



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**



WELYSON TIANO DOS SANTOS RAMOS

**INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO DE HIDROGÊNIO NO  
CRESCIMENTO DE GRAFENO A BAIXA PRESSÃO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

BELO HORIZONTE - MG NOVEMBRO DE 2013

WELYSON TIANO DO SANTOS RAMOS

**INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO DE HIDROGÊNIO NO  
CRESCIMENTO DE GRAFENO A BAIXA PRESSÃO**

*Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física, do Instituto de Ciências Exatas, da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.*

Orientador:

*Prof. Dr. Rodrigo Gribel Lacerda*

**BELO HORIZONTE - MG NOVEMBRO DE 2013**

*Aos meus pais, José Cícero e Maria Odete, e ao meu irmão  
Dergivan Jayne, pessoas responsáveis pela construção dos  
fortes alicerces que me mantêm e pelos ensinamentos de vida.*

## Agradecimentos

---

Primeiramente, agradeço a Deus, pelas oportunidades que me proporcionou e por me confortar nas horas de aflição durante a realização deste trabalho;

Ao meu pai, *José Cícero Ramos (in memorian)*, que me ensinou a lutar pelos meus objetivos e me guiou pelos caminhos corretos, fazendo-me enxergar que a educação é realmente um dos meios de emancipação de um povo;

Em especial a minha mãe, *Maria Odete dos Santos Ramos*, por todos os esforços despendidos para me educar e pelo incentivo dado durante a minha formação, apesar de todas as dificuldades e principalmente pela dedicação como mãe em sua luta para garantir nosso sustento nos tempos difíceis;

A meu irmão, *Dorgivan Tayno dos Santos Ramos*, por sua força nos momentos difíceis;

A minha tia, *Maria José*, e ao meu tio, *Durval Macário*, pelo apoio e incentivos nos momentos que antecederam e sucederam o meu ingresso nesta Universidade, além do apoio moral e psicológico ao longo dos anos de graduação. Enfim, a todos os meus familiares;

A Douglas Rodrigues Miquita, pela força dada à realização desse trabalho e na ajuda incondicional com as imagens de microscopia eletrônica;

A Josias, pela amizade concedida, força nos momentos difíceis e correções ortográficas deste trabalho;

À Maria que me prestou grande apoio nas primeiras semanas do início do curso de mestrado, e por ter sido uma segunda mãe durante o período de realização deste trabalho;

De modo especial ao professor Dr. Rodrigo Gribel Lacerda, Orientador deste trabalho, que com paciência e profissionalismo acompanhou-me com orientações claras e valiosas para elaboração dessa pesquisa e para a minha formação.

Aos meus colegas de moradia, *Júlio Glauber, Mariano e Leonardo*, que me acolheram como verdadeiros irmãos;

De modo especial à Além-Mar, Evandro, Thiago Grasião, Thiago Cunha, Ingrid Barcelos e Juliana Alves, que me deram grande suporte no desenvolvimento desse trabalho, e pela amizade concedida;

A meus colegas de curso, Alisson e Tassius e demais colegas de Laboratório;

Aos professores, *Marlon, Milton, Marcos Paulo*, da Escola Estadual Pedro Joaquim de Jesus, pelo incentivo ao meu ingresso no nível superior;

Ao meu colega, *Douglas Laurent*, da Escola Estadual Pedro Joaquim de Jesus, pelo papel decisivo na minha escolha pela área de Física;

Aos meus colegas, *Manoel Messias, Bibiane*, e aos demais alunos e funcionários da Escola Estadual Pedro Joaquim de Jesus;

Aos meus colegas, *José Maria, Taisla, Pedro Juvêncio, Marcos Fábio, Fábio, Luiz Alberto, Fernando Claudino, Leonade Daviliano, Antony, Helder Vianna* e demais colegas de curso de graduação, pelo apoio durante todos esses anos;

Aos professores, *Wagner Ferreira, Ítalo Marcos, Maria Tereza, Iran Gléria, Kleber Serra, Ornellas Farias, Jenner Barret, Wanderley, Maria Socorro, Ghandi* e a todos os colegas, da Universidade Federal de Alagoas, por suas contribuições para a minha formação;

A todos os colegas e funcionários do Departamento de Física/ICEX, desta distinta universidade, pelo apoio conferido a mim nos momentos de necessidade.

*“A mente que se abre a uma nova ideia  
jamais voltará a seu tamanho original”  
— Albert Einstein*

## Resumo

---

Neste trabalho estudamos a influência do hidrogênio (na etapa de recozimento do cobre) no processo de crescimento de grafeno em folhas de cobre utilizando a técnica de deposição química na fase vapor (LPCVD). Para tal finalidade, propomos duas maneiras diferentes de expor o cobre aos gases utilizados no processo: encapsular o cobre entre duas placas de quartzo; deixar uma superfície do cobre exposta diretamente aos gases. Estamos interessados aqui em entender os efeitos do tratamento térmico (por meio do  $H_2$  durante a etapa de recozimento) na superfície do cobre. Para isso, utilizamos a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de força atômica (AFM). Foi observada uma correlação entre a rugosidade da superfície do cobre (após o tratamento) e a concentração de  $H_2$  utilizada no tratamento, sendo que o processo de tratamento encapsulado propicia uma superfície mais adequada ao crescimento. Observamos também que a utilização de altas concentrações de hidrogênio durante o recozimento do cobre provoca rasgos nos filmes de grafeno. Além disso, também processamos uma condição ideal para o crescimento de grafeno e obtivemos filmes de monocamadas de grafeno de alta qualidade. Finalmente, viabilizamos o processo de transferência desses filmes para o  $SiO_2/Si$ . Os filmes de grafeno obtidos foram caracterizados por diferentes técnicas, entre elas: MEV, microscopia óptica e espectroscopia Raman.

## Abstract

---

In this work we are interested in studying the influence of hydrogen (due to the annealing step of the copper) in the growth process of graphene on copper sheets, using the technique of chemical vapor deposition (LPCVD). For this purpose, we propose two different ways of exposing the copper to gases used in the process: encapsulating the copper between two quartz plates; leaving a copper surface directly exposed to the gases. We are interested in understanding the effects of heat treatment (using H<sub>2</sub> during the annealing step) on the surface of the copper. For this, we use the technique of scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). A correlation was observed between the surface roughness of the copper (after treatment) and H<sub>2</sub> concentration used in the treatment, and the treatment procedure encapsulated provides a surface more suitable for the growth. We also observed that the use of high concentrations of hydrogen during annealing of copper causes tears in graphene films. Furthermore, we want to establish an ideal condition for the growth of graphene and get films of monolayer graphene of high quality. We intend to facilitate the process of transfer these films to SiO<sub>2</sub>/Si. The graphene films obtained were characterized by different techniques, including: SEM, optical microscopy and Raman spectroscopy.



## Sumário

---

<b>Resumo</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>II</b>
<b>Lista de figuras</b> .....	<b>V</b>
<b>Lista de Tabelas</b> .....	<b>IX</b>
<b>1 - O carbono e a estrutura eletrônica do grafeno</b> .....	<b>1</b>
<b>Introdução</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 - O carbono</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2 - O grafeno e sua estrutura eletrônica</b> .....	<b>4</b>
<b>1.3 - Objetivos deste trabalho</b> .....	<b>8</b>
<b>2 - Revisão do crescimento de grafeno por LPCVD em folhas de cobre</b> .....	<b>9</b>
<b>Introdução</b> .....	<b>9</b>
<b>2.1 - O crescimento de grafeno utilizando o cobre como substrato (revisão da literatura)</b> <b>11</b>	
2.1.1 - O cobre (Cu) .....	13
2.1.2 - Mecanismo de crescimento de grafeno no cobre.....	14
2.1.2.1 - Os gases utilizados.....	15
2.1.2.2 - A influência da pressão parcial de hidrogênio na etapa de crescimento.....	15
2.1.2.3 - A influência da temperatura na etapa de crescimento .....	16
2.1.2.4 - O processo de crescimento .....	18
<b>3 - Procedimento experimental: crescimento de grafeno por LPCVD em folhas de cobre e o processo de transferência para outros substratos</b> .....	<b>28</b>
<b>Introdução</b> .....	<b>28</b>
<b>3.1 - Método de crescimento</b> .....	<b>28</b>
<b>3.2 - Transferência do grafeno para outros substratos</b> .....	<b>30</b>
<b>4 - Resultados e análises: tratamento do cobre, crescimento e transferência do grafeno</b> .....	<b>35</b>
<b>Introdução</b> .....	<b>35</b>
<b>4.1 - O tratamento do cobre</b> .....	<b>35</b>
<b>4.2 - Análise do crescimento parcial</b> .....	<b>45</b>

4.3 - Crescimento de grafeno: a condição ideal .....	52
4.4 - Receita do crescimento .....	54
4.5 - Transferência do grafeno para o SiO <sub>2</sub> .....	54
4.6 - Caracterização elétrica do grafeno .....	56
5 - Considerações finais .....	58
Apêndice A1 – Microscopia de Força Atômica (AFM) .....	60
Apêndice A2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	62
Apêndice A3 – Espectroscopia Raman .....	64
Apêndice A4 – Cinética de Reação .....	67
Referências.....	70

---

## Lista de figuras

---

Figura 1: Estrutura hexagonal do grafeno .....	17
Figura 2: Estrutura atômica do diamante e do grafite .....	18
Figura 3: Estrutura atômica do nanotubo de carbono e de algumas das variações do fullereno.	19
Figura 4: (a) arranjo hexagonal de átomos de carbono. Esta estrutura é uma rede de bravais com dois átomos de carbono por célula unitária (em cinza), e seus vetores primitivos são os vetores $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$ pode-se pensar na estrutura como duas redes de bravais equivalentes que se interpenetram: rede a, pontos roxos e rede b, pontos rosa. em (b) está representada a rede recíproca da rede mostrada em (a) $\mathbf{A}_1$ e $\mathbf{A}_2$ são os vetores primitivos da rede recíproca. A área em cinza é a primeira zona de brillouin, os pontos $k$ e $k'$ são os pontos onde as bandas de valência e de condução se tocam. ....	20
Figura 5: Relação de dispersão dos elétrons $\pi$ do grafeno na zona de brillouin.....	22
Figura 6: Composição do processo de crescimento por cvd.....	26
Figura 7: Diagrama de fase binário do cobre/carbono cu-c. A baixa solubilidade do carbono no cu é de aproximadamente 0,008% wt até temperatura de 1084 °C. Em destaque no diagrama, a temperatura e a concentração de interesse para o crescimento de grafeno. ....	28
Figura 8: Efeito da pressão de hidrogênio: (a) Crescimento em 200 mTorr, (b) Crescimento em 350 mTorr, (c) Curva do tamanho dos grãos em função da pressão de hidrogênio [28. barra de escala de 10 $\mu\text{m}$ .....	31
Figura 9: Imagem (mev) do crescimento dependente da temperatura. $\text{h}_2/\text{ch}_4 = 2:35$ tempo de crescimento de 20 s: (a) 1213 k, (b) 1253 k, (c) 1273 e (d) 1303 k .....	32
Figura 10: Densidade de ilhas de grafeno vs $1000/t$ , onde $t$ é a temperatura de crescimento: (a) $\text{h}_2/\text{ch}_4 = 1:5$ , tempo de crescimento = 10 s (quadrado), (b) $\text{h}_2/\text{ch}_4 = 2:7$ , tempo de crescimento 10 s (círculo), (c) $\text{h}_2/\text{ch}_4 = 2:35$ , tempo de crescimento 20 s (diamante) .....	33
Figura 11: Ilustração do crescimento do grafeno com cobre como catalisador. (a) As moléculas de metano ( $\text{ch}_4$ ) são difundidas e adsorvidas na superfície do cu. (b) Pirólise (dissociação) do $\text{ch}_4$ para a formação de átomos adissolvidos (ad- átomos). (c) ad-átomos de carbono dissolvem na superfície. (d) formação do grafeno.....	34

Figura 12: Imagem de mev do estágio inicial do crescimento do grafeno em folha de cu a temperatura de 1263 k. Os tempos de crescimento são (a) 15, (b) 30, (c) 60 e (d) 120 s e pressão de crescimento mantida a 780 mTorr .....	35
Figura 13: Imagem mev mostrando o estágio em que os grãos estão coalescendo .....	36
Figura 14: Resolução atômica adf-stem do cristal de grafeno sobre uma grade de tem. (a) Dois grãos ligados com 27° de rotação relativa. Uma linha de defeitos costura a união dos dois grãos. (b) O contorno entre os grãos é ligado por pentágonos (azul), heptágonos (vermelho) e hexágonos distorcidos (verde). (c) Padrão de difração de um grão .....	37
Figura 15: Formação de bicamada no centro dos sítios de nucleação (círculo). (a) Crescimento a 300 mTorr de h <sub>2</sub> . (b) Crescimento a 200 mTorr .....	37
Figura 16: Estágios do crescimento do grafeno no cobre: (a) cobre com óxido nativo; (b) folha de cobre exposta ch <sub>4</sub> /h <sub>2</sub> a uma temperatura de 1000 °C que leva a nucleação de ilhas de grafeno; (c) o aumento do flocos com diferentes orientações cristalográficas .....	238
Figura 17: Crescimento encapsulado. (a) Envelope de cobre. (b) Ilustração do procedimento de crescimento do grafeno utilizando o envelope .....	238
Figura 18: Crescimento do domínio do grafeno a 1035 °C .....	239
Figura 19: Diferentes métodos de encapsulamento. (a) Grafeno crescido na superfície interna de um tubo feito de cobre; (b) Grafeno crescido na superfície interior das folhas de dois cobs empilhados; (c) Grafeno crescido na superfície do cobre posta entre duas folhas de quartzo .....	25
Figura 20: Ilustração do processo de supressão da evaporação e da redeposição do cobre na superfície no processo de encapsulamento .....	25
Figura 21: em (a) e (b) Imagens de mev do grafeno crescido por meio do tubo de cobre, (a) Superfície interior, (b) Superfície exterior, (c) Imagem do grafeno transferido para grade de tem. (d) Difração de elétron do grão da superfície interior; (e) Espectro raman do grão da superfície interior .....	26
Figura 22: Lâmina de cobre dentro da câmara (tubo de quartzo) sob vácuo.....	28
Figura 23: Forno lindberg/blue utilizado para o crescimento.....	29
Figura 24: Ilustração do crescimento encapsulado. A folha de cobre durante o processo de crescimento é mantida entre duas placas de quartzo. ....	30
Figura 25: Ilustração do processo simultâneo de crescimento: encapsulado e exposto. ....	30
Figura 26: (a) Spinner para uniformização da camada de pmma. (b) Aquecimento da folha de cobre a 170 °C.....	31

Figura 27: Amostra em solução de $FeCl_3$ : (a) Primeira hora de corrosão, (b) Após 30 minutos, (c) Após 24 horas. ....	32
Figura 28: Amostra em água di.....	32
Figura 29: Resultado final da transferência para o substrato de silício de 300 nm: grafeno, o retângulo mais escuro. ....	33
Figura 30: Etapa de retirada da camada de pmma. ....	33
Figura 31: Imagem do grafeno após tratamento térmico a 573 k em presença de $Ar/H_2$ . ....	34
Figura 32: Mev da superfície do cobre. (a) Cobre comercial, sem tratamento com $H_2$ . (b) O cobre após um tratamento com baixa concentração de $H_2$ (pressão parcial de 33 mtorr), a temperatura de 1000 °C e 40 minutos de recozimento. ....	36
Figura 33: Relação entre fluxo e variação de pressão no sistema.....	38
Figura 34: (a) – (c), imagens de mev, mostrando o tratamento do cobre para várias pressões de hidrogênio no interior da câmara. as imagens da esquerda mostram o tratamento do cobre quando exposto diretamente ao fluxo de gás. Já as imagens da direita apresentam o mesmo tratamento, no entanto, com o cobre protegido entre as placas de quartzo, o qual foi chamado de processo encapsulado (ou sanduiche). ....	39
Figura 35: (a) – (c), são imagens de microscopia eletrônica de varredura (mev), mostrando o tratamento do cobre para várias pressões em hidrogênio no interior da câmara. As imagens da esquerda mostram o tratamento do cobre quando exposto diretamente ao fluxo de gás. ....	41
Figure 36: Ilustração da interação entre $H_2$ e a superfície do cobre. (a) Baixa concentração de $H_2$ . (b) Alta concentração de $H_2$ . ....	42
Figura 37: Comportamento da rugosidade da superfície do cobre para diferentes pressões de $H_2$ . (a) Medida de rugosidade realizada com varredura em área de $50 \mu m \times 50 \mu m$ . (b) Medida de rugosidade realizada com varredura em área de $1 \mu m \times 1 \mu m$ .....	43
Figura 38: Imagem de afm da superfície do cobre. (a) Imagens de afm do cobre exposto após processo de recozimento para diferentes pressões de $H_2$ . (b) Imagens de afm do cobre encapsulado após processo de recozimento para diferentes pressões de $H_2$ . ....	44
Figura 39: Crescimento parcial de grafeno a temperatura de 1000 °C utilizando pressão parcial total de 330 mTorr, proporção de 1:2 de $CH_4/H_2$ e pressão de $H_2$ igual a 0 mTorr durante o processo de recozimento. À direita é mostrado os respectivos espectros raman.....	461
Figura 40: Crescimento parcial de grafeno a temperatura de 1000 °C utilizando pressão parcial total de 330 mTorr, proporção de 1:2 de $CH_4/H_2$ . Em (a) foi usada pressão de $H_2$ igual a	

52 mTorr e em (b) pressão de $\text{h}_2$ igual a 114 mTorr durante o processo de recozimento. À direita é mostrado os respectivos espectro raman.....	48
Figure 41: Crescimento parcial de grafeno a temperatura de 1000 °C utilizando pressão parcial total de 330 mTorr, proporção de 1:2 de $\text{ch}_4/\text{h}_2$ . Em (a) foi usada pressão de $\text{h}_2$ igual a 168 mTorr e em (b) pressão de $\text{h}_2$ igual a 720 mTorr durante o processo de recozimento. a direita é mostrado os respectivos espectro raman.....	49
Figura 42: Crescimento parcial de grafeno a temperatura de 1000 °C utilizando pressão parcial total de 330 mTorr, proporção de 1:2 de $\text{ch}_4/\text{h}_2$ . Em (a) foi usada pressão de $\text{h}_2$ igual a 1532 mTorr e em (b) pressão de $\text{h}_2$ igual a 1852 mTorr durante o processo de recozimento. À direita é mostrado os respectivos espectro raman.....	50
Figura 43: Interação entre cobre, hidrogênio e metano. ....	51
Figure 44: Imagem de mev do crescimento parcial otimizado. (a) Configuração dos sítios de nucleação. (b) Visualização de um sítio de nucleação com a formação de uma bicamada de grafeno. (c) Sítios de nucleação em processo de coalescência (região circulada).....	53
Figura 45: Crescimento de filme completo de grafeno. (a) Grafeno transferido para o óxido de silício ( $\text{siO}_2$ ) de 300 nm. (b) espectro raman para um ponto no filme: largura da banda $2\text{d w} = 30.73$ . ....	55
Figura 46: Dispositivos de grafeno. (a) Conjunto de dispositivos feitos sobre um substrato de $\text{siO}_2/\text{si}$ . (b) Visão próxima da região com grafeno, parte retangular mais escuras. ....	56
Figura 47: Curva de corrente versus tensão de gate. ....	57

---

## Lista de tabelas

---

Tabela 1: Parâmetros utilizados nos diversos tratamentos. Os hífenos representam a faixa de variação dos parâmetros em diferentes processos de tratamento, com exceção no caso da temperatura, que representa a variação da temperatura em um mesmo processo. ....	37
Tabela 2: Parâmetros do crescimento parcial otimizado. ....	53

# 1

---

## O carbono e a estrutura eletrônica do grafeno

---

*“What happened if we could arrange the atoms one by one, the way we wanted?”*

— *Richard Feynman*

### Introdução

Materiais feitos a partir do carbono possuem uma vasta história na sociedade. Dentre eles podemos citar: o carvão mineral, usado desde a pré-história como fonte de energia; os polímeros, por exemplo, os plásticos utilizados na fabricação dos mais variados objetos – garrafas, sacolas, PVC, entre outros; o grafite empregado em diferentes utilizações - material refratário, pilhas, siderurgia, lonas de freio, revestimentos de fundição e lubrificantes. Aliás, o desenvolvimento de eletrodos de grafite para o refino de aço promoveu a revolução industrial e contribuiu para o desenvolvimento das várias indústrias modernas. Além disso, o carbono contribui com boa parte (cerca de 70%) da matéria prima em que estão baseados os seres vivos – chamados de biomoléculas orgânicas: glicídios, lipídios, proteínas, ácidos nucleicos (DNA e o RNA). O átomo de carbono possui a propriedade de poder se combinar de maneira muito estável com outros átomos (incluindo o próprio átomo de carbono) para formar uma grande variedade de moléculas. Desta maneira, percebemos a importância do carbono na sociedade e o porquê dele ser uma das substâncias mais estudadas na atualidade.

Neste capítulo será feita uma breve revisão de algumas propriedades do carbono e de sua estrutura eletrônica. Nesse contexto, será dada ênfase ao estudo do grafeno, acentuando propriedades importantes e que são relevantes no desenvolvimento deste trabalho.

### 1.1 - O carbono

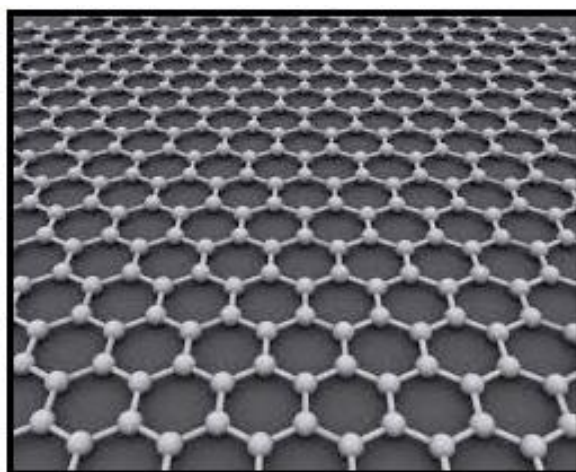
O carbono é um dos elementos químicos mais abundantes na natureza, sendo representado na tabela periódica pela letra C, possuindo número atômico  $Z=6$  e uma distribuição eletrônica no estado fundamental dada por  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Os átomos de carbono possuem grande afinidade para realizar ligações entre si e com outros elementos como o



hidrogênio e nitrogênio. No caso das ligações C-C, elas podem ser do tipo simples, dupla ou tripla [2].

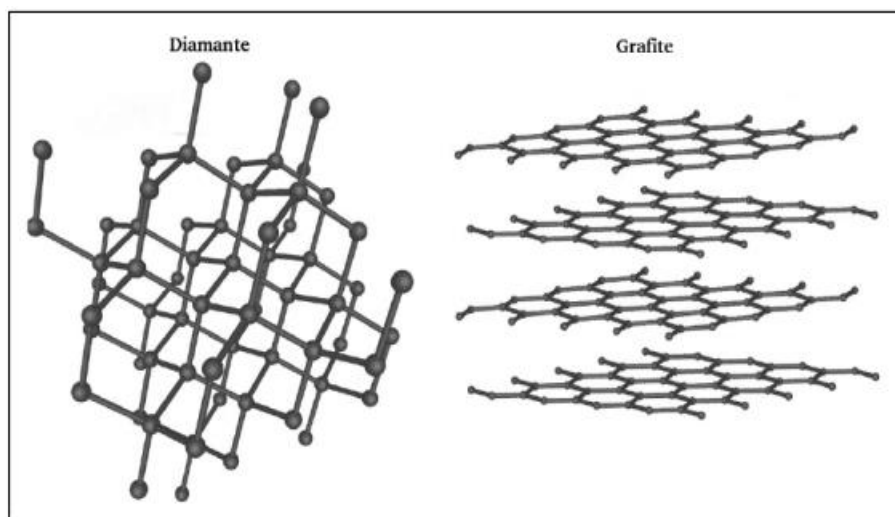
As ligações entre C-C propiciam a formação de um conjunto de substâncias diferentes entre si, quanto às propriedades físicas, químicas e estruturais, conhecidas como formas alotrópicas do carbono. As formas alotrópicas conhecidas atualmente são: grafeno, amorfo, grafite, diamante, Fullerenos e o nanotubo de carbono. Além disso, o carbono é o responsável pela formação dos mais diversos tipos de compostos orgânicos encontrados na natureza, como visto anteriormente.

Dentre os materiais citados acima, o grafeno é uma folha de átomos de carbono que possui um arranjo hexagonal [3], com espessura de apenas um átomo, como mostrado na figura 1. Ele é um dos poucos materiais que são estáveis em duas dimensões e tem sido cotado como um possível sucessor do silício na fabricação de *chips* de computador.



**Figura 1:** Estrutura hexagonal do grafeno [4].

A sobreposição de camadas de grafeno dá origem ao grafite na fase alfa (hexagonal), ver figura 2. A separação entre cada camada é de aproximadamente  $3,35 \text{ \AA}$ . Essas camadas interagem por meio de forças de Van der Waals, sendo estas consideradas forças fracas, explicando a facilidade de elas deslizarem uma sobre as outras quando submetidas à forças externas. Além disto, o grafite é bom condutor de eletricidade (com condutividade elétrica de  $0,2 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$  [sentido perpendicular] e de  $9 \times 10^4$  a  $1,7 \times 10^6 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$  [sentido planar] ) e de calor [com condutividade térmica de  $3,5$  a  $5,9 \text{ W/mK}$  (perpendicular) e  $190 \text{ W/mK}$  (planar)] no plano [5]. Essas características estão relacionadas aos tipos de ligação que esse material pode se encontrar: três ligações  $\sigma$  no plano e uma ligação  $\pi$  perpendicular ao plano.

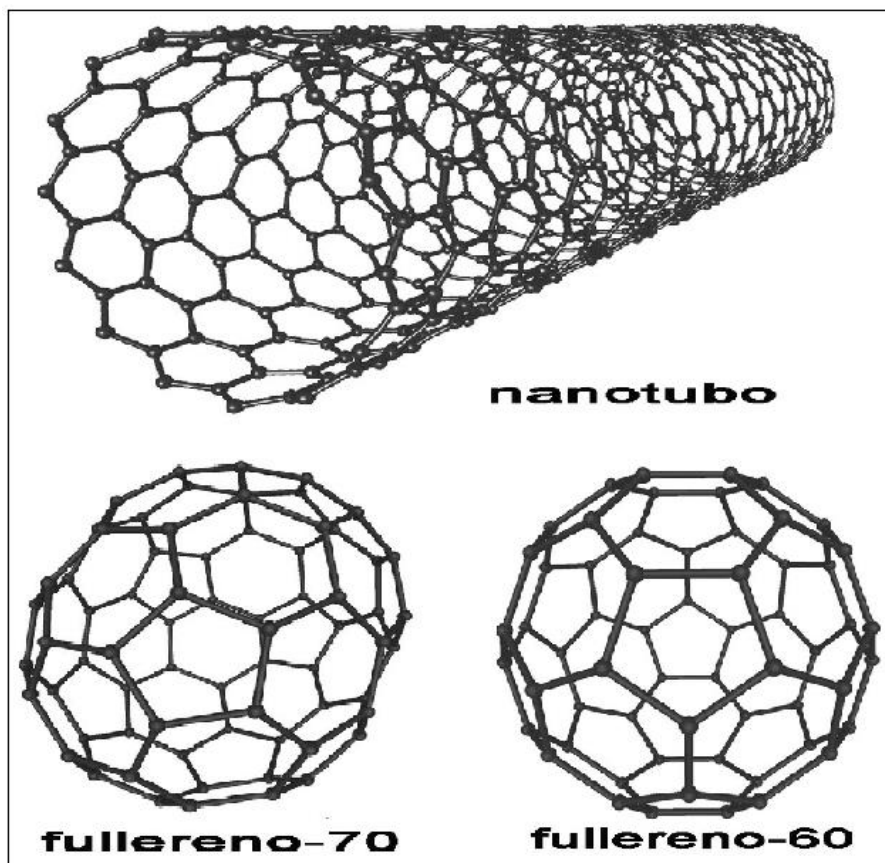


**Figura 2:** Estrutura atômica do Diamante e do grafite [4].

Já o diamante possui um arranjo atômico diferente daquele encontrado para o grafite (ver figura 2) cristalizando-se na forma cúbica de face centrada. O diamante é a forma mais estável do carbono a altas pressões (acima de 60 Kbar), sendo também o material mais duro de ocorrência natural e artificial que se conhece. Nele, cada átomo de carbono está ligado a outros quatro átomos de carbono por meio de ligação covalente ( $\sigma$ ) em um arranjo tridimensional tetraédrico.

Outro alótropo do carbono que apresenta grande estabilidade é o Fullerenos (figura 3), sendo sua forma mais estável o  $C_{60}$ , que foi descoberto em 1985 por Kroto *et al.* [6]. Nele os átomos estão dispostos no vértice de um icosaedro. O Fullerenos também pode ser encontrado em outras formas como:  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ , entre outras.

Já o nanotubo de carbono pode ser visto (ver figura 3) como uma folha de grafeno enrolada. São materiais fortes, extremamente resistentes e flexíveis quando sujeitos à tensão. Além de serem altamente estáveis, esses materiais apresentam propriedades eletrônicas que variam entre semicondutoras ou metálicas, dependendo da quiralidade ou diâmetro do tubo [7]. Os nanotubos foram caracterizados pela primeira vez em 1991 por Iijima [8]. Iijima observou que havia formação de tubos cilíndricos de diâmetro nanométrico que apresentavam arranjo coaxial e extremidades fechadas. Esses tubos foram chamados de nanotubos de múltiplas paredes (*Multi-walled Nanotubes MWNTs*). Em 1993 foram produzidos os nanotubos de parede única (*Single-Walled Nanotubes SWNTs*) por Iijima *et al.* [9] e concomitantemente por Bethune *et al.* [10].



**Figura 3:** Estrutura atômica do nanotubo de carbono e de algumas das variações do fullereno [4].

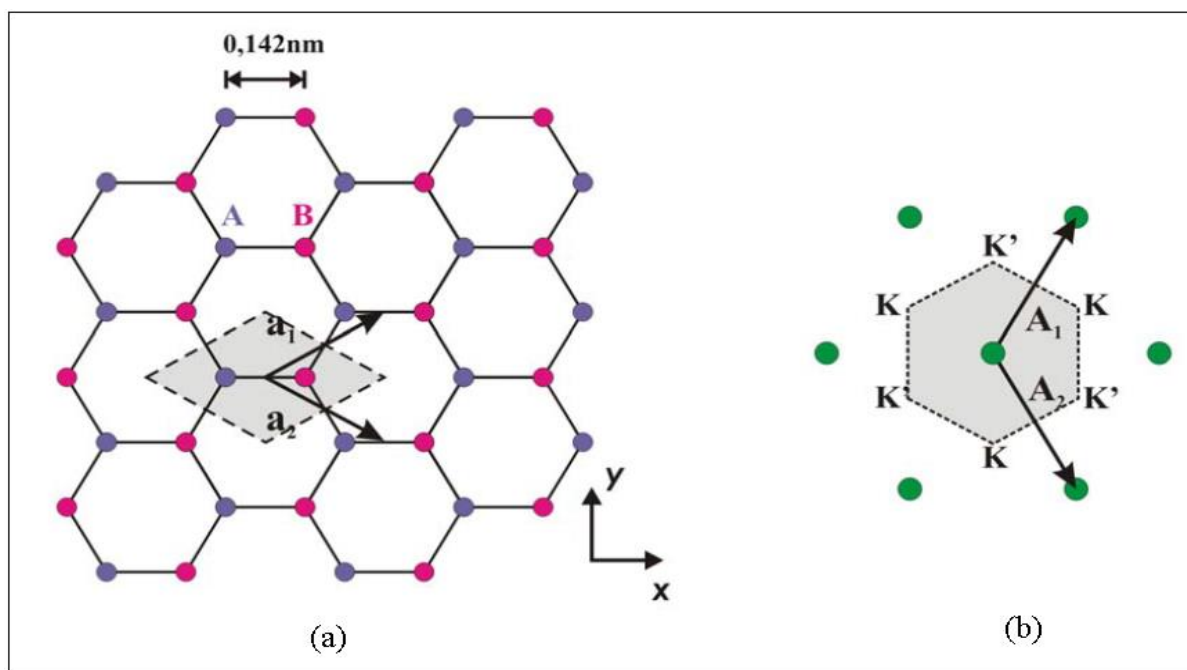
Como descrito acima, o carbono proporciona as mais variadas formas alotrópicas, desde uma das substâncias mais duras conhecida na natureza, como o diamante, até uma das substâncias mais frágeis (entre planos), como o grafite. Este trabalho visa o estudo do grafeno, cujas propriedades serão apresentadas nas próximas seções.

## 1.2 - O grafeno e sua estrutura eletrônica

Desde sua predição teórica na década de 60, o grafeno tem chamado a atenção devido às suas propriedades, como alta mobilidade eletrônica (acima de  $200000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) alta condutividade térmica (acima de  $5000 \text{ Wm/k}$ ), entre outras. No entanto, Mermin *et al.* [11] demonstraram que cristais estritamente bi-dimensionais não seriam estáveis termodinamicamente. Porém, em 2004 Novoselov *et al.* isolaram o grafeno [12] por meio de esfoliação mecânica do grafite e mediram pela primeira vez suas propriedades intrínsecas. Este trabalho lhes conferiu o prêmio Nobel de 2010, e desde então uma vasta área de pesquisa teórica e experimental se abriu com a finalidade de estudar esse material.

A observação do grafeno foi possível pela sua deposição em um substrato de silício com 300 nm de óxido de silício na sua superfície. Sua observação ocorreu devido à diferença de caminho óptico entre a região com e sem grafeno, e a uma considerável opacidade do grafeno [13]. Em outras palavras, a condição de interferência óptica muda e o grafeno pode ser facilmente identificado no microscópio óptico pela diferença de contraste entre a amostra e o substrato.

Como já mencionado, o grafeno é uma monocamada de átomos de carbono no estado de hibridização  $sp^2$  arranjados hexagonalmente em uma estrutura cristalina bidimensional (2D), chamada de rede favor de mel, ver figura 4.



**Figura 4:** (a) Arranjo hexagonal de átomos de carbono. Esta estrutura é uma rede de Bravais com dois átomos de carbono por célula unitária (em cinza), e seus vetores primitivos são os vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ . Pode-se pensar na estrutura como duas redes de Bravais equivalentes que se interpenetram: rede A, pontos rosas, e rede B, pontos azuis. Em (b) está representada a rede recíproca da rede mostrada em (a).  $\vec{A}_1$  e  $\vec{A}_2$  são os vetores primitivos da rede recíproca. A área em cinza é a primeira zona de Brillouin, os pontos K e K' são os pontos onde as bandas de valência e de condução se tocam.

Para cada ponto da rede de Bravais há dois átomos de carbono inequivalentes, **A** e **B**, separados de uma distância  $a_0$  ao longo da direção  $\vec{a}_1 + \vec{a}_2$ . Assim, podemos triangularizar a rede hexagonal do grafeno de maneira a obtermos uma rede triangular com dois átomos na base, ou como duas sub-redes equivalentes, A e B, que se encontram deslocadas uma em relação à outra. Os vetores unitários  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , em coordenadas cartesianas, podem ser escolhidos como:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}\hat{x} + \hat{y}) \quad (1.2)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}\hat{x} - \hat{y}) \quad (1.3)$$

onde  $a = \sqrt{3}a_0$ , sendo  $a_0 = 0,142\text{nm}$  é o comprimento da ligação C - C. Já os vetores da rede recíproca são dados por:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\hat{x} + \hat{y}\right) \quad (1.4)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\hat{x} - \hat{y}\right) \quad (1.5)$$

que estão relacionados com os vetores da rede direta devido à relação de ortogonalidade:

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (1.6)$$

onde  $\delta_{ij}$  é o delta de Kronecker, com as seguintes propriedades

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0, & \text{se } i \neq j; \\ 1, & \text{se } i = j. \end{cases} \quad (1.7)$$

O átomo de carbono possui quatro elétrons de valência, desses, três são utilizados para formar as ligações covalentes  $sp^2$  formando um ângulo de  $120^\circ$  entre si. Esses elétrons constituem os chamados orbitais  $\sigma$ . O quarto elétron constitui o chamado orbital  $\pi$ , ou simplesmente orbital  $p_z$ . Este último é ligado mais fracamente aos átomos podendo se locomover pelo material sendo responsável pelo transporte elétrico.

Como já descrito, sabemos que o grafeno possui dois átomos por célula unitária, e desta maneira teremos a formação de duas bandas  $\pi$  (banda  $\pi$  e  $\pi^*$ ). Uma expressão analítica para a dispersão dos elétrons  $\pi$  pode ser obtida pelo método de ligações fortes (*tight-binding*) que usa combinação linear de orbitais atômicos [14]. Usando então a aproximação de interação apenas entre primeiros vizinhos, a relação de dispersão dos elétrons  $\pi$  é dada por [15]

$$E(\vec{k}) = \frac{\epsilon \mp \gamma_0 f(\vec{k})}{1 \mp sf(\vec{k})} \quad (1.8)$$

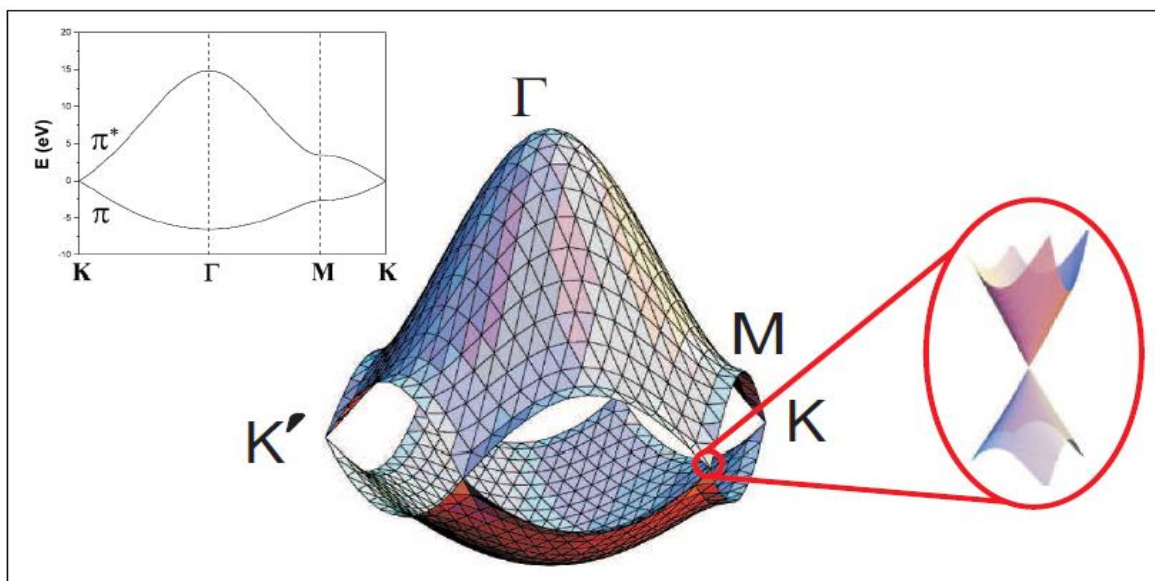
onde  $f(\vec{k})$  é dado por:

$$f(\vec{k}) = \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right)\cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{k_z a}{2}\right)} \quad (1.9)$$

O parâmetro “ $\gamma_0$ ” é chamado de integral de transferência e é dado pela interação dos átomos mais próximos da rede. Já o “s” representa a superposição das funções de onda e é chamado de integral de *overlap*. Enquanto  $\epsilon$  é a energia do orbital 2p, e sendo a escolha do zero de energia arbitrária, podemos tomar  $\epsilon = 0$ .

Os ramos de energia são geralmente chamados de banda de condução ( $\pi^*$ ), correspondendo aos valores positivos de energia da equação 1.8, enquanto que os valores negativos são chamados de banda de valência ( $\pi$ ).

A equação 1.8 pode ser simplificada para torná-la uma expressão aproximada que descreva o comportamento linear descrito na figura 5, que representa a estrutura de bandas do grafeno nas proximidades do nível de Fermi (na região de neutralidade de carga, também chamada de ponto de Dirac – parte ampliada da figura 5).



**Figura 5:** Relação de dispersão dos elétrons  $\pi$  do grafeno na zona de Brillouin [16].

Com essa finalidade escolhemos a origem do sistema de forma que os vetores de onda sejam medidos a partir do ponto K, onde é considerado apenas o módulo  $k$  do vetor de onda do elétron. Expandindo a função  $f(\vec{k})$  para pontos próximos do ponto de Dirac e escolhendo  $\epsilon = 0$  a equação de dispersão dos elétrons torna - se:

$$E(\vec{k}) = \hbar v_f k \quad (1.10)$$

Sendo  $v_f = \sqrt{3}\gamma_0 a/2\hbar$  a velocidade de Fermi dos elétrons perto do ponto de Dirac. Essa aproximação é válida para valores de energia menores que 1.0 eV, no qual a curva de dispersão forma um cone à medida que se aumenta o valor de  $\vec{k}$  [17], como pode ser observado na parte ampliada da figura 5.

Esta relação linear para a dispersão de energia próxima ao ponto de Dirac é muito útil para estudos de propriedades elétricas do grafeno. A inclinação da reta descreve a velocidade de Fermi dos elétrons perto do ponto de Dirac.

### 1.3 - Objetivos deste trabalho

Objetivo Geral:

Esta dissertação de mestrado envolve o crescimento de grafeno em grandes áreas pela técnica de deposição química na fase vapor onde tivemos como objetivo estudar o crescimento de grafeno à baixa pressão, tendo como foco principal entendimento do tratamento da superfície do cobre utilizando H<sub>2</sub> durante a etapa de recozimento.

Objetivos específicos:

- ❖ Estudar os efeitos do tratamento da superfície do cobre, por meio do processo de recozimento utilizando H<sub>2</sub>, e seu efeito no crescimento de grafeno;
- ❖ Estudar a influência da pressão de hidrogênio, utilizada na etapa de recozimento, no processo de crescimento;
- ❖ Aprimorar o processo de transferência do grafeno para o substrato desejado;
- ❖ Obter grafeno monocamada.

## 2

---

### Revisão do crescimento de grafeno por LPCVD em folhas de cobre

---

*“Nenhuma grande descoberta foi feita  
jamais sem um palpite ousado.”*

— Isaac Newton

### Introdução

Atualmente há diferentes maneiras de se obter grafeno monocamada. As principais técnicas utilizadas são: esfoliação mecânica, redução química, crescimento epitaxial e deposição química na fase vapor. Como qualquer técnica experimental, estas apresentam vantagens e desvantagens quanto a sua utilização.

A esfoliação mecânica é ainda uma das técnicas mais utilizadas na obtenção de grafeno para a realização de estudos fundamentais das propriedades eletrônicas e ópticas desse material. Essa técnica consiste em retirar camadas atômicas do grafite utilizando uma fita adesiva, devido ao fato das forças de ligação entre as camadas no grafite serem fracas. Nesse processo, poucas camadas atômicas do grafite são arrancadas e transferidas para a fita. Em seguida, estas camadas atômicas são transferidas para o substrato desejado, por meio do contato da fita com o substrato. A principal característica dessa técnica é a facilidade de realização. No entanto, a partir da esfoliação ainda não se conseguem monocamadas de grafeno de grandes áreas, sendo um dos inconvenientes à sua aplicação em larga escala.

Outro procedimento utilizado na obtenção de grafeno é pela sublimação do SiC (crescimento epitaxial) que consiste em aquecer um carbetto (cristais binários em que um dos elementos é o carbono) de forma que os átomos do outro elemento químico, que não o carbono, sublime. Assim, fica-se com um excesso de carbono, que pode se religar na forma de grafeno [18]. O carbetto mais utilizado para esse fim é o carbetto de silício (SiC) e na maioria das vezes o grafeno em SiC é obtido da forma epitaxial. Essa técnica tem como principais vantagens: o crescimento de filme completo de grafeno sobre os degraus atômicos da superfície do substrato; o SiC já serve como substrato para o grafeno, não sendo necessária a transferência; e o processo é facilmente escalonável utilizando a tecnologia CMOS. No entanto, o controle da espessura e da uniformidade do filme é difícil.



Já o método de redução química consiste na separação das folhas de grafeno (contidas no *bulk* do grafite) por meio de uma solução [19]. Geralmente o que se faz é mergulhar grafite em uma mistura de ácido sulfúrico, nitrato de sódio e permanganato de potássio. O espaçamento entre as camadas chega a cerca de 0,70 nm e depende do teor de água em solução [20]. A microesfoliação química produz o enfraquecimento da força de Van der Waals com a inserção de reagentes no espaço entre as camadas. O consumo desses reagentes promove uma sobrepressão com formação de gases provocando o rompimento parcial da rede  $sp^2 - sp^2$  gerando uma folha  $sp^2 - sp^3$  com menor estabilidade. No entanto, o material resultante é uma mistura mal definida de grafeno e de óxido de grafeno. Na verdade, esse processo é uma rota rápida de obter óxido de grafite (GO), onde o GO é o grafite que foi oxidado para intercalar as camadas de carbono com oxigênio, o que torna as camadas hidrofílicas. O método tem como principais vantagens: o baixo custo e a simplicidade na realização. Porém, essa técnica possui como desvantagens a modificação química que ocorre na estrutura do grafite com a conversão de grande fração da configuração carbono  $sp^2$  em  $sp^3$ . Com isso, o óxido de grafeno obtido apresenta diferentes propriedades eletrônicas quando comparado àquelas do grafeno obtido por CVD ou por esfoliação mecânica [20].

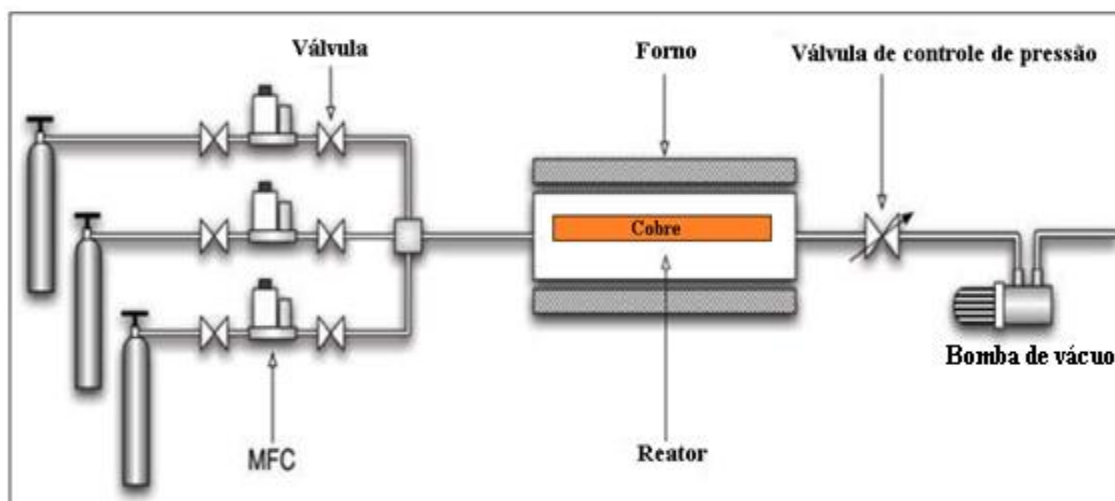
Como mencionado anteriormente, outra maneira de se obter grafeno é utilizando a técnica conhecida por CVD, Deposição química na fase vapor (do inglês *Chemical Vapor Deposition*). Basicamente o CVD é composto por: sistema de gases, câmara, controladores de fluxos (MFC), válvulas de retenção, sensor de pressão, forno e exaustão (ver figura 6). De forma simples, nesta técnica o que se faz é inserir gás na câmara onde se encontra um substrato catalisador, sobre o qual queremos crescer o material de interesse. O forno fornece calor para a câmara e a temperatura quebra as moléculas de gás. Assim, os átomos livres são depositados sobre o substrato. Essa técnica apresenta alguns modos operacionais, são eles: LPCVD (do inglês *Low Pressure*), para pressões na faixa de  $10^{-4}$  a  $10^{-1}$  Torr. APCVD (do inglês *Ambient Pressure*), para pressões ambiente; HVCVD (do inglês *High Vacuum*), para pressões da ordem de  $10^{-6}$  Torr. (do inglês *High Vacuum*). A diferença nos modos operacionais está na qualidade do grafeno obtido, uma vez que cinética de interação é diferente em cada tipo de operação. No crescimento de grafeno por APCVD há geralmente a formação de muitas regiões com mais de uma camada, um processo que é mais controlado nos outros dois casos. As principais vantagens da técnica são: simplicidade, baixo custo, controle do número de camadas de grafeno e obtenção de grafeno de grandes áreas. Assim, neste trabalho, o modo de operação LPCVD foi escolhido como técnica de obtenção de grafeno.

Nesse capítulo será apresentada uma breve revisão do crescimento de grafeno em folhas de cobre por meio da técnica de LPCVD. O entendimento do mecanismo de crescimento permite a busca de alternativas para controlar e otimizar o processo de formação do grafeno. Nas próximas seções serão mostrados os fatores que são determinantes para a formação de um filme de grafeno de alta qualidade, com suas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas comparáveis àquelas previstas na literatura como: alta mobilidade, alta condutividade elétrica e térmica, entre outras.

## 2.1 - O crescimento de grafeno utilizando o cobre como substrato (revisão da literatura)

A síntese de grafeno por CVD foi introduzida por Sutter em 2008 [21]. O grafeno obtido apresentou alta qualidade, poucos defeitos, grande área e o número de camadas controlável.

O processo de síntese de grafeno por CVD é simples e geralmente envolve um metal de transição, que é usado como substrato catalisador; e uma fonte de carbono, que, em geral, é um gás de hidrocarboneto (geralmente utiliza-se o metano,  $\text{CH}_4$ ). O substrato é então colocado em um forno e é aquecido até uma determinada temperatura na presença geralmente de um gás (hidrogênio  $\text{H}_2$ ), que serve como ativador da superfície do cobre. Na figura 6 é mostrado um esquema do funcionamento da técnica de LPCVD.



**Figura 6:** Composição do processo de crescimento por CVD.

Em cima disso, uma variedade de metais de transição diferentes (como por exemplo, Pd, Ni, Cu, Ir, Ru) já foram testados na síntese de grafeno, Li *et al* [22]. Os metais

de transição agem como catalisadores no processo de decomposição do hidrocarboneto, onde os átomos de carbono dissociados vão sendo absorvidos pelas camadas do metal, ou se difundem na superfície (dependendo do metal utilizado) causando a formação do grafeno posteriormente.

Atualmente, existem dois mecanismos de crescimento em discussão na literatura [23]. O primeiro mecanismo trata do crescimento por meio da formação de um precipitado<sup>1</sup>, em que os átomos de carbono primeiro se dissolvem no metal e, somente durante o processo resfriamento, ao ser expelido para a superfície, o precipitado vai se transformando em grafeno. Isso acontece devido à solubilidade do carbono no metal que decresce com a temperatura, além da concentração de carbono diminuir exponencialmente à medida que se vai da superfície ao *bulk*. Assim, durante o processo de resfriamento, devido à mudança na solubilidade de carbono, os átomos de carbono são expelidos para a superfície do material. Esse mecanismo está associado aos metais de transição que formam algum tipo de carbeto<sup>2</sup>, como níquel (Ni), devido à forte interação entre o metal e o átomo de carbono, e favorece a fabricação de grafenos de múltiplas camadas (grafite), enquanto que desfavorece o crescimento de monocamadas.

O segundo mecanismo versa sobre um processo de difusão, em que os átomos de carbono permanecem ou são difundidos na superfície do metal, formando o grafeno imediatamente sobre a mesma. Esse mecanismo ocorre nos metais que não apresentam a fase binária de carbeto, como o cobre (Cu), e que apresentam baixa solubilidade ao carbono. Já é do conhecimento científico que este tipo de mecanismo é o melhor para o crescimento de grafeno monocamada [23].

Como o objetivo com essa parte do trabalho foi de efetuar o crescimento de grafeno monocamada, optamos por escolher o cobre como substrato para o processo de crescimento, que será discutido nas próximas seções.

Nas seções que seguem, serão mostradas algumas características que tornam o cobre excelente para o crescimento de grafeno. Também será apresentada a importância dos gases que são adicionados na câmara de vácuo, da sua pressão parcial e da temperatura durante o processo. Além disso, também será apresentada uma discussão a respeito do mecanismo de crescimento sobre a folha de cobre.

---

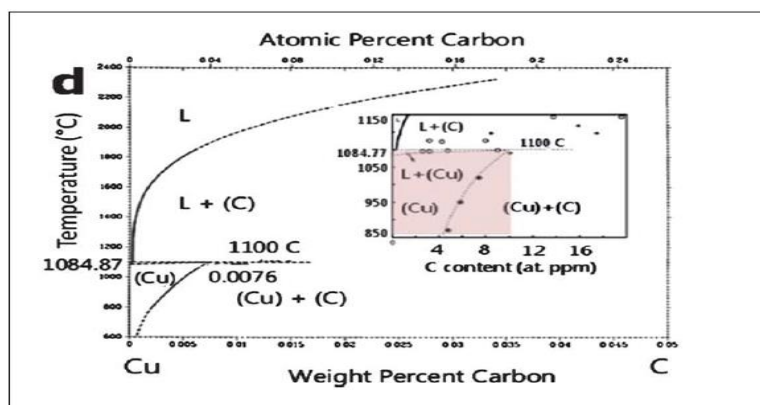
<sup>1</sup> Precipitado é o sólido formado durante uma reação química. Isso pode ocorrer quando a substância insolúvel, o **precipitado**, é formado na solução devido à reação química ou quando a solução foi *super saturada* por um composto.

<sup>2</sup> Carbeto são compostos inorgânicos binários que contêm carbono. Por exemplo, carbeto de silício (SiC).

## 2.1.1 - O Cobre (Cu)

Os maiores atrativos do cobre, quando comparados a outros substratos são: o baixo custo; corrosão extremamente fácil; e a baixa solubilidade<sup>3</sup> ao carbono. Além disso, o cobre comercial (policristalino) pode ser utilizado no processo de crescimento.

A figura 7 mostra um diagrama de fase para a solubilidade do carbono em cobre. Neste gráfico é visto que a solubilidade do carbono varia com a temperatura, no entanto, a quantidade percentual de carbono diluído no cobre é relativamente pequena, 0,008% wt até a temperatura de 1084 °C. (ver *inset*).



**Figura 7:** Diagrama de fase binário do cobre/carbono Cu-C. A baixa solubilidade do carbono no Cu é de aproximadamente 0,008% wt até temperatura de 1084 °C. Em destaque no diagrama, a temperatura e a concentração de interesse para o crescimento de grafeno [24].

Além da baixa solubilidade, outro fator importante que influencia no crescimento é o tratamento da superfície do cobre. Em geral, o cobre apresenta em sua superfície uma camada de óxido nativo, CuO e Cu<sub>2</sub>O, que reduz a sua atividade catalítica. Logo, pode-se fazer um tratamento químico (com ácido acético, por exemplo) para praticar uma redução da camada de óxido.

Do mesmo modo, outro processo também realizado com a finalidade de reduzir o óxido nativo existente é fazer um recozimento do cobre em atmosfera de H<sub>2</sub>. Esse recozimento serve também para aumentar o tamanho dos grãos de cobre, reorganizando a morfologia da superfície, extinguindo defeitos estruturais e proporcionando um melhor crescimento dos flocos de grafeno. Isso permite uma deposição mais homogênea do grafeno, além de servir como *etching* de superfície. Já se sabe que há uma correlação entre a homogeneidade dos domínios do grafeno, o tamanho dos grãos de Cu e a sua orientação cristalográfica [24].

<sup>3</sup> Solubilidade é a quantidade suficiente de soluto para saturar o solvente.

O processo de crescimento é fortemente afetado pela qualidade da superfície do Cu. A microtopografia do cobre afeta fortemente a uniformidade do grafeno, enquanto que a pureza do filme de Cu determina o número de camadas crescidas. Além disso, sabe-se que existe uma pressão parcial mínima para que o grafeno cubra todo o filme de cobre [25].

### **2.1.2 - Mecanismo de crescimento de grafeno no cobre**

A técnica de CVD pode ser utilizada no crescimento de diferentes materiais, como: silício (Si), nitrato de titânio (TiN), molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ), nanotubo de carbono (NTC), Diamante, grafeno entre outros. Porém, os filmes obtidos comumente são constituídos de várias camadas atômicas. No entanto, dos materiais citados, o grafeno difere dos outros de forma que ele é um material de espessura sub-nanométrica (uma camada atômica). Assim para o crescimento de grafeno buscam-se catalisadores que permitam o desenvolvimento de filmes formado apenas de uma monocamada atômica.

Geralmente, a taxa de deposição nessa técnica é limitada pela reação química ou pelo transporte de massa entre os gases e o catalisador [26]. Em uma reação controlada, a taxa de reação é o fator limitante, que está relacionada à temperatura de reação e a concentração dos reagentes. Enfim, o processo de crescimento é afetado pela temperatura e pela pressão parcial dos gases envolvidos.

O processo de crescimento de grafeno pode ser dividido em três etapas: aquecimento e recozimento do substrato, o crescimento propriamente dito e a etapa de resfriamento do sistema. Essas etapas serão detalhadas posteriormente. Esta dissertação tem como foco elucidar a influência do hidrogênio na etapa de aquecimento e recozimento do substrato de cobre. Assim, na próxima seção será feita uma discussão acerca do papel dos gases que são adicionados na câmara de vácuo e, em particular, o papel da pressão parcial de hidrogênio na etapa de crescimento.

### 2.1.2.1 - Os gases utilizados

Em geral, os gases mais utilizados no processo de crescimento de grafeno encontrado na literatura são: argônio (Ar), hidrogênio (H<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>). A seguir vamos descrever as principais características da utilização desses três gases.

O argônio é um gás inerte. Nesse processo, ele é utilizado como um gás de “arraste”, que ajuda a limpar o interior do tubo onde está se fazendo vácuo. Algumas vezes ele é utilizado durante o processo de crescimento, para diminuir a interação do substrato com impurezas, ou mesmo para diluir outros gases que vão interagir com o substrato.

O metano é utilizado como fonte de carbono. O controle da pressão parcial desse gás (ou do gás que estiver sendo utilizado como fonte de carbono) permite obter uma densidade menor (ou maior) de sítios de nucleação, interferindo nos tamanhos dos grãos e possibilitando uma síntese mais controlada e uniforme do grafeno monocamada [27].

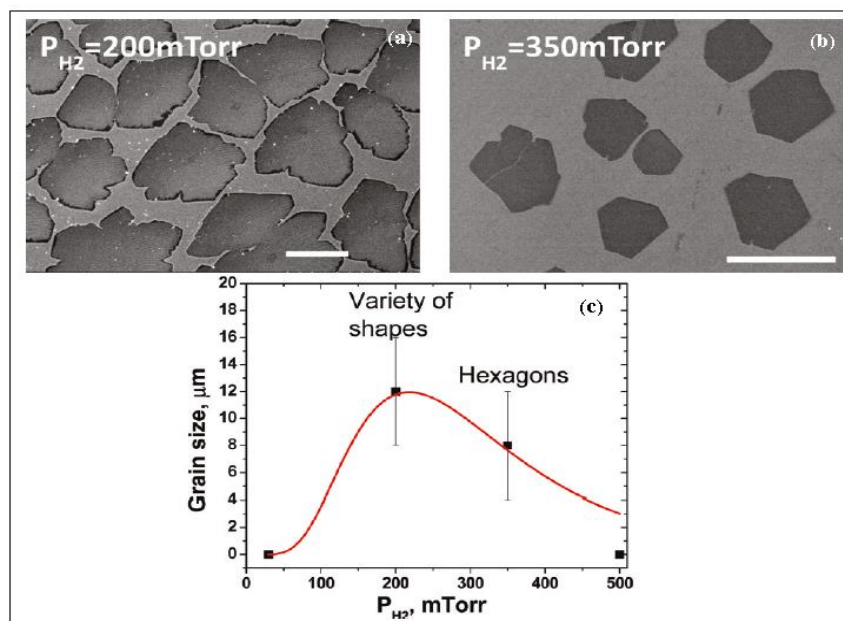
O hidrogênio apresenta um papel dual. Uma de suas funções é passivar o carbono, o que induz o crescimento da monocamada. Sua segunda função é de agir como um *etching* de superfície que controla a morfologia e o tamanho do grão de grafeno, além de reduzir o óxido de cobre. Ademais, a taxa de crescimento tem um máximo como função da pressão parcial de hidrogênio, assim como o tamanho e a morfologia dos domínios (grãos) [28].

### 2.1.2.2 - A influência da pressão parcial do hidrogênio na etapa de crescimento

O processo de crescimento de grafeno sofre forte influência da pressão parcial dos gases inseridos na câmara de vácuo. Geralmente, baixas pressões parciais totais (300 mtorr) de gás são utilizadas no processo de crescimento. De fato, ocorre que, durante o processo de crescimento uma pressão total pequena minimiza os efeitos de difusão do carbono, devido à minimização da camada de gás acima do substrato (cobre), melhorando a uniformidade das folhas de grafeno [27].

Em particular, a pressão parcial do hidrogênio tem forte influência no processo de crescimento. Na figura 8 é mostrada a variação do tamanho dos grãos versus pressão de H<sub>2</sub> durante a etapa de crescimento. Nota-se que existe uma região de máximo onde a pressão de hidrogênio promove grãos maiores, e, em contrapartida, os sítios de nucleação assumem diferentes formas. Para as outras regiões dos valores de pressão parcial, o tamanho dos grãos

é menor, mas os sítios possuem formas bem específicas, como no caso das formas hexagonais para pressão de H<sub>2</sub> de 350 mTorr.



**Figura 8:** Efeito da pressão de hidrogênio: (a) crescimento em 200 mTorr, (b) crescimento em 350 mTorr, (c) curva do tamanho dos grãos em função da pressão de hidrogênio [28]. Barra de escala de 10 μm.

Isso ocorre devido a um efeito de *etching* do hidrogênio sobre a estrutura do grão de grafeno durante a etapa de crescimento. O tamanho e o formato final do grão correspondem a um equilíbrio entre o crescimento do grafeno e o *etching* [28]. Além disso, esse efeito pode ocorrer não somente durante a etapa de crescimento, mas também durante o processo de resfriamento da amostra. Já o formato hexagonal do grão do grafeno nesse regime de altas concentrações de hidrogênio durante a etapa de crescimento, indica uma preferência por um tipo de terminação de grão (zigzag) [28].

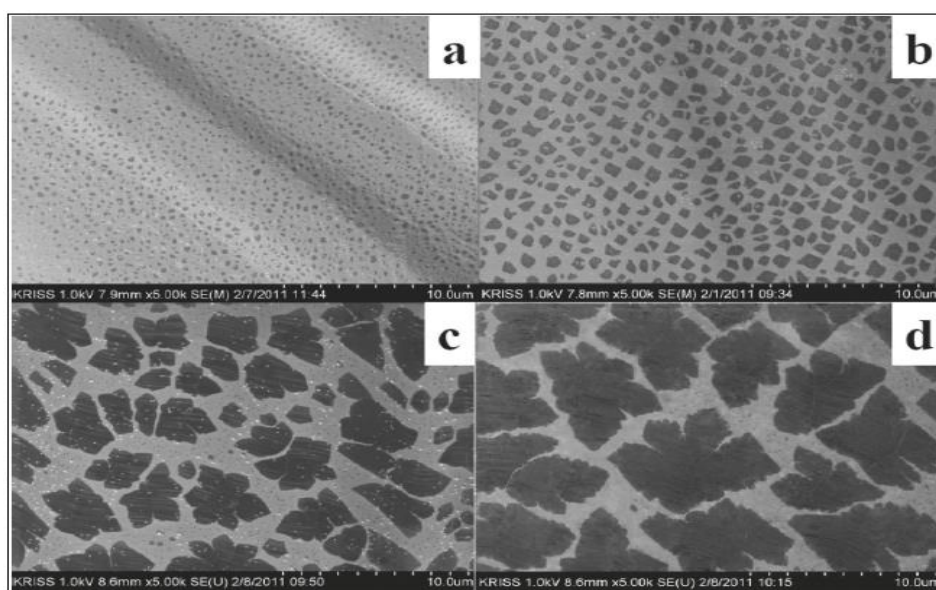
Além dos gases, outro fator importante no processo de crescimento de grafeno é a temperatura em que o processo ocorre. A fim de compreender o papel da temperatura durante a etapa de crescimento, uma discussão será feita a seguir enfatizando as principais contribuições da temperatura no processo de crescimento do grafeno.

### 2.1.2.3 - A influência da temperatura na etapa de crescimento

Já foi visto até aqui, que diferentes fatores (como, por exemplo: pressão parcial dos gases; o catalisador utilizado; entre outros) afetam o processo de crescimento de grafeno. Nesta seção, serão abordados os efeitos devido à temperatura.

Em particular, a temperatura fixa durante o crescimento afeta a taxa de reação, bem como a microestrutura do filme depositado. Por exemplo, baixas temperaturas fazem com que a folha de grafeno tenha grãos pequenos devido à diminuição do comprimento de difusão do carbono dissociado, o que não é algo desejável para o grafeno.

Assim, a principal influência da temperatura no crescimento está relacionada ao tamanho e à quantidade de sítios de nucleação (ver figura 9). Além disso, a temperatura também está relacionada à taxa de decomposição do carbono. Para baixas temperaturas, menores que 1273 K, o número de sítios aumenta (figura 9 (a)-(c)), por que o comprimento de difusão do carbono diminui, de modo que promove a formação de novos sítios de nucleação. No entanto, o tamanho dos grãos já formados aumenta com a adição dos átomos de carbono, mas formam se pequenos aglomerados de grafeno [27].



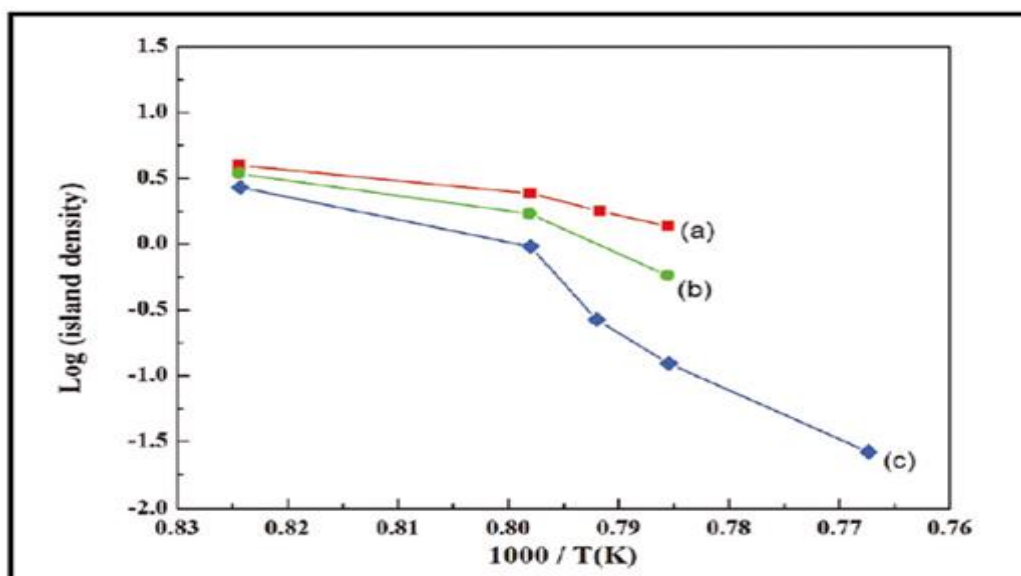
**Figura 9:** Imagem (MEV) do crescimento dependente da temperatura.  $H_2/CH_4 = 2:35$  tempo de crescimento de 20 s: (a) 1213 K, (b) 1253 K, (c) 1273 e (d) 1303 K [27].

Na figura 9 as ilhas começam a crescer em tamanho (b-d), porque a temperatura aumenta o comprimento de difusão do carbono. Nesse estágio a densidade de sítios é suficientemente grande para que os átomos de carbono possam alcançar facilmente essas ilhas por processo de difusão (dificultado em (a) pela distância entre as ilhas).

A formação de novos sítios de nucleação só é possível se uma situação de supersaturação for obtida [27]. Essa supersaturação aumenta com o aumento da temperatura, bem como a taxa de decomposição do gás precursor ( $CH_4$ ). Na figura 10 é mostrada a densidade de sítios de nucleação versus temperatura de crescimento para diferentes condições



de crescimento. Conforme a temperatura do processo diminui, há um aumento expressivo no número de sítios.



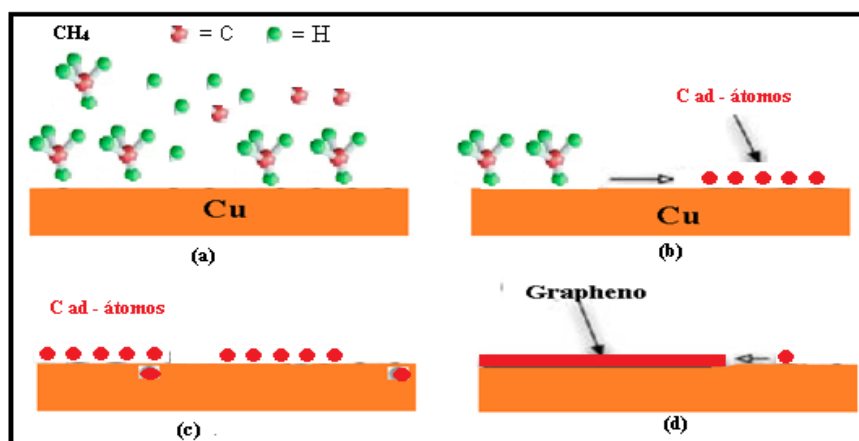
**Figura 10:** Densidade de ilhas de grafeno em função de  $1000/T$ , onde  $T$  é a temperatura de crescimento: (a)  $H_2/CH_4 = 1:5$ , tempo de crescimento = 10 s (quadrado), (b)  $H_2/CH_4 = 2:7$ , tempo de crescimento 10s (círculo), (c)  $H_2/CH_4 = 2:35$ , tempo de crescimento 20 s (diamante) [27].

Porém, apesar do aumento da temperatura aumentar o comprimento de difusão do carbono dissociado, duas ilhas próximas não coalescem via processo de difusão dos átomos das bordas, pois a ligação entre os átomos de carbono é muito forte (aproximadamente 3.6 eV). Esse indicativo também é visto na figura 10. Nota-se que para baixas temperaturas a variação na densidade de sítios é pequena. No entanto, acima de 1273 K (0.78 na figura 10) a variação se torna grande e isso dá um indicativo de que processo de coalescência (que será visto na próxima seção) ocorre por meio do processo conhecido por “*Smoluchowski ripening*” (difusão das ilhas sobre a superfície do substrato), que acontece por meio da difusão e agregação das ilhas [27]. Além disso, por meio da inclinação das curvas, observa-se que a barreira de migração (a dificuldade com que as ilhas podem migrar sobre a superfície do substrato) das ilhas de carbono é dependente da taxa de fluxo de  $CH_4$  [29].

#### 2.1.2.4 O processo de crescimento

Nesta seção estamos interessados em compreender como ocorre o processo de crescimento de grafeno, desde a etapa de inserção de gás no sistema até a formação do grafeno. A figura 11 ilustra o processo de crescimento: (a) ocorre a difusão das moléculas de  $CH_4$  na superfície do Cu. (b) inicia-se o processo de dissociação e a adsorção do  $CH_4$  na

superfície do cobre. (c) os átomos de carbono são dissolvidos na superfície do Cu. (d) há formação do grafeno.



**Figura 11:** Ilustração do crescimento do grafeno com cobre como catalisador. (a) as moléculas de metano ( $\text{CH}_4$ ) são difundidas e adsorvidas na superfície do Cu. (b) Pirólise (dissociação) do  $\text{CH}_4$  (ad-átomos). (c) ad-átomos de carbono dissolvem na superfície. (d) formação do grafeno.

Desse modo, um dos principais motivos para se utilizar a técnica de CVD (utilizando o cobre como substrato) no crescimento de grafeno, além dos citados anteriormente, é que o processo é auto-limitado. Isso significa que a folha de grafeno é depositada na superfície do cobre e o carbono passa a agir como um passivador<sup>4</sup> da superfície (processo chamado na literatura de “envenenamento” catalítico), devido ao fato de que, agora, o catalisador está protegido (escondido) pela primeira camada de grafeno, e com isso o processo se interrompe.

No entanto, a camada de átomo de carbono já depositada poderia servir como catalisador para uma segunda camada. Porém, essa primeira camada, quando comparada ao cobre, possui capacidade catalítica menos efetiva. Entretanto, ainda há centros de nucleação (defeitos) que proporcionam a formação de ilhas de poucas camadas (ver figura 15). Esses núcleos da segunda camada “flutuam” sobre a primeira camada por meio de forças de ligação fraca do tipo forças de Van de Der Waals [26]. No entanto, com um controle da pressão parcial e da temperatura o crescimento da segunda camada é minimizado.

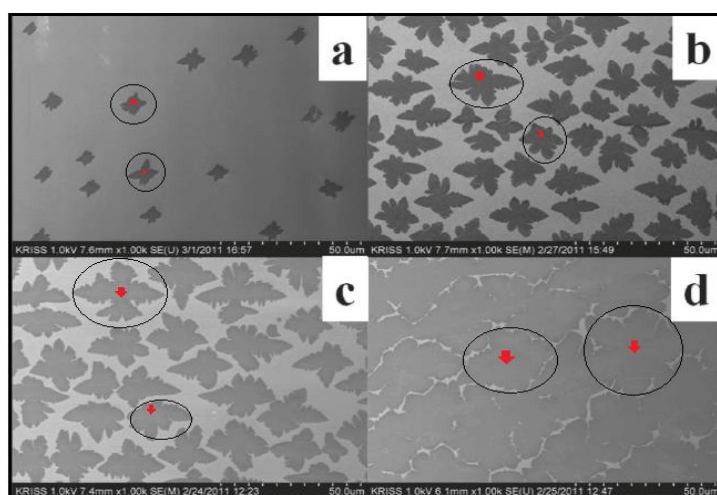
Como visto anteriormente, sabemos que em temperaturas próximas a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  a solubilidade do carbono no cobre é baixa. Com isso poucos átomos de carbono difundem para o *bulk* do cobre (ver figura 11 (c)), de forma que o crescimento de grafeno por precipitação pode ser desconsiderado. Assim, o processo pode ser considerado como de cinética de superfície, em que a folha de grafeno é formada diretamente sobre a superfície do

<sup>4</sup> Redutor da capacidade catalítica do cobre.

cobre. Ruoff *et al.* mostraram essa evidência utilizando isótopos do metano ( $^{12}\text{CH}_4$  e o  $^{13}\text{CH}_4$ ). Utilizando a técnica de espectroscopia Raman, é possível capturar diferenças suaves nas energias desses dois átomos [30]. Do mesmo modo, em suas análises, Ruoff *et al.* observaram que o tempo de crescimento e a taxa de resfriamento não afetam o número de camadas do grafeno.

A catálise utilizando-se o cobre geralmente se dá devido à habilidade que os metais possuem de oferecer baixa energia para reações (com muitos elementos), como mudanças em seu estado de oxidação ou na formação de intermediários apropriados [31]. No entanto, o cobre apresenta baixa reatividade com o carbono, o que pode ser devido ao fato que o Cu tem a camada 3d preenchida. Como resultado, ele pode formar apenas ligações fracas com o carbono, por meio de transferência de carga entre os elétrons  $\pi$  do carbono em hibridização  $sp^2$  e os estados 4s vazios do cobre [32], de modo que o crescimento do grafeno fica mais restrito à monocamada.

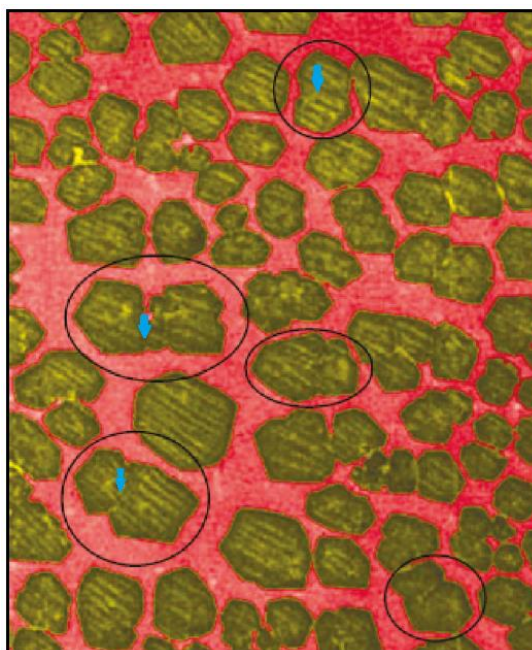
Na figura 12 é mostrado o primeiro estágio do crescimento, que consiste da formação de sítios de nucleação de grafeno. O sítio (indicado pela seta) é a parte central que gera o grão (região circulada). Hwang *et al.* [27] observaram que o número de sítios de nucleação varia com o tempo de crescimento. Quando o tempo de crescimento é curto (15 a 30 s), há a formação de sítios com tamanho de grão reduzido (ver figura 12 a-b) e o número de sítios aumenta drasticamente entre 15 e 30 s (figura 12 a-b). Quando o tempo de crescimento é suficientemente grande (60 a 120 s), os grãos tornam-se cada vez maiores, de forma que o número de sítios decresce entre 60 e 120 s (figura 12 c-d), indicando que há uma relação (não linear) entre o tempo de crescimento e a quantidade de sítios gerados.



**Figura 12:** Imagem de MEV do estágio inicial do crescimento do grafeno em folha de Cu a temperatura de 1263 K. Os tempos de crescimento são (a) 15, (b) 30, (c) 60 e (d) 120 s e pressão de crescimento mantida a 780 mtorr [27].

Na figura 12 a-b, o aumento do número de sítios pode ser entendido devido às distâncias entre cada grão, que dificulta a agregação de átomos de carbono, porque a distância que o carbono difunde torna-se grande. Os defeitos na superfície do cobre promovem a criação de novos sítios, em que os átomos de carbono podem ligar-se. No entanto, conforme o tempo passa, (figuras 12 c-d), os grãos vão ficando maiores e a densidade de grãos suficientemente grande, de forma que a distância entre os grãos e os átomos de carbono dissociados na superfície do cobre diminui.

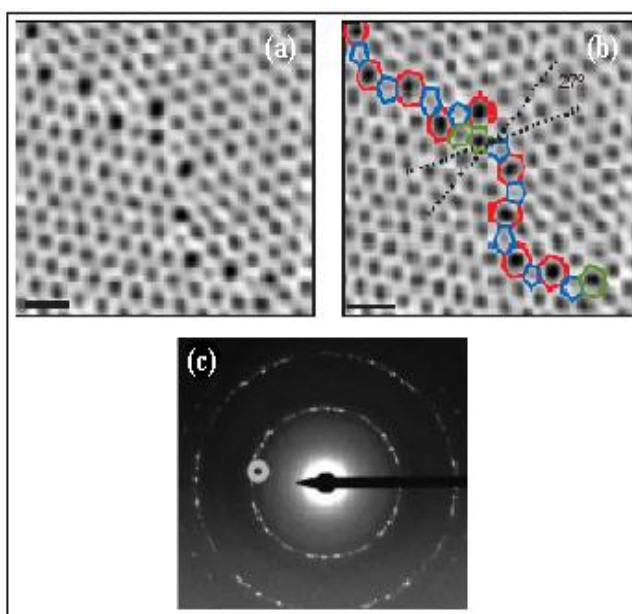
O segundo estágio é o processo de coalescência, mostrado na figura 13 (indicado pelos círculos e pelas setas). Dois sítios de nucleação encontram-se no começo do processo de coalescência em diferentes regiões da amostra. Nesta etapa, a recombinação dos átomos de carbono executa um papel importante. Ademais, o crescimento do filme de grafeno é um processo que ocorre fora do equilíbrio termodinâmico, de maneira que a cinética de difusão dos grãos na superfície do substrato também executa um papel importante na determinação da morfologia do filme de grafeno formado.



**Figura 13:** Imagem MEV mostrando o estágio em que os grãos estão coalescendo [27].

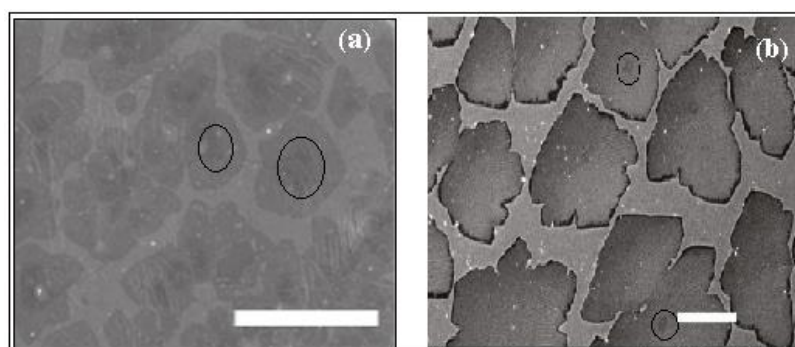
Observa-se que em muitos dos crescimentos a borda dos sítios de nucleação tem alguma espécie de padrão em seu formato, como exemplos: estruturas hexagonais (ver figura 8), dendrímeros (ver figura 9), ou até fractais. Isso dá um indicativo de que existe uma influência do substrato no formato das ilhas, bem como contribuições da temperatura, da forte ligação carbono-carbono e do *etching* com hidrogênio.

Há também defeitos de fronteiras quando ocorre a união entre os grãos [33]. Utilizando microscopia eletrônica de transmissão (ver figura 14) pode-se observar a localização e o tipo dos defeitos. Em (a) dois grãos de grafeno encontram-se com uma orientação relativa de  $27^\circ$ , possuindo uma inclinação no contorno. Por (b) nota-se que a junção é ligada por uma série de pentágonos, heptágonos e hexágonos distorcidos, mostrando que os defeitos nesse contorno não são periódicos. Em (c) mostra-se o padrão de difração de um grão, onde, como esperado, mostra que o grão é policristalino.



**Figura 14:** Resolução atômica ADF-STEM<sup>5</sup> do cristal de grafeno sobre uma grade de TEM. (a) Dois grãos ligados com  $27^\circ$  de rotação relativa. Uma linha de defeitos costura a união dos dois grãos. (b) O contorno entre os grãos é ligado por pentágonos (azul), heptágonos (vermelho) e hexágonos distorcidos (verde). (c) padrão de difração de um grão [33].

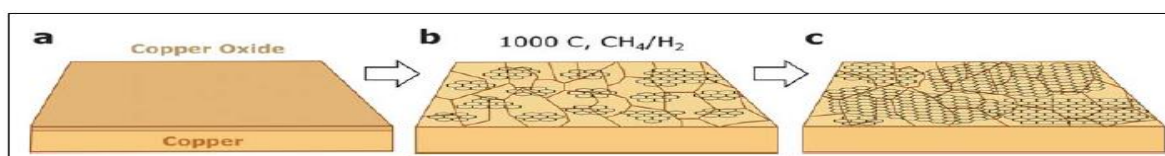
Outro fato interessante é a formação de bicamadas (*bi-layers*) no centro dos sítios de nucleação, figura 15, que são geradas no início do processo de formação do grão.



**Figura 15:** Formação de bicamada no centro dos sítios de nucleação (círculo). (a) crescimento a 300 mTorr de  $H_2$ . (b) crescimento a 200 mTorr [28].

<sup>5</sup> Annular dark-field scanning transmission electron microscopy.

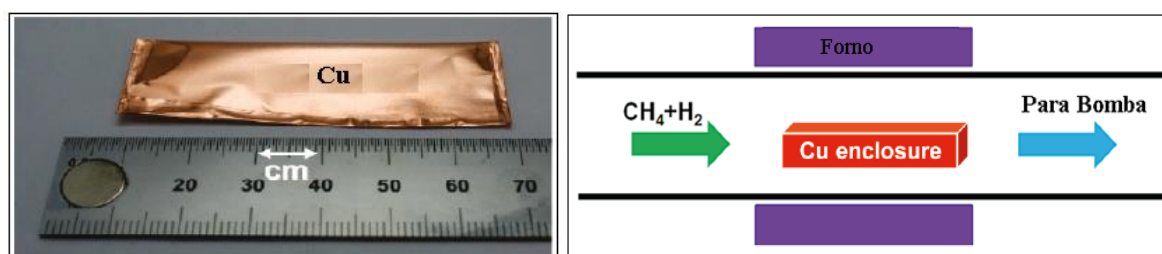
Em resumo, os três estágios do crescimento do grafeno são mostrados na figura 16: (a) em primeiro lugar, a folha de cobre com óxido nativo é tratada por meio do processo de recozimento em atmosfera de hidrogênio promovendo a redução do óxido, aumento do grão do cobre e a eliminação da maioria dos defeitos de superfícies presentes. (b) em seguida, é feita a exposição da folha de cobre ao metano, e sítios uniformes de nucleação de grafeno começam se formar. Os domínios podem, a princípio, possuir diferentes orientações de rede dependendo da orientação cristalográfica do cobre. (c) com o passar do tempo, os domínios do grafeno vão aumentando de maneira que eventualmente venham a coalescer e formar um filme contínuo [24].



**Figura 16:** Estágios do crescimento do grafeno no cobre: (a) Cobre com óxido nativo; (b) Folha de cobre exposta  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  a uma temperatura de 1000 °C que leva a nucleação de ilhas de grafeno; (c) o aumento dos flocos com diferentes orientações cristalográficas [24].

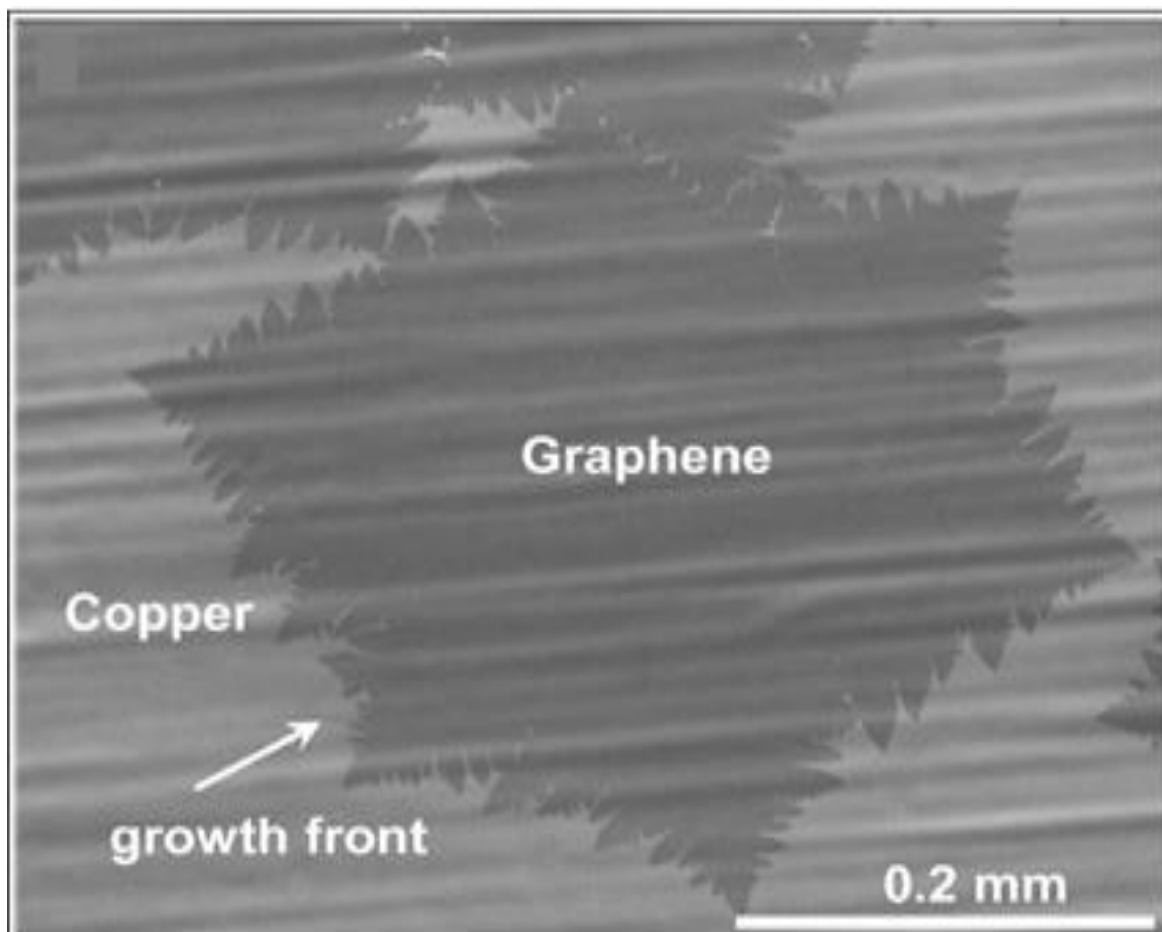
No entanto, nesse método padrão de crescimento, o tamanho médio dos grãos é de cerca de 10  $\mu\text{m}$  [28] e os grãos são policristalinos. Além disso, diferentes tipos de defeitos na superfície da folha do cobre foram observados, como partículas de  $\text{SiO}_2$  provenientes do tubo de quartzo utilizado no processo de crescimento [30]. Essas partículas geram defeitos na superfície do cobre fazendo com que mais sítios de nucleação sejam formados, como resultado, ao final do processo de crescimento os grãos do grafeno obtido são menores.

Ruoff *et al.* [30] propuseram uma alternativa para diminuir a quantidade de defeitos provenientes de partículas do tubo de quartzo e para melhorar a cristalinidade e o tamanho do grão de grafeno obtido pela técnica de CVD. Entre as alternativas, uma que se mostra promissora é o método do grafeno encapsulado (*enclosure*), ver figura 17.



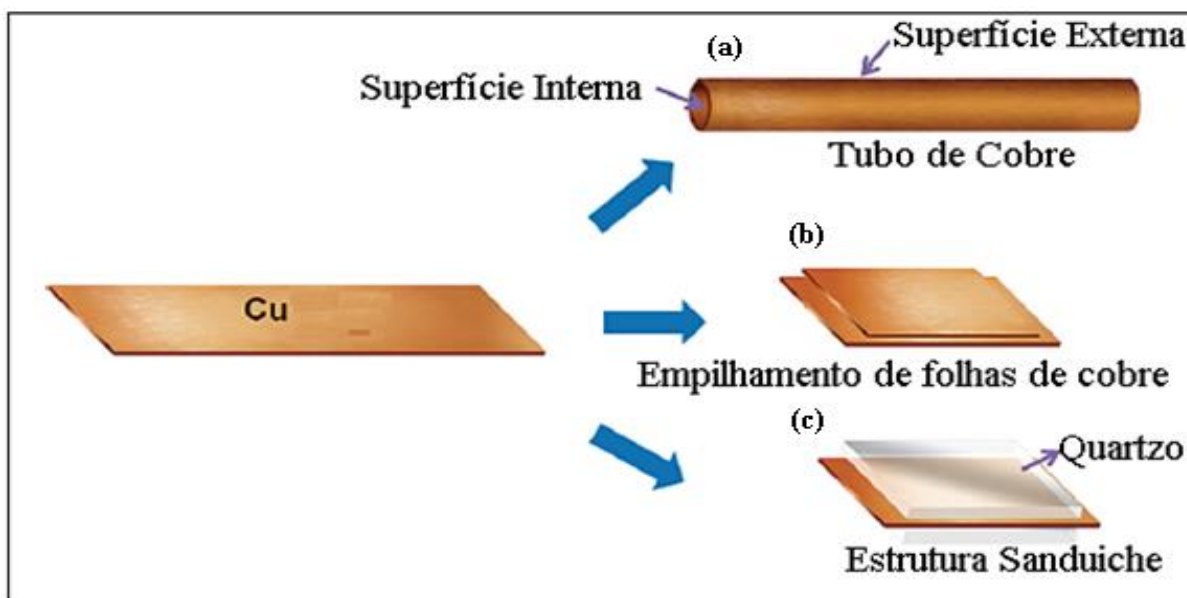
**Figura 17:** Crescimento encapsulado. (a) Envelope de cobre. (b) ilustração do procedimento de crescimento do grafeno utilizando o envelope [30].

Nesse processo o que se faz é montar um envelope (como uma carta) com o próprio cobre e dentro adicionar outro pedaço de cobre e efetuar o crescimento. Ruoff *et al.* [30] perceberam que esse tipo de crescimento gera como resultado grafenos de melhor qualidade, possuindo grãos maiores que aqueles do método padrão, cerca de 0.5 mm, e geralmente monocristalinos. No entanto, o tempo de duração do processo de crescimento é maior (cerca de 2 horas). Isso se deve a dificuldade de penetração dos gases no interior do envelope, de forma que o crescimento de grafeno ocorre lentamente. A figura 18 ilustra um dos grãos obtidos no trabalho do Ruoff.



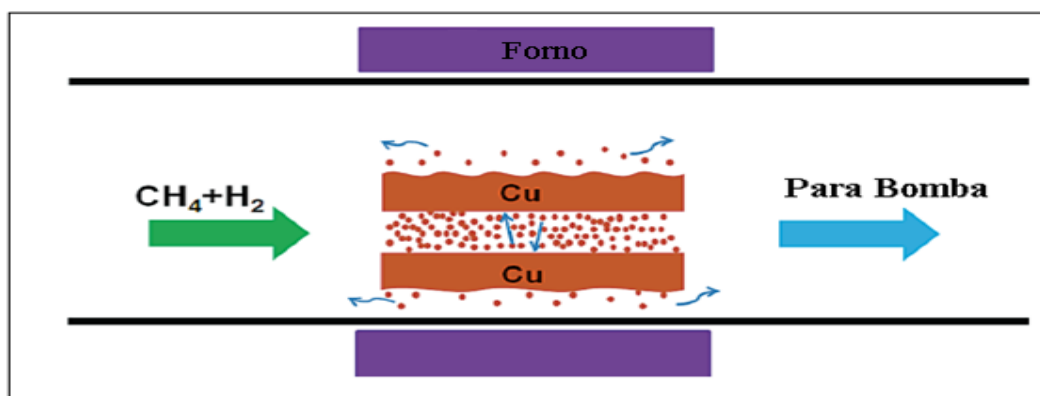
**Figura 18:** Crescimento do domínio do grafeno a 1035 °C [30].

Acredita-se que devido ao formato do envelope o gás penetra lentamente em seu interior, de maneira que o gás interage com o cobre em um processo no equilíbrio. Nesse regime os parâmetros termodinâmicos (como concentração dos gases, temperatura entre outros) variam quase que estaticamente. Para tentar elucidar um pouco mais do que ocorre nesse processo, outras variações de encapsulamento foram realizadas recentemente [34], ver figura 19.



**Figura 19:** Diferentes métodos de encapsulamento. (a) grafeno crescido na superfície interna de um tubo feito de cobre; (b) grafeno crescido na superfície interior das folhas de dois cobres empilhados; (c) grafeno crescido na superfície do cobre posta entre duas folhas de quartzo [34].

Ruoff *et al.* [34] explicaram que nesse tipo de processo o encapsulamento diminui os efeitos de evaporação do cobre. No caso do crescimento entre folhas de quartzo, a evaporação do cobre é suprimida pelo quartzo forçando o cobre redepositar-se na superfície, fazendo com que isso diminua a densidade de defeitos na superfície do substrato, permitindo então um número menor de grãos com maiores domínios. Da mesma maneira ocorre para o caso do empilhamento de folhas de cobre, a figura 20 ilustra esse processo.



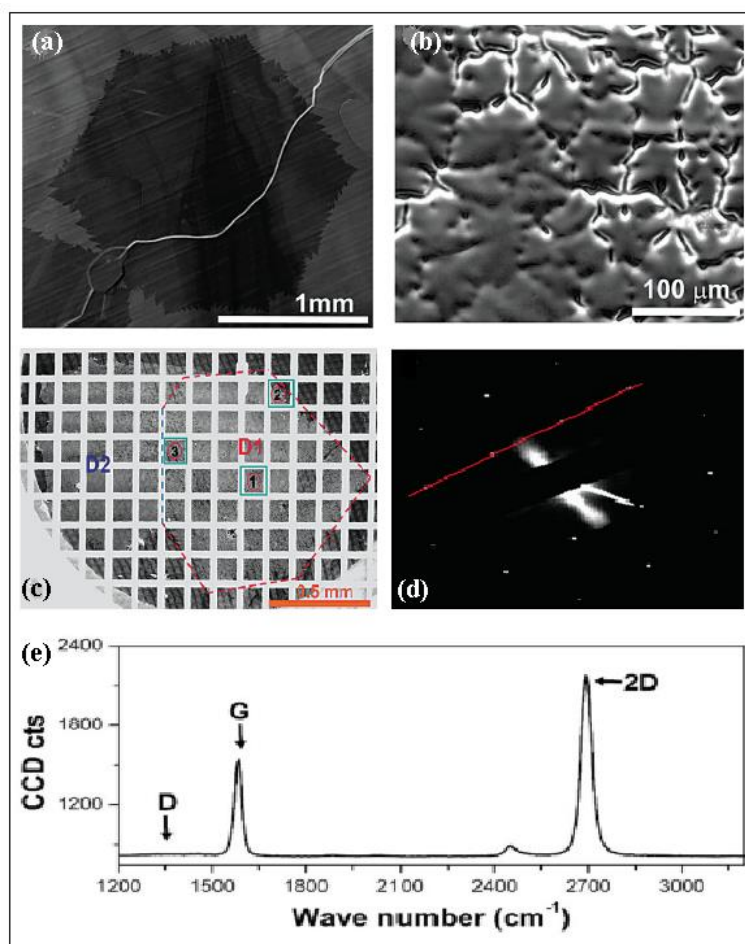
**Figura 20:** Ilustração do processo de supressão da evaporação e da redeposição do cobre na superfície no processo de encapsulamento [34].

Já no crescimento por meio do tubo de cobre, a simetria cilíndrica favorece igual evaporação e redeposição em toda região no interior do tubo, resultando, dessa forma, em uma superfície mais suave para processos em alta temperatura. Além do mais, o interior do



tubo propicia uma densidade de nucleação menor com domínios maiores. Entretanto, o vapor do cobre no interior do tubo pode ter alguma contribuição no processo de crescimento que faz com que esse crescimento seja diferente dos outros dois casos, por exemplo: por meio do choque das partículas de cobre na fase gasosa com o metano ou com própria superfície do cobre.

A figura 21 mostra o resultado desse experimento para o caso do tubo de cobre. Em (a) mostra-se o grafeno crescido no interior do tubo; enquanto em (b), mostra-se o grafeno crescido na parte exterior do tubo. A figura (b) evidencia a rugosidade da superfície externa devido à perda de cobre por evaporação durante o processo de crescimento. (c) apresenta o grão transferido para uma grade de TEM. Em (d) é mostrada a difração de elétrons para um grão de grafeno crescido na superfície interna do tubo. Esse padrão revela que o grão é monocristalino [34]. Em (e) é apresentado o espectro Raman do grão da superfície interna, e nota-se que não há formação de banda de D no interior do grão.



**Figura 21:** Em (a) e (b) imagens de MEV do grafeno crescido por meio do tubo de cobre, (a) superfície interior, (b) superfície exterior. (c) imagem do grafeno transferido para grade de TEM. (d) Difração de elétron do grão da superfície interior. (e) Espectro Raman do grão da superfície interior [34].

No entanto, muito há ainda para ser elucidado, pois o mecanismo completo de crescimento ainda não é entendido completamente. Sua compreensão permitirá um controle maior sobre esse processo, possibilitando um crescimento mais controlado do grafeno.

No Próximo capítulo será apresentado o processo experimental relacionado à síntese de grafeno do qual trata esse trabalho. Serão mostrados o passo a passo do processo de síntese do grafeno e a transferência para outro substrato. Também será discutido o tratamento do cobre realizado, como parte integrante para entendimento do processo apresentado.

### 3

## Procedimento experimental: crescimento de grafeno por LPCVD em folhas de cobre e o processo de transferência para outros substratos

*“Mede o que é mensurável e torna mensurável o que não o é.”*

— Galileu Galilei

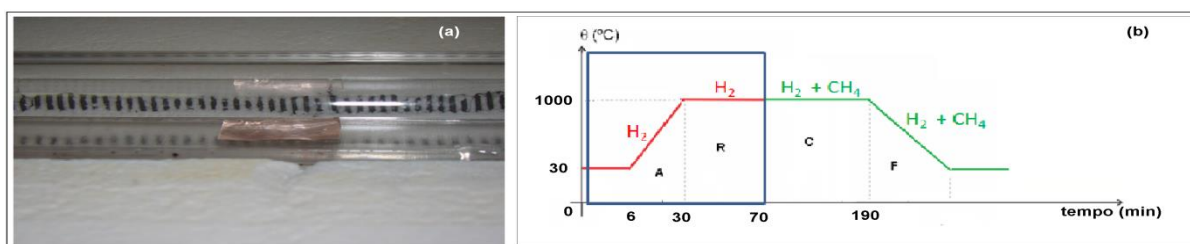
### Introdução

Nas próximas seções serão descritos os processos experimentais de crescimento e transferência do grafeno para outros substratos. Como afirmado no capítulo 1, nesse trabalho foi utilizada o modo de operação conhecido por LPCVD (do inglês “*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*”) para o crescimento dos grafenos. Uma vez que os aspectos teórico-experimentais da técnica já foram discutidos no capítulo anterior, a seguir serão mostrados os procedimentos básicos utilizados para a realização do processo de crescimento.

#### 3.1 - Método de Crescimento

Foram realizadas duas maneiras diferentes de expor o substrato aos gases no processo de crescimento: a primeira será chamada de Crescimento **exposto** e a segunda de crescimento **encapsulado** (Estrutura sanduiche [34], ver figura 19).

O crescimento **exposto** inicia-se cortando uma folha de cobre no tamanho desejado (ver figura 22 (a)), como por exemplo: 10 cm de comprimento e 2,5 cm de largura. Em seguida coloca-se a folha de cobre sobre uma placa de quartzo (daqui em diante será referida como “barca”), que então é posta dentro de um tubo de quartzo que servirá como câmara de vácuo. A figura 22 mostra uma visão do procedimento. Em seguida, fecha-se o tubo e então se inicia o processo de vácuo (b) na câmara por meio de uma bomba de vácuo turbo molecular.



**Figura 22:** (a) Lâmina de cobre dentro da câmara (tubo de quartzo) sob vácuo. (b) etapas de crescimento.

Após o sistema chegar a uma dada pressão (pressão base de  $4 \times 10^{-5}$  torr) o processo de purga da câmara é iniciado inserindo Argônio puro, com um fluxo de 100 sccm durante um intervalo de tempo de 5 minutos. Como visto anteriormente, nessa etapa o argônio é utilizado como um gás de “arraste” para ajudar na limpeza do tubo antes de iniciar o aquecimento do cobre.

Em seguida, utilizando um forno (marca LINDBERG/BUE, figura 23), é feito o aquecimento do cobre em presença de hidrogênio ( $H_2$ ), elevando sua temperatura até  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  em uma taxa de  $40\text{ }^\circ\text{C}$  por minuto.

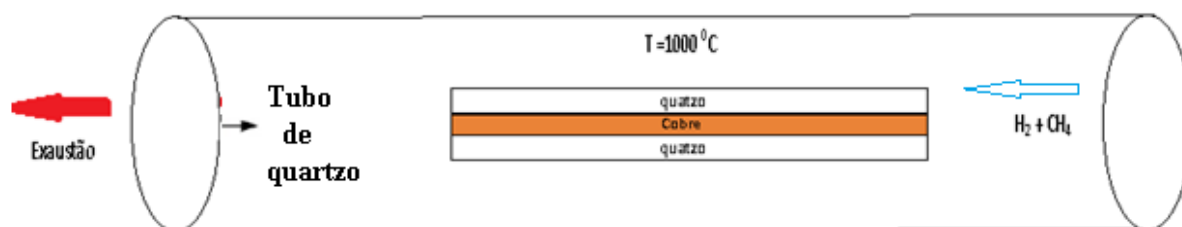


**Figura 23:** Forno LINDBERG/BUE utilizado para o crescimento.

Após o aquecimento, é realizado um processo de recozimento do cobre, no qual o mesmo é mantido a uma temperatura fixa de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  por 40 minutos a fim de se retirar impurezas e deformidades da superfície do substrato, bem como eliminar a camada de  $\text{CuO}$ . Nesta etapa também temos presença de  $H_2$ . Entretanto, essa etapa do processo será detalhada no próximo capítulo (região demarcada na figura 22 (b) que é de interesse nesse trabalho). Após o recozimento, inicia-se então a última etapa do crescimento do grafeno por meio da inserção de metano como fonte de carbono, sendo mantido por um tempo pré-determinado na presença de  $H_2$ .

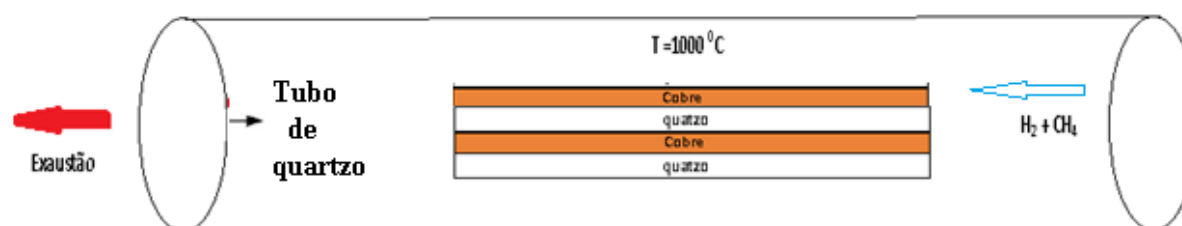
O fluxo, tanto de  $H_2$  (durante o processo) quanto de  $\text{CH}_4$  (durante o crescimento) são parâmetros que foram testados exaustivamente na busca de uma condição favorável para o crescimento, e que serão tabelados na seção dos resultados. Entretanto, outros parâmetros que também foram testados na busca de uma condição favorável para o crescimento de grafeno são: a pressão parcial dos gases; a temperatura; e o tempo de aquecimento, recozimento e crescimento.

Para o crescimento **encapsulado** realizamos uma variação na maneira como o cobre foi exposto aos gases. Neste caso, o substrato (cobre) não fica em contato direto com os gases inseridos na câmara (tubo de quartzo), e encontra-se entre duas placas de quartzo com a finalidade de limitar a interação entre ele e os gases. Na figura 24 mostramos uma visão pictórica do processo.



**Figura 24:** Ilustração do crescimento encapsulado. A folha de cobre durante o processo de crescimento é mantida entre duas placas de quartzo.

Assim, o processo de crescimento apresentado nessa dissertação consiste de dois processos distintos ocorrendo simultaneamente, como mostrado na figura 25. Podemos observar que uma das folhas de cobre tem os dois lados protegidos pelas placas de quartzo (o cobre entre as placas de quartzo), enquanto que a outra folha de cobre fica parcialmente exposta.



**Figura 25:** Ilustração do processo simultâneo de crescimento: encapsulado e exposto.

Os motivos pelos quais foi utilizada essa variação ficarão claros no próximo capítulo, onde apresentaremos a condição mais favorável obtida neste trabalho e onde serão discutidos os resultados. Antes disso, na próxima seção será também apresentado o método de transferência do grafeno para outros substratos, uma vez que o processo de caracterização do grafeno obtido, em geral, foi feito com o mesmo transferido para o substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

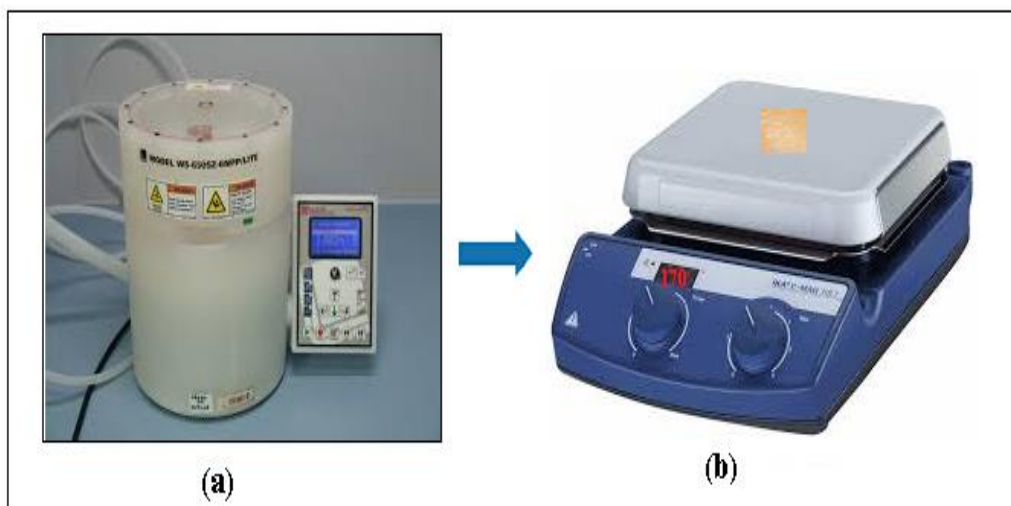
### 3.2 - Transferência do grafeno para outros substratos

Após o crescimento sobre a folha de cobre é realizado o processo de transferência do grafeno para o substrato desejado. Para a realização dessa dissertação o substrato

escolhido foi o SiO<sub>2</sub>/Si. No entanto, o método apresentado a seguir pode ser utilizado para transferir o grafeno para qualquer tipo de substratos.

O processo de transferência foi realizado com os seguintes passos:

- (i) Corta-se a folha de cobre/grafeno em dimensões compatíveis com as do substrato em que se deseja depositar.
- (ii) Prende-se a folha de cobre no suporte do *Spinner*<sup>6</sup> (ver figura 26 (a)), e deposita-se uma camada de 100 nm de PMMA<sup>7</sup> sobre um dos lados do cobre. Foram utilizados os seguintes parâmetros: Velocidade de 3800 rpm, Aceleração de 1000 rpm/s e Tempo de 30 s.



**Figura 26:** (a) Spinner para uniformização da camada de PMMA. (b) aquecimento da folha de cobre a 170 °C.

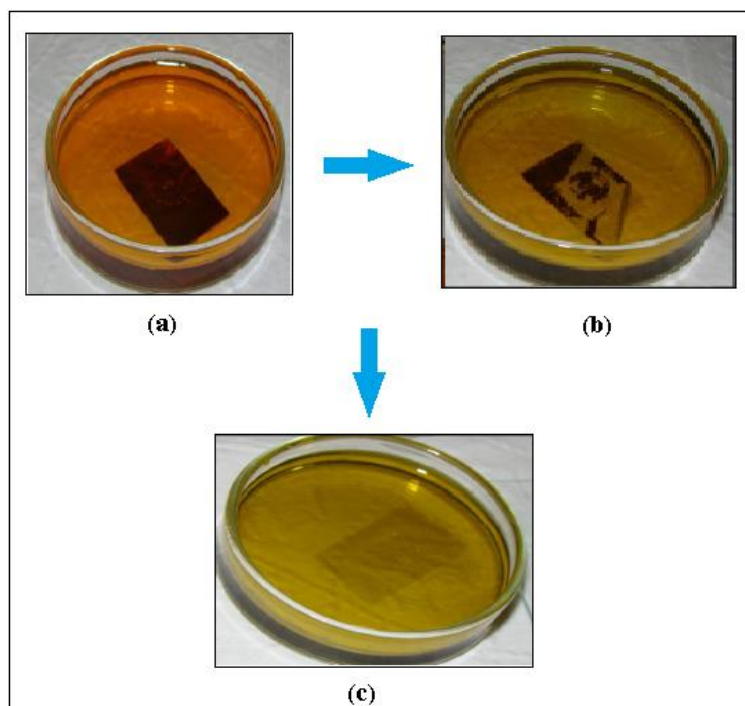
(iii) Leva-se a folha de cobre ao *hot plate* (ver figura 26 (b)) para realizar um processo conhecido como *hard bake* a 170 °C por 10 min. Após este tempo as folhas de cobre/grafeno são colocadas sobre uma superfície fria para resfriar.

(iv) Remove-se a camada de óxido de cobre e de grafeno crescido na superfície inferior da folha. Para tal finalidade apóia-se à superfície do PMMA em uma folha de papel, limpa, lixa-se a parte traseira do cobre (o lado sem o PMMA), com uma esponja de aço, ou com uma lixa (por exemplo, uma lixa d'água), para que a corrosão do cobre no FeCl<sub>3</sub> (próxima etapa) seja mais efetiva. Outra maneira não tão agressiva de realizar esta etapa é fazer 45 segundos de plasma de oxigênio.

(v) Na sequência, as amostras de cobre/grafeno são transferidas para uma vidraria adequada e previamente limpa, contendo a solução de FeCl<sub>3</sub> (ver figura 27). As amostras ficam em solução por um período médio de 24 horas para garantir a total corrosão do cobre.

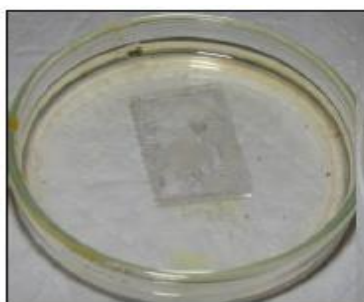
<sup>6</sup> Equipamento utilizado para a deposição e uniformização de substâncias sobre a superfície outros substratos.

<sup>7</sup> Poly (methyl methacrylate) é um tipo de polímero que aqui tem a função de proteger o grafeno de agentes externos, como no processo de lixamento e no processo de litografia.



**Figura 27:** Amostra em solução de  $\text{FeCl}_3$ : (a) Primeira hora de corrosão, (b) após 30 minutos, (c) após 24 horas.

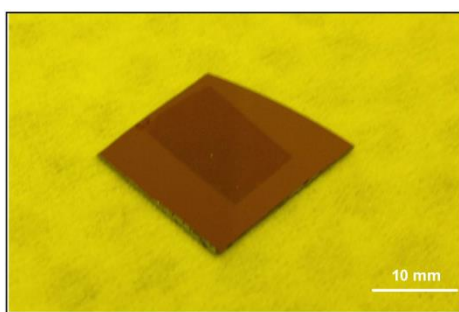
(vi) Após o processo de corrosão do cobre, o grafeno fica flutuando sobre a solução  $\text{FeCl}_3$  preso ao PMMA ( ver figura 27 (c)). Nesta etapa o grafeno é retirado dessa solução utilizando também uma placa de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (maior que as folhas de grafeno a serem pescadas) previamente clivada e limpa. O grafeno retirado é colocado em água deionizada (DI) por 30 minutos para retirar o restante das impurezas proveniente dos restos de cobre e solução (figura 28). Sendo posteriormente transferido para outro banho. Em geral, são realizados seis banhos em água DI (Deionizada), com trocas sucessivas de 30 minutos, onde o último banho é mantido por um período maior (24 horas).



**Figura 28:** Amostra em água DI.

(vii) Com o substrato final específico pesca-se o grafeno do último banho de água. Nesta etapa, por exemplo, o substrato utilizado pode ser aquele com os contatos metálicos na

superfície, para o estudo de dispositivos. A figura 29 mostra o resultado final da transferência para o substrato de silício de 300 nm.

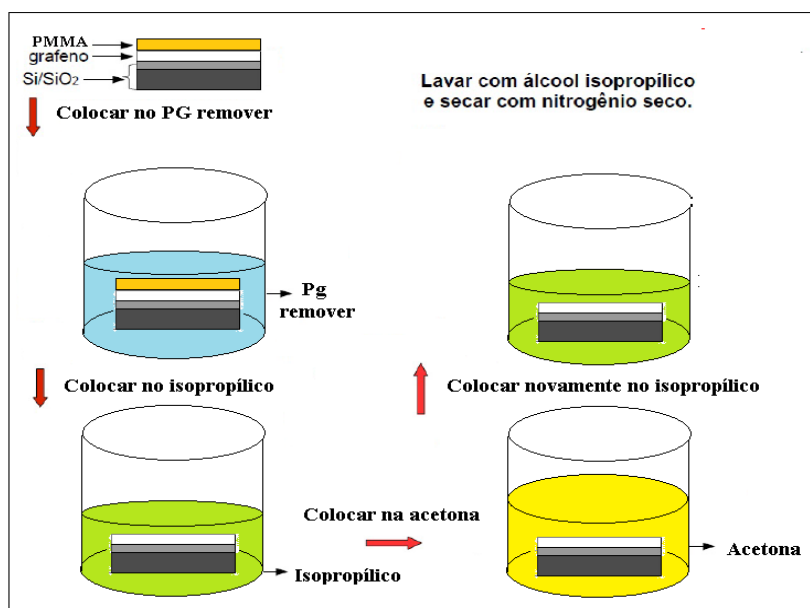


**Figura 29:** Resultado final da transferência para o substrato de silício de 300 nm: grafeno, o retângulo mais escuro.

(ix) Coloca-se o substrato no *hot plate* à temperatura ambiente e então se aumenta a temperatura até 150 °C, por 15 minutos. Após esse tempo, deixa-se a amostra resfriar antes de se fazer qualquer outro procedimento.

As etapas a seguir definem criticamente a qualidade das amostras de grafeno e descrevem os procedimentos para retirar o PMMA do substrato. Geralmente, esse polímero fica degradado após os passos descritos acima. Assim, uma alternativa é remover a camada de PMMA colocada anteriormente e colocar uma nova, de maneira a ficar mais uniforme e ajudar no processo de litografia. A nova camada é colocada segundo os passos (ii) e (iii).

No entanto, às vezes existe a necessidade de retirar o PMMA das amostras para utilizá-las nas mais diversas aplicações. Para a remoção deste polímero foi utilizado o procedimento resumido na figura 30:

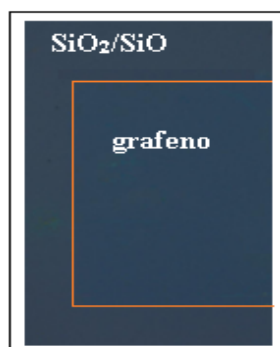


**Figura 30:** Etapa de retirada da camada de PMMA.



Basicamente, o grafeno mais PMMA é colocado numa solução de pg remover (ver figura 30), este reage com PMMA e o retira. Em seguida, coloca-se o grafeno em isopropílico para limpar os resíduos deixados do processo anterior. Posteriormente, uma solução de acetona é usada para ajudar no processo de limpeza da amostra. Por fim, novamente utilizando isopropílico se limpa a amostra. Para finalizar o processo seca-se o substrato mais grafeno com um jato de nitrogênio.

Após a retirada do PMMA por meio do procedimento descrito acima, pode ser feito um tratamento térmico para auxiliar na remoção de resíduos desse polímero (ver figura 31). Esta etapa consiste em aquecer a amostra até 573 K em presença de Ar/H<sub>2</sub>.



**Figura 31:** Imagem do grafeno após tratamento térmico a 573 K em presença de Ar/H<sub>2</sub>. As imagens foram tratadas utilizando linhas laranja para facilitar a visualização do grafeno.

Na figura 31 é visto a imagem do grafeno após tratamento térmico a temperatura de 573 K, onde o grafeno obtido apresenta-se com pouco resíduos de PMMA. Além dessas etapas descritas acima, outra fase importante na realização deste trabalho foi o estudo do tratamento do cobre utilizando hidrogênio, que será detalhado no próximo capítulo.

## 4

---

### Resultados e análises: tratamento do cobre, crescimento e transferência do grafeno.

---

*“As ciências têm as raízes amargas, porém os frutos são doces.”*

—Aristóteles<sup>8</sup>

## Introdução

Neste capítulo serão apresentados os principais resultados obtidos na otimização do processo de crescimento de grafeno. Em primeiro lugar, apresentaremos um estudo detalhado sobre a influência do tratamento de H<sub>2</sub> na superfície do cobre e uma análise de como o crescimento de grafeno é afetado na etapa de crescimento. Em seguida, será mostrada a condição ideal para a produção de grafeno de alta qualidade. Por fim, serão mostrados os resultados, de forma detalhada, da etapa de transferência do grafeno.

### 4.1 - O tratamento do substrato

Como visto no capítulo 2, o hidrogênio (H<sub>2</sub>) tem papel fundamental no processo de crescimento do grafeno, uma vez que ele delinea o contorno de grão do grafeno (e também do cobre) controlando, assim, a morfologia e o tamanho dos grãos do grafeno. Além disso, o H<sub>2</sub> ajuda também a retirar carbono amorfo da estrutura do grafeno, entre outras funcionalidades, como por exemplo, reduzir o óxido nativo na superfície do cobre.

Também já descrevemos que existe uma correlação entre a pressão de H<sub>2</sub> utilizada na etapa de crescimento do grafeno e a sua forma do grão, ver figura 8. Efetivamente, o H<sub>2</sub> tem se mostrado um componente importante no processo de crescimento à baixa pressão, mas sua ação antes e durante o processo de crescimento ainda não foi completamente elucidada, de forma que um estudo aprofundado de seus efeitos no processo de crescimento se faz necessário.

Os resultados que seguem visam elucidar os efeitos do recozimento da superfície do cobre utilizando H<sub>2</sub> e seu efeito no processo de crescimento. Um melhor entendimento desse processo é importante para se buscar uma superfície ideal do cobre e melhorar a

---

<sup>8</sup> Filósofo grego, seu pensamento sobre ciência influenciou o cenário intelectual medieval até a aparição das ideias de Galileu e Newton.

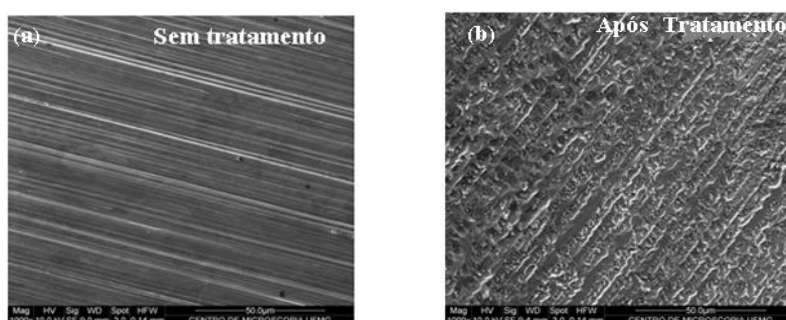
qualidade do grafeno obtido. Vale ressaltar aqui, que variamos os parâmetros de recozimento, mas na etapa de crescimento a porcentagem relativa entre  $H_2$  e  $CH_4$  foi mantida constante.

Durante a realização deste trabalho, algumas técnicas de caracterização foram fundamentais, como por exemplo: a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), empregada na análise da superfície do cobre e do grafeno crescido; e a Microscopia de Força Atômica (AFM<sup>9</sup>), utilizada no estudo da rugosidade da superfície do cobre.

Também utilizamos a Espectroscopia Raman para averiguar se havia deposição de carbono em cada um dos crescimentos e testar a qualidade do grafeno. Outra maneira usada para visualizar (de forma rápida) o grafeno obtido no processo de crescimento foi da utilização microscopia óptica convencional.

Inicialmente, o Professor Dr. Rodrigo Gribel Lacerda após seu período sabático na Universidade de Cornell (Estados Unidos da América) trouxe uma receita na qual eram utilizados os fluxos de 4 sccm de metano e 60 sccm de hidrogênio durante o processo de crescimento. Entretanto, nas condições experimentais<sup>10</sup> aqui existentes não foi possível a reprodução do crescimento.

Igualmente, foi observado, na condição de fluxos pequenos de hidrogênio, que ao final do processo de crescimento o cobre ficava com uma aparência áspera (sem brilho). Por meio de Microscopia eletrônica de varredura (MEV, ver apêndice A1), observamos que a superfície do cobre estava sendo degradada durante o processo de recozimento do cobre, ver figura 32. Essa condição não era satisfatória para o crescimento, pois quanto maior a quantidade de defeitos no cobre maior a chance do surgimento de mais sítios de nucleação. Isso significa que o filme de grafeno gerado por esse tipo de crescimento pode apresentar mais defeitos, devido ao aumento na quantidade de contorno de grãos.



**Figura 32:** MEV da superfície do cobre. (a) Cobre comercial, sem tratamento com  $H_2$ . (b) O cobre após um tratamento com baixa concentração de  $H_2$  (pressão parcial de 33 mTorr), a temperatura de 1000 °C e 40 minutos de recozimento.

<sup>9</sup> Do inglês *Atomic force microscopy*.

<sup>10</sup> Essas condições experimentais referem-se ao fato de que os equipamentos utilizados aqui não são necessariamente iguais aos usados pelo Professor Rodrigo Gribel Lacerda na Universidade de Cornell.

Na figura 32 é mostrada em (a) a superfície característica do cobre (sem tratamento) utilizado nessa dissertação, no qual se observam muitas ondulações como o resultado das marcas de polimento mecânico. Em (b) é mostrada a superfície do cobre após passar pelo recozimento a temperatura de 1000 °C sob baixa concentração de H<sub>2</sub>. Esse tratamento é realizado antes da introdução do CH<sub>4</sub>. Todas as imagens de MEV apresentadas como resultados neste trabalho foram feitas no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais.

Lembrando que o intuito do tratamento térmico é de melhorar a superfície do cobre, o que foi observado inicialmente foi exatamente o oposto. Desta maneira, procuramos formas de resolver esse primeiro problema. Para isso propusemos encapsular o cobre entre duas placas de quartzo (esse método foi proposto na literatura [34] e apresentado no capítulo 3) e efetuar o tratamento térmico e o crescimento, para comparar com os resultados da maneira usual de se fazer crescimento (sem encapsulamento).

A figura 25 mostra o arranjo experimental. Novamente, com essa metodologia tentamos identificar as diferenças nos dois modos de exposição do cobre aos gases. O encapsulamento é uma tentativa de verificar se a superfície do cobre, nesta situação, ao final do recozimento é mais adequada ao crescimento do que no caso exposto.

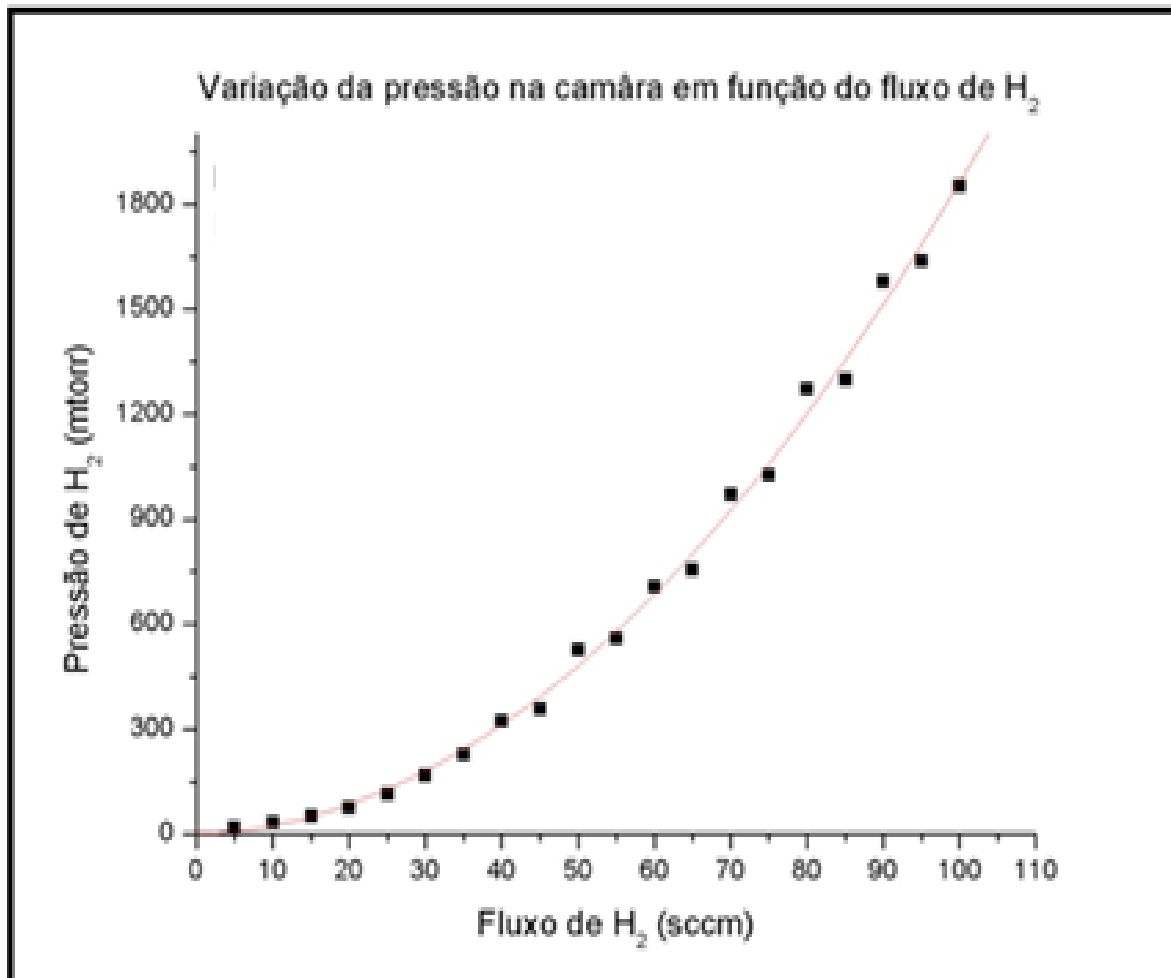
A seguir são mostrados (ver tabela 1) os parâmetros utilizados durante o tratamento do cobre. Antes de iniciar o recozimento do cobre, sempre foi realizada a limpeza do tubo por meio da inserção de um gás inerte. Neste trabalho o gás utilizado foi o Argônio, pois, como explicado anteriormente, ele é utilizado como gás de arraste para empurrar algumas impurezas existentes no tubo.

<b>Processo</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Gás</b>	<b>Fluxo (Sccm)</b>	<b>Pressão na câmara (mTorr)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
<b>Limpeza</b>	<b>5</b>	<b>Ar</b>	<b>100</b>	<b>250</b>	<b>Ambiente</b>
<b>Aquecimento</b>	<b>25</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>0 - 100</b>	<b>0 - 1852</b>	<b>Ambiente - 1000</b>
<b>Recozimento</b>	<b>40</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>0 - 100</b>	<b>0 - 1852</b>	<b>1000</b>

**Tabela 1:** Parâmetros utilizados nos diversos tratamentos. Os hífenos representam a faixa de variação dos parâmetros em diferentes processos de tratamento, com exceção no caso da temperatura, que representa a variação da temperatura em um mesmo processo.

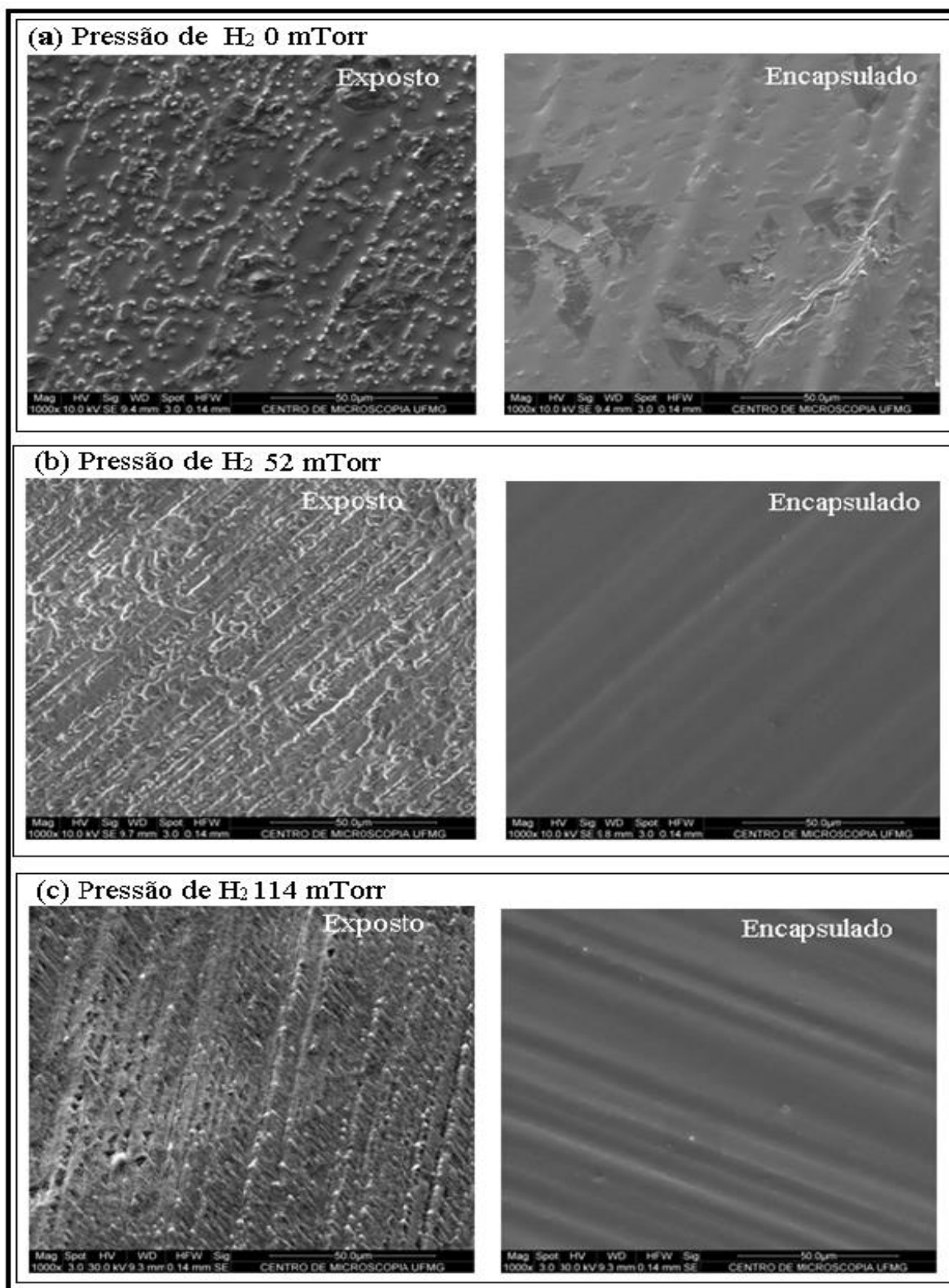
Efetuamos o tratamento em diferentes condições de pressão de H<sub>2</sub>, fixando a temperatura em 1000 °C durante o recozimento. A pressão de hidrogênio foi variada no interior da câmara de 0 (“sem” hidrogênio) até 1852 mTorr. O procedimento experimental foi

realizado variando fluxo, mas os resultados serão discutidos aqui em termos da pressão parcial de  $H_2$ , pois é o parâmetro que interessa no estudo do crescimento. A figura 33 correlaciona o fluxo de  $H_2$  com a pressão no interior da câmara.



**Figura 33:** Relação entre fluxo e variação de pressão no sistema.

Na figura 34 é mostrado o tratamento do cobre para diferentes pressões de  $H_2$  devido ao recozimento. Nesse processo fixamos o tempo de aquecimento em 25 minutos e o de recozimento em 40 minutos para todas as amostras. Em (a) observa-se que quando não há presença de hidrogênio na câmara, ocorre o aparecimento de erupções na superfície do substrato, tanto no processo encapsulado quanto no exposto. No entanto, pode-se perceber um efeito mais acentuado neste último.



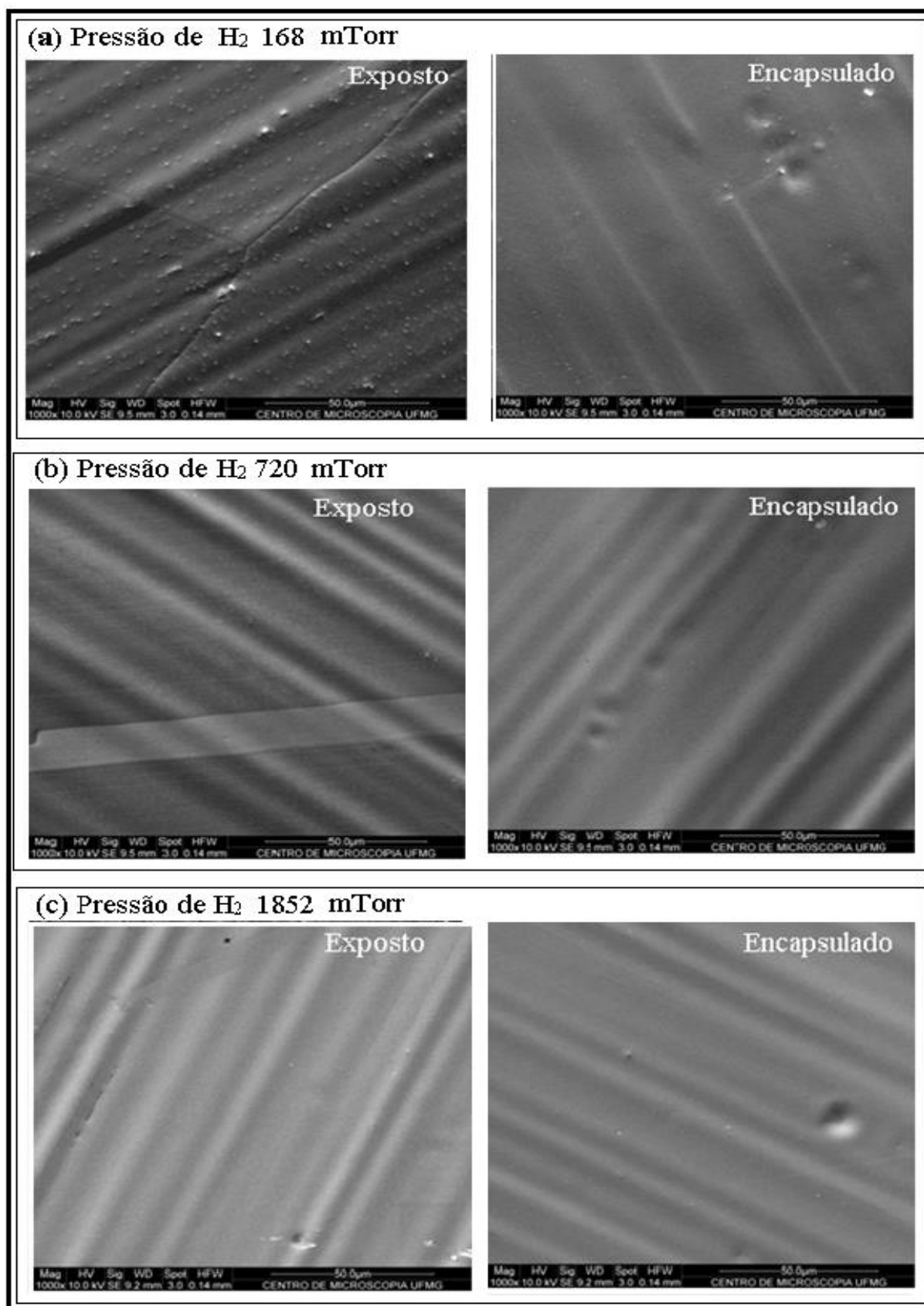
**Figura 34:** (a) – (c), Imagens de MEV, mostrando o tratamento do cobre para várias pressões de hidrogênio no interior da câmara. As imagens da esquerda mostram o tratamento do cobre quando exposto diretamente ao fluxo de gás. Já as imagens da direita apresentam o mesmo tratamento, no entanto, com o cobre protegido entre as placas de quartzo, o qual foi chamado de processo encapsulado (ou sanduiche).

Percebe-se também, pelas imagens da figura 34, que no intervalo de pressões de 0 a 114 mtorr houve uma degradação mais acentuada do cobre exposto quando comparado ao encapsulado no mesmo intervalo de pressões. Isso mostra que o processo de encapsulamento ajuda a manter a superfície do cobre com menos defeitos. Ruoff *et al.* também observaram esse efeito e sugeriram como explicação que as placas de quartzo suprimem o processo de evaporação do cobre [34]. Assim, as dilacerações na superfície do substrato podem ser atribuídas à evaporação de cobre durante o processo, tanto no processo exposto quanto no encapsulado.

Nota-se, porém, nessas imagens, que há mais do que simplesmente a evaporação espontânea do cobre devido à temperatura, porque para pequenas quantidades de hidrogênio inserida na câmara o processo de evaporação do cobre é acentuado. Isso indica que o hidrogênio ataca a superfície do cobre, uma vez que já foi relatada na literatura a utilização do hidrogênio para *etching* de superfície do cobre [28], provocando assim acentuadas erupções na superfície do substrato.

No processo encapsulado, podemos pensar de forma semelhante. No entanto, acreditamos que a penetração de gás entre as placas seja dada de forma lenta e a dinâmica de interação nesse processo possa ocorrer lentamente em um processo quase estático. Por meio da figura 34 (a) observa-se também que as erupções sobre a superfície do cobre se dão de maneira não uniforme, indicando que para baixas pressões, nesse tipo de sistema, o hidrogênio faz um *etching* de superfície de maneira não uniforme. Comparando os dois processos, o encapsulado e o exposto, o encapsulado permite uma superfície menos degradada ao final do processo para um mesmo fluxo de H<sub>2</sub>, indicando que as placas de quartzo suprimem a evaporação do cobre e amenizam os efeitos da não uniformidade na interação entre H<sub>2</sub> e Cu.

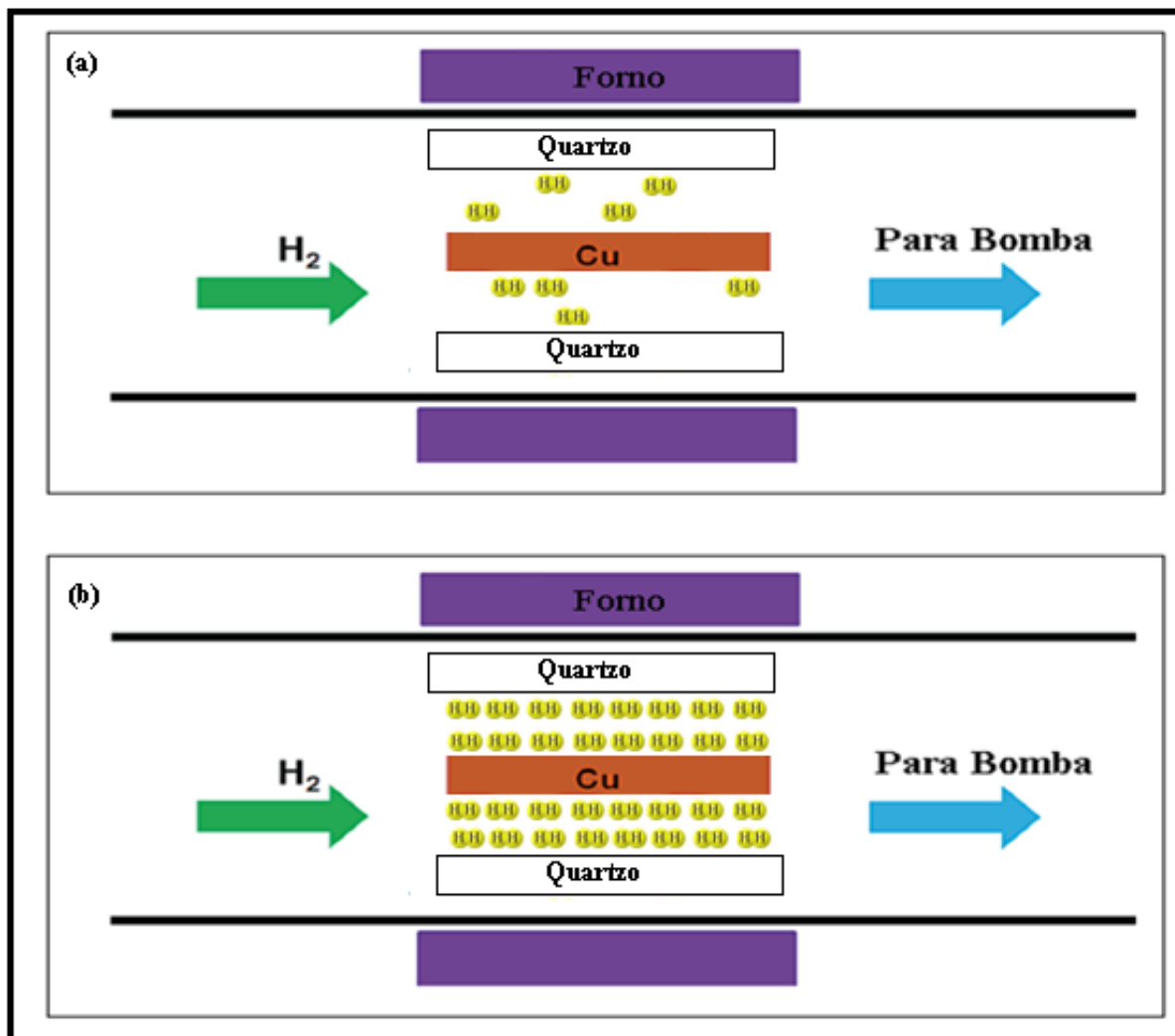
Quando a pressão de H<sub>2</sub> aumenta no interior da câmara, o sistema caminha para uma situação que parece não importar efetivamente se o cobre se encontra encapsulado ou exposto ao gás. Por meio da figura 35 (a)-(c), percebe-se que a superfície tende a ficar “lisa”, mostrando que existe uma pressão de H<sub>2</sub> na qual o próprio hidrogênio ajuda a suprimir a evaporação do cobre.



**Figura 35:** (a) – (c), são imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostrando o tratamento do cobre para várias pressões em hidrogênio no interior da câmara. As imagens da esquerda mostram o tratamento do cobre quando exposto diretamente ao fluxo de gás.



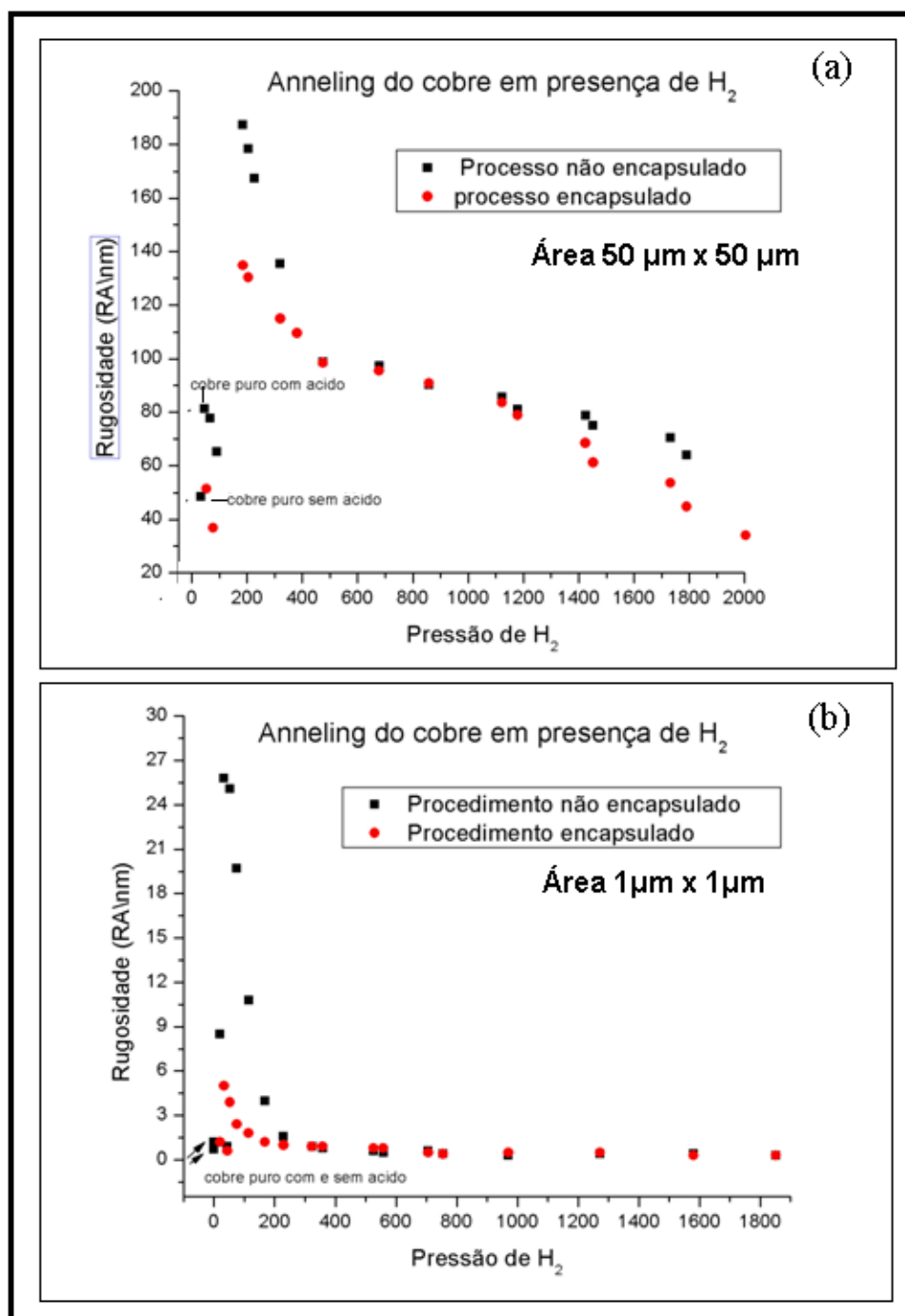
Isto pode ser devido à quantidade de partículas acima da superfície do cobre ser suficientemente grande para diminuir sua pressão de vapor e executar um *etching* mais uniforme na superfície desse substrato, ver figura 36.



**Figure 36:** Ilustração da interação entre  $H_2$  e a superfície do cobre. (a) Baixa concentração de  $H_2$ . (b) alta concentração de  $H_2$ .

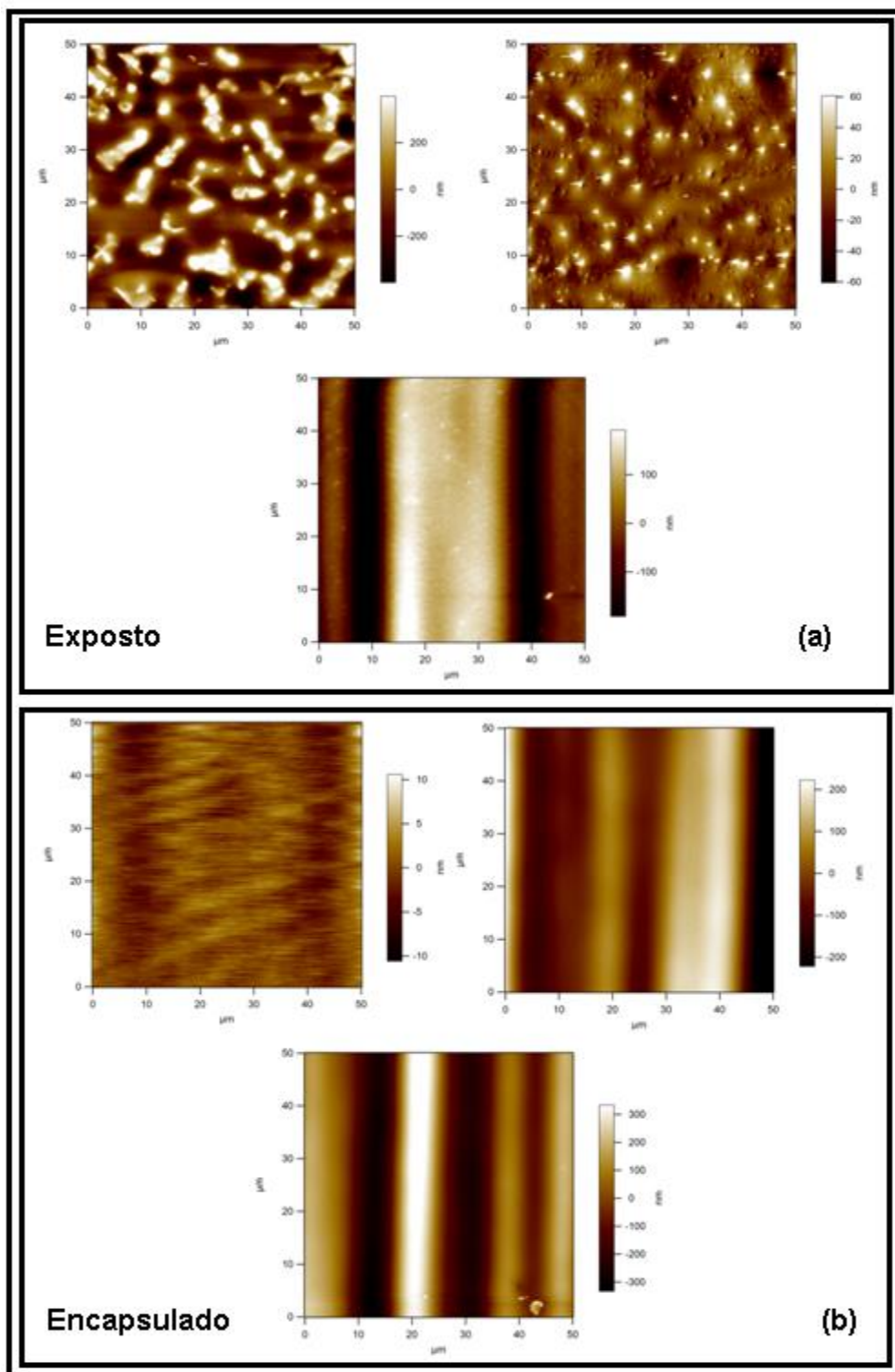
Na figura 36 temos uma ilustração do processo de interação do hidrogênio com a superfície do cobre. Em (a) mostra-se o regime de baixa concentração de  $H_2$ , onde a superfície é atacada de maneira não uniforme, pois o gás tenta ocupar o maior volume possível. Em (b) mostra-se o caso em que a concentração de  $H_2$  é alto. Neste caso, podemos imaginar que com o aumento da concentração de  $H_2$  na câmara (o que significa maior pressão) mais uniforme é o contato entre a superfície do cobre e o gás. Isso estaria permitindo um *etching* mais uniforme da superfície do cobre. Além disso, o aumento de pressão de hidrogênio faz diminuir a pressão de vapor do cobre, fazendo com que a taxa de evaporação possa diminuir.

Utilizando a técnica de AFM (do Centro de Microscopia da UFMG, ver apêndice A2), foi feita uma análise da rugosidade como função da pressão de  $H_2$  para o sistema encapsulado e para o exposto. A figura 37 mostra o comportamento da rugosidade do cobre. Em (a) é mostrada uma análise da varredura feita em uma região de  $50 \mu m \times 50 \mu m$ . Enquanto que em (b) a varredura é feita em uma área de  $1 \mu m \times 1 \mu m$ .



**Figura 37:** Comportamento da rugosidade da superfície do cobre para diferentes pressões de  $H_2$ . (a) Medida de Rugosidade realizada com varredura em área de  $50 \mu m \times 50 \mu m$ . (b) Medida de Rugosidade realizada com varredura em área de  $1 \mu m \times 1 \mu m$ .

A figura 38 apresenta o AFM da superfície do cobre para algumas pressões de  $H_2$ . Em (a) é vista a análise do cobre exposto para três pressões de hidrogênio distintas: 0 mTorr, 168 mTorr e 720 mTorr. Em (d) o AFM para o caso encapsulado.



**Figura 38:** Imagem de AFM da superfície do cobre. (a) imagens de AFM do cobre exposto após processo de recozimento para diferentes pressões de  $H_2$ . (b) imagens de AFM do cobre encapsulado após processo de recozimento para diferentes pressões de  $H_2$ .

Observando-se a figura 37 e figura 38 ((a) e (b) em ambos os casos) nota-se um comportamento semelhante ao visto nas imagens da figura 34 (a)-(c), onde inicialmente para pequenas pressões de  $H_2$  há um aumento acentuado da rugosidade (aumento na quantidade de dilacerações na superfície do cobre) e logo em seguida, com o aumento da pressão de  $H_2$ , figura 35 (a)-(c), a rugosidade diminui (superfície mais “lisa”).

Comparando as curvas (a) e (b) da figura 37, vemos que em (b) os valores de rugosidade são menores que em (a). Além disso, para valores de pressão de  $H_2$  maiores que 800 mTorr o comportamento mostrado em (a) e em (b) diferem, mas as duas curvas mostram comportamento semelhante entre os casos encapsulado e exposto. A diferença nas medidas pode estar associada à área selecionada em cada caso. Em (a) a área escolhida é muito grande, e podemos estar levando em conta de maneira mais acentuada as ondulações do substrato onde pequenas rugosidades podem estar sendo mascaradas. Além do mais, nota-se que há uma região onde a rugosidade no caso exposto se assemelha ao encapsulado: região onde a pressão de hidrogênio é de aproximadamente 300 mTorr (ver figura 37).

A partir dessa análise efetuamos o processo de crescimentos parcial para algumas pressões de  $H_2$ , com o intuito de compreender as condições necessárias para que ocorra o crescimento de grafeno de boa qualidade. Na próxima seção serão descritos os resultados obtidos no estudo do crescimento em diferentes regimes de recozimento.

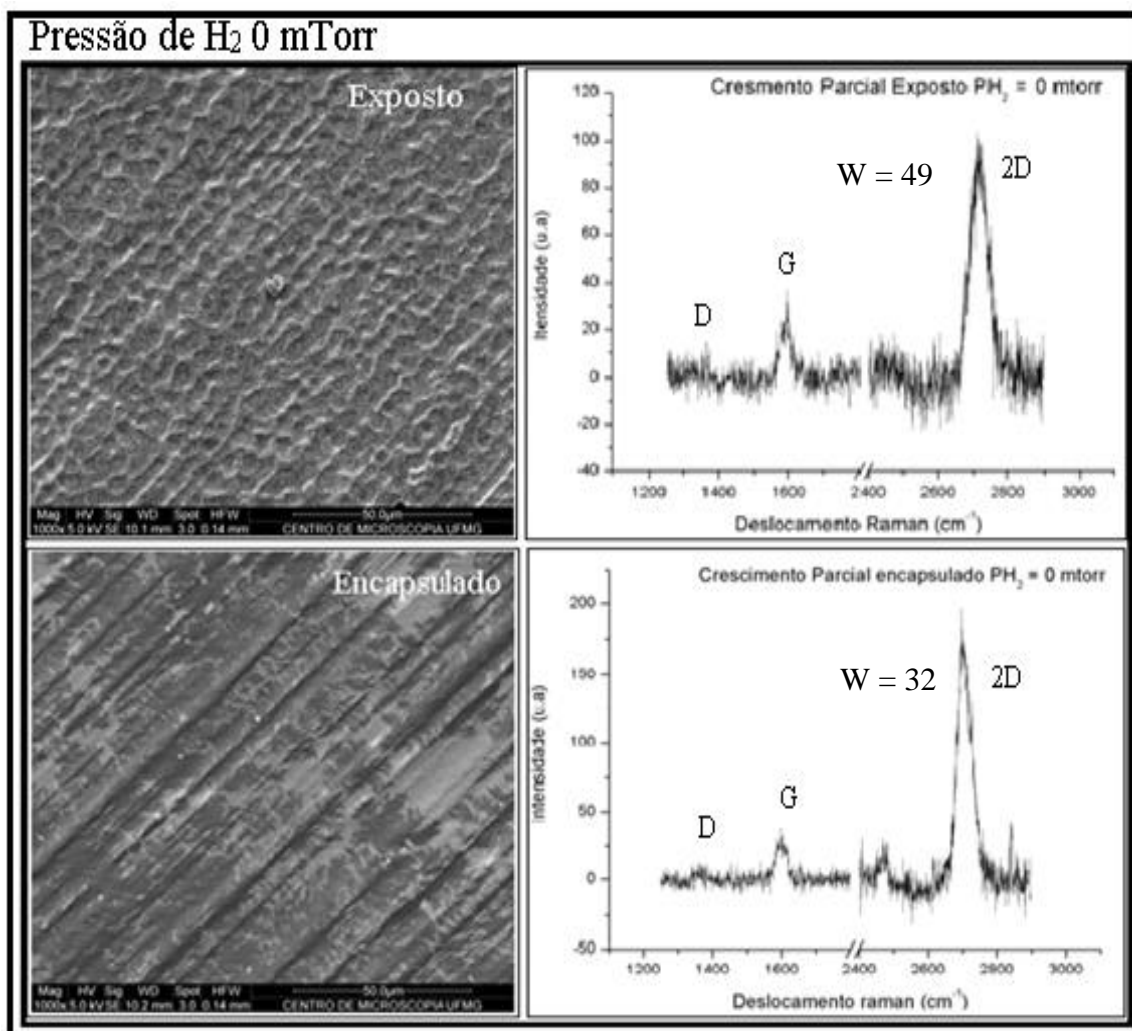
## 4.2 - Análise do crescimento parcial

Realizados os estudos sobre os efeitos do recozimento do cobre em presença de  $H_2$ , iremos agora executar o estudo do crescimento parcial de grafeno nas diferentes condições de tratamento térmico já apresentado.

O processo de crescimento parcial consistiu de uma etapa em presença de argônio, seguida do aquecimento e recozimento do cobre em presença de  $H_2$ , e por fim 30 minutos a 1000 °C em presença de hidrogênio e metano com pressão total na câmara de 330 mtorr. Vale ressaltar que na etapa de crescimento sempre foi utilizada a mesma pressão de  $H_2 + CH_4$  (330 mtorr) e fixamos a relação entre o fluxo de carbono e o de hidrogênio presentes na câmara em 1:2, para que possamos estudar os efeitos do tratamento devido às etapas anteriores. Para a análise do crescimento parcial variamos apenas a pressão parcial de  $H_2$  durante a etapa de

recozimento do cobre. Conforme descrito na seção anterior, efetuamos o estudo com o cobre encapsulado e exposto.

A figura 39 apresenta os Espectros Raman (direita) e os crescimentos de grafeno (esquerda) obtidos após o processo de recozimento sem a presença de hidrogênio, para o caso do cobre encapsulado e exposto.



**Figura 39:** Crescimento parcial de grafeno a temperatura de 1000 °C utilizando pressão parcial total de 330 mTorr, proporção de 1:2 de  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ . E Pressão de  $\text{H}_2$  igual a 0 mTorr durante o processo de recozimento. À direita são mostrados os respectivos Espectros Raman. Onde W representa a Largura da banda 2D

A Espectroscopia Raman (ver apêndice A3) é uma técnica que utiliza o fenômeno de espalhamento inelástico da luz quando essa interage com a matéria. Basicamente, esse fenômeno, conhecido de efeito Raman, acontece por meio da absorção de um fóton (com frequência  $\omega$ ) pela matéria, que é reemitido com uma frequência maior ou menor que a incidente. Esse efeito permite estudar as vibrações moleculares de muitos materiais (materiais ditos ativos em Raman). Tipicamente a diferença de energia entre o fóton absorvido e o fóton

reemitido corresponde à energia requerida para excitar a molécula para um estado vibracional mais alto. O espectro Raman é um gráfico da intensidade da luz como função da frequência, e os picos (chamados de bandas) no espectro dão informação sobre a estrutura molecular.

Na Espectroscopia Raman do grafeno a característica mais marcante é o surgimento da banda G ( $1582\text{ cm}^{-1}$ ) que representa a configuração planar da ligação carbono  $sp^2$ . Sua principal aplicação é na determinação do número de camadas do grafeno. Além disso, essa banda pode também ser utilizada na caracterização de dopagem do grafeno.

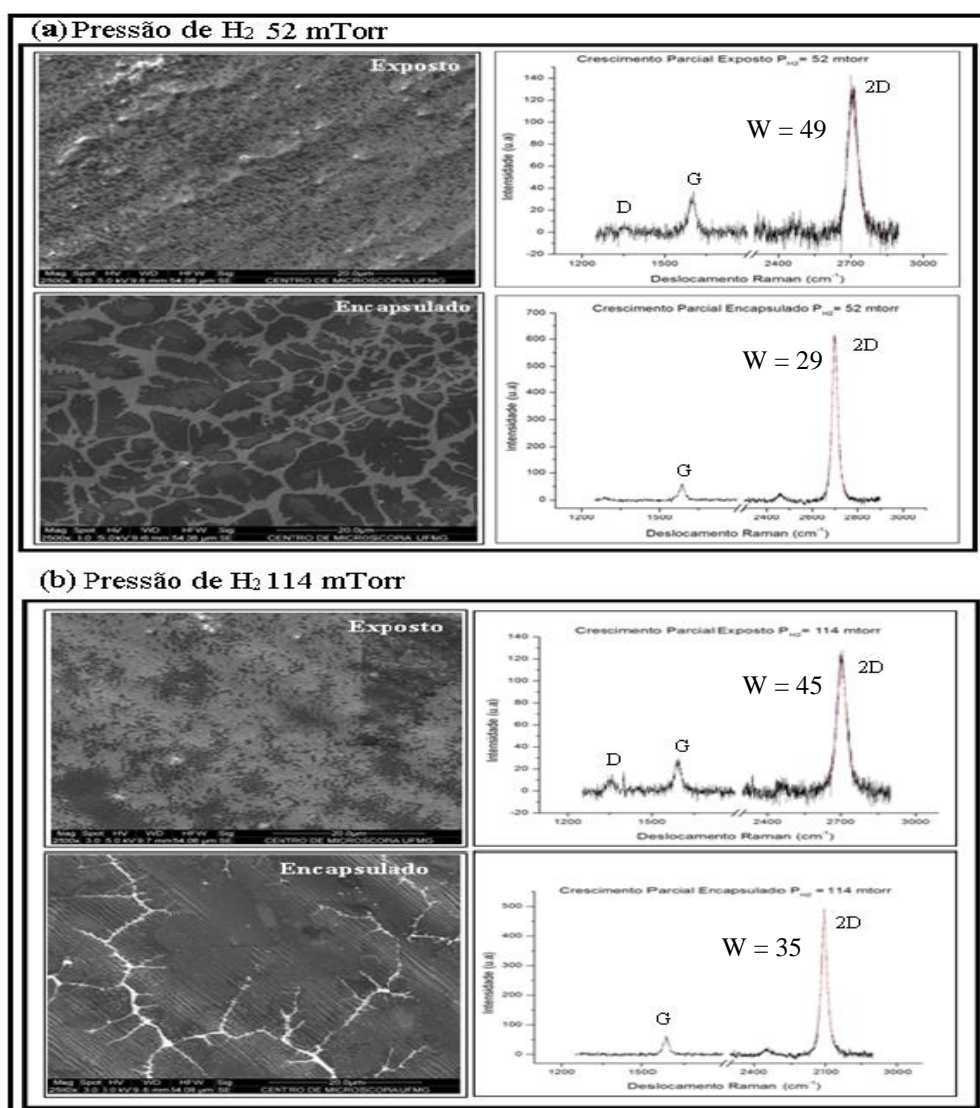
Outra banda comum no grafeno é a banda 2D ( $2700\text{ cm}^{-1}$ ), também chamada de  $G'$ . Ela é o resultado de um processo vibracional envolvendo dois fônons e é utilizada na verificação da cristalinidade da rede. Além disso, a razão 2D/G da intensidade de quatro vezes é uma característica mínima que identifica se o grafeno é monocamada. Finalmente, a largura dessa banda identifica o grau de desordem da rede.

Há ainda outra banda muito utilizada no estudo do grafeno, a banda D (em torno de  $1350\text{ cm}^{-1}$ ). Essa banda representa desordem (ou defeitos) na estrutura do grafeno. Ela é formada por modos vibracionais que se tornam ativos por perda de simetria translacional quando na presença de defeitos na rede hexagonal do grafeno.

Assim, pelos espectros mostrados na figura 39, notamos que há formação de grafeno nos dois crescimentos (exposto e encapsulado) devido à relação entre as bandas G e 2D que é característica do grafeno. Entretanto, o caso exposto apresenta-se mais desordenado que o caso encapsulado, uma vez que a largura a meia altura da banda 2D são maiores e a razão entre 2D e G são menores no espectro do exposto. Nos dois casos há a presença de defeitos caracterizados pela banda D.

A figura 40 apresenta os resultados do crescimento obtido em diferentes pressões de  $H_2$  durante o processo de recozimento e os respectivos espectros Raman. Em (a) é mostrado o grafeno crescido a partir do tratamento do cobre a pressão de  $H_2$  de 52 m Torr e o seu espectro Raman (à direita). Em (b) temos o crescimento parcial do grafeno para pressão de  $H_2$  de 114 m Torr durante o recozimento e o seu espectro Raman. De (a) a (b), observa-se que quando o cobre está exposto aparecem muitos centros de nucleação de carbono, de forma que para uma região de  $20\text{ }\mu\text{m}$ , por exemplo, a quantidade de sítios de nucleação é maior do que aquela vista no caso encapsulado. Os espectros mostram que para essas condições o grafeno crescido utilizando o encapsulamento é melhor que aquele crescido na condição exposta, devido à diminuição da banda D. Isso pode estar associado à degradação da

superfície do cobre exposto ser maior que a encapsulada devido à inserção de hidrogênio na câmara.



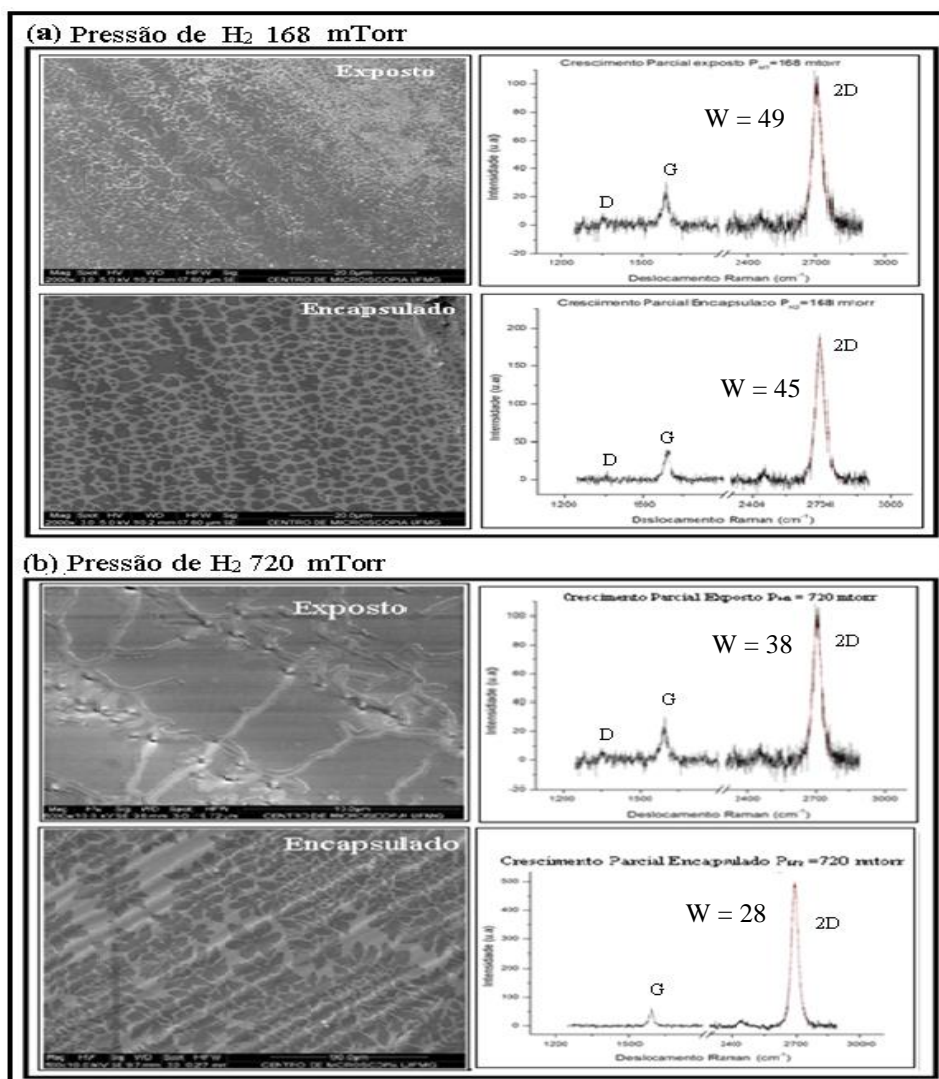
**Figura 40:** Crescimento parcial de grafeno a temperatura de 1000 °C utilizando pressão parcial total de 330 mTorr, proporção de 1:2 de CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>. Em (a) foi usada Pressão de H<sub>2</sub> igual a 52 m Torr e em (b) Pressão de H<sub>2</sub> igual a 114 mTorr durante o processo de recozimento. À direita são mostrados os respectivos Espectros Raman. Onde W representa a Largura da banda 2D.

No entanto, não foi possível observar se há uma correlação direta entre o número de sítios de nucleação e a pressão de H<sub>2</sub> utilizada durante a etapa de recozimento, ou, entre o número de sítios de nucleação e a rugosidade do cobre.

Apesar disso, observamos que em certos valores (por exemplo: 33 m Torr) da pressão parcial de hidrogênio (baixas concentrações) há um aumento no número de sítios de nucleação onde a rugosidade da superfície do cobre apresenta um máximo. Já vimos pela figura 34 que, para valores pequenos da pressão de H<sub>2</sub> (baixas concentrações), a rugosidade

do cobre tem um comportamento crescente até um valor limite de pressão de  $H_2$  (alta concentração), onde volta a decrescer e se torna aproximadamente constante. Com isso, espera-se um aumento no número de sítios de nucleação, pois quanto maior a rugosidade da superfície do material maior a quantidade de defeitos na superfície que agem como uma “semente” para a formação dos sítios de nucleação.

Porém, com o aumento da pressão de hidrogênio durante o recozimento, observa-se que há um melhoramento na deposição do carbono na superfície do cobre, principalmente no caso exposto. Com isso, um grafeno de melhor qualidade é obtido, figura 41 (a)-(b).



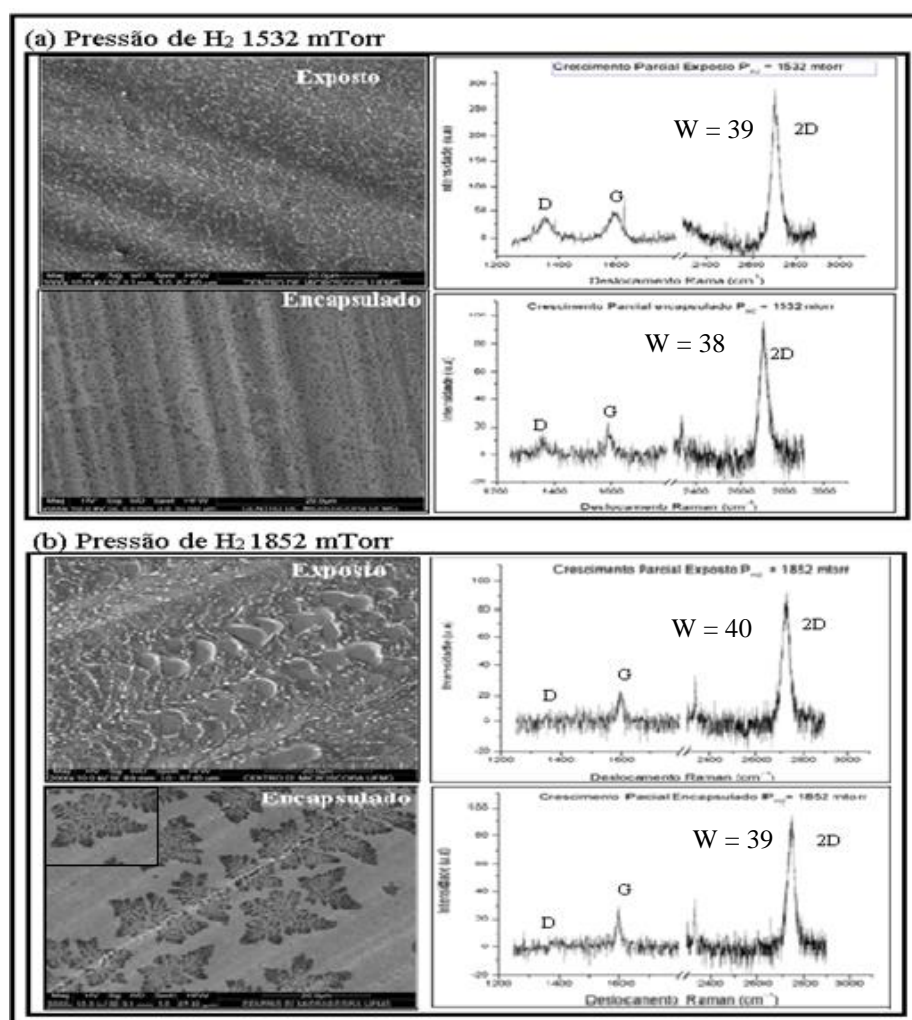
**Figure 41:** Crescimento parcial de grafeno a temperatura de 1000 °C utilizando pressão parcial total de 330 mTorr, proporção de 1:2 de  $CH_4/H_2$ . Em (a) foi usada Pressão de  $H_2$  igual a 168 m Torr e em (b) Pressão de  $H_2$  igual a 720 mTorr durante o processo de recozimento. À direita são mostrados os respectivos Espectros Raman. Onde  $w$  é largura da banda 2D

No entanto, analisando a largura da banda 2D, observamos o crescimento encapsulado mostra-se ainda uma opção melhor quanto à cristalinidade da amostra obtida.



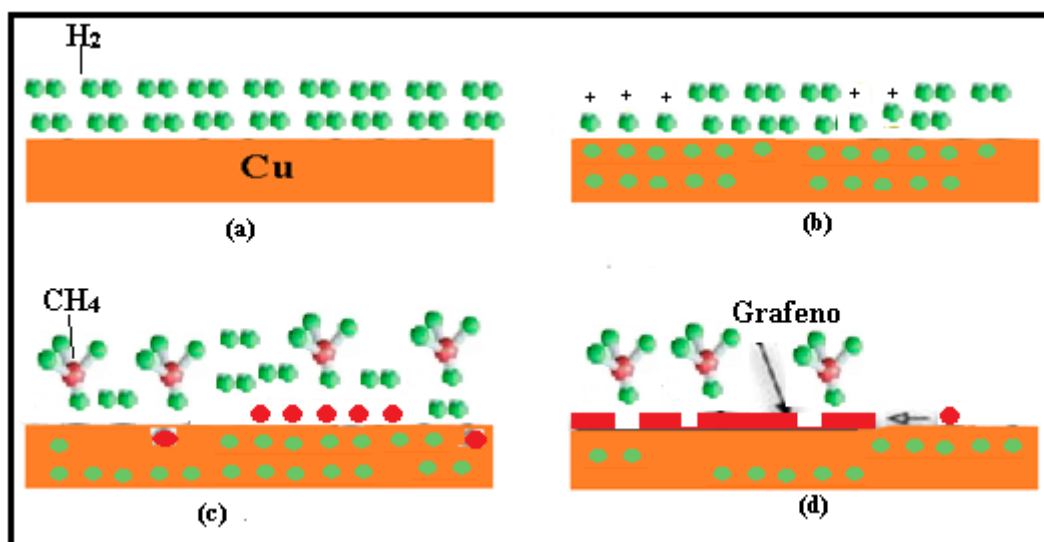
Isso pode ser devido ao fato de haver menos sítios de nucleação quando comparado ao caso exposto. Vale ressaltar que o número de sítios de nucleação também diminui no caso exposto. Como consequência, o tamanho dos grãos aumenta devido ao fato de que um aumento na pressão de hidrogênio promove uma diminuição nos defeitos da superfície do cobre, enfatizando o que foi visto na figura 35.

Fato interessante é visto na figura 42 (a) – (b). Um aumento excessivo na pressão de  $H_2$  durante a etapa de recozimento provoca rasgos nos sítios, formando vários pedaços de grafeno (a figura 42 (b) mostra uma região ampliada para o caso encapsulado). Isso indica que a pressão de  $H_2$  utilizada durante a etapa de recozimento do cobre tem forte influência no processo de crescimento. Lembrando que as mudanças na pressão parcial de  $H_2$  foram realizadas apenas na etapa de recozimento do cobre, de forma que a etapa de crescimento ocorreu sempre à pressão total fixada em 330 m Torr.



**Figura 42:** Crescimento parcial de grafeno a temperatura de  $1000\text{ }^{\circ}C$  utilizando pressão parcial total de 330 mTorr, proporção de 1:2 de  $CH_4/H_2$ . Em (a) foi usada Pressão de  $H_2$  igual a 1532 m Torr e em (b) Pressão de  $H_2$  igual a 1852 mTorr durante o processo de recozimento. À direita são mostrados os respectivos Espectros Raman. Onde  $w$  é largura da banda 2D.

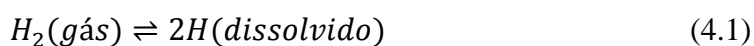
Uma ilustração para o que pode está ocorrendo é apresentada na figura 43. O  $H_2$  a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  é absorvido e dissociado no cobre (a) – (b) durante o recozimento. Em (c) durante o processo de crescimento, o carbono é depositado sobre o cobre, devido à quebra das moléculas de  $CH_4$  formando o grafeno (d). Durante o processo de resfriamento, parte do  $H_2$  inserido no *Bulk* precipita e interage num processo reverso roubando carbono para formar  $CH_4$  ou outro composto, de maneira a fazer rasgos na estrutura já formada (d). É importante enfatizar aqui, que essa é primeira vez que esse efeito foi observado.



**Figura 43:** Interação entre cobre, hidrogênio e metano.

Assim, à medida que aumentamos a pressão de  $H_2$  durante o recozimento do cobre, maior é a quantidade de hidrogênio absorvida pela estrutura desse metal, fazendo com que esse processo se torne evidente em altas concentrações de  $H_2$ . Isso evidencia que os buracos (ver figura 45) vistos geralmente nas imagens de filmes de grafeno podem estar relacionados não só à evaporação do cobre, mas também ao  $H_2$ , que foi absorvido na etapa de recozimento do cobre (e também na etapa de crescimento do grafeno), que precipita durante o resfriamento do cobre. Além disso, esse  $H_2$  absorvido também pode está participando do *etching* do grafeno na etapa de resfriamento.

A absorção de gases diatômicos em metais é descrita pela lei de Sieverts [35]. Esta lei afirma que a solubilidade é proporcional à raiz quadrada da pressão parcial do gás no equilíbrio termodinâmico. Ela leva em conta a reação (ver apêndice A4) de dissociação do gás no metal, de maneira que, para o  $H_2$ :



e a constante de equilíbrio é dada por

$$K^2 = \frac{C_H^2}{P_{H_2}} \quad (4.2)$$

Onde  $C_H$  é a solubilidade do hidrogênio no metal e  $P_{H_2}$  é a pressão parcial de hidrogênio. Dessa maneira, a solubilidade é dada por:

$$C_H = K\sqrt{P_{H_2}} \quad (4.3)$$

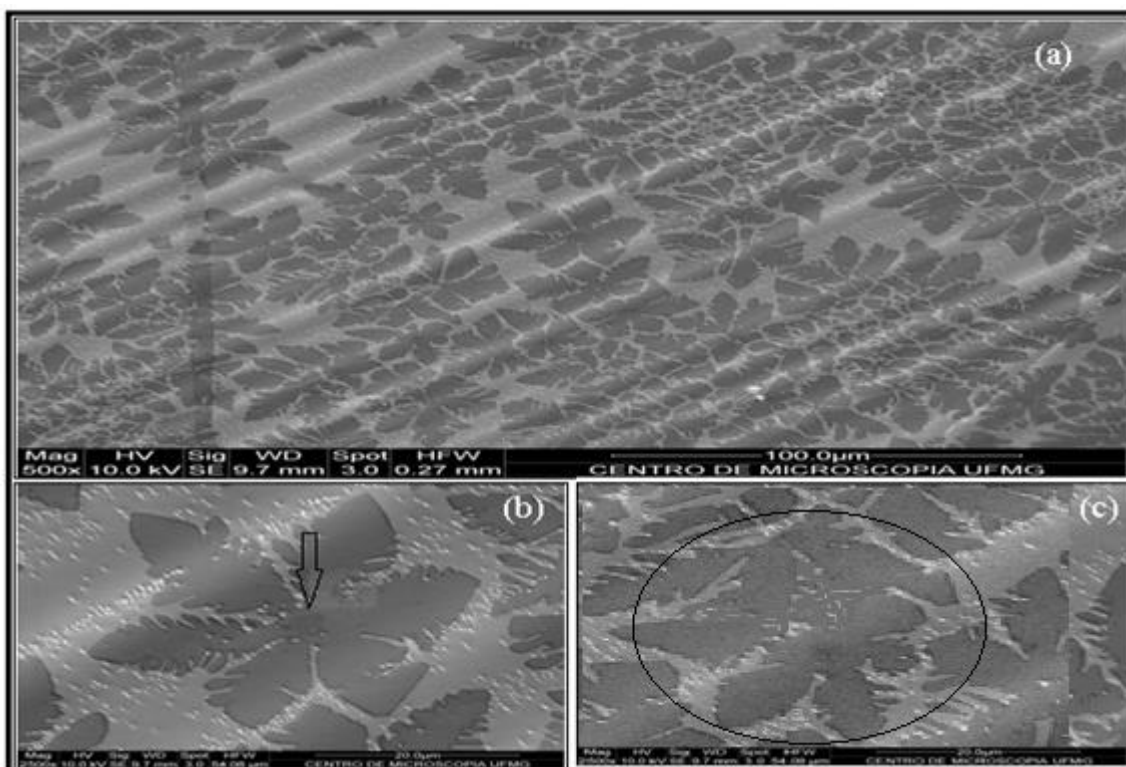
A solubilidade do hidrogênio no metal pode ser afetada por diferentes fatores [36], como defeitos estruturais, defeitos devidos a impurezas, *strain*, *stress* externos, entre outros tipos de defeitos. No entanto, a pressão de  $H_2$  é um dos fatores predominantes. Assim, observamos que apesar de mantermos fixa a pressão durante o crescimento (pressão de  $H_2 + CH_4$ ), as formas dos grãos de grafeno em cada processo de recozimento são diferentes: figuras 40-43. Isto sugere que a pressão parcial de hidrogênio durante o recozimento afeta a forma dos grãos obtidos devido à absorção do  $H_2$ , devido à precipitação do hidrogênio durante o resfriamento proporcionando cortes diferentes em cada situação. Ou seja, a interação entre  $H_2$  e o cobre no pré-tratamento é de fundamental importância no resultado final do crescimento.

Nas próximas seções será apresentada a condição ideal de crescimento de grafeno, o protocolo de crescimento utilizado para a obtenção do filme de grafeno e o resultado da transferência do grafeno para o substrato de  $SiO_2/Si$ . Além disso, apresento um breve resultado dos testes do grafeno feitos a partir de dispositivos eletrônicos.

### **4.3 - Crescimento de grafeno: a condição ideal**

Por meio dos estudos realizados (do tratamento do cobre e do crescimento parcial de grafeno) percebemos que a etapa de recozimento exerce um papel importante no processo de crescimento de grafeno. Assim, a partir desse estudo inicialmente procuramos uma condição ótima de crescimento variando os parâmetros do recozimento do cobre, da temperatura e da relação entre fluxo de  $CH_4$  e  $H_2$ , de maneira a obter um grafeno de excelente

qualidade. Nesse trabalho a condição escolhida, dentre todas as que foram testadas e descritas na seção 4.2, é mostrada na figura 44.



**Figure 44:** Imagem de MEV do crescimento parcial otimizado. (a) Configuração dos sítios de nucleação (b) visualização de um sítio de nucleação com a formação de uma bicamada de grafeno. (c) Sítios de nucleação em processo de coalescência (região circulada).

A figura 44 corresponde ao crescimento na condição apresentada na figura 42 (b) (caso encapsulado). São mostrados os sítios de nucleação em (a), a formação da bicamada nos centros do sítio de nucleação em (b), e o processo de junção entre sítios em (c). Os parâmetros desse crescimento são detalhados na tabela 2.

Processo	Tempo (min)	Gás	Sccm	Pressão na câmara (mTorr)	Temperatura  (°C)
Limpeza	5	Ar	100	250	Ambiente
Aquecimento	25	H <sub>2</sub>	60	720	Ambiente - 1000
Recozimento	40	H <sub>2</sub>	60	720	1000
Crescimento	30	H <sub>2</sub> CH <sub>4</sub>	30 15	330	1000
Resfriamento	-	H <sub>2</sub> CH <sub>4</sub>	30 15	330	1000 - 0

**Tabela 2:** Parâmetros do crescimento parcial otimizado.

A etapa de recozimento do cobre foi realizado com pressão de hidrogênio de 720 mTorr. O crescimento foi realizado sob pressão total (CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>) no interior da câmara de 330

mTorr. Já o resfriamento da amostra foi feito utilizando também uma pressão total de 330 mTorr. A partir dos parâmetros mostrados na tabela 2 estabelecemos nossa condição de crescimento ideal, e preparamos então um protocolo (descrito na próxima seção) de crescimento do filme de grafeno.

#### 4.4 - Receita do crescimento

Como visto nos procedimentos experimentais, o crescimento consiste em algumas etapas: pré – tratamento do cobre, aquecimento, recozimento, crescimento e o resfriamento do sistema. A seguir é estabelecida nossa condição de crescimento.

Preparação do substrato

- Cortar o cobre no tamanho desejado (compatível com a câmara);
- Colocar a folha de cobre em ácido acético (puro), por uma hora;
- Lavar em água Deionizada (DI);
- Secar com jato de Nitrogênio ( $N_2$ );
- Levar à câmara (forno).

Logo após, o crescimento é feito a partir dos seguintes passos:

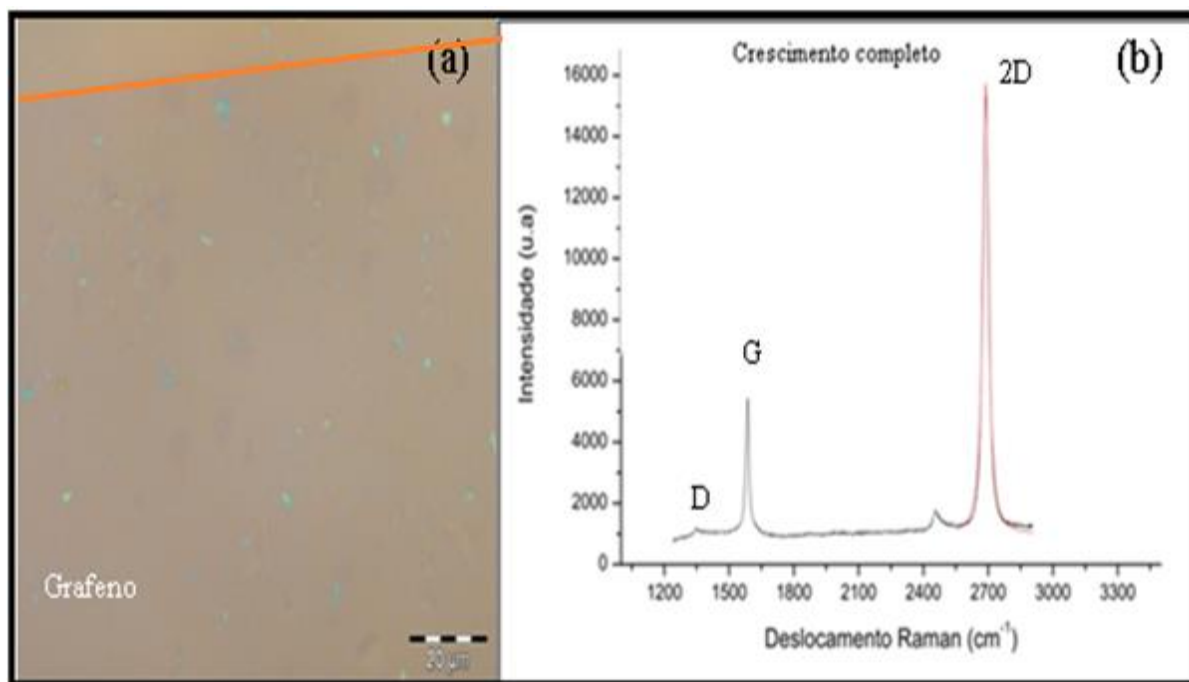
- Purgar a câmara com 100 Scm de Argônio;
- Aumentar a temperatura. Partindo de temperatura ambiente a 1000 °C em 25 minutos em presença de uma pressão de Hidrogênio ( $PH_2$ ) de 720 mtorr (aquecimento);
- Permanecer a 1000 °C por 40 minutos em  $PH_2 = 720$  mTorr (recozimento);
- Introduzir metano ( $CH_4$ ) na câmara e diminuir a pressão de  $H_2$  de maneira que pressão parcial total na câmara seja 330 m Torr, mantendo uma relação entre os fluxos de  $CH_4$  e  $H_2$  de 1:2, por um período de 150 minutos (crescimento);
- Deixar o sistema esfriar em presença de  $H_2$  e de  $CH_4$  (resfriamento).

#### 4.5 – Transferência do grafeno para o $SiO_2$

Para a caracterização elétrica utilizamos um filme completo crescido a partir das condições obtidas na seção anterior. No crescimento do filme completo o único parâmetro

necessário a ser alterado foi o tempo de crescimento, que antes era de 30 minutos e agora passou a ser de 150 minutos.

Notamos que o tempo de crescimento é condizente com o previsto na literatura [30], ou seja, para esse tipo de processo encapsulado, o tempo de crescimento é longo devido à dificuldade de penetração do gás dentro da região encapsulada. Na figura 45 é mostrado o grafeno (região mais escura) obtido transferido para um substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , segundo os passos do capítulo anterior, com o respectivo Raman em um ponto escolhido aleatoriamente.



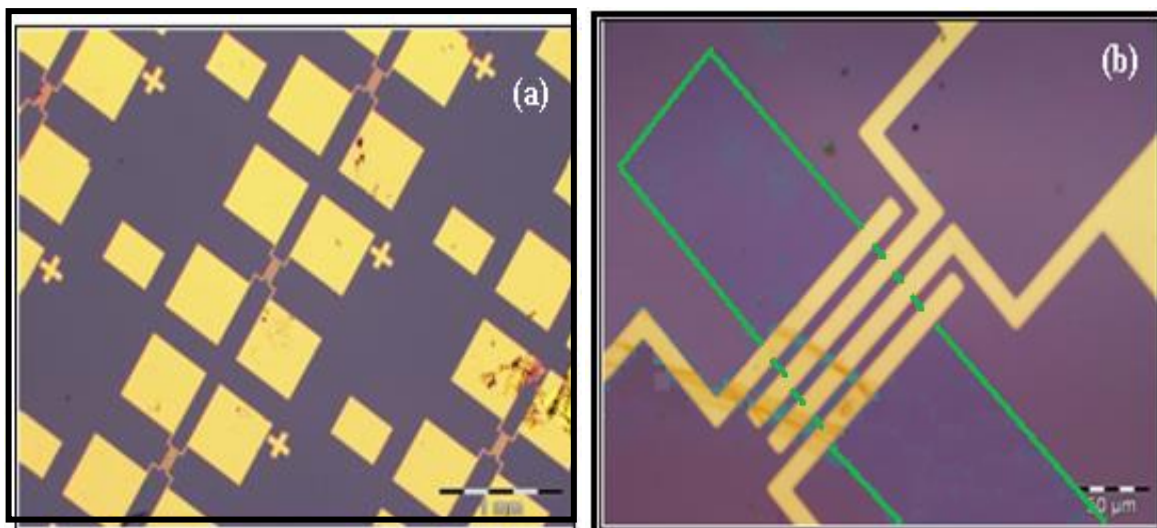
**Figura 45** Crescimento de filme completo de grafeno. (a) Grafeno transferido para o óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) de 300 nm. (b) Espectro Raman para um ponto no filme: Largura da banda 2D  $w = 30.73$ . A imagem foi tratada utilizando uma linha laranja para facilitar a visualização. O grafeno é a região abaixo da linha laranja.

Desta maneira, conseguimos efetuar o processo de transferência com bastante eficiência, uma vez que o grafeno obtido apresenta uma pequena banda D (defeitos) e uma excelente relação entre 2D e G. Além disso, o Espectro Raman mostra que o grafeno produzido a partir das condições estabelecidas é de ótima qualidade, garantido que a rota proposta neste trabalho para crescimento e transferência é uma excelente opção para obtenção de grafenos a partir da Técnica de LPCVD.

Na próxima seção são mostrados brevemente alguns dispositivos feitos para testar eletricamente os grafenos. O resultado que se segue nos ajuda a enxergar os próximos direcionamentos deste trabalho a cerca do melhoramento da qualidade das nossas amostras.

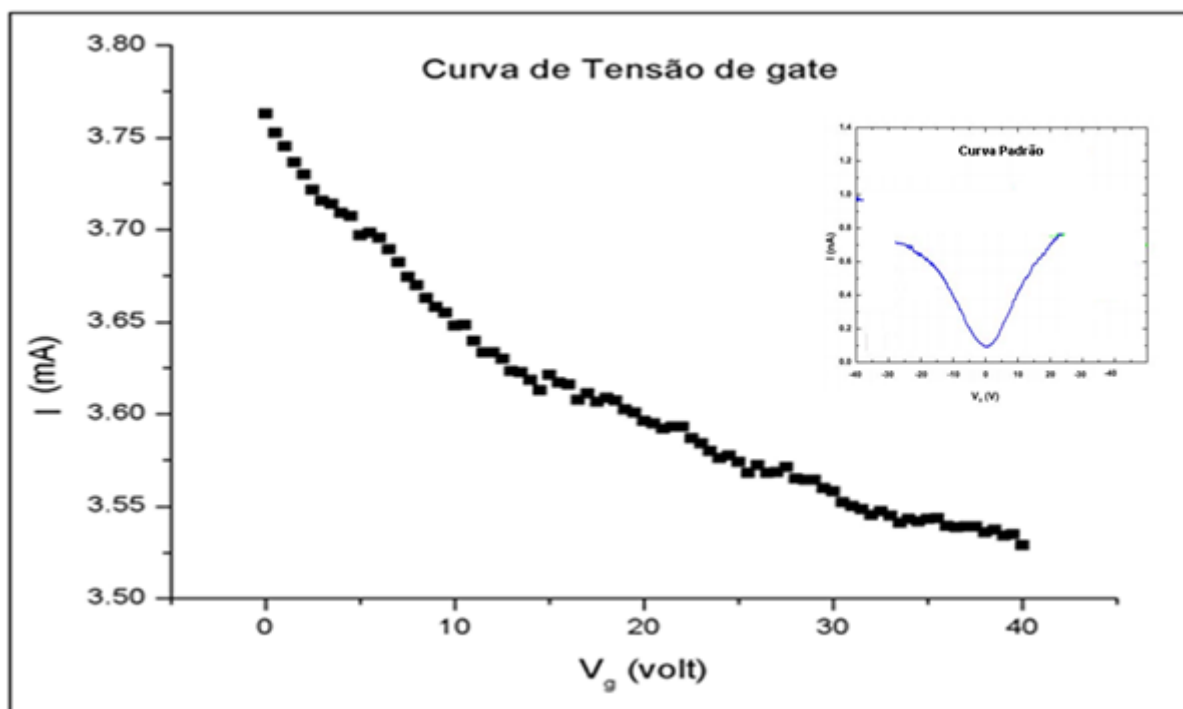
## 4.6 - Caracterização elétrica do grafeno

Para testar a qualidade do grafeno crescido e da sua transferência para outro substrato, fabricamos dispositivos como os mostrados na figura 46. Nesta configuração utilizamos quatro terminais de provas, nas quais é possível realizar um estudo de corrente versus tensão. Os dispositivos foram feitos utilizando Cromo/Ouro (produzidos por evaporação térmica) como contatos elétricos de fonte/dreno, enquanto que o substrato de Silício altamente dopado foi utilizado como porta (modo *Back gate*). Uma camada de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) de 300 nm foi empregada como isolante separando o grafeno do contato da porta.



**Figura 46:** Dispositivos de grafeno. (a) Conjunto de dispositivos feitos sobre um substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . (b) Visão próxima da região com grafeno, parte retangular mais escura. A imagem foi tratada utilizando uma linha verde para facilitar a visualização.

A fabricação foi feita utilizando litografia óptica por meio de uma foto-alinhadora, no qual permite a fabricação de diversos dispositivos simultaneamente. Na figura 46 (a) são mostrados os diversos dispositivos fabricados sobre o  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Em (b) é mostrada a região com o grafeno depositado. Porém, a retirada completa do PMMA do grafeno ainda é umas das prioridades na literatura para melhorar a qualidade do grafeno transferido. Medidas Elétricas de efeito de campo foram realizadas para testar a qualidade dos dispositivos fabricados, figura 47.



**Figura 47** Curva de corrente versus tensão de gate. *Inset* uma curva padrão.

Até o momento, mobilidades muito baixas (da ordem de  $100 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ) foram obtidas nos dispositivos fabricados. Além disso, a voltagem correspondente ao ponto de neutralidade de cargas (conhecido como ponto de Dirac) do grafeno não foi atingida mesmo para altas ( $>70 \text{ V}$ ) voltagens da tensão de porta. A baixa mobilidade e os altos valores do ponto de Dirac indicam um elevado nível de contaminação e dopagem do grafeno, provavelmente resultantes dos processos de transferência e corrosão do cobre, e também devido aos resíduos poliméricos inerentes ao processo de fabricação.

Assim, é necessária ainda, uma rota (no processo de transferência) que minimize os efeitos de contaminação das amostras. Isso pode ser alcançado por meio de um melhoramento nas etapas de transferência que permita uma redução dos resíduos de PMMA. Uma maneira alternativa é investigar diferentes polímeros que possam ser utilizados na realização do processo de transferência e que permitam uma contaminação menos acentuada após o processo de transferência. Bem como estudar, outras técnicas (diferentes a que foi mostrada nesse trabalho) que não seja necessária a utilização de um polímero no processo de transferência.



## 5

---

### Considerações finais

---

*“Talvez não tenhamos conseguido fazer o melhor. Mas lutamos para que o melhor fosse feito. Não somos o que gostaríamos de ser. Não somos o que ainda iremos ser. Mas, graças a Deus, não somos o que éramos.”*

— *Martin Luther King*

Nesta dissertação apresentamos um estudo detalhado da influência do hidrogênio (devido à etapa de recozimento do cobre) no processo de crescimento de grafeno por deposição química na fase vapor. Duas maneiras diferentes de expor o cobre aos gases do processo foram utilizadas: forma encapsulada, onde o cobre é colocado entre duas placas de quartzo; e a forma exposta, onde o cobre é exposto diretamente aos gases. Também mostramos os efeitos do tratamento térmico (por meio do  $H_2$  durante a etapa de recozimento) na superfície do cobre. Além disso, estabelecemos uma condição ideal para o crescimento de grafeno e apresentamos um processo de transferência do grafeno para o  $SiO_2/Si$ , onde esses procedimentos de transferência podem ser realizados com qualquer substrato.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas nas análises da superfície do cobre após tratamento térmico, e dos grãos de grafeno crescido nas diferentes condições de tratamento térmico. As imagens mostraram que há uma correlação entre a rugosidade do cobre ao final do tratamento e a concentração de hidrogênio inserida na câmara de vácuo, onde para pequenas concentrações há um aumento na rugosidade da superfície do cobre, enquanto que, para concentrações mais altas a superfície tende para um valor aproximadamente constante. Além disso, também observamos que o processo realizado com a superfície do cobre encapsulada propicia uma superfície menos rugosa do que a do caso exposto.

Quanto ao processo de crescimento de grafeno, foi visto que a etapa de tratamento térmico utilizando  $H_2$  apresenta forte influência no aspecto final dos grãos de grafeno. Durante a etapa de recozimento o hidrogênio vai sendo absorvido pelo *bulk* do cobre, e expelido na etapa de resfriamento provocando rasgos (*etching*) nos grãos do grafeno. Esse efeito foi observado pela primeira vez nesse trabalho.

Além disso, vimos que o crescimento de grafeno por meio do encapsulamento do cobre apresentou melhor qualidade, segundo a análise por espectroscopia Raman. Isto está correlacionado com as diferenças entre o crescimento no processo com o cobre exposto e com o cobre encapsulado.

Assim estabelecemos uma condição ideal de crescimento de grafeno e fomos capazes de estabelecer um processo de transferência para o substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Por análise de espectroscopia Raman, microscopia óptica e eletrônica, observamos que os filmes de grafeno produzidos pela rota proposta nesse trabalho são monocamadas de alta qualidade. No entanto, não foi possível a uma boa caracterização elétrica do filme obtido devido ao elevado nível de dopagem e contaminantes presentes na amostra, que provavelmente resultam do processo de transferência e corrosão do cobre, e também devido aos resíduos poliméricos inerentes ao processo de fabricação.

Logo, futuramente precisaremos melhorar o processo de transferência (por meio de tratamentos térmicos ou utilizar outros métodos de transferências) para minimizar os efeitos de dopagem sobre o grafeno. A fim de utilizar o grafeno como uma membrana monoatômica em diferentes dispositivos (como por exemplo: sensores, dispositivos ópticos e eletrônicos, entre outros).

## Apêndice A1

---

### Microscopia de Força Atômica (AFM)

---

*“Se um dia tiver que escolher entre o mundo e o amor...Lembre-se.Se escolher o mundo ficará sem o amor, mas se escolher o amor com ele você conquistará o mundo.”*

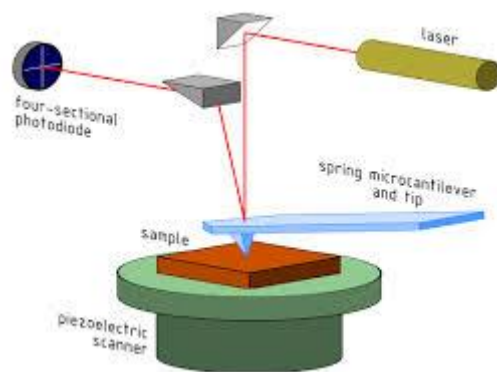
— Albert Einstein.

### Introdução

Nesse capítulo será apresentada uma breve discussão a cerca da Técnica de Microscopia de Força Atômica quanto ao seu princípio de funcionamento. Assim como os tipos de estudos que podem ser realizados.

### 1 O AFM

O princípio básico desta técnica é medir forças ou interações entre uma ponteira e a superfície da amostra. Seu princípio fundamental é a medida das deflexões de um suporte (de 100 a 200  $\mu\text{m}$  de comprimento) em cuja extremidade livre está montada a sonda (ver figura 48). Estas deflexões são causadas pelas forças que agem entre a sonda e a amostra [57].



**Figura 48** Ilustração do funcionamento de um Microscópio de Força Atômica.

Há diferentes maneiras de se obter informações de uma amostra por meio desta técnica. Essas maneiras são chamadas de modo de operação e referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a sonda e a forma de movimentação da ponteira sobre a superfície.

As forças entre a ponteira e a amostra podem depender de diversos fatores como, por exemplo: dos materiais que compõem a amostra e a ponteira, da distância entre elas, da geometria da ponteira e de qualquer tipo de contaminação que houver sobre a superfície da amostra.

Esta técnica pode ser utilizada para diversas finalidades como: estudo da rugosidade de superfície de materiais; medidas de adesão de proteínas no processo de funcionalização; manipulação de átomos, moléculas e proteínas diretamente; entre outras.

## Apêndice A2

---

### Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

---

*“ A matemática é o Alfabeto com o qual Deus escreveu o Universo.”*

— Galileu Galilei

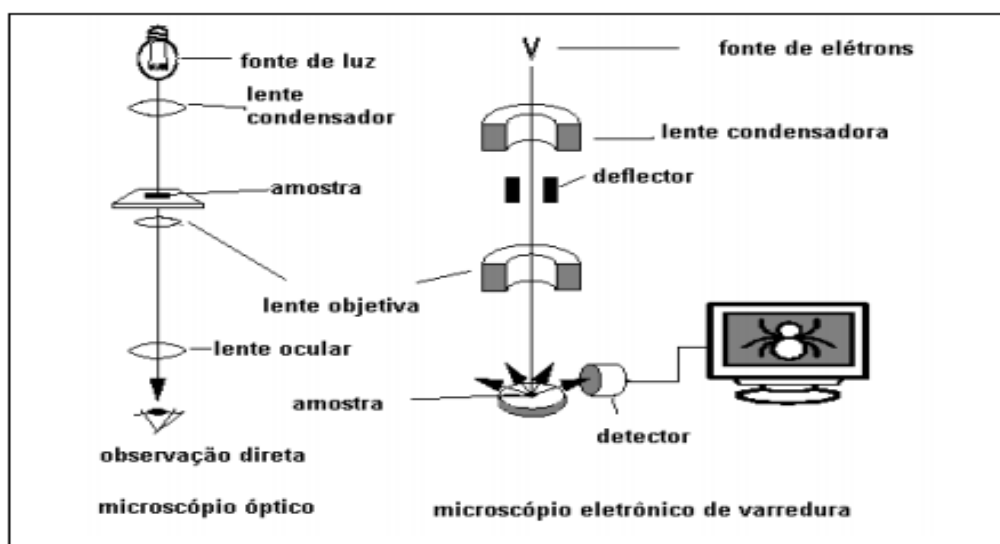
### Introdução

Um microscópio é um dispositivo que permite tornar visível ao olho humano o que for muito pequeno para tal. Nesse contexto, diferentes equipamentos foram sendo construídos para tal finalidade, dentre eles encontra-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV). Nesse capítulo será apresentada uma breve discussão a cerca do MEV quanto ao seu princípio de funcionamento. Assim como os tipos de estudos que podem ser realizados.

### 1 O MEV

Um dos principais microscópios que ajudou no desenvolvimento de áreas como a biologia foi o óptico. No entanto o limite máximo de resolução dos microscópios ópticos é estabelecido pelos efeitos de difração devido ao comprimento de onda da radiação incidente [64]. Os microscópios ópticos convencionais são limitados a um aumento máximo de 2000 vezes, porque acima deste valor, detalhes menores são imperceptíveis. Para aumentar a resolução pode-se utilizar uma radiação com comprimento de onda menor que a luz visível como fonte de iluminação do objeto.

Com esse intuito, o microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca. Em termos técnicos, o MEV funciona basicamente como um microscópio óptico (ver figura 49), no entanto ao invés de luz branca usa-se um feixe de elétrons. O papel das lentes do microscópio óptico é executado aqui, no MEV, por campos magnéticos.



**Figura 49** Ilustração de um microscópio eletrônico de varredura.

Basicamente o MEV consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas [64].

Ao interagir com a amostra, o feixe produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores. Nesse processo pode se ter os chamados elétrons secundários que resultam da interação do feixe eletrônico com o material da amostra. Estes elétrons resultantes são de baixa energia ( $<50\text{eV}$ ), e formarão imagens com alta resolução (3-5 nm) [64].

Outro tipo de elétron coletado é o retroespalhados, que por definição, possuem energia que varia entre 50eV até o valor da energia do elétron primário. Os elétrons retroespalhados, com energia próxima à dos elétrons primários, são aqueles que sofreram espalhamento elástico.

Dentro dessas possibilidades a Microscopia Eletrônica de Varredura pode fornecer informações sobre morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Sua utilização é comum em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia. Ele é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos.

## Apêndice A3

---

### Espectroscopia Raman

---

*“O conhecimento torna a alma jovem e diminui a amargura da velhice. Colhe, pois, a sabedoria. Armazena suavidade para o amanhã.”*

— Leonardo da Vinci

### Introdução

A espectroscopia é basicamente um assunto experimental em que a preocupação é com o processo de absorção, emissão ou espalhamento de radiação eletromagnética por átomos ou moléculas. Em se tratando de técnicas para detectar vibrações em moléculas, as principais são baseadas na absorção por infravermelho e no espalhamento Raman.

### 1 Espalhamento Raman

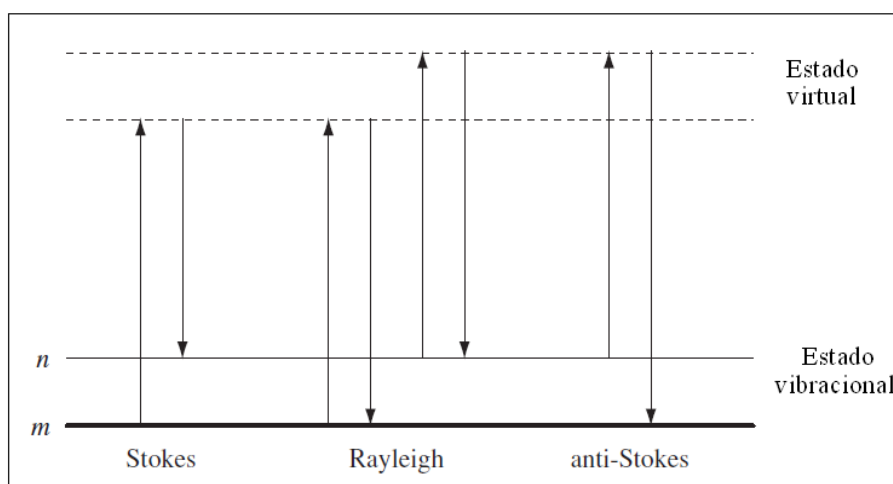
Quando a luz interage com a matéria os fótons que a compõe podem interagir ou não com material passando através dele. No caso em que há interação, a luz pode ser absorvida ou espalhada havendo dois tipos de espalhamento, o elástico e o inelástico.

O espalhamento elástico não envolve transferência ou trocas de energia entre o fóton de luz incidente e as moléculas, ou átomos do material. Sendo assim, o fóton espalhado terá a mesma energia e frequência do fóton incidente. Esse tipo de espalhamento é conhecido como espalhamento Rayleigh.

Quando o espalhamento é inelástico há uma troca de energia entre o fóton incidente e a matéria. De modo que o fóton espalhado terá uma nova energia, ou frequência, que é igual à diferença entre as frequências do fóton incidente e a frequência natural da espécie atômica ou molecular cinética ou termicamente excitada [38]. Esse tipo de espalhamento é conhecido como espalhamento Raman, ele foi postulado em 1923 por Smekal e observado experimentalmente em 1928, pelos físicos Chandrasekhara Venkata Raman, cujo efeito recebe o nome, professor da Universidade de Calcuta, Índia, e seu colaborador K.S. Krishnan, que trabalhavam com a interação da luz em líquidos [39].

No espalhamento Raman, a interação da luz com a matéria (molécula ou átomo) distorce (polariza) a nuvem eletrônica ao redor do núcleo para formar um estado

duração chamado de “estado virtual”, ou seja, um movimento nuclear é induzido de forma que parte da energia do fóton é transferida para a molécula ou parte da energia da molécula é transferida para o fóton. Este processo de absorção de fótons pode está relacionado ao aparecimento ou destruição de uma vibração molecular (fônon), quando os fótons espalhados têm frequência menor que a incidente, esse processo é chamado de processo Stokes, quando maior é chamado de processo anti-Stokes. Este “estado virtual” não é estável e o fóton é rapidamente reemitido, Como eles não são estados reais da molécula, mas estados criados devido à interação da luz com os elétrons, a energia desses estados é determinada pela frequência da fonte de luz usada. A figura 50 mostra o processo básico.



**Figura 50** Processo de espalhamento Raman [38].

Na figura 50 temos que o processo de espalhamento Raman de um estado vibracional fundamental  $m$ , absorve um fóton e é excitado até um estado virtual, no qual rapidamente emiti um fóton, voltando para um estado vibracional excitado  $n$  devido à absorção de energia pela molécula (processo Stokes). Algumas vezes a moléculas podem está no estado vibracional  $n$  e absorver um fóton indo para um estado virtual, e ao emitir promovem o estado vibracional  $m$ , nesse caso fornecendo energia para o fóton (processo anti-Stokes).

Apesar desse fenômeno ser quântico e sua descrição detalhada requerer teoria quântica, uma descrição qualitativa boa pode ser realizada pelo uso da teoria eletromagnética clássica, ou também por teoria de grupo. Pelo uso da teoria clássica, temos que o espalhamento Raman ocorre apenas sob a seguinte condição:

$$\left(\frac{d\alpha}{dq_v}\right) \neq 0 \quad (1)$$



onde  $\alpha$  é o tensor polarização para um modo de vibração, e  $q_\nu$  é o vetor normal de vibração, assim um modo de vibração será ativo no Raman se e somente se a polarizabilidade tiver uma taxa de variação diferente de zero, em outras palavras, deve haver uma mudança na polarizabilidade quando a molécula vibrar.

## Apêndice A4

---

### Cinética de Reação

---

*“A melhor maneira de se ter uma boa ideia é ter várias boas ideias.”*

— *Linus Pauling*

### Introdução

Há diversas maneiras equivalentes de tratar o equilíbrio em sistemas reativos. A maneira classicamente adotada em siderurgia é estabelecer como critério de equilíbrio a pressão  $P$  e a temperatura  $T$  constante para o mínimo da função Energia Livre de Gibbs ( $G$ ). A energia livre de um sistema pode ser definida como sendo a energia que define a espontaneidade de uma reação ocorrer ou não [65]. Uma reação ocorre quando houver um decréscimo na energia livre do sistema, ou então, quando a energia total dos produtos ( $G_{\text{prod}}$ ) é menor que a dos reagentes ( $G_{\text{reag}}$ ). Se, em um processo, a diferença entre produtos e reagentes for negativa, isto indica que a formação dos produtos reduz a energia livre do sistema e é, portanto, um processo espontâneo.

Uma reação química qualquer pode ser expressa como:



É possível tabular a variação da Energia Livre de Gibbs associada a esta reação. Uma maneira simples de fazê-lo é assumindo que todos os reagentes e produtos se encontram no seu estado de referência (estado “padrão”). Quando os elementos se encontram nesse estado o cálculo do valor de  $\Delta G_T^0$  informa imediatamente o estado de equilíbrio do sistema. No entanto raramente as substâncias se encontram no estado padrão. O que se faz é utilizar a relação conhecida:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \gamma \quad (2)$$

Onde  $R$  é a constante dos gases universal dos gases,  $T$  temperatura e  $\gamma$  é  $u$ , quociente dos coeficientes de atividade. Esta equação permite calcular a variação de energia livre de Gibbs quando uma reação ocorre com reagentes e/ou produtos fora de seus estados padrão. Permite ainda, determinar em que condições a variação de energia livre de Gibbs será nula. Como sabemos que a energia livre de Gibbs é mínima no equilíbrio a  $P$  e  $T$  constante, a condição “variação de energia livre de Gibbs nula” corresponde à condição de equilíbrio.

Existe um valor particular do quociente de atividades, para o qual  $\Delta G=0$ , isto é, para o qual existirá equilíbrio a uma dada pressão e temperatura. Este valor único para  $P$  e  $T$  conhecidos é chamado de **constante de equilíbrio**.

## 1 Lei de Sieverts

Sievert investigou a dissolução de gases em metais. Havia duas hipóteses a testar. A primeira é que os gases se dissolveriam molecularmente nos metais. Neste caso, o processo de solução seria, por exemplo:



Sievert observou que, como os teores de gases dissolvidos nos metais, em geral, são baixos, a Lei de Henry deveria ser seguida pelo gás dissolvido no metal. Assim, a constante de equilíbrio para este processo seria:

$$K(P, T) = \frac{\gamma_{\text{O}_2} \text{O}_2}{P_{\text{O}_2}} \quad (4)$$

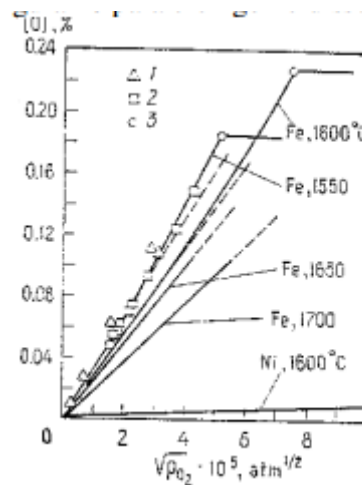
A segunda hipótese, os gases se dissolveriam atômicamente nos metais. Neste caso, o processo de solução seria, por exemplo:



A constante de equilíbrio para este processo seria, então:

$$K(P, T) = \frac{(\gamma_{\text{O}}^0 \text{O})^2}{P_{\text{O}_2}} \quad (6)$$

A relação entre pressão de  $O_2$  sobre o metal e a pressão de O dissolvida no metal é diferente nos dois casos (Eq. 4 e Eq. 6). A relação linear indicaria que a primeira hipótese é correta, enquanto uma relação parabólica confirmaria a hipótese da dissolução atômica. Observou-se que os gases se dissolvem atômica nos metais, isto é, existe uma relação linear entre a quantidade do gás dissolvido no metal e a raiz quadrada da pressão do gás, como exemplificado na Figura 51 para o oxigênio dissolvido no ferro



**Figura 51** Lei de Sievert para o oxigênio no Ferro e no Níquel a diferentes temperaturas[65].

---

## Referências

---

- [1] **Inagaki M.**, *New carbons control of structure and functions*. Yakusa, Japan : Elsevier, (2000).
- [2] **Sardella A.**, *Química Orgânica*. São Paulo, Ática.(1998)
- [3] **Geim, A.K. et al.**, *Graphene: Status and prospects*. Science, **324**,1530 (2009).
- [4] **Guedes J. P.**, *ESTUDO TEÓRICO DE DEFEITOS DO TIPO VACÂNCIAS EM NANOCONES DE CARBONO*, Dissertação de mestrado. Salvador, BA (2010).
- [5] **Buerschaper R. A.**, *J. Appl. Phys.* **15**, 452 (1944).
- [6] **Kroto, H. W. et al.**, *Buckminsterfullerene*. s.l. : Nature, **318**, 162-163 (1985).
- [7] **Popov V.N.**, *Carbon nanotubes: properties and application..* Material Science and Engineering, **43**, 69-102 (2004).
- [8] **Iijima, S.**, *Helical Microtubes of Graphitic Carbon*. Nature, **354**, 56-58 (1991).
- [9] **Iijima, S. et al.**, *Single-Shell Carbon nanotubes of 1-nm diameter*. Nature, **363** 605-607 (1993).
- [10] **Bethune, D. et al.**, *Cobalt-catalyses growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls*. Nature, **363**, 605-607 (1993).
- [11] **Mermim, N. D.**, *Phys. Rev.* 250. 1968, Vol..
- [12] *Electric field effect in atomically thin films*. **Novoselov, K.S. et al.** s.l. : Science, 306 (2004) 666-669.
- [13] **al., Blake et.**, *Appl. Phys. Lett.* 91, **176**, 063124 (2007);.
- [14] **Ascroft & Mermin.**, *Solid States Physics*. Cornell University : Harcourt, (1976).
- [15] **Saito R., Dresselhaus G. and Dresselhaus M. S.**, *Physical properties of carbon Nanotubes*. Imperial Colleges Press, London (1998)
- [16] **Samsonidze G.**, *Photophysics of Carbon Nanotubes. Tese de Doutorado, Department of Electrical Engineering and Computer Science.*, fevereiro (2007)
- [17] **Saito R., Jorio A., Souza Filho A. G., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. and Pimenta M. A.**, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 027401 (2002)
- [18] **Emtsev K., Bostwick A. et al.**, *Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide*. *Nature materials*, 3, **8**, 203 -207 (2009)
- [19] **Muge A., Yves J. Chabal.** *J. Mat. Sci. Res.1*, **2**, 101-112 (2013)
- [20] **Soldano et al.**, *Carbon*, **48**, 2127-2150 (2010).
- [21] **Sutter F. et al.**, *Nat. Mater.* **7**, 406-411 (2008)
- [22] **Li X. et al.**, *Large-area graphene single crystals grown by low-pressure chemical vapor deposition of methane on copper*. *J. Ame. Chem. S.*,4, **5**, 3385, (2011)
- [23] **Editor Mikhailov S.**, *Physics and Applications of graphene - Theory*. Janeza Tridine, Croatia : Intech (2011)
- [24] **Mattevi C. et al.**, *J. Mater. Chem.*, **21**, 3324 -3334 (2011)
- [25] **Liu W. et al.**, *Carbon.1*,6595 (2011)
- [26] **Miao C. et al.**, *intechopen*.
- [27] **Hwang C. et al.**, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 22369-22374 (2011)
- [28] **Vlassiuk I. et al.**, *Amer. Chem. Soc.*, **7**, **5**, 6069 (2011)
- [29] **Fichthorn K. A. and Scheffler M.**, *Phys. Rev. Letter.*, **84**, 5371-5374 (2000)
- [30] **Ruoff R. S et al.**, *Nano Lett.*, **9**, 4268 (2009).

- [31] McLellan, R. *Scr. Metall.*, **3**, 389 (1969)
- [32] Earnshaw A. and Harrington T. J., *The chemistry of transition elements*. University Press, (1972)
- [33] Huang *et al.*, Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts. **469**, 389-393 (2011)
- [34] Ruoff S. *et al.*, *Adv. Matter.*, Vol. DOI: 10.1002/adma.201204000. (2013)
- [35] Sieverts and adolfo., *Zeitschrift für Metallkunde* .21, 37-46 (1929)
- [36] Oates W. A. *et al.*, *The Solubility of Hydrogen in Transition Metal and their alloys.* *Jpssc*,**13**, 193 -283.
- [37] McMurry J., *Organic Chemistry*. Cornell university, USA : Brooks/Cole, (1999)
- [38] Marsh H., *Activated Carbon Compendium*. Oxford, UK : Elsevier (2001)
- [39] Morgan, G. *Polymeric Carbons-Carbon fibre,glass and char*. Cambridge, UK : Cambridge university press (2011)
- [40] Furimsky E., *Carbons and Carbons supported Catalysts in Hydroprocessing*. Cambridge, UK : RSC publishing (2008)
- [41] Bottani E. J., *Absorption by carbons*. Jordan Hill, Oxford, UK : Elsevier (2008)
- [42] Serp P., *Carbon Materials for Catalysis*. New Jersey, USA : Willey (2009)
- [43] Benassar M. B. *et al.*, *Historia Moderna*. Madri, Espanha : Akal Textos, (2005)
- [44] Enderlein R. *Microeletrônica: Uma introdução ao Universo dos Microchips, seu funcionamento,fabricação e aplicação*. São Paulo, Br. : Edusp (1994)
- [45] Novoselov K. S. *et al.*, *Two dimensional atomic crystal.*: Proc. Natl Acad. Sci. USA, **102**, 10451-10453 (2005)
- [46] Meyer J.C. *et al.*, *On the roughness of Single-and bi-layer graphene membranes*. *Science*, **143**, 101-109 (2007)
- [47] Meyer J.C. *et al.*, *Direct Imaging of Lattice Atoms and Topological Defects in Graphene Membranes*. s.l. : Nano Lett., **11**, **8**, 3582-3586 (2008)
- [48] Meyer J.C. *et al.*, *Hydrocarbon lithography on graphene membranes*. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, **123**, 110 (2008)
- [49] Rode A. V. *et al.*, *Formation of cluster-assembled carbon nano-foam by high-repetition-rate laser ablation*. *Appl. Phys. A*, **70**, 135-144 (2000).
- [50] Liboff R. L., *Introductory Quantum Mechanics*. New York,USA : Adison-Wesley, (1980)
- [51] Cohen-Tannoudji C. *et al.*, *Quantum Mechanics*. New York **1** : Wiley, (1977)
- [52] Griffiths D. J., *Introduction to Quantum Mechanics*. India : Pearson (2009)
- [53] Rezende S. M., *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. São Paulo : Livraria da Física, (2004).
- [54] Mahan B. N. *et al.*, *Química um Curso Universitário*. São Paulo : Edgar blücher Ltda, (1997)
- [55] Smith E. *et al.*, *Modern Raman Spectroscopy*. west sussex, Emglad : Wiley (2005)
- [56] Amer S. M., *Raman Spectroscopy,Fulerenes and Nanotechnology*. Cambridge : RSC Publishing (2010)
- [57] Hollas J. M., *Modern Spectroscopy*. Salisbury, UK : Wiley, 2004.
- [58] Ferraro, J. R. *et al.*, *Introductory Raman Spectroscopy*. : Elsevier (2003)
- [59] Novoselov K. S. *et al.*, *Science*, **306**, 666 (2004)
- [60] Machón, M. *et al.*, *Phys. Rev.B*, **66**. 155410, 2002.
- [61] X. li. *et al.*, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 538 (2008).
- [62] J. Wang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*,**133**, 8888 (2011)
- [63] Geim A.K., *Graphene: Status and prospects*, *Science*, **324**,1530 (2009).

[64] **Dedavid B. A. et al.** *Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparações de amostras.* PUCRS.(2007) ISBN: 978-85-7430-702-2

[65] Dados compilados por **V. Grigoryan, L. Belyanchikov, A. Stomakhin,** *Theoretical principles of Electric Steelmaking,* (in English), MIR, Moscou, 1983.