

# **Crescimento, Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Grafeno Epitaxial**

Além-Mar Bernardes Gonçalves

Além-Mar Bernardes Gonçalves

# **Crescimento, Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Grafeno Epitaxial**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Física

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Gribel Lacerda.

Co-Orientador: Prof. Dr. Rogério Magalhães Paniago

Belo Horizonte

Abril de 2012

# Agradecimentos

Inicialmente gostaria de agradecer a Deus, por todas as oportunidades que me foram dadas ao longo dessa jornada.

Alessandra, minha querida esposa, você merece um agradecimento todo especial. Você esteve ao meu lado durante todos esses quatro anos de luta. Muito obrigado por tudo. “Agradeço” também ao Alpi (nossa calopsita) que, nos momentos de concentração, me levava a loucura ao desmontar o teclado do computador.

Gostaria de agradecer a toda a minha família, e em especial ao meu pai Além-Mar e minha mãe Valdite. Agradeço por todo apoio e incentivo, não apenas neste período mas em toda minha vida.

Ao meu orientador Rodrigo Gribel, um muito obrigado, pela atenção, pela paciência, pela amizade, pelos conselhos, pelas listinhas para tentar organizar meus afazeres e pelas chamadas de atenção também.

Ao meu coorientador Rogério Paniago, muito obrigado também. Você foi extremamente importante no direcionamento desse trabalho. Posso dizer que você foi imprescindível nesse trabalho.

Gostaria de agradecer aos professores: Marcos Pimenta, Mário Mazzoni, Ângelo Malachias, Abner de Siervo, Eva Andrei, André Ferlauto pelos momentos e oportunidades que me deram de aprender um pouco mais.

Gostaria de agradecer ao pessoal do Laboratório de Nanomateriais (os que lá ainda estão e os que já saíram) por proporcionar um ambiente agradável

ao trabalho. Em especial agradeço ao Sérgio, pois ele me aturou e espero que continue me aturando.

Pessoal do Departamento de física, vocês fazem desse lugar um ambiente extremamente agradável e por isso vos agradeço. Obrigado, Ive, Camilla, Daniel Bretas, Wendel, Fred, Ana Paula, Caio, Lucas, Leo Campos, Leo Gabriel, Markin, etc.

São muitos nomes para lembrar, mas se esqueci seu nome, peço desculpas você também faz parte dessa jornada..

Obrigado!

# Resumo

Neste trabalho são apresentados estudos das características estruturais de filmes de várias camadas de Grafeno epitaxial crescidos em substratos de Carbetto de Silício em ambas as faces polares do substrato. No primeiro trabalho foi identificada a existência de uma fase metaestável que surge durante o crescimento de multicamadas de Grafeno epitaxial na face do silício do SiC. Essa fase é composta por átomos de Carbono e Silício que, devido ao processo de sublimação incompleto, acabam se ligando ao Grafeno formando uma material diferente. A verificação experimental da mesma foi feita por difração de raios X e microscopia de varredura por tunelamento. Cálculos teóricos foram utilizados para confirmar a estabilidade da estrutura. No segundo trabalho, multicamadas de Grafeno epitaxial foram produzidas na face do Carbono do SiC em pressão atmosférica. Um estudo, por difração de raios X e espectroscopia Raman, foi realizado em uma série de amostras crescidas variando-se o tempo de crescimento e comprovamos que as camadas de Grafeno epitaxial crescem com desordem rotacional e desacopladas.

Também são apresentados neste trabalho os resultados obtidos durante meu estágio de doutorado sanduíche na universidade de Rutgers, onde trabalhei com o crescimento de Grafeno por deposição química da fase vapor e construí um dispositivo capaz de realizar a transferência de monocamadas de Grafeno esfoliado para pequenos cristais de Nitreto de Boro, permitindo a produção de dispositivos de Grafeno de alta mobilidade.

# Abstract

This thesis presents studies on the structural properties of multilayered films of epitaxial Graphene grown on silicon carbide (on both polar faces of the substrate). In the first study we have identified the existence of a metastable phase which occurs during the growth of multilayer epitaxial Graphene on the silicon face of SiC. This phase is composed of carbon and silicon atoms that have not completely sublimated and that bond to Graphene forming a different material. The experimental verification was obtained by X-ray diffraction and scanning tunneling microscopy. Theoretical calculations were used to confirm the stability of the structure. In the second study, multilayer epitaxial Graphene was produced on the carbon face SiC at atmospheric pressure. A study, by X-ray diffraction and Raman spectroscopy, was performed on a set of samples as a function of growth time and showed that the Graphene layers grow decoupled and with rotational disorder.

It is also present in this thesis the results obtained during my stay at Rutgers University, where I performed the growth of Graphene by chemical vapour deposition on metal surfaces. I also built a device capable of performing the transfer of monolayers of Graphene on crystals of Boron nitride, allowing the production of high mobility Graphene devices.

# Sumário

<b>1 – Introdução .....</b>	<b>9</b>
1.1 – Grafeno obtido pelo método de esfoliação mecânica .....	9
1.2 – Grafeno epitaxial.....	10
1.3 – Grafeno crescido por deposição química de fase vapor.....	12
1.4 – Redução de óxido de grafeno.....	14
1.5 – Organização da tese.....	15
<b>2 – Materiais .....</b>	<b>17</b>
2.1 – O grafeno.....	17
2.1.1 – Estrutura cristalina do grafeno.....	17
2.1.2 – Estrutura eletrônica do grafeno .....	19
2.1.3 – Elétrons de Dirac .....	22
2.2 – O carbeto de silício .....	26
2.2.1 – Estrutura cristalina e propriedades físicas de SiC .....	26
2.2.2 – Tratamento térmico da superfície com H <sub>2</sub> .....	29
<b>3 – Processo de grafitação de SiC.....</b>	<b>31</b>
3.1 – Crescimento em ultra-alto vácuo .....	31
3.2 – Crescimento de grafeno por métodos alternativos .....	32
3.2.1 – Crescimento em alto vácuo .....	32
3.2.2 – Crescimento a pressão atmosférica .....	33
<b>4 – Técnicas de caracterização de grafeno epitaxial.....</b>	<b>36</b>
4.1 – Espectroscopia Raman.....	36
4.1.1 – Espectroscopia Raman em carbono.....	37
4.2 – Microscopia de varredura por sonda (STM e AFM).....	39
4.3 – Difração de elétrons de baixa energia .....	41
4.5 – Difração de raios X .....	44
4.5.1 – Difração de raios X em incidência rasante .....	47
<b>5 – Resultados: Estudo do crescimento de grafeno epitaxial sobre SiC.....</b>	<b>50</b>
5.1 – Formação de uma fase metaestável e evolução estrutural do grafeno epitaxial crescido sobre SiC(0001).....	50

5.1.1 – Crescimento das amostras .....	50
5.1.2 – Microscopia de força atômica e microscopia de varredura por tunelamento .....	54
5.1.3 – Difração de raios X.....	58
5.1.4 – Modelamento teórico da fase metaestável.....	64
5.1.5 – Conclusões.....	67
5.2 – Estudo de multicamadas desacopladas de Grafeno epitaxial crescidas sobre SiC(000-1) .....	68
5.2.1 – Crescimento das amostras.....	68
5.2.2 – Espectroscopia Raman .....	69
5.2.3 – Difração co-planar de raios X (plano (002)).....	72
5.2.4 – Difração de raios X em incidência em ângulo rasante.....	74
5.2.5 – Modelo estrutural do grafeno em multicamadas.....	77
5.2.6 – Conclusões.....	80
<b>6 – Resultados: grafeno crescido por deposição química da fase vapor .....</b>	<b>82</b>
6.1 – Crescimento de filmes com cobertura total.....	82
6.2 – Crescimento de grãos de grafeno hexagonais .....	85
6.2.1 – Modelo de crescimento de grafeno sobre cobre.....	87
<b>7 – Resultados: grafeno depositado sobre nitreto de boro .....</b>	<b>89</b>
7.1 – Processo de transferência de grafeno .....	91
7.2 – Resultados em dispositivos de grafeno .....	96
<b>Conclusões da Tese .....</b>	<b>98</b>
<b>Bibliografia .....</b>	<b>100</b>
<b>Apêndice 1 – Artigos publicados .....</b>	<b>107</b>



# 1 – Introdução

A descoberta do grafeno em 2004 tem sido considerada como um dos descobrimentos mais importantes da última década, rendendo aos seus descobridores (Geim e Novoselov), no ano de 2010, o prêmio Nobel de Física. Desde então é possível construir dispositivos e estudar o comportamento da condutividade do grafeno. Neste aspecto, novidades estão surgindo a uma velocidade estrondosa. A estabilidade do grafeno em condições atmosféricas representa a existência de um material bidimensional cujo tipo de portador elétrico (elétron ou buraco) pode ser escolhido via aplicação de um campo elétrico externo (efeito de campo) [1,2]. Previsões teóricas a respeito da estrutura de banda do grafeno vêm sendo confirmadas através de medidas experimentais e já se sabe que os elétrons neste material podem ser descritos utilizando a teoria quântica relativística de Dirac [3–5]. Este é o primeiro material conhecido na natureza que apresenta tal característica. Experimentos mostraram também a existência de uma condutividade mínima diferente de zero [6], o efeito Hall quântico e o efeito Hall quântico fracionário [1,3,7,8].

## 1.1 – Grafeno obtido pelo método de esfoliação mecânica

O método mais simples e barato de produção de grafeno (para a pesquisa básica) é através da esfoliação de grafite de alta pureza, descrito por Novoselov *et al* [1]. Neste processo, esfolia-se grafite com o uso de uma fita adesiva e em seguida deposita-se o material sobre um substrato de silício coberto por uma camada de óxido de silício de 100 ou 300 nm de espessura.

Nestes substratos é possível identificar grafenos e grafites de poucas camadas utilizando um microscópio óptico.

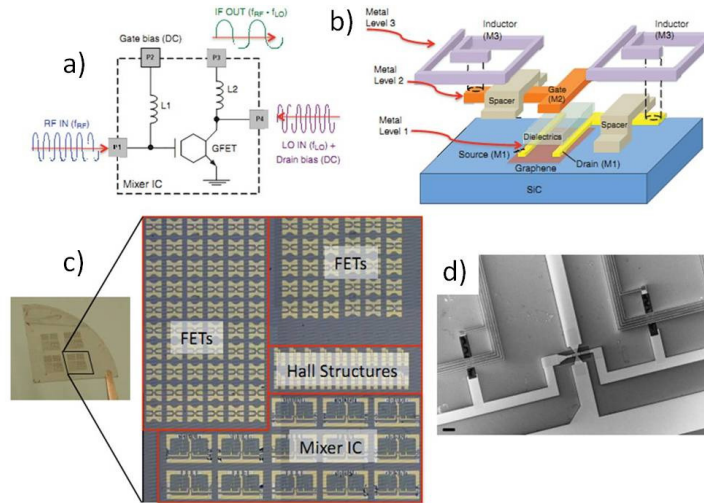
Grande parte das descobertas realizadas em relação ao Grafeno foi feita neste tipo de amostra. Isso ocorre devido ao fato do cristal de Grafeno depositado ter altíssima qualidade. É possível dizer também que o Grafeno “democratizou” a ciência de ponta, pois amostras de excelente qualidade podem ser produzidas desta forma simples permitindo a qualquer grupo, trabalhar com as mesmas em um campo, que pode se dizer novo.

Apesar de grandes avanços terem sido realizados na direção de entender as propriedades deste material, suas aplicações em larga escala são inviabilizadas. Isto ocorre porque a deposição de pequenos pedaços de Grafeno no substrato é feita de forma aleatória e não reproduzível (a posição de um Grafeno em um “*chip*” é diferente do outro). Assim em uma esfoliação é possível achar apenas poucos cristais espalhados pelo substrato.

## **1.2 – Grafeno epitaxial**

Uma segunda abordagem de preparação de amostras de grafeno é feita por métodos de crescimento epitaxial. Dentre os mais utilizados, o mais comum é aquele em que o grafeno pode ser obtido epitaxialmente usando um substrato de carbeto de silício [9]. Este método permite o crescimento de grafeno em grandes regiões da amostra, abrindo campo para a aplicação do grafeno na indústria de semicondutores [10,11]. Com o grafeno sobre um substrato inteiro as possibilidades de fabricação de milhares de dispositivos em um único chip bem como a integração de diferentes tipos de componentes

(transistores, capacitores, resistores, etc.) têm sido apresentadas por diversos grupos. Como exemplo temos a fabricação do primeiro circuito integrado de grafeno (figura 1.1 – um misturador de frequências) [12]. Além disso, já foi apresentado pela IBM a produção de transistores de alta velocidade [13] demonstrando o potencial de aplicação desse material.



**Figura 1.1 – (a) Diagrama elétrico do circuito montado, (b) esquema do circuito, (c) foto de um pedaço de “wafer” mostrando na figura aumentada os vários dos circuitos produzidos, e (d) imagem de microscopia eletrônica mostrando transistor de Grafeno epitaxial. Adaptado de Lin *et al* [12].**

Na literatura, em geral o termo grafeno epitaxial é o utilizado para designar o grafeno, ou grafite, crescido sobre o substrato de carbeto de silício. Mas vale lembrar que grafeno é a designação para uma camada de carbono formada apenas com ligações  $sp^2$  e epitaxia se refere ao crescimento de um material em registro cristalográfico com substrato. No crescimento na face do carbono, a formação de apenas uma única camada é bastante difícil de controlar e o crescimento de várias camadas ocorre sem orientação preferencial. No caso da face do silício existe a epitaxia e é possível a

obtenção de uma única camada, mas esta está ligada ao substrato sendo a segunda camada livre de ligações com a anterior considerada como o grafeno. Neste trabalho, utilizaremos o termo grafeno epitaxial como relacionado a várias camadas de grafeno crescidas sobre um substrato monocristalino.

Muito já foi estudado a respeito do crescimento, principalmente em relação ao crescimento em ultra-alto vácuo ("*Ultra High Vacuum*" – UHV), mas alguns aspectos ainda aparecem em aberto, como a ocorrência de estruturas metaestáveis. Este é um dos pontos abordados nesta tese. Verificamos que no crescimento a temperaturas mais baixas (~1250°C) o Silício pode se misturar à estrutura do grafeno que está se formando produzindo novas estruturas de carbono com silício diluído. Essas conclusões foram baseadas em resultados de microscopia de tunelamento (STM) e principalmente de difração de raios X com incidência em ângulo rasante (GID) e sustentadas por um modelo teórico calculado por teoria de densidade do funcional (DFT).

### **1.3 – Grafeno crescido por deposição química de fase vapor**

Uma terceira abordagem na produção de grafeno em larga escala é obtida através de deposição química da fase vapor (CVD – "*Chemical Vapor Deposition*"). Esta forma de produzir grafeno apareceu em 2009 com a utilização de níquel como catalisador [14]. Neste caso, o hidrocarboneto se quebra na superfície do níquel (em altas temperaturas) e o carbono é absorvido para o interior do metal. Durante o processo de resfriamento o carbono é expulso para a superfície produzindo um filme de grafeno (ou multicamadas de grafeno). Como o controle do número de camadas não é total, pois depende

drasticamente da taxa de resfriamento, a produção de filmes com grandes áreas de apenas uma única camada de grafeno se torna inviável.

No mesmo ano, um grupo da universidade do Texas, liderado por Rodney S. Ruoff publicou um trabalho na revista Science [15] apresentando o crescimento de grandes áreas de monocamadas de grafeno utilizando como metal catalisador o cobre. O crescimento de monocamadas no cobre é apenas limitado pelo tamanho da folha de cobre, já que este metal não absorve carbono e a reação acontece apenas na superfície. Um exemplo disso foi que um grupo de pesquisa sul-coreano apresentou o crescimento de um filme retangular de grafeno com 30 polegadas de diagonal [16] (figura 1.2).



**Figura 1.2 – Foto de um filme de Grafeno de 30 polegadas transferido para um filme plástico transparente [16].**

O crescimento por CVD sobre folhas de cobre é muito mais barato do que o do grafeno epitaxial. O custo do substrato nesse caso é bem mais baixo já que folhas policristalinas (aproximadamente 25  $\mu\text{m}$  e até mesmo filmes finos de cobre (centenas de nanômetros) depositados sobre substratos suporte podem ser usados para o crescimento. A título de comparação um substrato de SiC de 5 x 5  $\text{mm}^2$  custa em torno de R\$90,00, já 20 folhas de cobre (25  $\mu\text{m}$  de espessura) com tamanho de 300 x 300  $\text{mm}^2$  custam em torno de R\$50,00. A desvantagem desse processo está relacionada principalmente ao transporte

elétrico. Devido a pouca interação com o substrato, cada ponto de nucleação do grafeno cresce com uma direção independente, sem registro com o substrato [17]. Isto gera muitos contornos de grão que provocam espalhamentos dos elétrons impedindo um transporte elétrico de qualidade como é visto no grafeno esfoliado. Outro problema é contaminação do filme de grafeno durante a transferência do cobre para um substrato isolante. Nessa etapa, a corrosão química deixa resíduos que são difíceis de eliminar.

Com a possibilidade de crescimento em larga escala, características simples do grafeno CVD podem ser melhor exploradas, tais como: a transparência, boa condutividade elétrica, flexibilidade mecânica. Isso possibilita aplicações como filmes condutores transparentes para telas sensíveis ao toque, LEDs orgânicos, células fotovoltaicas; em supercapacitores; condutores elétricos para a “eletrônica flexível”; etc.

#### **1.4 – Redução de óxido de grafeno**

Vale a pena mencionar ainda outra forma de produção de filmes de multicamadas de grafeno, que é obtido através da redução do óxido de grafeno. O óxido de grafeno é um composto de carbono, oxigênio e hidrogênio em várias estequiometrias proveniente de uma reação química onde o grafite é misturado a um forte agente oxidante [18]. As camadas de grafeno que formam o grafite são separadas umas das outras e oxidam permanecendo em suspensão.

A produção de filmes de grafeno é feita depositando a solução de óxido de grafeno sobre um substrato e posterior secagem do solvente [19]. Em

seguida o óxido é reduzido através de reações que podem ser químicas, térmicas ou eletroquímicas.

## **1.5 – Organização da tese**

O foco principal desta tese está relacionado ao crescimento e caracterização do grafeno epitaxial crescido em cristais de SiC. Além do grafeno epitaxial serão discutidos no final outros trabalhos realizados de forma que a tese foi dividida em três temas: grafeno epitaxial sobre SiC, grafeno CVD e grafeno depositado sobre nitreto de boro.

No capítulo 2 é apresentada uma descrição geral do grafeno, suas características físicas e suas propriedades eletrônicas, bem como algumas propriedades e características do carvão de silício.

O capítulo 3 aborda com mais detalhes os processos de produção de grafeno a partir de um substrato de carvão de silício. O capítulo 4 aborda as principais técnicas experimentais utilizadas neste trabalho dando uma breve descrição das mesmas e como elas são aplicadas ao estudo do grafeno epitaxial.

Já no capítulo 5 apresentamos os principais resultados relacionados ao Grafeno epitaxial obtidos durante o período de doutorado que são: a formação de uma fase metaestável do grafeno epitaxial crescido sobre SiC(0001) e o estudo de multicamadas de grafeno epitaxial sobre o SiC(000-1) se comportando com uma única camada.

Os capítulos 6 e 7 são reservados para tratar dos processos de produção do grafeno CVD e do Grafeno sobre o nitreto de boro,

respectivamente. Esses trabalhos estão relacionados com meu período de doutorado sanduíche. O mesmo aconteceu sob orientação da professora Eva Y. Andrei na Universidade de Rutgers, em Nova Jérsei - EUA.



## 2 – Materiais

### 2.1 – O grafeno

#### 2.1.1 – Estrutura cristalina do grafeno

O grafeno consiste de uma folha composta por átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  em uma rede hexagonal bidimensional (2D). A célula unitária é formada por dois átomos de carbono inequivalentes identificados por  $A$  e  $B$  (figura 2.1(a)) e definida pelos vetores primitivos  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , que podem ser escritos em coordenadas cartesianas como:

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

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

onde  $a = \sqrt{3}a_{cc}$  e  $a_{cc}$  é a distância entre os dois átomos mais próximos no grafeno e vale 0,142 nm [20]. Por ter dois átomos inequivalentes em sua rede, o grafeno pode ser entendido como sendo formado por duas sub-redes hexagonais diferentes, uma contendo os átomos tipo  $A$  e a outra contendo os átomos tipo  $B$ .

Os átomos de uma determinada sub-rede possuem três vizinhos. Considerando o ponto  $A$  na figura 2.1(a) como referência, os vetores que levam aos três vizinhos  $B$  são dados por:

$$\vec{R}_1 = \frac{1}{3}(2\vec{a}_1 - \vec{a}_2) = \frac{a}{6}(3\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y})$$

$$\vec{R}_2 = \frac{1}{3}(-\vec{a}_1 + 2\vec{a}_2) = \frac{a}{6}(-3\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y})$$

$$\vec{R}_3 = -\frac{1}{3}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2) = -\frac{a\sqrt{3}}{3}\hat{y}$$

Os vetores da rede recíproca  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  estão relacionados com os vetores da rede direta  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  pela definição

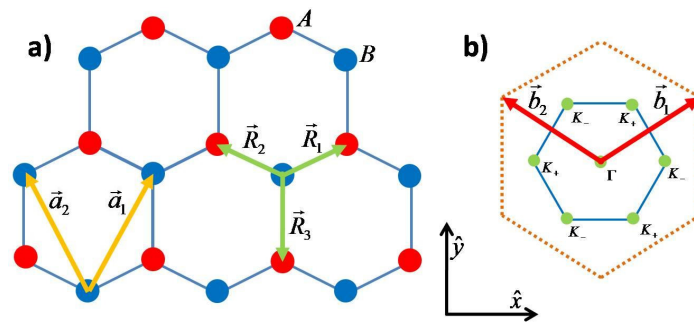
$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

onde  $i, j = 1, 2$  e  $\delta_{ij}$  é o delta de Kronecker. Os vetores da rede recíproca são escritos em coordenadas cartesianas como

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

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

A figura 2.1(b) mostra o espaço recíproco do Grafeno com a primeira zona de Brillouin (ZB) delimitada. Vale ressaltar que os pontos  $K_+$  e  $K_-$  (também chamados de pontos de Dirac) representam pontos inequivalentes da ZB onde propriedades interessantes irão ocorrer.



**Figura 2.1 – (a) Estrutura cristalina do grafeno. A célula unitária possui dois átomos (A e B) e é delimitada pelos vetores unitários  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ . (b) Rede recíproca do grafeno mostrando os vetores unitários  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$ , a primeira zona de Brillouin delimitada e os pontos  $K_+$  e  $K_-$ .**

### 2.1.2 – Estrutura eletrônica do grafeno

O grafeno possui hibridização  $sp^2$  em que os átomos de carbono fazem ligações covalentes (chamadas  $\sigma$ ) uns com os outros formando um ângulo de  $120^\circ$ . O outro orbital  $2p_z$  é perpendicular ao plano do grafeno e forma a ligação  $\pi$ . Os elétrons desse orbital  $2p_z$  estão mais fracamente ligados ao átomo e podem se locomover na rede cristalina ou serem excitados para níveis eletrônicos mais energéticos. Por causa disso, os elétrons  $\pi$  são os mais importantes para a determinação das propriedades ópticas e de transporte elétrico do grafeno [20]. Usando apenas a contribuição deste orbital, a estrutura eletrônica de uma camada de grafeno foi investigada pela primeira vez por Wallace em 1947 com o intuito de simplificar a estrutura do grafite (N camadas de grafeno) [21]. Para isso, um método de ligações fortes (“*tight-binding*”), incluindo apenas interações entre primeiros vizinhos, foi usado para calcular a estrutura eletrônica de uma rede infinita do grafeno [20]. Para encontrar a estrutura eletrônica devemos começar resolvendo a equação de Schroedinger.

$$H|\psi(\vec{k})\rangle = E(\vec{k})|\psi(\vec{k})\rangle$$

Onde  $H$  é o Hamiltoniano do sistema,  $E(k)$  é a energia e  $|\psi(\vec{k})\rangle$  são as autofunções do Hamiltoniano. Assumindo que  $|\psi(\vec{k})\rangle$  pode ser representada por combinações lineares das funções de Bloch [20]:

$$|\psi(\vec{k})\rangle = \sum_l^n c_l |\Phi(\vec{k})\rangle$$

O grafeno é constituído de duas sub-redes hexagonais deslocadas uma da outra como foi apresentado na figura 2.1(a). Para cada uma das sub-rede podemos escrever a função de Bloch:

$$|\Phi_l(\vec{k})\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_l} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_l} |\varphi_l(\vec{r} - \vec{R}_l)\rangle$$

onde  $|\varphi_l(\vec{r} - \vec{R}_l)\rangle$  denota a atual função de onda do orbital atômico,  $R_l$  é a posição dos átomos e  $N$  é o número de células unitárias.

O próximo passo para encontrar  $E(\vec{k})$  é resolver a equação secular  $\det[H - ES] = 0$ . Aqui  $S$  é chamada matriz de “*overlap*” e  $H$  o Hamiltoniano do sistema, definidos por:

$$H_{ij} = \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle = \frac{1}{N} \sum_{R_i, R_j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \langle \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_i) | H | \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_j) \rangle$$

$$S_{ij} = \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \frac{1}{N} \sum_{R_i, R_j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \langle \varphi_i(\vec{r} - \vec{R}_i) | \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_j) \rangle$$

onde  $i, j$  são os sítios  $A$  e  $B$  da rede.

Assumindo que a interação do orbital  $2p_z$  ocorre somente entre os primeiros vizinhos, podemos calcular os elementos de matriz de  $H_{ij}$  e  $S_{ij}$ . Como as sub-redes que contém os sítios  $A$  e  $B$  são equivalentes, temos que  $H_{AA} = H_{BB}$ . O sítio  $A$  ( $B$ ) não tem nenhum primeiro vizinho igual (figura 2.1(a)), assim  $H_{AA} = H_{BB}$  pode ser calculado da seguinte forma:

$$\begin{aligned} H_{AA} &= \langle \Phi_A | H | \Phi_A \rangle = \frac{1}{N} \sum_{R_i} \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_i) | H | \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_i) \rangle = \\ &= \frac{1}{N} N \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) | H | \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \rangle \equiv \epsilon_{2p} \end{aligned}$$

Para os termos cruzados, um sítio  $A$  ( $B$ ) possui três primeiros vizinhos  $B$  ( $A$ ), de modo que,

$$\begin{aligned} H_{AB} &= \langle \Phi_A | H | \Phi_B \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_B=1}^3 \sum_{\vec{R}_A}^N e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_A - \vec{R}_B)} \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) | H | \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) \rangle = \\ &= \frac{1}{N} N \sum_{\vec{R}_B=1}^3 e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_A - \vec{R}_B)} \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) | H | \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) \rangle = \gamma_0 \left( e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_A - \vec{R}_{B1})} + e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_A - \vec{R}_{B2})} + e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_A - \vec{R}_{B3})} \right) \end{aligned}$$

$$H_{AB} = \gamma_0 f(\vec{k})$$

onde  $\gamma_0 \equiv \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) | H | \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) \rangle$  (definido como integral de transferência) e  $f(\vec{k})$  é uma soma dos fatores de fase  $e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_A - \vec{R}_{Bj})}$  ( $j=1,2,3$ ). Usando as coordenadas  $x, y$  da figura 2.1,  $f(\vec{k})$  é dado por:

$$f(\vec{k}) = e^{\frac{-ik_x a}{\sqrt{3}}} + 2e^{\frac{-ik_y a}{2\sqrt{3}}} \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right)$$

Desde que  $f(\vec{k})$  é uma função complexa e o Hamiltoniano é uma matriz Hermitiana, podemos escrever  $H_{AB} = H_{BA}^*$ . A matriz de “overlap” é dada por  $S_{AA} = S_{BB} = 1$  e  $S_{AB} = sf(k) = S_{BA}^*$ . Aqui  $s$  (integral de “overlap”) é definida como  $\langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) | \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) \rangle$ . Escrevendo explicitamente as matrizes  $H$  e  $S$ :

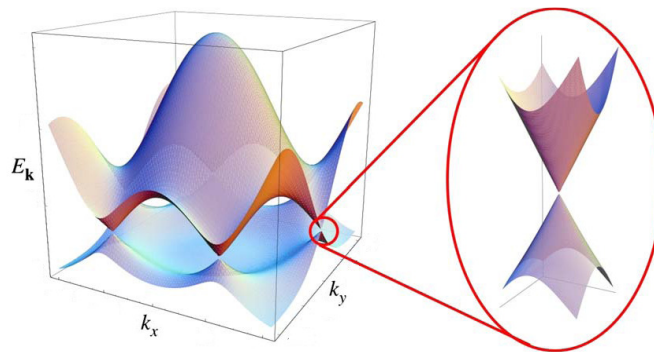
$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_{2p} & \gamma_0 f(\vec{k}) \\ \gamma_0 f(\vec{k})^* & \varepsilon_{2p} \end{pmatrix}, S = \begin{pmatrix} 1 & sf(\vec{k}) \\ sf(\vec{k})^* & 1 \end{pmatrix}.$$

Resolvendo então a equação secular,  $\det[H - ES] = 0$ , com as matrizes  $H$  e  $S$  calculadas temos que:

$$E(\vec{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 \sqrt{|f(\vec{k})|^2}}{1 \pm s \sqrt{|f(\vec{k})|^2}}$$

em que o sinal (+) no numerador e denominador está relacionada com banda de valência  $\pi$  e o sinal (-) com a banda de condução  $\pi^*$ . Nessa equação  $\varepsilon_{2p}$  representa a energia do orbital do nível  $2p_z$ . A posição do zero de energia é arbitrária, assim, é conveniente escolher  $\varepsilon_{2p} = 0$ . Os pontos de nível de energia igual a zero são conhecidos como ponto  $K$  e nesses pontos, a banda de valência toca a banda de condução tornando o Grafeno um semicondutor de “*gap*” nulo. Através de cálculos de primeiros princípios é possível calcular o valor dos outros parâmetros, que são  $\gamma_0 = -3,03 eV$  e  $s = 0,129 eV$  [22]. Com esses valores, a curva de dispersão da energia dos elétrons  $\pi$  pode ser obtida.

A figura 2.2 mostra essa dispersão em toda a região da zona de Brillouin.



**Figura 2.2 – Relação de dispersão dos elétrons  $\pi$  do Grafeno em toda a região da zona de Brillouin. À direita, zoom da dispersão de energia em um dos pontos de Dirac. Figura adaptada de um artigo de A. H. Castro Neto [23].**

### 2.1.3 – Elétrons de Dirac

Faremos agora uma translação da origem de tal forma que os vetores de onda sejam medidos a partir do ponto  $K_+$  (poderia ser  $K_-$ ), ou seja,  $\vec{k} \rightarrow \vec{k} - \vec{K}_+$ ,

onde  $\vec{K}_+ = \frac{1}{3}(\vec{b}_1 - \vec{b}_2)$ . Como estamos em uma região muito próxima do ponto de Dirac, não levaremos em conta a distorção trigonal na estrutura eletrônica em volta do ponto  $K_+$ . Consideraremos também, por simplicidade, a integral de “overlap”  $s=0$ . Assim, a função  $f(\vec{k})$  para pontos bem próximos ao ponto de Dirac será dada por:

$$f(\vec{k}) = \left( e^{i(\vec{k} + \vec{K}_+) \cdot \vec{R}_1} + e^{i(\vec{k} + \vec{K}_+) \cdot \vec{R}_2} + e^{i(\vec{k} + \vec{K}_+) \cdot \vec{R}_3} \right)$$

Os produtos escalares ( $\vec{K}_+ \cdot \vec{R}_j$ ) podem facilmente ser calculados

$$\begin{aligned} \vec{K}_+ \cdot \vec{R}_1 &= \frac{1}{3}(\vec{b}_1 - \vec{b}_2) \cdot \frac{1}{3}(2\vec{a}_1 - \vec{a}_2) = \frac{2\pi}{3} \\ \vec{K}_+ \cdot \vec{R}_2 &= \frac{1}{3}(\vec{b}_1 - \vec{b}_2) \cdot \frac{1}{3}(-\vec{a}_1 + 2\vec{a}_2) = -\frac{2\pi}{3} \\ \vec{K}_+ \cdot \vec{R}_3 &= \frac{1}{3}(\vec{b}_1 - \vec{b}_2) \cdot \frac{1}{3}(-\vec{a}_1 - \vec{a}_2) = 0 \end{aligned}$$

Substituindo estes produtos escalares na equação de  $f(\vec{k})$  e expandindo a função exponencial em série de Taylor ( $e^x \approx 1 + x + \dots$ ) temos,

$$f(\vec{k}) \approx C^*(1 + i\vec{k} \cdot \vec{R}_1) + C(1 + i\vec{k} \cdot \vec{R}_2) + (1 + i\vec{k} \cdot \vec{R}_3)$$

onde  $C = e^{\frac{i2\pi}{3}}$ . Usando o fato de que ( $C + C^* + 1 = 0$ ) e substituindo os valores de  $\vec{R}_i$ , podemos desenvolver mais  $f(\vec{k})$ .

$$\begin{aligned} f(\vec{k}) &\approx +\frac{C^*}{3}i\vec{k} \cdot (2\vec{a}_1 - \vec{a}_2) + \frac{C}{3}i\vec{k} \cdot (-\vec{a}_1 + 2\vec{a}_2) - \frac{1}{3}i\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 + \vec{a}_2) = \\ &= (+iC^* \vec{k} \cdot \vec{a}_1 + iC \vec{k} \cdot \vec{a}_2) \end{aligned}$$

$$f(\vec{k}) \approx \left( +iC^* \left( \frac{\kappa_x a}{2} + \frac{\kappa_y a \sqrt{3}}{2} \right) + iC \left( \frac{-\kappa_x a}{2} + \frac{\kappa_y a \sqrt{3}}{2} \right) \right)$$

$$f(\vec{k}) \approx +\kappa_x a \operatorname{sen}\left(\frac{2\pi}{3}\right) + i\kappa_y \sqrt{3} a \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right)$$

$$f(\vec{k}) \approx \frac{\sqrt{3}a}{2}(\kappa_x - i\kappa_y)$$

A nova forma para o Hamiltoniano é dada por:

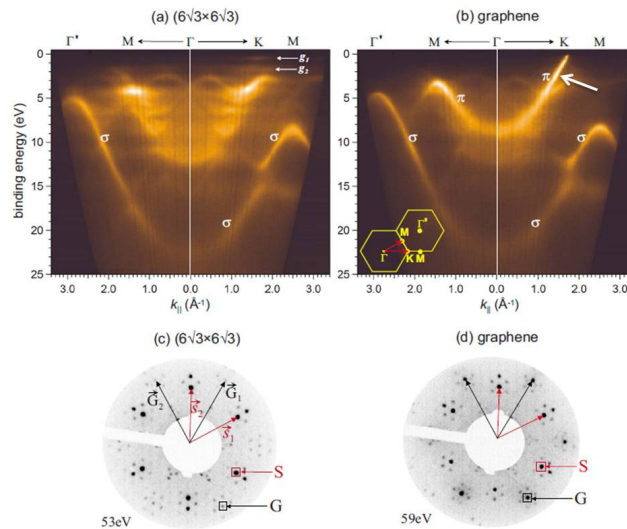
$$H = \frac{\sqrt{3}a\gamma_0}{2} \begin{pmatrix} 0 & \kappa_x - i\kappa_y \\ \kappa_x + i\kappa_y & 0 \end{pmatrix}$$

Nessa aproximação, a dinâmica dos portadores do Grafeno é governada por um Hamiltoniano que é muito semelhante ao Hamiltoniano de Dirac (com massa igual a zero), e esses portadores podem, então, ser comparados com partículas relativísticas. A dispersão dos elétrons é dada por:

$$E(\vec{k}) = \pm \frac{\sqrt{3}a\gamma_0}{2} |\vec{k}| = \pm \hbar v_F |\vec{k}|$$

Nessa relação linear, o contorno da energia  $E(\vec{k})$  pode ser aproximado por círculos ao redor dos pontos de Dirac [24], formando um cone e a inclinação do cone ( $v_f = \sqrt{3}\gamma_0 a / 2\hbar \approx 10^6 \text{ m/s}$ ) é a velocidade de Fermi dos elétrons perto do ponto de Dirac (zoom da figura 2.2). Nesta analogia com o Hamiltoniano de Dirac a velocidade de Fermi dos elétrons diferente da velocidade da luz ( $c \approx 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ ), apesar de os elétrons serem ditos relativísticos, isto está relacionado às propriedades em comum com a de partículas relativísticas. Esse resultado da dispersão linear já foi mostrado experimentalmente através de medidas de ARUPS (Angular Resolved UV Photoelectron Spectroscopy – Espectroscopia de fotoelétrons por UV resolvida angularmente) realizadas no Grafeno epitaxial [25–28] (figura 2.3).





**Figura 2.3 – (a) e (c) ARPES e LEED do substrato de 6H-SiC(0001) com a reconstrução  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  (b) e (c) Medidas feitas depois do crescimento de uma monocamada de grafeno. É interessante notar o aparecimento da banda  $\pi$  com dispersão linear (seta branca) [25].**

Aqui vale ressaltar alguns resultados interessantes do grafeno, devido a essa dispersão linear e a semelhança do seu Hamiltoniano com o de partículas relativísticas. O primeiro é a possibilidade de focar elétrons em um ponto utilizando junções p-n, construindo assim as lentes de Veselago [29]. Apesar de provado teoricamente esse experimento ainda não foi realizado. Um segundo experimento visa checar o conhecido paradoxo de Klein [30], que diz que partículas relativísticas teriam probabilidade 1 de atravessar barreiras de potencial mais energéticas que as partículas e de larguras expressivas, contrariando o tunelamento previsto pela equação de Schrödinger. Usando o Grafeno como um modelo para partículas relativísticas, foram feitos cálculos teóricos [31,32] mostrando ser isto possível. A comprovação experimental também foi realizada aplicando diferentes potenciais de “gate” para criar a barreira para os elétrons [33].

## 2.2 – O carbeto de silício

O carbeto de silício (SiC) foi sintetizado no século XIX por diversos pesquisadores em variadas rotas que não necessariamente foram aceitas, principalmente devido a não reprodutibilidade das mesmas. A produção reprodutível, e em larga escala, foi apresentada por Edward Goodrich Acheson em 1890. Ao material produzido ele deu o nome de Carburundum. Este possui propriedades como dureza e refratabilidade e que foi largamente utilizado como abrasivo. Em 1893, um cientista francês, Henry Moissan, descobriu a ocorrência natural do SiC (chamada de moissanita) no meteorito “Canyon Diablo” nos EUA.

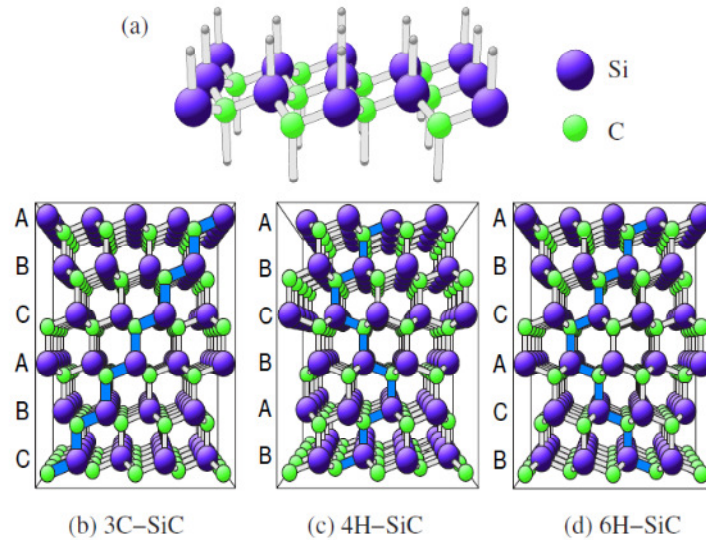
Historicamente, a primeira aplicação do carbeto de silício foi como abrasivo. Pouco tempo depois aplicações em eletrônica começaram a aparecer. Em 1907 o primeiro LED (diodo emissor de luz) foi produzido por Henry Joseph Round aplicando uma tensão elétrica a um cristal de SiC. O interesse no carbeto de silício começou a crescer, mas desacelerou devido ao rápido avanço da tecnologia do silício. Mesmo assim o SiC ainda é muito atrativo para aplicações em dispositivos de alta potência, alta frequência e alta temperatura [34,35].

### 2.2.1 – Estrutura cristalina e propriedades físicas de SiC

O carbeto de silício possui mais de 150 politipos, entretanto poucos deles são utilizados para dispositivos semicondutores. Cada politipo de SiC consiste em metade do plano com átomos de silício e a outra metade com átomos de carbono. As propriedades óticas e eletrônicas desses materiais são

distintas para cada sequência de empacotamento. As bicamadas SiC de todos os polítipos se apresentam na forma de uma rede hexagonal [36]. Em cada bicamada, a distância entre os átomos de carbono e silício é 0,189 nm e a distância entre os átomos de carbono mais próximos é 0,308 nm [36]. A distância entre duas bicamadas é 0,252 nm. Os polítipos de SiC mais comuns desenvolvidos para eletrônica são: 3C-SiC, 4H- SiC e 6H- SiC. O 3C-SiC é a única forma com a estrutura cristalina cúbica, cujo empacotamento se dá com a sequência ABCABC... . 4H- SiC e 6H- SiC, com empacotamento ABCB... e ABCACB... respectivamente, são dois dos polítipos com estrutura cristalina hexagonal e com os quais é possível crescer o grafeno epitaxial. Os cristais hexagonais de SiC tem um eixo polar C. Ao longo desse eixo o cristal de SiC pode terminar com diferentes átomos, isto é, átomos de silício na face Si ou (0001), ou átomos de carbono na face C ou (000-1). O empacotamento ocorre perpendicularmente ao plano definido pela bicamada, na direção [0001]. A face é definida de acordo com o lado da bicamada. A figura 2.3 apresenta o esquema da bicamada e os três tipos de empacotamento mencionados [37].

O SiC possui um “*gap*” de energia largo que depende do polítipo (2.36 eV para o 3C, 3.0 eV para o 6H e 3.23 eV para o 4H) [38]. Esse grande “*gap*” torna possível uso do SiC em altas temperaturas. Durante a operação em altas temperaturas, a energia térmica é capaz de promover elétrons da banda de valência para a banda de condução. Este fato é um limitador para o uso de dispositivos eletrônicos baseados em silício, mas não para semicondutores de “*gap*” largo como o SiC.



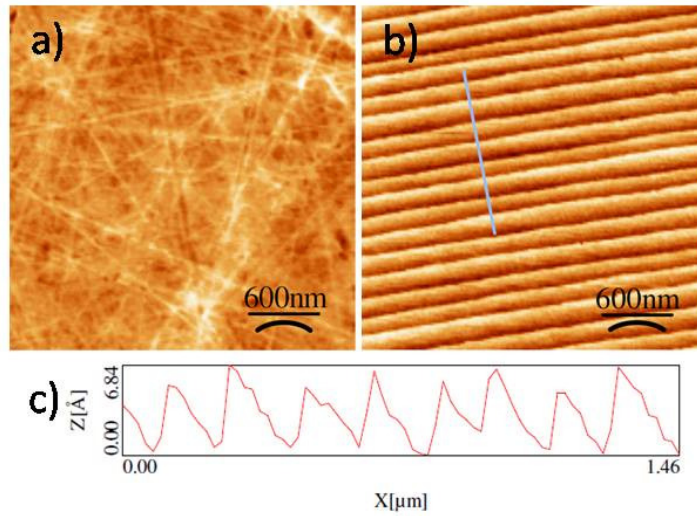
**Figura 2.4 – (a) Imagem de uma bicamada de  $\text{SiC}$ . Essa bicamada pode ser empilhada de varias formas variando a periodicidade da pilha de bicamadas. As mais comuns são (b) 3C –  $\text{SiC}$  , (c) 4H –  $\text{SiC}$  e (d) 6H –  $\text{SiC}$ . Figura adaptada de um artigo de U. Starke *et al* [37].**

Para aplicações em dispositivos de potência, uma característica importante é o campo elétrico máximo antes de ocorrer a ruptura da rigidez dielétrica,  $\vec{E}_{max}$ . O valor de  $\vec{E}_{max}$  para o SiC é 10 vezes maior que o do silício [36].

Outro importante parâmetro para a aplicação de materiais em dispositivos de potência e alta frequência é a condutividade térmica dos mesmos. O aumento da temperatura geralmente trás variações nas propriedades físicas do dispositivo, afetando de forma negativa. O calor gerado pelas perdas resistivas durante a operação deve ser transportado para longe do dispositivo. O carbeto de silício nesse sentido é uma boa opção, já que possui condutividades térmicas (a do 6H-SiC é  $4,9 \text{ Wcm}^{-1}\text{°C}^{-1}$ ) [38] maiores que o cobre ( $4 \text{ Wcm}^{-1}\text{°C}^{-1}$ ).

### 2.2.2 – Tratamento térmico da superfície com $H_2$

O crescimento de filmes de grafeno epitaxial sobre substratos de carbetto de silício é sensível à qualidade de sua superfície [9,39]. Os substratos de SiC que foram comprados possuem um grande número de arranhados profundos (da ordem de 10nm) cobrindo a superfície da face polida (figura 2.4(a)). Isto ocorre devido ao processo de polimento da superfície do wafer de SiC. A corrosão via hidrogênio é uma forma não seletiva para produzir superfícies com um “baixíssimo grau de rugosidade” (figura 2.4(b)). Essa corrosão remove as marcas de polimento produzindo uma superfície com degraus regulares atômicamente planos (com alturas entre um degrau e outro que variam de meia até algumas células unitárias). Chu e Campbell foram os primeiros a reportar o alisamento da superfície do SiC via corrosão por hidrogênio [40]. Recentemente, o tratamento *in situ* com  $H_2$  no SiC tem sido investigado por muitos grupos [41–43]. A janela de temperatura típica de tratamento ocorre entre 1400 e 1700°C. Os tempos de tratamento podem variar de alguns minutos até algumas horas, dependendo da pressão e das misturas de gases produzidas (por exemplo, é comum a diluição de  $H_2$  em Argônio). Taxas de corrosão típicas são da ordem de 0,3 a 2 $\mu$ m por hora e as mesmas aumentam com o aumento da temperatura e o fluxo de  $H_2$ .



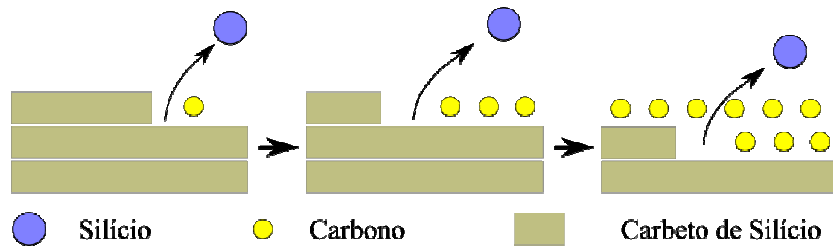
**Figura 2.4 – (a) Imagem do substrato de SiC como comprado. As linhas são marcas devido ao polimento da superfície. (b) Imagem do substrato depois realizarmos o tratamento à 1700°C em H<sub>2</sub> sob pressão atmosférica no forno construído no laboratório de Nanomateriais. Os degraus têm altura média de 0,7nm como pode ser visualizado no perfil em (c).**

## 3 – Processo de grafitação de SiC

### 3.1 – Crescimento em ultra-alto vácuo

O processo de grafitação do 6H-SiC em ambas as faces foi inicialmente estudado, em 1975, por Van Bommel [44]. Seu trabalho mostrou que ao aquecer SiC a temperaturas suficientemente altas (entre 1000 e 1500°C) formava-se grafite em sua superfície. Essa formação de grafite vem sendo comprovada por meio de medidas de LEED (*“Low Energy Electron Diffraction”* – Difração de Elétrons de Baixa Energia), espectroscopia Auger, ARPES (*“Angle Resolved PhotoElectron Spectroscopy”* – Espectroscopia de Fotoelétrons Resolvida em Ângulo), STM (*“Scanning Tunneling Microscopy”* – Microscopia de Varredura por Tunelamento) entre outras técnicas. Recentemente, diversos grupos [45–51] vêm estudando a formação de camadas de grafeno sobre a superfície de ambas as faces dos substratos 6H e 4H demonstrando ser possível a formação de uma ou mais camadas de grafeno.

O crescimento pode ser descrito da seguinte maneira: o substrato de SiC é aquecido a temperatura suficiente para que o silício possa sublimar. O carbono que fica na superfície se reconstrói formando camadas de grafeno. Durante o processo de grafitação, em média, são necessárias 3.14 bicamadas de SiC para formar uma camada de grafeno. Um esquema do processo é apresentado na figura 3.1.



**Figura 3.1 – Esquema do processo de grafitação do carbeto de silício. Em altas temperaturas o silício sai da estrutura deixando o carbono que se reorganiza para formar as camadas de grafeno.**

O crescimento em cada uma das faces (Si ou C) é bastante diferente da outra. Para a face do carbono, por exemplo, o crescimento ocorre mais rápido que na face do silício. Na face do silício o filme de carbono cresce com uma orientação de  $2H$  em relação à orientação do substrato [9]. Por outro lado, na face do carbono o crescimento das camadas de carbono ocorre em diversas orientações [9]. Essa diferença no crescimento pode ser vista quando se acompanha o processo de crescimento através de LEED.

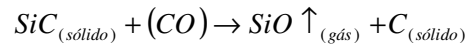
### **3.2 – Crescimento de grafeno por métodos alternativos**

#### *3.2.1 – Crescimento em alto vácuo*

Procurando outras formas de se produzir o grafeno a partir de substratos de carbeto de silício, o grupo do professor Walter A. de Heer, da Escola de Física do Georgia Institute of Technology em Atlanta, desenvolveu um método de crescimento baseado em alto vácuo [52]. Nesse método, a amostra é aquecida em um forno de indução a temperaturas da ordem de 1100 e 1500°C. O mecanismo de crescimento do filme de grafeno em alto vácuo, proposto pelo grupo de De Heer, é diferente do mecanismo de crescimento em UHV. Em baixas pressões e temperaturas acima de 1500°C, uma pequena quantidade



de monóxido de carbono (CO) forma a partir do resíduo de O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Esse CO auxilia no crescimento do grafeno como mostra a equação abaixo [53–55]:



Este método de crescimento CVD produz grafeno em ambas as faces de silício e carbono dos polítipos 4H e 6H. Esta rota de produção de grafeno epitaxial é bastante interessante, uma vez que é mais adaptável a produção em larga escala do que o método em UHV.

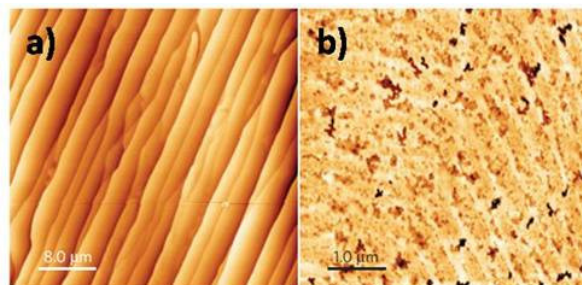
### *3.2.2 – Crescimento a pressão atmosférica*

Outra maneira de se crescer grafeno epitaxial é a apresentada pelo grupo do professor Thomas Seyller (do Lehrstuhl für Technische Physik, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg localizado em Erlangen, Alemanha). Em seu trabalho [56], o crescimento é realizado sob pressão atmosférica e sub-atmosférica. Dentro de um forno, a amostra é submetida a uma atmosfera de argônio e mantida a pressões que variam de 10 mbar a 1 bar. As temperaturas alcançadas para o crescimento variam de 1500 até 2000°C.

O grafeno crescido por esse método apresenta melhores resultados em termos de porcentagem de cobertura do substrato por apenas uma única camada de grafeno. Medidas de topografia feitas com microscopia de força atômica (figura 3.2) foram feitas mostrando que a qualidade do grafeno crescido por esse método é melhor em comparação com o crescido em UHV. Espectroscopia Raman e medidas de transporte elétrico em barras Hall e pelo

método de Van der Pauw foram realizadas mostrando uma melhora na qualidade das amostras crescidas em pressão atmosférica [56].

A formação do grafeno epitaxial se dá pela evaporação do Silício do substrato, como mencionado anteriormente. A razão para a melhora na qualidade do grafeno em altas pressões está diretamente relacionada com a pressão de argônio. A presença do argônio reduz a taxa de evaporação do silício, pois os átomos que se desprendem da superfície tem uma probabilidade finita de colidir com os átomos de argônio e retornar a superfície. Isto reflete principalmente na temperatura de sublimação. Enquanto que em UHV o silício começa a sublimar em torno de 1150°C sob pressão de argônio ele sublima a 1500°C. Em temperaturas tão altas existe ainda o fato de que a reconstrução da superfície ocorre antes que a camada de grafeno seja formada devido a maior energia térmica fornecida ao sistema.



**Figura 3.2 – a) Imagem de AFM do Grafeno crescido sobre o 6H-SiC(0001) com espessura nominal de 1,2 monocamada (ML) formada pelo aquecimento em pressão de argônio ( $p=900\text{mbar}$  e  $T=1500^\circ\text{C}$ ). b) Imagem de AFM do grafeno crescido sobre o 6H-SiC(0001) com espessura nominal de 1ML formada pelo aquecimento em UHV a uma temperatura de  $T=1500^\circ\text{C}$ . Adaptado de Emtsev *et al* [56].**

Utilizando o forno construído no Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG somos capazes de realizar o tratamento térmico dos substratos de SiC em H<sub>2</sub> e também o crescimento de grafeno epitaxial em pressão atmosférica de argônio. Já conseguimos resultados interessantes em relação ao crescimento do grafeno epitaxial, que foram reportados na dissertação de mestrado do aluno Thiago Grasiano de Mendes Sá [57] e também serão discutidos no capítulo 5. Neste caso foi realizado o crescimento de multicamadas de grafeno na face C do carbeto de silício. Embora tenha sido verificada, por difração de raios X, a existência de um grande número de camadas, as medidas de espectroscopia Raman indicavam um resultado muito parecido com o que é visto para uma camada isolada. Isto sugere um desacoplamento entre as camadas devido á uma desordem rotacional já mencionada na literatura [58,59]. Assim, realizamos medidas de difração de raios X com incidência rasante ("*Grazing-Incidence Diffraction*") e pudemos verificar essa desordem, até então nunca verificar dessa maneira.

## **4 – Técnicas de caracterização de grafeno epitaxial**

Diversas são as formas apresentadas na literatura para caracterizar o crescimento do grafeno epitaxial (número de camadas, propriedades físicas e químicas, etc.). Nessa seção citaremos algumas das técnicas utilizadas durante o processo de crescimento do grafeno epitaxial e posteriormente na sua caracterização.

### **4.1 – Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman é uma técnica de espectroscopia usada em física da matéria condensada para estudar modos vibracionais, rotacionais e outros modos de baixa frequência em um sistema. O efeito Raman consiste no espalhamento inelástico de luz que ocorre quando a radiação eletromagnética interage com os modos normais de vibração de um material. Em um processo de espalhamento elástico (ou espalhamento Rayleigh), o fóton espalhado sai do material com a mesma energia do fóton incidente. Já no espalhamento inelástico (ou espalhamento Raman), o fóton incidente perde (processo Stokes) ou ganha energia (processo anti-Stokes) para o material no processo de espalhamento, tendo o fóton espalhado energia inferior ou superior à energia do fóton incidente. As diferenças de energia entre luz incidente e luz espalhada estão relacionadas com a criação e destruição de fônons no material.

Como todo processo de espalhamento, o processo Raman deve satisfazer conservação de energia e momento:

$$E_{\text{espalhado}} = E_{\text{incidente}} \pm E_{\text{fônion}}$$

$$k_{\text{espalhado}} = k_{\text{incidente}} \pm k_{\text{fônion}}$$

onde  $(E_{\text{espalhado}}, k_{\text{espalhado}})$ ,  $(E_{\text{incidente}}, k_{\text{incidente}})$  e  $(E_{\text{fônion}}, k_{\text{fônion}})$  são as energias e momentos do fóton incidente, fóton espalhado e fônion, respectivamente. O sinal (-) se aplica ao processo onde um fônion é criado (chamado processo Stokes), e o sinal (+) se aplica ao processo onde um fônion é destruído (chamado processo anti-Stokes).

Um material exibe, em geral, diversos modos normais de vibração, ou seja, diversos fônions, cada um tendo uma frequência distinta. A criação e destruição destes fônions no processo de espalhamento dão origem às diversas linhas Stokes e anti-Stokes no espectro Raman do material.

#### 4.1.1 – Espectroscopia Raman em carbono

No grafeno, um espectro Raman típico (para um comprimento de onda de 514 nm) apresenta em geral alguns picos característicos (figura 4.1): em  $1582 \text{ cm}^{-1}$  aparece a chamada banda G, em  $2700 \text{ cm}^{-1}$  a banda G'; e, associado a defeitos na estrutura, surge as banda D em  $1350 \text{ cm}^{-1}$  [60]. A banda G está relacionada com um processo de espalhamento de primeira ordem e as bandas D e G' estão associados a processos de dupla ressonância. Um excelente trabalho de revisão sobre espectroscopia Raman em grafeno foi publicado por Malard *et al* [60].

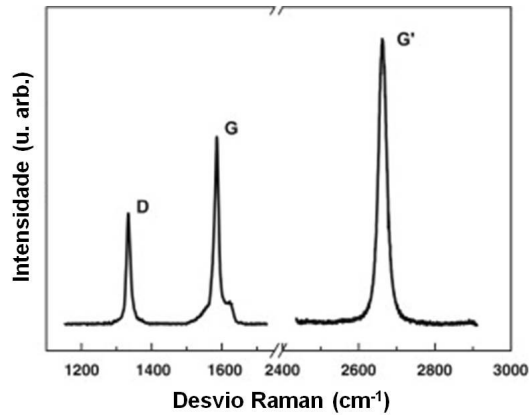
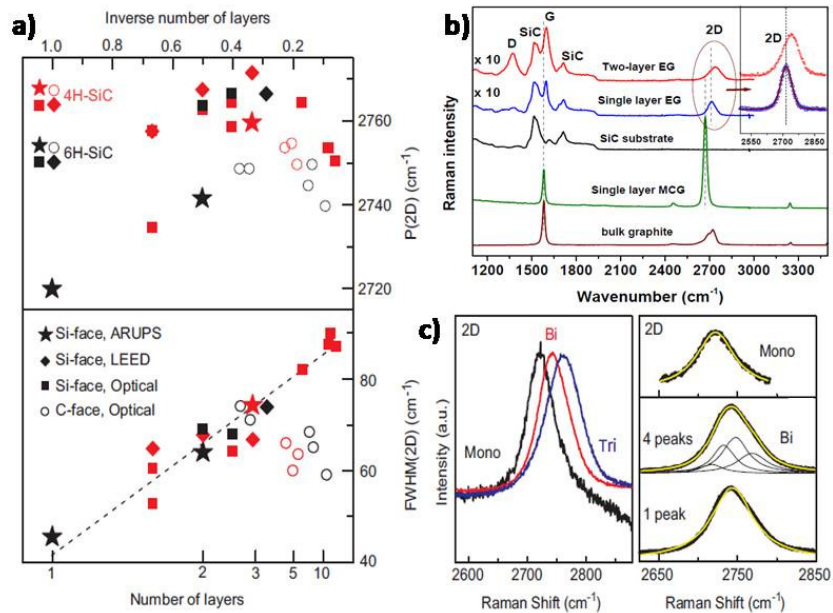


Figura 4.1 – Espectro típico de uma camada de grafeno [60].

A espectroscopia Raman também vem sendo usada no estudo do grafeno epitaxial [61,62]. A principal aplicação da espectroscopia Raman em relação ao grafeno epitaxial (apresentada na literatura) está na quantificação do número de camadas de grafeno crescidas. Vários trabalhos apresentam diferentes maneiras quantificar as camadas. Na figura 4.2 vemos alguns resultados interessantes de como o número de camadas pode se relacionar com parâmetros como: a posição [63,64] e a largura [64] da banda G' (Figura 4.2(a)); e a forma do pico da banda G' [64] (Figura 4.2(b) e (c)). Também existem trabalhos relacionados à atenuação do sinal Raman do grafeno epitaxial em relação ao sinal do substrato de SiC [65] como parâmetro na quantificação do número de camadas.

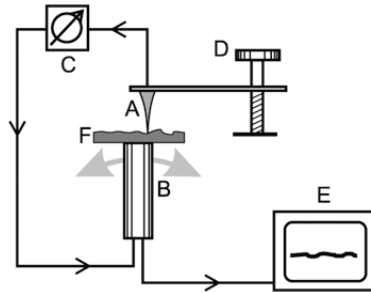


**Figura 4.2 – (a) Dependência do número de camadas com a posição e largura da banda G' [64]. (b) Comparação entre espectros Raman do grafeno epitaxial, Grafeno esfoliado e grafite (HOPG) [62]. (c) Identificação do numero de camadas de acordo com a forma do pico da banda G' [64].**

## 4.2 – Microscopia de varredura por sonda (STM e AFM)

O princípio de funcionamento de qualquer microscópio de varredura pode ser resumido da seguinte maneira (conforme mostra a figura 4.3): a sonda é colocada em contato, ou muito próxima, da superfície da amostra que se quer investigar, o que dá origem a uma interação altamente localizada entre a sonda e a amostra. Essa interação pode ser uma corrente de tunelamento (STM) ou a deflexão de uma alavanca contendo uma ponta que é atraída ou repelida pelas forças de interação (AFM). A varredura da sonda sobre a amostra e é feita por um “*scanner*” (piezelétrico). A interação é detectada por um mecanismo de monitoramento e a informação é passada a um sistema de realimentação que mantém a interação constante, variando a distância entre

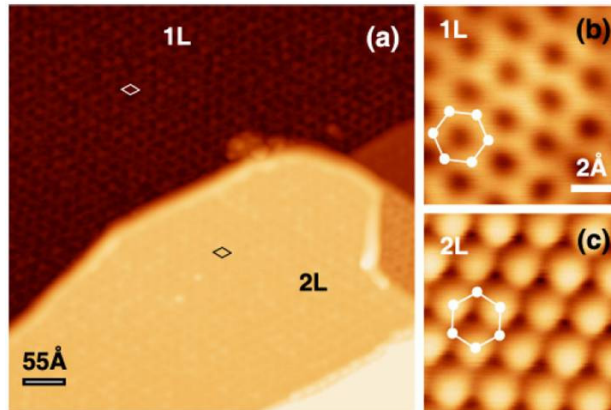
sonda e amostra. Todo este processo é controlado por computador, que movimenta o "scanner", recebe os dados e os converte, formando a imagem da amostra.



**Figura 4.3 – Desenho esquemático dos componentes comuns a todos os microscópios de varredura por sonda. A) sonda; B) posicionador piezelétrico; C) mecanismo de monitoramento da interação; D) sistema de posicionamento preliminar; E) computador.**

O AFM e STM são duas microscopias bastante usadas para estudar a morfologia dos filmes de Grafeno epitaxial crescidos. Além da morfologia, a medida de STM é ainda mais interessante devido ao fato de se conseguir alcançar resolução atômica (figura 4.4) e, através de curvas  $I \times V$  (técnica de espectroscopia conhecida pela sigla STS – “*Scanning Tunneling Spectroscopy*”), pode-se medir a densidade de estados local (LDOS) e obter informação da estrutura eletrônica do material [47,66–72].





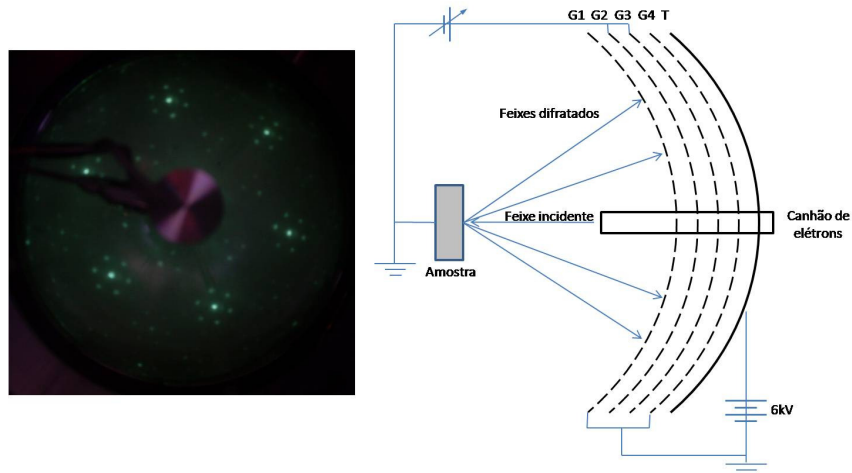
**Figura 4.4 – (a) Imagem de STM a corrente constante do grafeno epitaxial (-0.1 V, 0.3 nA). As regiões com uma camada e com duas são denominadas “1L” e “2L” respectivamente. (b) e (c) Imagem de corrente constante mostrando a estrutura atômica das regiões de monocamada e bicamada, respectivamente (-0.02 V, 0.01 nA). A posição dos átomos está desenhada nas figuras. [67]**

### **4.3 – Difração de elétrons de baixa energia**

Dentre as técnicas modernas de determinação estrutural, a difração de elétrons de baixa energia – LEED, pode ser considerada a mais antiga com o primeiro experimento LEED feito por Davisson e Germer em 1927 [73]. Alguns excelentes artigos de revisão com descrição da técnica, teoria e aspectos experimentais de LEED podem ser encontrados na literatura [74,75].

O princípio básico do LEED envolve incidir um feixe de elétrons com energia tipicamente entre 10 a 400 eV, sobre a superfície e observar a difração produzida por espalhamento múltiplo (figura A1.8). Devido ao princípio do livre caminho médio, LEED é sensível às primeiras camadas atômicas da superfície. No LEED os feixes difratados mais intensos mapeiam a ordem em duas dimensões com longo alcance.

O aparato experimental LEED (figura 4.5) é composto basicamente por quatro componentes: um canhão de elétrons, um goniômetro, um detector e uma câmara de ultra-alto-vácuo.

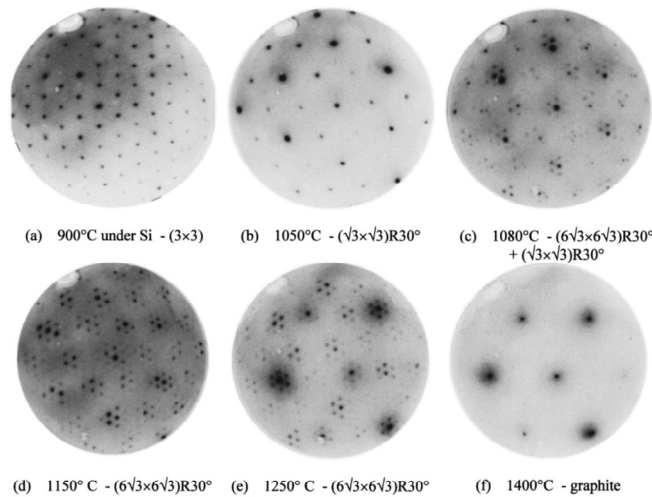


**Figura 4.5 – Esquema típico de um aparato experimental LEED. A direita pode ser visualizado um corte transversal de um analisador de elétrons. Este é composto de 4 grades esféricas (G1, G2, G3 e G4), por uma tela fluorescente T e um canhão de elétrons. A grade G1 é aterrada assim como a amostra monocristalina, de maneira a garantir uma região livre de campos elétricos no caminho dos elétrons espalhados. G2 e G3 são mantidas em um potencial elétrico ajustável de maneira a permitir que apenas elétrons elasticamente espalhados passem pelo analisador. A grade G4 é também aterrada, visando garantir uma região livre entre esta e a tela fluorescente. A tela fluorescente é mantida a um potencial em torno de 6 kV com o objetivo de acelerar os elétrons selecionados e a se chocarem com a tela permitir uma imagem mais nítida. A esquerda pode ser visto uma fotografia da tela apresentando um padrão LEED.**

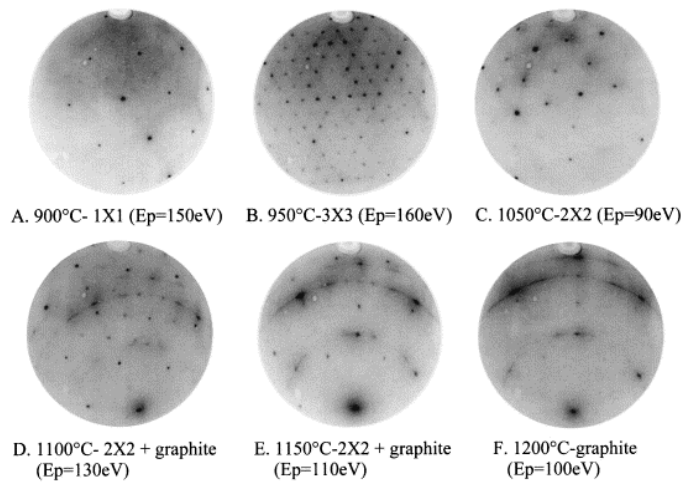
A difração de elétrons de baixa é uma técnica de fácil acesso e muito importante já que, com ela, é possível acompanhar os estágios iniciais do

crescimento através das diversas reconstruções que ocorrem na superfície. Outro ponto interessante, é que podemos distinguir em qual face do SiC estamos trabalhando devido à sequência de reconstruções que surgem para cada lado. Na face do silício, a sequência, que acontece com o aumento da temperatura, se apresenta da seguinte forma: a 900°C temos uma reconstrução  $(3 \times 3)$ , a partir de 1000°C, ela muda para  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , seguida da  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  a partir de 1100°C e finalmente a  $(1 \times 1)_{grafeno}$  surge depois de 1200°C (figura 4.3(a-f)). Já na face do carbono temos: a 900°C temos uma reconstrução  $(1 \times 1)_{Si}$ , a partir de 950°C ela muda para  $(3 \times 3)$ , seguida da  $(2 \times 2)$  a partir de 1050°C e finalmente a  $(1 \times 1)_{grafeno}$  surge depois de 1150°C (figura 4.4(a-f)).

Com o LEED, pode-se monitorar as mudanças nas reconstruções da superfície (figuras 4.6 e 4.7), mas, sendo usado desta maneira, serve apenas como técnica complementar, uma vez que, para o caso de uma monocamada, existe uma coexistência do padrão vindo do substrato com o padrão do grafeno. Assim é difícil quantificar o número de camadas analisando apenas um padrão de difração. A análise da variação de intensidade dos pontos no padrão em função da energia do elétron [76], juntamente com os cálculos teóricos, podem fornecer uma informação mais confiável.



**Figura 4.6 – Imagens de padrões LEED mostrando a evolução das reconstruções da superfície do 6H-SiC(0001) até a formação de grafite [77].**



**Figura 4.7 – Imagens de padrões LEED mostrando a evolução das reconstruções da superfície do 6H-SiC(000-1) até a formação de grafite [59].**

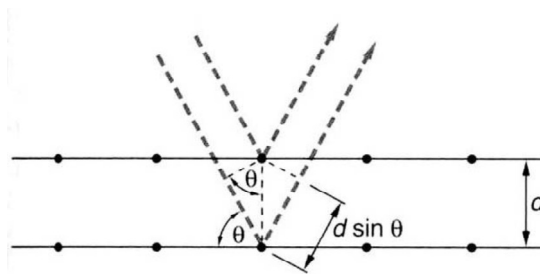
## 4.5 – Difração de raios X

As técnicas de difração de raios X, nêutrons e elétrons são técnicas usadas em cristalografia na determinação, classificação e interpretação das estruturas cristalinas. Ao encontrar os átomos do cristal, o feixe de raios X

interage elasticamente e inelasticamente com o material. A interação inelástica é conhecida como espalhamento Compton. A difração de raios X ocorre quando um feixe de raios X incide sobre um objeto e interage de forma elástica com os elétrons dos átomos daquele objeto. De maneira simplificada, a difração de raios X por cristais pode ser interpretada como “reflexões” pelos planos da rede cristalina (Figura 4.8). As ondas que refletem em planos diferentes irão interferir devido à diferença de caminho médio. Observa-se então, que para que haja uma interferência construtiva das ondas espalhadas, é necessário que seja obedecida a condição mostrada abaixo:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

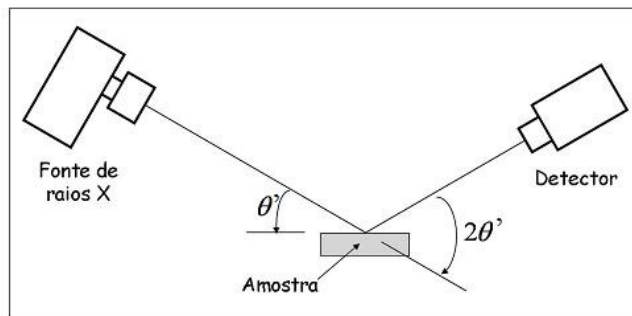
Essa equação é conhecida como a Lei de Bragg, onde  $d_{hkl}$  é o espaçamento interplanar no conjunto de planos,  $\lambda$  o comprimento de onda do feixe,  $\theta$  o ângulo entre o feixe incidente e o plano cristalográfico,  $n$  ( $n = 1,2,3 \dots$ ) é ordem da reflexão.



**Fig. 4.8 – Interferência entre raios a nível planar, gerada pela diferença de caminho.**

As medidas de difração de raios X consistem em incidir sobre a amostra um feixe de raios X, fazendo um ângulo  $\theta$  com a superfície, e medir o feixe difratado que faz com a amostra o mesmo ângulo. Na prática, a fonte de raios X fica fixa. A medida é feita girando a amostra de um ângulo  $\theta'$ , em relação ao

feixe de raios X que sai da fonte, enquanto o detector gira de um ângulo de  $2\theta'$  em relação à mesma referência (figura 4.9). Dessa forma, sempre que a amostra estiver em posições em que o ângulo  $\theta'$  atende a condição de Bragg para um determinado conjunto de planos de espaçamento  $d_{hkl}$  haverá um aumento da contagem de fótons feita no detector, o que formará um pico de acumulações.



**Figura 4.9 – Arranjo experimental utilizado para a difração de raios X.**

Em alguns casos, mesmo que a condição de Bragg seja satisfeita, podem não ocorrer picos de difração. Isso acontece porque a intensidade de um feixe de raios X difratado é proporcional ao quadrado do fator de estrutura  $F(\vec{h})$  de uma célula unitária, definido por:

$$F(\vec{h}) = \int_{\text{célula}} \rho(\vec{r}) \exp[2\pi i(\vec{r} \cdot \vec{h})] d\vec{r}$$

Ao integrar o fator de estrutura na célula unitária, existem algumas direções onde o fator de estrutura se anula. Por essa razão, mesmo com a condição de Bragg sendo satisfeita para um dado plano do material, pode ser que a intensidade dada pelo fator de estrutura seja nula, e o pico de difração correspondente ao plano não existirá.

Para experimentos de difração de raios X são usados, basicamente, dois tipos de fonte:

- o tubo de raios X, onde se faz incidir um feixe de elétrons sobre um alvo metálico com energia suficiente para retirar elétrons das camadas mais internas dos átomos. A radiação produzida por um tubo de raios X consiste da radiação característica, devido à reocupação das vacâncias por elétrons de camadas superiores, e um “contínuo de frequência” devido ao processo de desaceleração do feixe de elétrons incidente (“bremsstrahlung”).

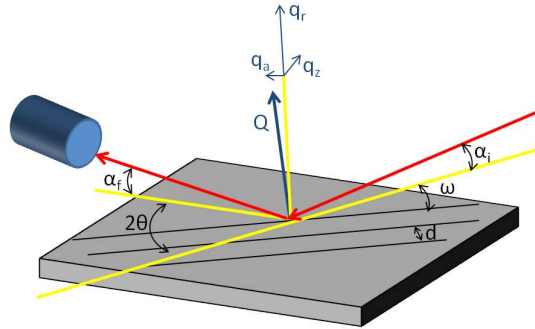
- aceleradores síncrotron, como o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas-SP) e o European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble-França). Nesses grandes equipamentos, elétrons são acelerados a grandes velocidades, próximas à da luz, e, ao serem forçados por campos magnéticos a fazer curvas, são acelerados produzindo radiações em vários comprimentos de onda (nesse caso não há a radiação característica).

#### *4.5.1 – Difração de raios X em incidência rasante*

Esta técnica baseia-se no fato do índice de refração para sólidos ser inferior ao índice de refração do ar ou do vácuo [78]. Esta diferença gera um ângulo crítico de reflexão externa total  $\alpha_c$  menor que  $1^\circ$ . Fótons de raios-x que incidem sobre a amostra em ângulos menores que  $\alpha_c$  são refletidos.

Em uma geometria típica de GID a amostra cristalina é iluminada pelo feixe de raios X sob um ângulo de incidência rasante  $\alpha_i$  ( $\alpha_i < \alpha_c$ ). O cristal é girado em torno do eixo normal à superfície até que um plano atômico

perpendicular a este eixo obedeça a condição de Bragg. Neste caso é possível medir os parâmetros de rede no plano da superfície do cristal.



**Figura 4.10 – Esquema da difração em incidência rasante com o vetor transferência de momento  $q$  e suas componentes angular  $q_a$  e radial  $q_r$ .**

Na figura 4.10, podemos ver um esquema da difração onde é apresentado o vetor transferência de momento  $q$  (dado pela diferença entre os vetores de onda final e inicial,  $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ ), que pode ser decomposto nas seguintes componentes:

$$q_r = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen} \left( \frac{2\theta}{2} \right)$$

$$q_a = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen} \left( \frac{2\theta}{2} \right) \text{sen} \left( \frac{2\theta}{2} - \omega \right)$$

$$q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \left( \text{sen}(\alpha_i) + \text{sen}(\alpha_f) \right)$$

A componente radial ( $q_r$ ) sonda variações das distâncias interplanares como na lei de Bragg. A componente angular ( $q_a$ ) sonda o tamanho e a forma do centro espalhador para um valor fixo de parâmetro de rede. E a componente  $q_z$  é o vetor transferência de momento vertical, que é praticamente zero considerando-se que tanto  $\alpha_i$  quanto  $\alpha_f$  são menores que  $1^\circ$ . a difração de raios X (XRD) é um tipo de medida usada na caracterização estrutural do filme



[50,79]. Através de medidas de refletividade e difração com incidência em ângulo rasante (GID), por exemplo, podemos medir a espessura de poucas camadas e conhecer a epitaxia do filme em relação ao substrato. Outras possibilidades são a verificação de “*stress*” e “*strain*” que podem surgir no filme de Grafeno durante sua formação e identificação de possíveis estruturas metaestáveis.

## **5 – Resultados: Estudo do crescimento de grafeno epitaxial sobre SiC**

Os primeiros passos do crescimento se deram fora do Departamento de Física devido à dificuldade de se obter uma infraestrutura adequada. Sendo assim estabelecemos colaborações com outras instituições como o INMETRO, o LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron) e a Universidad Tecnica Federico Santa María em Valparaíso (Chile). Nestes locais iniciamos os primeiros trabalhos com o crescimento do grafeno epitaxial em ambiente de UHV. Atualmente, já somos capazes de produzir filmes de grafeno sobre SiC por dois caminhos diferentes: a rota tradicional em UHV no sistema que contém o STM (coordenado pelo professor Rogério Paniago) e em pressão atmosférica no forno construído no Laboratório de Nanomateriais. Nas próximas páginas apresentaremos os resultados alcançados.

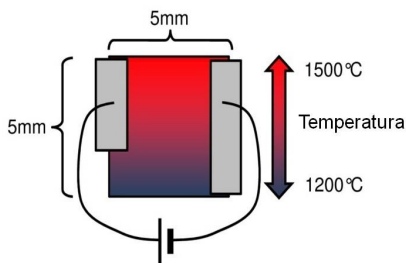
### **5.1 – Formação de uma fase metaestável e evolução estrutural do grafeno epitaxial crescido sobre SiC(0001)**

#### *5.1.1 – Crescimento das amostras*

Uma das primeiras tentativas de crescimento do grafeno epitaxial foi realizada em colaboração com os pesquisadores do INMETRO (Professor Carlos Achete e seu, até então, aluno Fernando Stavale). No INMETRO existe uma câmara de UHV contendo uma haste de preparação de amostras (que possibilita o aquecimento da amostra a temperaturas da ordem de 1300°C), um

LEED e um STM, possibilitando o crescimento e a caracterização *in situ* das amostras.

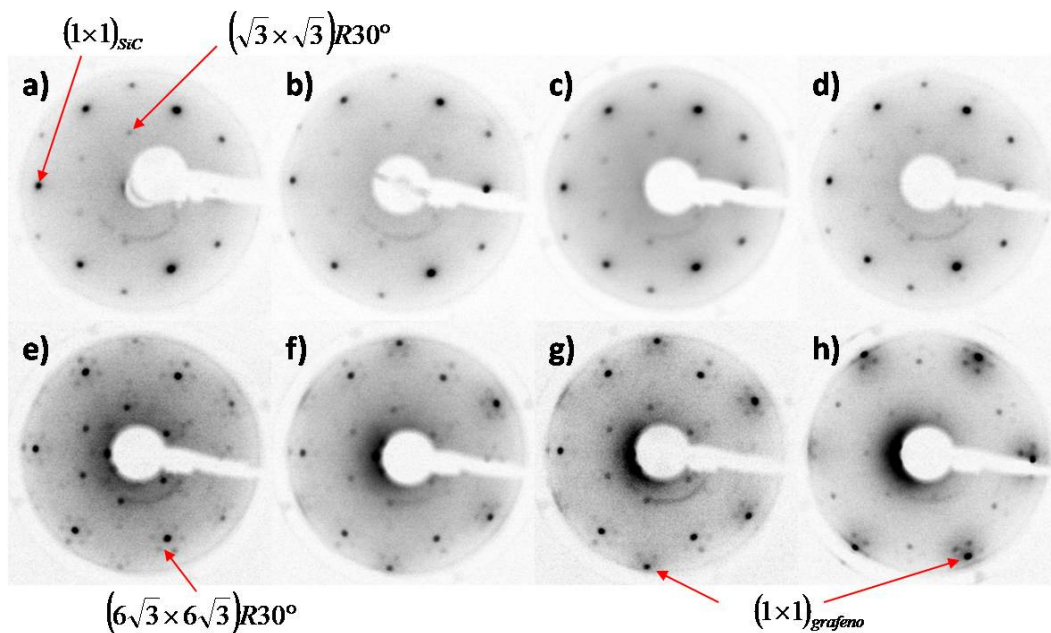
O substrato, 6H-SiC polido na face do Si e sem o prévio tratamento com  $H_2$  (até então não tínhamos otimizado o tratamento, que melhora a qualidade do crescimento mas não é uma etapa imprescindível), foi preso ao porta-amostra por dois pedaços de tântalo, que também tiveram a função de promover o contato elétrico (figura 5.1). Uma diferença de potencial de 15V (corrente de 1,5A) foi aplicada ao substrato, aquecendo-o por efeito Joule. A temperatura foi medida por meio de um pirômetro óptico (emissividade de 90%).



**Figura 5.1 – Esquema dos contatos feitos na amostra e o gradiente de cores simboliza o gradiente de temperatura.**

A amostra foi inicialmente aquecida até  $800^{\circ}C$  e permaneceu nessa temperatura durante 12 horas para retirar a camada de óxido e os gases adsorvidos. Após esta etapa foi realizado o crescimento do filme de Grafeno epitaxial. Este iniciou a  $900^{\circ}C$  e seguiu em passos de  $50^{\circ}C$  (medido no centro da amostra) durante intervalos de tempo de 5 a 10 minutos. Ao final de cada etapa de crescimento realizamos uma medida de LEED para monitorar o que estava ocorrendo na superfície da amostra.

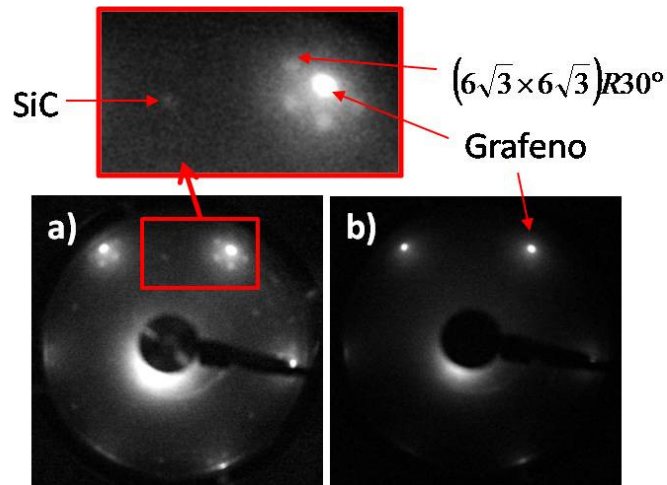
O que se pôde ver na medida de LEED foi a sequência de reconstruções que já foram anteriormente mencionadas. Na figura 5.2 é apresentada a sequência como função da temperatura. Nas figuras 5.2 (a)-(d) vemos apenas a existência da fase  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , a partir de  $1100^\circ\text{C}$  pode se observar uma coexistência de fases  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  e  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ . Com o aumento da temperatura os pontos mais externos começam a ficar mais brilhantes (figuras 5.2 (e)-(g)). Estes são os pontos relacionados com o Grafeno. Em  $1300^\circ\text{C}$  (figura 5.2(h)) os pontos relacionados ao *SiC* ficam mais fracos e temos apenas os pontos relacionados ao grafeno, mas neste caso ainda existe a coexistência de fases do grafeno com o  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ .



**Figura 5.2 –** Imagens de LEED depois de cada passo de aquecimento a diferentes temperaturas. (a)  $900^\circ\text{C}$ , (b)  $950^\circ\text{C}$ , (c)  $1000^\circ\text{C}$  e (d)  $1050^\circ\text{C}$ ; todos obtidos depois de 15 minutos de aquecimento e a  $65\text{eV}$ . (e)  $1100^\circ\text{C}$  depois de 15 min., (f)  $1150^\circ\text{C}$  depois de 20 min., (g)  $1200^\circ\text{C}$  depois de 5 min. e (h)  $1300^\circ\text{C}$  depois de 10 min.; todos obtidos a  $60\text{eV}$ .

O fato de a amostra encontrar-se presa por dois contatos elétricos assimétricos induziu um gradiente de temperatura. Este gradiente de temperatura foi verificado durante a última etapa de crescimento. A variação de temperatura do lado mais frio para o mais quente foi de 1250°C à 1450°C em uma direção perpendicular aos contatos como é mostrado na figura 5.1. Assim, o crescimento ocorreu em temperaturas diferentes ao longo da amostra possibilitando estudar a formação do grafeno epitaxial em função da temperatura em uma mesma amostra simultaneamente.

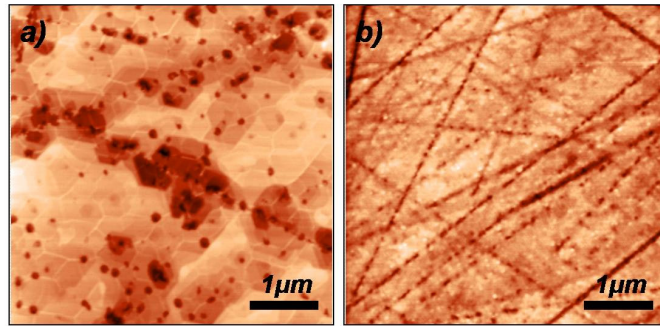
Na figura 5.3 são mostradas duas imagens de padrões LEED coletados no final do crescimento nas regiões mais fria e mais quente da amostra. A figura 5.3(a) (coletada na região mais fria) é possível visualizar pontos relacionados à estrutura do SiC, à reconstrução  $((6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ)$  e às camadas de grafeno. Essas três estruturas podem ser vistas juntas porque o número de camadas é pequeno o suficiente para que o elétron penetre na amostra e “enxergue” a simetria das estruturas que estão abaixo do grafeno. Já na figura 5.3(b) (medida na região quente) pode-se observar apenas pontos relacionados ao grafeno. Neste caso, o número de camadas de grafeno é tão grande que não observamos as estruturas formadas abaixo do grafeno.



**Figura 5.3 – Padrão LEED feito nas regiões: fria (a) e quente (b) da amostra crescida no INMETRO.**

### 5.1.2 – Microscopia de força atômica e microscopia de varredura por tunelamento

Para analisar a morfologia do filme de grafeno epitaxial crescido foram realizadas medidas de topografia por microscopia de força atômica (AFM). Essas medidas mostram uma mudança drástica da morfologia da superfície em função da temperatura ao qual a amostra foi submetida. Nas regiões mais frias a temos uma topografia idêntica ao substrato como comprado (figura 5.4(a)), onde são observados os riscos provenientes do processo de polimento. Para a região de maior temperatura os riscos se tornam difusos e existe uma tendência do surgimento de formas hexagonais, como pode ser visto na figura 5.4(b).



**Figura 5.4 – Imagens de AFM. Na região de maior temperatura (a), onde podemos observar estruturas hexagonais, e na de menor temperatura (b), onde vemos uma imagem cheia de riscos provenientes do polimento do substrato.**

Com base nesses resultados apresentados podemos ver que morfologicamente o filme de camadas de grafeno epitaxial é bastante diferente quando se compara a região fria com a região quente. Isso se justifica, porque a temperatura de aquecimento do substrato está relacionada com a taxa de crescimento das camadas de grafeno epitaxial. Assim na região mais fria da amostra, onde se cresceu menos camadas a morfologia da superfície pouco mudou em relação ao substrato antes do aquecimento. Já na região quente, o número de camadas é muito grande e a morfologia da superfície se alterou bastante.

As medidas de AFM apenas mostram como é a topografia macroscópica das regiões da amostra, não sendo possível tirar conclusões sobre a formação do grafeno epitaxial. Com o objetivo de analisar a topografia microscópica (e em escala atômica) do filme de Grafeno epitaxial, também realizamos medidas de microscopia de varredura por tunelamento. Elas são apresentadas na figura 5.5. Na região mais fria (figura 5.5(a)) são observados pequenos domínios de Grafeno com tamanhos variando de 500 a 900Å de comprimento e uma grande

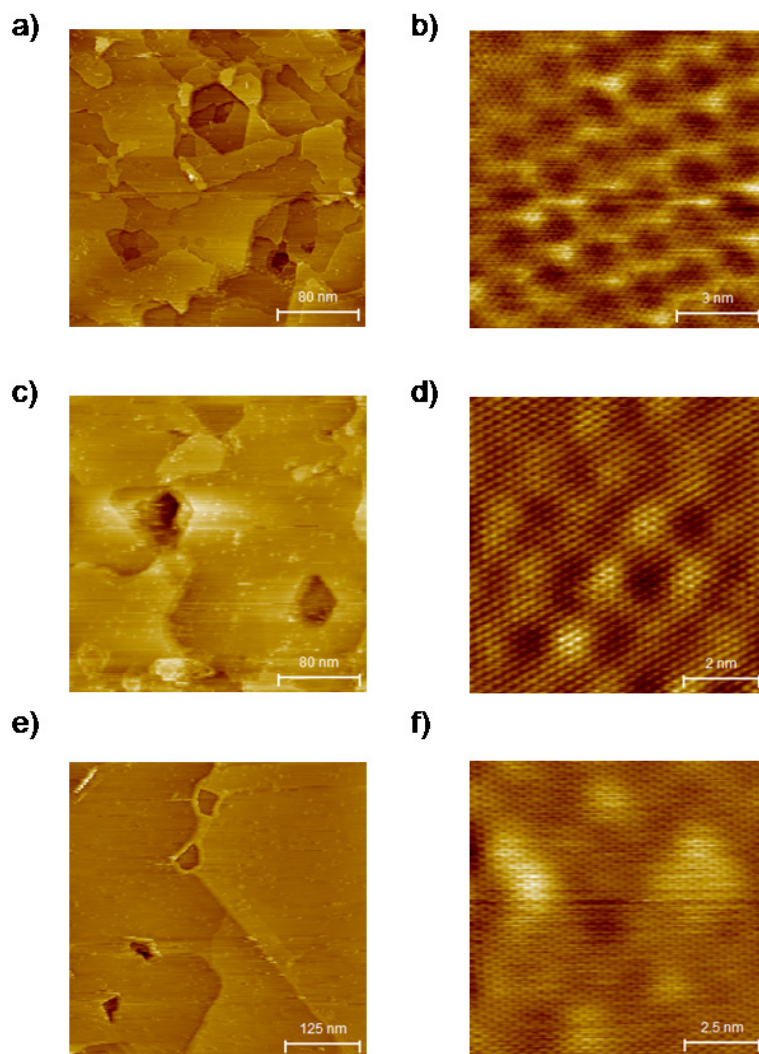
variação da altura de um domínio para outro. Considerando que a temperatura de crescimento medida nessa região da amostra foi de 1250°C, a interpretação mais provável é que o processo de sublimação do silício é incompleto. Realizando imagens de maior resolução em algumas áreas da amostra (figura 5.5(b)) é possível visualizar a modulação típica correspondente à superestrutura  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$  (induzida pela reconstrução da primeira camada de Carbono sobre a superfície do SiC(0001)), mostrando que o número de camadas é pequeno, podendo ser apenas uma.

No centro da amostra (correspondente a uma temperatura medida de 1350°C) os domínios começam a coalescer (figura 5.5(c)) com um tamanho típico maior que 1000Å. Entretanto vale a pena ressaltar que o resultado mais interessante é a variação da modulação da rede hexagonal (veja figura 5.5(d)). Esta não pode ser descrita pela superestrutura imposta pela reconstrução da superfície do carbeto de silício. A modulação varia de uma região para outra, indicando uma falta de registros entre uma camada de grafeno com a outra. O resultado observado é um padrão de Moiré devido a interferência da densidade eletrônica de uma camada girada em relação à outra.

Para a região de mais alta temperatura (correspondente a  $T=1450^\circ\text{C}$ ) a formação de estruturas gráficas monocristalinas pode ser observada diretamente da figura 5.5(e), onde degraus de monocamadas são visíveis com domínios da ordem de 5000Å. Uma informação adicional da formação de um monocristal de grafite pode ser vista na figura 5.5(f), onde apenas alguns defeitos isolados são observados e o padrão de Moiré praticamente desaparece. Estes resultados indicam que as altas temperaturas de



crescimento promovem a formação de camadas de grafeno epitaxial empilhadas (numa configuração do tipo Bernal – empilhamento ) seguindo uma orientação definida pelo substrato. Entretanto essa afirmação só pode ser confirmada através de difração de raios X.



**Figura 5.5 –** Imagens de STM de baixa e alta resolução de três regiões da amostra. (a) e (b) 1250°C, (c) e (d) 1350°C, e (e) e (f) 1450°C.

### 5.1.3 – Difração de raios X

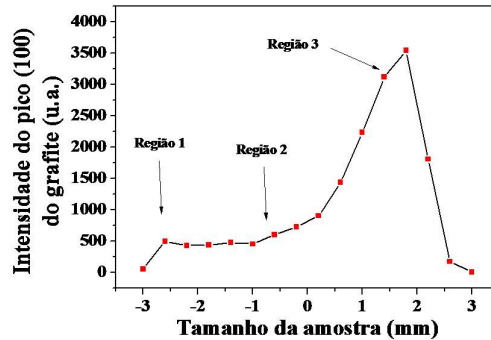
Com o intuito de analisar a estrutura cristalina do grafeno epitaxial, realizamos medidas de difração de raios X. Inicialmente, tentamos medir no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), mas a baixa intensidade do feixe exigia que o tempo de aquisição de dados fosse extremamente grande. Durante o seu pós-doutorado no laboratório síncrotron francês, o ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), o professor Rogério Magalhães Paniago realizou as medidas de difração necessárias na amostra.

Com um feixe de raios X (comprimento de onda de  $1,377\text{\AA}$ ) focalizado de forma a se obter um diâmetro de  $300\mu\text{m}$  foi possível medir a difração de raios X com incidência em ângulo rasante em posições diferentes da amostra

No presente caso, o substrato foi alinhado com o pico (11-20) (ou, escrito em notação de um cristal cúbico(110)) do SiC. Isso é feito fixando o ângulo  $2\theta$  na condição de difração para o pico (11-20) e movendo-se o ângulo de incidência  $\theta$  até a posição onde se encontre um máximo de intensidade.

A literatura diz que o filme de grafeno epitaxial cresce ordenado e girado de  $30^\circ$  em relação ao substrato de SiC, isso significa, por exemplo, que a direção (110) do grafeno está girada de  $30^\circ$  em relação a mesma direção do SiC. Assim, com a amostra fixa (ângulo  $\theta$  fixo) na posição identificada com o alinhamento, o detector foi posicionado na condição de difração do plano (100) do grafite e uma intensidade de difração foi detectada. Nesta condição, uma medida da intensidade do feixe difratado em função da posição ao longo do eixo de variação da temperatura da amostra (figura 5.6) foi feita. O que pode se

observar na figura 5.6 é que intensidade do pico (100), é proporcional a quantidade de material que difrata naquela direção, varia com a posição da amostra. Neste caso a região de menor intensidade corresponde a região submetida à menor temperatura e a de maior intensidade corresponde a região submetida à maior temperatura.



**Figura 5.6 – Gráfico da intensidade do pico (100) obtido por difração de raios X em função da posição da amostra ao longo do eixo de gradiente de temperatura.**

Baseado na medida citada no parágrafo anterior, foram escolhidos três regiões: região 1 na parte mais fria (1250°C), região 2 no meio da amostra (1350°C), região 3 na parte mais quente (1450°C). Nessas regiões foram feitos mapas 2D onde se variou tanto o ângulo de incidência  $\theta$  quanto o ângulo de difração  $2\theta$  em torno do pico (100) do grafite. Ao invés de trabalhar com ângulos preferimos calcular o momento azimutal ( $q_a = 4\pi/\lambda \cdot [\sin(2\theta/2)\sin(\theta)]$ ) e o momento radial ( $q_r = 4\pi/\lambda \cdot [\sin(2\theta/2)]$ ) e trabalhar com esses parâmetros. A resolução experimental era melhor do que  $\Delta 2\theta = \Delta\theta = 0.01^\circ$  levando a um  $\Delta q_a = \Delta q_r = 0,0002\text{\AA}^{-1}$ . Para cada região foi feito um mapa próximo da posição (100) no espaço recíproco do grafeno epitaxial (figuras 5.7(a)-(c)). Dessa forma pudemos mapear a distribuição dos espaçamentos interplanares e o registro (ângulo) entre as camadas. Além

disso, informações adicionais podem ser obtidas da análise de cortes em direções específicas do mapa. Ao longo de  $q_r$  os picos podem ser alargados por dois efeitos: tamanho do domínio e gradiente de espaçamento da rede. A largura dos picos em cortes ao longo de  $q_a$  nos dá a informação sobre tamanho de domínio e mosaicidade [80].

Usando a lei de Bragg ( $\lambda = 2d \cdot \sin\theta$  ou, no espaço recíproco,  $d = 2\pi/q_r$ ) a difração de raios X mede diretamente o espaçamento interplanar  $d$  que, para a direção (100) de estruturas hexagonais, é dado por  $d = a \cdot \cos 30^\circ$ , onde  $a$  é o parâmetro de rede. No caso do grafeno esfoliado, o parâmetro de rede é  $a = 2,460\text{\AA}$  (figura 5.8) levando a um espaçamento interplanar  $d = 2,130\text{\AA}$ . Na figura 5.7(a) (T-1250°C) nós podemos observar o pico de difração do plano (100) do grafeno epitaxial em  $q_r = 2\pi/d = 2,95\text{\AA}^{-1}$ , chamado de (I) no mapa, exatamente ao longo da linha radial (no espaço recíproco) que corresponde ao pico (11-20) do SiC. Esse alinhamento mostra um registro perfeito do grafeno com o substrato. Também podem ser vistos dois arcos em  $q_r = 3,08\text{\AA}^{-1}$  (II) and  $q_r = 2,66\text{\AA}^{-1}$  (III). Estas duas estruturas são devido a uma textura superficial do material indicando falta de registro com o substrato. Usando a lei de Bragg podemos medir as distâncias interplanares correspondentes, que são  $d = 2,04\text{\AA}$  e  $d = 2,36\text{\AA}$ , respectivamente. A primeira distância interplanar ( $d = 2,04\text{\AA}$ ) corresponde a uma diminuição de 4% com respeito ao que é encontrado para o grafite. Este tipo de diminuição já foi reportado por Gómez-Navarro *et al* [81]. Ele é associado a domínios de Grafeno flutuando livremente e nenhum registro epitaxial.

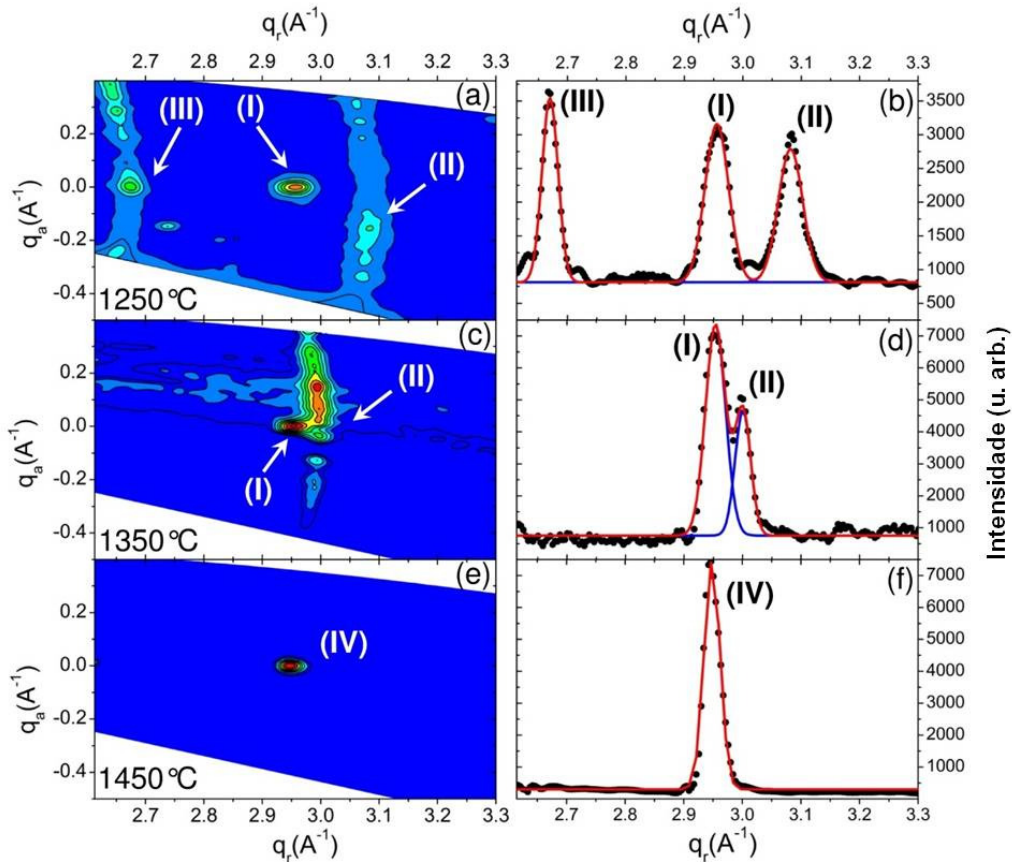
A segunda distância interplanar ( $d = 2,36\text{\AA}$ ) corresponde a um aumento de  $\sim 11\%$  com respeito ao grafite. Essa distância interplanar corresponde a um parâmetro de rede de  $2,70\text{\AA}$  que é muito maior que o parâmetro de rede do Grafeno esfoliado que é  $2,46\text{\AA}$ . Considerando a temperatura a qual essa região esteve submetida ( $1250^\circ\text{C}$ ) a mais simples suposição que pode ser feita é a possibilidade de que houve uma sublimação incompleta do silício. Neste caso haveria uma quantidade residual de Silício substituindo átomos de carbono no filme de grafeno epitaxial. A figura 5.7(b) mostra um corte radial obtido integrando a intensidade difratada num intervalo ao longo de  $q_a$  que vai de  $-0,2\text{\AA}^{-1}$  até  $0,2\text{\AA}^{-1}$ . Também foi medido cortes ao longo de  $q_a$  que não são apresentados na figura 5.7.

Para o pico (I), foram encontrados as larguras em relação às direções  $q_r$  e  $q_a$  iguais a  $\Delta q_r = 0,038\text{\AA}^{-1}$  e  $\Delta q_a = 0,019\text{\AA}^{-1}$ . Estes valores denotam um gradiente de “strain” já que  $\Delta q_r > \Delta q_a$ . O tamanho do domínio obtido através da equação  $2\pi/\Delta q_r$  foi de  $330\text{\AA}$ . Considerando que os picos podem ser bem descritos por funções Gaussianas, podemos correlacionar as larguras ao longo de  $q_r$  e  $q_a$  da seguinte maneira:  $(\Delta q_r)^2 = (\Delta q_a)^2 + q_r^2(\Delta d/d)^2$  [80], onde  $\Delta d/d$  é o gradiente da distância interplanar no plano e  $q_r$  a posição do pico no espaço recíproco. Calculando  $\Delta d/d$  encontramos um gradiente de distância interplanar de  $1,1\%$ . Isto denota a possibilidade de coexistência de domínios planares de grafeno dopados e não dopados, bem como um “strain” causado pela existência de ligações do grafeno com o substrato e camadas de incompletas de grafeno.

Para os picos do grafeno desorientado (II) e do grafeno que pode estar dopado com Silício (III) calculamos tamanhos de domínio (através da largura  $\Delta q_r$  dos picos) com valores de 160Å e 260Å, respectivamente. O tamanho reduzido do domínio dopado com Silício indica que mesmo que um controle mais rigoroso da temperatura pudesse ser usado aqui, seria muito difícil controlar a composição desse material.

Na região central da amostra (T=1350°C) o pico associado com os domínios desorientados (chamado de II na figura 5.7(c)) se move em direção ao pico do grafeno epitaxial e com um registro melhor. Esse efeito está associado com a temperatura. O pico (arco) associado com o grafeno dopado com silício que aparecia na figura 5.7(a) desapareceu completamente, indicando que aquela fase era metaestável. A figura 5.7(d) mostra o perfil radial obtido pela integração de  $q_a$  no mesmo intervalo da figura 5.7(b). A medida das larguras do pico do grafeno epitaxial (I) foi  $\Delta q_r = 0,034\text{Å}^{-1}$  e  $\Delta q_a = 0,016\text{Å}^{-1}$ . O tamanho de domínio calculado com a largura de  $q_r$  apresenta um grafeno epitaxial com tamanho médio igual a 390Å, que é maior que o tamanho obtido para a região de T=1250°C. Para essa temperatura intermediária  $\Delta q_r > \Delta q_a$ , assim calculando o gradiente de distância interplanar descrito anteriormente encontramos um valor de 1%. Considerando o fato de que o arco relacionado a difração do grafeno dopado com silício desapareceu, este resultado está relacionado existência de camadas incompletas de grafeno. O aumento do tamanho de domínio do grafeno epitaxial veio seguido com o aumento do tamanho de domínio do grafeno desordenado que é igual a 220Å (obtido de  $\Delta q_r = 0,028\text{Å}^{-1}$ ). A textura do arco de grafeno desordenado sofreu uma clara modificação com respeito ao que foi obtido da medida na temperatura de

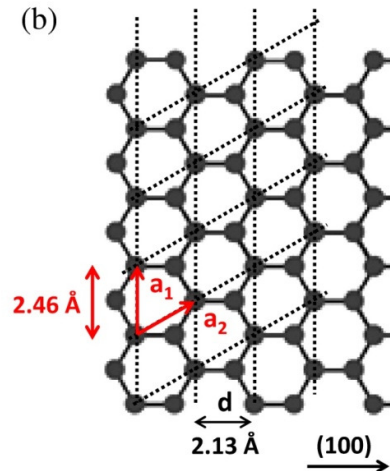
1250°C mostrando que o processo de cristalização (e ordenação) do grafeno ocorre em altas temperaturas.



**Figura 5.7 – Medidas de difração de raios X com incidência em ângulo rasante das mesmas regiões correspondentes as temperaturas: (a) e (b) 1250°C, (c) e (d) 1350°C, e (e) e (f) 1450°C. Os picos indicados por (I), (II), (III) e (IV) identificam os picos de difração provenientes do grafeno epitaxial, grafeno desorientado, grafeno dopado com Silício e grafite, respectivamente.**

Em 1450°C (figura 5.7(e)) o registro entre as camadas de grafeno epitaxial com o substrato é completo e um único pico (IV) pode ser visto. As larguras do pico IV são  $\Delta q_r = 0,027\text{\AA}^{-1}$  e  $\Delta q_a = 0,032\text{\AA}^{-1}$ . Nesta temperatura  $\Delta q_a$  é ligeiramente maior que  $\Delta q_r$ , denotando uma pequena mosaicidade entre

as camadas de grafeno epitaxial. Entretanto, como é mostrado na figura 5.7(f), o pico do grafeno epitaxial é mais fino ao longo da direção radial ( $q_r$ ) que os picos do grafeno epitaxial correspondentes à mesma posição no espaço recíproco observada nas figuras 5.7(b) e 5.7(d). Isto é uma indicação de que o alargamento dos gradientes de distância interplanar se tornaram negligíveis.



**Figura 5.8 – Esquema da estrutura do grafeno indicando a distância interplanar  $d$  na direção (100) que foi medida por difração de raios X. O parâmetro de rede pode ser calculado diretamente de  $d$  ( $a = d/\cos 30^\circ$ ).**

#### 5.1.4 – Modelamento teórico da fase metaestável

Para tentar explicar o aumento de 11% do espaçamento interplanar medido por difração de raios X obtivemos ajuda do professor Mário Sérgio Mazzoni que se propôs a tentar simular um modelo. O modelo utilizado por ele está baseado no fato de haver uma sublimação incompleta dos átomos de silício durante o processo de crescimento a baixas temperaturas. Neste caso o silício faria ligações com o Grafeno epitaxial distorcendo a rede.

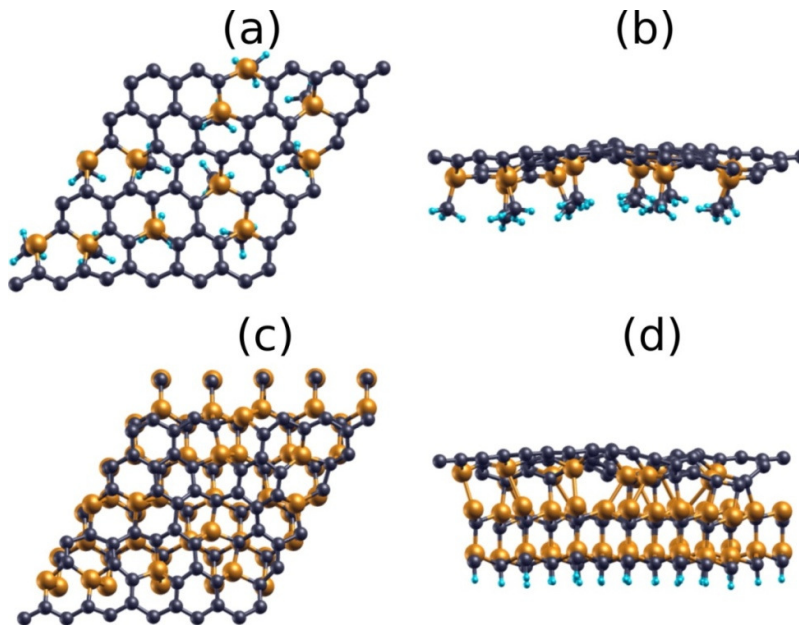


Para simular esse modelo ele realizou cálculos de primeiros princípios usando a Teoria de Densidade do Funcional (DFT – “*Density Functional Theory*”) [82]. Para tal fim foi utilizado o programa SIESTA [83]. Os cálculos foram realizados em dois passos para evitar problemas relacionados à incomensurabilidade entre o substrato de SiC e a camada superior, que corresponde ao modelo proposto, que é uma folha de Grafeno com átomos de Si substituindo átomos de carbono. No primeiro passo, foi feito um cálculo apenas da camada superior. Assim, átomos de carbono foram substituídos aleatoriamente por átomos de silício onde uma das ligações do silício continha grupos metil (CH<sub>3</sub>). A adição desses grupos foi feita de forma a reproduzir a hibridização sp<sup>3</sup> do Silício que é a configuração energética mais favorável do mesmo.

Foi encontrado que uma substituição de 15-16% de átomos de carbono era suficiente para aumentar o parâmetro de rede próximo do que foi encontrado no resultado experimental. A geometria otimizada pode ser vista de duas maneiras nas figuras 5.9(a) e (b). Neste caso foi considerada uma célula composta por 72 átomos de Carbono, os quais 11 foram substituídos pelo Si-CH<sub>3</sub>. O tamanho da célula (que representa 6 células primitivas do grafeno em cada direção) encontrado depois de relaxada a estrutura foi 15,72Å , correspondendo a um parâmetro de rede médio de 2,62Å, que está em bem próximo do valor encontrado experimentalmente por difração de raios X (2,70Å).

O segundo passo dos cálculos foi colocar essa camada de grafeno com os átomos de Silício (agora sem os grupos CH<sub>3</sub>) sobre uma camada de SiC,

cujo parâmetro de rede é 3,13Å. A comensurabilidade foi alcançada considerando 5 repetições da estrutura do SiC, como é mostrado nas figuras 5.9(c) e (d) (vistas do topo e de lado respectivamente). Como pode ser observado, a camada de grafeno dopado se deforma para acomodar as novas ligações químicas do silício com a camada de substrato. É importante salientar que esse efeito não destrói a rede hexagonal original. Esses cálculos foram repetidos diversas vezes com outras escolhas aleatórias dos átomos de carbono a serem substituídos e os resultados encontrados foram essencialmente os mesmos.



**Figura 5.9 – Vistas do alto (a) e de lado (b) da camada de grafeno com 16% de átomos de Silício substituindo depois de relaxada. Os grupos metal ( $\text{CH}_3$ ) saturam as ligações pendentes do Si. Vistas do alto (c) e de lado (d) da estrutura final. Os círculos cinza e amarelos representam os átomos de carbono e silício, respectivamente. Os pequenos círculos brancos representam os átomos de hidrogênio.**

### 5.1.5 – Conclusões

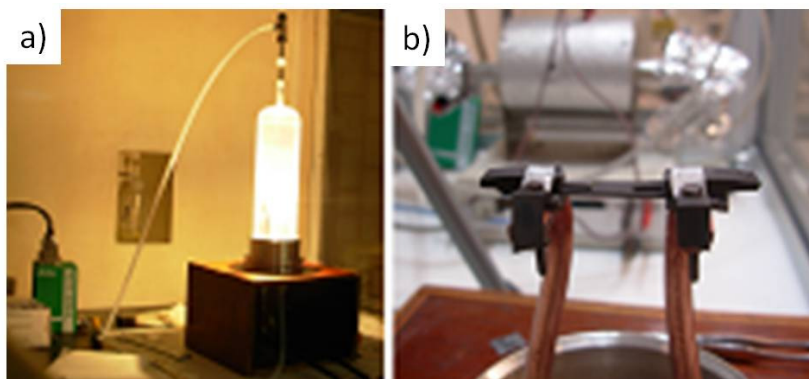
Até o agora mostramos que nossos resultados indicam que durante o crescimento do filme de grafeno epitaxial pode haver a formação de uma fase metaestável onde átomos de Silício se ligam aos átomos de carbono deformando a estrutura cristalina. Então é importante comparar nossos resultados com alguns resultados apresentados na literatura utilizando outras técnicas. Ferralis *et al* [84] observou através de espectroscopia Auger e Raman uma quantidade de ligações Si-C no grafeno epitaxial que não é explicada facilmente, e que corroboram com nossos resultados que indicam a existência de uma camada de grafeno dopada com silício. No trabalho de Röhrli *et al* [63] foi observada através de espectroscopia Raman a presença de um “*strain*” compressivo como função do tempo de crescimento, que pode facilmente ser facilmente explicado pela lenta sublimação dos átomos de silício que fazem ligação com o grafeno. Ohta *et al* [85] também observou, através de microscopia eletrônica uma mistura de diferentes estruturas durante os estágios iniciais da formação do grafeno epitaxial em temperaturas elevadas (1280°) e tempos pequenos. A redução das regiões de interface e o aumento de camadas duplas de grafeno são obtidos por um aumento na temperatura de aquecimento. O grafeno dopado com Silício é nesse caso um passo a mais no processo de formação do grafeno.

Concluindo, nós identificamos uma fase metaestável no processo de formação do grafeno epitaxial a baixas temperaturas. Essa fase foi identificada por difração de raios X com ângulo de incidência rasante, e sua existência foi corroborada por meio de cálculos de DFT.

## 5.2 – Estudo de multicamadas desacopladas de Grafeno epitaxial crescidas sobre SiC(000-1)

### 5.2.1 – Crescimento das amostras

O filme de multicamadas de grafeno epitaxial foi crescido no forno que eu construí (figura 5.10(a)) no início dos meus trabalhos de doutorado. Neste forno a amostra é colocada sobre uma pequena lâmina de grafite (figura 5.10(b)) que é aquecida por efeito Joule a temperaturas da ordem de 2000°C (a corrente elétrica utilizada é menor que 100A). As temperaturas são medidas utilizando-se um pirômetro óptico.



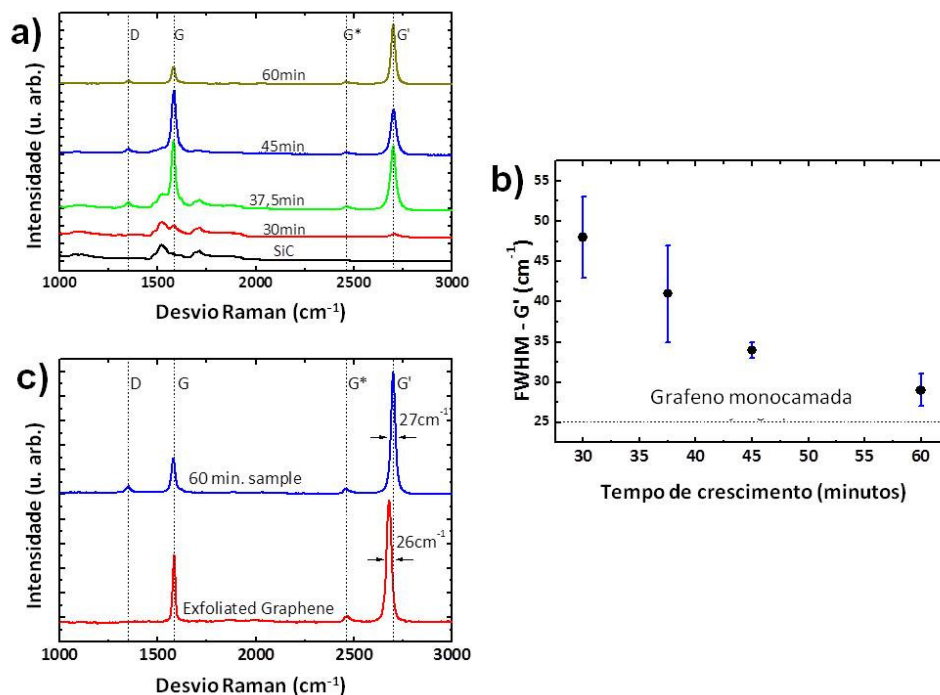
**Figura 5.10 – (a) Foto do forno construído no Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG para o tratamento dos substratos e para realizar o crescimento sob pressão atmosférica. (b) Detalhe do elemento resistivo de grafite (cadinho). A amostra é colocada sobre o cadinho.**

Neste experimento utilizamos substratos de carbeto de silício com a face do carbono 4H-SiC(000-1) sendo a face polida na qual crescemos o filme de multicamadas de grafeno epitaxial (MEG). Inicialmente as amostras foram aquecidas a 1700°C por 10 minutos sob pressão atmosférica de H<sub>2</sub> (fluxo de 500sccm). Esse processo foi realizado para remover as marcas de polimento e

obter terraços atômicamente planos (como foi mencionado no capítulo 2). Depois deste processo as amostras foram novamente aquecidas a uma temperatura de 1775°C sob pressão atmosférica de argônio (fluxo de 1000sccm) para o crescimento das camadas de grafeno. Quatro amostras foram preparadas nessa temperatura em tempos de crescimento diferentes: 30, 37,5, 45 e 60 minutos que serão chamadas de MEG30, MEG37, MEG45 e MEG60, respectivamente.

### 5.2.2 – Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman realizadas pelo estudante de mestrado Thiago Grasiano são apresentadas na figura 5.11. A figura 5.11(a) apresenta o espectro Raman característico como função do tempo. O espectro do substrato de SiC limpo também foi adicionado e o mesmo é caracterizado por uma série de picos na faixa de frequências entre 1400cm<sup>-1</sup> e 1800cm<sup>-1</sup> [86]. Na amostra MEG30, que corresponde ao menor tempo de crescimento é possível visualizar os dois principais picos característicos do Raman em grafeno: as bandas G (1580 cm<sup>-1</sup> e G' (2700 cm<sup>-1</sup>). Na amostra MEG37 a banda G se torna dominante sobre o sinal do substrato. Para a amostra MEG45 praticamente só se pode ver o sinal das multicamadas de grafeno e é possível também visualizar outros dois picos característicos do grafeno: as bandas D (1350 cm<sup>-1</sup>) e G\* (2450 cm<sup>-1</sup>). A presença da banda D está geralmente associada à presença de desordem e defeitos na estrutura do grafeno (ou grafite). A presença desta banda nas amostras MEG45 e MEG60 pode ser devido ao processo de sublimação ou a ocorrência de grãos com tamanho de domínio pequeno.



**Figura 5.11 – (a) Evolução dos espectros Raman das amostras produzidas em função do tempo. Na amostra MEG30 é possível ver o sinal do substrato de SiC. Já na amostra MEG60 o sinal do grafeno epitaxial é dominante sobre o substrato. (b) FWHM da banda G' como função do tempo. É possível ver que a largura do pico diminui se aproximando do que esperado para o grafeno esfoliado. (c) Uma comparação entre o melhor resultado da amostra MEG60 e uma amostra de Grafeno esfoliado indicando que são muito parecidas.**

O grau de acoplamento entre duas camadas adjacentes e o número de camadas podem ser verificados através da largura a meia altura (FWHM – “*Full Width at Half Maximum*”) da banda G'. Esta é normalmente larga para mais de uma camada (sendo possível distingui-la como uma banda formada por quatro picos no caso de bicamadas e dois picos para várias camadas) e se há desacoplamento entre duas camadas o espectro pode ser parecido com o de uma camada isolada. Ajustando uma curva Lorentziana ao pico da banda G'

nós pudemos extrair o valor da FWHM. Os valores médios da FWHM para as amostras crescidas estão apresentados na figura 5.11(b). O que se pode perceber é que a FWHM varia de  $48 \text{ cm}^{-1}$  para a amostra MEG30 até  $29 \text{ cm}^{-1}$  para a amostra MEG60. Estes resultados mostram uma tendência de o filme de multicamadas de grafeno epitaxial apresentar um espectro Raman cada vez mais parecido com o de uma monocamada de grafeno isolada. Os mesmos se apresentam em contraste com os resultados apresentados por Faugeras *et al* [61]. Em seu trabalho, ele mostra que para poucas camadas de grafeno a FWHM é pequena ( $\sim 29 \text{ cm}^{-1}$ ) e para amostras com mais camadas (70-90) fica em  $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$ . Essa diferença deve ocorrer devido ao fato de que em seu trabalho o crescimento é realizado em condições de ultra-alto vácuo, usando a temperatura como o principal parâmetro para aumentar o número de camadas. Já em nosso trabalho nós realizamos o crescimento em pressão atmosférica de argônio, mantendo a temperatura constante e variando o tempo para aumentar o número de camadas.

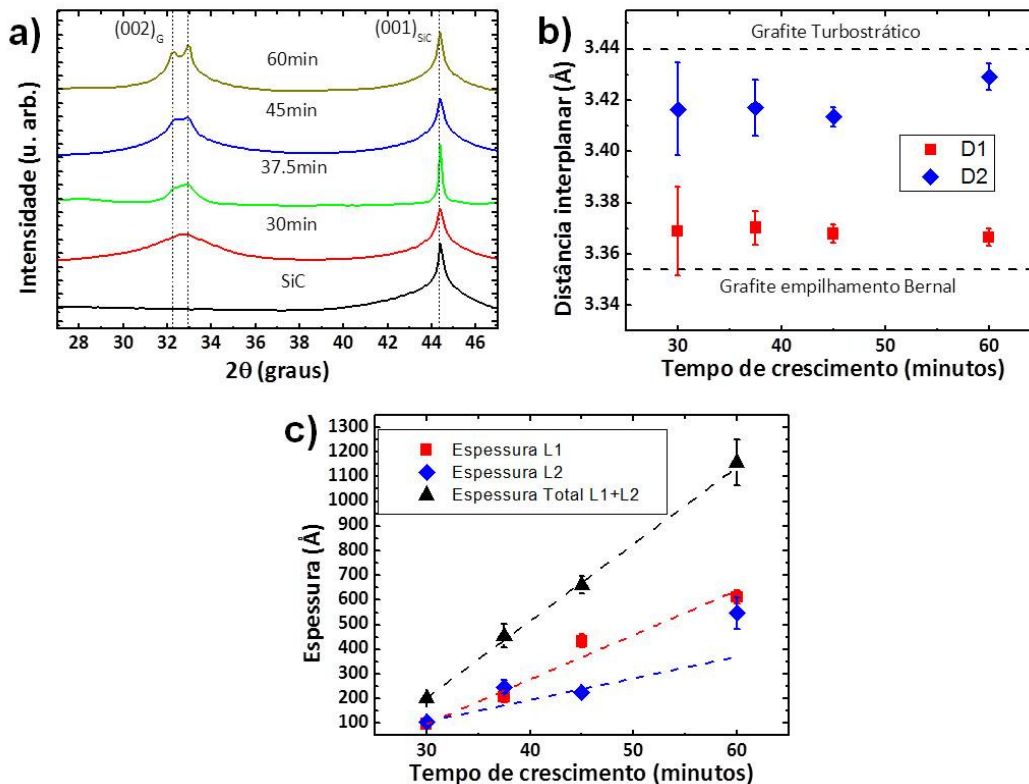
Outra mudança de comportamento nos espectros Raman do grafeno epitaxial está relacionado à razão das intensidades dos dois principais picos: G e G', ou seja,  $I_G/I_{G'}$ . Para uma camada de grafeno isolada  $I_{G'}$  é maior que  $I_G$  [60] com valor de  $I_G/I_{G'}$  entre 2 e 3. Até a amostra MEG45,  $I_G/I_{G'}$  é menor do que 1, mas para a amostra MEG60, este valor claramente inverte, resultando em um  $I_G/I_{G'} \sim 3$ . Como referencia para comparação, nós medimos o espectro Raman de uma folha de grafeno esfoliada sobre um substrato de silício com uma camada de  $\text{SiO}_2$ . Quando comparamos diretamente a amostra MEG60 (no caso, nosso melhor resultado) com o grafeno esfoliado (figura 5.11(c)) é fácil de ver que ambos são bastante parecidos. A FWHM de ambos os espectros é

similar e a razão  $I_G/I_{G'}$  da amostra MEG60 é maior que a encontrada no grafeno esfoliado. A principal diferença entre os espectros está relacionada com o fato de que a amostra MEG60 apresenta a banda D. Esta pode estar relacionada com defeitos na estrutura do grafeno.

### 5.2.3 – Difração co-planar de raios X (plano (002))

As medidas de difração de raios X do plano (002) foram realizadas com o objetivo de investigar a evolução da distância interplanar como função do tempo de crescimento. Nos gráficos apresentados na figura 5.12(a) podemos ver dois picos de difração: um é o plano (002) referente ao grafeno epitaxial ( $2\theta \approx 32^\circ$ ) e outro referente ao plano (001) do SiC ( $2\theta \approx 44^\circ$ ). Olhando para o pico (002) podemos ver que o mesmo é composto de dois picos. Para a amostra MEG30 é difícil visualizar isto, mas para as outras amostras esta divisão em dois picos pode ser mais bem observada. Essa separação indica a presença de dois espaçamentos interplanares distintos coexistindo nas amostras de multicamadas de grafeno epitaxial. Ao ajustar duas curvas, uma para cada pico, foram determinados os espaçamentos  $c_1$  e  $c_2$ . O pico que aparece em  $2\theta \approx 32,5^\circ$  corresponde a  $c_1 \approx 3,37\text{\AA}$  e o pico em  $2\theta \approx 32,5^\circ$  corresponde a  $c_2 \approx 3,42\text{\AA}$ . A evolução de  $c_1$  e  $c_2$  como função do tempo é sumarizada na figura 5.12(b). Ambas distâncias interplanares encontradas tem valores entre os valores esperados para dois tipos de grafite: o com empilhamento Bernal ( $3,35\text{\AA}$ ) e o turbostrático ( $3,44\text{\AA}$ ).





**Figura 5.12 – (a) Difratomogramas mostrando os picos (002) do Grafeno epitaxial e (001) do SiC das amostras MEG30, MEG37, MEG45 e MEG60. Os difratogramas do SiC puro e do porta substrato são apresentados como referência. É possível visualizar que o pico (002) é composto por dois picos. (b) Distâncias interplanares ( $c_1$  e  $c_2$ ) relacionadas aos dois picos do plano (002) mostrados em (a). Os valores da distancia interplanar media para o empilhamento Bernal e do grafite turbostrático são mostrados como referência. (c) Espessuras médias (L1 e L2) relacionadas com as distâncias interplanares  $c_1$  e  $c_2$  apresentadas em (b). A soma  $L=L1+L2$  também é apresentada.**

Usando as informações provenientes dos ajustes das curvas foi calculado as espessuras médias L1 e L2 (correspondentes as distâncias interplanares  $c_1$  e  $c_2$ , respectivamente) usando a equação de Scherrer. Também foi estimada a espessura total do filme de grafeno epitaxial L

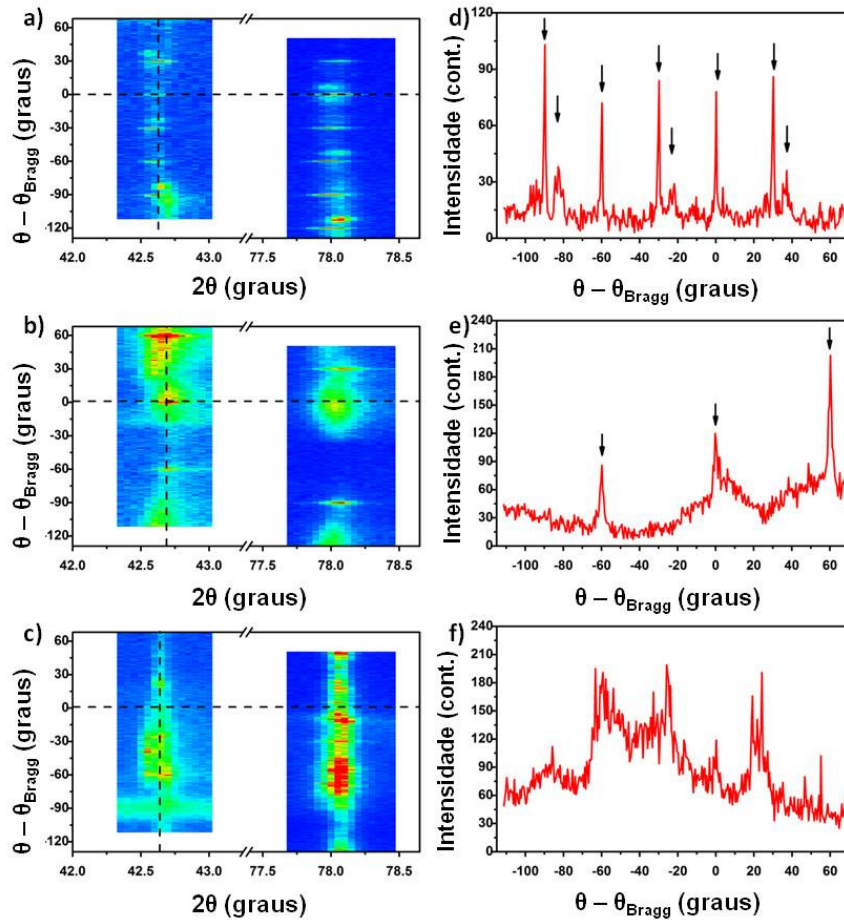
considerando que um domínio, com determinado espaçamento interplanar, está sobre o outro, ou seja,  $L=L_1+L_2$ . Estes resultados se encontram apresentados na figura 5.12(c). Eles indicam que as espessuras dos domínios não seguem uma relação linear com o tempo de crescimento, mas a espessura total sim. Isto possivelmente pode estar relacionado ao fato de cada amostra teve o processo de crescimento independente variando-se apenas o tempo de crescimento e mantendo os demais parâmetros iguais.

#### *5.2.4 – Difração de raios X em incidência em ângulo rasante*

O crescimento de grafeno epitaxial na face do carbono é conhecido por levar a uma desorientação rotacional das camadas. Os resultados previamente apresentados deram fortes indícios de que o filme de multicamadas de grafeno epitaxial crescido por ele consistia de camadas de grafeno desorientadas rotacionalmente. Isso permitiu um desacoplamento das mesmas gerando um sinal de Raman similar ao de uma monocamada isolada e um espaçamento interplanar diferentes do que seria esperado para um empilhamento orientado do tipo Bernal.

Objetivando tentar entender melhor essa possível desorientação, nós fizemos medidas de difração de raios X em ângulo rasante. No caso dessas amostras, as medidas foram realizadas na linha XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Foram realizados mapas girando a amostra de  $\theta - \theta_{Bragg}$  (ângulo  $\theta$  relativo ao ângulo  $\theta$  da condição de difração) em função do ângulo  $2\theta$  do detector para os planos (100) e (110). A janela de varredura do ângulo  $\theta$  foi de  $180^\circ$  (de  $+90^\circ$  a  $-90^\circ$ ) e a do ângulo  $2\theta$  foi de  $\sim 5^\circ$  para cada um dos planos observados. Estes mapas são apresentados na figura 5.13,

para as amostras MEG30 (figura 5.13(a)), MEG45 (figura 5.13(b)) e MEG60 (figura 5.13(c)).



**Figura 5.13 – Mapas de GID ao redor dos planos (100) e (110) das amostras MEG30 (a), MEG45 (b) e MEG60 (c). (d-f) Perfil ao longo da direção  $\theta$  do pico (100). Eles correspondem às linhas pontilhadas verticais nos respectivos mapas.**

Para um filme de multicamadas de grafeno epitaxial completamente ordenado devemos obter um mapa onde podemos ver apenas pontos bem definidos em  $\theta - \theta_{Bragg} = 0^\circ$  para cada um dos planos e repetições do mesmo, espaçadas de  $60^\circ$  (que corresponde a simetria do cristal). O que pode ser observado nas figuras 5.13(a-c) são picos finos em MEG30 indicando a existência de domínios bem definidos. Em MEG45 temos picos mais largos e

com uma base bastante larga, e em MEG60 vemos uma intensidade de fundo para qualquer ângulo e alguns picos não tão bem definidos. Cada amostra (mapa) será mais bem discutida a seguir.

Na amostra MEG30 os picos bem definidos observados na figura 5.13(a) são, na verdade, um grupo de 3 picos que se repete a cada  $60^\circ$ . Os picos aparecem em  $\theta - \theta_{Bragg} = 0, 30$  e  $36^\circ$ , sendo esta sequencia que se repete. Um perfil do pico (100) como função de  $\theta - \theta_{Bragg}$  é mostrado na figura 5.13(d) (esse perfil corresponde à linha pontilhada vertical no mapa). Neste perfil pode se ver claramente o grupo de 3 picos (indicados por setas). Estes resultados indicam a existência de 3 domínios girados dos ângulos mencionados em relação ao substrato, o que não necessariamente caracteriza uma total desorientação. Resultados similares foram reportados por Hass *et al* [58,79]. Em seu trabalho as amostras possuem filmes de grafeno epitaxial com ângulos preferenciais de  $\pm 2^\circ$  e  $30^\circ$ . Nesse caso a diferença pode estar relacionada ao tipo de crescimento, já que em seu trabalho as amostras são crescidas em UHV e nossas amostras são crescidas a pressão atmosférica de argônio.

Na amostra MEG45, (figura 5.13(b)) os 3 picos observados na amostra anterior desaparecem e apenas um pico mais largo e com uma base também bastante larga resta, repetindo com a periodicidade esperada. O perfil do plano (100) na direção do ângulo da amostra também é apresentado na figura 5.13(e). Esse perfil diferente da amostra MEG45 representa uma mudança estrutural em relação à amostra anterior, pois o que temos agora é um único domínio com uma leve desorientação (definida pelo alargamento do pico e da base). Já na amostra MEG60 o que vemos é a existência de uma intensidade

diferente de zero para qualquer ângulo (figura 5.13(c)). Olhando para o perfil (figura 5.13(f)) do plano (100) vemos que a intensidade de difração não é constante (apresentando pequenos picos), mas ela nunca vai a zero. Esta situação indica a existência de uma completa desorientação do filme de grafeno epitaxial na amostra.

#### 5.2.5 – Modelo estrutural do grafeno em multicamadas

Como foram mostrados, anteriormente, os dados de Raman dão uma forte indicação de que as multicamadas de grafeno epitaxial possuem uma assinatura semelhante ao que esperaríamos para uma folha de grafeno isolada. Isso indica a existência de um desacoplamento entre as camadas, o que ocorre quando as mesmas estão giradas entre si.

Os dados de raios X do plano (002) não puderam nos dar informações diretas em relação ao registro rotacional entre uma camada e outra, mas a existência de duas distâncias interplanares distintas é um possível indicativo da falta de registro entre as camadas. A menor distância entre duas camadas de grafeno se dá no empilhamento Bernal e a maior ocorre no empilhamento AA (onde todos os átomos de uma camada estão exatamente sobre o seu respectivo átomo da camada inferior), ambos ordenados. Já, para o grafeno desordenado (turbostrático), a distância interplanar se encontra em um valor intermediário. Assim, podemos assumir que um o valor  $c_1 = 3,37\text{\AA}$  corresponde ao empilhamento Bernal com um “*strain*” de 0,6% e o valor  $c_2 = 3,42\text{\AA}$  corresponde às camadas desorientadas de certo ângulo  $\alpha$  (ou até mais de um ângulo).

A informação sobre o registro rotacional entre as camadas pôde apenas ser visualizada através das medidas de GID. Baseado nas informações de XRD e GID nós podemos propor um possível modelo que explique o comportamento dessas multicamadas com o tempo. Esse modelo baseia-se na existência de um domínio que poderíamos dizer que é orientado (com empilhamento Bernal) e, sobre ele, um domínio “desorientado”.

Para entendermos como camadas giradas entre si poderiam formar dois domínios com distâncias interplanares diferentes, vamos considerar a seguinte notação:  $\langle a_0 \rangle \theta_1 \langle a_1 \rangle \theta_2 \langle a_2 \rangle \dots \beta_i \langle a_i \rangle$ , onde  $\langle a_i \rangle$  é a  $i$ -ésima camada (sendo  $\langle a_0 \rangle$  a primeira) e  $\beta_i$  é o ângulo entre  $\langle a_i \rangle$  e  $\langle a_{i-1} \rangle$ . Aqui estamos considerando que um determinado ângulo entre duas camadas gera uma distancia interplanar diferente e maior que o empilhamento Bernal.

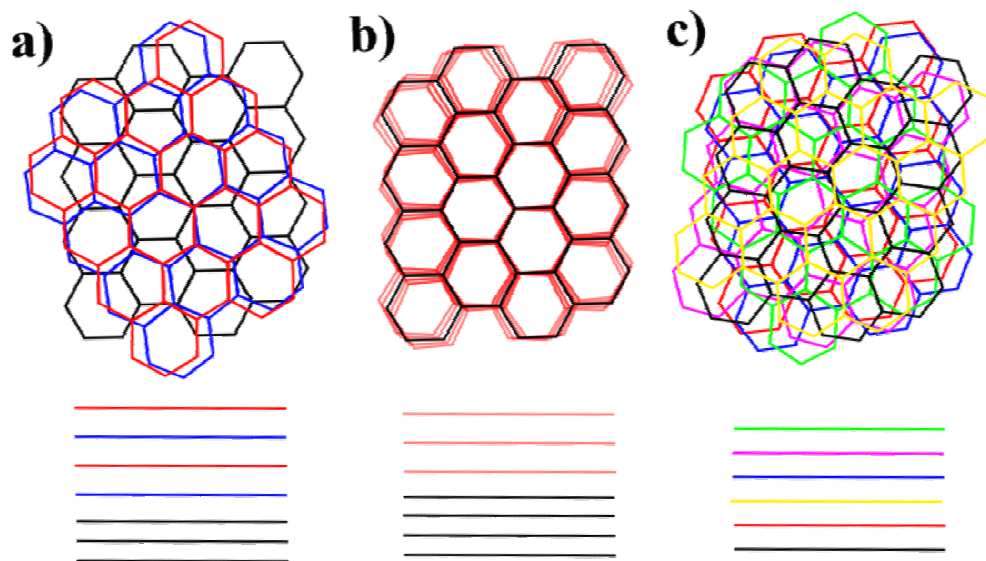
Na amostra MEG30 vemos que existem três direções preferenciais. Uma delas está relacionada com o grafeno orientado e as outras duas direções estão relacionadas com o grafeno “desorientado”. Nesse caso a única forma de explicar como uma camada girada com um ângulo  $\beta$  geraria apenas dois domínios com ângulos distintos é considerar que exista apenas um ângulo  $\beta$  preferencial. As camadas, então, se alternam de forma que uma camada gira de  $\beta$  em um sentido e a seguinte gira no sentido oposto. Assim usando a notação sugerida teríamos:  $\langle a_0 \rangle \beta \langle a_1 \rangle -\beta \langle a_2 \rangle \beta \langle a_3 \rangle \dots$ , não sendo necessariamente  $\langle a_i \rangle$  uma única camada, mas é possível que possa ser um grupo de camadas ordenado. Com essa organização todas as camadas pares estariam em registro umas com as outras e as camadas ímpares também. Considerando que a camada  $\langle a_0 \rangle$  desse domínio estaria girada de um

ângulo  $\beta'$  em relação ao domínio ordenado temos então três ângulos preferenciais de difração como é mostrado no mapa da figura 5.13(a). Assim, na amostra MEG30, temos que o pico de  $\theta = 0^\circ$  está relacionado com o Grafeno ordenado e o ângulo do domínio desorientado é  $\beta = 6^\circ$  sendo que  $\langle a_0 \rangle$  estaria na posição  $\theta = 30^\circ$  (figura 5.14(a)).

A amostra MEG45 possui um sinal de GID que é difícil de interpretar, considerando principalmente uma série temporal. Pois a mesma parece muito com o que seria esperado para o grafeno ordenado. Da figura 5.12(c) vemos que a espessura média do filme de grafeno ordenado é muito maior do que a do Grafeno desordenado (nas outras amostras é possível ver que a espessura média dos dois domínios é aproximadamente igual). O que vemos nesse caso é que o pequeno domínio desordenado, provavelmente com mais de um ângulo ocorrendo entre duas camadas, surge gerando uma pequena intensidade de fundo no entorno dos picos, os fazendo terem uma base larga. O esquema pode ser visto na figura 5.14(b). O fato de os tamanhos de domínio não seguirem os padrões das outras amostras está ligado ao fato de que para cada amostra foi realizado um processo de crescimento (mantendo todos os parâmetros constantes e variando o tempo). O aquecimento não homogêneo do filamento entre outros possíveis parâmetros que são difíceis de serem controlados podem ter causado essa discordância.

Para a amostra MEG60 os ângulos entre camadas ocorrem aleatórios. Mas neste caso estes ângulos não ficam restritos ao entorno de um pico principal, de forma que qualquer ângulo medido é possível ver intensidade de difração (figura 5.14(c)). Com relação à camada ordenada, esta estaria

enterrada e seu sinal seria visto pelo pequeno pico no ângulo (e os correspondentes devido a simetria). Mas nesse caso o sinal é muito pequeno.



**Figura 5.14 – Modelos vistos de cima e pela lateral de como as camadas de grafeno se encontram ordenadas. (a) Esquema referente à amostra MEG30, onde em preto temos o domínio ordenado e em azul e vermelho os dois outros domínios desordenados preferenciais. (b) Esquema referente à amostra MEG45, onde em preto temos o domínio ordenado e em vermelho os domínios ligeiramente girados em relação ao domínio ordenado. (c) Esquema referente à amostra MEG60, onde cada cor representa um domínio em um ângulo diferente.**

### 5.2.6 – Conclusões

Os dados apresentados mostram que existe uma evolução do desacoplamento das camadas de grafeno no filme de multicamadas de grafeno epitaxial crescido na face do carbono de um cristal de SiC. Essas conclusões foram comprovadas com uma análise direta da desorientação das camadas de grafeno pela técnica de GID. Essa confirmação é interessante porque



realmente mostra que o grafeno epitaxial na face do carbono é desorientado indo em contraste com o que havia sido proposto recentemente por Haas *et al* [58,79].

## **6 – Resultados: grafeno crescido por deposição química da fase vapor**

Durante boa parte do meu estágio de doutorado sanduíche com a professora Eva Y. Andrei na Universidade de Rutgers (Nova Jérsei – EUA) estive envolvido em um projeto de crescer grafeno por deposição química de fase vapor (CVD). Inicialmente a ideia era de crescer filmes de grandes áreas para serem utilizados em projetos de transporte elétrico e microscopia de tunelamento.

A forma mais comum para se crescer grafeno por CVD é utilizando um ambiente de baixa pressão (LP-CVD). Neste caso, o substrato de cobre é colocado dentro de um tubo em um ambiente de baixa pressão com uma pequena quantidade de gás hidrogênio. O hidrogênio tem um papel de manter uma atmosfera redutora de forma a eliminar o oxigênio do ambiente e eliminar a camada de óxido do cobre. Durante a etapa de crescimento o metano ( $\text{CH}_4$ , gás fonte de Carbono) é injetado no tubo e se decompõe na superfície do metal sob alta temperatura ( $1000^\circ\text{C}$ ). Outra forma de se crescer o grafeno por CVD é eliminar a bomba de vácuo, realizando um processo em pressão atmosférica (AP-CVD). Neste caso, um fluxo de argônio é usado como gás de arraste e o hidrogênio e o metano são diluídos. Este último foi o método utilizado para realizar o crescimento.

### **6.1 – Crescimento de filmes com cobertura total**

O crescimento em pressão atmosférica é interessante por exigir uma infraestrutura mais barata, já que dispensa o uso de bomba de vácuo,

medidores de pressão, etc. Isso possibilitou o início imediato do processo, pois o laboratório possuía um forno tubular trizonal com um tubo de quartzo de 2 polegadas de diâmetro (figura 6.1) e os gases necessários para o crescimento (argônio, hidrogênio e metano).



**Figura 6.1 – Foto do forno utilizado para o crescimento.**

Inicialmente nosso objetivo era crescer filmes com grandes áreas de cobertura. Esse objetivo foi alcançando utilizando uma receita da seguinte forma:

- Inicialmente a atmosfera do tubo é limpa fluindo 200 *sccm* de uma mistura de argônio com 10% de  $H_2$  durante 5 minutos já com a folha de cobre inserida no interior..

- O forno é ligado e colocado para aquecer até atingir  $1050^{\circ}C$ . Durante esse processo o fluxo de 200sccm da mistura permanece.

- O cobre é mantido a  $1050^{\circ}C$  por 30 minutos na mistura de gases mencionada no item anterior para eliminar todo óxido e suavizar a sua superfície.

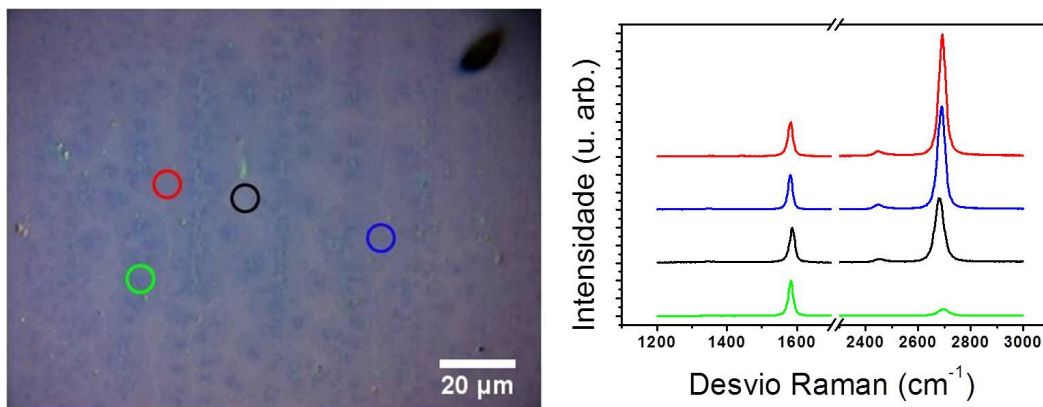
- Para o crescimento, o fluxo da mistura de argônio com hidrogênio é aumentado para 2000sccm e é acrescentado o CH<sub>4</sub> com fluxo 20sccm por 20 minutos.

- Depois de passado o tempo de crescimento, o gás CH<sub>4</sub> é fechado e o forno é desligado. O fluxo da mistura é novamente diminuído para 200sccm.

- Depois de resfriar a amostra de cobre é retirada do tubo.

Para verificar a qualidade do filme de grafeno removemos o mesmo da folha de cobre e o depositamos em um substrato de silício com uma camada de óxido. Sobre uma das faces da folha de cobre usada no crescimento é depositada uma camada de PMMA (polimetilmetacrilato). O cobre é então corroído em uma solução de cloreto de ferro. Ao final da corrosão o filme PMMA com o grafeno sobra boiando na superfície do líquido e é transferido para o substrato. O PMMA é removido com acetona. O A figura 6.2 mostra um resultado típico do crescimento seguindo a receita citada anteriormente. O que se pode observar, é a existência de uma cobertura total com faixas que são de monocamadas (regiões claras) e outras que possuem mais de uma camada (regiões escuras). Estas conclusões se dão devido à verificação do contraste e também de medidas feitas por espectroscopia Raman.

Essas regiões com muitas camadas estão relacionadas com o excesso de carbono e também com a pressão no interior do tubo. Outro detalhe interessante é que elas seguem a textura existente na folha de cobre antes de ser levada ao forno.



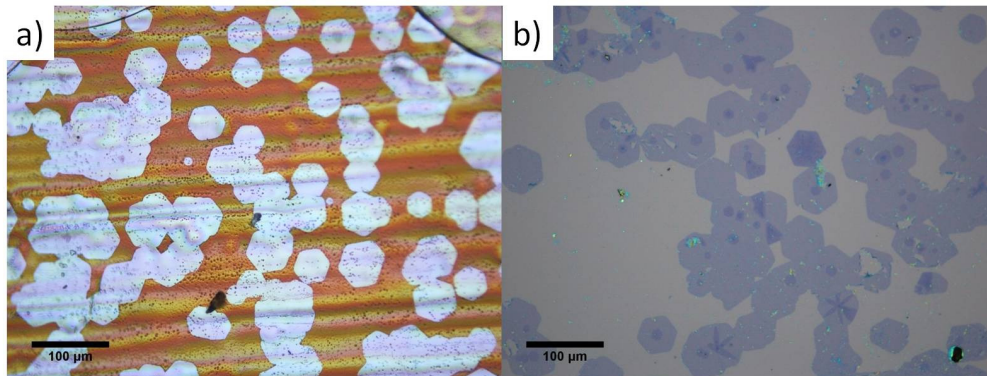
**Figura 6.2 – imagem de microscopia óptica de um filme de grafeno CVD depositado sobre um substrato de silício com uma camada de óxido. Para as regiões claras e escuras são mostrados medidas de espectroscopia Raman.**

Um estudo do crescimento em pressão atmosférica muito interessante foi realizado pelo grupo da pesquisadora Jing Kong [87]. Nesse trabalho eles apresentam um estudo variando a concentração da fonte de carbono em relação ao gás de arraste (argônio). Para concentrações aproximadamente iguais a que foi usada em meu trabalho os resultados são muito parecidos. Por outro lado, em concentrações extremamente baixas é possível produzir filmes de grafeno com predominância de apenas uma camada.

## **6.2 – Crescimento de grãos de grafeno hexagonais**

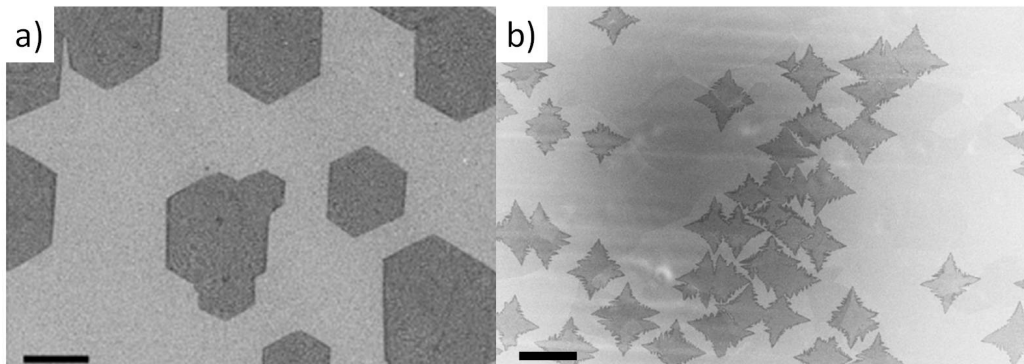
Substituindo a fonte de metano puro por uma mistura constituída de 99% de argônio com 1% de CH<sub>4</sub>, tentamos realizar o crescimento em condições de baixíssimas concentrações da fonte de carbono. O crescimento foi idêntico ao citado no item anterior sendo que o metano foi trocado pela mistura, fornecendo uma concentração de 100 ppm. Depois de transferir o grafeno para

o substrato de silício, o que vimos não foi uma cobertura total, como era esperado, mas sim hexágonos (figura 6.3)



**Figura 6.3 – (a) Imagem de microscopia óptica dos hexágonos de Grafeno ainda na folha de cobre. (b) Imagem dos hexágonos no substrato de Silício.**

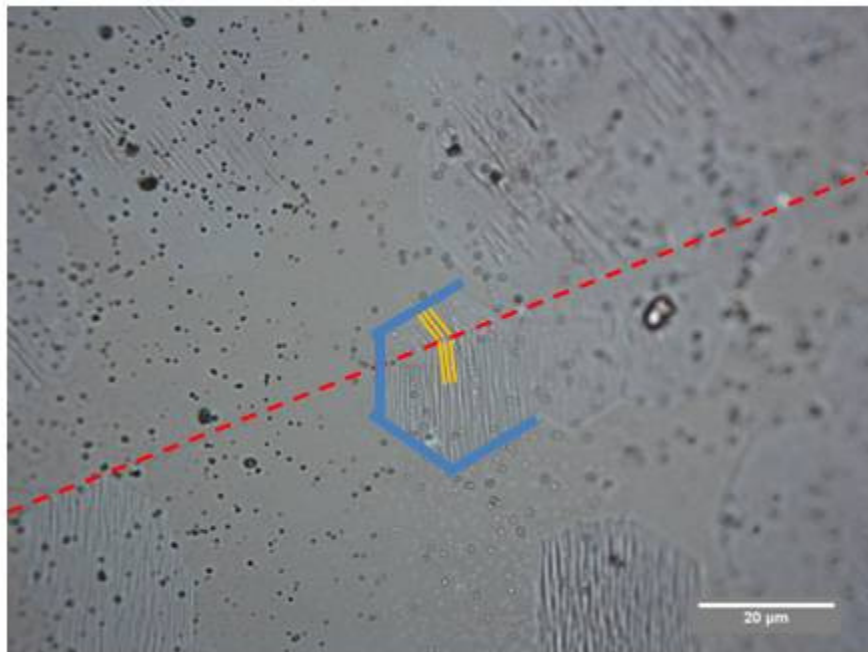
Esses hexágonos surgem preferencialmente no crescimento em pressão atmosférica [88]. Em baixa pressão os grãos de grafeno crescem de forma irregular [89] (figura 6.4).



**Figura 6.4 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de grãos hexagonais de Grafeno crescido em pressão atmosférica e (b) de grãos de Grafeno crescidos em baixa pressão. As barras de escala em (a) e (b) correspondem a 10µm e 50µm [88].**

Foram feitas tentativas de medir, por microscopia de varredura por tunelamento (STM), os hexágonos crescidos nas folhas de cobre, mas a

rugosidade da folha de cobre e o fato de ela ser muito fina dificultaram a medida. Assim fizemos o mesmo processo de crescimento em pedaços de cobre que possuíam uma das faces polidas e espessura de 1 mm. Os resultados do crescimento de hexágonos ocorreram como esperado, mas os grãos de grafeno, na superfície do cobre, apresentavam ondulações (figura 6.5). O mais interessante é que, as ondulações parecem ter a direção definida pelo grão do cristal de cobre, já que o mesmo é policristalino.

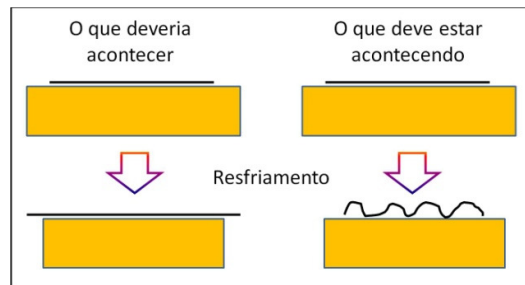


**Figura 6.5 – Imagem de microscopia óptica dos hexágonos crescidos sobre de cobre espesso e polido. Na figura é possível ver as ondulações dos grãos de grafeno (definidos pelas linhas azuis) seguindo diferentes direções (linhas paralelas amarelas) para cada grão do cobre (o contorno do grão de cobre é destacado pela linha pontilhada vermelha).**

### *6.2.1 – Modelo de crescimento de grafeno sobre cobre*

Essas ondulações observadas, provavelmente estão associadas com a diferença de coeficientes de expansão térmica entre o grafeno e o cobre. Para

o cobre temos que  $\alpha_{Cu} = 25 \times 10^{-6} K^{-1}$ , já no caso do grafeno, o coeficiente de expansão térmica é negativo ( $\alpha_{grafeno} = -6 \times 10^{-6} K^{-1}$ ) [90]. Durante o processo de resfriamento, o cobre se contrai e o grafeno expande. Para gerar as ondulações é necessário algo que prenda o grafeno em suas bordas, não permitindo que as mesmas deslizem sobre a superfície de cobre. A figura 6.6 mostra um esquema do que deveria acontecer e o que acontece.



**Figura 6.6 – Esquema apresentando o que possivelmente ocorre durante o processo de resfriamento. Em laranja temos o cobre e a linha preta representa o grafeno.**

As perguntas que ficam abertas com esses resultados são: O que fixa as bordas do grafeno? E, qual a relação do grão de cobre com a direção das ondulações? Maiores estudos precisam ser feitos, e para isto montamos um sistema de CVD dedicado para o crescimento de grafeno. Como o sistema é diferente (dimensões do tubo, sistema de controle da mistura de gases, etc.), tentativas de aperfeiçoar o crescimento dos hexágonos vem sendo feitas aqui no Brasil para fecharmos esses trabalhos.

Esta experiência trabalhando com o crescimento CVD de grafeno no exterior foi bastante importante para, hoje em nosso laboratório, estarmos produzindo este tipo de material.



## 7 – Resultados: grafeno depositado sobre nitreto de boro

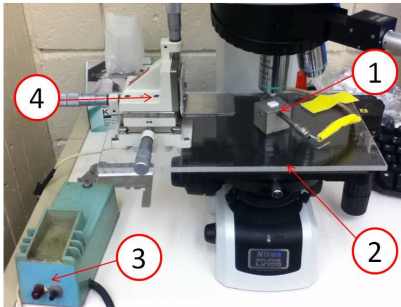
Recentemente, a comunidade científica tem voltado suas atenções para um novo substrato onde o grafeno possa ser depositado. Esse substrato é o nitreto de boro com estrutura hexagonal (h-BN). Esse material tem estrutura cristalina semelhante ao grafeno, só que cada sub-rede possui um tipo de átomo, boro ou nitrogênio. Mas diferente do grafeno esse material possui um “*gap*” grande tornando-o isolante.

Estudos teóricos mostraram que o grafeno, quando depositado sobre o h-BN, em um empilhamento onde a estrutura hexagonal de um está completamente alinhada com a do outro, o grafeno pode apresentar um pequeno “*gap*” [91] de 53meV. A abertura desse “*gap*” é algo interessante para a aplicação do grafeno na indústria eletrônica, já que possibilitaria a obtenção de transistores com razão liga-desliga grande, mas até o momento ele não foi medido experimentalmente. Conseguir o alinhamento correto entre a camada de grafeno e a de nitreto de boro não é uma tarefa simples.

A aplicação prática do nitreto de boro como um substrato para a deposição de grafeno surgiu depois da descoberta de como sintetizar o cristais de h-BN com tamanhos de cerca de poucos milímetros [92]. Esses cristais podem ser esfoliados e o grafeno depositado por cima dele. Com isso a busca pelo “*gap*” mostrou outro aspecto interessante do h-BN como suporte para o grafeno: as amostras de grafeno apresentaram uma qualidade melhor do que as amostras depositadas sobre o óxido de silício. Assim foi possível visualizar

frações diferentes de  $1/3$  em experimentos de efeito Hall quântico (estas são extremamente sensíveis a qualidade da amostra) [93] e comportamento metal-isolante (até então nunca observado experimentalmente) [94]. Esse aumento na qualidade decorre de dois fatos: o h-BN é um suporte extremamente plano e possui pouquíssimas cargas localizadas [95].

No final do estágio de sanduíche, baseado na ideia de transferência proposta pelo trabalho do Prof. Philip Kim e em uma conversa com o professor do MIT, Pablo Jarrillo-Herrero, projetamos e construímos um sistema capaz de realizar este processo de transferência de grafeno sobre h-BN no laboratório da professora Eva Andrei.



**Figura 7.1 – Foto do sistema de transferência. Este foi uma adaptação realizada em um microscópio óptico e é composto das seguintes partes: (1) suporte da amostra com um aquecedor, (2) base de acrílico (presa ao manipulador XYZ do microscópio) que sustenta o sistema, (3) fonte de potência do aquecedor e (4) micro manipulador XYZ que posiciona o grafeno em relação ao h-BN.**

Basicamente esse sistema é capaz de alinhar um cristal de grafeno sobre um cristal de h-BN com a ajuda de um microscópio e micromanipuladores (figura 7.1). Nas próximas seções explicarei como

funciona o sistema e o processo de transferência e apresentarei alguns resultados de amostras preparadas no grupo da professora Eva Andrei.

## 7.1 – Processo de transferência de grafeno

O processo de transferência é realizado de forma similar ao que é apresentado no artigo publicado pelo grupo do Philip Kim, mas alguns detalhes (como os polímeros utilizados) são diferentes. Um esquema do processo é apresentado na figura 7.2.

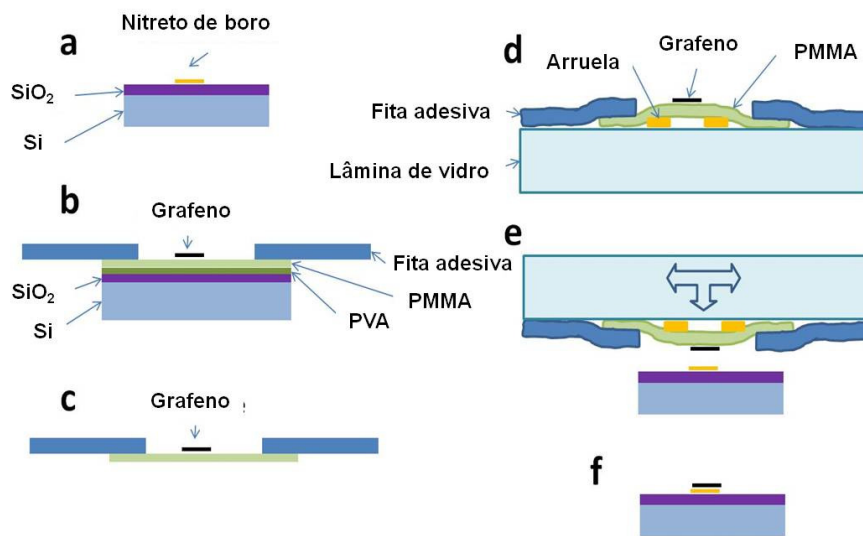
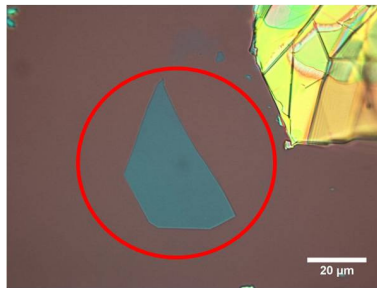


Figura 7.2 – Esquema do processo de transferência. (a) O h-BN é depositado no substrato de silício com uma camada de óxido. (b) O grafeno é esfoliado em outro substrato contendo uma bicamada de PVA e PMMA. (c) O filme de PMMA é removido usando uma moldura com fita adesiva. (d) Esta moldura é colada sobre uma lamina de vidro, uma pequena arruelinha é usada para fazer com que a região do grafeno possa tocar primeiro o substrato na qual ele irá ser depositado. (e) Com o auxílio de um microscópio o grafeno é alinhado com o nitreto de boro e os dois são postos em contato. (f) A amostra final é o grafeno depositado sobre o h-BN.

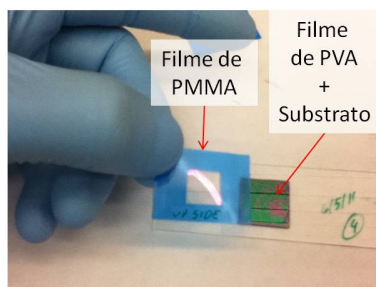
Dois substratos são utilizados em nosso processo. No primeiro é depositado os cristais de h-BN (figura 7.2(a)). Esse substrato é o mesmo usado para a esfoliação de grafeno, sendo o silício com uma camada de 300 nm de SiO<sub>2</sub>. Diferentemente do grafeno, que normalmente se está interessado em poucas camadas, para o caso do h-BN, iremos procurar cristais com espessuras que podem varia entre 10nm e 20nm. Cristais nessa faixa são fáceis de encontrar observando apenas sua cor no microscópio, esta é azulada (figura 7.3). O motivo dessa escolha se dá porque um cristal mais espesso evita que a superfície se conforme de acordo com a superfície do SiO<sub>2</sub> e assim o grafeno pode ser depositado sobre uma superfície mais plana.



**Figura 7.3 – Imagem de microscopia óptica de um cristal de Nitreto de Boro.**

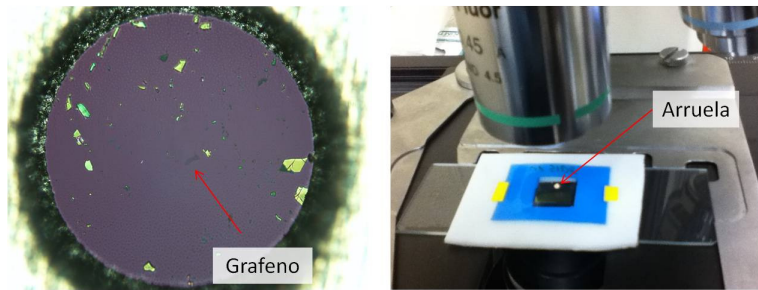
No segundo substrato será depositado o grafeno (figura 7.2(b)). Este substrato é um substrato de sacrifício, ou seja, ele só será usado para auxiliar a produção de uma membrana de PMMA com o grafeno depositado (figura 7.2(c)). Nesse substrato depositamos por “*spin coating*” um filme de PVA (3000rpm – 60s). Deixamos secar a 75°C por 5min e depois depositamos um filme de PMMA (1500rpm – 60s) que também é deixado secar da mesma maneira que o PVA. O PVA tem a função de ser uma camada de baixa aderência, permitindo que possamos descolar o filme de PMMA do substrato com facilidade. Para facilitar ainda mais colamos sobre esse substrato uma fita

adesiva com uma janela recortada, de forma que a fita cole nas bordas do filme sobre o substrato e a região central não fique coberta. Isso permitirá remover a membrana de PMMA e fará o papel de uma moldura mantendo-a esticada. O grafeno é, então, esfoliado na área central do substrato e após a esfoliação a membrana de PMMA é descolada do substrato (figura 7.4).



**Figura 7.3 – Membrana de PMMA contendo o Grafeno esfoliado depois de descolada do substrato.**

O passo seguinte é localizar um cristal de grafeno. Para isso a membrana é colocada com a face que contém os cristais de grafeno voltada para baixo sobre um suporte. O suporte é colocado no microscópio óptico e assim procuramos o grafeno. Após achar o grafeno uma pequena arruela é posicionada sobre a membrana de forma que o grafeno fique no meio do furo (figura 7.5). Em seguida colocamos uma lâmina de microscópio sobre a membrana fazendo assim um sanduíche da lâmina de vidro e a membrana com a arruela (figura 7.2(d)). Como o lado da cola da fita é a que entra em contato com a lâmina de vidro, a membrana fica presa a lamina de vidro. A arruela, citada no texto, desempenha dois papéis no processo: o primeiro é facilitar o alinhamento do grafeno com o h-BN e o segundo é fazer com que a área da membrana que contém o grafeno fique mais alta tocando primeiro o substrato com o h-BN durante a aproximação.

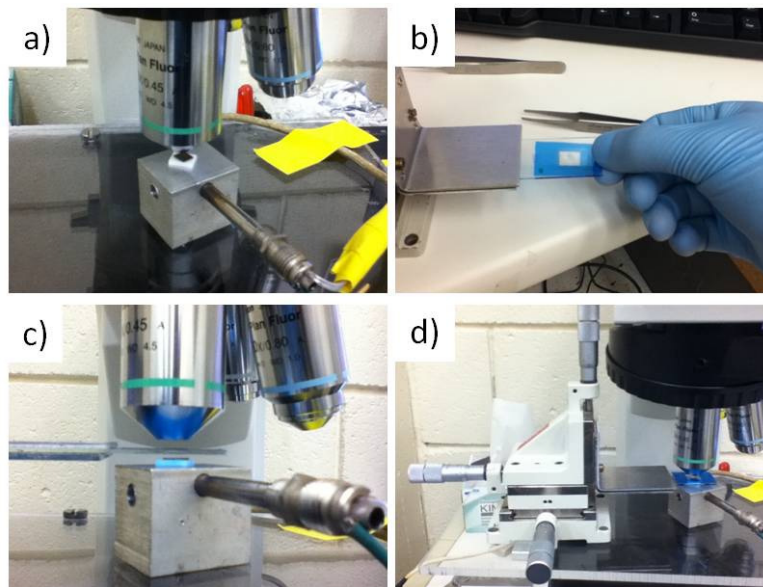


**Figura 7.5 – Imagem de microscopia óptica mostrando o Grafeno no meio da arruela e uma foto da membrana sobre o suporte no microscópio onde é possível ver a arruela.**

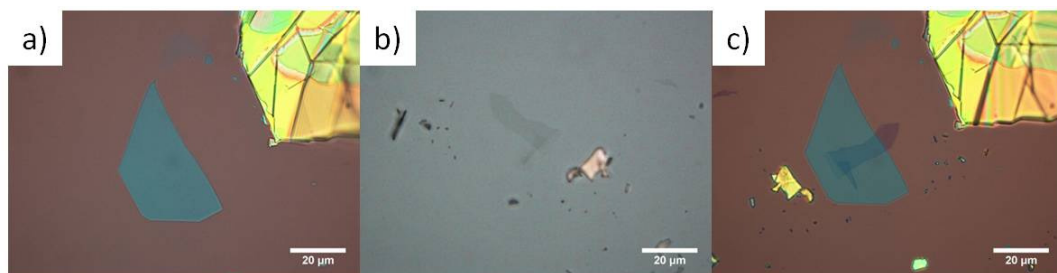
Para o alinhamento o microscópio é montado conforme a figura 7.1. Sobre uma mesa de acrílico presa ao micromanipulador do microscópio é colocado um segundo micromanipulador XYZ e um suporte para a amostra onde foi esfoliado o h-BN. Com a amostra no suporte (figura 7.6(a)) o cristal de nitreto de boro é relocalizado e mantido na área de visualização do microscópio. A lâmina de microscópio contendo o grafeno é colocada no suporte do micromanipulador XYZ (figura 7.6(b)) com a membrana de PMMA voltada para baixo. O micromanipulador é posicionado sobre a mesa de acrílico de forma que a lâmina de vidro fique entre a lente do microscópio e a amostra contendo o h-BN (figura 7.6(c) e (d)).

O alinhamento e aproximação são feitos através do manipulador XYZ, ao qual a lâmina de vidro está fixada. Para tal foca-se no nitreto de boro e a posição é marcada. O foco volta para a membrana de PMMA e ajusta-se a posição XY de forma ao grafeno ficar sobre a marca. Depois se aproxima com o movimento vertical do manipulador. Estas etapas de alinhamento e aproximação são realizadas repetidas vezes para corrigir o desalinhamento em cada aproximação. Depois de toca o substrato com a membrana de PMMA, o suporte do substrato é aquecido para promover uma melhor adesão do grafeno

sobre o nitreto de boro. O antes e depois do processo é apresentado na figura 7.7.



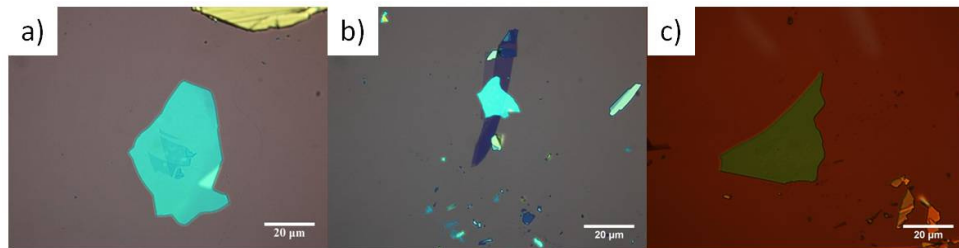
**Figura 7.6 – (a) Amostra com o h-BN esfoliado no suporte aquecedor do sistema de alinhamento. (b) A lâmina de vidro com a membrana de PMMA e o Grafeno são inseridos no manipulador XYZ. (c) A lâmina é colocada entre a amostra com o nitreto de boro e a objetiva do microscópio para o alinhamento. (d) Imagem do sistema durante o alinhamento.**



**Figura 7.7 – (a) Cristal de nitreto de boro, (b) cristal de grafeno na membrana de PMMA e (c) grafeno sobre o nitreto de boro depois do processo de alinhamento e deposição.**

## 7.2 – Resultados em dispositivos de grafeno

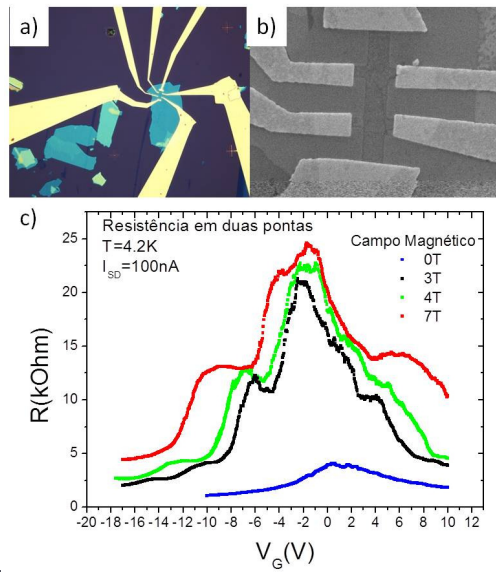
Esse processo foi implementado no final do meu estágio sanduíche, não sendo possível trabalhar na produção de dispositivos para medidas de transporte elétrico, ficando esse trabalho a cargo dos outros alunos e pesquisadores do laboratório da Prof. Eva Andrei. Assim apresento na figura 7.8 alguns outros resultados iniciais da deposição.



**Figura 7.8 – (a), (b) e (c): Exemplos de deposições de grafeno sobre h-BN realizadas.**

Com a experiência adquirida, o grupo da Prof. Eva Andrei já foi capaz de produzir alguns dispositivos e medi-los em condições de baixa temperatura e altos campos magnéticos. Um destes resultados é apresentado na figura 7.9. Neste caso foi construída uma barra Hall, utilizando litografia eletrônica (figura 7.9(a) e (b)) e mediram em um criostato dotado de um magneto supercondutor. Realizando uma medida de duas pontas eles foram capazes de observar a quantização da resistência  $R_{XY}$  (figura 7.9(c)).





**Figura 7.9 – (a) Imagem de microscopia óptica de uma barra Hall de grafeno sobre o nitreto de boro. (b) Imagem de microscopia eletrônica do mesmo dispositivo. (c) Medida de efeito Hall quântico em dois contatos variando-se o campo magnético.**

## Conclusões da Tese

Neste trabalho foram apresentados os resultados dos estudos de crescimento do grafeno epitaxial sobre o carbeto de silício em ambas as faces polares.

Na face do Silício realizamos o crescimento em ambiente de ultra-alto-vácuo e foi induzido um gradiente de temperatura na amostra. Esse gradiente de temperatura possibilitou o estudo do crescimento em diferentes temperaturas. Na temperatura mais baixa (1250°C) foi verificada a existência de uma fase metaestável que constitui de um grafeno onde 17% dos átomos de carbono foram substituídos por átomos de silício, este proveniente de sua sublimação incompleta. Desse trabalho foi publicado recentemente um artigo na revista Nanotechnology.

Na face do carbono, amostras foram crescidas em diferentes intervalos de tempo, mantendo a mesma temperatura em um forno construído para realizar os processos em pressão atmosférica de argônio. Nestas amostras foi mostrado que para longos tempos de crescimento (60min) o filme de multicamadas de grafeno epitaxial cresce completamente desordenado.

Também foram apresentados os resultados obtidos durante o período de experiência no exterior. São eles: o crescimento de grafeno via deposição química de fase vapor e a construção de um sistema de transferência de grafeno sobre cristais de nitreto de boro. Esta experiência adquirida foi de

grande importância para prosseguir com os projetos futuros do Laboratório de Nanomateriais.

# Bibliografia

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, et al., Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*. 306 (2004) 666-669.
- [2] M.I. Katsnelson, Graphene: carbon in two dimensions, *Materials Today*. 10 (2007) 20-27.
- [3] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, et al., Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene, *Nature*. 438 (2005) 197-200.
- [4] C.L. Kane, Materials science - Erasing electron mass, *Nature*. 438 (2005) 168-170.
- [5] G. Li, E.Y. Andrei, Observation of Landau levels of Dirac fermions in graphite, *Nature Physics*. 3 (2007) 623-627.
- [6] P.M. Ostrovsky, I.V. Gornyi, A.D. Mirlin, Quantum criticality and minimal conductivity in graphene with long-range disorder, *Physical Review Letters*. 98 (2007) 256801.
- [7] H.B. Heersche, P. Jarillo-Herrero, J.B. Oostinga, L.M.K. Vandersypen, A.F. Morpurgo, Bipolar supercurrent in graphene, *Nature*. 446 (2007) 56-59.
- [8] Y.B. Zhang, Y.-W.W. Tan, H.L. Stormer, P. Kim, Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene, *Nature*. 438 (2005) 201-204.
- [9] J. Hass, W.A. de Heer, E.H. Conrad, The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene, *Journal of Physics-Condensed Matter*. 20 (2008) 323202.
- [10] G. Gu, S. Nie, R.M. Feenstra, R.P. Devaty, W.J. Choyke, W.K. Chan, et al., Field effect in epitaxial graphene on a silicon carbide substrate, *Applied Physics Letters*. 90 (2007) 253507.
- [11] J. Kedzierski, P.L. Hsu, P. Healey, P.W. Wyatt, C.L. Keast, M. Sprinkle, et al., Epitaxial graphene transistors on SiC substrates, *IEEE Transactions on Electron Devices*. 55 (2008) 2078-2085.
- [12] Y.-M. Lin, A. Valdes-Garcia, S.-J. Han, D.B. Farmer, I. Meric, Y. Sun, et al., Wafer-scale graphene integrated circuit., *Science (New York, N.Y.)*. 332 (2011) 1294-7.
- [13] Y.-M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K.A. Jenkins, D.B. Farmer, H.-Y. Chiu, A. Grill, et al., 100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene., *Science (New York, N.Y.)*. 327 (2010) 662.
- [14] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, et al., Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition., *Nano Letters*. 9 (2009) 30-5.

- [15] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, et al., Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils., *Science (New York, N.Y.)*. 324 (2009) 1312-4.
- [16] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, et al., Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes., *Nature Nanotechnology*. 5 (2010) 574-8.
- [17] P.Y. Huang, C.S. Ruiz-Vargas, A.M. van der Zande, W.S. Whitney, M.P. Levendorf, J.W. Kevek, et al., Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts., *Nature*. 469 (2011) 389-92.
- [18] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide., *Chemical Society Reviews*. 39 (2010) 228-40.
- [19] G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla, Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material., *Nature Nanotechnology*. 3 (2008) 270-4.
- [20] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Physical properties of carbon nanotubes, Imperial College Press, London, 1998.
- [21] P.R. Wallace, The band theory of graphite, *Physical Review*. 71 (1947) 622-634.
- [22] G.S. Painter, D.E. Ellis, Electronic band structure and optical properties of graphite from a variational approach, *Physical Review B*. 1 (1970) 4747-4752.
- [23] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, The electronic properties of graphene, *Reviews of Modern Physics*. 81 (2009) 109-162.
- [24] R. Saito, A. Jorio, A.G. Souza, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, M.A. Pimenta, Probing phonon dispersion relations of graphite by double resonance Raman scattering, *Physical Review Letters*. 88 (2002) 27401.
- [25] K.V. Emtsev, F. Speck, T. Seyller, L. Ley, J.D. Riley, Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC{0001} surfaces: A comparative photoelectron spectroscopy study, *Physical Review B*. 77 (2008).
- [26] E. Rolling, G.H. Gweon, S.Y. Zhou, B.S. Mun, J.L. McChesney, B.S. Hussain, et al., Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 67 (2006) 2172-2177.
- [27] S.Y. Zhou, D.A. Siegel, A.V. Fedorov, A. Lanzara, Departure from the conical dispersion in epitaxial graphene, *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures*. 40 (2008) 2642-2647.
- [28] T. Ohta, A. Bostwick, J.L. McChesney, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, Interlayer interaction and electronic screening in multilayer graphene investigated with angle-resolved photoemission spectroscopy, *Physical Review Letters*. 98 (2007).
- [29] V.V. Cheianov, V. Fal'ko, B.L. Altshuler, The focusing of electron flow and a Veselago lens in graphene p-n junctions., *Science (New York, N.Y.)*. 315 (2007) 1252-5.

- [30] A. Nikishov, Barrier scattering in field theory removal of Klein paradox, Nuclear Physics B. 21 (1970) 346-358.
- [31] D. Dragoman, Evidence against Klein paradox in graphene, Physica Scripta. 79 (2009) 015003.
- [32] M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, A.K. Geim, Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene, Nature Physics. 2 (2006) 620-625.
- [33] A.F. Young, P. Kim, Quantum interference and Klein tunnelling in graphene heterojunctions, Nature Physics. 5 (2009) 222-226.
- [34] Y.-S. Park, R.K. Willardson, E.R. Weber, SiC materials and devices, Academic Press, San Diego, CA, 2006.
- [35] E. Janzen, O. Kordina, A. Henry, W.M. Chen, N.T. Son, B. Monemar, et al., SiC - A semiconductor for high-power, high-temperature and high-frequency devices, Physica Scripta. 54 (1994) 283-290.
- [36] S.E. Saddow, A. Agarwal, Advances in Silicon Carbide Processing and Applications, Artech House, Inc, Norwood, MA, n.d.
- [37] U. Starke, J. Bernhardt, J. Schardt, K. Heinz, SiC surface reconstruction: Relevancy of atomic structure for growth technology, Surface Review and Letters. 6 (1999) 1129-1141.
- [38] New Semiconductor Materials. Characteristics and Properties, Ioffe Physico-Technical Institute. <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/>. (n.d.).
- [39] I. Forbeaux, J.M. Themlin, A. Charrier, F. Thibaudau, J.M. Debever, Solid-state graphitization mechanisms of silicon carbide 6H-SiC polar faces, Applied Surface Science. 162 (2000) 406-412.
- [40] T.L. Chu, R.B. Campbell, Chemical etching of silicon carbide with hydrogen, Journal of the Electrochemical Society. 112 (1965) 955-956.
- [41] Z.Y. Xie, C.H. Wei, L.Y. Li, Q.M. Yu, J.H. Edgar, Gaseous etching of 6H-SiC at relatively low temperatures, Journal of Crystal Growth. 217 (2000) 115-124.
- [42] V. Ramachandran, M.F. Brady, A.R. Smith, R.M. Feenstra, D.W. Greve, Preparation of atomically flat surfaces on silicon carbide using hydrogen etching, Journal of Electronic Materials. 27 (1998) 308-312.
- [43] S. Soubatch, S.E. Saddow, S.P. Rao, W.Y. Lee, M. Konuma, U. Starke, Structure and morphology of 4H-SiC wafer surfaces after H<sub>2</sub>-Etching, Silicon Carbide and Related Materials 2004. 483 (2005) 761-764.
- [44] A.J. Vanbommel, J.E. Crombeen, A. Vantooren, LEED And Auger-electron observations of SiC (0001) surface, Surface Science. 48 (1975) 463-472.
- [45] F. Varchon, P. Mallet, J.Y. Veuillen, L. Magaud, Ripples in epitaxial graphene on the Si-terminated SiC(0001) surface, Physical Review B. 77 (2008) 235412.
- [46] T. Seyller, A. Bostwick, K.V. Emtsev, K. Horn, L. Ley, J.L. McChesney, et al., Epitaxial graphene: a new material, Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics. 245 (2008) 1436-1446.

- [47] S.W. Poon, W. Chen, E.S. Tok, A.T.S. Wee, Probing epitaxial growth of graphene on silicon carbide by metal decoration, *Applied Physics Letters*. 92 (2008) 104102.
- [48] J. Penuelas, A. Ouerghi, D. Lucot, C. David, J. Gierak, H. Estrade-Szwarcckopf, et al., Surface morphology and characterization of thin graphene films on SiC vicinal substrate, *Physical Review B*. 79 (2009) 4.
- [49] H. Huang, W. Chen, S. Chen, A.T.S. Wee, Bottom-up Growth of Epitaxial Graphene on 6H-SiC(0001), *Acs Nano*. 2 (2008) 2513-2518.
- [50] J. Hass, J.E. Millan-Otoya, P.N. First, E.H. Conrad, Interface structure of epitaxial graphene grown on 4H-SiC(0001), *Physical Review B*. 78 (2008).
- [51] W.A. de Heer, C. Berger, X.S. Wu, P.N. First, E.H. Conrad, X.B. Li, et al., Epitaxial graphene, *Solid State Communications*. 143 (2007) 92-100.
- [52] J. Hass, R. Feng, T. Li, X. Li, Z. Zong, W.A. de Heer, et al., Highly ordered graphene for two dimensional electronics, *Applied Physics Letters*. 89 (2006) 3.
- [53] M. Kusunoki, T. Suzuki, T. Hirayama, N. Shibata, K. Kaneko, A formation mechanism of carbon nanotube films on SiC(0001), *Applied Physics Letters*. 77 (2000) 531-533.
- [54] M. Kusunoki, T. Suzuki, K. Kaneko, M. Ito, Formation of self-aligned carbon nanotube films by surface decomposition of silicon carbide, *Philosophical Magazine Letters*. 79 (1999) 153-161.
- [55] M. Kusunoki, T. Suzuki, C. Honjo, C. Fisher, T. Hirayama, M. Nihei, et al., Patterned carbon nanotube films formed by surface decomposition of SiC wafers, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*. 42 (2003) L1486-L1488.
- [56] K.V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G.L. Kellogg, L. Ley, et al., Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide, *Nature Materials*. 8 (2009) 203-207.
- [57] T.G. Mendes-de-Sá, Crescimento de "multicamadas" de grafeno epitaxial em substratos de SiC à pressão atmosférica, Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.
- [58] J. Hass, F. Varchon, J.E. Millan-Otoya, M. Sprinkle, N. Sharma, W.A. De Heer, et al., Why multilayer graphene on 4H-SiC(0001)over-bar behaves like a single sheet of graphene, *Physical Review Letters*. 100 (2008).
- [59] I. Forbeaux, J.M. Themlin, J.M. Debever, High-temperature graphitization of the 6H-SiC (0001)over-bar face, *Surface Science*. 442 (1999) 9-18.
- [60] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, *Physics Reports-Review Section of Physics Letters*. 473 (2009) 51-87.
- [61] C. Faugeras, A. Neriére, M. Potemski, A. Mahmood, E. Dujardin, C. Berger, et al., Few-layer graphene on SiC, pyrolytic graphite, and graphene: A Raman scattering study, *Applied Physics Letters*. 92 (2008).

- [62] Z.H. Ni, W. Chen, X.F. Fan, J.L. Kuo, T. Yu, A.T.S. Wee, et al., Raman spectroscopy of epitaxial graphene on a SiC substrate, *Physical Review B*. 77 (2008).
- [63] J. Rohrl, M. Hundhausen, K.V. Emtsev, T. Seyller, R. Graupner, L. Ley, Raman spectra of epitaxial graphene on SiC(0001), *Applied Physics Letters*. 92 (2008).
- [64] D.S. Lee, C. Riedl, B. Krauss, K. von Klitzing, U. Starke, J.H. Smet, Raman Spectra of Epitaxial Graphene on SiC and of Epitaxial Graphene Transferred to SiO<sub>2</sub>, *Nano Letters*. 8 (2008) 4320-4325.
- [65] S. Shivaraman, M.V.S. Chandrashekar, J.J. Boeckl, M.G. Spencer, Thickness Estimation of Epitaxial Graphene on SiC Using Attenuation of Substrate Raman Intensity, *Journal of Electronic Materials*. 38 (2009) 725-730.
- [66] J. Borysiuk, R. Bozek, W. Strupinski, A. Wyszomolek, K. Grodecki, R. Steapniewski, et al., Transmission electron microscopy and scanning tunneling microscopy investigations of graphene on 4H-SiC(0001), *Journal of Applied Physics*. 105 (2009).
- [67] V.W. Brar, Y. Zhang, Y. Yayon, T. Ohta, J.L. McChesney, A. Bostwick, et al., Scanning tunneling spectroscopy of inhomogeneous electronic structure in monolayer and bilayer graphene on SiC, *Applied Physics Letters*. 91 (2007).
- [68] W. Chen, H. Xu, L. Liu, X.Y. Gao, D.C. Qi, G.W. Peng, et al., Atomic structure of the 6H-SiC(0001) nanomesh, *Surface Science*. 596 (2005) 176-186.
- [69] N.P. Guisinger, G.M. Rutter, J.N. Crain, C. Heiliger, P.N. First, J.A. Stroscio, Atomic-scale investigation of graphene formation on 6H-SiC(0001), *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 26 (2008) 932-937.
- [70] F. Hiebel, P. Mallet, F. Varchon, L. Magaud, J.Y. Veullen, Graphene-substrate interaction on 6H-SiC(0001)over bar): A scanning tunneling microscopy study, *Physical Review B*. 78 (2008).
- [71] P. Lauffer, K.V. Emtsev, R. Graupner, T. Seyller, L. Ley, S.A. Reshanov, et al., Atomic and electronic structure of few-layer graphene on SiC(0001) studied with scanning tunneling microscopy and spectroscopy, *Physical Review B*. 77 (2008).
- [72] P. Mallet, F. Varchon, C. Naud, L. Magaud, C. Berger, J.Y. Veullen, Electron states of mono- and bilayer graphene on SiC probed by scanning-tunneling microscopy, *Physical Review B*. 76 (2007).
- [73] C. Davisson, L.H. Germer, Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel, *Physical Review*. 30 (1927) 705.
- [74] M.A. Van Hove, W.H. Weinberg, C.-M. Can, Low-energy electron diffraction — Experiment and theory, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1986.
- [75] J.B. Pendry, Low energy electron diffraction: the theory and its application to determination of surface structure, Academic Press, New York, 1974.



- [76] C. Riedl, U. Starke, J. Bernhardt, M. Franke, K. Heinz, Structural properties of the graphene-SiC(0001) interface as a key for the preparation of homogeneous large-terrace graphene surfaces, *Physical Review B*. 76 (2007).
- [77] I. Forbeaux, J.M. Themlin, J.M. Debever, Heteroepitaxial graphite on 6H-SiC(0001): Interface formation through conduction-band electronic structure, *Physical Review B*. 58 (1998) 16396-16406.
- [78] H. Dosch, *Critical phenomena at surfaces and interfaces*: evanescent X-ray and neutron scattering, Springer-Verlag, 1992.
- [79] J. Hass, R. Feng, J.E. Millan-Otoya, X. Li, M. Sprinkle, P.N. First, et al., Structural properties of the multilayer graphene/4H-SiC(000(1) overbar) system as determined by surface x-ray diffraction, *Physical Review B*. 75 (2007).
- [80] G. Renaud, A. Barbier, O. Robach, Growth, structure, and morphology of the Pd/MgO(001) interface: Epitaxial site and interfacial distance, *Physical Review B*. 60 (1999) 5872-5882.
- [81] C. Gómez-Navarro, J.C. Meyer, R.S. Sundaram, A. Chuvilin, S. Kurasch, M. Burghard, et al., Atomic structure of reduced graphene oxide., *Nano Letters*. 10 (2010) 1144-8.
- [82] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*. 140 (1965) A1133-A1138.
- [83] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, et al., The SIESTA method for ab initio order- N materials simulation, *Journal of Physics: Condensed Matter*. 14 (2002) 2745-2779.
- [84] N. Ferralis, R. Maboudian, C. Carraro, Evidence of Structural Strain in Epitaxial Graphene Layers on 6H-SiC(0001), *Physical Review Letters*. 101 (2008).
- [85] T. Ohta, F. El Gabaly, A. Bostwick, J.L. McChesney, K.V. Emtsev, A.K. Schmid, et al., Morphology of graphene thin film growth on SiC(0001), *New Journal of Physics*. 10 (2008).
- [86] J. Burton, L. Sun, F. Long, Z. Feng, I. Ferguson, First- and second-order Raman scattering from semi-insulating 4H-SiC, *Physical Review B*. 59 (1999) 7282-7284.
- [87] S. Bhaviripudi, X. Jia, M.S. Dresselhaus, J. Kong, Role of kinetic factors in chemical vapor deposition synthesis of uniform large area graphene using copper catalyst., *Nano Letters*. 10 (2010) 4128-33.
- [88] Q. Yu, L.A. Jauregui, W. Wu, R. Colby, J. Tian, Z. Su, et al., Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition., *Nature Materials*. 10 (2011) 443-9.
- [89] X. Li, C.W. Magnuson, A. Venugopal, R.M. Tromp, J.B. Hannon, E.M. Vogel, et al., Large-area graphene single crystals grown by low-pressure chemical vapor deposition of methane on copper., *Journal of the American Chemical Society*. 133 (2011) 2816-9.

- [90] W. Bao, F. Miao, Z. Chen, H. Zhang, W. Jang, C. Dames, et al., Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes., *Nature Nanotechnology*. 4 (2009) 562-6.
- [91] G. Giovannetti, P. Khomyakov, G. Brocks, P. Kelly, J. van den Brink, Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride: Ab initio density functional calculations, *Physical Review B*. 76 (2007) 073103.
- [92] Y. Kubota, K. Watanabe, O. Tsuda, T. Taniguchi, Hexagonal Boron Nitride Single Crystal Growth at Atmospheric Pressure Using Ni–Cr Solvent, *Chemistry of Materials*. 20 (2008) 1661-1663.
- [93] C.R. Dean, A.F. Young, P. Cadden-Zimansky, L. Wang, H. Ren, K. Watanabe, et al., Multicomponent fractional quantum Hall effect in graphene, *Nature Physics*. 7 (2011) 693-696.
- [94] L.A. Ponomarenko, A.K. Geim, A.A. Zhukov, R. Jalil, S.V. Morozov, K.S. Novoselov, et al., Tunable metal–insulator transition in double-layer graphene heterostructures, *Nature Physics*. advance on (2011).
- [95] R. Decker, Y. Wang, V.W. Brar, W. Regan, H.-Z. Tsai, Q. Wu, et al., Local Electronic Properties of Graphene on a BN Substrate via Scanning Tunneling Microscopy., *Nano Letters*. 11 (2011) 2291-2295.

## Apêndice 1 – Artigos publicados

Artigos publicados durante o período de doutorado, correspondente aos meses de 03/2008 à 05/2012.

- [1] **A.M.B. Goncalves**, A Malachias, M S Mazzoni, R G Lacerda, R Magalhães-Paniago, Metastable phase formation and structural evolution of epitaxial Graphene grown on SiC(001) under a temperature gradient, Nanotechnology. 22 (2012) 175603.
- [2] N.K. Memon, S.D. Tse, J.F. Al-Sharab, H. Yamaguchi, **A.M.B. Goncalves**, B.H. Kear, *et al.*, Flame Synthesis of Graphene Films in Open Environments, Carbon. 49 (2011) 5064-5070.
- [3] D.C.B. Alves, **A.M.B. Goncalves**, L.C. Campos, E.S. Avila, R.G. Lacerda, A.S. Ferlauto, Hydrogen sensing in titanate nanotubes associated with modulation in protonic conduction, Nanotechnology. 22 (2011) 235501.
- [4] B.S. Archanjo, G.V. Silveira, **A.M.B. Goncalves**, D.C.B. Alves, A.S. Ferlauto, R.G. Lacerda, *et al.*, Fabrication of gas nanosensors and microsensors via local anodic oxidation., Langmuir The Acs Journal Of Surfaces And Colloids. 25 (2009) 602-605.
- [5] **A.M.B. Goncalves**, L.C. Campos, A.S. Ferlauto, R.G. Lacerda, On the growth and electrical characterization of CuO nanowires by thermal oxidation, Journal of Applied Physics. 106 (2009) 034303.