicação.

O crescimento de grafeno foi feito em substrato de $1 \times 1 \text{ cm}$ de SiO_2/Si com uma espessura de óxido de 300 nm, mostrado na Figura 29 (a). Primeiramente, fizemos uma limpeza nos substratos através de um banho em acetona e levado no ultrassom por 5 minutos, como mostra a Figura 29 (b). Esse procedimento é realizado com o objetivo de eliminar as impurezas macroscópicas. Em seguida fazemos um banho em álcool isopropílico e secamos sob fluxo de nitrogênio. Após secos, os substratos foram levados a uma mufla (ver Figura 29 (c)) para um recozimento a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Esse procedimento é realizado essencialmente para limpar o substrato de impurezas que ainda estejam na amostra.

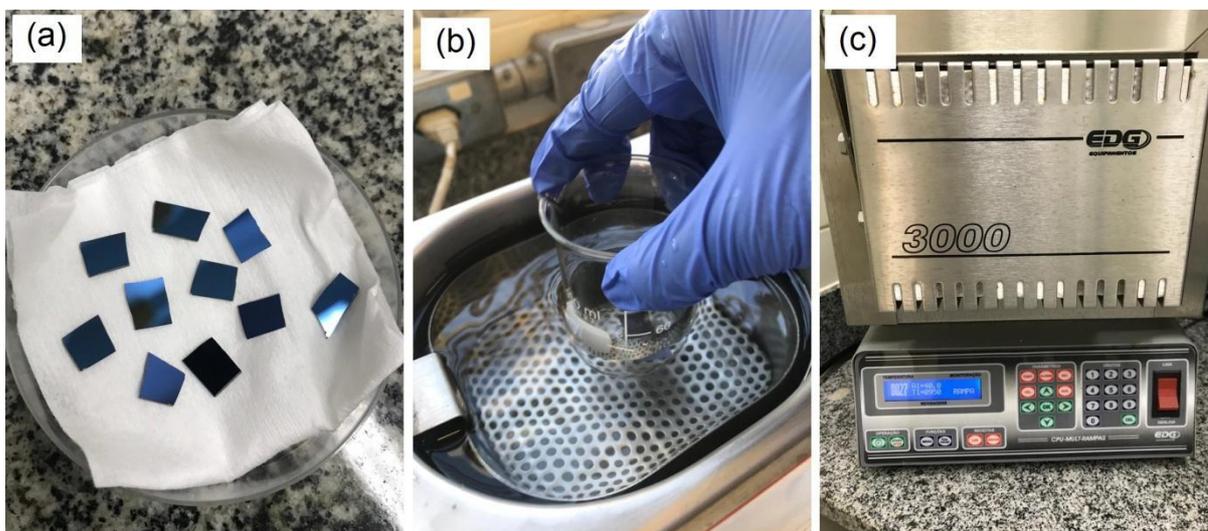


Figura 29: (a) os substratos de SiO_2/Si cortados em tamanhos $1 \times 1 \text{ cm}$, (b) banho em ultrassom e (c) mufla utilizada na limpeza dos substratos.

Os substratos limpos são colocados em pedacinhos de quartzo e são introduzidos dentro de um tubo de quartzo de 40 mm de diâmetro, que é

centralizado no forno tubular de alta temperatura, que faz parte do sistema CVD. A Figura 30 mostra o sistema CVD que foi utilizado nas sínteses de grafeno em substratos não metálicos. Na Figura 30, em (1) apresentamos os fluxímetros utilizados para cada um dos três gases envolvidos no processo de síntese. Esses fluxímetros são calibrados para cada tipo de gás específico. Em (2), temos o painel que mostra os fluxos que passam em cada canal. Esse conjunto (1) e (2) são controlados por um Arduino, ligado a um computador. Os gases são injetados no tubo de quartzo através de conexões metálicas (3). Na região central do tubo de quartzo temos o forno tubular (4) utilizado no processo. Este forno pode atingir temperaturas de até 1200 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. E por fim, em (5) tem-se a saída dos gases do sistema.

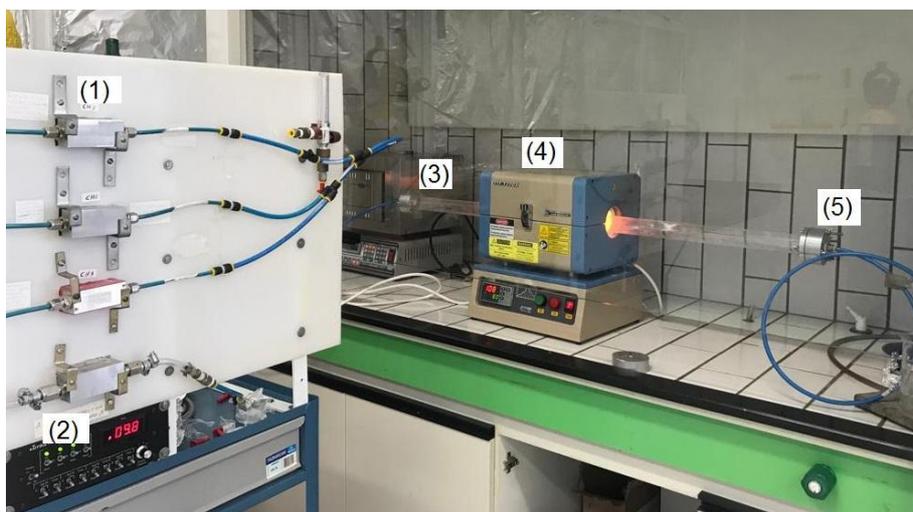


Figura 30: Fotografia do sistema CVD usado para crescer grafeno no laboratório de nanomateriais da UFJF.

Figura 31, temos o esquema da rampa de temperatura do forno CVD e os fluxos dos gases, utilizados em nossas sínteses. Antes de acionar o forno e começar o aquecimento, nós fizemos uma purga, injetando todos os gases no sistema. Em (1) temos o aquecimento do forno, e nessa fase apenas os gases hidrogênio e argônio estão presentes. Em (2) tem-se o patamar de crescimento e o forno atinge a temperatura de síntese. É nesta fase que o metano é introduzido no sistema, e começa a reação química e a deposição do filme no substrato de óxido de silício. Ao final da síntese, na fase (3), o forno é resfriado por inércia em ambiente de Ar e H₂.

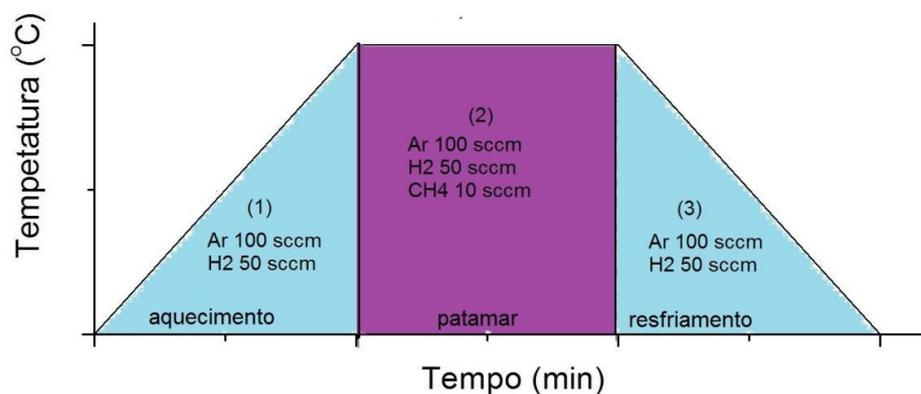


Figura 31: Esquema das rampas de temperatura e fluxo de gases usados durante a síntese do grafeno.

4.1 OBJETIVOS DO ESTUDO

Neste trabalho, vamos variar alguns parâmetros se síntese CVD de grafeno e observar a influência destes nas amostras obtidas. Um destes parâmetros é a posição dos substratos dentro do forno. Para isto, montamos nosso esquema de acordo com a Figura 32, onde a posição demarcada por (1) é exatamente no centro do forno, a posição (2) é posterior ao centro do forno e a posição (3) é próxima à saída do forno.

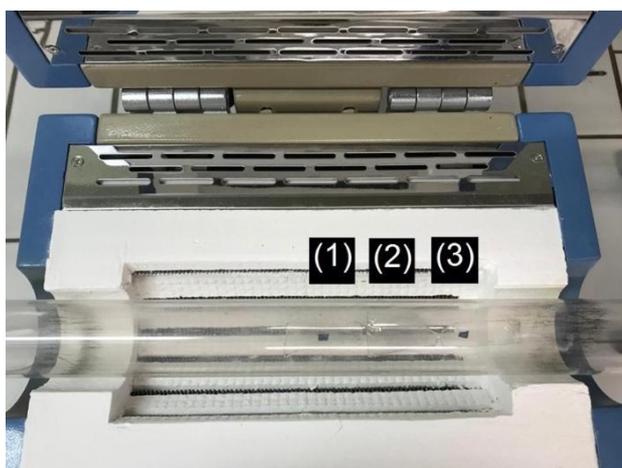


Figura 32: Fotografia do interior do forno, mostrando as posições dos substratos onde ocorre a deposição do filme, sendo (1) no centro do forno, (2) posterior ao centro do forno e (3) próxima à saída do forno.

A principal proposta do nosso trabalho é obter filmes de grafeno sintetizado sem catalisador que sejam mais cristalinos, pois, como vimos na literatura, sínteses como estas tendem a gerar filmes mais amorfos quando comparados às sínteses em substratos metálicos, como cobre. Pensando nisso, nós desenvolvemos um método que denominamos de gás pulsado para realização das sínteses. Figura 33 apresenta o esquema de gás pulsado. Nós entendemos que, na ausência de catalisador, as reações químicas ficam mais lentas. Assim, como chegam átomos de carbono a todo instante na região de deposição, esses átomos não conseguem formar todas as ligações e assim obter um filme cristalino. Alguns átomos de carbono ficam sem completar todas as ligações e, então, esses átomos “soltos” contribuem para a amorfização do material. Para retirar esses átomos de carbono com ligações incompletas ou mesmo átomos de oxigênio indesejados, decidimos fazer uma cura em ambiente de H_2 e Ar em certos períodos de tempo durante toda a síntese.

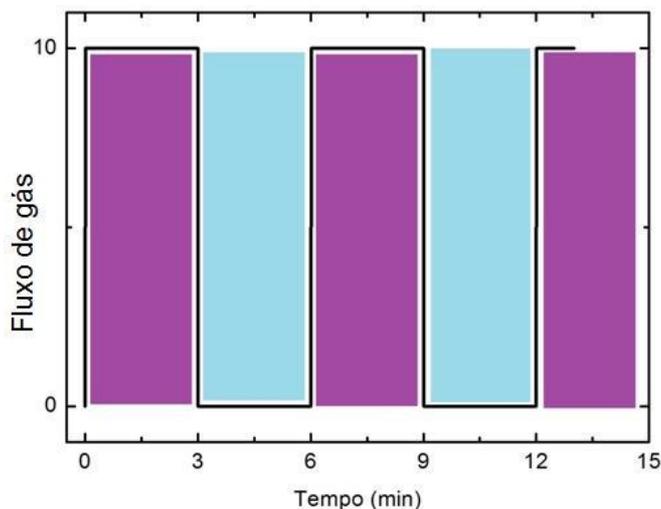


Figura 33: Esquema de fluxo pulsado, onde em certos períodos de tempo a introdução do gás precursor de carbono é interrompida.

No método de gás pulsado, como mostra na Figura 33, num período de 6 minutos, tem-se 3 min onde o CH_4 é injetado no sistema e 3 minutos em que a fonte de carbono é suspensa e assim sucessivamente, durante todo tempo de síntese. Dessa forma, durante esse tempo de cura, o que nós esperamos que aconteça é que os átomos de hidrogênio façam ligações com os átomos de carbono “soltos” e através do fluxo de gás de arraste, argônio, esse conjunto de átomos de hidrogênio e carbono sejam levados para fora do processo de deposição, como mostra na Figura 34. Na verdade, como já discutido, o H_2 já

realiza esse processo de *annealing* numa síntese padrão, com fluxo contínuo de CH₄. Aqui o que queremos testar é se cortarmos o fluxo de CH₄ esse processo se torna mais efetivo. Dessa forma, somente os átomos de carbono que fizeram todas as ligações formando um filme cristalino ficam no substrato.

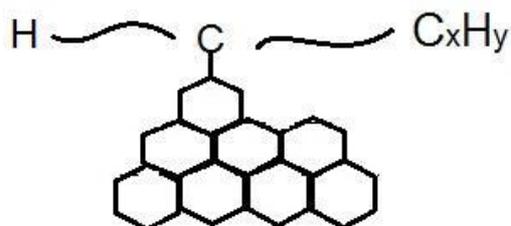


Figura 34: Esquema do processo de *annealing* do filme pelo H₂ inserido no ambiente de crescimento.

Como os fluxímetros do nosso sistema CVD podem ser programados, esse processo de gás pulsado pode ser executado facilmente através de programação usando a plataforma Python, via Arduino.

Na Tabela 1, apresentamos os esquemas das sínteses realizadas com fluxo contínuo de gás precursor de carbono, variando-se o tempo de síntese. Cada síntese foi feita com substratos em três posições no forno: (1) no centro do forno, (2) depois do centro do forno e (3) próxima à saída do forno, como mostrado na Figura 32. Os outros parâmetros de síntese (temperatura e fluxos de cada gás) estão mostrados na tabela.

| CH4 Contínuo | Tempo de síntese | | | | Posição |
|--|------------------|---------|---------|----------|---------|
| | 3 horas | 2 horas | 1 horas | 0.5 hora | |
| Temperatura: 1080 °C | ✓ | ✓ | ✓ | X | 1 |
| Ar:100 sccm H2:50 sccm CH4:10 sccm | ✓ | ✓ | ✓ | X | 2 |
| Pressão Ambiente | ✓ | ✓ | ✓ | X | 3 |

Tabela 1: Processo de crescimento de grafeno CVD com variação do tempo de síntese para um fluxo contínuo de CH₄. 1, 2 e 3 são as posições dos substratos dentro do forno CVD, como mostrado na Figura 31.

Na Tabela 2, apresentamos os esquemas das sínteses realizadas usando o método de fluxo pulsado, também com substratos colocado em três posições diferentes do forno. Na tabela, por exemplo, CH₄(5:1-on:off) quer dizer que o fluxo de CH₄ ficou aberto durante 5 min e fechado durante 1 min, e assim sucessivamente, ao longo do tempo total de síntese, que foi de 3 h. Observe que fizemos testes também pulsando o fluxo de H₂.

| Pulsado | Fluxo de gases: | | | | Posição |
|--|------------------------------|------------------------------|---|------------------------------|---------|
| | CH ₄ (5:1-on:off) | CH ₄ (3:3-on:off) | CH ₄ (3:3-on:off) H ₂ (5:1-on:off) | CH ₄ (1:5-on:off) | |
| Temperatura: 1080 °C Ar:100 sccm H ₂ :50 sccm CH ₄ :10 sccm Pressão Ambiente Tempo: 3 horas | ✓ | ✓ | ✓ | ✗ | 1 |
| | ✓ | ✓ | ✓ | ✗ | 2 |
| | ✓ | ✓ | ✓ | ✗ | 3 |

Tabela 2: Processo de crescimento de grafeno CVD com do tempo de cura, para fluxos pulsados de gás H₂ e CH₄. Posição 1, 2 e 3 são as posições dos substratos dentro do forno CVD como mostrado na Figura 31.

Nas Tabelas 1 e 2, os símbolos em preto denotam que obtivemos material de carbono. Já os símbolos em vermelho são sínteses que, através da espectroscopia Raman e imagens ópticas, percebemos que não houve crescimento de material.

Além desses parâmetros mostrados nas Tabelas 1 e 2, testamos outros parâmetros como por exemplo a temperatura de síntese e fluxo de metano. Porém, não houve crescimento de material de carbono.

Após a realização das sínteses fizemos a caracterização desses materiais por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman, fizemos medidas elétricas por Efeito Hall e por fim fizemos um dispositivo do tipo transistor com o material sintetizado. Esses resultados serão discutidos no Capítulo 5.

5 RESULTADOS

Neste capítulo vamos apresentar os resultados obtidos nos crescimentos das amostras de grafeno usando duas linhas de estudo: fluxo contínuo de gás e fluxo pulsado de gás. Vamos analisar a morfologia das amostras, seus espectros Raman e as suas propriedades elétricas.

5.1 ANÁLISE DA MORFOLOGIA DAS AMOSTRAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E PROPRIEDADES CRISTALINAS E ESTRUTURAIS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

As amostras foram analisadas por espectroscopia eletrônica de varredura. Esta técnica consiste na interação de um feixe de elétrons com a amostra. O feixe é emitido por um canhão de elétrons e controlado por lentes magnéticas responsáveis pela focalização, o que permite obter um feixe bem alinhado e de alta energia. A interação desse feixe com a amostra gera elétrons secundários e retroespalhados, e estes elétrons são detectados por sensores posicionados dentro da câmara [77]. Nossas micrografias foram obtidas com uma voltagem de 30 kV, que é a máxima do equipamento, e uma emissão de corrente de $96,2 \mu A$

A Figura 35(a) mostra o equipamento MEV que nós utilizamos. As amostras são posicionadas no porta-amostra (mostrado em (b)) e em seguida a câmara é fechada e é feito vácuo. Para formação das nossas imagens, utilizamos o vácuo com uma pressão na ordem de $3,77 \times 10^{-6} mbar$. Como os filmes já foram crescidos em cima do SiO_2/Si e o silício é condutor, não há a necessidade de se recobrir os filmes com ouro, pois a camada isolante de SiO_2 é fina o suficiente para que os elétrons não carreguem a amostra. Além disso, para garantir uma boa qualidade das imagens, as amostras foram fixadas no porta amostra através de fitas de carbono, que são condutoras.

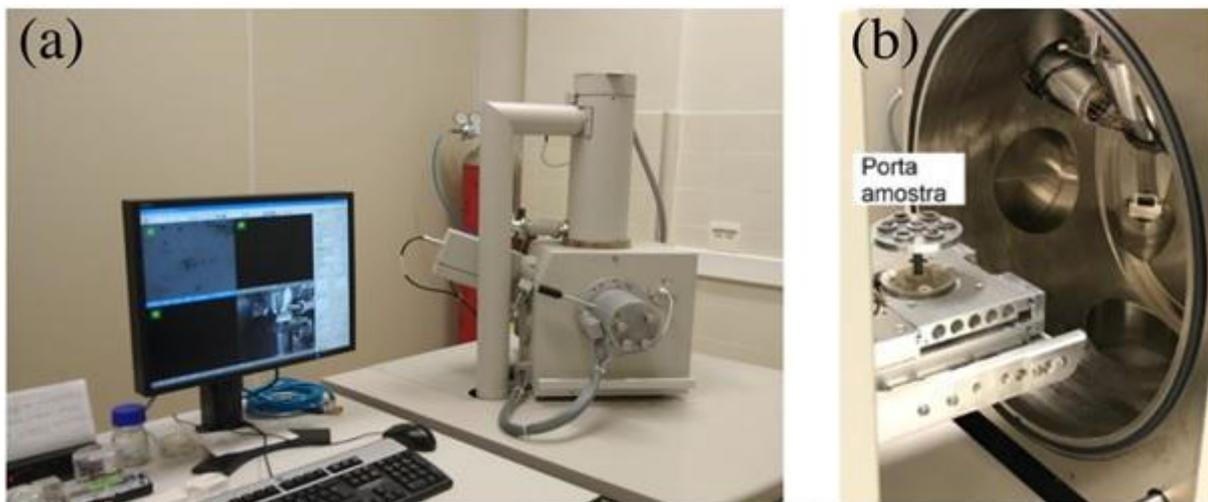


Figura 35: (a) Microscópio eletrônico de varredura do Laboratório de Microscopia do Centro de Estudos em Materiais da UFJF. (b) detalhe da câmara do MEV, onde se vê o porta-amostras.

Na Seção 3.2, discutimos sobre espectroscopia Raman. Para caracterização dos filmes crescidos na ausência de catalisador, utilizamos o equipamento de espectroscopia Raman do Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular do departamento de Química da UFJF. Todas as medidas foram realizadas com uma linha de laser de comprimento de onda de 633 nm, que equivale a uma energia de excitação de 1.92 eV, com uma potência de 0,2 mW, uma abertura de 2 mm e um tempo de acumulação de 60 segundos.

5.1.1 ANÁLISE DAS AMOSTRAS EM RELAÇÃO À POSIÇÃO DO SUBSTRATO NO FORNO

Motivados pelo trabalho do Luo et al. [18], que obteve filmes de grafeno em substrato de SiO_2/Si e estudou o impacto da variação da posição do precursor de carbono líquido dentro do reator nos filmes crescidos, nós realizamos um estudo de amostras crescidas em três diferentes posições dentro do forno CVD, como mostrado na Figura 18 e nas Tabelas 1 e 2.

Ao analisarmos o crescimento de filmes de grafeno para um fluxo contínuo de CH_4 em três diferentes posições dentro do forno, percebemos que esta variação da posição causa impactos significativos na estrutura dos filmes. Na Figura 36 estão expostas as micrografias de cada uma das amostras de filmes crescidos nas diferentes posições dentro do forno: 1, 2 e 3 da Figura 32.

Além das imagens de MEV, a Figura 36 também apresenta os espectros Raman dessas amostras, que estão normalizados pela banda G. Os espectros em preto, em vermelho e em azul são referentes às amostras 1, 2 e 3, respectivamente. O tempo de síntese foi de 3 h e os outros parâmetros estão mostrados na Tabela 1.

Por simplicidade, todos os ajustes dos espectros Raman foram realizados com três Lorentzianas (para as bandas D, G e D'). Isso é possível porque procuramos uma descrição geral das amostras em relação à amorfização. Mas é importante ressaltar que algumas medidas apresentaram bandas G que claramente são compostas de dois picos, além do ombro característico da banda D' à direita da G. Lembramos que esta banda D' é proveniente de espalhamento Raman de segunda ordem envolvendo um fônon e um defeito por um processo de *intravalley*, diferentemente do processo de espalhamento Raman de segunda ordem das bandas D e 2D, que é *intervalley*.

As imagens de microscopia eletrônica apresentam filmes de carbono contendo também algumas fibras (em branco nas imagens), que apareceram em alguns lugares em cima dos filmes crescidos. Espectros Raman e imagens de microscopia eletrônica feitas em locais específicos das amostras indicam que são nanotubos de carbono de paredes simples e/ou múltiplas.

Como discutido no Capítulo 2, a relação de intensidade I_{2D}/I_G pode dar informações sobre qualidade das amostras de grafeno, bem como a quantidade de camadas dos filmes crescidos. A relação I_{2D}/I_G das três diferentes posições do substrato no forno são $0,62 \pm 0,2$, $0,26 \pm 0,01$, $0,29 \pm 0,01$ para 1, 2 e 3, respectivamente. Isto evidencia que os filmes são de multicamadas, como discutido no Capítulo 3. As amostras na posição (1) não são tão homogêneas – há áreas sem deposição de filmes contínuos – quando comparadas às amostras da posição (2). Nesta amostra, toda a superfície do Si é coberta do que parece ser um filme contínuo e com número de camadas constante. Em (3) observa-se uma morfologia semelhante a (2), mas com um aspecto menos uniforme. A razão de intensidades I_D/I_G , também discutida no Capítulo 2, é de $2,0 \pm 0,4$, $1,41 \pm 0,03$ e $1,8 \pm 0,1$ para as amostras 1, 2 e 3, respectivamente. Estes valores sugerem que há uma menor quantidade de defeito nas amostras da posição 2. Mas isto não pode ser afirmado em termos

quantitativos, pois nesta zona de amorfização, a variação de intensidade I_D/I_g é grande para uma pequena variação da quantidade de defeitos. Além disso, o fato de haver multicamadas (e provavelmente em números distintos para cada amostra) faz com que as intensidades relativas e larguras de bandas tenham que ser avaliadas com cuidado. De qualquer forma, as imagens de MEV mostram que a síntese de filmes de grafeno na posição 2 do forno CVD é a mais homogênea em relação às amostras das outras posições, e por isso nas nossas próximas análises vamos considerar as amostras nesta posição 2.

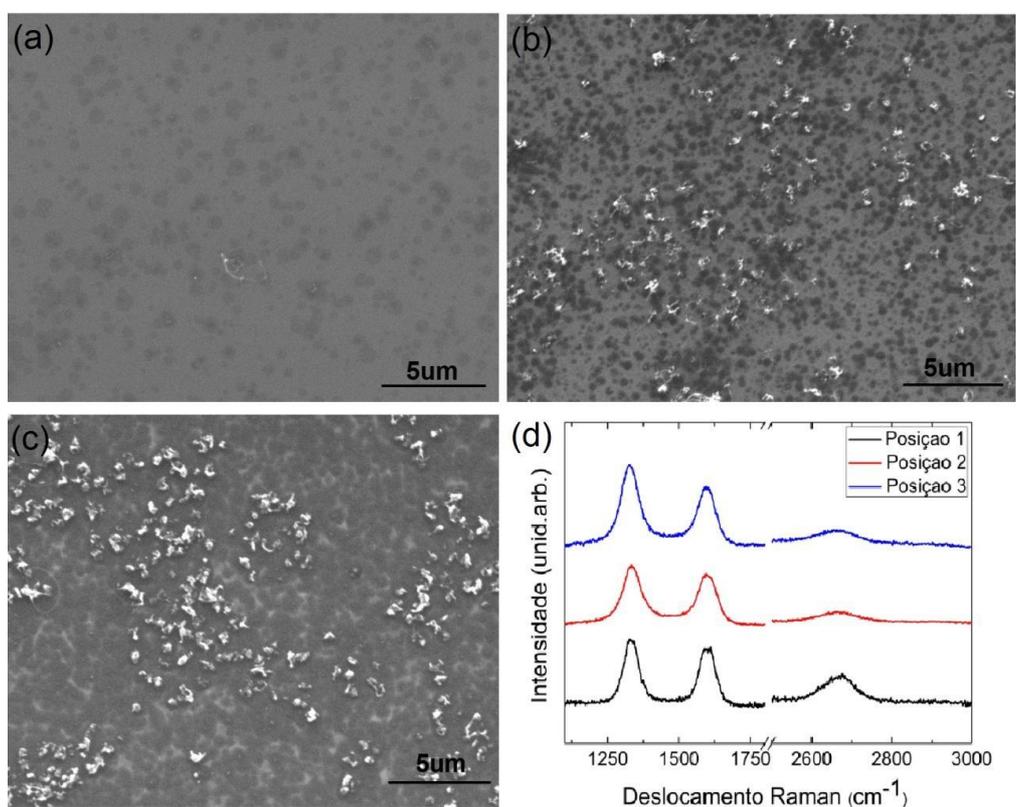


Figura 36: Amostras preparadas com o fluxo contínuo de gás, nas três diferentes posições do forno sendo (a) 1, (b) 2 e (c) 3. Em (d), tem-se os espectros Raman de cada uma dessas amostras, sendo os espectros em preto, em vermelho e em azul referentes às amostras 1, 2 e 3, respectivamente.

Assim como nas sínteses com fluxo contínuo de gás, para as sínteses com o fluxo de gás pulsado também inserimos substratos em três posições do forno. Na Figura 37, temos as imagens MEV e espectros Raman dessas amostras, sendo posição 1, 2 e 3 os espectros em preto, em vermelho e em azul, respectivamente. Essas amostras foram crescidas em um tempo de três

horas e com os parâmetros mostrados na Tabela 2, com tempo de cura de 3 min $\text{CH}_4(3:3\text{-on:off})$. Com estes resultados, nós observamos que, tanto para síntese com fluxo pulsado quanto para a síntese com fluxo contínuo de gás, as amostras na posição 1 possuem morfologia irregular, com algumas áreas sem filme e outras com quantidades variadas de camadas. As intensidades relativas das bandas I_{2D}/I_G são $0,41\pm 0,03$, $0,66\pm 0,04$ e $0,62\pm 0,06$ para as amostras 1, 2 e 3, respectivamente. Já a razão I_D/I_G é de $1,45\pm 0,05$, $1,4\pm 0,1$ e $2,07\pm 0,09$ para 1, 2 e 3, respectivamente. Novamente, pelo fato de tratar-se de amostra multicamada e policristalina, a análise comparativa de cristalinidade fica incerta para estes valores de I_D/I_G .

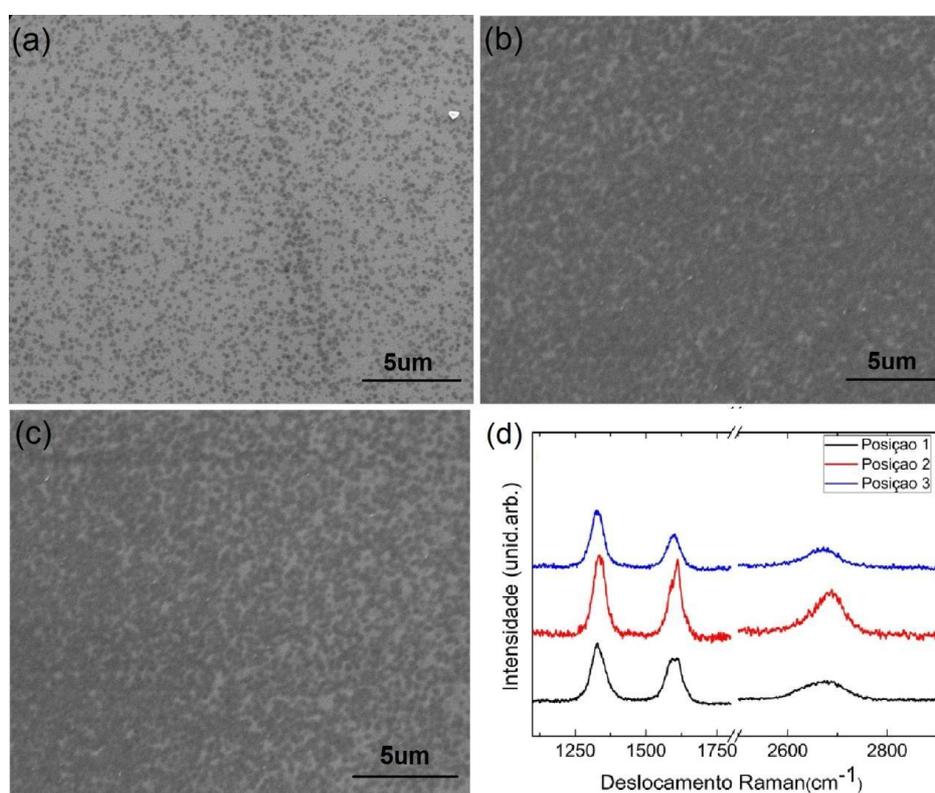


Figura 37: As amostras preparadas nas condições de fluxo pulsado de gás, nas três diferentes posições do forno, sendo (a) 1, (b) 2 e (c) 3 para fluxo pulsado de gás, com tempo de síntese de 3 h. Em (d), tem-se os espectros Raman de cada uma dessas amostras, sendo os espectros em preto, em vermelho e em azul referentes às amostras 1, 2 e 3, respectivamente.

5.1.2 IMPACTO DO TEMPO DE SÍNTESE COM FLUXO CONTÍNUO DE GASES

Conforme mostrado na Tabela 1, variamos o tempo de síntese para um fluxo contínuo de CH_4 . A Figura 38 mostra micrografias de amostras com tempos de crescimento de 1 h (a,b), 2 h (c,d) e 3 h (e,f). Observa-se que, quanto maior o tempo de síntese, maior a quantidade de material depositado. A amostra crescida com três horas possui filme homogêneo em toda superfície (Figuras 38 (e) e (f)). Isso não é observado na amostra crescida com tempo de 2 h, como pode ser observado em dois pontos distintos desta amostra, nas Figuras 38 (c) e (d). Claramente tem-se mais material na área mostrada na Figura 38 (e). Nas amostras crescidas em 1 hora, percebemos que em algumas áreas não houve crescimento de material de carbono, ou seja, com 1 hora de síntese já não há formação de um filme contínuo. Porém, em outras áreas existem sobreposições de material de carbono, como mostram as manchas mais escuras na parte inferior da Figura 38 (b). Com estas análises referentes ao tempo de síntese, podemos concluir que as amostras apresentaram um crescimento de grafeno sem catalisador que não é autolimitado, ou seja, quanto mais tempo de exposição à fonte de carbono, maior a deposição de material.

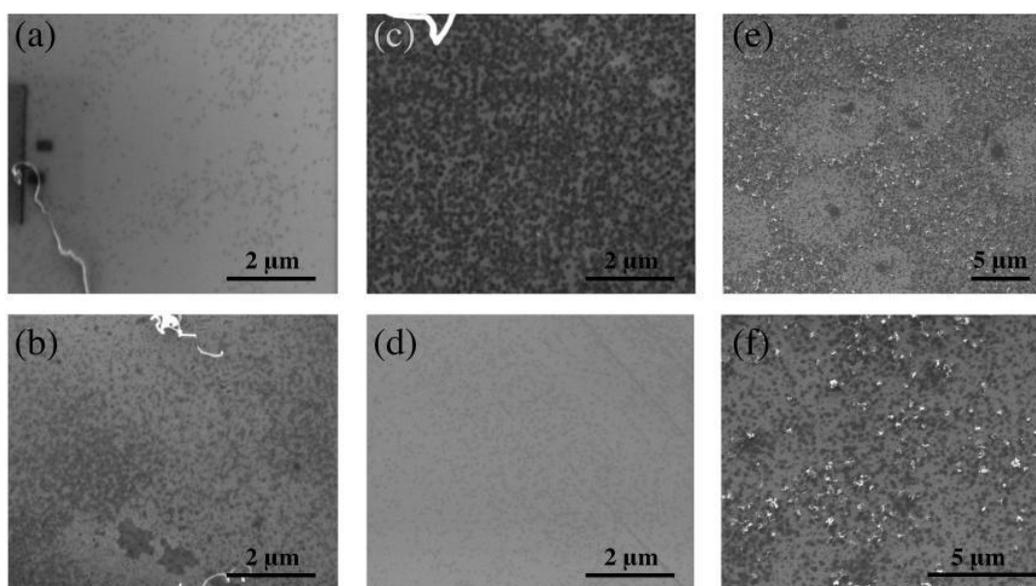


Figura 38: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras crescidas com fluxo contínuo de gás com tempos de (a), (b) 1 hora (c), (d) 2 horas, e (e), (f) 3 horas.

Na Figura 39, temos os espectros Raman das amostras crescidas em fluxo contínuo de gás nos tempos de síntese analisados: 1 hora, 2 horas e 3 horas. Os espectros mostrados são representativos destas amostras, sendo que foram realizadas de quatro a dez medidas em pontos diferentes de cada amostra. Os espectros estão todos normalizados pela intensidade da banda G.

A Tabela 3 mostra alguns parâmetros importantes dos picos Raman obtidos das amostras com diferentes tempos de crescimento.

Observa-se que a largura à meia altura de todos os picos aumenta com o aumento do tempo de crescimento, indicando amorfização para maiores tempos de crescimento. A Tabela 4 mostra as razões de intensidade I_D/I_G e I_{2D}/I_G para as diferentes amostras. A razão de intensidade I_{2D}/I_G é menor que 1, indicando que todos os filmes são essencialmente multicamadas. Para esse grau de amorfização, a intensidade da banda D varia muito com uma pequena variação da densidade de defeitos, não sendo muito útil para comparação de cristalinidade entre amostras, ainda mais sabendo que tem-se multicamadas. Mas, como comentado anteriormente, o aumento da largura dos picos com maiores tempos de síntese é um bom indicativo de perda de cristalinidade.

| Tempo de crescimento | FWHM D (cm ⁻¹) | FWHM G (cm ⁻¹) | FWHM D' (cm ⁻¹) | FWHM 2D (cm ⁻¹) | Posição D (cm ⁻¹) | Posição G (cm ⁻¹) |
|----------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 1 h | 33 ± 3 | 25 ± 1 | 17,7 ± 0,9 | 51,6 ± 0,8 | 1327,5 ± 0,5 | 1601,3 ± 0,5 |
| 2 h | 41,7 ± 0,7 | 36,0 ± 0,8 | 23 ± 2 | 63 ± 2 | 1330,7 ± 0,5 | 1597 ± 1 |
| 3 h | 67,8 ± 0,3 | 55,3 ± 0,4 | 36 ± 3 | 90 ± 2 | 1335,5 ± 0,1 | 1587,1 ± 0,2 |

Tabela 3: parâmetros dos picos Raman obtidos com ajuste dos espectros utilizando-se três picos (D, G e D'). As incertezas são o desvio padrão da média das diferentes medidas e devem ser consideradas lembrando-se de que a precisão do espectrômetro é da ordem de 5 cm⁻¹.

| Tempo de crescimento | I_D/I_G | I_{2D}/I_G |
|----------------------|-------------|--------------|
| 1 h | 1,60 ± 0,02 | 0,58 ± 0,01 |
| 2 h | 1,5 ± 0,1 | 0,61 ± 0,04 |
| 3 h | 1,41 ± 0,3 | 0,26 ± 0,01 |

Tabela 4: Razões de intensidade I_D/I_G e I_{2D}/I_G para amostras com diferentes tempos de crescimento.

A presença de uma banda G com mais de um pico e/ou deslocada para maiores frequências é mais evidente na amostra com tempo de crescimento de 1 h, como mostra a Figura 39 as posições da banda G da Tabela 3. Esse deslocamento para maiores na frequências pode estar relacionado com a dopagem do material [41],[78]. Isto pode ser explicado por um fenômeno interessante – a anomalia de Konh – que acontece em materiais de grafeno, que é a renormalização da frequência de um fônon por meio de um acoplamento elétron-fônon. Este fenômeno acontece quando um fônon excita um par elétron-buraco. Neste caso, o acoplamento elétron-fônon é forte. Esta anomalia acontece por meio de uma mudança abrupta da blindagem eletrônica devido às vibrações da rede cristalina, isto resulta numa diminuição ou amolecimento na frequência dos fônons, ou seja, uma descontinuidade na derivada primeira da frequência com relação ao vetor de onda, que pode ser observada na dispersão dos fônons do material [79]. Esta renormalização da energia do fônon é fortemente dependente da posição do nível de Fermi, de modo que pode ser ajustado pela dopagem do grafeno com elétrons (tipo-n) ou buracos (tipo-p). Dentro deste contexto, o aumento da frequência da banda G é devido ao fato que elevamos ou abaixamos o nível de Fermi e assim minimizamos o acoplamento elétron-fônon [37]. Em outras palavras, esse aumento na frequência da banda G pode ser resultado da diminuição da anomalia *de Konh* perto do centro da zona Brillouin.

Novamente, a presença de nanotubos de carbono, mesmo em pequenas quantidades, também poderia ser responsável por esta posição da banda G para maiores frequências em alguns pontos das amostras, explicando também uma banda G com dois picos em alguns casos. Mas esta suposição é menos provável pois os nanotubos são mais visíveis, por MEV, nas amostras de 3 h, onde a banda G tem um aspecto de único pico e com menor frequência.

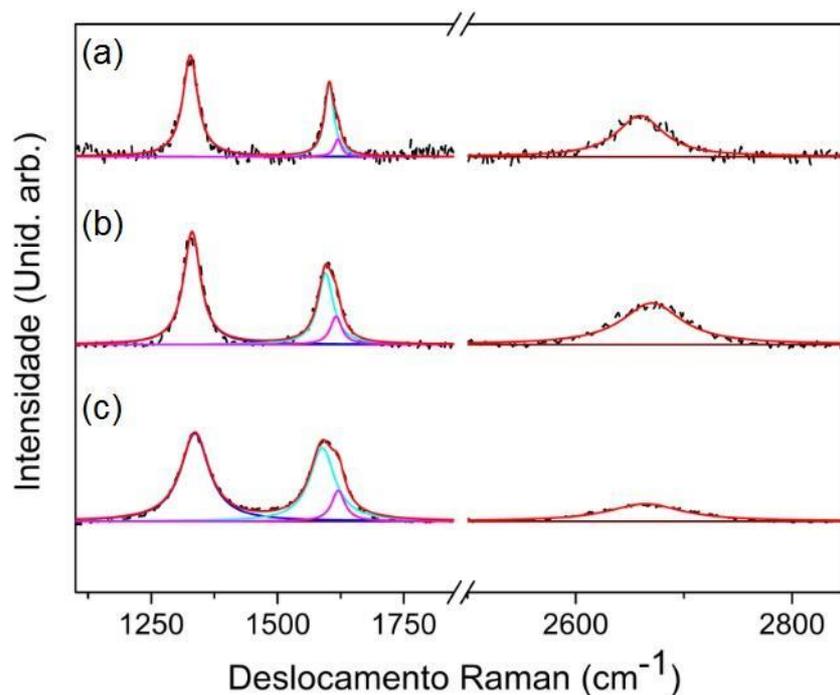


Figura 39: Espectros Raman das amostras crescidas em um fluxo contínuo de gás, sendo (a) 1 hora, (b) 2 horas e (c) 3 horas de síntese. Os espectros Raman foram obtidos como uma linha de laser de 633 nm. Os pontos experimentais estão representados pelos pontos em preto, a curva em azul é o ajuste da banda G, a curva em rosa é o ajuste da banda D', a curva em vermelho é a soma dessas bandas. Os espectros estão normalizados pela banda G.

Em resumo, vemos que as análises feitas nas amostras com fluxos contínuos de gás em tempos diferentes nos mostram que o maior tempo de síntese tem mais quantidade de material de carbono depositado, o que está de acordo com os trabalhos na literatura [17], [16]. O que podemos associar com o fato de que as sínteses realizadas sem catalisador, o seu crescimento não é autolimitado.

As sínteses com 1 e 2 horas, temos amostras mais cristalinas, no entanto, apresentaram descontinuidade nos filmes e, para 30 minutos de síntese, observamos que não houve crescimento de filme algum. Já as sínteses com 3 horas apresentam ter camadas de filmes contínuos. Por este motivo, em um dispositivo macroscópico nas amostras das sínteses com crescimento de filme em 2 e 1 hora não é viável, por apresentarem descontinuidade dos filmes, dificultado a mobilidade dos portadores de carga.

5.1.3 IMPACTO DO TEMPO DE CURA NAS SÍNTESES COM FLUXO PULSADO DE GASES

Dos resultados acima citados, entendemos que um tempo de síntese de grafeno em 3 horas é o mais ideal para aplicação em dispositivos macroscópicos. Em vista disso, as sínteses com fluxo pulsado de gás foram realizadas em um tempo de crescimento de 3 horas. Como mencionamos anteriormente, o fluxo pulsado é um método de síntese criado no laboratório para o presente trabalho, sendo que desconhecemos outros trabalhos da literatura que utilizaram este método. Nesse sentido, analisamos tempos de cura diferentes para o gás metano, usado como fonte de carbono, além disso e realizamos sínteses pulsando também o fluxo de gás hidrogênio. Os parâmetros de síntese CVD estão expostos na Tabela 2 da sessão 5.1. Nossa primeira análise das amostras crescidas com fluxo pulsado de gás é da morfologia dos filmes por microscopia eletrônica de varredura, as imagens MEV estão expostas na Figura 40, onde (a,b) representam as amostras das síntese com 1 minuto de cura para o gás CH₄, (c,d) representam as amostras das sínteses com tempo de cura de 3 minutos para o gás CH₄ e (e,f) representam as amostras com o tempo de cura 3 minutos para CH₄ e 1 minutos para o gás H₂. Para um tempo de cura de 1 minuto, (Figura 40 (a) e (b)), observamos que as amostras apresentam precipitações de camadas de material de carbono com uma cobertura completa do substrato sendo que em algumas áreas tem-se camadas superiores do filme que não se coalesceram completamente. Para um tempo de cura de 3 minutos de CH₄ (Figura 40 (c) e (d)), observamos que houve menos quantidade de material de carbono depositado comparado com o tempo de cura de 1 minuto. A Figura 40 (c) apresenta o que indica ser um filme contínuo de grafeno com precipitação de material de carbono formando pequenas ilhas. Em outra área da mesma amostra (Figura 40 (d)), apresenta filme contínuo de grafeno, onde aparecem pequena fibras no material. Assim um maior tempo de cura nos sugere crescimento de filmes de grafeno com menos camada, porém ao aumentar muito o tempo de cura, por exemplo, fizemos síntese com tempo de cura de 5 minutos em um período de 6 minutos, observamos que não há crescimento de material. Isso nos dá um range de tempo de cura onde se esse tempo for curto,

terá mais precipitação de material de carbono, e se aumentar muito o tempo de cura, não cresce material. A Figura 40 (e,f) apresentam imagens MEV das amostras analisando o impacto do fluxo pulsado do gás hidrogênio. Nessas sínteses, mantivemos um fluxo pulsado de metano com tempo de cura de 3 minutos e fluxo pulsado de hidrogênio com um tempo de cura de 1 minuto, ou seja, em um período de 6 minutos, injetamos hidrogênio durante 5 minutos e 1 minuto sem hidrogênio. Nas imagens MEV dessas amostras (Figura 40 (e) e (f)) não foi possível identificar o crescimento do material. Mais adiante veremos que nos espectroscopia Raman foi possível fazer uma análise das amostras crescidas com fluxo pulsado de hidrogênio.

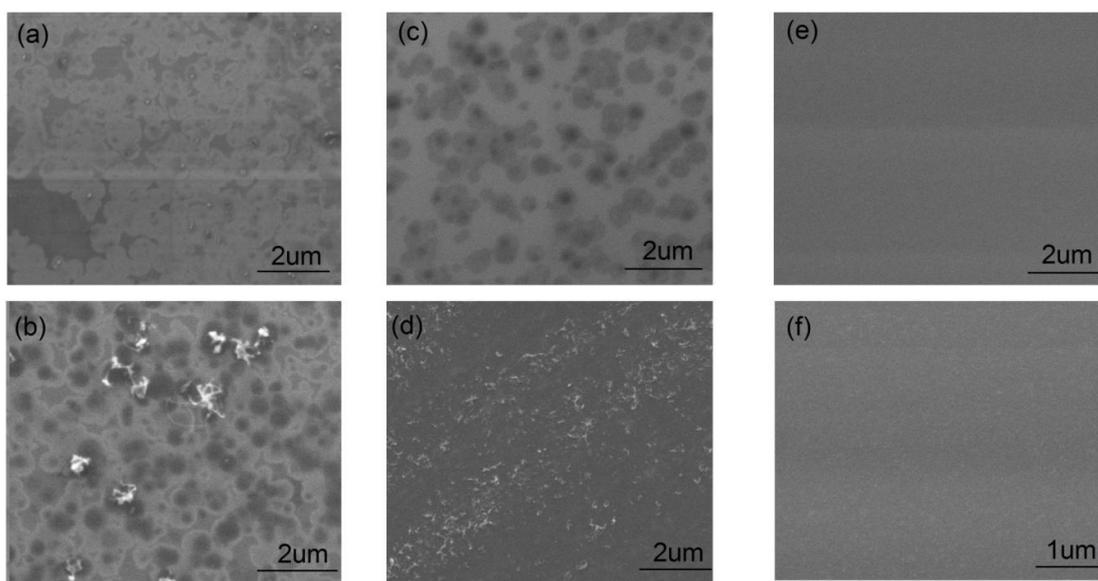


Figura 40: Imagem de microscopia eletrônica de varredura das amostras crescidas com fluxo pulsado de gás, em 3 horas de síntese. Onde (a,b) período de 6 minutos sendo 1 minuto de cura $\text{CH}_4(5:1\text{-on:off})$, (c,d) período de 6 minutos sendo 3 minutos de cura $\text{CH}_4(3:3\text{-on:off})$, (e, f) período de 6 minutos sendo 3 minutos de cura sem $\text{CH}_4(3:3\text{-on:off})$ e 1 minuto de cura sem $\text{H}_2(5:1\text{-on:off})$.

A Figura 41 apresenta os espectros Raman representativos das amostras crescidas com fluxo pulsado de gás, realizamos entre 8 a 11 espectros em áreas distintas da amostra. As medidas foram realizadas seguindo os parâmetros descritos na sessão 5.1. Além dos espectros Raman com o fluxo pulsado, na Figura 41 (a) representa a mostra com fluxo contínuo de gás metano com tempo de síntese de 3 horas, para fim de comparação. Analisando a Figura 41, percebemos que os espectros com fluxo contínuo de

gás metano e os espectros das amostras com fluxo pulsado com um tempo de cura de 1 minuto, ou seja, 1 minuto sem CH₄ em um período de 6 minutos, são espectros muito parecidos, o que nos revela que 1 minuto de cura sem CH₄ não causa impactos nos filmes. Ao aumentar o tempo de cura para 3 minutos percebemos mudanças significativas nos espectros Raman. A largura a meia altura das bandas se torna mais estreitas, como pode ser observado na Tabela 5, isso nos indica que com o tempo de cura de 3 minutos as amostras se tornam mais cristalinas em reação ao menor tempo de cura e ao fluxo contínuo de gás. Na Tabela 6, nos mostra a razão entre os picos (I_{2D}/I_G e I_D/I_G), a banda 2D é mais intensa para tempos de cura de 3 minutos, indicando que nessas amostras temos menos camadas, o que está de acordo com as imagens MEV (Figura 40) que pela morfologia das amostras percebemos que há menos camadas nas amostras pulsadas com 3 minutos de cura. Essa análise, mais uma vez nos revela que o aumento da intensidade da banda D nas amostras com menor tempo de cura não significa, para estas sínteses, maior desordem no material. Como já mencionamos, as amostras possuem multicamadas de grafeno, assim a análise de cristalinidade das amostras pela razão das bandas I_D/I_G fica incerto. Além disso, como um tempo de cura de 3 minutos percebemos que a banda G está deslocada para maiores frequências, que possivelmente está relacionado com a dopagem do material como discutimos para as amostras com fluxo contínuo de gás para menores tempo de síntese, apresentando menos camadas de grafeno.

Ainda na Figura 41, temos a representação das amostras com filme crescido com um fluxo pulsado de gás hidrogênio H₂ (5:1-on:off) e um fluxo pulsado de gás metano CH₄ (3:3-on:off). Para este parâmetro, o material crescido apresenta maior largura das bandas, e uma banda 2D com intensidade reduzida, como mostram na Tabela 6, ou seja, bem inferior ao se compara com os outros parâmetros de síntese. Essas análises, das amostras com fluxo pulsado de hidrogênio, nos indicam que é um material mais amorfo. Este resultado está de acordo com o que discutimos anteriormente, onde o hidrogênio tem uma função importante no crescimento na cristalinidade do material. No estudo sobre o impacto do fluxo de hidrogênio em filmes de grafeno em síntese sem catalisador, no trabalho de Liu [16], também observa-se o mesmo fenômeno.

| Tempo de cura | FWHM D (cm^{-1}) | FWHM G (cm^{-1}) | FWHM D' (cm^{-1}) | FWHM 2D (cm^{-1}) | Posição D (cm^{-1}) | Posição G (cm^{-1}) |
|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 1 minuto | 62 ± 2 | 52 ± 2 | $34,6 \pm 0,7$ | 63 ± 2 | $1333,6 \pm 0,4$ | $1586,8 \pm 0,3$ |
| 3 minutos | 41 ± 1 | $32,4 \pm 0,8$ | 23 ± 1 | 64 ± 3 | $1332,8 \pm 0,8$ | 1595 ± 2 |
| 2 min CH4 3 / 1 min H2 | 92 ± 6 | 77 ± 7 | ----- | 94 ± 2 | $1331, \pm 0,6$ | $1598,3 \pm 0,4$ |

Tabela 5: parâmetros dos picos Raman obtidos com ajuste dos espectros utilizando-se três picos (D, G e D'). As incertezas são o desvio padrão da média das diferentes medidas e devem ser consideradas lembrando-se de que a precisão do espectrômetro é da ordem de 5 cm^{-1} .

| Tempo de crescimento | I_D/I_G | I_{2D}/I_G |
|---------------------------|-----------------|-------------------|
| 1 minuto | $1,32 \pm 0,04$ | $0,22 \pm 0,04$ |
| 3 minutos | $1,5 \pm 0,1$ | $0,65 \pm 0,03$ |
| 3 min CH4 3 / 1 min H2 | $1,79 \pm 0,06$ | $0,044 \pm 0,001$ |

Tabela 6: Razões de intensidade I_D/I_G e I_{2D}/I_G para amostras com diferentes tempos de crescimento.

Assim, pelas análises feitas, percebemos claramente que 1 minuto de cura e um fluxo contínuo de gás, as amostras mantêm as mesmas características, ou seja, 1 minuto não é tempo suficiente para que os carbonos que estão “soltos”, que não fizeram todas as ligações para formação de um filme cristalino, sejam removidos da superfície do material. Para um tempo de cura de 3 minutos, as amostras apresentam-se com menos camadas de material depositado, além de uma menor largura a meia altura das bandas. Dessa forma, nossa análise mostra que o fluxo pulsado de gás metano para um tempo de cura de 3 minutos apresentou ser eficiente, pois o filme formado tem maior cristalinidade se comparado com os filmes crescidos com outros parâmetros. Além disso, entendemos que um tempo de cura de 1 minuto para o gás metano não causa impactos, mas estes mesmos tempos de cura para o gás hidrogênio têm amostras bem diferentes. O que confirma a grande dependência do hidrogênio para as sínteses sem catalisador.

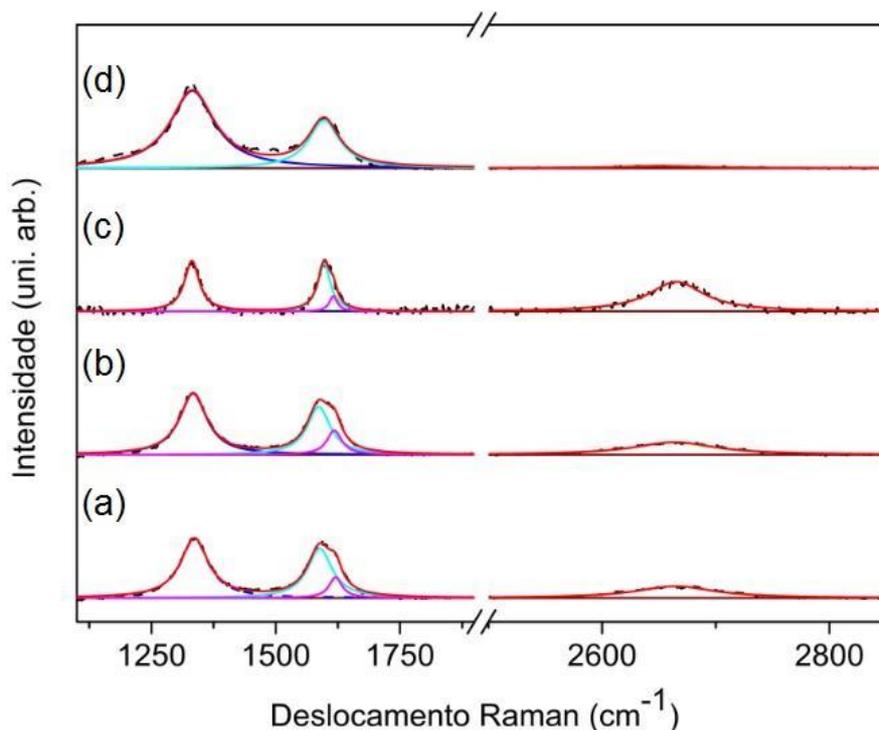


Figura 41: Espectros Raman das amostras crescidas com tempo de síntese de 3 horas. Onde temos em (a) amostra com fluxo contínuo de gases, em (b) amostra com fluxo pulsado de gás metano com um tempo de cura de CH₄ (5:1-on:off), em (c) amostra com fluxo pulsado de gás metano com um tempo de cura de CH₄ (3:3-on:off) e em (d) amostra com fluxo pulsado de gás metano e gás hidrogênio, com um tempo de cura de CH₄ (3:3-on:off) e H₂ (5:1-on:off). Os espectros Raman foram obtidos como uma linha de laser de 633 nm. Os pontos experimentais estão representados em preto, a curva em azul é o ajuste da banda G, a curva em rosa é o ajuste da banda D', a curva em vermelho é a soma dessas bandas.

As sínteses com fluxo pulsado de gás, apresentaram em áreas isoladas das amostras, nanotubos de carbono. A Figura 42 apresentam as imagens de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman dessas áreas. Na Figura 42(a) observamos feixes de nanotubos de carbono que podem ser de parede múltipla (MWCNT) que são um conjunto de nanotubos concêntricos ou de parede simples (SWCNT) que tem a forma de uma única folha de grafeno enrolada sobre si mesma formando um tubo cilíndrico [80]. Já na Figura 42(b) apresentam nanotubos isolados que se assemelham com nanotubos de parede simples. Os espectros Raman dessas áreas isoladas (Figura 42(c)) apresenta características diferentes dos espectros Raman de todo o restante da amostra. Neste caso, a banda D se apresenta menor que a banda G com uma razão ($I_D/I_G \sim 0.6$) e uma largura a meia altura da banda D (FWHM) de $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ e

da banda G (FWHM) de $\sim 45 \text{ cm}^{-1}$ para esses valores de largura a meia altura, Jauris et al [80] classifica como nanotubo de paredes múltiplas por apresentar bandas mais largas, para Jauris os SWCNTs têm uma largura a meia altura de $\sim 10 - 30 \text{ cm}^{-1}$ e MWCNTs $\sim 30 - 60 \text{ cm}^{-1}$. A Figura 42(d) é uma ampliação da região do espectro de $0 - 350 \text{ cm}^{-1}$ da Figura 42(c), onde podemos observar três picos em 125 cm^{-1} , 138 cm^{-1} , 199 cm^{-1} que são característicos de modos de respiração radial (RBM), esses picos correspondem ao movimento dos átomos de carbono ao longo da direção radial. Essa característica é específica dos nanotubos de carbono e não aparecem em outros materiais [81]. Os RBMs aparecem na faixa de espectros de $100 - 600 \text{ cm}^{-1}$ e sua posição no espectro é inversamente proporcional ao diâmetro do tubo, ou seja, quanto maior o diâmetro do tubo os RBMs apresentam em frequências mais baixas [82]. Por este motivo esses picos são característicos de nanotubo de parede simples, pois, nos nanotubos de parede múltiplas, por terem um maior diâmetro, o sinal desses modos de respiração radial é fraco e não aparece nos espectros Raman. Dessa forma, temos que os nanotubos presentes em áreas isoladas das nossas amostras crescidas com fluxo pulsado, têm um maior diâmetro, assim entendemos que possivelmente são feixes de nanotubos de parede simples em um emaranhado de nanotubos de paredes múltiplas.

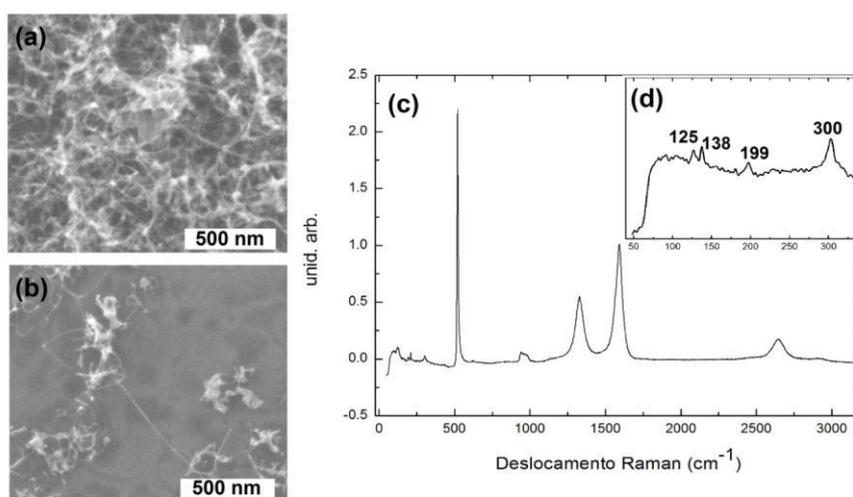


Figura 42: imagem de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman de áreas isoladas das amostras com um fluxo pulsado de metano. (a) apresenta emaranhados de nanotubos de carbono, (b) feixes de nanotubos de carbono que indicam ser de parede simples,

(c) espectro Raman das áreas apresentadas em (a,b) com uma faixa de $0 - 3250 \text{ cm}^{-1}$, que exhibe as bandas características de nanotubos de carbono, sendo no início do espectro os picos típicos de RBMs, os picos característicos do silício e a banda D ($\sim 1330 \text{ cm}^{-1}$), banda G ($\sim 1595 \text{ cm}^{-1}$) e banda 2D ($\sim 2660 \text{ cm}^{-1}$). Em (d) temos a ampliação da faixa de $0 - 350 \text{ cm}^{-1}$ do espectro em (c).

É evidente que o aparecimento desses nanotubos de carbono nas nossas amostras não foi proposital, desconhecemos síntese de nanotubos de carbono sem catalisador. Logo, o estudo desses nanotubos crescidos sem catalisador é uma proposta para trabalhos futuros.

5.2 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS POR EFEITO HALL

Analizamos nossas amostras através de medidas elétricas sob campo magnético. Através do efeito Hall, estimamos os valores de resistência de folha e mobilidade eletrônica, os conceitos envolvidos estão discutidos na seção 2.1, obtendo os valores de resistência de folha e mobilidade. Na Tabela 7 estão descritos a média e o desvio padrão dessas medidas para as amostras crescidas com fluxo contínuo de gás.

| Síntese CH ₄ contínuo | Resistência de folha (1Ω/□) | Mobilidade (cm ² /Vs) |
|----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| 1 hora | (2,45 ± 0,09)E+05 | (14 ± 2) |
| 2 horas | (1,21 ± 0,08)E+05 | (17,2 ± 0,6) |
| 3 horas | (1,1 ± 0,1)E+03 | (25,6 ± 0,3) |

Tabela 7: Medidas de Resistência de folha e mobilidade por efeito Hall. Realizado entre 4 a 6 medidas em cada amostra com fluxo contínuo de gás.

Com os valores apresentados na Tabela 7, percebemos que a resistência de folha diminui consideravelmente (duas ordens de grandeza) para as amostras com maior tempo de síntese. Como discutido na sessão 2.1, a resistência de folha está relacionada com a resistividade, ou seja, com a dificuldade da corrente em atravessar uma área do material. Assim, como vimos na sessão 5.1, as amostras crescidas em um tempo de síntese de 3 horas apresentam maior número de camadas, o que por sua vez está relacionado com a condutividade do material. Esse resultado evidência que as amostras crescidas em três horas são mais adequadas para fabricação de dispositivos.

Além da resistência de folha, na Tabela 7 temos os valores da mobilidade para cada tempo de síntese, esses valores não se alteram de forma significativa se comparada com a variação da resistência de folha ao aumentar o tempo de síntese. A mobilidade está relacionada com o livre caminho médio para passagem dos portadores de carga, assim, como vimos nos espectros Raman, nossas amostras possuem defeitos consideráveis, o que possivelmente pode ser o motivo pelo qual a mobilidade em nossas amostras terem um valor mais baixo se comparado a outros valores na literatura, como

mostra no artigo de revisão do Vieira e colaboradores [30] a mobilidade do grafeno sem defeitos é na ordem de $10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Para nossas amostras, podemos considerar que a mobilidade é quase que constante em relação a resistência de folha das sínteses de 1 e 2 horas para as síntese de 3 horas. Assim, pela Equação 2.6, possivelmente, a razão pela qual houve essa variação da resistência de folha é a densidade superficial de carga.

Também realizamos o método do efeito Hall nas sínteses com o método pulsado de gás, os resultados estão apresentados na Tabela 8. Para a síntese pulsado CH_4 (3:3-on:off), 3 minutos de cura, observamos um aumento na resistência de folha em uma ordem de grandeza, o que novamente pode estar relacionado com a resistividade do material, assim como mostramos na sessão 2.1. A mobilidade, assim como nas sínteses com fluxo contínuo de gás, apresenta valores menores se comparados a outros trabalhos na literatura. As sínteses com fluxo pulsado de CH_4 (3:3-on:off) e de H_2 (5:1-on:off) apresentaram um menor valor de mobilidade entre todas as sínteses, resultado este que já era esperado devido a amorfização dessas amostras, como vimos nos espectros Raman da sessão 5.1.3.

| Síntese CH_4 pulsado | Resistência de folha ($1\Omega/\square$) | Mobilidade (cm^2/Vs) |
|--|--|--|
| CH_4 (5:1-on:off) | $(1,05 \pm 0,06) \text{ E}+03$ | (29 ± 2) |
| CH_4 (3:3-on:off) | $(4 \pm 1)\text{E}+04$ | (46 ± 2) |
| CH_4 (3:3-on:off), H_2 (5:1-on:off) | $(1,10 \pm 0,06)\text{E}+06$ | (11 ± 1) |

Tabela 8: Medidas de Resistência de folha e mobilidade por efeito Hall. Realizado entre 4 a 6 medidas em cada amostra com fluxo pulsado de gás.

Além dos resultados apresentados nas Tabelas 8 e 9, as medidas do efeito Hall nos mostram que os portadores de carga das amostras crescidas sem catalisador são positivos, ou seja, as cargas do filme crescido são majoritariamente positivas, o que nos revela que as amostras são dopadas do tipo-p. No próximo capítulo vamos investigar as propriedades elétricas deste material por meio da fabricação de um dispositivo do tipo mosfet, onde aplicamos uma tensão de porta e investigamos o comportamento da corrente.

5.3 DISPOSITIVO DE EFEITO DE CAMPO (MOSFET)

Com o objetivo de investigar as propriedades de transporte elétrico do grafeno crescido direto em substrato de SiO₂/Si, sem catalisador, desenvolvemos neste trabalho o dispositivo de efeito de campo – FET (*Field Effect Transistor*) como o material que nós sintetizamos via CVD.

A modificação do nível de Fermi de grafeno pode ser feita por métodos eletroquímicos [83] ou por um efeito de campo elétrico quando uma tensão de porta é aplicada entre o substrato de Si e o grafeno, depositado no topo de um substrato de Si/SiO₂ [84]. Neste capítulo vamos investigar o comportamento eletrônico do material sintetizado ao variar a energia de Fermi através da aplicação da tensão de porta num dispositivo do tipo MOSFET (*Metal – Oxide – Semiconductor Field Effect Transistor*). A arquitetura do dispositivo é do tipo *back-gate*, onde o óxido isolante e o contato de porta ficam por baixo do dispositivo, aplicando um potencial em toda parte inferior do substrato. Sua estrutura forma um capacitor de placas paralelas, onde o material semicondutor do corpo (silício) funciona como uma placa condutora e o grafeno a outra placa [85]. Como vimos na sessão 1.3.1, o cálculo da capacitância para estes dispositivos está exposto na Equação 1.11. As Figuras 43 (a,c) mostram a simbologia de um dispositivo MOSFET que possui três terminais, sendo a fonte e o dreno os terminais de injeção e saída os portadores de carga no dispositivo, respectivamente, e a porta que é onde se aplica uma diferença de potencial que tem a função de controlar a passagem de corrente entre a fonte e o dreno. As regiões de dreno e fonte são idênticas, fazendo com que este tipo de transistor seja perfeitamente simétrico. Sendo assim, caso a polaridade da fonte de tensão V_{df} (dreno/fonte) seja invertida, terminal que antes fazia papel de dreno passará a operar como fonte e vice-versa. A Figura 43 mostra o comportamento da indução dos portadores de carga ao aplicar uma tensão de porta positiva ou negativa. Neste sentido, ao aplicar uma tensão de porta negativa ($V_p < 0$) cargas negativas vão se acumular na placa do silício na interface com o SiO₂, e uma igual quantidade de cargas positivas, fornecidas pela fonte, vai se acumular na outra placa do capacitor (grafeno) formando um campo elétrico no material isolante (SiO₂), como mostrado nas Figuras 43 (a,b).

Da mesma forma, ao aplicar uma tensão de porta positiva ($V_p > 0$) cargas positivas se acumulam na interface do silício com o SiO_2 e a fonte fornece portadores de cargas negativas (Figura 43 (c)) que se acumulam no grafeno, como mostra na Figura 43 (d), formando um campo elétrico, que por sua vez gera a corrente elétrica que flui da fonte para o dreno [86].

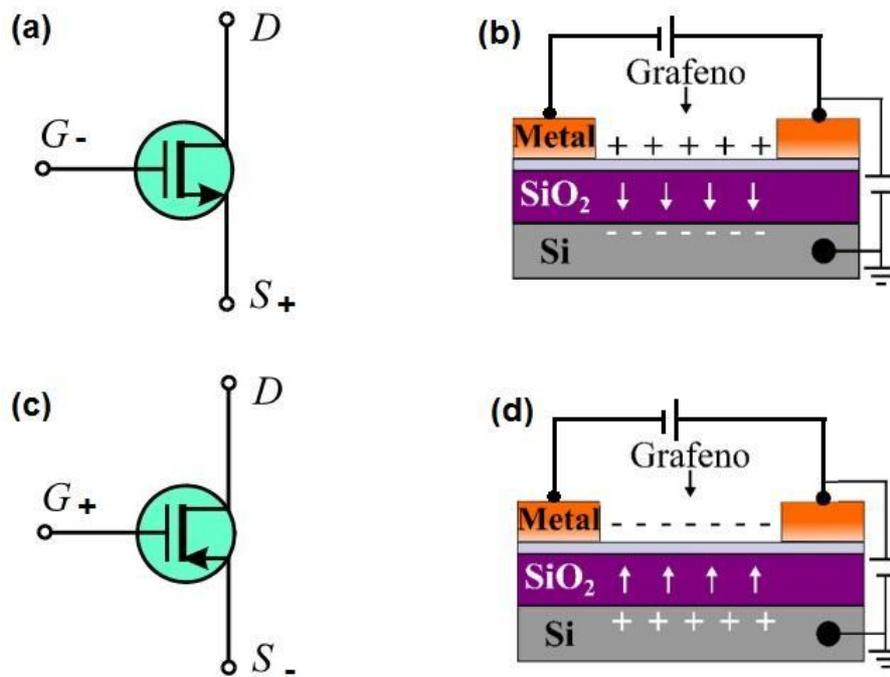


Figura 43: Indução dos portadores de carga no MOSFET. (a) e (c) esquema de MOSFETs com tensões de porta positivas ou negativas. (b) e (d) Configuração do dispositivo tipo back-gate, onde é gerado um campo elétrico através do óxido de silício pela aplicação de uma tensão de porta [85] [25].

Dessa maneira, se a tensão V_{df} for mantida constante e aumentamos a tensão de porta aplicada V_p , para um grafeno não dopado, a concentração de elétrons livres no grafeno será aumentada, ou seja, sua resistência elétrica diminui e conseqüentemente a corrente aumenta mesmo mantendo a mesma tensão V_{df} . Além da tensão V_p , as dimensões do canal também influenciam na sua resistência, o que afeta também a corrente [86]. Vamos definir como L o comprimento do canal, que é a distância percorrida pelos elétrons no canal desde a fonte até o dreno e, W como a largura do canal.

Como vimos, no MOSFET a porta está separada do grafeno por um material isolante (300 nm de óxido de silício). Por este motivo não há corrente entre a porta e a fonte. A tensão entre a fonte e o dreno pode ser calculada por:

$$V_{df} = R_{df} \cdot I_d, \quad (5.1)$$

onde R_{df} é a resistência no canal do dispositivo, entre o dreno e a fonte.

Nos próximos tópicos desta sessão, vamos apresentar a montagem do dispositivo MOSFET de grafeno e os resultados das medidas realizadas.

5.3.1 MONTAGEM DO DISPOSITIVO

O dispositivo foi confeccionado no laboratório de Eletrônica Orgânica do Instituto de Ciências Exatas, departamento de Física da UFJF. Como já mencionamos, o dispositivo é o tipo MOSFET, onde uma das placas é o substrato de silício, o isolante é o óxido de silício e a segunda placa do capacitor é o material de grafeno que nós sintetizamos via CVD diretamente no SiO_2/Si sem catalisador, não havendo a necessidade de transferência. Com a deposição direta do grafeno em substrato dielétricos, a fabricação dos dispositivos tornou-se consideravelmente mais simples e rápido.

Com o filme de grafeno já crescido no substrato isolante, retiramos parte do filme das laterais do substrato, deixando apenas um retângulo central de largura $W = (5,00 \pm 0,01)mm$ e comprimento $L = (8,00 \pm 0,01)mm$ com material de grafeno, como mostrado no retângulo branco da Figura 44 (a). Esta limpeza foi feita com um cotonete, garantindo assim que não haja passagem de corrente entre o grafeno e a lateral do substrato de Si. Garantimos que a remoção foi completa e isso pode ser visto na interface do filme em cima do substrato, mostrada na Figura 43 (b).

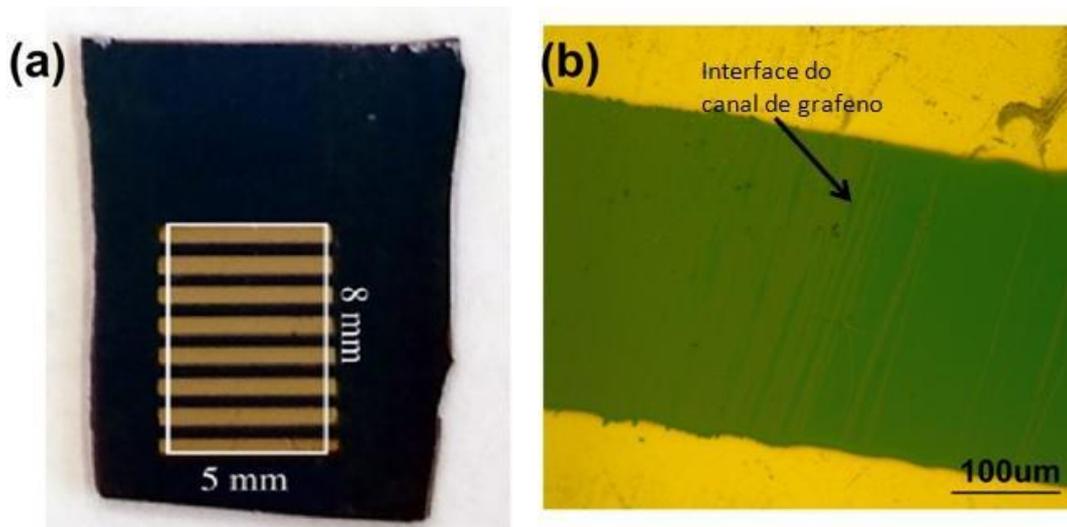


Figura 44: (a) Dispositivo após a deposição dos contatos metálicos. O retângulo demarcado em branco é onde se localiza o canal de grafeno. Em (b) tem-se uma imagem de microscopia óptica para visualização da interface do canal do dispositivo. As áreas em amarelo são os contatos metálicos.

Em seguida fizemos a deposição de filmes metálicos, mostrados na Figura 44, por cima do canal com material de grafeno, que são os contatos para os eletrodos de fonte e dreno no dispositivo MOSFET. Essa deposição foi realizada por evaporação térmica em um sistema composto por uma *glove box* com atmosfera inerte de gás nitrogênio que contém uma câmara de vácuo conectada a controladores para deposição por evaporação térmica. A câmara é acoplada a duas bombas de vácuo e a um sensor de pressão. A primeira bomba é mecânica e tem a função de reduzir a pressão do sistema a 10^{-3} mbar , que é considerado baixo vácuo. Por isso, há necessidade de uma segunda bomba turbo molecular, que tem a função de diminuir a pressão até 10^{-6} mbar , que é o vácuo requerido pelo sistema para iniciar uma deposição de alta qualidade. Na Figura 45 (a) temos a fotografia do sistema de *glove-boxes* onde se encontra o sistema de deposição de filmes finos metálicos. A Figura 45 (b) mostra o interior da câmara de vácuo onde a deposição é realizada. O substrato contendo o filme de grafeno é colocado num porta-amostra (1) giratório, para garantir a uniformidade da deposição. Uma máscara contendo o desenho dos contatos desejados é posicionada sobre o substrato para demarcar os locais de deposição. O metal (alumínio, no nosso caso) é inserido num cadinho (2) que é acoplado a um eletrodo, pois a evaporação se dá pelo aumento de temperatura gerado pela passagem de uma alta corrente elétrica.

Na Figura 45 (b) pode-se também observar o sensor (3) que mede a espessura do filme e a taxa de deposição.

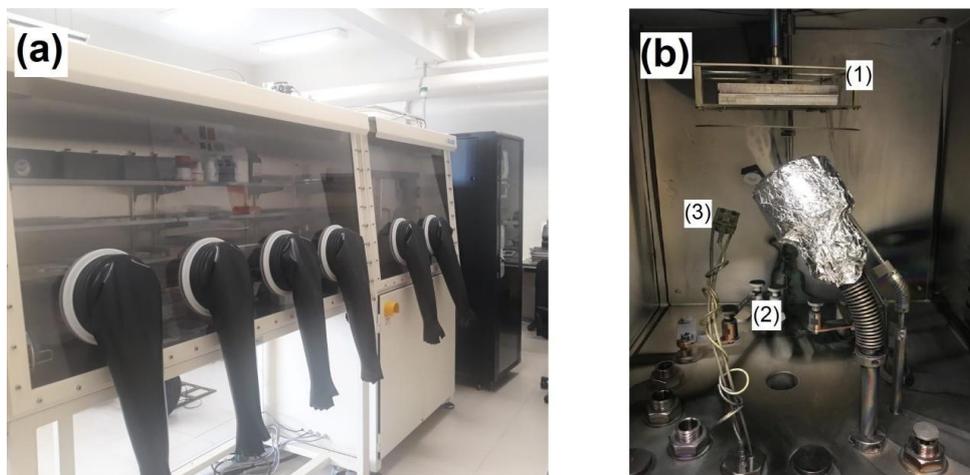


Figura 45: Sistema de deposição de filmes finos (LEO/UFJF) , onde são mostrados (a) a glove box, câmara, controlador do sistema e (b) interior da câmara, destacando o porta amostra, cadinho de evaporação e sensor de espessura do filme.

O metal que nós utilizamos para fazer os contatos foi alumínio com aproximadamente 99% de pureza e os cadinhos são de tântalo. Para iniciar a deposição, o sistema de monitoramento necessita de alguns parâmetros: material a ser depositado e sua densidade, rampa de potência, taxa de deposição etc. A potência foi ajustada de zero até o valor onde se inicia a evaporação do metal por Efeito Joule. Esse ajuste é feito de forma gradual para evitar uma evaporação súbita. A taxa de deposição foi ajustada em $1,2 \text{ \AA/s}$, que é controlada pela potência.

A Figura 46 (a) nos mostra o arranjo experimental para as medidas da corrente em função das tensões V_{df} e V_p . Na realização dessas medidas, utilizamos uma fonte de tensão/corrente da marca Keithley, modelo 2400 *SourceMeter*, para medição da corrente entre a fonte e o dreno. Uma outra fonte de tensão (marca SKILL – TEC, modelo SKFA - 03D) foi usada para a aplicação da tensão de porta, controlada de maneira manual. A Keithley é monitorada por uma plataforma de interface gráfica desenvolvida no Laboratório de Eletrônica Orgânica da UFJF através da ferramenta LabVIEW (*Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench*). A tensão V_{df} foi variada de -0,5 a 0,5 V em passos de 0,01 V. Já a tensão de porta foi variada de -30 a 30 V (máximo do equipamento), em passos de 0,5 V. Todas as

medidas foram repetidas três vezes, para cada tensão de porta. Como mostra na Figura 46 (b) a tensão de porta é aplicada na lateral do silício, que está isolada do canal de grafeno pelo óxido de silício. O dreno e a fonte são os eletrodos nos contatos de alumínio.

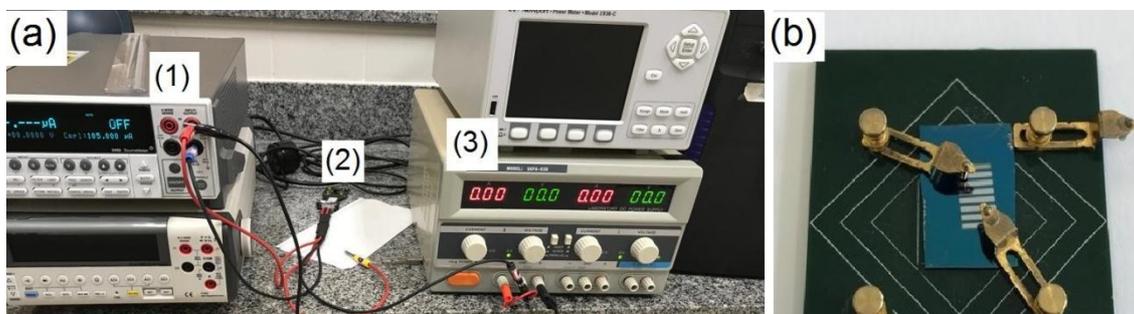


Figura 46: (a) Montagem experimental para realização das medidas, mostrando a Keithley (tensão de dreno/fonte) em (1), o dispositivo (2) e a fonte de tensão de porta (3) onde é regulada a aplicação da tensão de porta. Em (b) temos o arranjo dos eletrodos de dreno e fonte nos contatos de alumínio e o eletrodo para aplicação da tensão de porta na lateral do substrato, em contato com o silício.

5.3.2 MEDIDAS ELÉTRICAS EM DISPOSITIVOS DE GRAFENO CRESCIDO COM FLUXO DE GÁS CONTÍNUO

Nesta sessão vamos apresentar os resultados das medidas mais relevantes nos dispositivos do tipo MOSFET confeccionados com grafeno crescido diretamente em substrato de SiO_2/Si por CVD sem catalisador, com fluxo contínuo de gás. Como mostrado nas análises da morfologia e espectroscopia Raman, o filme crescido em 1 hora não teve uma cobertura completa do substrato, por este motivo esta síntese não é viável para fabricação de dispositivos. Com os filmes crescidos em 2 horas, nós fabricamos dispositivos, porém as medidas não foram coerentes, pois a cada medida realizada, sem a mudança de parâmetros, obtivemos resultados diferentes de corrente, o que torna as medidas não confiáveis. Este resultado pode estar relacionado com o fato de estas amostras não possuírem também filmes contínuos. Os filmes crescidos em 3 horas, como vimos em resultados anteriores, possuem uma boa cobertura, onde toda amostra apresenta praticamente a mesma quantidade de camadas, sendo então homogênea. Vamos então apresentar as medidas destes filmes, crescidos com fluxo

contínuo de 3 h. A Figura 47 apresenta a relação da corrente em função da tensão do dreno/fonte (V_{df}) para diferentes valores de tensão de porta para estas amostras, as barras de erro destas medidas não foram apresentadas no gráfico, pois nas medidas realizadas obtivemos o mesmo valor de corrente para um mesmo valor de tensão, ou seja, não houve flutuação no valor da corrente. As dimensões do dispositivo são $W = (5,00 \pm 0,01)mm$ e $L = (8,00 \pm 0,01)mm$. O inset mostra uma ampliação do gráfico para a região de 0,5 V.

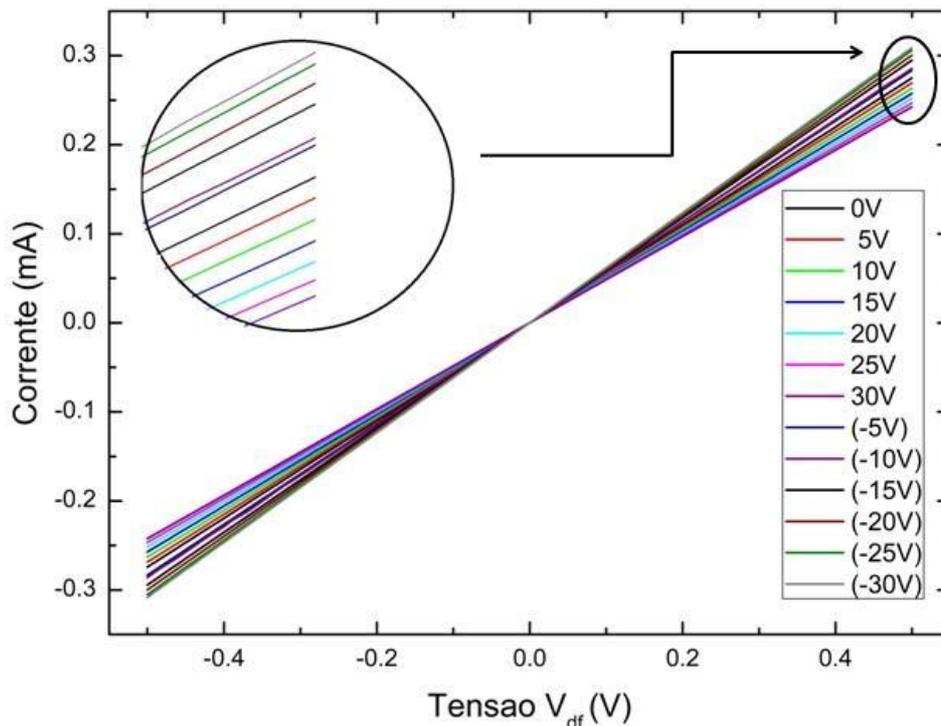


Figura 47: Gráfico da corrente em função da tensão dreno/fonte para diferentes valores de tensão de porta. O inset mostra uma ampliação do gráfico para a região próxima a 0,5 V.

Na Figura 48 temos o gráfico da corrente em função da tensão de porta para uma tensão de dreno/fonte de 0,5 V. Neste gráfico fica clara a variação da corrente em função da tensão de porta. Para uma tensão de porta nula, a corrente tem um valor de $I_d = 0,27 mA$, para uma tensão de dreno e fonte de 0,5V, ao aumentar o valor da tensão de porta negativa até $V_p = -30,0 V$, a corrente aumenta para um valor de $I_d = 0,31 mA$. Para tensões de porta positivas, a corrente diminui, chegando a um mínimo de $I_d = 0,24 mA$ para uma tensão de porta máxima de $+30,0 V$. O comportamento da corrente está coerente com a concentração majoritária dos portadores de carga positivos

identificados pelo Efeito Hall, corroborando o fato de que o material crescido é do tipo p.

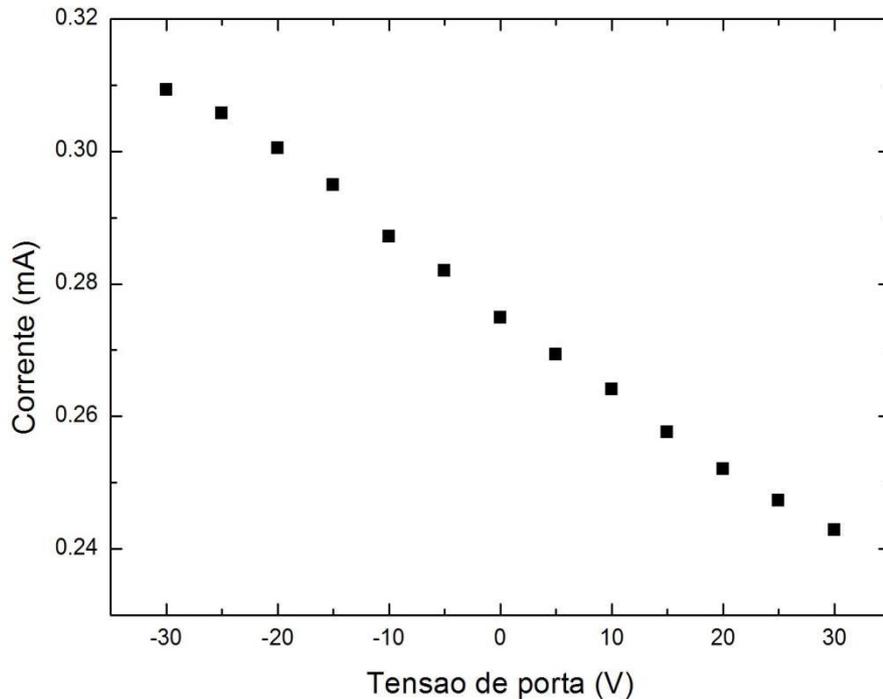


Figura 48: Gráfico da corrente em função da tensão de porta em um range de $(-30,0 \pm 0,1) V$ a $(30,0 \pm 0,1) V$ a um passo de 5V, para uma tensão de dreno/fonte ($V_{df} = 0,50 \pm 0,01) V$.

Como o material é dopado tipo-p, temos que a energia de Fermi está abaixo do ponto de Dirac, como mostrado na Figura 49 (a). Isso nos diz que, para uma tensão de porta nula, o nível de Fermi não se encontra exatamente entre as bandas de valência e condução [87]. Em grafeno dopado, a energia de Fermi pode estar acima do nível de Fermi. Neste caso, os portadores de carga são majoritariamente negativos, e temos uma dopagem extrínseca tipo-n [88]. As Figuras 49 (b, c) representam a variação do nível de Fermi ao se aplicar uma tensão de porta em um dispositivo dopado tipo-p. Dessa forma, ao aplicar uma tensão de porta negativa (Figura 49 (b)), há um aumento de portadores de carga positivos na amostra, deslocando o nível de Fermi para baixo. Ao aplicar uma tensão de porta positiva, como exemplificado na Figura 49 (c), tem-se uma de portadores de carga positivos, deslocando o nível de Fermi para cima. A Figura 49 (d) é uma representação esquemática do comportamento da corrente

em função da tensão de porta aplicada: observamos que, ao aplicar uma tensão negativa, o valor da corrente aumenta, e ao aplicar uma tensão positiva, o valor da corrente diminui até atingir a tensão nas proximidades do ponto de Dirac. Este é exatamente o comportamento observado em nossas amostras crescidas com fluxo contínuo de gases, mostrado no gráfico da Figura 48.

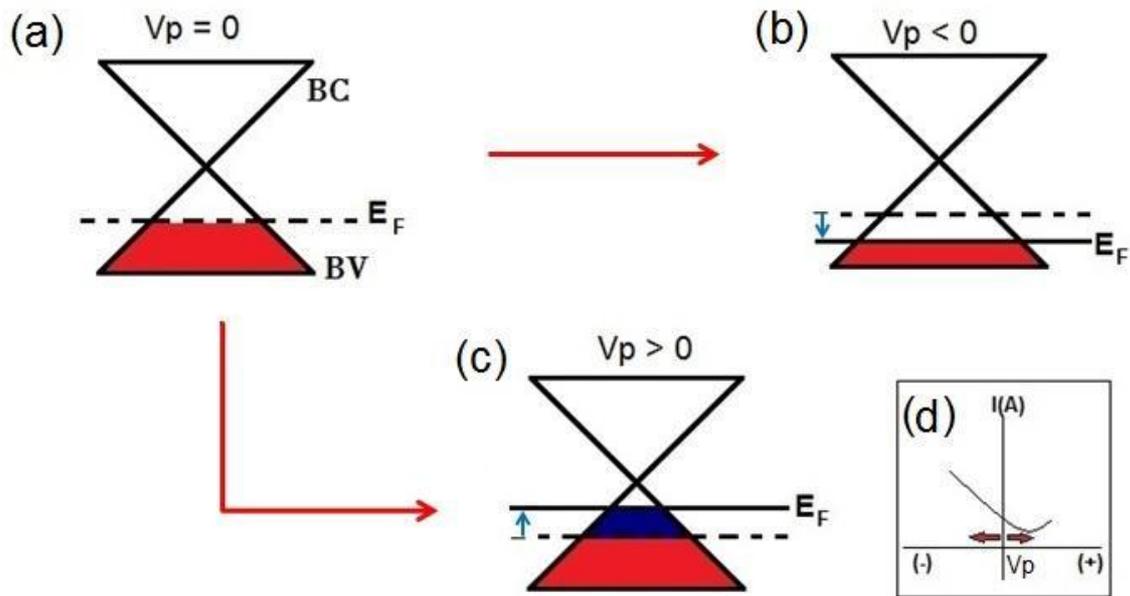


Figura 49: (a) Esquema da energia de Fermi para um material dopado tipo -p, (b) variação do nível de Fermi ao aplicar uma tensão de porta positiva e (c) negativa. (d) Esquema do comportamento da corrente em um material dopado tipo-p ao ser aplicado uma tensão de porta positiva e negativa.

Em nossas medidas, como mostra na Figura 48, não foi possível determinar o valor da tensão nas proximidades do ponto de Dirac, o que nos diz que em nossas amostras a tensão (V_0) é superior a + 30.0 V. A indeterminação da tensão nas proximidades do ponto de Dirac nos impossibilita de determinar o valor da variação da energia de Fermi, pois são variáveis dependentes entre si, como mostramos a Equação 1.13 da sessão 1.2.1.

O resultado que nós obtemos no crescimento dos filmes de grafeno via CVD sem catalisador usando substratos dielétricos no qual estão dopados tipo-p estão de acordo com outros trabalhos na literatura. Liu [16] e seus colaboradores confeccionaram dispositivos a base de grafeno crescido via CVD sem catalisador e os resultados de medidas elétricas são equivalentes aos que

observamos em nosso trabalho. A Figura 50 mostra o gráfico da corrente em função da tensão de porta do trabalho de Liu et al. [16], onde podemos observar que o ponto de Dirac está deslocado para valores positivos, indicando uma dopagem tipo-p.

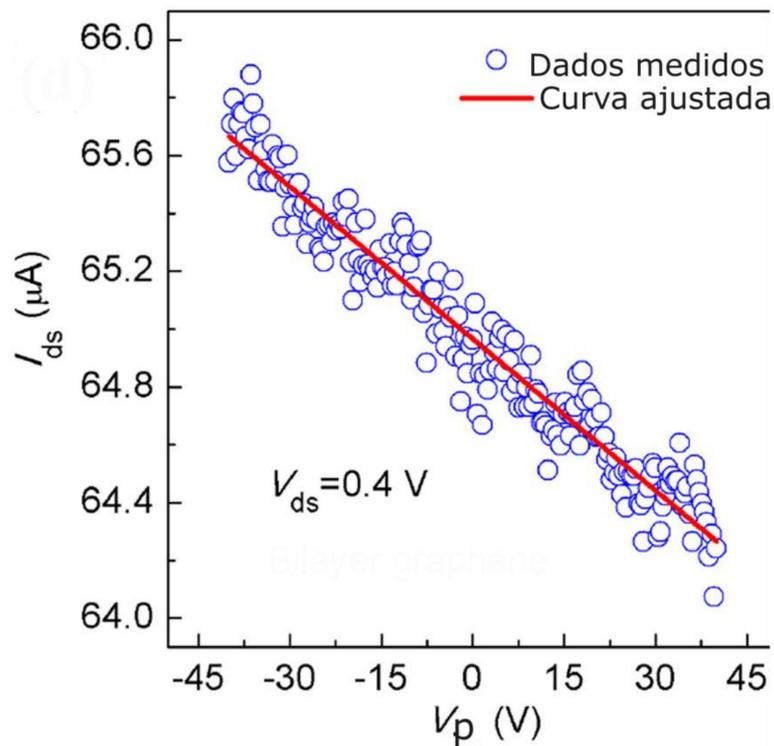


Figura 50: Gráfico da corrente em função da tensão de porta no qual o ponto de Dirac está deslocado para valores positivos, característico de material dopado tipo-p [16].

Barbosa [17] e seus colaboradores realizaram medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS – X-ray photoelectron spectroscopy) nas amostras de grafeno crescido em SiO_2/Si via CVD sem catalisador e observaram quantidades razoáveis de contaminantes CO e CO_2 , como mostra na Figura 51. Esses contaminantes podem ser a causa da dopagem tipo-p dos materiais crescidos em SiO_2/Si [29].

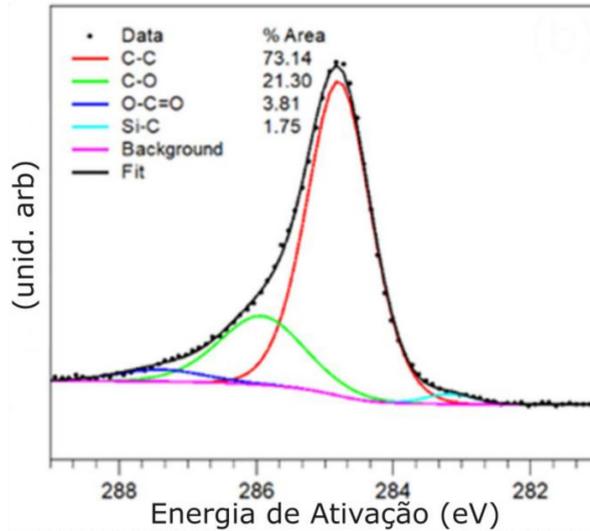


Figura 51: Medida de XPS em amostras de grafeno crescido em SiO₂/Si por CVD sem catalisador [17].

A capacitância do dispositivo fabricado foi calculada segundo a Equação 1.11 da seção 1.3.1. Sabendo que a espessura do óxido do substrato que utilizamos é de 300 nm, a capacitância do dispositivo tem o valor de $C = 1,15 \times 10^{-4} F/m^2$. Calculamos a resistência no canal do dispositivo, através dos dados experimentais obtidos nas medidas de corrente e tensão de dreno/fonte, utilizando a Equação 6.1 da seção 6, obtendo um valor de $R_{df} = (1852 \pm 77) \Omega$. Comparando este valor de resistência com a resistência determinada pela resistência de folha nas medidas do Efeito Hall (Tabela 7) e os conceitos vistos na sessão 2.1 obtemos $R = (1760 \pm 158) \Omega$. Os valores das incertezas dessas medidas foram calculados baseados na teoria de erros e medidas utilizando a Equação 5.2.

$$\frac{\Delta w}{w} = \sqrt{\left(\frac{\Delta X}{X}\right)^2 + \left(\frac{\Delta Y}{Y}\right)^2 + \dots}, \quad (5.2)$$

onde w é o resultado da operação em questão, X e Y são as variáveis da operação, os Δ são suas respectivas incertezas.

Observamos que os respectivos valores calculados estão na mesma ordem de grandeza, assim para nível de comparação entre esses valores, a Equação 5.3 nos mostra o erro percentual:

$$\left| \frac{1760-1852}{1760} \right| \times 100 = 5\% \quad (5.3)$$

Com base na relação percentual na comparação entre os dois valores de resistência, podemos dizer que são equivalentes, como o esperado.

5.3.3 MEDIDAS ELÉTRICAS EM DISPOSITIVOS DE GRAFENO CRESCIDO COM FLUXO DE GÁS PULSADO

Investigamos as propriedades eletrônico do material sintetizado com fluxo pulsado de gás. Como vimos nos espectros Raman e nas imagens de microscopia eletrônica de varredura, as sínteses como fluxo contínuo em três horas e pulsado com tempo de cura de 1 minuto CH₄ (5:1-on:off) para o gás metano são amostras muito parecidas, e por isto não iremos apresentar aqui as medidas do dispositivo da síntese pulsado CH₄ (5:1-on:off). Nas amostras crescidas com tempo de cura de 3 minutos para o gás metano e hidrogênio pulsado com tempo de cura de 1 minuto (CH₄ (3:1-on:off), H₂ (5:1-on:off)) não tivemos resultados coerentes, uma vez que para cada medida realizada nas mesmas condições e mesmos parâmetros, os valores de correntes eram muito diferentes, o que tornam essas medidas incertas.

Apresentamos então as medidas elétricas da amostra crescida com fluxo pulsado de CH₄ com tempo de cura de 3 min (CH₄ (3:1-on:off)), lembrando que esta amostra é mais homogênea e mais cristalina em relação às outras amostras de crescidas com fluxo pulsado, quando analisamos as imagens de microscopia e espectros Raman. Os resultados das medidas da corrente em função da tensão de dreno/fonte e em função da tensão de porta para $V_{df} = 0,5 V$ estão apresentados nas Figuras 52 e 53, respectivamente. Novamente, variamos os valores de V_{df} de $(-0,50 \pm 0,01) V$ a $(0,50 \pm 0,01) V$. A tensão de porta foi variada de $(-15,0 \pm 0,1) V$ a $(+15,0 \pm 0,1) V$.

A amostra crescida com fluxo pulsado possui o mesmo comportamento geral que a amostra crescida com fluxo contínuo de CH₄. A corrente nessa amostra tem um valor de $6,9 \mu A$ para uma tensão de porta nula, o que é significativamente menor (duas ordens de grandeza), do que a corrente medida nas sínteses com fluxo contínuo de gás em 3 horas de crescimento. Isso está

relacionado com a quantidade dos portadores de carga que, como vimos nas medidas de Efeito Hall, é menor nesta amostra quando comparada à quantidade de portadores da amostra crescida com fluxo contínuo. Por isso, as curvas da Figura 52 apresentam-se mais ruidosas, mas observa-se a coerência no comportamento da corrente, as barras de erro destas medidas não foram apresentadas no gráfico, pois nas medidas realizadas obtivemos o mesmo valor de corrente para um mesmo valor de tensão. A não linearidade mostra a existência de junção de materiais distintos.

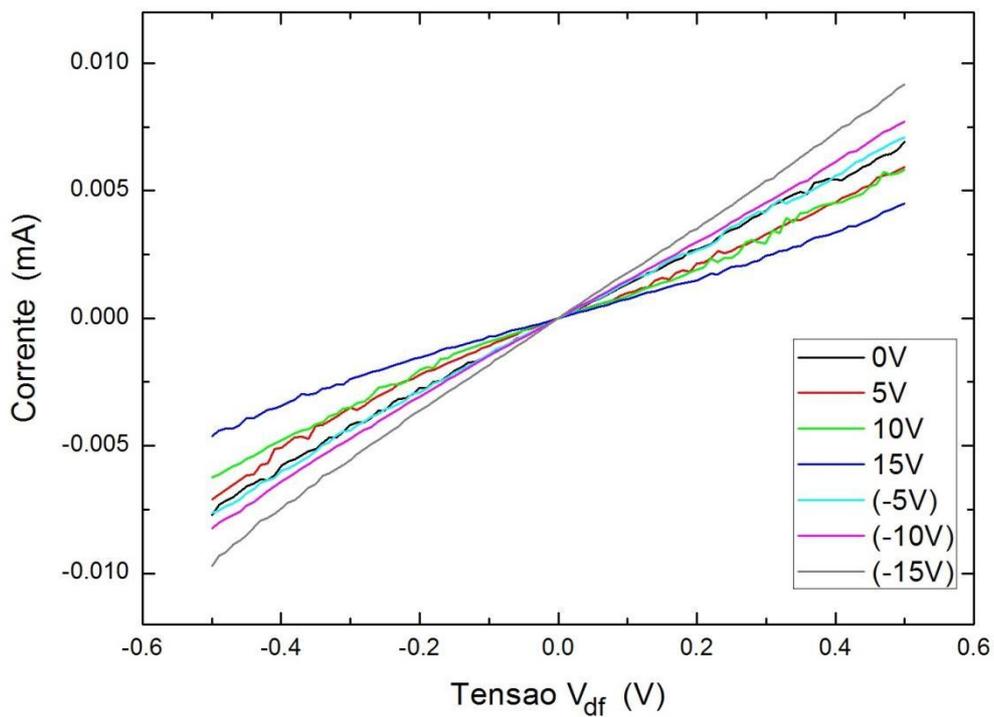


Figura 52: Gráfico da corrente em função da tensão dreno/fonte V_{df} para amostra crescida com fluxo pulsado de CH4 [3,3].

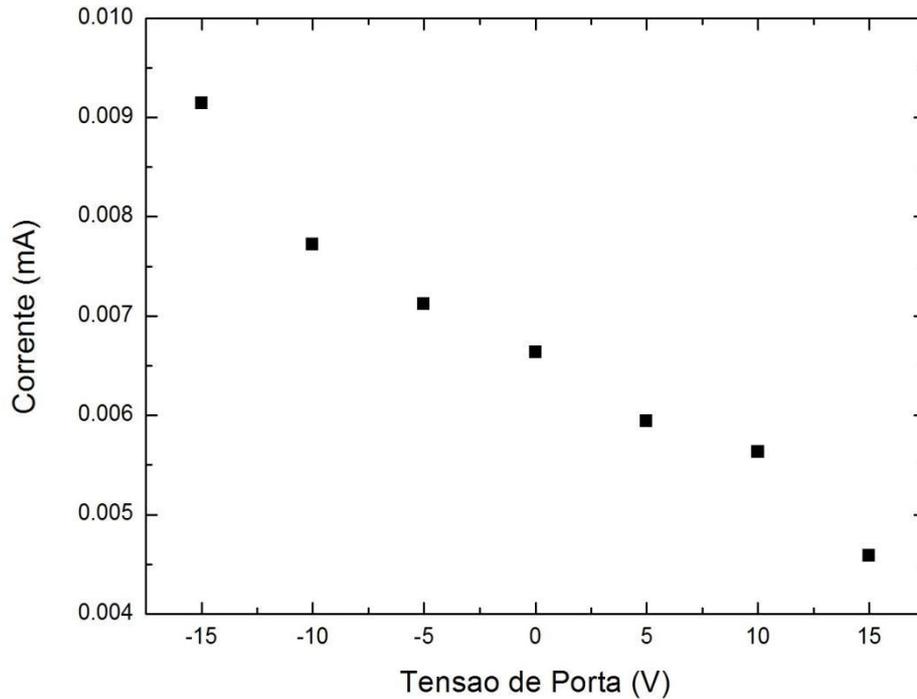


Figura 53: gráfico da corrente em função da tensão de porta para $V_{df} = (0,50 \pm 0,01) V$.

Não foi possível determinar os valores da variação da energia de Fermi, pois como vimos na Equação 1.13 da sessão 1.3.1, é necessário a identificação do valor de (V_0) . A resistência no canal do dispositivo foi calculada usando os valores de corrente e tensão dreno/fonte para uma tensão de porta nula, obtendo o resultado de $R_{df} = (5,5 \pm 0,6) \times 10^4 \Omega$. Comparando com a resistência determinada através da resistência de folha do Efeito Hall e associando com as dimensões do canal do dispositivo $R_{df} = (8 \pm 2) \times 10^4 \Omega$, observamos que são muito próximas na mesma ordem de grandeza, e segundo a análise do erro percentual dos dois valores de resistência calculado (Equação 5.3) com erro menor que, assim podemos dizer que são semelhantes, como o esperado.

$$\left| \frac{(5.5 \times 10^4) - (8 \times 10^4)}{5.5 \times 10^4} \right| \times 100 = 45\%$$

CONCLUSÃO

No presente trabalho, usamos dois principais métodos de operação CVD para sintetizar filmes de grafeno sem catalisador, ou seja, direto em substrato de óxido de silício, fizemos com fluxo contínuo de gás e com fluxo pulsado de gás. Nas sínteses com fluxo contínuo de gás investigamos quatro tempos de sínteses 0,5 horas, 1 hora, 2 horas e 3 horas. Os resultados nos mostraram que para tempos inferiores a 1 hora de síntese não teve crescimento de material. À medida que aumentamos o tempo de síntese, ilhas de grafeno começam a se formar, sendo que em 1 hora temos grande áreas com filme de grafeno, mas não cobre toda a superfície do substrato. Já com 2 horas de síntese, todo o substrato é coberto, mas as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que algumas áreas têm mais sobreposição de material de carbono do que outras áreas. As amostras crescidas em 3 horas apresentam muitas camadas de grafeno, a análise da morfologia mostra que as sínteses de 3 horas apresentam maior uniformidade, onde em todo substrato as análises feita indicam ter o mesmo número de camadas. Porém, nos espectros Raman, os filmes crescidos em 3 horas possuem maior largura a meia altura das bandas D, G e 2D o que indicam menor cristalinidade das amostras. Em todas as sínteses as amostras apresentam razão I_D/I_G elevado, indicando defeitos nos filmes. Além disso, os resultados nos mostraram que não obtivemos monocamada de grafeno, mesmo nas sínteses de 1 hora, as ilhas de grafeno formadas apresentam sobreposição de filmes. Desta forma, entendemos que as sínteses crescidas em três horas, mesmo apresentando ser um material mais amorfo em relação a menores tempos de sínteses, essas amostras são as mais indicadas para fabricação de dispositivos FET por terem uma morfologia mais regular.

As sínteses com gás pulsado foi um método criado para este trabalho onde o tempo de crescimento dos filmes é dividido em períodos nos quais temos certo tempo de cura – sem gás, e certo tempo introduzindo o gás no sistema. Fizemos um estudo com o tempo de cura para o gás precursor de carbono e nossos resultados mostraram que 1 minuto de tempo de cura, não é muito relevante, uma vez que as amostras são muito similares as amostras

com fluxo contínuo de gás crescidas em 3 horas. As amostras com o tempo de cura de 3 minutos, em um período de 6 minutos, mostram diferenças significativas. Os espectros Raman indicam largura a meia altura de bandas mais estreitas, indicando maior cristalinidade do material. Resultado este que comprova a ideia inicial da síntese com pulsado de gás, onde o tempo de cura se faz necessário para que átomos de carbono soltos no substrato – que não completaram as ligações necessárias para formação do filme cristalino, possam ser “levados” para fora do sistema, formando assim, um filme mais cristalino. As amostras com fluxo pulsado de gás, assim como no fluxo contínuo apresentam uma banda D elevada, indicando defeitos na amostra. Realizamos também sínteses com fluxo pulsado de gás hidrogênio com um tempo de cura de 1 minuto em um período de 6 minutos. Os resultados dessas amostras nos revelam que diferente do metano, esse tempo de cura ocasiona impactos relevantes nas amostras. Estas amostras apresentaram um material mais amorfo em relação a todas as sínteses sendo que nas imagens MEV não conseguiram identificar o material e os espectros Raman mostraram bandas D e G largas e razão I_{2D}/I_G muito pequena. Nas análises elétricas, as amostras com fluxo pulsado de hidrogênio apresentaram o maior valor de resistência de folha. Dessa forma, entendemos a importância desse gás para cristalização dos filmes de grafeno.

No geral, entendemos que o crescimento de grafeno sem catalisador não é autolimitado, ou seja, quanto maior o tempo de exposição do substrato ao fluxo do gás precursor maior a quantidade de material depositado. O conjunto de análises realizadas mostram que em todas as amostras os filmes são multicamadas e policristalinos.

As medidas elétricas mostram uma menor resistência de folha nas amostras de 3 horas com fluxo contínuo de gás. Além disso, vimos que as amostras crescidas direto em substrato de óxido de silício são dopadas, nos espectros Raman vimos indícios dessa dopagem e com a técnica de efeito hall determinamos que a dopagem é do tipo-p, uma vez que os portadores de carga são majoritariamente positivos. Essa análise se conclui com a fabricação do dispositivo do tipo mosfet, onde ao medir a variação da corrente em função da variação de tensão de porta, houve um deslocamento do ponto de Dirac para valores positivos de tensão de porta. Essa dopagem foi observada nos dois

tipos de sínteses, fluxo contínuo e pulsado de gás, o que nos diz que a dopagem pode estar relacionada com o substrato de óxido de silício, como vimos também em outros trabalhos na literatura.

Os dois resultados apresentados dos dispositivos mosfet foram como as sínteses de 3 horas fluxo contínuo e fluxo pulsado de gás com tempo de cura de 3 minutos. Observamos uma variação da corrente ao aumentar a tensão de porta para valores positivos e negativos. Para as sínteses com fluxo contínuo a corrente de fonte de dreno foi mais elevada se compara com a síntese de fluxo pulsado. Esse fato pode estar relacionado com a resistividade do material crescido ou até mesmo com a quantidade de defeitos da amostra.

Como vimos, a síntese de grafeno sem catalisador é promissora e vantajosa, uma vez que não há necessidade de transferência de substrato, podendo assim ter uma aplicação direta. Com os resultados apresentados neste trabalho, fica evidente que é esta rota para crescimento de grafeno é muito vantajosa e com resultados interessantes a nível de aplicação, ainda há muito a ser explorado nas sínteses de grafeno sem catalisador, nesse sentido para trabalhos futuros visamos explorar ainda mais a técnica de fluxo pulsado de gás investigando maiores tempos de síntese e variando o tempo de cura a fim de obter um filme cristalino de poucas camadas. Além disso, em algumas áreas isoladas das amostras, apresentou nanotubos de carbono. A análise feita nos revelou que esses nanotubos podem ser tanto de parede simples como de múltipla parede. O crescimento desses nanotubos não foi algo planejado. A investigação desses nanotubos nas amostras é uma grande proposta para trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS

- [1] F. Bellucci, Panorama Tecnológico Grafeno, (2021) 1–64.
- [2] B.A.G. RODRÍGUEZ, Síntese e caracterização de grafeno oxidado e nanofitas de carbono e estudos de suas possíveis aplicações, Tese Doutorado Em Ciências Mater. (2015). <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/17706>.
- [3] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, of Monolayer Graphene, Science (80-.). 321 (2008) 385–388.
- [4] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, Nano Lett. 8 (2008) 902–907. <https://doi.org/10.1021/nl0731872>.
- [5] Y. Obeng, P. Srinivasan, An Overview of the Material , Devices , and Applications, Electrochem. Soc. Interface. 20 (2011) 47–52.
- [6] K.S.. Novoselov, Electric_field_effect_in_atomi_ transporte eletrico.PDF, (n.d.).
- [7] U.B. Ayhan, Production of Carbon Nanotubes By Chemical Vapor Deposition, (2004) 1–75.
- [8] N.G. Sahoo, S. Rana, J.W. Cho, L. Li, S.H. Chan, Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes, Prog. Polym. Sci. 35 (2010) 837–867. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.03.002>.
- [9] I.F. da C. Machado, J. Schultz, P. Peralta-Zamora, A.S. Mangrich, Contribuição química para o plano de gerenciamento de águas residuais de serviços de saúde, Quim. Nova. 36 (2017) 1533–1539. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170045>.
- [10] I.V.G. and A.A.F. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, 306 (2004) 666–669.
- [11] A.K. Geim, Graphene : Status and Prospects, 324 (2009) 1530–1535.
- [12] D.B.D.E. Lima, Variações no grafeno: Uma abordagem ab-initio de novas estruturas bidimensionais, (2012) 170.
- [13] S. Bae, H.K. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, D.

- Im, T. Lei, Y. Il Song, Y.J. Kim, K.S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B.H. Hong, S. Iijima, 30 inch Roll-Based Production of High-Quality Graphene Films for Flexible Transparent Electrodes, (2009). <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.132>.
- [14] Largescale_pattern_growth_of_g- grafeno de grande area cvd- introdução.PDF, (n.d.).
- [15] J.W. Suk, A. Kitt, C.W. Magnuson, Y. Hao, S. Ahmed, J. An, A.K. Swan, B.B. Goldberg, R.S. Ruoff, Transfer of CVD-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates, *ACS Nano*. 5 (2011) 6916–6924. <https://doi.org/10.1021/nn201207c>.
- [16] Q. Liu, Y. Gong, T. Wang, W.L. Chan, J. Wu, Metal-catalyst-free and controllable growth of high-quality monolayer and AB-stacked bilayer graphene on silicon dioxide, *Carbon N. Y.* 96 (2016) 203–211. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.075>.
- [17] A.N. Barbosa, F. Ptak, C.D. Mendoza, M.E.H. Maia da Costa, F.L. Freire, Direct synthesis of bilayer graphene on silicon dioxide substrates, *Diam. Relat. Mater.* 95 (2019) 71–76. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.04.006>.
- [18] J. Luo, J. Wang, F. Xia, X. Huang, Catalyst-free synthesis of few-layer graphene films on silicon dioxide/Si substrates using ethylene glycol by chemical vapor deposition, *Mater. Res. Express*. 6 (2019). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaf491>.
- [19] R.J. Young, I.A. Kinloch, L. Gong, K.S. Novoselov, The mechanics of graphene nanocomposites: A review, *Compos. Sci. Technol.* 72 (2012) 1459–1476. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.05.005>.
- [20] D. Wei, J. Kivioja, Graphene for energy solutions and its industrialization, *Nanoscale*. 5 (2013) 10108–10126. <https://doi.org/10.1039/c3nr03312k>.
- [21] D. Chen, L. Tang, J. Li, Graphene-based materials in electrochemistry, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 3157–3180. <https://doi.org/10.1039/b923596e>.
- [22] K.S. Novoselov, V.I. Fal'Ko, L. Colombo, P.R. Gellert, M.G. Schwab, K. Kim, A roadmap for graphene, *Nature*. 490 (2012) 192–200. <https://doi.org/10.1038/nature11458>.
- [23] G.A. Ferrari, Produção e Caracterização de Membranas Suspensas de

- Grafeno por, (2014) 69.
- [24] R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes, *Adv. Phys.* 60 (2011) 413–550. <https://doi.org/10.1080/00018732.2011.582251>.
- [25] A.R. Cadore, Estudo das Propriedades Elétricas e de Sensoriamento de H₂ em Heteroestruturas Bidimensionais de Grafeno Estudo das Propriedades Elétricas e de Sensoriamento de H₂ em Heteroestruturas Bidimensionais de Grafeno, Tese Apresentada Ao Dep. Física, UFMG. (2017).
- [26] B. Max, D.S. Melo, Estrutura eletrônica de folhas de grafeno onduladas Estrutura eletrônica de folhas de grafeno onduladas, (2015).
- [27] A.H.C. Neto, The electronic properties of graphene, 81 (2009). <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>.
- [28] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A.A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature.* 438 (2005) 197–200. <https://doi.org/10.1038/nature04233>.
- [29] A.R. Cadore, Influência de Impurezas Ionizadas e Moléculas Adsorvidas no Mecanismo de Transporte Elétrico de Grafeno, (2013) Diss. Mestr.
- [30] E.O. Vilar, J.E.D. V. Segundo, Grafeno: uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos, *Rev. Eletrônica Mater. e Process.* 11 (2016) 54–57.
- [31] R.G. Costa, Influência dos parâmetros de deposição nas propriedades óticas e elétricas de filmes finos de óxido de zinco gálio produzidos via pulverização catódica, (2020).
- [32] T.A. Faraco, Desenvolvimento de Biosubstratos Transparentes para a Aplicação em Diodos Orgânicos Emissores de Luz Flexíveis, Tese Doutorado. UFJF (2019) 2013–2015.
- [33] E.L. MAGALHÃES, CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DOS EFEITOS DA DUPLA IMPLANTAÇÃO DE NITROGÊNIO EM GRAFITE: ANÁLISE DA VARIAÇÃO DA RESISTIVIDADE E EFEITO HALL BASEADA NA INTERAÇÃO COM AS LIGAÇÕES - σ (PLANO GRAFENO) E LIGAÇÕES - π ., Diss. Mestr. (2018).
- [34] E. Raman, C.V. Raman, M. Raman, N.M. Raman, Entenda o que é

- espectroscopia Raman, (1928).
- [35] L.M. Moreira, Raman spectroscopy of graphene: probing phonons, electrons and electron-phonon interactions, Tese Doutorado. (2009) 1–148.
- [36] A.P.G. Pereira, Estudo da Interação do Elétron-Fônon em Nanotubos de Carbono por Espectroscopia Raman Ressonante, (2009) 1–119.
- [37] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, *Phys. Rep.* 473 (2009) 51–87. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>.
- [38] S.D. Costa, J.E. Weis, R. Beams, L. Novotny, Y. Wang, Z. Su, E. Marta, 2D Raman band of single-layer and bilayer graphene, (2016). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/682/1/012013>.
- [39] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, in *Graphene Related Systems* The Authors, (n.d.).
- [40] L.G. de O.L. Cancado, RAMAN SPECTROSCOPY of NANOGRAFITES, (2006).
- [41] U. Federal, D.E.J.D.E. Fora, Universidade Federal de Juiz de Fora Instituto de Ciências Exatas Departamento de Química, c (2009) 2–3.
- [42] M.M. Lucchese, F. Stavale, E.H.M. Ferreira, C. Vilani, M.V.O. Moutinho, R.B. Capaz, C.A. Achete, A. Jorio, Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene, *Carbon* N. Y. 48 (2010) 1592–1597. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.12.057>.
- [43] L.G. Cançado, A. Jorio, E.H.M. Ferreira, F. Stavale, C.A. Achete, R.B. Capaz, M.V.O. Moutinho, A. Lombardo, T.S. Kulmala, A.C. Ferrari, Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies, *Nano Lett.* 11 (2011) 3190–3196. <https://doi.org/10.1021/nl201432g>.
- [44] L.G. Cançado, M.G. Da Silva, E.H. Martins Ferreira, F. Hof, K. Kampioti, K. Huang, A. Pénicaud, C.A. Achete, R.B. Capaz, A. Jorio, Disentangling contributions of point and line defects in the Raman spectra of graphene-related materials, *2D Mater.* 4 (2017). <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa5e77>.
- [45] J. Ribeiro-Soares, M.E. Oliveros, C. Garin, M. V. David, L.G.P. Martins, C.A. Almeida, E.H. Martins-Ferreira, K. Takai, T. Enoki, R. Magalhães-

- Paniago, A. Malachias, A. Jorio, B.S. Archanjo, C.A. Achete, L.G. Cançado, Structural analysis of polycrystalline graphene systems by Raman spectroscopy, *Carbon* N. Y. 95 (2015) 646–652. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.08.020>.
- [46] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, 187401 (2006) 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>.
- [47] V. Carozo, C.M. Almeida, B. Fragneaud, P.M. Bed^o, M.V.O. Moutinho, N.F. Andrade, A.G.S. Filho, M.J.S. Matos, B. Wang, M. Terrones, R.B. Capaz, A. Jorio, C.A. Achete, L.G. Canc, Resonance effects on the Raman spectra of graphene superlattices, 085401 (2013) 1–10. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.085401>.
- [48] K.E. Whitener, P.E. Sheehan, Graphene synthesis, *Diam. Relat. Mater.* 46 (2014) 25–34. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.04.006>.
- [49] H.L. Poh, F. Šaněk, A. Ambrosi, G. Zhao, Z. Sofer, M. Pumera, Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties, *Nanoscale*. 4 (2012) 3515–3522. <https://doi.org/10.1039/c2nr30490b>.
- [50] C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin, Production, properties and potential of graphene, *Carbon* N. Y. 48 (2010) 2127–2150. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.01.058>.
- [51] J. Plutnar, M. Pumera, Z. Sofer, The chemistry of CVD graphene, *J. Mater. Chem. C*. 6 (2018) 6082–6101. <https://doi.org/10.1039/c8tc00463c>.
- [52] L.I. Johansson, A.A. Zakharov, L. Hultman, C. Virojanadara, Effects of Al on epitaxial graphene grown on 6H-SiC (0001) C Xia1,3, *Mater. Res. Express*. 1 (2014) 0–13. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/1/1/015606>.
- [53] K. Yagyu, T. Tajiri, A. Kohno, K. Takahashi, H. Tochiyara, H. Tomokage, T. Suzuki, Fabrication of a single layer graphene by copper intercalation on a SiC(0001) surface, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4864155>.
- [54] K. V. Emtsev, A.A. Zakharov, C. Coletti, S. Forti, U. Starke, Ambipolar

- doping in quasifree epitaxial graphene on SiC(0001) controlled by Ge intercalation, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 84 (2011) 1–6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.125423>.
- [55] I. Shtepliuk, V. Khranovskyy, R. Yakimova, Combining graphene with silicon carbide: Synthesis and properties - A review, *Semicond. Sci. Technol.* 31 (2016). <https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/11/113004>.
- [56] J. Zhang, F. Wang, V.B. Shenoy, M. Tang, J. Lou, Towards controlled synthesis of 2D crystals by chemical vapor deposition (CVD), *Mater. Today.* 40 (2020) 132–139. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.06.012>.
- [57] G. Malandrino, *Chemical Vapour Deposition. Precursors, Processes and Applications*. Edited by Anthony C. Jones and Michael L. Hitchman., *Angew. Chemie Int. Ed.* 48 (2009) 7478–7479. <https://doi.org/10.1002/anie.200903570>.
- [58] J. Coraux, A.T. N'Diaye, C. Busse, T. Michely, Structural coherency of graphene on Ir(111), *Nano Lett.* 8 (2008) 565–570. <https://doi.org/10.1021/nl0728874>.
- [59] I.D. Barcelos, Crescimento de Grafeno por CVD em folhas de Cobre, (2011) 66. <http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/JCBV-8PALHG>.
- [60] R. Abdalrheem, F.K. Yam, A.R. Ibrahim, H.S. Lim, K.P. Beh, O.F. Farhat, A.A. Oglat, A.A. Abuelsamen, M.Z.M. Jafri, Exploring 1-butanol as a potential liquid precursor for graphene synthesis via chemical vapour deposition and enhanced catalyzed growth methodology, *J. Nanoparticle Res.* 21 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11051-019-4650-y>.
- [61] I. Vlassiuk, M. Regmi, P. Fulvio, S. Dai, P. Datskos, G. Eres, S. Smirnov, Role of hydrogen in chemical vapor deposition growth of large single-crystal graphene, *ACS Nano.* 5 (2011) 6069–6076. <https://doi.org/10.1021/nn201978y>.
- [62] C. Mattevi, H. Kim, M. Chhowalla, A review of chemical vapour deposition of graphene on copper, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3324–3334. <https://doi.org/10.1039/c0jm02126a>.
- [63] M.I. Kairi, M. Khavarian, S.A. Bakar, B. Vigolo, A.R. Mohamed, Recent trends in graphene materials synthesized by CVD with various carbon precursors, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 851–879.

- <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1694-1>.
- [64] Z. Sun, Z. Yan, J. Yao, E. Beitler, Y. Zhu, J.M. Tour, Growth of graphene from solid carbon sources, *Nature*. 468 (2010) 549–552. <https://doi.org/10.1038/nature09579>.
- [65] Z. Li, P. Wu, C. Wang, X. Fan, W. Zhang, X. Zhai, C. Zeng, Z. Li, J. Yang, J. Hou, Low-temperature growth of graphene by chemical vapor deposition using solid and liquid carbon sources, *ACS Nano*. 5 (2011) 3385–3390. <https://doi.org/10.1021/nn200854p>.
- [66] J. Jang, M. Son, S. Chung, K. Kim, C. Cho, B.H. Lee, M.H. Ham, Low-temperature-grown continuous graphene films from benzene by chemical vapor deposition at ambient pressure, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep17955>.
- [67] Y. Shibuta, R. Arifin, K. Shimamura, T. Oguri, F. Shimojo, S. Yamaguchi, Low reactivity of methane on copper surface during graphene synthesis via CVD process: Ab initio molecular dynamics simulation, *Chem. Phys. Lett.* 610–611 (2014) 33–38. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.06.058>.
- [68] C. Hwang, K. Yoo, S.J. Kim, E.K. Seo, H. Yu, L.P. Biró, Initial stage of graphene growth on a Cu substrate, *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 22369–22374. <https://doi.org/10.1021/jp205980d>.
- [69] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff, Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils, *Science* (80-.). 324 (2009) 1312–1314. <https://doi.org/10.1126/science.1171245>.
- [70] C.S. Chen, C.K. Hsieh, Effects of acetylene flow rate and processing temperature on graphene films grown by thermal chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*. 584 (2015) 265–269. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.12.012>.
- [71] C. Farmacêuticas, E. Salvador, E.P. Grande, João Usberco, (2002).
- [72] P.W. Sutter, J.I. Flege, E.A. Sutter, Epitaxial graphene on ruthenium, *Nat. Mater.* 7 (2008) 406–411. <https://doi.org/10.1038/nmat2166>.
- [73] E. Sutter, P. Albrecht, P. Sutter, Graphene growth on polycrystalline Ru thin films, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 93–96. <https://doi.org/10.1063/1.3224913>.

- [74] A.N. Obraztsov, E.A. Obraztsova, A. V. Tyurnina, A.A. Zolotukhin, Chemical vapor deposition of thin graphite films of nanometer thickness, *Carbon* N. Y. 45 (2007) 2017–2021. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.05.028>.
- [75] C.A.D. Mendoza, Cesar Augusto Diaz Mendoza Síntese e caracterização estrutural do grafeno sobre Ge (100) obtido por deposição química na fase vapor, (2018).
- [76] I. Pasternak, M. Wesolowski, I. Jozwik, M. Lukosius, G. Lupina, P. Dabrowski, J.M. Baranowski, W. Strupinski, Graphene growth on Ge(100)/Si(100) substrates by CVD method, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep21773>.
- [77] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, (n.d.).
- [78] A.D.C. Gadelha, *Elementos de Espectroscopia Raman em Grafeno* Elementos de Espectroscopia Raman em Grafeno Universidade Federal do Ceará, (2013).
- [79] S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri, A.C. Ferrari, J. Robertson, Kohn Anomalies and Electron-Phonon Interaction in Graphite, (2008) 1–5.
- [80] I. Jauris, C.G. Kaulmann, A. Paula, B.T. Villalba, Y.P. Dias, M.P. Alves, R. Raffin, E. Ceretta, S. Binotto, PRODUCTION OF CARBON NANOTUBES BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION TECHNIQUE, (2011) 125–137.
- [81] A. Fatahi-Vajari, A. Imam, Analysis of radial breathing mode of vibration of single-walled carbon nanotubes via doublet mechanics, *ZAMM Zeitschrift Fur Angew. Math. Und Mech.* 96 (2016) 1020–1032. <https://doi.org/10.1002/zamm.201500160>.
- [82] M. Lucas, R.J. Young, Raman spectroscopic study of the effect of strain on the radial breathing modes of carbon nanotubes in epoxy/SWNT composites, *Compos. Sci. Technol.* 64 (2004) 2297–2302. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.01.021>.
- [83] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S.K. Saha, U. V. Waghmare, K.S. Novoselov, H.R. Krishnamurthy, A.K. Geim, A.C. Ferrari, A.K. Sood, Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor, *Nat. Nanotechnol.* 3

- (2008) 210–215. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.67>.
- [84] K.C. Yung, W.M. Wu, M.P. Pierpoint, F. V Kusmartsev, H. Hom, H. Kong, Introduction to Graphene Electronics – A New Era of Digital Transistors and Devices, (2013) 1–45.
- [85] P.G. Kroeff, TRANSISTOR DE EFEITO DE CAMPO DE PORTA ISOLADA - MOSFET Os, (n.d.).
- [86] M.F. Transistor, Transistores de Efeito de Campo, (n.d.).
- [87] Y. Yu, Y. Zhang, L. Jin, Z. Chen, Y. Li, Q. Li, M. Cao, Y. Che, J. Yang, J. Yao, A fast response – Recovery 3D graphene foam humidity sensor for user interaction, Sensors (Switzerland). 18 (2018) 1–8. <https://doi.org/10.3390/s18124337>.
- [88] S. Scattering, A.B. Goncalves, A.R. Cadore, A.S. Ferlauto, H. Chacham, D. De Física, U.F.D.M. Gerais-ufmg, B. Horizonte, U.F. De Itajubá, Asymmetric Effect of Oxygen Adsorption on Electron and Hole Mobilities in Bilayer Graphene : Mechanisms, (2013) 6597–6604.