

Thiago Grasiano Mendes de Sá

Crescimento de “multicamadas” de grafeno epitaxial em substratos de SiC à pressão atmosférica

Belo Horizonte

Março de 2011

Thiago Grasiano Mendes de Sá

Crescimento de “multicamadas” de grafeno epitaxial em substratos de SiC à pressão atmosférica

Dissertação apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS como requisito parcial para obtenção do grau de MESTRE EM FÍSICA

Orientador: Rodrigo Gribel Lacerda

Área de concentração: Física do Estado Sólido

Orientador:

Rodrigo Gribel Lacerda

Belo Horizonte

Março de 2011



Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física
Caixa Postal 702
30.123-970 Belo Horizonte - MG - Brasil

Telefone (xx) (31) 3409 5637
(xx) (31) 3409 5633
Fax (xx) (31) 3409 5688
(xx) (31) 3409 5600
e-mail pgfisica@fisica.ufmg.br

A presente dissertação, intitulada "**Crescimento de "multi-camadas" de grafeno epitaxial em substratos de SiC a pressão atmosférica**" de autoria de **THIAGO GRASIANO MENDES DE SÁ** submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA** em 10 de março de 2011.

Belo Horizonte, 10 de março de 2011.


Prof. Rodrigo Gribel Lacerda
Departamento de Física - UFMG


Prof. Ariete Righi
Departamento de Física - UFMG


Prof. Edmar Avellar Soares
Departamento de Física - UFMG

*Dedico esta dissertação a Geim & Novoselov,
ganhadores do prêmio Nobel de Física em 2010
por importantes descobertas na Física do grafeno.*

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus, por tudo que ele tem proporcionado na minha vida. Nem digo tudo de bom, pois tudo que Deus proporciona a alguém é bom por definição.

Agradeço também à minha linda Rúbia, por todo o amor e carinho dedicado a mim e por estes mais de quatro anos de convivência. Muitos amigos meus diriam: ela merece um prêmio. Mas ela até ri das minha piadas...

À minha família, minha mãe (Lúcia), meu pai (Juraci), minhas irmãs (Bruna e Camila), que sempre me apoiou nos meus estudos e decisões profissionais, e também na vida de forma geral. Toda a minha formação pessoal, de valores, de caráter, etc, eu devo à minha família.

Ah, e não poderia me esquecer também que tive uma grande ajuda do Além! Tanto para aprender as coisas no laboratório, quanto para obter o forno para eu crescer as minhas amostras, eu tive ajuda do Além! Não, não estou falando de algo sobrenatural, estou falando do Além-Mar. Se bem que natural ele não é, né...

Agradeço também à galera do mestrado, pela ótima convivência nestes 4 anos (2 da graduação) desde o esquentadinho do Massote (calma Daniel, não precisa apelar) até o sereno Adriano, que só de olhar a gente já fica calmo. Tem também a versão otimista do Adriano, o Jean: “Calma, no final tudo vai dar certo”. Ah, e também não há como esquecer das sapateadas da Regiane, mesmo ela gostando mais de São João... Também à *Alanis*, quero dizer, Alana, com quem eu fiz um ótimo trabalho de Mecânica Estatística. Tenho de agradecer a todos. O Alexandre (cabeludinho) e o Longuinhas (tri-atleta), que eu levei pro Kung Fu. O Bispo e a Ana, a outra Ana. Bruno, Clyffe, Eduardo, Rapaiz, Jenaína (“faiz parte”, que coisa, como é que escreve o “r” enrolado?), Júnior (com papos muitos viajados para qualquer assunto), Lígia e Mangos (Cueba’s Dance!), Nestor (o boliviano, quero dizer, o colombiano!), Pauline, Pedro, Roberto, Thonimar, o metaleiro Joílson. Ah, o Lucas Musnich, pelas discussões sobre Raman.

Agradeço também ao pessoal do laboratório de Nanomateriais: Erick, Sérgio, Daiana, Maria Alice, Erickinho (Samuel), Evandro, Viviane, Ive. Ah, e é claro, ao trio parada dura, Jordana, Juliana e Ingrid, que sempre me fazem rir de alguma coisa. Tudo que eu

sei dos laboratórios vem deles e é claro, antes de mais nada, do Além...

Ao pessoal do DA da Física, pelos momentos jogando *Rush!* para descontrair e pelo eco que tem no DA (“E aí, galera!”).

Ao pessoal do Kung Fu, pela amizade, descontração e por me ajudarem a relaxar, cansando o corpo para descansar a mente.

Ah, e é claro, um agradecimento especial ao Rodrigo, que me orientou neste mestrado e que compartilhou das minhas dificuldades e alegrias, além de me dar uma excelente orientação. Muito obrigado, Rodrigo, por me passar esta mega empolgação com as nano-coisas!

Obrigado também ao professor Rogério Paniago, com quem eu fiz as medidas no LNLS e que me ajudou a entender os dados de difração de raios-X, sempre demonstrando uma grande disponibilidade em ajudar.

Obrigado também à CAPES, que pagou a minha bolsa de estudos e aos outros órgãos financiadores, que possibilitaram a minha ida a eventos durante o mestrado ou mesmo possibilitaram verbas para a pesquisa em si: CNPq/MCT, INCT/Carbono, Fapemig, Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono e Petrobras. Em relação às medidas, ainda tenho de agradecer ao Centro de Microscopia da UFMG, LNLS e ao Professor Bernardo Neves, por algumas das medidas de AFM.

Com certeza, há mais pessoas que eu gostaria de agradecer, mas acabei não lembrando na hora de escrever aqui. Fica aqui o meu agradecimento para estas pessoas. Também agradeço a você, por estar lendo a minha dissertação.

*“Se eu me tornar menos faminto
que curioso, curioso
o mar escuro trará o medo lado a lado
com os corais mais coloridos*

*Valeu a pena, ê ê, valeu a pena, ê ê
sou pescador de ilusões!”*

O Rappa

Resumo

Neste trabalho, investigamos o processo de crescimento bem como a estrutura do grafeno epitaxial crescido na face do carbono de substratos de carbeto de silício (SiC). O crescimento foi realizado à pressão atmosférica, em um forno sob atmosfera de Argônio (Ar). A produção do grafeno acontece quando aquecemos o substrato de SiC a temperaturas em torno de 1775 °C. Nesta condição, ocorre a sublimação dos átomos de Si e os de carbono remanescentes na superfície se ligam com hibridização sp^2 . Técnicas de difração de raios-X, espectroscopia Raman e microscopia de força atômica foram utilizadas para caracterizar o material produzido. Análises dos espectros de Raman mostraram um material com estrutura semelhante ao grafeno. Além disso, a técnica de difração de raios-X indicou a presença de várias camadas de grafeno, com distâncias interplanares entre aquelas do grafite com empilhamento Bernal e do grafite turbostrático. Esses resultados demonstram que o material preparado pode ser considerado um grafite desacoplado, onde a interação entre os planos é fraca, com cada um destes se comportando como um grafeno isolado. Sendo assim, esse material possui um grande potencial para aplicações do grafeno em microeletrônica, podendo apresentar inclusive vantagens em relação à monocamada de grafeno.

Palavras-chave: grafeno, filmes de grafeno, espectroscopia Raman, difração de raios-X.

Abstract

In this work, we investigate the growth process and structure of epitaxial graphene grown on the C-face of silicon carbide (SiC) substrates. The growth was performed at atmospheric pressure in a furnace with an Argon (Ar) environment. The graphene production happens at about 1775 °C. At this condition, the silicon atoms sublime and the remaining carbon atoms on the surface bind with sp^2 hybridization. X-ray diffraction, Raman spectroscopy and atomic force microscopy was used to characterize the material produced. Analyses of Raman spectra showed a material with structure similar to graphene. Moreover, X-ray diffraction indicated the presence of many layers of graphene, with interplanar distances between the Bernal and turbostratic graphite. These results demonstrate that the prepared material can be considered a decoupled graphite, where the interaction between planes is weak with each other, behaving like an isolated graphene. Therefore, this material has great potential for applications in microelectronics, and can even show advantages compared to monolayer graphene, as it will become clear in this Master dissertation.

Keywords: graphene, graphene films, Raman spectroscopy, X-ray diffraction.

Lista de Figuras

- 2.1 Estruturas cristalinas dos diferentes alótropos do carbono. Diamante e grafite, tridimensionais ($3D$); grafeno, bidimensional ($2D$); nanotubos, unidimensionais ($1D$); e fulerenos, zero-dimensionais ($0D$) [1]. p. 23
- 2.2 Grafeno esfoliado micromecanicamente. Imagens óticas de (a) grafite, (b) grafeno de poucas camadas (FLG) e grafeno monocamada (contraste púrpura mais claro) numa camada de $SiO_2 \sim 300nm$. Cores amareladas indicam amostras mais grossas (\sim centenas de nm) enquanto contrastes azulados e mais claros indicam amostras mais finas [2]. p. 25
- 2.3 Redes (a) direta e (b) recíproca do grafeno. \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são os vetores unitários da rede direta e \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 são os da rede recíproca. O losango em (a) representa a célula unitária do grafeno e a região cinza em (b), sua primeira zona de Brillouin. As relações de dispersão de energia são obtidas ao longo do perímetro do triângulo tracejado em (b), com vértices em Γ , M e K (Adaptada de [3]). p. 28
- 2.4 Relações de dispersão de energia do grafeno mostradas em toda BZ. No detalhe, as relações de dispersão de energia para as direções de alta simetria dadas pelo triângulo ΓMK da figura 2.3(b) [3]. p. 32
- 2.5 Relações de dispersão de energia para as direções de alta simetria dadas pelo triângulo ΓMK da figura 2.3, incluindo as bandas σ e σ^* . A dispersão linear em torno do ponto K é clara na figura (Adaptada de [3]). p. 33
- 3.1 Modulação da intensidade da luz espalhada devido à polarizabilidade. De cima para baixo: campo elétrico da radiação incidente, polarizabilidade do material e campo elétrico da radiação refletida, todos em função do tempo (Adaptada de [4]). p. 35

3.2	Diagrama de níveis de energia mostrando os espalhamentos: (a) Rayleigh; (b) Stokes; (c) anti-Stokes. As setas para cima representam os fótons incidentes e as setas para baixo, os espalhados. Os traços horizontais são níveis de energia, sendo aqueles da parte de baixo da figura os vibracionais. (Adaptado de [4]).	p. 35
3.3	Diagrama representando o espalhamento Raman Stokes de primeira ordem [5].	p. 38
3.4	(a) Diagrama de dispersão de fônons para o grafeno, calculado para as direções de alta simetria, $\Gamma\text{MK}\Gamma$. (b) Densidade de estados de fônons para o grafeno (Adaptada de [5]).	p. 40
3.5	(a) Espectro Raman de uma amostra de grafeno monocamada livre de defeitos, mostrando as bandas G , G^* e G' , utilizando um LASER com energia de excitação de 2,41 eV. (b) Espectro Raman de uma amostra de grafeno monocamada com defeitos, na qual as bandas D e D' também aparecem [6].	p. 41
3.6	De cima para baixo: Espectro Raman de grafite, nanotubos de carbono metálicos e semicondutores e carbono amorfo de baixa e alta concentração da fase sp^3 [7].	p. 42
3.7	Modo LO da banda G do grafeno. as setas indicam o movimento dos átomos neste modo (Adaptada de [8]).	p. 42
3.8	Visão esquemática dos principais processos Raman do grafeno. (a) Processo Raman de primeira ordem que dá origem à banda G . (b) e (d): Processos Raman de segunda ordem com um fônon dando origem (b) à banda D (inter-vales) e (d) à banda D' (intra-vaies). (c) Processo Raman de segunda ordem com dois fônons dando origem à banda G' . (e) Possível tripla ressonância dando origem à banda G' [6].	p. 43
3.9	(a) e (b): evolução da banda G como função do número de camadas para excitações de 514 e 633 nm. (c) e (d): evolução da banda G' como função do número de camadas para excitações de 514 e 633 nm [7].	p. 45
3.10	Dependência da frequência da banda G' com a energia do LASER. Os círculos correspondem ao grafeno e os losangos ao grafite turbostrático (Adaptada de [9]).	p. 46

4.1	Uma reflexão de Bragg de uma família particular de planos da rede, separados por uma distância d . Os raios incidente e refletido de dois planos vizinhos são mostrados. A diferença de caminho é $2d \sin\theta$ [10].	p. 48
4.2	Força entre a ponteira e a amostra em função da distância entre elas, mostrando os regimes de operação de um AFM [11].	p. 50
5.1	Célula unitária das estruturas 4H- e 6H-SiC. Círculos cheios são átomos de carbono e círculos vazios são átomos de silício [12].	p. 53
5.2	(a) e (b) são duas células unitárias da estrutura grafeno-SiC ($6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$) $R30$, uma com o grafeno rodado de $30,0^\circ$ e a outra com o grafeno rodado de $-2,204^\circ$ relativo à célula unitária do SiC (linha vermelha em relação a \mathbf{a}_{SiC}). Círculos abertos são átomos no SiC e círculos preenchidos são átomos de C da folha de grafeno. As áreas sombreadas mostram pontos de alta simetria entre as redes do grafeno e do SiC. Uma célula unitária (6×6) conectando os pontos de alta simetria é mostrada (quase-célula da estrutura). (c) Uma célula ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) $R30$ com o grafeno rodado de $6,59^\circ$ é mostrada também com sua quase-célula (2×2) [12].	p. 55
5.3	Tratamento térmico com H_2 para criar degraus atômicamente planos. O contraste de cinza representa diferentes alturas na amostra, sendo preta a parte mais baixa e branca parte mais alta da superfície. (a) Amostra apenas polida (sem o tratamento). Podemos ver várias marcas de polimento na superfície. (b) Após o tratamento, são produzidos degraus de mais de $0,5 \mu\text{m}$ de largura e que se estendem por vários micrômetros de comprimento (Adaptado de [13]).	p. 56

5.4	Imagens de AFM das mudanças morfológicas de um 6H-SiC(0001) durante o crescimento de grafeno. (a) Superfície inicial após o tratamento térmico com H ₂ . A altura do degrau é de 15Å. (b) Grafeno com espessura nominal de 1 monocamada formado por aquecimento em UHV a ~ 1280 °C. (c) Grafeno com espessura nominal de 1,2 monocamadas formado por aquecimento em Ar ($p = 900$ mbar, $T = 1650$ °C). (d) Ampliação de uma região do filme mostrado em (c). Na parte da direita, a altura da imagem foi ajustada para deixar cada degrau com altura constante. O perfil mostra que pequenas depressões de 4 a 8Å de altura existem nas bordas dos degraus devido à nucleação de uma segunda ou até terceira camada. O número de camadas está representado no gráfico pelo contraste de cinza e pelos números (1, 2 e 3), na parte superior (Adaptada de [14]).	p. 60
5.5	Comparação do espectro Raman do grafeno epitaxial em 6H-SiC(0001) crescido em Ar (vermelho) e em UHV (azul). Os espectros das linhas <i>D</i> e <i>G</i> estão corrigidos pela subtração do sinal do substrato. Estas são medidas referentes ao mesmo trabalho mostrado na figura 5.4 (Adaptada de [14]).	p. 61
5.6	Imagens de AFM para filmes de grafeno crescidos a 1600 °C na face do C do SiC. (a) Processo feito com pressão controlada de Ar. (b) Processo em UHV (Adaptada de [15]).	p. 63
5.7	Descrições gerais da morfologia do grafeno epitaxial como função da temperatura e da pressão de Ar durante o crescimento. Pressão de Ar zero corresponde a um crescimento <i>in vacuo</i> a 10 ⁻⁵ mbar [16].	p. 64
5.8	Modelo esquemático da interface grafeno/SiC. O modelo consiste do cristal (<i>bulk</i>) com a última camada representada, que pode ser reconstruída ou não, e uma camada de interface (<i>layer-0</i>) entre o cristal e o filme de grafeno. σ_G é a rugosidade da camada de grafeno. D_0 é a distância entre o último átomo da camada de interface e a primeira camada de grafeno (<i>layer-1</i>) [12].	p. 65

- 5.9 Modelos de bola de bilhar da interface grafeno/SiC para o grafeno crescido na face do Si do SiC. Os círculos abertos são átomos de Si e os preenchidos são de C. (a) Cristal de SiC (*bulk*), mostrando as densidades ρ do Si e do C, que foram tomadas como referência. (b) Modelo de adátomos de Si (*Si-adatom*). (c) Modelo de adátomos de C (*C-adatom*) (Adaptada de [12]). p. 66
- 5.10 Estrutura das bandas π e π^* próximas a E_F medidas por ARPES com $k_{\parallel} = -1,703\text{\AA}^{-1}$, para o grafeno epitaxial crescido na face do Si. (a) a (d) correspondem a medidas de 1 a 4 camadas de grafeno, respectivamente. As linhas tracejadas são referentes a cálculos de combinação linear de orbitais atômicos (*tight-binding*) para empilhamentos do tipo Bernal (linhas laranjadas e vermelhas) e romboédrico (linhas azuis) [12]. p. 66
- 5.11 Modelos de bola de bilhar do grafeno epitaxial crescido na face do C. (a) Cristal de SiC (*bulk*). Modelos de interface entre o substrato e o filme de grafeno: (b) C ondulado (*C-corrugated*); (c) C abundante (*C-rich*). Círculos preenchidos são átomos de C e círculos abertos são átomos de Si. Os átomos rachurados são átomos de C na primeira camada de grafeno. Os espaçamentos entre camadas e as densidades (relativas ao cristal de SiC) estão mostrados na figura (Adaptada de [17, 12]). p. 67
- 5.12 Varreduras de ARPES tomadas em torno do ponto K ($k_x = 1,704\text{\AA}$) para um filme de 10 camadas de grafeno na face do C do SiC. A energia do fóton é de 36 eV. As varreduras foram feitas em duas direções de emissão diferentes: (a) ao longo da direção SiC[21 $\bar{3}$ 0]; (b) direção SiC[10 $\bar{1}$ 0] [18]. p. 68
- 5.13 (a) Rede 3D do grafite. A linha pontilhada representa a célula unitária. (b) Vista de cima da rede do grafite. Círculos pretos são átomos do “tipo 1”(ficam alinhados com um átomo da camada superior e outro da camada inferior). Os outros são átomos do “tipo 2”(ficam alinhados com os centros de hexágonos das camadas vizinhas). Os círculos cinzas são das camadas tipo *A* e os círculos brancos, das camadas tipo *B*. Os vetores unitários do grafite, \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 estão representados na figura [19]. p. 69

- 5.14 (a) Imagem LEED coletada a 67,9 eV de um 4H-SiC(000 $\bar{1}$) com ~ 10 camadas de grafeno mostrando apenas os pontos do grafeno e os arcos difusos. Estão mostrados para referência a direção SiC[10 $\bar{1}$ 0] e os vetores da rede recíproca do SiC ($6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$) $R30$, \mathcal{A}^* e \mathcal{B}^* . (b) Varredura azimutal de raios-X do arco grafítico difuso em torno de $\phi = 0$ e $|q| = |a^*|$ [20, 12]. p. 71
- 5.15 (a) Célula unitária esquemática de uma par de folhas de grafeno com falha do tipo $\sqrt{13} \times \sqrt{13}R46, 1^\circ$ (linha tracejada). Círculos escuros são átomos de C $R30$ (\mathbf{a} e \mathbf{b} são os vetores unitários do grafeno). Círculos cinzas são átomos de C no plano $R2^+$ logo abaixo, rodado de $32, 204^\circ$ em relação ao plano de cima. (b) Imagem de STM de um grafeno da face do C mostrando a super-rede periódica com a célula $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$. (c) Imagem de STM de alta resolução (corrente constante de 100 pA, tensão de polarização da amostra de $-0,8$ V) da célula unitária da $\sqrt{13} \times \sqrt{13}R46, 1^\circ$ (linha sólida) e as direções principais do grafeno (linha tracejada). Para fazer a imagem, um filtro de atenuação gaussiana foi usado em (c) para reduzir o enrugamento atômico (15 – 20 pm pico a pico nos dados como coletados) relativo à super-rede (~ 8 pm pico a pico) [20, 12]. p. 72
- 5.16 Comparação das estruturas de bandas de ARPES próximas ao ponto K para uma monocamada de grafeno e para uma bicamada AB . A dispersão calculada por combinação linear de orbitais atômicos está mostrada para (a) monocamada de grafeno e (b) bicamada AB . (c) e (d) mostram duas medidas experimentais para as bandas das multicamadas de grafeno da face do C na direção SiC[00 $\bar{1}$ 0]. (c) mostra apenas bandas lineares de grafeno e (d) mostra tanto bandas lineares como bandas parabólicas típicas do empilhamento AB . A energia do fóton é 36 eV e o tamanho do feixe é $40 \mu\text{m}$ [18]. p. 73
- 5.17 Estrutura de bandas de energia calculadas para três formas de grafeno: folhas de grafeno isoladas (linha pontilhada vermelha), grafeno bicamada $AB \dots$ (linha tracejada azul) e par com falha $R30/R2^+$ (linha sólida preta). No detalhe, a estrutura de bandas de energia próxima ao ponto K [20, 18]. p. 74

6.1	Foto do forno utilizado durante o trabalho. Em (a), vemos uma foto do forno em operação (a mais de 1500 °C) e em (b), do cadinho utilizado para colocar e aquecer a amostra.	p. 75
6.2	Imagens de AFM dos tratamentos térmicos com H ₂ testados. Foram feitos crescimentos com 500 cm ³ /min de H ₂ , durante 10min. As temperaturas utilizadas foram: (a) 1500 °C, (b) 1600 °C e (c) 1700 °C.	p. 78
6.3	Imagens de AFM dos crescimentos a 1775 °C, com os dois menores tempos testados. (a): 7,5 min. (b), (c) e (d): 15 min, sendo (b) referente a uma amostra e (c) e (d) a outra. Em (b), podemos notar os cumes característicos do grafeno crescido na face do C (linhas mais claras na imagem). Em (d), vemos reentrâncias nos degraus grandes, o que pode ser identificado como um estágio inicial de formação do grafeno.	p. 79
6.4	Imagens de AFM para três conjuntos de parâmetros diferentes de crescimento: (a) 1775 °C, 60 min; (b) 2000 °C, 30 min; (c) e (d) 2000 °C, 15 min. (d) é uma região central de (c) ampliada. Podemos notar uma grande rugosidade superficial em (a) e (b), onde surge uma estrutura parecida com “flocos” na superfície. Em (c) e (d), notamos a formação de degraus grandes, porém sem os cumes característicos do grafeno epitaxial da face do C.	p. 80
6.5	Espectros Raman típicos para diferentes condições de crescimento. As posições das bandas Raman principais do grafeno estão indicadas na figura. (a) Substrato de SiC e crescimentos de 1775 °C - 15 min e 1775 °C - 30 min. (b) 1775 °C - 37,5 min, 1775 °C - 45 min e 1775 °C - 60 min. Podemos notar a clara atenuação do sinal do substrato de acordo com o aumento do tempo de crescimento. Na letra (c), uma comparação do sinal Raman das amostras 1775 °C - 60 min e 2000 °C - 30 min.	p. 81
6.6	Resultados da banda G' para todas as medidas realizadas. (a) Posição do pico. Como pode ser visto na figura, a maior parte das medidas ficou entre 2698 e 2703 cm ⁻¹ . (b) Largura a meia altura. A maior parte ficou entre 26 e 39 cm ⁻¹	p. 82

6.7	Espectros Raman da amostra: 1775 °C 60 min. (a) Todas as medidas desta amostra. Os espectros foram normalizados pela banda <i>G</i> . (b) Comparação dos espectros de uma amostra de grafeno esfoliado (topo) e de grafeno epitaxial (parte de baixo). O espectro do epitaxial é o mesmo do 2° espectro mostrado de cima para baixo na letra (a).	p. 83
6.8	Imagens de microscópio óptico de duas amostras crescidas a 1775 °C - 15 min. (a) Amostra 5, que é a mesma daquela mostrada na imagem de AFM da figura 6.3(b) e nas medidas de Raman das figuras 6.5(a) e 6.6. (b) Amostra 9. Nesta amostra não foi possível detectar grafeno usando espectroscopia Raman.	p. 84
6.9	Medidas de microscopia óptica representativas dos crescimentos a 1775 °C e tempos: (a) 30 min; (b) 37, 5 min; (c) 45min; (d) 60 min.	p. 85
6.10	Imagens de microscopia óptica para as amostras crescidas a 2000 °C com os seguintes tempos: (a) 15 min; (b) 30 min.	p. 85
6.11	Medidas de difração de raios-X realizadas. Para a temperatura de 1775 °C, foram medidas as amostras com tempos de crescimento 30; 37, 5; 45 e 60 min e para 2000 °C, a de 30 min. Estão mostradas também as medidas do substrato de SiC e do porta-amostras vazio, para referência.	p. 86
6.12	Picos de difração de raios-X do grafeno epitaxial para as diferentes amostras. (a) 1775 °C - 30 min. (b) 1775 °C - 37, 5 min. (c) 1775 °C - 45 min (d) 1775 °C - 60 min. (e) 2000 °C - 30 min.	p. 87
6.13	Resultados das medidas de difração de raios-X para os crescimentos realizados a 1775 °C. (a) Distâncias interplanares. <i>d1</i> e <i>d2</i> são duas distâncias interplanares diferentes. Os valores para o grafite <i>AB</i> e para o turbostrático estão representados no gráfico, para referência. (b) Espessuras para as duas distâncias interplanares (<i>L1</i> e <i>L2</i>). É mostrada também a soma destas duas espessuras (<i>L1</i> + <i>L2</i>). (c) Número de camadas (<i>N</i>), a partir de (a) e (b).	p. 88
6.14	Modelos para o crescimento de muitas camadas de grafeno epitaxial na face do C. Em (a), as duas distâncias interplanares estariam separadas em duas fases distintas ao longo da direção perpendicular ao filme. Em (b), haveria sítios do filme com uma distância interplanar e outros sítios com a outra.	p. 91

Lista de Tabelas

2.1	Mobilidade eletrônica à temperatura ambiente de grafeno esfoliado para diferentes tipos de preparação do mesmo.	p. 24
5.1	Parâmetros estruturais de 4H- e 6H-SiC.	p. 53
5.2	Uma pequena lista de estruturas comensuráveis de grafeno/SiC.	p. 54
5.3	Mobilidade Hall (em $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) para barras Hall e estruturas van der Pauw para grafenos crescidos em UHV e a pressão atmosférica de Ar, medidas a $T = 300$ e 27K	p. 61
6.1	Temperaturas e tempos utilizados para o crescimento do grafeno epitaxial.	p. 76
6.2	Parâmetros calculados com base nas medidas de difração de raios-X, utilizando a Lei de Bragg para o cálculo das distâncias interplanares e a Lei de Scherrer para a largura. O número de camadas foi calculado dividindo a largura pela distância interplanar correspondente. As quatro primeiras linhas são referentes ao crescimento a 1775°C e a última linha ao crescimento a $2000^\circ\text{C} - 30\text{min}$	p. 88

Sumário

1	Introdução	p. 21
2	O Grafeno	p. 23
2.1	Métodos de produção	p. 25
2.1.1	Microesfoliação Mecânica	p. 25
2.1.2	Deposição Química na Fase Vapor (CVD)	p. 26
2.1.3	Sublimação de Carbetos	p. 26
2.2	Estrutura Eletrônica do Grafeno	p. 27
2.2.1	Método da Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO ou <i>tight binding</i>)	p. 29
3	Espectroscopia Raman	p. 34
3.1	Conceitos Básicos	p. 34
3.1.1	Teoria Clássica do Efeito Raman	p. 36
3.1.2	Teoria Quântica do Espalhamento Raman	p. 37
3.1.3	Espalhamento Raman Ressonante	p. 39
3.2	Espectro Raman do Grafeno	p. 39
3.2.1	Banda G	p. 41
3.2.2	Bandas G' e D	p. 43
3.2.2.1	Determinação do número de camadas	p. 44
4	Outras Técnicas Importantes	p. 47
4.1	Difração de raios-X	p. 47

4.1.1	Lei de Bragg	p. 47
4.1.2	Equação de Scherrer	p. 49
4.2	Microscopia de Força Atômica (AFM)	p. 49
5	Revisão de Crescimento de Grafeno Epitaxial em Carbetto de Silício	p. 52
5.1	O Carbetto de Silício (SiC)	p. 52
5.2	Epitaxia do Grafeno em SiC	p. 53
5.3	Preparação da Superfície	p. 55
5.4	O Crescimento	p. 57
5.4.1	Crescimento na face do Si	p. 57
5.4.1.1	Crescimento em Ultra Alto Vácuo (UHV)	p. 57
5.4.1.2	Crescimento a Pressão Atmosférica	p. 58
5.4.2	Crescimento na face do C	p. 61
5.4.2.1	Crescimento em Ultra Alto Vácuo (UHV)	p. 61
5.4.2.2	Crescimento a Pressão Atmosférica	p. 62
5.5	Estrutura do Grafeno Epitaxial em SiC	p. 64
5.5.1	Estrutura do Grafeno na face do Si	p. 65
5.5.2	Estrutura do Grafeno na face do C	p. 67
5.5.3	Empilhamento Rotacional na face do C	p. 69
6	Parte Experimental	p. 75
6.1	Coleta de dados	p. 75
6.2	Resultados Experimentais	p. 77
6.2.1	Microscopia de Força Atômica	p. 77
6.2.2	Espectroscopia Raman e imagens de microscópio	p. 79
6.2.3	Difração de Raios-X	p. 84
6.3	Análise dos resultados	p. 89

7 Conclusão

p. 92

Referências

p. 94

1 *Introdução*

O grupo Cidade Negra, em sua música *Pensamento*, diz: “Sendo que para você chegar terá que atravessar a fronteira do pensar”. O pensamento e a curiosidade sempre foram muito importantes para a humanidade. É basicamente do pensamento e da curiosidade que vem a diferença de nós seres humanos e dos outros animais. E é essa curiosidade que move a ciência como um todo, pois a ciência é baseada na busca da explicação para as coisas que existem e que podem existir. Sempre há coisas novas para se descobrir e mesmo as coisas velhas às vezes são redescobertas com sentidos diferentes.

O grafeno é um exemplo deste dinamismo que existe no meio científico. Na década de 30, Landau e Peierls disseram que cristais estritamente bidimensionais seriam termodinamicamente instáveis e por isso não poderiam existir [21]. Porém, em 1961, Boehm *et al* [22] conseguiram sintetizar folhas isoladas de grafeno por um método de esfoliação química e na década de 90 houve trabalhos em crescimento epitaxial de grafite a partir de SiC que indicavam monocamada de grafeno. Contudo, apenas a partir de 2004, começando pelo trabalho de Geim, Novoselov *et al* [23], a nova Física de duas dimensões dos elétrons no grafeno foi realmente investigada. Além disso, observando o grafite crescido a partir de SiC (carbeto de silício) na face do C, os cientistas perceberam que este material se comporta como se as camadas estivessem isoladas uma da outra, devido a um grande desacoplamento entre elas, como pode ser visto, por exemplo, no trabalho de Hass *et al* [20]. Este é o motivo do título deste trabalho, falar de multicamadas de grafeno e não de grafite. Portanto, um material de certa forma conhecido desde a década de 70 [24], o grafite formado a partir de SiC, mostrou características totalmente novas quando analisado novamente pelos cientistas.

Neste trabalho, procurei deixar a teoria relacionada com os experimentos explicada para depois tratar dos experimentos em si. Portanto, após esta introdução, vem o capítulo 2, onde o grafeno e as técnicas de produção mais recorrentes deste são apresentados. Além disso, são mostradas as redes cristalinas do grafeno tanto no espaço direto quanto no recíproco. Também é mostrada a dispersão eletrônica linear do grafeno, a partir de

cálculos de combinação linear de orbitais atômicos (LCAO, *linear combination of atomic orbitals*, conhecida também como *tight binding*). Depois, no capítulo 3, é discutida a espectroscopia Raman, que foi uma técnica muito utilizada no laboratório para caracterizar as multicamadas de grafeno crescidas. Os conceitos básicos da técnica e as características principais do espectro Raman do grafeno são apresentados. Dando continuidade às técnicas, no capítulo 4, são mostradas outras técnicas que também foram importantes durante o trabalho: a difração de raios-X (XRD, *X-ray diffraction*) e a microscopia de força atômica (AFM, *atomic force microscopy*). Após esta discussão, no capítulo 5 é feita uma breve revisão sobre a pesquisa já realizada em grafeno epitaxial crescido a partir de SiC. O SiC é apresentado e as formas de crescimento mais usuais, com foco na face do C, também. O capítulo 6 mostra a parte experimental realizada neste trabalho de mestrado. É mostrada a metodologia de trabalho, as medidas que foram feitas e a análise dessas medidas. Finalmente, no capítulo 7, é apresentada a conclusão do trabalho.

Um ponto importante que deve ser ressaltado é que neste trabalho, quando estiver escrito grafeno epitaxial, eu me refiro ao grafeno crescido a partir de SiC, que pode ser de uma ou mais camadas. Vou usar essa terminologia tanto para a face do Si quanto para a face do C. Na face do C em especial isso faz total sentido, uma vez que as multicamadas de grafeno se comportam como se fossem isoladas uma da outra, como já disse anteriormente.

Enfim, termino essa introdução dizendo que, se o Universo fosse algo dotado de sabedoria, eu poderia dizer que, para mim, a Física é a eterna descoberta da sabedoria do Universo. Espero que neste trabalho eu possa contribuir para esse processo de descoberta, que é um processo coletivo, onde a contribuição de cada cientista é importante.

2 O Grafeno

O carbono é um dos elementos mais versáteis da tabela periódica [25, 21, 1, 2]. Esta versatilidade está expressa não somente no enorme número de compostos de carbono ligado a outros elementos, mas também nas várias formas alotrópicas possíveis de estruturas que contém somente carbono. Quando os átomos deste tipo de estrutura estão ligados com hibridização sp^3 , o material formado é o diamante, que é uma estrutura tridimensional ($3D$). Se os átomos de carbono estiverem com hibridização sp^2 , várias estruturas diferentes podem ser formadas. Porém, todas estas estruturas tem como bloco básico o grafeno, uma estrutura $2D$, em que os átomos estão ligados numa rede formada de hexágonos, chamada de favo de mel. Quando várias folhas de grafeno são empilhadas uma sobre a outra, temos o grafite, que é uma estrutura $3D$. Se a folha de grafeno for enrolada no formato de um tubo, é formado o nanotubo de carbono, considerado $1D$. Finalmente, se a folha for enrolada na forma de uma esfera, obtém-se o fulereno, considerado como $0D$. Todas estas estruturas estão representadas na figura 2.1.

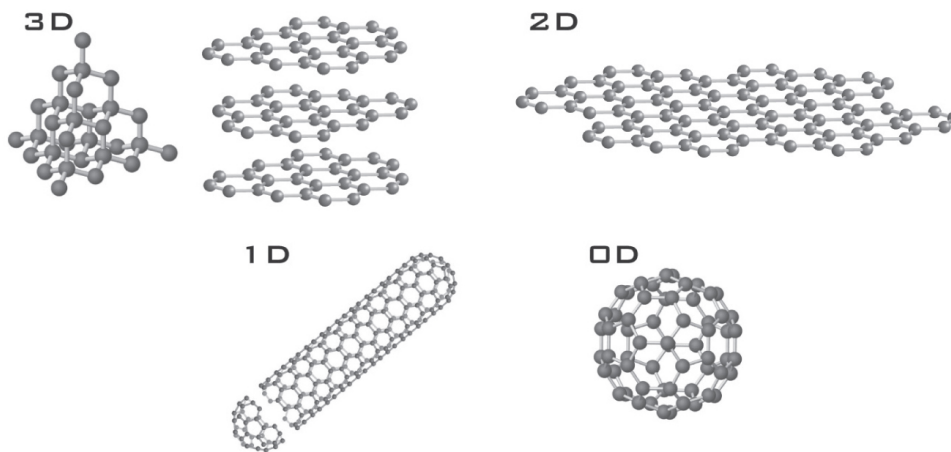


Figura 2.1: Estruturas cristalinas dos diferentes alótropos do carbono. Diamante e grafite, tridimensionais ($3D$); grafeno, bidimensional ($2D$); nanotubos, unidimensionais ($1D$); e fulerenos, zero-dimensionais ($0D$) [1].

De todas estas estruturas citadas, o grafeno é aquela estudada teoricamente há mais

tempo (desde a década de 40), devido ao fato de ser o bloco básico de todas as outras estruturas com hibridização sp^2 [21, 1]. Apesar de ter sido sintetizado pela primeira vez em 1962 através de um processo de esfoliação química [22], somente a partir de 2004 a Física de duas dimensões presente no comportamento dos elétrons no grafeno foi investigada [23]. O desenvolvimento científico do grafeno a partir de então foi tão importante que rendeu o prêmio Nobel de Física para seus para estes pesquisadores somente seis anos depois, em 2010 [26]. Mas, afinal, qual é o grande diferencial do grafeno? Mesmo com altíssima resistência mecânica e ótima condutividade térmica, as características que mais chamaram atenção da comunidade científica foram as eletrônicas. Devido à sua curva de dispersão eletrônica linear, que iremos tratar com mais detalhe na seção 2.2, o grafeno pode ser entendido como um semiconductor com banda de energia proibida (*gap*) nula e apresenta efeito Hall quântico (QHE)¹ à temperatura ambiente. Além disso, os elétrons podem sofrer transporte balístico com livre caminho médio da ordem do tamanho usual de dispositivos eletrônicos nanofabricados. Isso deixa a mobilidade de portadores (tanto elétrons quanto buracos) muito alta ($> 200\,000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$), de forma a ficar bem maior que a do silício, colocando o grafeno como um forte sucessor deste na indústria eletrônica. Alguns valores de mobilidade já registrados na literatura estão na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Mobilidade eletrônica à temperatura ambiente de grafeno esfoliado para diferentes tipos de preparação do mesmo.

Preparação	Mobilidade ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)
qualquer grafeno micro-mecanicamente depositado	$> 2\,000$
melhora na preparação de amostras, incluindo dessorção de adsorvidos por corrente de aquecimento	$> 25\,000$
grafeno em óxido	$< 40\,000$
grafeno suspenso e tratado termicamente	$> 200\,000$

Fonte: [2].

Existem diferentes formas de se produzir grafeno. As mais usuais, e que iremos descrever sucintamente nas próximas páginas, são: microesfoliação mecânica, deposição química na fase vapor e sublimação de carbetos.

¹Neste trabalho, optei por utilizar as expressões em português e suas abreviaturas em inglês, pois no jargão científico da área são estas as abreviaturas utilizadas.

2.1 Métodos de produção

2.1.1 Microesfoliação Mecânica

O método de microesfoliação mecânica foi o utilizado pelo primeiro grupo de pesquisadores a conseguir produzir grafeno [23]. Ele consiste basicamente em colocar uma fita adesiva sobre um pedaço de grafite pirolítico altamente orientado (HOPG), puxar a fita e transferir para um substrato de óxido de silício (SiO_2). A transferência é feita pressionando levemente a face descoberta do grafite (que está na fita) no substrato. O grafeno pode ser detectado visualmente utilizando um microscópio ótico, através do contraste em relação ao substrato. Se houver número diferente de camadas de grafeno em alguma região da amostra, o contraste também fica diferente. Um exemplo do que é observado no microscópio está na figura 2.2.

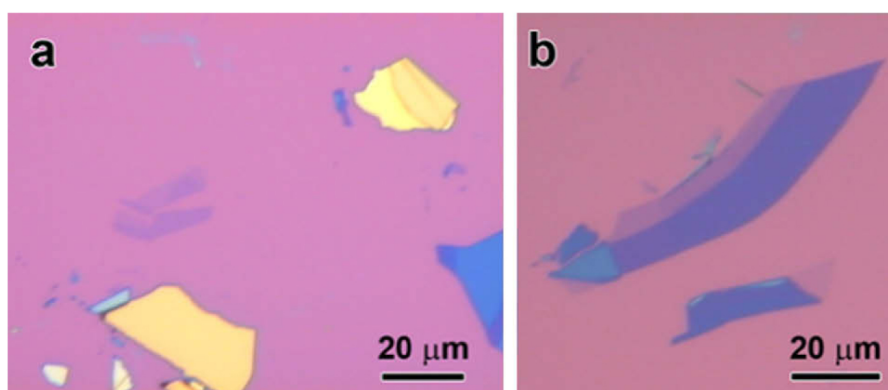


Figura 2.2: Grafeno esfoliado micromecanicamente. Imagens óticas de (a) grafite, (b) grafeno de poucas camadas (FLG) e grafeno monocamada (contraste púrpura mais claro) numa camada de $SiO_2 \sim 300\text{nm}$. Cores amareladas indicam amostras mais grossas (\sim centenas de nm) enquanto contrastes azulados e mais claros indicam amostras mais finas [2].

A transferência para o substrato só é possível porque o grafeno tende a interagir mais fortemente com a maioria dos outros materiais que com outras folhas de grafeno (ou grafite) [18]. Assim, o grafeno adere forte o suficiente no SiO_2 para deixar uma ou poucas camadas neste quando o grafite é apenas encostado no substrato. Após a deposição, é necessário retirar possíveis resíduos de cola do grafeno, pois esta pode prejudicar a mobilidade de portadores. Isso pode ser feito aquecendo a amostra em vácuo ou em atmosfera de argônio e hidrogênio.

Com o método de microesfoliação pode-se conseguir pedaços grandes de grafeno, da ordem de até $100\mu\text{m}$. Além disso, este é o método com que são conseguidas as melhores

características estruturais e elétricas, pois o grafeno fica mais cristalino. Porém, o processo é industrialmente inviável, o que justifica o investimento em outras formas de produção de grafeno.

2.1.2 Deposição Química na Fase Vapor (CVD)

Na deposição química a vapor, ou CVD, uma superfície de metal é colocada dentro de um forno com um gás que contém carbono em sua composição. Quando a temperatura é atingida, a molécula do gás é dissociada e o carbono adere à superfície de metal, formando o grafeno. A superfície de metal tem função tanto de catalisar a quebra da molécula quanto capturar o carbono.

Como consta na literatura [25, 2], vários metais já foram utilizados neste processo (como *Pt*, *Ru*, *Ir*, *Ni* e *Cu*) e vários gases já foram testados também (por exemplo, metano, etileno e benzeno), obtendo resultados diversos em relação ao número de camadas, à área produzida, à continuidade por sobre os degraus e à qualidade estrutural.

As vantagens deste tipo de processo são principalmente a possibilidade de grandes áreas cobertas e a compatibilidade com a tecnologia CMOS (semicondutor de óxido metálico complementar), já largamente utilizada na indústria microeletrônica. Isto é especialmente facilitado no caso do níquel e do cobre, por exemplo, que dissolvem facilmente em solução hidrocloreídrica, facilitando a transferência do grafeno para o substrato no qual o dispositivo é montado [2], no caso de materiais policristalinos. A principal desvantagem deste processo é a dificuldade no controle fino da espessura e da cobertura do metal durante o processo. Nos melhores casos, há variação de uma a três camadas de grafeno no filme. Mesmo assim, em um destes casos [27], utilizando o cobre como base para o crescimento a partir de uma mistura de metano e hidrogênio, conseguiu-se um material de centímetros de tamanho, com 95% de monocamada e os outros 5% compostos de bi e tricamada, o que é um excelente resultado.

2.1.3 Sublimação de Carbetos

O carbono é o elemento químico de maior ponto de fusão da tabela periódica. Além disso, como já foi dito, ele forma um grande número de ligações com outros elementos. Os carbetos, por sua vez, são cristais binários em que um dos elementos é o carbono. Portanto, uma forma possível de se produzir grafeno (ou grafite) é aquecer um carbeto, de forma que os átomos do outro elemento químico, que não o carbono, sublime. Assim,

fica-se com um excesso de carbono, que pode se religar na forma de grafeno.

O carbetto mais utilizado para esse fim é o carbetto de silício (SiC). As formas de fazer o processo, em geral, são em vácuo ou em atmosfera inerte controlada [2, 25], em geral com argônio. Em vácuo, a temperatura utilizada é da ordem de 1000 a 1300 °C e à pressão atmosférica as temperaturas são de ~ 1650 a 2000 °C. Há também casos em que a pressão de argônio é variada [16], o que varia a temperatura de crescimento. O grafeno em SiC é epitaxial, podendo ser feito em ambas as faces do carbetto (Si ou C), com características próprias de crescimento em cada uma das faces. Estas características serão tratadas mais adiante, no capítulo 5.

O crescimento em SiC tem como vantagens: o crescimento de um filme completo por sobre os degraus atômicos da superfície; o SiC já serve como substrato para o grafeno, não sendo necessária a transferência [14]; e o processo é facilmente escalonável utilizando a tecnologia CMOS. Como desvantagem, temos principalmente que o controle da espessura e uniformidade do filme é difícil.

Além do SiC , outros carbeto já foram utilizados para o crescimento de grafeno, mas com a técnica de CVD, e não de sublimação. Neste caso, podemos citar o TiC e o TaC , nos quais a morfologia das faces determina a forma dos pedaços de grafeno, ou seja, não ocorre a formação de filmes completos por toda a superfície do material [2].

2.2 Estrutura Eletrônica do Grafeno

O grafeno pode ser entendido como um cristal bidimensional. Na figura 2.3(a) está representada a rede direta do grafeno. \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são os vetores unitários. A e B são os dois átomos de carbono inequivalentes que são a base da rede. O losango representa a célula unitária do grafeno. Na figura 2.3(b) está representada a rede recíproca do grafeno. \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 são os vetores de rede recíproca. A zona de Brillouin (BZ) está representada como o hexágono cinza da figura. Nela está representado o triângulo ΓMK . Estes três pontos (Γ , M e K) são pontos de alta simetria da rede recíproca e as relações de dispersão de energia serão calculadas ao longo do perímetro deste triângulo.

A distância C-C no grafeno é de $a_{C-C} = 1,42\text{Å}$. Portanto, os vetores da rede direta representados na figura 2.3(a) podem ser expressos como:

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2} \right); \quad \mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{a}{2} \right); \quad (2.1)$$

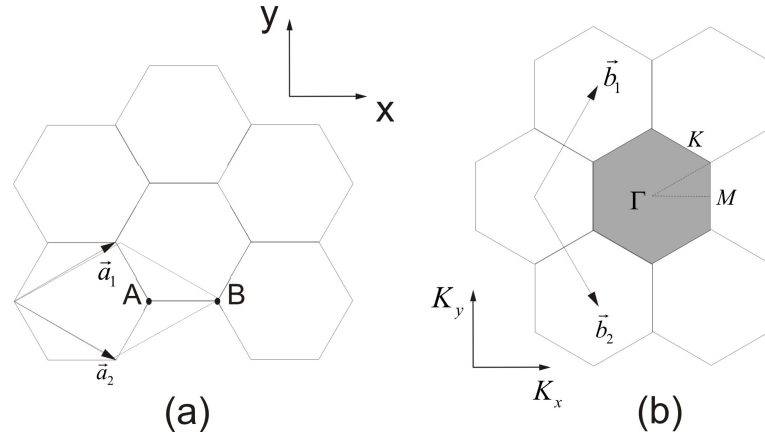


Figura 2.3: Redes (a) direta e (b) recíproca do grafeno. \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são os vetores unitários da rede direta e \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 são os da rede recíproca. O losango em (a) representa a célula unitária do grafeno e a região cinza em (b), sua primeira zona de Brillouin. As relações de dispersão de energia são obtidas ao longo do perímetro do triângulo tracejado em (b), com vértices em Γ , M e K (Adaptada de [3]).

onde $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = 1,42 \times \sqrt{3} = 2,46 \text{ \AA}$.

A condição de ortonormalidade entre os vetores das redes direta e recíproca é definida por Aschcroft & Mermin [10] como:

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (2.2)$$

sendo δ_{ij} o delta de Kronecker, definido como:

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

Aplicando esta relação de ortonormalidade e os vetores da rede direta, equação 2.1, chegamos aos vetores de rede recíproca do grafeno:

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right); \quad \mathbf{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{-2\pi}{a} \right). \quad (2.3)$$

Com isso, a constante de rede recíproca é $4\pi/\sqrt{3}a$. A partir destes vetores de rede recíproca que tal rede é construída. A partir dessa rede, é definida a primeira zona de Brillouin, como está representado na figura 2.3.

2.2.1 Método da Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO ou *tight binding*)

Devido à simetria das células unitárias na direção dos vetores da rede, toda função de onda do elétron, Ψ , deve satisfazer ao teorema de Bloch [3]:

$$T_{\mathbf{a}_i} \Psi = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} \Psi, \quad (2.4)$$

onde $T_{\mathbf{a}_i}$ é o operador translação em torno do vetor de rede \mathbf{a}_i e \mathbf{k} é o vetor de onda do elétron. Para satisfazer a equação 2.4, utilizamos no método LCAO o j -ésimo orbital atômico dos átomos da célula unitária. A função de Bloch $\Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ da ligação destes orbitais pode ser escrita como [3]:

$$\Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}); \quad (j = 1, \dots, n); \quad (2.5)$$

em que \mathbf{R} é a posição do átomo, ϕ_j é a função de onda atômica no estado j e n é o número de funções de onda na célula unitária, ou seja, temos n funções de onda no sólido para um dado \mathbf{k} .

Fazendo então uma interação de poucos vizinhos, vamos considerar que as funções Φ_j serão as funções de Bloch. Sendo assim, as autofunções do sólido podem ser escritas como combinação linear das Φ_j :

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{j'=1}^n C_{jj'}(\mathbf{k}) \Phi_{j'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (2.6)$$

com os coeficientes $C_{jj'}$ a serem determinados.

Sendo assim, o j -ésimo autovalor de energia pode ser calculado em função de \mathbf{k} :

$$E_j(\mathbf{k}) = \frac{\langle \Psi_j | \mathcal{H} | \Psi_j \rangle}{\langle \Psi_j | \Psi_j \rangle}, \quad (2.7)$$

onde \mathcal{H} é o hamiltoniano do sólido. Definindo [3]:

$$\mathcal{H}_{jj'}(\mathbf{k}) = \langle \Phi_j | \mathcal{H} | \Phi_{j'} \rangle; \quad \mathcal{S}_{jj'}(\mathbf{k}) = \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle; \quad (2.8)$$

onde $\mathcal{H}_{jj'}(\mathbf{k})$ é chamada matriz de integral de transferência e $\mathcal{S}_{jj'}(\mathbf{k})$ é chamada matriz de integral de sobreposição, temos que, a partir de 2.6 e 2.7:

$$E_i(\mathbf{k}) = \frac{\sum_{j,j'=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} \mathcal{H}_{jj'}(\mathbf{k})}{\sum_{j,j'=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} \mathcal{S}_{jj'}(\mathbf{k})}. \quad (2.9)$$

Fixando $\mathcal{H}_{jj'}(\mathbf{k})$ e $\mathcal{S}_{jj'}(\mathbf{k})$, os coeficientes são ajustados de forma a minimizar $E_i(\mathbf{k})$. Fazendo esta minimização, chegamos à equação secular:

$$\det[\mathcal{H} - E\mathcal{S}] = 0, \quad (2.10)$$

que é uma equação de grau n , cuja solução dá todos os n autovalores de $E_i(\mathbf{k})$ para um dado \mathbf{k} . Resolvendo esta equação para um conjunto de valores de \mathbf{k} , obtém-se a relação de dispersão para esse conjunto de valores.

No nosso caso, vamos tratar o orbital $2p_z$ com este método, pois este é o orbital perpendicular ao plano do grafeno e que dá origem à banda de energia π , responsável pela condução elétrica no mesmo. Vamos usar duas funções de Bloch, que serão as funções de base: uma para o átomo A e a outra para o átomo B . Além disso, vamos considerar apenas vizinhos próximos. Para isso, vamos utilizar a integração em apenas um átomo para o átomo do tipo A e o mesmo para o átomo do tipo B , ou seja, \mathcal{H}_{AA} e \mathcal{H}_{BB} . Assim, temos:

$$\mathcal{H}_{AA} = \mathcal{H}_{BB} = \epsilon_{2p}. \quad (2.11)$$

Para a interação entre os átomos, vamos considerar apenas a interação de primeiros vizinhos, ou seja, com três átomos, nas distâncias \mathbf{R}_1 , \mathbf{R}_2 e \mathbf{R}_3 . Fazendo assim, temos [3]:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{AB} &= t(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_3}) \\ &= tf(k), \end{aligned} \quad (2.12)$$

onde t é definido como:

$$t = \langle \phi_A(r - R) | \mathcal{H} | \phi_B(r - R \pm a/2) \rangle, \quad (2.13)$$

e utilizando x e y da figura 2.3, temos:

$$f(k) = e^{ik_x a/\sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a/2\sqrt{3}} \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right). \quad (2.14)$$

Utilizando 2.14 e definindo:

$$s = \langle \phi_A(r-R) | \phi_B(r-R \pm a/2) \rangle, \quad (2.15)$$

chegamos a:

$$\mathcal{S}_{AA} = \mathcal{S}_{BB} = 1; \quad \mathcal{S}_{AB} = sf(k) = \mathcal{S}_{BA}^*. \quad (2.16)$$

Utilizando estes valores, podemos escrever as matrizes das integrais de transferência e de sobreposição:

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \epsilon_{2p} & tf(k) \\ tf(k)^* & \epsilon_{2p} \end{pmatrix}; \quad \mathcal{S} = \begin{pmatrix} 1 & sf(k) \\ sf(k)^* & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.17)$$

Resolvendo a equação secular 2.10 utilizando estas matrizes, obtemos:

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm t\omega(\mathbf{k})}{1 \pm s\omega(\mathbf{k})}, \quad (2.18)$$

onde o sinal + se refere à banda de energia π e o sinal -, à π^* e $\omega(\mathbf{k})$ é dado por:

$$\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{|f(\mathbf{k})|^2} = \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}}. \quad (2.19)$$

A figura 2.4 mostra as relações de dispersão de energia para as bandas π e π^* do grafeno em toda a zona de Brillouin. No detalhe, está representada a dispersão de energia ao longo das direções de alta simetria dadas pelo triângulo ΓMK da figura 2.3(b). Foram usados os parâmetros $\epsilon_{2p} = 0$, $t = 3,033 \text{ eV}$ e $s = 0,129$, o que reproduz cálculos de primeiros princípios. Podemos ver na figura 2.4 que as bandas π e π^* são degeneradas em K e que os dois elétrons da célula unitária ocupam completamente a banda de baixo, π . Como a banda de baixo (equivalente à banda de valência) está totalmente ocupada e a banda de cima (equivalente à banda de condução) está vazia, com as duas se tocando, dizemos que o grafeno é um semicondutor de banda proibida de energia (*gap*) nula.

Expandindo a dispersão de energia (equação 2.18) em torno do ponto K , o hamiltoniano fica escrito como [28, 21]:

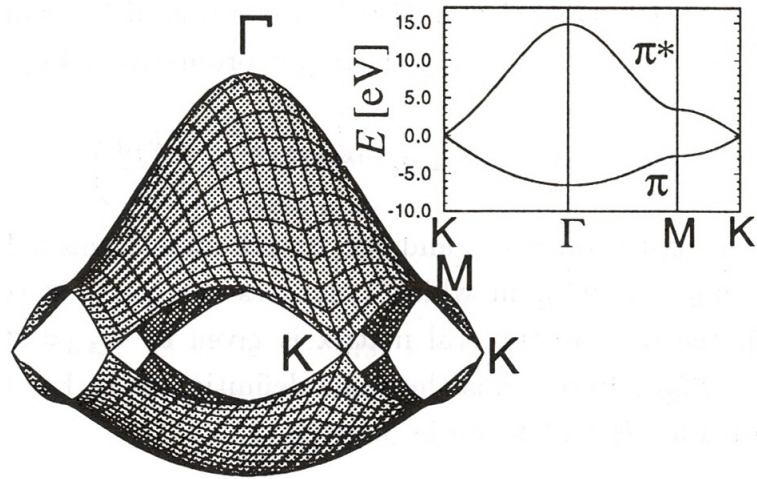


Figura 2.4: Relações de dispersão de energia do grafeno mostradas em toda BZ. No detalhe, as relações de dispersão de energia para as direções de alta simetria dadas pelo triângulo Γ MK da figura 2.3(b) [3].

$$\hat{H} = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix} = \hbar v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k}, \quad (2.20)$$

em que $\boldsymbol{\sigma}$ são as matrizes de Pauli, v_F é a velocidade de Fermi e \mathbf{k} são os vetores do espaço recíproco. Diagonalizando este hamiltoniano, encontramos autovalores de energia com dispersão linear em relação a k [28]:

$$E(k) = \pm \hbar v_F k. \quad (2.21)$$

É exatamente esta dispersão linear que faz com que o grafeno tenha ótimas propriedades eletrônicas. Devido a esta dispersão linear, os elétrons no grafeno tem transporte balístico, o que faz com que a mobilidade de portadores seja muito grande, pois v_F é da ordem de 10^6 m/s.

A figura 2.5 mostra a dispersão eletrônica incluindo as bandas σ e σ^* . É interessante notar que nas proximidades do ponto K, a dispersão é linear, como calculado acima.

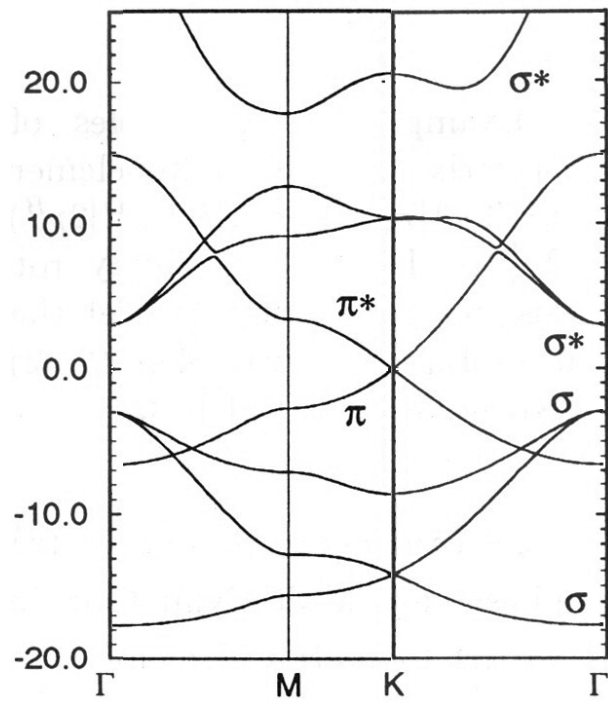


Figura 2.5: Relações de dispersão de energia para as direções de alta simetria dadas pelo triângulo Γ MK da figura 2.3, incluindo as bandas σ e σ^* . A dispersão linear em torno do ponto K é clara na figura (Adaptada de [3]).

3 *Espectroscopia Raman*

3.1 Conceitos Básicos

A espectroscopia Raman é uma poderosa ferramenta de caracterização de materiais. Seu funcionamento se baseia no fato que cada material tem um conjunto de vibrações moleculares/atômicas próprio, uma vez que estas vibrações dependem de várias características como, por exemplo, quais átomos e moléculas estão presentes e quais são os padrões de simetria do material. O quanta de vibração da rede é chamado de fônon. Portanto, através da espectroscopia Raman, é possível medir parte do conjunto de fônons característico do material. A descrição fenomenológica desta medida está representada na figura 3.1. Inicialmente, uma radiação incide sobre o material. Um possível campo elétrico desta radiação está representado na parte superior da figura. Logo abaixo do campo elétrico, está um exemplo do que poderia ser a polarizabilidade do material. Logo abaixo desta, vemos que a radiação refletida se torna o campo elétrico inicial modulado pela polarizabilidade.

A figura 3.2 ilustra o princípio básico de funcionamento do espalhamento Raman. As setas representam fótons chegando no material (setas para cima) ou saindo dele (setas para baixo). Os traços horizontais são níveis de energia. Um fóton provoca uma excitação no material, não necessariamente levando a um estado de energia eletrônico. Os níveis representados na parte de baixo do diagrama são níveis de energia vibracionais característicos do material utilizado. Na letra **a**, o material retorna ao estado vibracional original. Este espalhamento é chamado de espalhamento Rayleigh. Na letra **b**, o material volta não para o estado original, mas para um estado vibracional de maior energia. Portanto, o fóton emitido tem menor energia e, conseqüentemente, maior comprimento de onda que o fóton incidente. A diferença de energia entre o fóton incidente e o espalhado é utilizada para criar um fônon, aumentando a energia vibracional do material. Este espalhamento é conhecido como Stokes. Na letra **c**, o material retorna para um estado vibracional de energia menor. O fóton emitido tem então maior energia e menor comprimento de onda

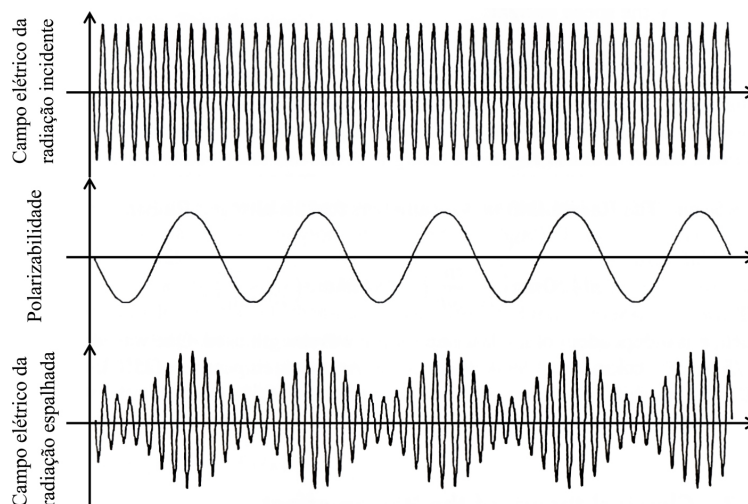


Figura 3.1: Modulação da intensidade da luz espalhada devido à polarizabilidade. De cima para baixo: campo elétrico da radiação incidente, polarizabilidade do material e campo elétrico da radiação refletida, todos em função do tempo (Adaptada de [4]).

que o incidente. A diferença de energia entre os fótons incidente e espalhado vem da destruição de um fônon da rede. Este espalhamento é do tipo anti-Stokes.

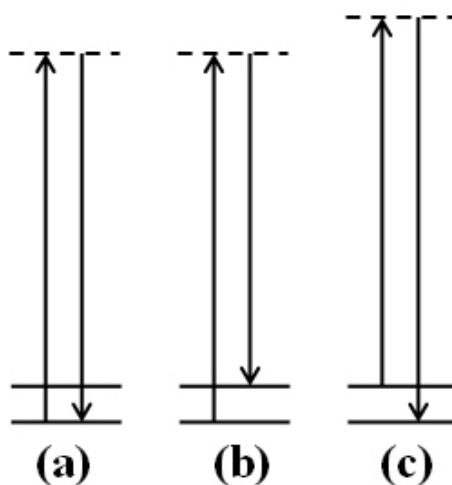


Figura 3.2: Diagrama de níveis de energia mostrando os espalhamentos: (a) Rayleigh; (b) Stokes; (c) anti-Stokes. As setas para cima representam os fótons incidentes e as setas para baixo, os espalhados. Os traços horizontais são níveis de energia, sendo aqueles da parte de baixo da figura os vibracionais. (Adaptado de [4]).

Os dados experimentais de Raman geralmente são apresentados na forma de um gráfico de intensidade de espalhamento Raman versus número de onda, o que é chamado de espectro Raman. O número de onda em questão é o deslocamento do número de onda do fóton incidente, ou seja:

$$Deslocamento_{Raman} = n = \frac{1}{\lambda_{incidente}} - \frac{1}{\lambda_{espalhado}}, \quad (3.1)$$

onde $n =$ número de onda, $n = 1/\lambda$ ($\lambda =$ comprimento de onda). Portanto, a energia do fônon relacionado com um pico no espectro Raman é dada por (sendo c a velocidade da luz):

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hcn. \quad (3.2)$$

3.1.1 Teoria Clássica do Efeito Raman

Classicamente, a interação da radiação incidente com os fônons pode ser interpretada como uma variação do momento de dipolo induzido na molécula (\mathbf{P}) pelo campo elétrico (\mathbf{E}) da radiação incidente, ou seja [29]:

$$\mathbf{P} = \alpha \cdot \mathbf{E}, \quad (3.3)$$

em que α é a polarizabilidade da molécula, que pode ser desenvolvida em uma série de Taylor em função de q (a coordenada normal do sistema estudado), resultando em:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (3.4)$$

Os termos de ordem 2 ou superior podem ser desprezados na maior parte dos materiais pois q varia muito pouco com a radiação incidente. Considerando que q e \mathbf{E} possam ser expressos por:

$$q = q_0 \cos(\omega t); \quad \mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t); \quad (3.5)$$

em que ω_0 é a frequência da radiação incidente e ω , a do modo vibracional, podemos utilizar a equação 3.4 para reescrever a equação 3.3 como:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t) \cos(\omega t). \quad (3.6)$$

Lembrando que $\cos(a) \cos(b) = \frac{1}{2} [\cos(a+b) + \cos(a-b)]$, a equação anterior se torna [29]:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \{ \cos(\omega_0 + \omega) t + \cos(\omega_0 - \omega) t \}. \quad (3.7)$$

No primeiro termo da equação 3.7 só aparece a frequência da radiação incidente, correspondendo portanto ao espalhamento Rayleigh (elástico). No segundo termo, a parte com frequência $(\omega_0 - \omega)$ é relativa ao espalhamento Stokes e a parte com $(\omega_0 + \omega)$, ao anti-Stokes. É importante notar que, para este termo contribuir, devemos ter $(d\alpha/dq) \neq 0$, ou seja, para que exista o efeito Raman, a polarizabilidade deve variar com o pequeno deslocamento de q . A forma da polarizabilidade apresentada na equação 3.7 explica o comportamento mostrado na figura 3.1.

3.1.2 Teoria Quântica do Espalhamento Raman

O modelo clássico do espalhamento Raman baseado na polarizabilidade prevê bem os valores das frequências mas não as intensidades do Espalhamento Raman. Isso se deve ao fato que neste modelo as probabilidades de ganho e perda de energia vibracional são igualmente prováveis. Porém, sabemos da mecânica quântica que, a $0 K$, não há como o sistema mudar para um nível de energia vibracional menor, pois ele estará no seu nível fundamental. Portanto, a $0 K$, não há processo anti-Stokes. Mesmo à temperatura ambiente, este processo terá uma intensidade menor. Sendo assim, é necessário um tratamento quântico para as intensidades.

Na figura 3.3 está representado um espalhamento Raman Stokes de primeira ordem. Neste espalhamento, um fóton incide no material, gerando um par elétron-buraco. Este elétron é espalhado por um fônon próximo ao ponto Γ da zona de Brillouin (BZ). Se na interação o fônon for criado, dizemos que este processo é do tipo Stokes (o que está representado na figura). Se ao invés disso ele for destruído, o processo é do tipo anti-Stokes. Após esta etapa, o elétron recombina-se com o buraco, gerando o fóton espalhado. Os estados referentes a cada uma destas etapas estão representados na figura.

Os estados da figura 3.3 podem ser descritos como [5]:

$$\begin{aligned} |i\rangle &= |n_i, 0, n, \psi_0\rangle; \\ |a\rangle &= |n_i - 1, 0, n, \psi_e\rangle; \\ |b\rangle &= |n_i - 1, 0, n \pm 1, \psi_e\rangle; \\ |f\rangle &= |n_i - 1, 1, n \pm 1, \psi_0\rangle; \end{aligned} \quad (3.8)$$

onde os quatro termos do *ket* são, respectivamente: número de fótons incidentes, número

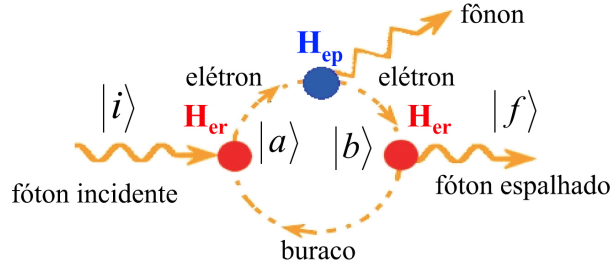


Figura 3.3: Diagrama representando o espalhamento Raman Stokes de primeira ordem [5].

de fótons espalhados, número de fônons e estado eletrônico (0 = inicial e e = excitado). O sinal “+” representa um processo Stokes e o sinal “-”, um anti-Stokes.

As conservações da energia e do momento no espalhamento Raman podem ser escritas como [5]:

$$\begin{aligned}\hbar\omega_i &= \hbar\omega_s \pm \hbar\omega_{ph}; \\ \mathbf{k}_i &= \mathbf{k}_s \pm \mathbf{q}_{ph};\end{aligned}\tag{3.9}$$

onde ω = frequência, \mathbf{q} e \mathbf{k} são vetores de onda e os índices ph , i e s se referem respectivamente ao fônon (criado ou destruído) e aos fótons incidente e espalhado.

Como o espalhamento Raman de primeira ordem envolve três etapas, ele é um processo de terceira ordem em perturbação. Portanto, ele deve ser tratado utilizando a teoria da perturbação dependente do tempo de terceira ordem. Utilizando tal teoria e os kets definidos na equação 3.8, chega-se à relação para as intensidades como função da energia do LASER [5]:

$$I(E_i) \propto \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_{er}^{abs} | b \rangle \langle b | H_{ep} | a \rangle \langle a | H_{er}^{ems} | i \rangle}{(E_i - E_a - i\Gamma_r)(E_i - E_b - i\Gamma_r)} \right|^2,\tag{3.10}$$

onde a soma é sobre todos os estados excitados $|a\rangle$ e $|b\rangle$. Os estados e os hamiltonianos são os mesmos representados na figura 3.3. Os índices dos hamiltonianos, er , ep , abs e ems se referem, respectivamente, a: interação elétron-radiação, interação elétron-fônon, absorção e emissão. Γ_r é um termo de amortecimento relacionado com o tempo de vida do estado intermediário.

3.1.3 Espalhamento Raman Ressonante

No efeito Raman não-ressonante, a radiação excitante possui uma energia bem menor que a necessária para que ocorra uma transição eletrônica. Se a radiação excitante se encontrar na região de uma banda de energia eletrônica, a intensidade do espalhamento pode ser muito aumentada, podendo até aparecer harmônicas com intensidade apreciável. Neste caso, dizemos que o efeito Raman é ressonante. Os valores das frequências vibracionais, via de regra, não se alteram, pois só importam as energias vibracionais inicial e final do estado eletrônico fundamental.

A intensidade Raman depende do quadrado do módulo do tensor de polarizabilidade desta transição. Chamando de i e f os estados inicial e final e colocando os índices ρ e σ para serem relativos a x , y e z , o tensor de polarizabilidade pode ser calculado como [29]:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{if} = \frac{1}{\hbar} \sum_r \left[\frac{\langle f | \mu_\rho | r \rangle \langle r | \mu_\sigma | i \rangle}{\omega_{ri} - \omega_0 + i\Gamma_r} + \frac{\langle f | \mu_\rho | r \rangle \langle r | \mu_\sigma | i \rangle}{\omega_{rf} + \omega_0 + i\Gamma_r} \right]. \quad (3.11)$$

Na equação acima, as integrais representam os momentos de transição, μ_ρ e μ_σ são as componentes do momento de dipolo (atuam somente na parte eletrônica), ω_{ri} e ω_0 são as frequências da transição eletrônica e da radiação incidente e Γ_r é um fator de amortecimento relacionado com o tempo de vida do estado $|r\rangle$. O somatório é feito sobre todos os estados vibracionais da molécula. O numerador do primeiro termo representa a passagem de um estado inicial $|i\rangle$ para um estado intermediário $|r\rangle$, seguida da passagem de $|r\rangle$ para um estado final $|f\rangle$. Quando $\omega_0 \approx \omega_{ri}$, o denominador do primeiro termo diminui, fazendo este termo aumentar. Isso provoca um grande aumento de $(\alpha_{\rho\sigma})_{if}$, o que gera uma intensificação do espalhamento Raman, que pode chegar a $\approx 10^5$. Nesta situação, a contribuição do segundo termo fica muito pequena, podendo ser desprezada.

3.2 Espectro Raman do Grafeno

A espectroscopia Raman, como já foi dito, observa fônons característicos de cada material. O conjunto destes pode ser expresso através de uma relação de dispersão de fônons, em que são representadas suas frequências em função de pontos de direções de alta simetria da rede recíproca. As relações de dispersão podem ser calculadas resolvendo as equações de movimento para os deslocamentos $\mathbf{u}_i = (x_i, y_i, z_i)$ do átomo i [5] e considerando que a célula unitária do grafeno tem dois átomos. Um cálculo desse tipo leva à relação de dispersão de fônons representada na figura 3.4. Na letra (a) está representada

a relação de dispersão de fônons para as direções de alta simetria $\Gamma\text{MK}\Gamma$ e na letra (b), a densidade de estados de fônons para o grafeno. Como o grafeno tem dois átomos na célula unitária, ele apresenta as seis curvas de dispersão mostradas na figura 3.4(a). As três curvas com frequência nula no ponto Γ da BZ são os ramos acústicos, oTA , iTA e LA . Os outros três são os ramos ópticos, oTO , iTO e LO . Nessa nomenclatura dos ramos, i se refere a fônons de vibrações no plano (*in-plane*), o àqueles de vibrações fora do plano (*out-of-plane*), T e L são os ramos transversal e longitudinal, respectivamente, e A e O são os ramos acústico e óptico.

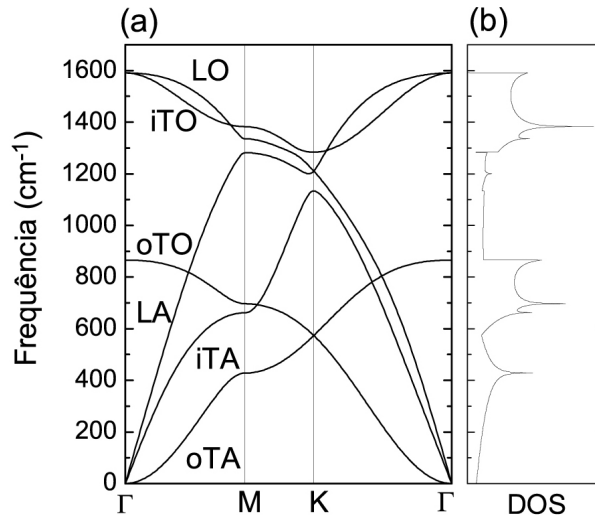


Figura 3.4: (a) Diagrama de dispersão de fônons para o grafeno, calculado para as direções de alta simetria, $\Gamma\text{MK}\Gamma$. (b) Densidade de estados de fônons para o grafeno (Adaptada de [5]).

Na figura 3.5, está representado o espectro Raman típico de uma amostra de grafeno. Nele podemos ver algumas bandas que lhe são características. As mais fortes são a G e a G' (também chamada de $2D$), que ficam em 1582 cm^{-1} e 2700 cm^{-1} , respectivamente, utilizando para a excitação um LASER de $2,41\text{ eV}$. Também há uma banda pequena (G^*) em torno de 2400 cm^{-1} . Na letra (b) da figura 3.5, vemos um espectro típico de uma amostra de Raman com defeitos, onde fica claro o surgimento da banda D , em torno de 1350 cm^{-1} . Vemos também o pico D' , aproximadamente em 1620 cm^{-1} . Nesta seção, trataremos principalmente as bandas G' , G e D .

O grafeno é a base de várias outras estruturas de hibridização do tipo sp^2 . Sendo assim, o espectro Raman dessas estruturas tem características parecidas com o do grafeno e outras que são próprias de cada material. O espectro Raman de algumas destas estruturas está representado na figura 3.6.

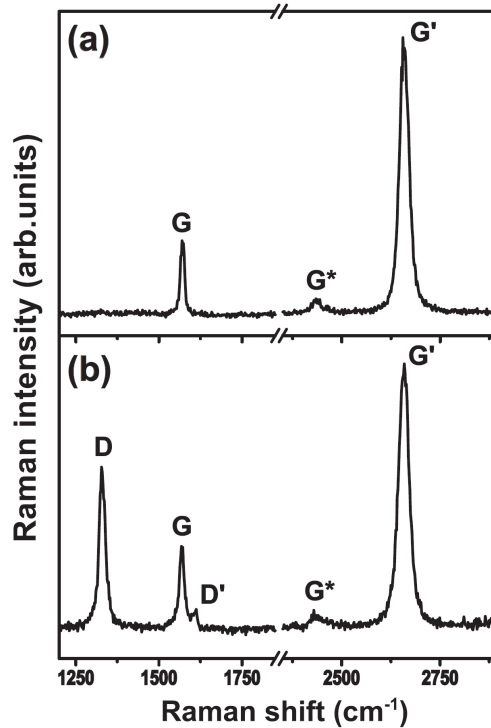


Figura 3.5: (a) Espectro Raman de uma amostra de grafeno monocamada livre de defeitos, mostrando as bandas G , G^* e G' , utilizando um LASER com energia de excitação de 2,41 eV. (b) Espectro Raman de uma amostra de grafeno monocamada com defeitos, na qual as bandas D e D' também aparecem [6].

3.2.1 Banda G

A banda G ocorre devido a fônons duplamente degenerados (iTO e LO) em torno do centro da BZ. Ela é a única proveniente de um processo de espalhamento Raman de primeira ordem em sistemas grafiticos [6]. A banda G pode ter perturbações tanto independentes do tempo, como aquelas geradas por estiramento, quanto dependentes, como por exemplo, devido ao acoplamento elétron-fônon. Esta banda tem duas propriedades básicas [8]:

- A banda G está presente no espectro Raman de todos os sistemas de C com hibridização do tipo sp^2 , em aproximadamente 1580 cm^{-1} . Ela está relacionada com um modo de estiramento da ligação C-C no plano (*in-plane*), o que dá origem a dois fônons diferentes: um transversal óptico no plano (iTO) e o outro longitudinal óptico (LO). A figura 3.7 mostra o movimento dos átomos para o modo LO .
- A ligação C-C é forte (do tipo σ) e a massa do C é pequena. Isso faz com que perturbações muito pequenas de ω_G (frequência da banda G) possam ser medidas.

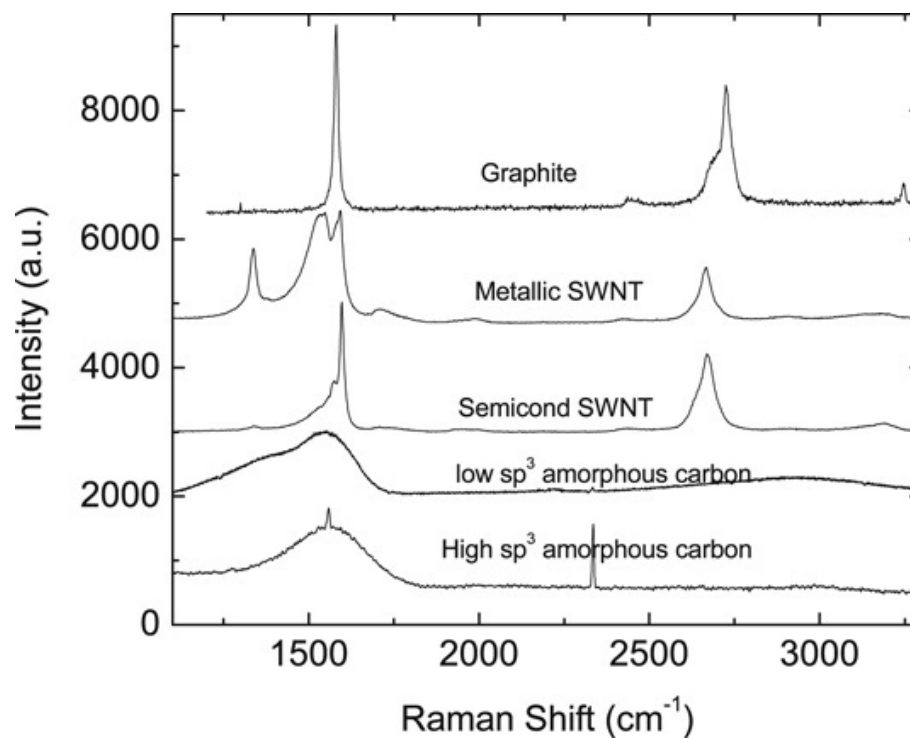


Figura 3.6: De cima para baixo: Espectro Raman de grafite, nanotubos de carbono metálicos e semicondutores e carbono amorfo de baixa e alta concentração da fase sp^3 [7].

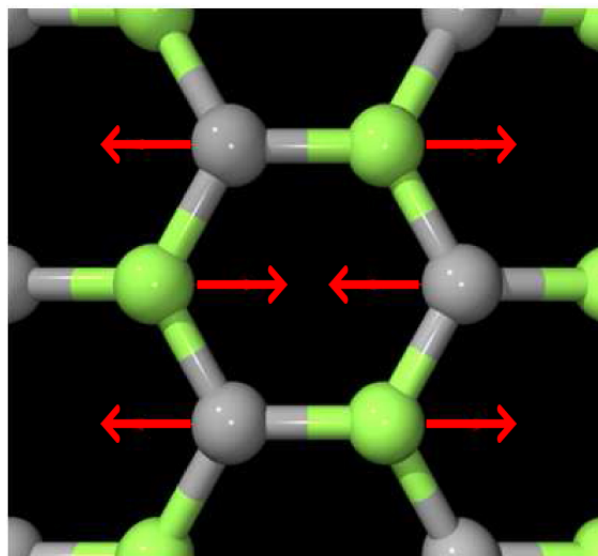


Figura 3.7: Modo LO da banda G do grafeno. as setas indicam o movimento dos átomos neste modo (Adaptada de [8]).

Uma representação esquemática do processo Raman que dá origem à banda G está na figura 3.8, assim como a representação das outras bandas principais do grafeno.

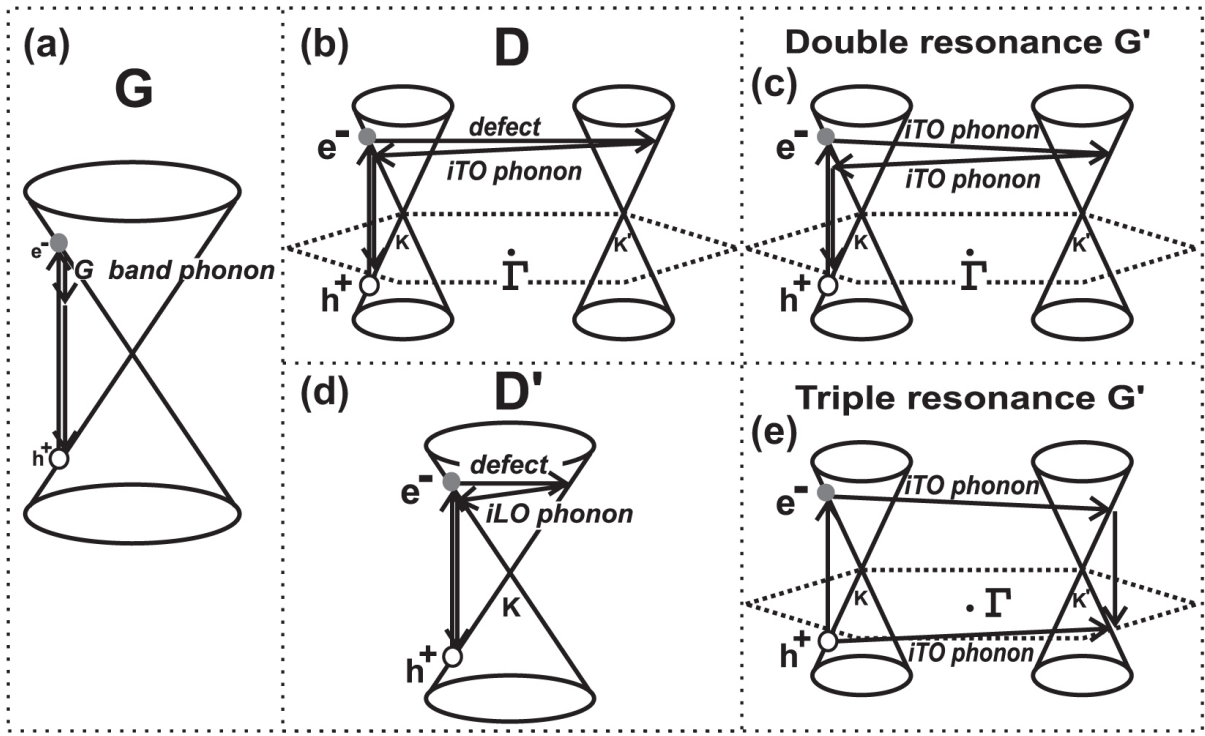


Figura 3.8: Visão esquemática dos principais processos Raman do grafeno. (a) Processo Raman de primeira ordem que dá origem à banda G . (b) e (d): Processos Raman de segunda ordem com um fônon dando origem (b) à banda D (inter-vaies) e (d) à banda D' (intra-vaies). (c) Processo Raman de segunda ordem com dois fônons dando origem à banda G' . (e) Possível tripla ressonância dando origem à banda G' [6].

3.2.2 Bandas G' e D

As bandas G' e D são processos Raman de segunda ordem, sendo a G' devido ao espalhamento por dois fônons iTO na vizinhança do ponto K e a D devido aos espalhamentos por um fônon iTO e por um defeito. Elas apresentam comportamento dispersivo, ou seja, a frequência da banda (ω) muda de acordo com a energia do LASER (E_{LASER}). Para a banda D , ocorre um desvio para o azul com o aumento de E_{LASER} , sendo a inclinação de ω em função de E_{LASER} , $(\partial\omega/\partial E_{LASER}) = 50 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$. Para a banda G' , esta inclinação é de $100 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$.

A origem desta dispersão é o fato de estas duas bandas serem devidas a processos Raman de dupla ressonância (DR), como está representado na figura 3.8(b) e (c). Como podemos ver na figura, os dois processos começam com a absorção de um fóton com energia E_{LASER} por um elétron com vetor de onda \mathbf{k} medido a partir do ponto K . No caso da banda G' , após absorver o fóton, o elétron é espalhado por um fônon iTO de vetor de onda \mathbf{q} e energia $E_{\text{fônon}}$ para um ponto de um cone de Dirac inequivalente, K' , com

momento \mathbf{k}' . Após esta etapa, o elétron é espalhado por outro fônon iTO , retornando ao estado k , recombinando com um buraco e emitindo um fóton. Para a banda D , a diferença é que o primeiro espalhamento é feito elasticamente por um defeito, e não por um fônon.

Os processos descritos acima para as bandas D e G' são chamados de inter-vales, pois conectam pontos de cones de Dirac diferentes, um em torno do ponto K e o outro em torno do ponto inequivalente K' da BZ. O processo da banda D' , representado na figura 3.8(d), é similar ao processo da banda D , com a diferença que os espalhamentos conectam pontos de um mesmo cone de Dirac. Este tipo de processo é chamado de intra-vale.

Voltando à análise da DR, podemos pensar o seguinte. Quando E_{LASER} é aumentada, o vetor \mathbf{k} ressonante para o elétron se move para mais longe do ponto K . Na DR, o vetor correspondente \mathbf{q} do fônon aumenta quando k aumenta. Portanto, mudando E_{LASER} , conseguimos uma relação de dispersão de fônons ($\omega \times q$).

Em princípio, muitos estados eletrônicos em torno de K e fônons com diferentes simetrias e vetores de onda podem satisfazer a DR. Porém [6],

- existem singularidades na densidade de fônons que satisfazem a DR;
- os elementos da matriz de espalhamento elétron-fônon tem dependência angular;
- ocorrem efeitos de interferência destrutiva quando as probabilidades de transição Raman são calculadas.

Portanto, apenas poucos processos específicos de DR contribuem para as bandas Raman G' e D , correspondendo aos ramos iTO e iLO para os processos inter-vales e intra-vale, respectivamente.

O espalhamento Raman também pode acontecer com buracos. No caso do grafeno, isso dá origem a uma tripla ressonância, como pode ser visto na figura 3.8(e). Neste caso, o elétron não é espalhado de volta por um fônon, como na DR. O que acontece é que um buraco é espalhado por um fônon com momento $+\mathbf{q}$, sendo os espalhamentos do elétron e do buraco ressonantes. Neste caso, a recombinação do elétron com o buraco também é ressonante. Isso explica o fato da banda G' no grafeno monocamada ser bem maior que a G .

3.2.2.1 Determinação do número de camadas

A banda G' (ou $2D$) vem sendo utilizada na literatura para reconhecimento do número de camadas de grafeno do material, como pode ser visto na figura 3.9. Esta diferenciação

pode ser resumida da seguinte forma [7]:

- i) Grafeno monocamada: banda G' constituída de apenas uma Loretziana, de intensidade quatro vezes maior que a intensidade da banda G , $I(G') \sim 4I(G)$.
- ii) Grafite: banda G' constituída por 2 loretzianas, $2D_1$ e $2D_2$, sendo $I(2D_1) \sim (1/4)I(G)$ e $I(2D_2) \sim (1/2)I(G)$.
- iii) Bicamada: 4 picos, $2D_{1B}$, $2D_{1A}$, $2D_{2A}$ e $2D_{2B}$, sendo os picos centrais ($2D_{1A}$ e $2D_{2A}$) mais intensos.

Na figura 3.9, vemos que há um decréscimo significativo dos picos $2D_1$ (de frequência mais baixa) para mais que 2 camadas. Além disso, vemos que para mais que 5 camadas, é muito difícil distinguir o espectro correspondente a poucas camadas e a grafite. Ou seja, através da espectroscopia Raman, para um empilhamento do tipo Bernal ($ABAB\dots$), é possível distinguir entre monocamada, bicamada, poucas camadas (entre 2 e 5) e grafite.

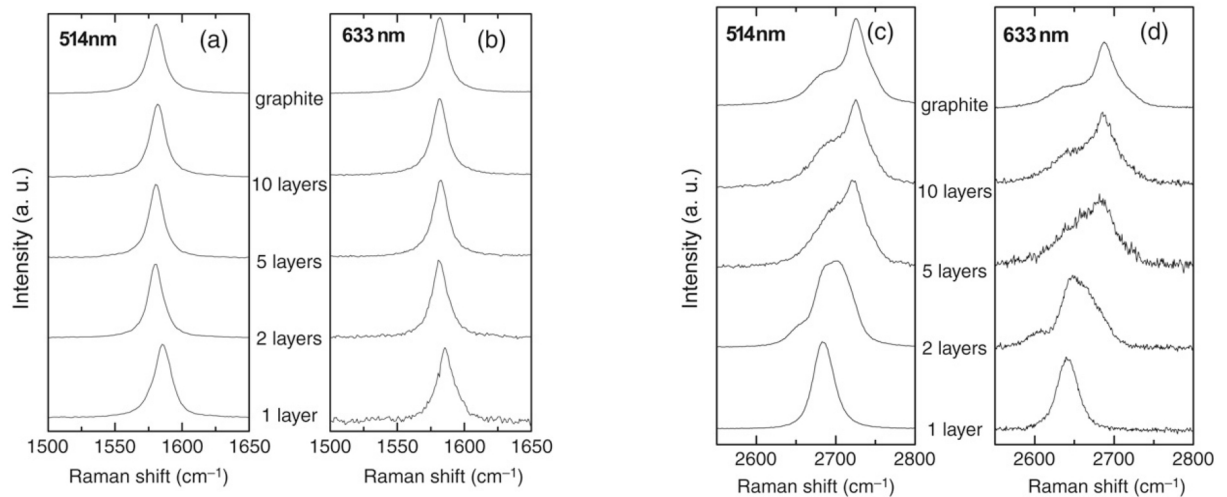


Figura 3.9: (a) e (b): evolução da banda G como função do número de camadas para excitações de 514 e 633 nm. (c) e (d): evolução da banda G' como função do número de camadas para excitações de 514 e 633 nm [7].

Além disso, a banda G' pode ser utilizada para reconhecimento do grafite turbostrático. Neste caso, ela é composta de apenas uma loretziana, porém com largura a meia altura (FWHM) $\geq 40 \text{ cm}^{-1}$, como relatado por Faugeras *et al* [30], que encontrou um valor típico de 50 cm^{-1} em suas medidas e também por Mafra *et al* [9], que mediu 40 cm^{-1} . Neste último, Mafra *et al* também mediram a dependência da frequência do pico da banda G' do grafeno e do grafite turbostrático com a energia do LASER. O resultado destas medidas está na figura 3.10. Eles notaram que tanto o grafeno quanto o grafite turbostrático

apresentaram um aumento da frequência com o aumento da energia do LASER, porém com inclinações diferentes no gráfico frequência *versus* energia do LASER. Para o grafeno, a inclinação foi de $88 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ e para o grafite turbostrático, $95 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$. Além disso, o grafite turbostrático apresenta uma banda *D* considerável, devido à desordem a ao pequeno tamanho de granulados grafíticos.

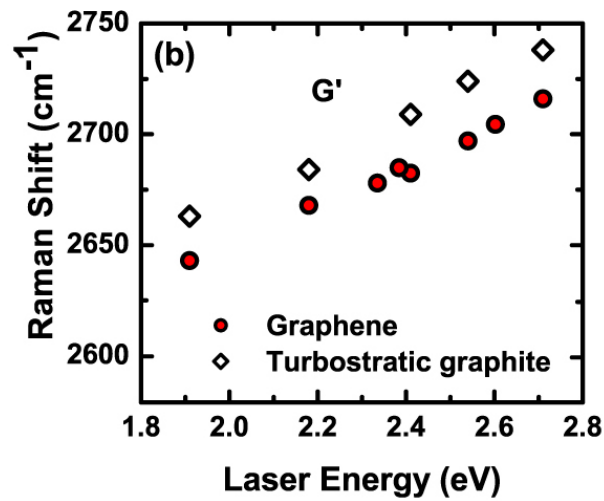


Figura 3.10: Dependência da frequência da banda *G'* com a energia do LASER. Os círculos correspondem ao grafeno e os losangos ao grafite turbostrático (Adaptada de [9]).

4 *Outras Técnicas Importantes*

Neste capítulo, faremos uma breve descrição de outras técnicas experimentais que também são importantes para o presente trabalho, a saber: a difração de raios-X (XRD) e a microscopia de força atômica (AFM).

4.1 Difração de raios-X

A difração de raios-X é uma técnica capaz de fornecer informações estruturais importantes sobre o material estudado. Neste trabalho, faremos a análise dos dados utilizando a Lei de Bragg e a equação de Scherrer, que serão explicadas nas próximas páginas.

4.1.1 Lei de Bragg

A separação atômica típica dos átomos em um cristal é da ordem de 10^{-10} m, ou seja, 1 Å. Uma forma de obter informações sobre a estrutura do cristal é, portanto, utilizar uma radiação que tenha comprimento de onda dessa ordem, de forma que ela possa difratar na estrutura do cristal. A energia de um fóton desse comprimento de onda pode ser calculada como [10]:

$$\hbar\omega = \frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{10^{-10} \text{ m}} \approx 12,3 \times 10^3 \text{ eV}, \quad (4.1)$$

onde:

h = constante de Planck;

$\hbar = h/2\pi$;

c = velocidade da luz;

λ = comprimento de onda.

Esta energia é típica de fótons de raios-X. Portanto, são esses os indicados para fazer a difração na estrutura cristalina.

Na figura 4.1 está representada a difração de raios-X em um grupo de planos. Esta medida é feita, geralmente, mantendo-se a fonte do feixe de raios-X parada e variando-se a inclinação da amostra num ângulo θ ao mesmo tempo que se varia a posição do detector dos raios refletidos de uma ângulo 2θ , levando à configuração mostrada. Além disso, é fácil inferir da figura 4.1, que temos duas condições básicas para que ocorra a XRD:

- Raios-X especularmente refletidos;
- raios de planos sucessivos interferindo construtivamente.

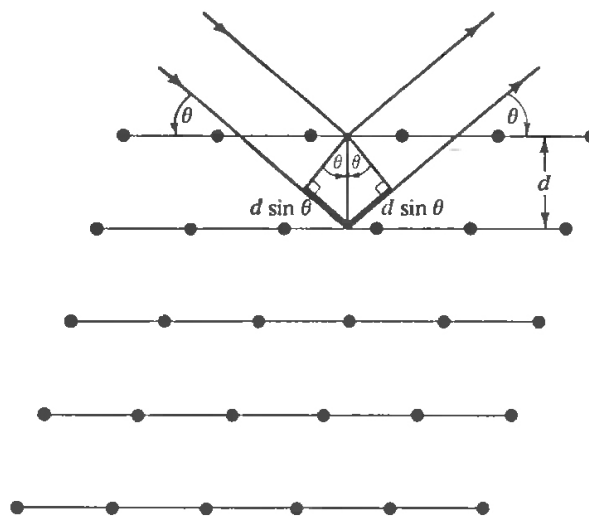


Figura 4.1: Uma reflexão de Bragg de uma família particular de planos da rede, separados por uma distância d . Os raios incidente e refletido de dois planos vizinhos são mostrados. A diferença de caminho é $2d \sin\theta$ [10].

Ainda pela figura 4.1, vemos que a diferença de caminho entre os raios especularmente refletidos de dois planos adjacentes é de $2d \sin\theta$, sendo θ o ângulo de incidência, aqui definido como o ângulo entre o raio incidente e o plano onde ele incide. Além disso, sabemos que a interferência construtiva se dá quando a diferença de caminho entre os raios é igual a um número inteiro de comprimentos de onda da radiação em questão, $n\lambda$. Assim, chegamos à relação[10]:

$$n\lambda = 2d \sin\theta, \quad (4.2)$$

que é conhecida como Lei de Bragg.

4.1.2 Equação de Scherrer

Através da Lei de Bragg, podemos ter informação a respeito dos parâmetros de rede do material analisado utilizando os valores dos picos de difração de raios-X. Porém, não é somente a posição do pico que é importante, mas também a largura dos mesmos.

Suponhamos uma amostra em pó, composta de pequenos cubos de aresta L . Se fizermos um processo de XRD nesta amostra, quanto maior for o valor de L , mais definido será o pico de difração, pois um número maior de planos cristalinos contribuirá para a interferência construtiva que forma o pico. Sendo um pico mais definido, sua largura a meia altura (do inglês, *full width at half maximum*, FWHM) será menor. Warren [31] mostrou que a FWHM (chamada por ele de $B(2\theta)$) do pico principal da intensidade de difração *versus* 2θ está relacionada com L da seguinte forma:

$$B(2\theta) = \frac{0,94\lambda}{L \cos\theta}, \quad (4.3)$$

conhecida como equação de Scherrer, por ter sido apresentada primeiramente por este em 1918 [32]. O valor de 2θ deve estar em radianos. Apesar de ter sido deduzida para cristais em cubos, esta equação é frequentemente utilizada também para cristais não cúbicos. Isso pode ser feito desde que L seja interpretado como um tamanho médio cristalino na direção perpendicular aos planos refletores, pois é esta direção que é levada em conta para a difração. Além disso, o fator 0,94, muitas vezes referido como K , pode variar um pouco devido a questões instrumentais.

Ainda de acordo com a referência [31], em um cristal perfeito, $B(2\theta)$ pode ser entendido como um efeito de tamanho de partícula. Neste caso, o tamanho L pode ser interpretado como a profundidade de penetração dos raios-X na amostra.

4.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Os instrumentos ópticos em geral (incluindo o olho humano e o microscópio óptico) possuem a limitação do comprimento de onda da luz visível, dada pelo critério de Rayleigh. Segundo este critério, duas componentes de intensidades iguais de luz podem ser consideradas distinguíveis quando a distância mínima entre elas for tal que o máximo principal de intensidade de uma coincida com o primeiro mínimo de intensidade da outra. Com isso, chegamos ao fato que, utilizando a luz, só se pode distinguir objetos de, no mínimo, cerca de 300 nm ([11]). Porém, trabalhando-se com nanotecnologia, é necessário

ir além.

O microscópio de varredura por sonda (do inglês, *scanning probe microscope*, SPM) é um instrumento capaz de ir além do limite ótico, podendo chegar até a resolução atômica, dependendo do SPM. Ele é composto basicamente de uma sonda, cerâmicas piezelétricas para movimentação da amostra e para fazer as varreduras, circuitos de realimentação para controle vertical da sonda e um computador para controlar o sistema e fazer imagens com os dados obtidos. Um SPM funciona como um cego que, para ter informação sobre o terreno por onde passa, vai tateando este terreno com uma bengala (a sonda), usando os músculos de seu braço para movê-la (cerâmicas piezelétricas). O sistema nervoso ao longo do corpo do cego representaria os circuitos de realimentação e o cérebro seria o computador, que controla todo o processo.

Neste trabalho o SPM utilizado foi o microscópio de força atômica (AFM, *atomic force microscope*). Seu princípio fundamental é a medida das deflexões de um braço, de 100 a 200 μm de comprimento, em cuja ponta está montada a sonda (ou ponteira). Como o próprio nome diz, o AFM utiliza a força atômica existente entre a amostra e a ponteira, qualitativamente representada na figura 4.2, que é um gráfico de força *versus* distância, derivado de um potencial do tipo Lennard-Jones.

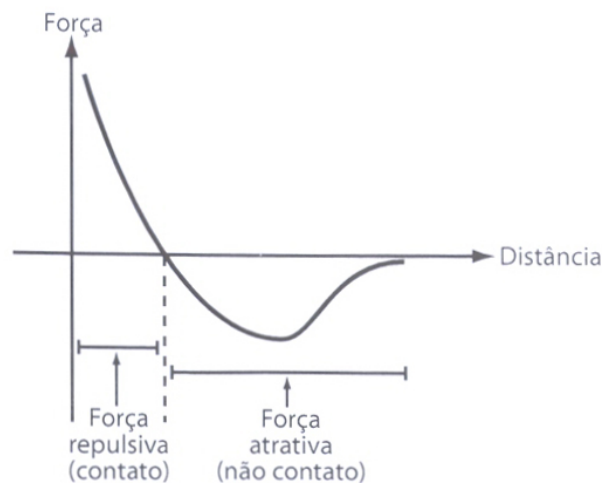


Figura 4.2: Força entre a ponteira e a amostra em função da distância entre elas, mostrando os regimes de operação de um AFM [11].

Existem três modos de se fazer imagens em AFM: contato, contato intermitente e não-contato.

No modo **contato**, o AFM opera na região repulsiva, que está representada na figura 4.2. Este modo pode ser usado de duas formas:

Força constante (ou *varredura lenta*): a deformação da sonda (que por sua vez deforma o piezelétrico) é mantida constante através do sistema de realimentação e a tensão elétrica requerida para fazer o ajuste (o que reflete a altura da sonda) é utilizada para construir a imagem.

Força variável (ou *altura constante*): o sistema de realimentação fica desligado, de forma que a altura da sonda fica constante. O movimento da ponta deforma o piezelétrico, produzindo um sinal que é usado como informação para construir a imagem.

No modo contato, basicamente atuam forças íon-íon, podendo ser feitas medidas variadas, como microscopia de força lateral (LFM, *lateral force microscope*), por exemplo.

No modo **contato intermitente**, encontramos a melhor semelhança com o exemplo do cego relatado no início de nossa discussão sobre AFM. Neste modo, a sonda é posta para oscilar e aproximada da superfície. Ao tocar a superfície, a amplitude de oscilação diminui consideravelmente e o processo de medida é iniciado. A realimentação é feita detectando-se as mudanças de amplitude e estas, juntamente com as mudanças de fase do suporte devido à interação com a amostra, são utilizadas para produzir a imagem. Este modo de operação foi desenvolvido para atingir alta resolução, mas sem induzir forças de atrito destrutivas, como pode acontecer no modo contato. O contato intermitente também utiliza, primordialmente, a região repulsiva e é melhor para amostras com grandes variações topográficas.

Quando a medida é feita em **não-contato**, o que é medido é basicamente o gradiente de força, e não a força atômica propriamente dita. A operação é feita na região atrativa (figura 4.2) e as variações na frequência de ressonância da sonda são utilizadas para realimentação. A medida pode ser feita em ressonância a baixa ou alta amplitude e também com um gradiente de força constante ou variável.

5 *Revisão de Crescimento de Grafeno Epitaxial em Carbeto de Silício*

5.1 O Carbeto de Silício (SiC)

O carbeto de silício (SiC) é um material caracterizado por politipismo, o que significa que em duas dimensões do cristal a estrutura é sempre a mesma, mas na outra dimensão, na direção c , esta pode variar. No caso do SiC, todos os politipos tem um arranjo planar idêntico de Si e C, mas cada um destes tem uma sequência de empilhamento das bicamadas diferente. Existem mais de 250 politipos identificados, mas somente três estruturas cristalinas: cúbica, hexagonal e romboédrica [33]. A nomenclatura utilizada para identificar os diferentes politipos é composta de um número, que identifica a quantidade de bicamadas da célula unitária e uma letra, que identifica a estrutura (cúbica (C), hexagonal (H) ou romboédrica (R)) [33]. Por exemplo, o material designado por 4H-SiC é um politipo de SiC com estrutura hexagonal que tem 4 bicamadas em sua célula unitária.

A maior parte da pesquisa em crescimento de grafeno epitaxial (EG) em SiC utiliza os politipos 4H e 6H, cujas células unitárias estão representadas na figura 5.1. Na figura, $|\mathbf{a}_{SiC}| = |\mathbf{b}_{SiC}|$ e o ângulo entre \mathbf{a}_{SiC} e \mathbf{b}_{SiC} é de 120° . O empilhamento do 4H-SiC é do tipo $ABCB\dots$ e o do 6H-SiC é $ABCACB\dots$. Os parâmetros estruturais destes dois politipos estão na tabela 5.1. De modo geral, para um n H-SiC, a distância ideal entre as bicamadas é $(3/4)(1/n)c_{SiC}$ e o comprimento da ligação é $(1/4)(1/n)c_{SiC}$, desprezando pequenas relaxações [12].

É importante salientar que o SiC tem duas faces perpendiculares à direção c : SiC(0001) ou face do silício, por ter apenas átomos de silício nesta face, sendo que cada um destes tem uma ligação pendente; e SiC(000 $\bar{1}$) ou face do carbono, que é composta totalmente de átomos de carbono, cada um com uma ligação pendente.

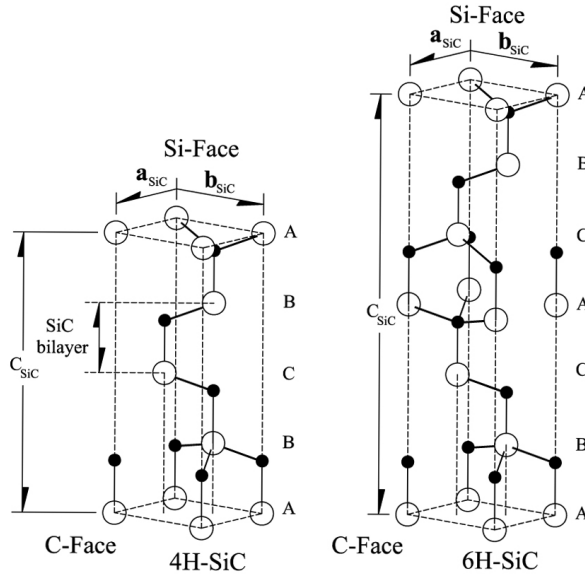


Figura 5.1: Célula unitária das estruturas 4H- e 6H-SiC. Círculos cheios são átomos de carbono e círculos vazios são átomos de silício [12].

Tabela 5.1: Parâmetros estruturais de 4H- e 6H-SiC.

Politipo SiC	$a_{SiC}(\text{Å})$	$c_{SiC}(\text{Å})$
4H	3,0805	10,0848
6H	3,0813	15,1198

Fonte: [12].

5.2 Epitaxia do Grafeno em SiC

Existe um grande número de possíveis orientações da rede de grafeno que levam a estruturas aproximadamente comensuráveis tanto com a face SiC(0001) quanto com a SiC(000 $\bar{1}$). Qual dessas orientações ocorre de fato depende da face do SiC utilizada e de condições experimentais diversas.

Basicamente, para que ocorram fases comensuráveis, um múltiplo inteiro de células unitárias do SiC deve ser igual a um múltiplo inteiro de células unitárias do grafeno [12]:

$$|n'\mathbf{a}_{SiC} + m'\mathbf{b}_{SiC}| \approx |n\mathbf{a}_G + m\mathbf{b}_G|, \quad (5.1)$$

onde n' , m' , n e m são números inteiros, \mathbf{a}_{SiC} e \mathbf{b}_{SiC} são os vetores unitários do SiC e \mathbf{a}_G e \mathbf{b}_G são os vetores unitários do grafeno. Através da equação 5.1, chega-se às estruturas comensuráveis da reconstrução do grafeno em SiC. Utiliza-se a notação $(d \times d) R\theta$ para representar estas estruturas. Esta notação representa uma supercélula unitária comen-

surável de lado ($d \times |\mathbf{a}|$), que faz um ângulo θ com a célula unitária da rede do material referência, sendo \mathbf{a} o vetor desta célula unitária. Se $\theta = 0$, $R\theta$ é omitido.

A reconstrução predominante observada na face do Si é a $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}) R30$. Esta reconstrução está representada na figura 5.2. Vemos na figura duas possíveis orientações para esta estrutura: uma com rotação de $30, 0^\circ$ (a) e outra com rotação de $-2, 204^\circ$ (b), sendo esta rotação a da célula unitária do grafeno em relação à direção SiC[00 $\bar{1}$ 0]. Na figura ainda é mostrada uma outra possível reconstrução para o grafeno (c). Além disso, são mostradas quase-células, que são sítios de alta simetria dentro da supercélula, mas que não chegam a formar uma supercélula. Muitas vezes, são essas quase-células que são visualizadas em STM (*scanning tunneling microscopy* microscopia de varredura por tunelamento) e não as supercélulas, dependendo das configurações da medida [12]. As reconstruções mais comuns para a face do carbono serão tratadas na seção 5.4.2.1.

Algumas estruturas comensuráveis de grafeno/SiC estão listadas na tabela 5.2, que mostra também o ângulo de rotação da folha de grafeno em relação à direção SiC[00 $\bar{1}$ 0]. As quase-células correspondentes (se existem) também estão mostradas na tabela.

Tabela 5.2: Uma pequena lista de estruturas comensuráveis de grafeno/SiC.

Estrutura	Ângulo do grafeno relativo a SiC[00$\bar{1}$0]($^\circ$)
$(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}) R30$ Quase- (6×6)	30
$(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}) R30$ Quase- (6×6)	$\pm 2, 204$
(9×9) Quase- $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}) R30$	$30 \pm 2, 543$
(5×5)	$\pm 16, 10$
$(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}) R30$ Quase- (2×2)	$\pm 6, 59$

Fonte: [12].

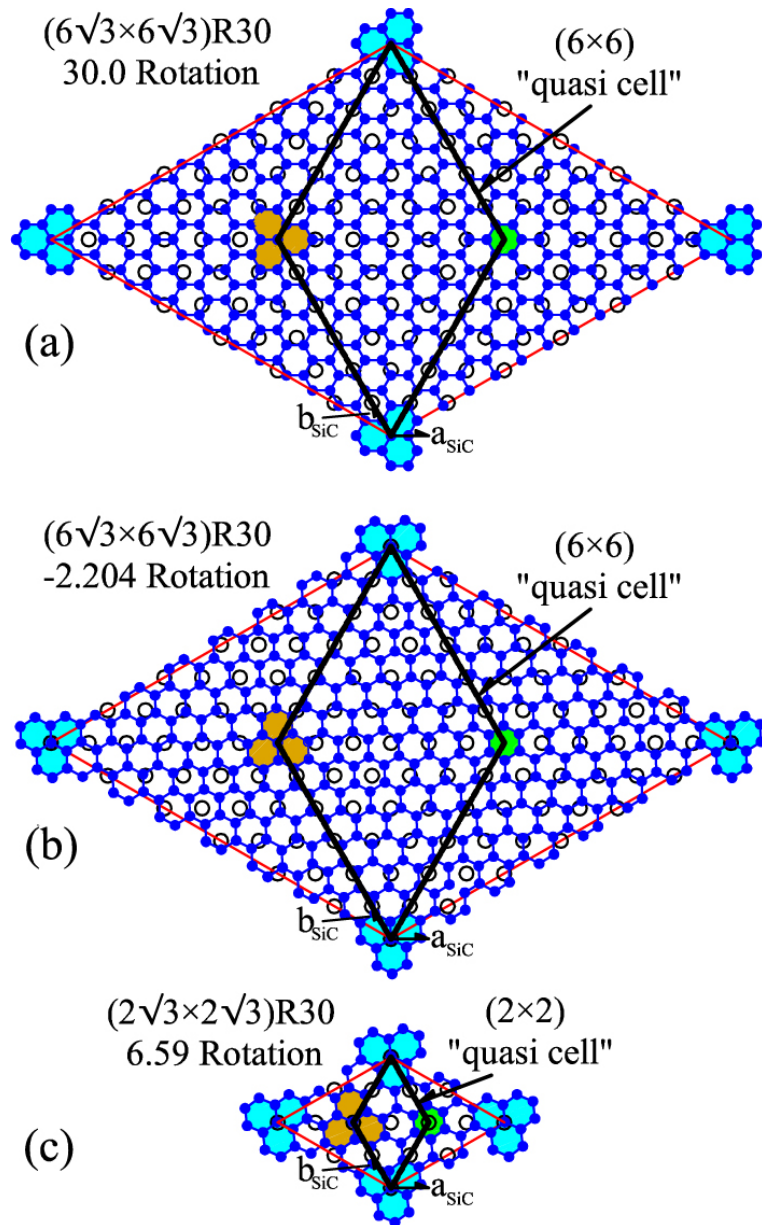


Figura 5.2: (a) e (b) são duas células unitárias da estrutura grafeno-SiC $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}) R30$, uma com o grafeno rodado de $30,0^\circ$ e a outra com o grafeno rodado de $-2,204^\circ$ relativo à célula unitária do SiC (linha vermelha em relação a a_{SiC}). Círculos abertos são átomos no SiC e círculos preenchidos são átomos de C da folha de grafeno. As áreas sombreadas mostram pontos de alta simetria entre as redes do grafeno e do SiC. Uma célula unitária (6×6) conectando os pontos de alta simetria é mostrada (quase-célula da estrutura). (c) Uma célula $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}) R30$ com o grafeno rodado de $6,59^\circ$ é mostrada também com sua quase-célula (2×2) [12].

5.3 Preparação da Superfície

Vários processos são utilizados para a preparação das superfícies de SiC em que o crescimento de grafeno ocorre. O que será tratado aqui são os métodos mais recorrentes.

Em primeiro lugar, as amostras são limpas com acetona e álcool isopropílico [34] ou etílico [12] em ultrassom. Além disso, mesmo já sendo compradas previamente polidas, fazendo-se imagens de AFM destas amostras, são verificadas marcas de polimento. Para retirar estas marcas geralmente é feito um tratamento térmico com hidrogênio [14, 12, 16].

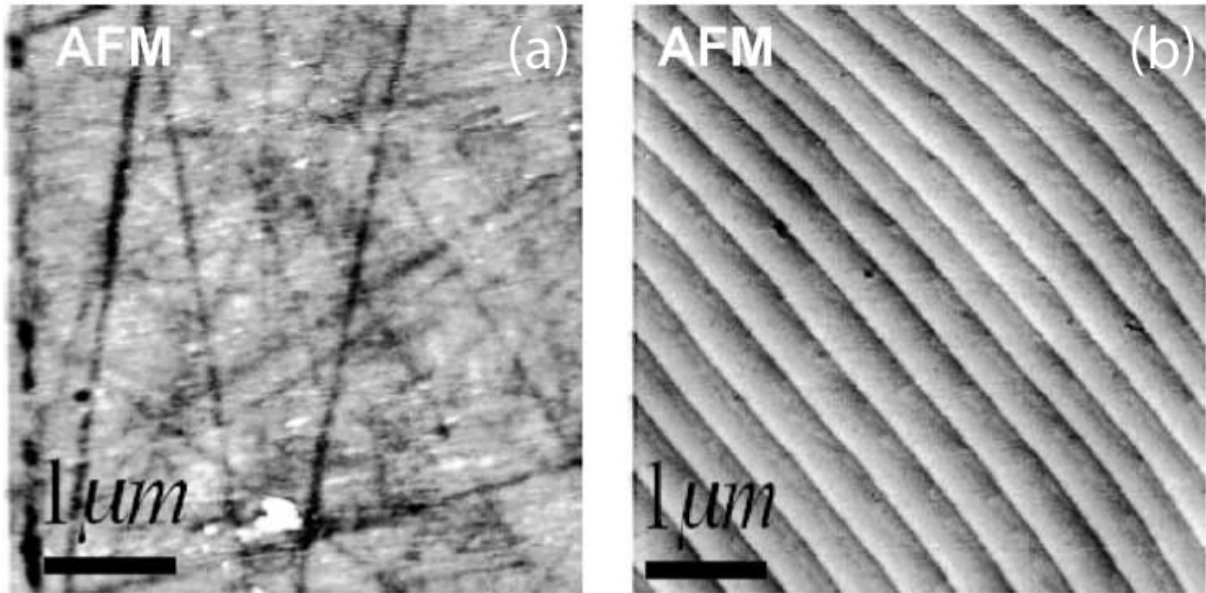


Figura 5.3: Tratamento térmico com H_2 para criar degraus atômicamente planos. O contraste de cinza representa diferentes alturas na amostra, sendo preta a parte mais baixa e branca parte mais alta da superfície. (a) Amostra apenas polida (sem o tratamento). Podemos ver várias marcas de polimento na superfície. (b) Após o tratamento, são produzidos degraus de mais de $0,5 \mu m$ de largura e que se estendem por vários micrômetros de comprimento (Adaptado de [13]).

Na figura 5.3(a), vemos as marcas de polimento que são removidas pelo tratamento com H_2 , que deixa a superfície atômicamente plana. Isso quer dizer que, basicamente, as únicas rugosidades que restam são os degraus da superfície cristalina do SiC, que se estendem por micrômetros de tamanho, como mostrado na figura 5.3(b). A temperatura típica para este tipo de tratamento costuma ser da ordem de 1500 a 1600 °C, numa atmosfera de H_2 puro ou misturado com Ar (argônio), por um tempo de aproximadamente 30 min, à pressão atmosférica.

Quando o crescimento é feito em UHV (ultra alto vácuo), a amostra de SiC precisa ser transportada do forno em que foi feito o tratamento com H_2 para o sistema de UHV. Neste caminho, ela frequentemente se oxida. Para retirar este óxido, geralmente é feito um aquecimento em UHV a temperaturas que variam de 900 a 1100 °C [12]. O tempo utilizado para esta etapa depende do nível de óxido que a superfície apresentar. Além de retirar o óxido, o aquecimento inicia a criação da superfície de reconstrução inicial

rica em carbono ($6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$) $R30$ [34], no caso da face do Si. Para garantir que esta reconstrução seja completa, pode-se chegar a 1200°C , de forma a eliminar reconstruções preliminares [12].

Porém, a relevância de todos estes processos de preparação da superfície é questionável, uma vez que uma grande quantidade de material da superfície é rearranjada e transportada sob altas temperaturas durante o crescimento do grafeno, o que dispensaria todos estes processos de preparação [12], principalmente no caso de crescimento de multicamadas de grafeno. Talvez no caso de mono ou poucas camadas estes tratamentos façam mais diferença.

5.4 O Crescimento

A superfície do SiC muda muito durante o processo de crescimento, pois para a formação de uma camada de grafeno são necessárias 3, 14 bicamadas de SiC e, mesmo a 1400°C (acima da temperatura de grafitização em UHV da face do Si e por volta deste valor para a face do C), a difusão do Si pelo SiC é essencialmente nula [12], de forma que o Si que sublima sai basicamente da superfície do material.

A forma como ocorrem estas mudanças e a consequente formação do grafeno dependem de qual face é utilizada [12, 16]. Por exemplo, na face do Si, o grafeno cresce epitaxialmente com fase de orientação de 30° em relação ao substrato enquanto que na face do C, as fases orientacionais são múltiplas. Portanto, tratarei estas duas faces separadamente, relacionando-as quando for necessário.

5.4.1 Crescimento na face do Si

5.4.1.1 Crescimento em Ultra Alto Vácuo (UHV)

Em UHV, as ligações gráficas começam a se formar em torno de 1000°C , mas somente de 1250 a 1350°C que o grafeno se forma [12]. Ele cresce epitaxial, rodado de 30° em relação ao substrato, comensurado com a reconstrução de pré-grafitização ($6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$) $R30$ (figura 5.2). Os tempos de crescimento variam de trabalho para trabalho, podendo ser, por exemplo, de 10 a 90 min [35] ou mesmo de vários ciclos de 30 s [36].

O maior problema do crescimento em UHV na face do Si é a rugosidade da superfície, como descrito em [14, 12, 37] e mostrado na figura 5.4(b). O tamanho médio dos terraços

é em torno de 200Å, não chegando a mais que 500Å e com regiões de cerca de 10 nm de profundidade (antes do crescimento, devido ao tratamento com H₂, o tamanho dos terraços variava de 1 a 2 μm [12]). Esta desordem da superfície independe de pré-tratamentos da superfície, como aqueles descritos na seção 5.3. O problema ainda persiste com diferentes técnicas de aquecimento. Mesmo assim, o grafeno cresce por sobre os degraus da superfície, criando um filme contínuo, porém com espessura variável como também relatado por Kellar *et al* [34], que mediram regiões de bicamada, monocamada e de apenas reconstrução inicial tanto com STM quanto com AFM. As regiões de monocamada foram vistas pelo STM como uma rede hexagonal e as regiões de bicamada, como uma rede triangular, devido ao empilhamento *AB* entre as camadas. As melhores estimativas do tamanho de coerência na face do Si vem de medidas de transporte elétrico, chegando a valores da ordem de 1000Å.

Além disso, como podemos ver na figura 5.5, medidas de Raman [14] mostraram uma banda *G'* larga, formada claramente por mais de 1 pico, o que confirma que o material não é somente formado por monocamada, e um desvio para o azul de 29 cm⁻¹. O material apresentou ainda uma banda *D* forte, em 1356 cm⁻¹, o que indica a presença de muitos defeitos.

5.4.1.2 Crescimento a Pressão Atmosférica

Para crescimento fora de UHV, Emtsev *et al* [14] utilizaram amostras 6H-SiC(0001), com um tempo típico de crescimento de 15 min, temperaturas entre 1500 e 2000 °C e pressões de 10 a 900 mbar, numa atmosfera de argônio.

Para a pressão de 900 mbar (praticamente atmosférica), verificou-se que a 1450 °C, ainda não era notado nenhum enriquecimento em C da superfície. A 1550 °C, a sublimação do Si e conseqüente enriquecimento da superfície foi observada. Neste estágio, observou-se o surgimento da reconstrução ($6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$) *R30*, com estrutura similar ao grafeno, porém ligada covalentemente ao substrato. Somente a 1650 °C, foi observada a cobertura com um filme fino de grafeno, com espessura $\approx 1,2$ monocamadas. Foi observado também que a bicamada de grafeno é formada a uma taxa menor que a monocamada, pois o grafeno já formado, dificulta a saída do Si [14].

Conforme mostrado na figura 5.4, comparado com o crescimento em UHV, o crescimento a pressão atmosférica apresenta uma grande melhora na morfologia da amostra, com terraços largos e contínuos por grandes distâncias paralelas às bordas dos degraus [14, 37], podendo chegar a mais de 50 μm de comprimento. Os macro-terraços chegam a

ser 5 a 8 vezes maiores que os terraços originais do SiC e as alturas dos degraus seguem basicamente a mesma proporção de aumento, chegando a alturas médias dos degraus de 8 a 15 nm, conforme mostrado na figura 5.4(d). O grafeno cresceu contínuo por sobre estes degraus. Mesmo com todas estas diferenças, a estrutura tanto da monocamada de grafeno quanto da camada de reconstrução foram iguais às observadas para crescimento em UHV.

A figura 5.5 mostra medidas de Raman do mesmo trabalho a que se refere a figura 5.4 [14]. Podemos ver que para o crescimento em Ar, a banda G ficou centrada em 1596 cm^{-1} e a G' , em 2717 cm^{-1} . A banda G' mostrou-se composta de apenas um pico, com FWHM de 37 cm^{-1} , o que indica uma monocamada de grafeno. Além disso, esta banda teve um desvio para o azul de 38 cm^{-1} , grande se comparado com o crescimento em UHV (vide seção 5.4.1.1), o que pode ser explicado [14] pelo fato de, em UHV, os domínios de grafeno serem pequenos, o que aliviaria tensões na rede do grafeno.

Mas qual seria, então o processo responsável por essa grande melhoria no grafeno produzido em pressão atmosférica em relação àquele produzido em UHV? Segundo Sutter [37], o sistema só atinge a morfologia mais favorável se os processos microscópicos necessários (liberação do Si, difusão e reorganização dos átomos na superfície) ocorrerem. Então, o progresso em relação ao processo em UHV só pode ser atingido se o transporte de massa pela superfície, em si, melhorar, independentemente da sublimação do Si. Isso pode ser feito aumentando a temperatura. Além disso a densa nuvem de partículas no processo (pressão atmosférica de Ar) aumenta a temperatura de sublimação do Si e reduz sua taxa. Portanto, a reestruturação da superfície ocorre antes da formação do grafeno [14], tornando a superfície morfologicamente melhor. Como pode ser visto na figura 5.4(d), os degraus são constituídos basicamente de monocamadas, porém com bi ou até tricamadas na borda. Isso nos leva a crer que a nucleação do grafeno começa nas bordas dos degraus [14]. Portanto, com uma quantidade menor de bordas, a ocorrência de sítios com mais de uma camada também diminui, como foi observado.

A mobilidade de portadores, como era de se esperar, também é melhor para o crescimento a pressão atmosférica. O grafeno esfoliado em SiO_2 no limite de alta dopagem apresenta mobilidade de portadores $\mu \approx 10\,000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ [14]. A mobilidade do grafeno epitaxial crescido à pressão atmosférica chega a ser apenas 5 vezes menor que a do grafeno esfoliado ($2000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) [14, 2]. A tabela 5.3 mostra uma comparação entre as mobilidades medidas para amostras crescidas em UHV e a pressão atmosférica, utilizando duas geometrias diferentes e a duas temperaturas diferentes.

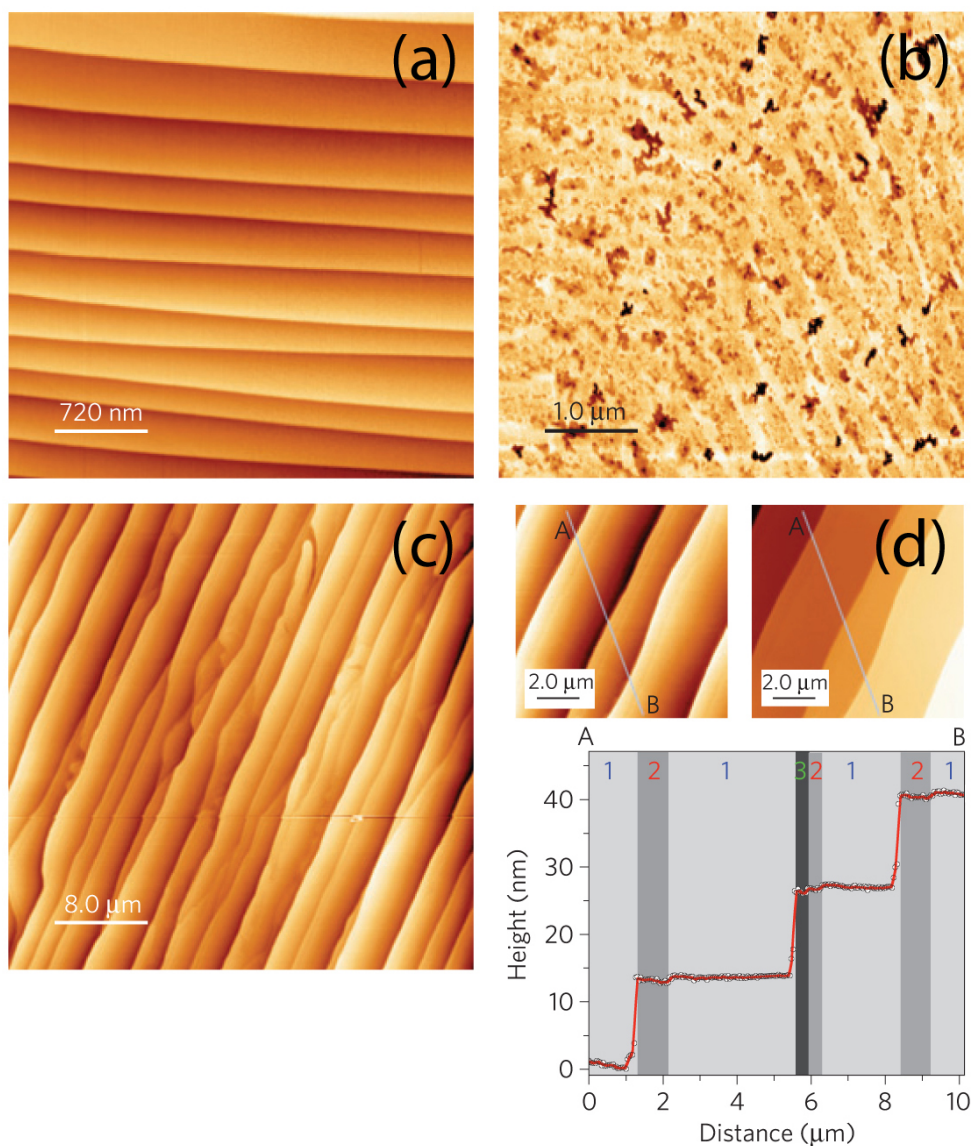


Figura 5.4: Imagens de AFM das mudanças morfológicas de um 6H-SiC(0001) durante o crescimento de grafeno. (a) Superfície inicial após o tratamento térmico com H_2 . A altura do degrau é de 15\AA . (b) Grafeno com espessura nominal de 1 monocamada formado por aquecimento em UHV a $\sim 1280^\circ\text{C}$. (c) Grafeno com espessura nominal de 1,2 monocamadas formado por aquecimento em Ar ($p = 900\text{ mbar}$, $T = 1650^\circ\text{C}$). (d) Ampliação de uma região do filme mostrado em (c). Na parte da direita, a altura da imagem foi ajustada para deixar cada degrau com altura constante. O perfil mostra que pequenas depressões de 4 a 8\AA de altura existem nas bordas dos degraus devido à nucleação de uma segunda ou até terceira camada. O número de camadas está representado no gráfico pelo contraste de cinza e pelos números (1, 2 e 3), na parte superior (Adaptada de [14]).

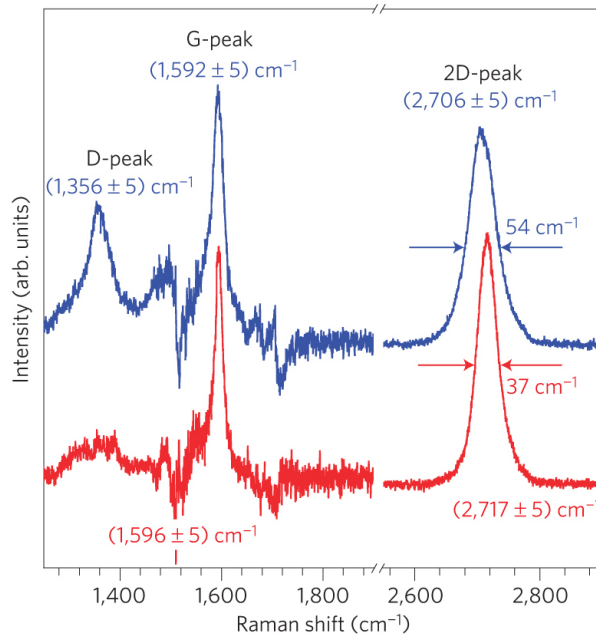


Figura 5.5: Comparação do espectro Raman do grafeno epitaxial em 6H-SiC(0001) crescido em Ar (vermelho) e em UHV (azul). Os espectros das linhas *D* e *G* estão corrigidos pela subtração do sinal do substrato. Estas são medidas referentes ao mesmo trabalho mostrado na figura 5.4 (Adaptada de [14]).

Tabela 5.3: Mobilidade Hall (em $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) para barras Hall e estruturas van der Pauw para grafenos crescidos em UHV e a pressão atmosférica de Ar, medidas a $T = 300$ e 27K .

Método	Estrutura	300K	27K
Ar	barra Hall	900	1850
	van der Pauw	930	2000
UHV	barra Hall	470	-
	van der Pauw	550	710

Fonte: [14].

5.4.2 Crescimento na face do C

5.4.2.1 Crescimento em Ultra Alto Vácuo (UHV)

Após efetuados a limpeza e o tratamento com H_2 tratados na seção 5.3, até serem levadas ao sistema de UHV, as amostras ficam com uma camada de óxido (SiO), com reconstrução do tipo $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30$. Fazendo um tratamento térmico a 1050°C , o óxido é retirado e surge uma reconstrução de carbono do tipo (3×3) na superfície. Elevando a temperatura para 1075°C , surge uma nova reconstrução do tipo $(2 \times 2)_C$, que coexiste com a já existente (3×3) . O índice C significa que a reconstrução em questão é medida em

relação a uma rede de grafeno, e não de SiC. A 1100°C , a estrutura $(2 \times 2)_C$ ainda existe, mas algumas regiões já apresentam a estrutura do grafeno, a qual é rodada principalmente de 30° em relação ao substrato, mas sem nenhum sinal da reconstrução $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}) R30$, típica da face do Si.

O processo de crescimento de grafeno começa por volta de 1420°C . A espessura do filme pode ser controlada tanto pela temperatura (que deve ser maior ou igual a 1420°C) quanto pelo tempo de crescimento. Como a taxa de crescimento é muito alta, é mais difícil produzir poucas camadas na face do C. Por exemplo, um crescimento a 1420°C , durante 6 min, produz um filme de 4 a 5 camadas [12]. Como veremos, estas camadas tem um grande desacoplamento.

O grafeno epitaxial assim crescido é de ótima qualidade [12]. Seu tamanho de coerência médio é de 3000\AA e a rugosidade da superfície é $< 0,05\text{\AA}$. Além disso, ele cresce por sobre os degraus e apresenta um espectro Raman geralmente sem banda D, o que representa uma densidade baixa de defeitos. Mobilidades maiores que $5000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ foram medidas [12]. Uma característica interessante apresentada pelo grafeno crescido na face do C é a presença de cumes (*puckers*, *ridges* ou *giraffe stripes*) identificados como intrínsecos desta face do SiC [12, 16]. A figura 5.6(b) mostra imagens de AFM de um filme de grafeno crescido a 1600°C em UHV. Na imagem fica clara a formação dos cumes, que são listras mais altas que o restante da imagem. Como a interação entre as folhas de grafeno é mais fraca nesta face (como veremos adiante), devido à diferença de dilatação existente entre o grafeno e o SiC, ocorrem dobras nas folhas de grafeno quando o sistema é resfriado após o crescimento, que originam estes cumes [12, 38]. Pela imagem também é possível notar que o grafeno cresce por sobre os degraus do SiC, uma vez que há listras na imagem que ultrapassam limites de degraus grandes.

5.4.2.2 Crescimento a Pressão Atmosférica

Existem poucos trabalhos de crescimento de grafeno epitaxial na face do C a pressão atmosférica. Um trabalho particularmente interessante é aquele apresentado por Tedesco *et al* [16]. Não é feito o crescimento a pressão atmosférica, mas com pressões de Ar variadas: 5 – 10, 50, 100 e 200 mbar. As amostras utilizadas foram dos tipos 4H- e 6H-SiC, as temperaturas foram variadas de 1200 a 1700°C e os tempos de crescimento foram de 1 a 2h.

Na figura 5.6(a), é mostrada uma imagem de AFM de um filme crescido a 1600°C com pressão controlada de Ar. É interessante comparar este crescimento com aquele

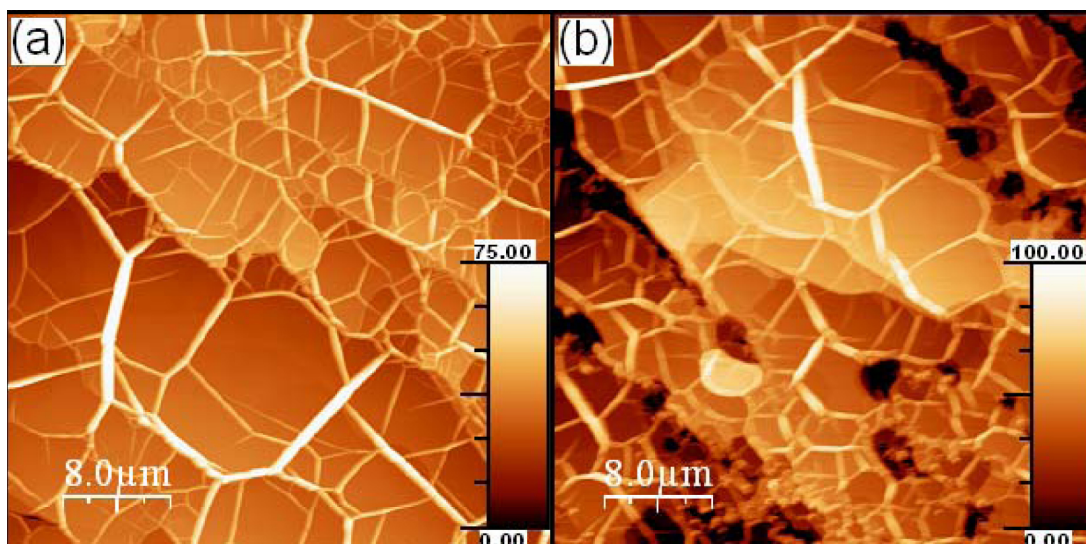


Figura 5.6: Imagens de AFM para filmes de grafeno crescidos a 1600 °C na face do C do SiC. (a) Processo feito com pressão controlada de Ar. (b) Processo em UHV (Adaptada de [15]).

mostrado na figura 5.6(b), que foi feito em UHV. Como podemos ver, o crescimento em Ar tem uma superfície bem menos rugosa. Os cumes observados no crescimento em UHV (5 – 10 mbar) (relatados na seção 5.4.2.1) também foram observados para todas as pressões utilizadas para o crescimento, tanto para ilhas quanto para o filme completo. Além disso, foi utilizada a espectroscopia Raman para fazer uma estimativa da média dos tamanhos dos cristalitos nas ilhas, através da relação $I(D)/I(G)$ [7] (sendo $I(D)$ e $I(G)$ as intensidades das bandas D e G , respectivamente), que mostrou diminuição à medida que o grafeno evoluía de ilhas para o filme completo. Esta evolução da morfologia pode ser acompanhada no gráfico da figura 5.7.

No gráfico, vemos duas informações importantes. Uma é a dependência da pressão para a temperatura de formação do grafeno. Como esperado, quanto maior a pressão de Ar, maior a temperatura necessária para o crescimento. O outro ponto é que parece haver uma dinâmica de crescimento em que há uma temperatura (dependente da pressão) na qual o filme completo não se forma, mas são observadas ilhas de grafeno. Este estágio parece ser intrínseco ao processo e ocorrer sempre antes de se atingir a temperatura de crescimento do filme.

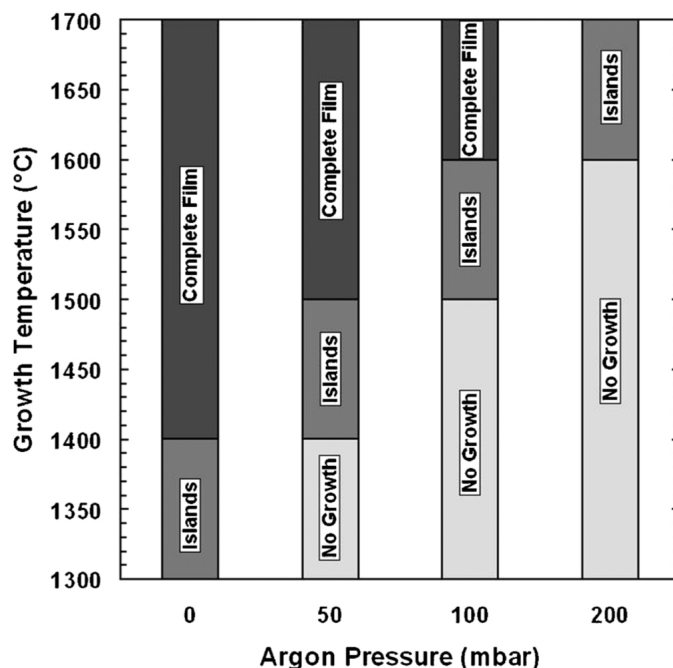


Figura 5.7: Descrições gerais da morfologia do grafeno epitaxial como função da temperatura e da pressão de Ar durante o crescimento. Pressão de Ar zero corresponde a um crescimento *in vacuo* a 10^{-5} mbar [16].

5.5 Estrutura do Grafeno Epitaxial em SiC

De acordo com a convergência de várias técnicas experimentais, que serão especificadas em breve, Hass *et al* [12] estabeleceram um modelo para o crescimento do grafeno que pode ser utilizado como base para ambas as faces do SiC. Ele está representado na figura 5.8. De acordo com a figura, este modelo geral consiste basicamente dos seguintes elementos: cristal de SiC (*Bulk SiC*), em que a última camada, que está representada na figura, pode ou não estar alterada em relação ao SiC original; camada de reconstrução da interface (*Interface “layer-0”*); camada 1 (*layer-1*), que é a 1ª camada de grafeno, distante D_0 da camada de reconstrução; camada 2 (*layer-2*), que é a 2ª camada de grafeno, distante D_1 da 1ª camada; e σ_G , que é a rugosidade da superfície de grafeno, que inclui a rugosidade da folha de grafeno em si e alguma rugosidade devido à reconstrução do grafeno. Uma vez estabelecido este modelo padrão, vamos tratar cada uma das faces separadamente, com base na nomenclatura definida acima.

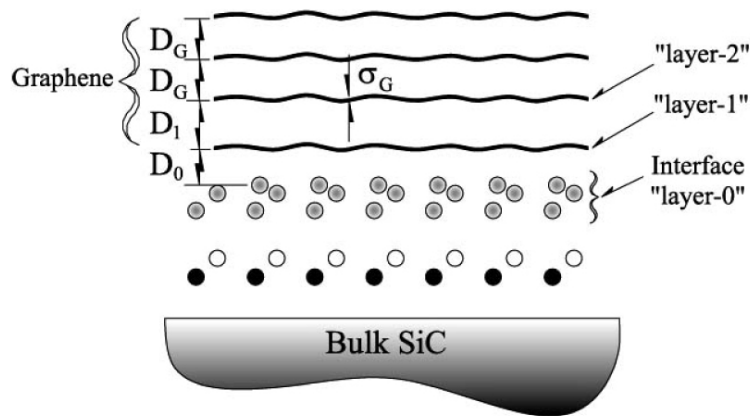


Figura 5.8: Modelo esquemático da interface grafeno/SiC. O modelo consiste do cristal (*bulk*) com a última camada representada, que pode ser reconstruída ou não, e uma camada de interface (*layer-0*) entre o cristal e o filme de grafeno. σ_G é a rugosidade da camada de grafeno. D_0 é a distância entre o último átomo da camada de interface e a primeira camada de grafeno (*layer-1*) [12].

5.5.1 Estrutura do Grafeno na face do Si

A partir de medidas de SXRD (difração de raios-X superficial), foram estabelecidos 2 modelos possíveis para a estrutura do grafeno na face do Si, com base naquele geral da figura 5.8: o modelo de adátomos de Si (*Si-adatom*) e o de adátomos de C (*C-adatom*). Estes dois modelos estão representados na figura 5.9. Na letra (a) da figura está representado o cristal de SiC. Como o SiC tem densidades por área iguais de C e Si, as densidades individuais do C e do Si foram tomadas como referência, atribuindo-se a elas o valor $\rho = 1$. Conseqüentemente, a densidade da bicamada C-Si é igual a 2. A densidade do grafeno foi tomada como 3,13 neste modelo. Outros parâmetros importantes que foram utilizados: $D_G = 3,354\text{\AA}$ e $D_0 = 2,5\text{\AA}$ e a distância entre bicamadas no cristal, $1,89\text{\AA}$ [12].

O modelo de **adátomos de Si** tem uma camada rica em C formada por dois planos de átomos de C e uma plano de átomos de Si em baixa concentração entre o cristal e a 1ª camada de grafeno. A densidade total de átomos de C da interface é $\rho = 1,44 + 0,74 = 2,18$. Por medidas de XPS (espectroscopia de foto-elétrons de raios-X), este parece ser o modelo mais ajustado. O modelo de **adátomos de C** tem a interface formada por três planos de átomos de C, dando uma densidade total de $\rho = 0,61 + 1,38 + 0,71 = 2,70$.

A figura 5.10 mostra medidas da estrutura das bandas π e π^* nas proximidades do ponto K, como medidas por ARPES (Espectroscopia de foto-emissão resolvida em ângulo), do grafeno epitaxial crescido na face do Si. São mostradas medidas de 1 a 4 camadas de grafeno correspondendo, respectivamente, às letras (a) a (d) da figura. As linhas trace-

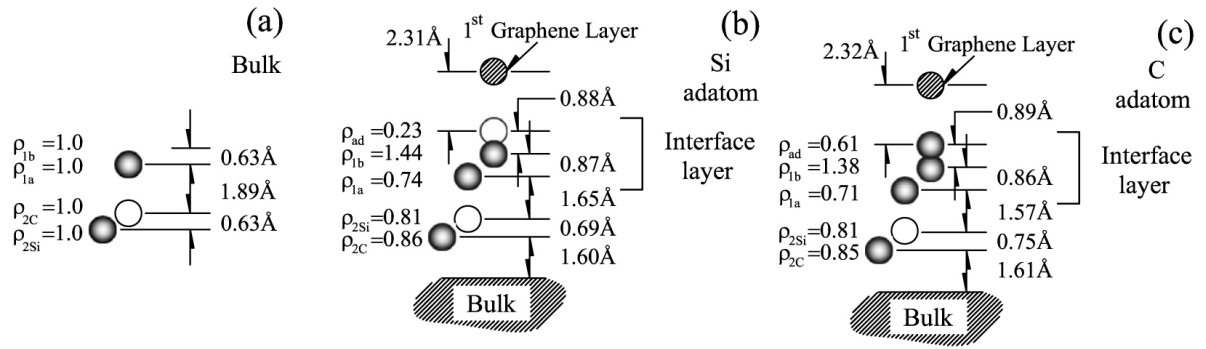


Figura 5.9: Modelos de bola de bilhar da interface grafeno/SiC para o grafeno crescido na face do Si do SiC. Os círculos abertos são átomos de Si e os preenchidos são de C. (a) Cristal de SiC (*bulk*), mostrando as densidades ρ do Si e do C, que foram tomadas como referência. (b) Modelo de adátomos de Si (*Si-adatom*). (c) Modelo de adátomos de C (*C-adatom*) (Adaptada de [12]).

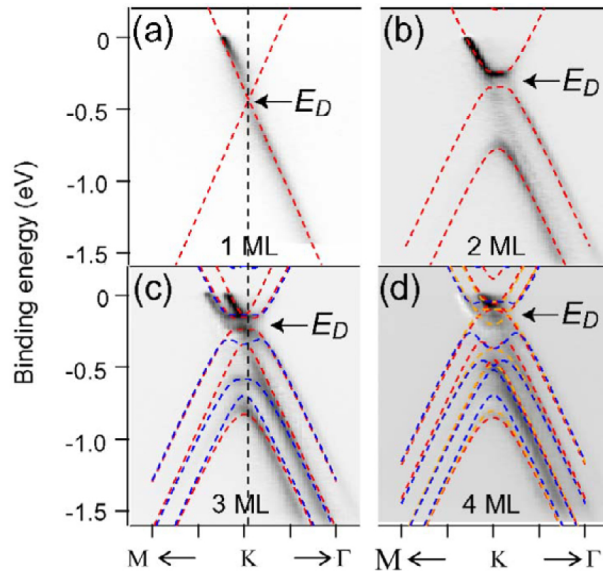


Figura 5.10: Estrutura das bandas π e π^* próximas a E_F medidas por ARPES com $k_{||} = -1,703\text{\AA}^{-1}$, para o grafeno epitaxial crescido na face do Si. (a) a (d) correspondem a medidas de 1 a 4 camadas de grafeno, respectivamente. As linhas tracejadas são referentes a cálculos de combinação linear de orbitais atômicos (*tight-binding*) para empilhamentos do tipo Bernal (linhas laranjadas e vermelhas) e romboédrico (linhas azuis) [12].

jadas são referentes a cálculos de combinação linear de orbitais atômicos (*tight-binding*) para empilhamentos do tipo Bernal (linhas laranjadas e vermelhas) e romboédrico (linhas azuis). Vemos que as bandas medidas se ajustam bem aos valores calculados.

Portanto, neste modelo para o conjunto grafeno/SiC na face do Si existe uma região de interface com periodicidade $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}) R30$ entre o cristal de SiC e o filme de grafeno. A interface tem alguns adátomos de Si mas é rica em C. A alta densidade deste nos leva

a crer que haja uma mistura de átomos de C com ligação dos tipos sp^2 e sp^3 . A camada zero isola eletricamente o cristal de SiC do filme de grafeno, de forma que, na camada 1 é observada a dispersão linear do grafeno. Quando há duas ou mais camadas, as dispersões típicas do empilhamento AB também se apresentam.

5.5.2 Estrutura do Grafeno na face do C

Na face do C, também a partir de medidas de SXR, foram estabelecidos dois modelos baseados na figura 5.8: o C ondulado (*C-corrugated*) e o C abundante (*C-rich*). Estes dois modelos estão representados na figura 5.11. Em ambos, a última bicamada do cristal de SiC é mais parecida com o resto do cristal que na face do Si, o que torna a diferença entre a camada de interface e o cristal mais nítida.

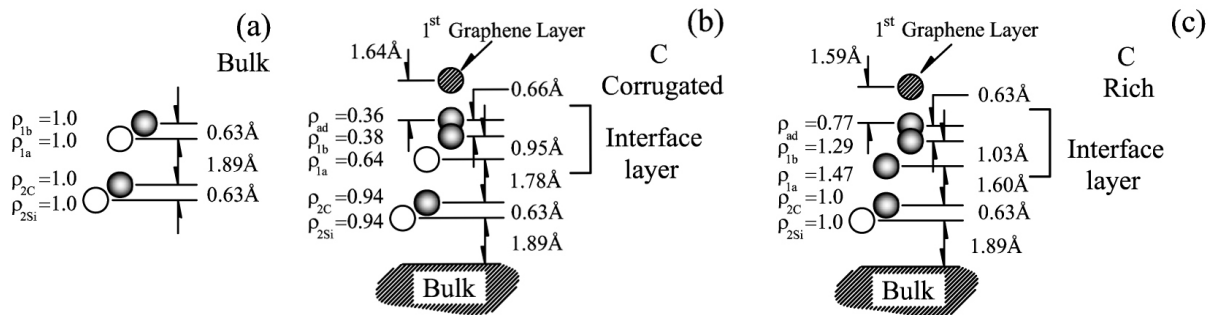


Figura 5.11: Modelos de bola de bilhar do grafeno epitaxial crescido na face do C. (a) Cristal de SiC (*bulk*). Modelos de interface entre o substrato e o filme de grafeno: (b) C ondulado (*C-corrugated*); (c) C abundante (*C-rich*). Círculos preenchidos são átomos de C e círculos abertos são átomos de Si. Os átomos rachurados são átomos de C na primeira camada de grafeno. Os espaçamentos entre camadas e as densidades (relativas ao cristal de SiC) estão mostrados na figura (Adaptada de [17, 12]).

No modelo **C ondulado** (figura 5.11 (b)), a distância entre a última bicamada do cristal e o primeiro plano de átomos da interface é 0,11Å menor que a distância entre bicamadas do cristal, fazendo com que o comprimento da ligação C-Si seja de 1,78Å (no cristal é 1,89Å). Além disso, a camada de interface é dividida em 3 planos atômicos: um de Si, com densidade $\rho_{1a} = 0,64$ e dois de C, com densidades muito próximas, $\rho_{ad} \sim \rho_{1b} = 0,38$. Ou seja, nesta interface, tanto o Si quanto o C tem densidades de $\sim 2/3$ de seus valores no cristal de SiC.

Já no modelo **C abundante** (figura 5.11 (c)), só há átomos de C na interface. A distância entre a última bicamada do cristal e a camada de interface é bem menor que a distância entre bicamadas no cristal: 1,60 ao invés de 1,89Å. Quanto à densidade de

átomos de C, o valor encontrado para esta interface é maior que no cristal e $\sim 12\%$ maior que no grafeno: $\rho = 1,47 + 1,29 + 0,77 = 3,53$. A camada de C 1a tem densidade próxima da densidade do plano (111) do diamante e seu espaçamento C-C também é bem próximo: 1,60 ao invés de 1,54Å. Isto sugere uma mistura de ligações de C dos tipos sp^2 e sp^3 , com grande concentração de sp^3 .

A figura 5.12 mostra medidas de ARPES efetuadas para o grafeno crescido na face do C. As medidas mostram vários cones de Dirac sobrepostos, o que corrobora com a idéia de que no grafeno crescido na face do C, cada camada se comporta como se fosse uma monocamada isolada. Além disso, os cones tem uma distribuição centrada em dois valores de k_y nas proximidades da direção $[10\bar{1}0]$ (figura 5.12(b)). Para a direção $[21\bar{3}0]$ (que faz 30° com a direção $[10\bar{1}0]$), a distribuição de cones é bem mais estreita (figura 5.12(a)) e centrada ao longo desta direção ($[21\bar{3}0]$). Isso é compatível com as medidas de LEED (figura 5.14) que discutiremos na próxima seção. Nas medidas de LEED, é mostrada uma dispersão difusa de ângulos de rotação entre camadas, tendo dois pontos centrais para esta dispersão, em torno de $+2,204^\circ$ e $-2,204^\circ$, o que corresponderia às medidas de ARPES mostradas na figura 5.12(b). Além disso, nas medidas de LEED, há um sinal puntual (porém mais fraco) em 30° , o que corresponderia às medidas de ARPES da figura 5.12(a).

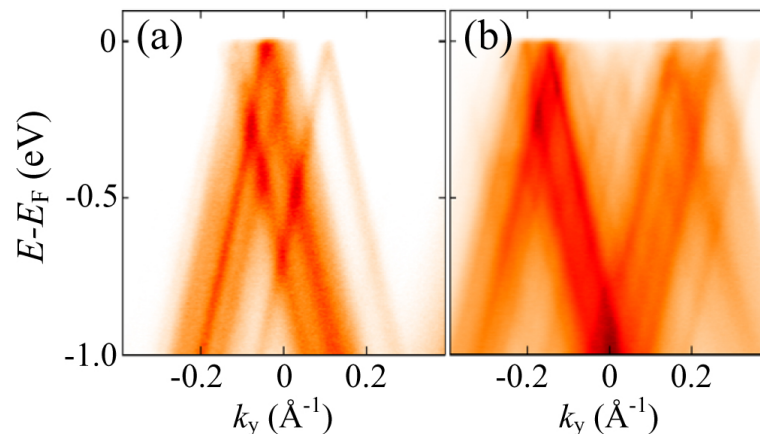


Figura 5.12: Varreduras de ARPES tomadas em torno do ponto K ($k_x = 1,704\text{Å}$) para um filme de 10 camadas de grafeno na face do C do SiC. A energia do fóton é de 36 eV. As varreduras foram feitas em duas direções de emissão diferentes: (a) ao longo da direção SiC $[21\bar{3}0]$; (b) direção SiC $[10\bar{1}0]$ [18].

Sobre a estrutura na face do C, resta dizer que medidas de XPS e KRIPES (espectroscopia inversa de foto-elétrons resolvida em K) indicam que o modelo C abundante parece ser o mais apropriado para descrever a interface grafeno/SiC, mas ainda são necessários mais cálculos para comprovar o modelo [12].

5.5.3 Empilhamento Rotacional na face do C

O empilhamento usual encontrado para o grafite é o do tipo $ABAB\dots$ (ou *Bernal*), que está representado na figura 5.13. Neste tipo de empilhamento, existem dois tipos de átomos inequivalentes em cada folha de grafeno que forma o grafite. Um deles, digamos, do “tipo 1”, fica ligado com um átomo logo acima e outro logo abaixo, que estão nas camadas superior e inferior, respectivamente. O átomo do “tipo 2” fica posicionado alinhado com os centros dos hexágonos destas camadas. Nesta configuração, as folhas adjacentes de grafeno ficam rodadas de 60° uma em relação à outra [12]. É este tipo de empilhamento que ocorre tanto no grafite pirolítico altamente orientado (HOPG) quanto no grafite crescido na face do Si do SiC quando muitas camadas de grafeno são produzidas. Neste empilhamento, a distância entre camadas é a menor entre as várias formas de grafite.

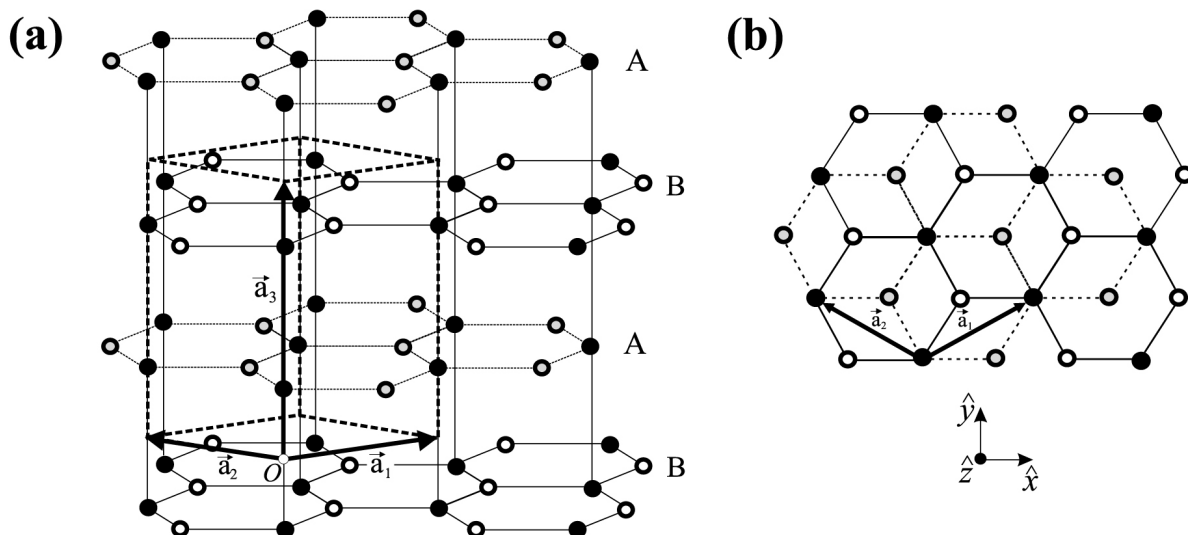


Figura 5.13: (a) Rede 3D do grafite. A linha pontilhada representa a célula unitária. (b) Vista de cima da rede do grafite. Círculos pretos são átomos do “tipo 1” (ficam alinhados com um átomo da camada superior e outro da camada inferior). Os outros são átomos do “tipo 2” (ficam alinhados com os centros de hexágonos das camadas vizinhas). Os círculos cinzas são das camadas tipo *A* e os círculos brancos, das camadas tipo *B*. Os vetores unitários do grafite, \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 estão representados na figura [19].

Quando o ângulo entre camadas adjacentes não é de 60° , não há dois átomos diferentes na estrutura (como os tipos “1” e “2” do parágrafo anterior). Todos os átomos de uma dada folha de grafeno tem essencialmente suas ligações e estruturas equivalentes [18]. Quando isso acontece, ou seja, quando o empilhamento não é Bernal, costuma-se dizer que há uma falha de empilhamento. As multicamadas de grafeno crescidas na face do C do SiC ficam empilhadas basicamente desta forma.

Através de medidas de SXR (difração de raios-X superficial), STM (microscopia de varredura por tunelamento) e LEED (difração de elétrons de baixa energia), é possível notar que o grafeno cresce basicamente com três orientações na face do C: rodado de 30° , de $-2,204^\circ$ ou de $+2,204^\circ$ em relação à direção $[10\bar{1}0]$ do cristal de SiC [20]. Estas três principais orientações são intercambiadas na estrutura das multicamadas assim crescidas, de forma a provocar uma alta densidade de falhas de empilhamento.

As medidas de LEED são muito importantes para entender a epitaxia de materiais em geral, pois elas fornecem basicamente um desenho da rede recíproca da estrutura superficial. Este espaço recíproco pode ser representado utilizando unidades de rede recíproca (r.l.u.), baseadas em algum valor de referência conveniente. Neste caso, escolheremos representar um ponto \mathbf{q} do espaço recíproco em relação à rede recíproca hexagonal padrão do grafite, ou seja [20]:

$$\mathbf{q} = (h\mathbf{a}^*, k\mathbf{b}^*, l\mathbf{c}^*), \quad (5.2)$$

onde $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*$ e \mathbf{c}^* são os vetores recíprocos do grafite, sendo $|\mathbf{a}^*| = |\mathbf{b}^*| = 2\pi / (a\sqrt{3}/2)$ e $|\mathbf{c}^*| = 2\pi/c$. As constantes nominais de rede para o grafite são $a = 2,4589\text{Å}$ e $c = 6,708\text{Å}$.

A figura 5.14 mostra uma medida de LEED típica para a face do C. Nela, podemos ver que há alguns poucos filmes orientados em $\pm 30^\circ$, mas que a maior parte está orientada em $\pm 2,204^\circ$, como se pode ver devido aos arcos difusos intensos que aparecem na figura para estes valores de ângulo. Podemos fazer duas considerações principais a partir destas rotações preferenciais dos planos. Uma, é que o grafeno fica comensurado com o SiC quando uma célula unitária da super-estrutura $(13 \times 13)_C$ formada por duas folhas de grafeno é rodada de 30° em relação ao SiC. A outra consideração é que existem duas formas de orientar a célula $(13 \times 13)_C$ com a mesma comensurabilidade com a estrutura $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}) R30$. Elas ocorrem quando [20]:

$$|n\mathcal{A}^* + m\mathcal{B}^*| \approx |\mathbf{a}^*|, \quad (5.3)$$

sendo n e m inteiros e \mathcal{A}^* e \mathcal{B}^* os vetores da rede recíproca da estrutura $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}) R30$. $|\mathcal{A}^*| = |\mathcal{B}^*| = |\mathbf{a}_{SiC}^*| / (6\sqrt{3})$, sendo $a_{SiC} = 2,3554\text{Å}$.

Os ângulos de rotação comensuráveis de menor energia são 30° , $+2,204^\circ$ e $-2,204^\circ$, o que corresponde à célula de grafeno $(\sqrt{13} \times \sqrt{13}) (R \pm 46,1^\circ)$ [20], representada na figura 5.15. Em (a), temos uma representação esquemática da bicamada com esta estrutura. (b)

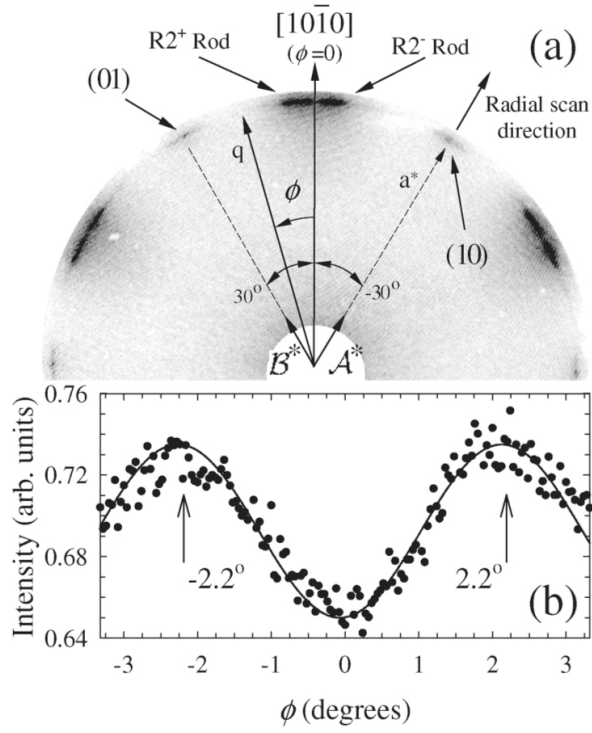


Figura 5.14: (a) Imagem LEED coletada a 67,9 eV de um 4H-SiC(000 $\bar{1}$) com ~ 10 camadas de grafeno mostrando apenas os pontos do grafeno e os arcos difusos. Estão mostrados para referência a direção SiC[10 $\bar{1}$ 0] e os vetores da rede recíproca do SiC ($6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$) $R30$, \mathcal{A}^* e \mathcal{B}^* . (b) Varredura azimutal de raios-X do arco grafítico difuso em torno de $\phi = 0$ e $|q| = |a^*|$ [20, 12].

e (c) são imagens de STM mostrando a estrutura da letra (a) medida na superfície de uma amostra. Como a estrutura aparece no STM, isso quer dizer que ao menos um par deste tipo de falha de empilhamento ocorre próximo à superfície. Porém, através de medidas de SXRD [20], é possível perceber que este tipo de falha de empilhamento ocorre não somente na superfície, como ao longo de todo o filme.

Um outro resultado experimental interessante para analisar o empilhamento na face do C é aquele conseguido com ARPES. Para entendê-lo melhor, façamos a seguinte análise. Nas figuras 5.16(a) e (b) estão representadas as estruturas de bandas de energia em torno do ponto K para monocamada de grafeno e bicamada com empilhamento Bernal, respectivamente. Para a bicamada, o cone linear que existe na banda da monocamada se divide em duas sub-bandas parabólicas. A banda mais baixa da bicamada é deslocada em 0,5 eV para baixo em relação à banda de cima, a qual fica com seu ponto mais alto na energia de Fermi. As figuras 5.16(c) e (d) mostram medidas ARPES tomadas ao longo da direção [10 $\bar{1}$ 0] (perpendicular à direção ΓM). As duas medidas mostram a típica série de cones de Dirac (já mostrada na figura 5.12), mas na figura 5.16(c), além dos cones,

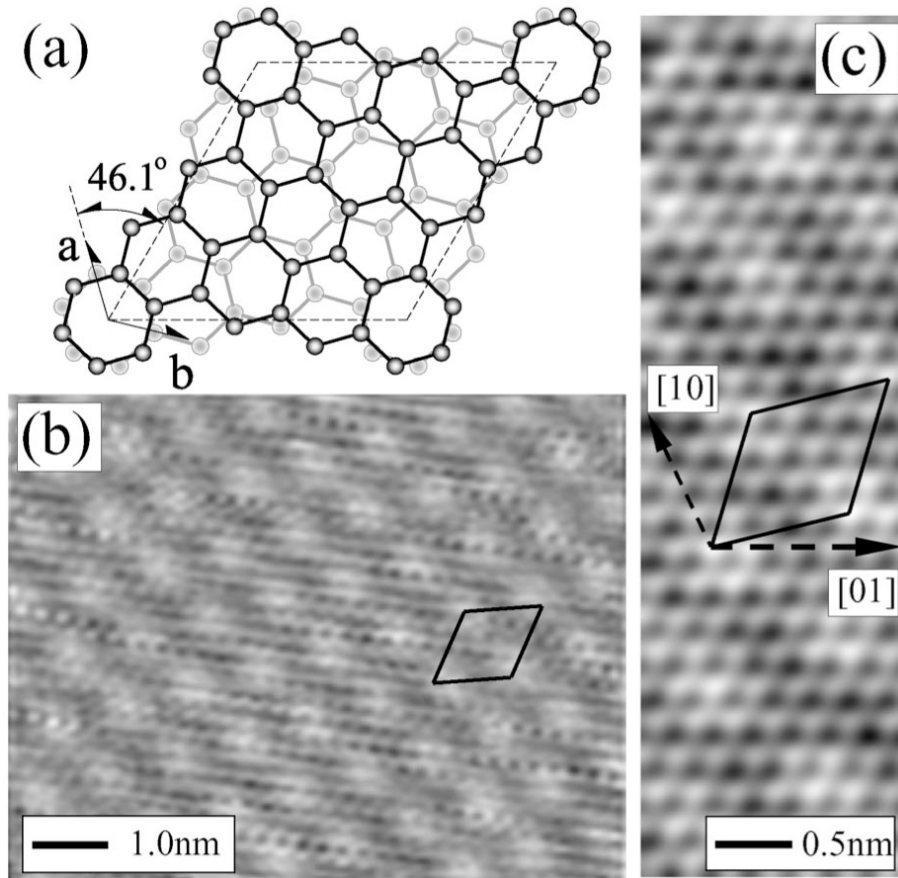


Figura 5.15: (a) Célula unitária esquemática de uma par de folhas de grafeno com falha do tipo $\sqrt{13} \times \sqrt{13}R46,1^\circ$ (linha tracejada). Círculos escuros são átomos de C R30 (**a** e **b** são os vetores unitários do grafeno). Círculos cinzas são átomos de C no plano $R2^+$ logo abaixo, rodado de $32,204^\circ$ em relação ao plano de cima. (b) Imagem de STM de um grafeno da face do C mostrando a super-rede periódica com a célula $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$. (c) Imagem de STM de alta resolução (corrente constante de 100 pA, tensão de polarização da amostra de $-0,8$ V) da célula unitária da $\sqrt{13} \times \sqrt{13}R46,1^\circ$ (linha sólida) e as direções principais do grafeno (linha tracejada). Para fazer a imagem, um filtro de atenuação gaussiana foi usado em (c) para reduzir o enrugamento atômico (15 – 20 pm pico a pico nos dados como coletados) relativo à super-rede (~ 8 pm pico a pico) [20, 12].

vemos também a presença de bandas parabólicas. Como há muitos cones concentrados em uma região pequena, é difícil distinguir os cones das parábolas. Ajustando devidamente as condições experimentais, Sprinkle *et al* [18] conseguiram contar a quantidade de parábolas em relação aos cones. Considerando que cada cone representa uma monocamada de grafeno e que cada parábola deslocada em 0,5 eV para baixo representa uma bicamada com empilhamento Bernal, eles conseguiram uma estimativa em que apenas $\sim 15\%$ do total dos planos está em empilhamento Bernal. Eles ainda encontraram que esta estimativa, juntamente com medidas de SXRD, colocam a concentração de planos AB em menos de 20% do filme. Isso tudo leva a crer que o empilhamento rotacional tem

uma ordem na qual há uma preferência por ângulos que não são de empilhamento AB .

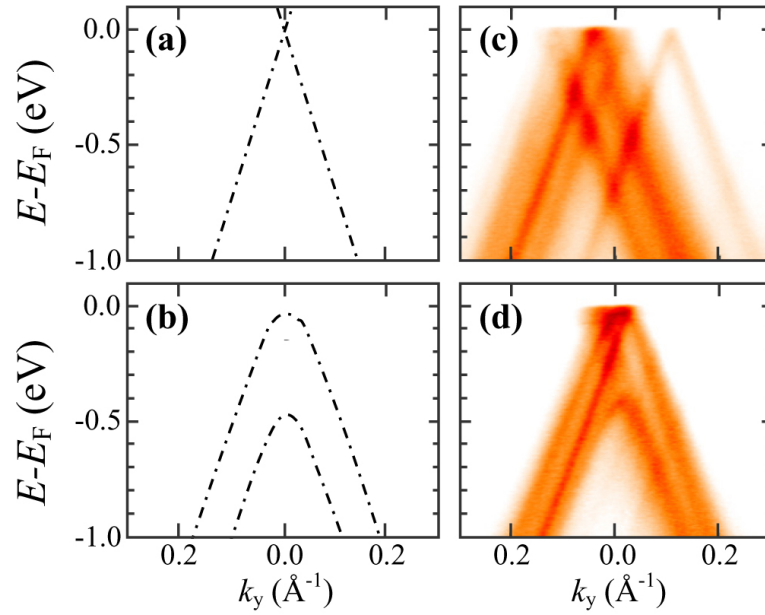


Figura 5.16: Comparação das estruturas de bandas de ARPES próximas ao ponto K para uma monocamada de grafeno e para uma bicamada AB . A dispersão calculada por combinação linear de orbitais atômicos está mostrada para (a) monocamada de grafeno e (b) bicamada AB . (c) e (d) mostram duas medidas experimentais para as bandas das multicamadas de grafeno da face do C na direção $\text{SiC}[00\bar{1}0]$. (c) mostra apenas bandas lineares de grafeno e (d) mostra tanto bandas lineares como bandas parabólicas típicas do empilhamento AB . A energia do fóton é 36 eV e o tamanho do feixe é 40 μm [18].

Na super-célula da figura 5.15, apenas 2 dos 52 átomos de uma camada estão coincidindo suas posições com átomos da camada adjacente. Isso sugere que a interação entre os planos seja muito fraca. A figura 5.17 mostra o resultado de um cálculo *ab initio* utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT). Nela podemos ver as bandas de energia para uma folha isolada de grafeno, para uma bicamada do tipo Bernal e para uma bicamada com falha rotacional do tipo mostrado na figura 5.15. No caso do grafeno isolado, vemos a conhecida dispersão linear das bandas π no ponto K sem banda proibida de energia (cone de Dirac). A bicamada AB apresenta a divisão das bandas π e a mudança para o formato parabólico. Já a bicamada com falha rotacional apresenta a dispersão linear no ponto K idêntica à monocamada e com mesma velocidade de Fermi [20, 18]. Isso mostra que os átomos em cada camada realmente se comportam como átomos equivalentes em relação à bicamada. O cálculo ainda retorna este mesmo resultado no caso de um empilhamento infinito de falhas rotacionais mostrando que, mesmo para muitas camadas, é esperado que multicamadas de grafeno epitaxial crescidas na face do C se comportem como folhas de grafeno independentes.

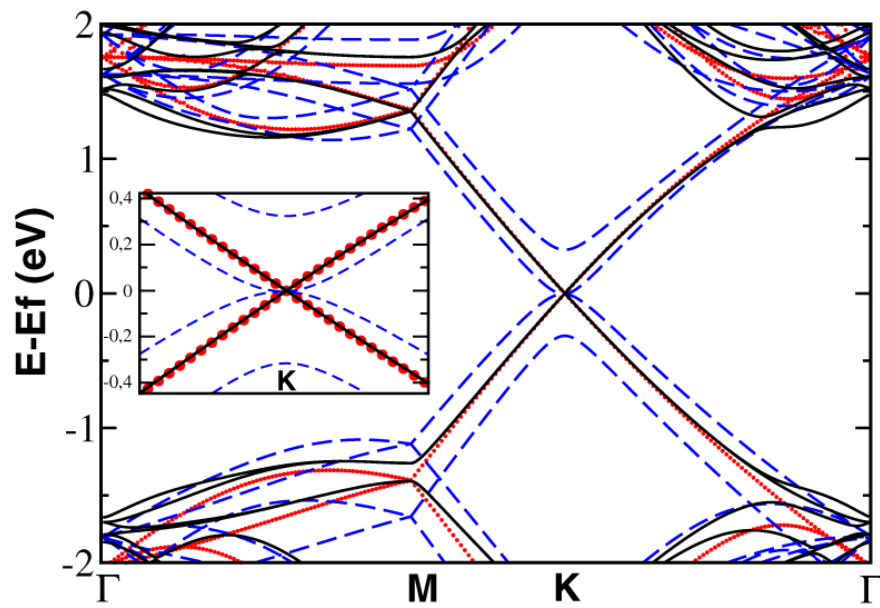


Figura 5.17: Estrutura de bandas de energia calculadas para três formas de grafeno: folhas de grafeno isoladas (linha pontilhada vermelha), grafeno bicamada $AB\dots$ (linha tracejada azul) e par com falha $R30/R2^+$ (linha sólida preta). No detalhe, a estrutura de bandas de energia próxima ao ponto K [20, 18].

6 *Parte Experimental*

6.1 Coleta de dados

Para o crescimento de grafeno epitaxial na face do C, foram utilizadas amostras 4H-SiC Cree[®], tipo N, com orientação de $0,06^\circ$ em relação à direção [0001], resistividade de $0,088 \Omega \cdot \text{cm}$ e espessura de 378 nm. Elas amostras foram limpas em ultrassom com acetona e em seguida com álcool isopropílico e secadas com um jato de N_2 seco.

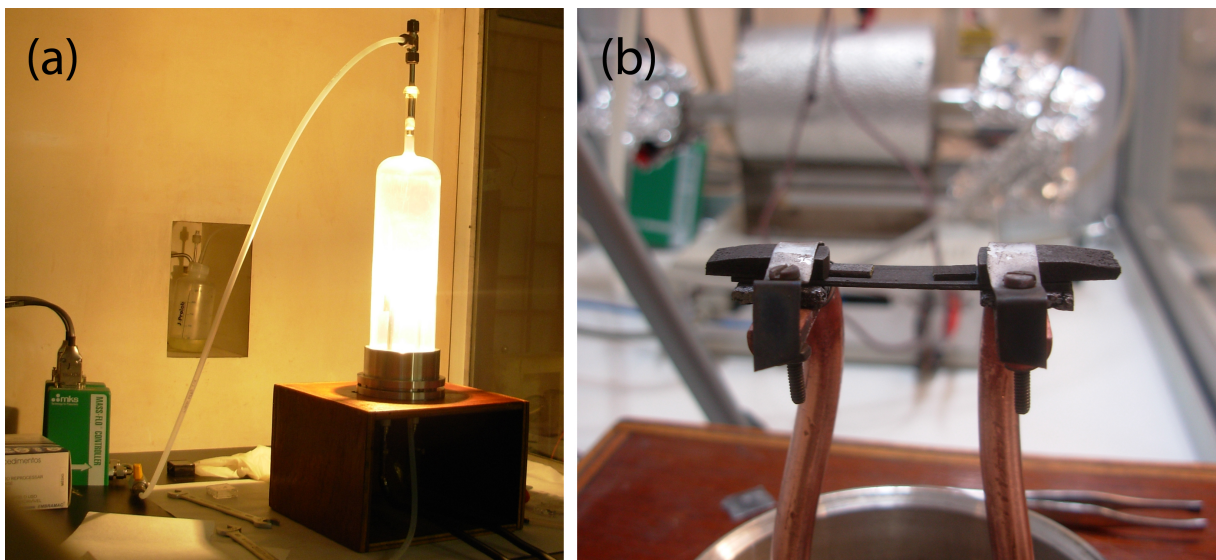


Figura 6.1: Foto do forno utilizado durante o trabalho. Em (a), vemos uma foto do forno em operação (a mais de 1500°C) e em (b), do cadinho utilizado para colocar e aquecer a amostra.

Os substratos foram tratados termicamente e submetidos ao crescimento num forno desenvolvido e montado pelo atual estudante de doutorado Além-Mar Bernardes Gonçalves. Este forno pode ser visto na figura 6.1. Na letra (a), vemos uma foto do forno em operação a mais de 1500°C e na letra (b), do cadinho onde a amostra é colocada. O cadinho nada mais é que um pedaço de um cilindro oco e fino de grafite, cortado longitudinalmente. Sendo assim, por construção, o cadinho fica com uma reentrância que serve para segurar

a amostra para que ela não caia. Os dois pedaços de grafite sobre o cadinho que podem ser vistos na foto servem para impedir que a amostra se movimente lateralmente durante o aquecimento. Uma alta corrente, em torno de 100 A, é passada pelo cadinho que atinge temperaturas elevadas, por efeito Joule, e aquece a amostra por contato térmico. Os contatos com o barramento de cobre são feitos com pedaços de grafite, de forma a aliviar tensões mecânicas no cadinho devido à dilatação e dissipar o calor para evitar que o cobre superaqueça.

As temperaturas durante o tratamento e o crescimento foram medidas utilizando um pirômetro óptico Mikron[®] Infrared - 140, modelo MI-GA, comprimento de onda 630 - 680 nm. Para o controle de fluxo foram utilizados controladores MKS. As taxas típicas de aquecimento e de resfriamento foram 400 e 300 °C/min, respectivamente.

O sistema descrito acima foi utilizado para o tratamento térmico da superfície e para o crescimento do grafeno epitaxial. Foram testados três tratamentos diferentes para criar degraus atômicamente planos, como descrito na seção 5.3. Os três foram feitos com 500 cm³/min de H₂ durante 10 min. As temperaturas utilizadas foram 1500, 1600 e 1700 °C. Para todos os tratamentos e também para os crescimentos realizados, foi passado um fluxo de Ar a 1000 cm³/min durante 10 min antes e depois do processo, para se ter certeza que a atmosfera do experimento continha apenas o gás de interesse e também, no máximo, um gás inerte (no caso o Ar). Todos os processos foram feitos à pressão atmosférica. A qualidade dos tratamentos foi medida com AFM, como será mostrado na seção 6.2.

Todos os crescimentos foram feitos com 1000 cm³/min de fluxo de Ar. As temperaturas e os tempos utilizados estão na tabela 6.1. O erro na medida de temperatura foi considerado como ± 25 °C.

Tabela 6.1: Temperaturas e tempos utilizados para o crescimento do grafeno epitaxial.

Temperatura (°C)	Tempos de Crescimento (min)					
	7,5	15	30	37,5	45	60
1650						X
1775	X	X	X	X	X	X
2000		X	X			

O surgimento do grafeno epitaxial foi acompanhado com espectroscopia Raman. Foi utilizado o sistema *ExamineRTM High Performance Raman Microscope*, que consiste de um microscópio Olympus BX51 com um sistema de espectroscopia Raman Delta Nu acoplado. O comprimento de onda do LASER utilizado foi de 532 nm. O microscópio deste

sistema Raman também foi usado para produzir imagens ópticas de algumas amostras.

As medidas de difração de raios-X foram realizadas no LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), com uma energia do feixe de 6,505 keV. A medida de 2θ foi calibrada pelo pico de reflexão 004 do SiC. A precisão do difratômetro utilizado e a largura de linha foram, respectivamente, 0,01 e 0,056°.

As medidas de AFM foram feitas parte no Centro de Microscopia da UFMG e parte no Laboratório de Nanoscopia do Departamento de Física da UFMG, coordenado pelo professor Bernardo Ruegger Almeida Neves. Para as medidas, foi utilizado o modo de operação contato intermitente, com uma sonda com frequência típica de 300 kHz.

6.2 Resultados Experimentais

6.2.1 Microscopia de Força Atômica

O resultado do tratamento com H₂ relatado na seção 6.1 está representado na figura 6.2, que representa o comportamento geral para cada temperatura, conforme medido por AFM. A figura 6.2(a) mostra a morfologia da superfície para a temperatura de 1500 °C. Como podemos ver, o tratamento parece não ter surtido efeito. Já para 1600 °C (figura 6.2(b)), podemos observar a formação de degraus, mas estes ainda são pequenos, ~ 200 nm. Finalmente, para 1700 °C, os degraus são bem largos, chegando a ter 1 μ m de largura (figura 6.2(c)). Foi este tratamento o utilizado para o crescimento.

Após o crescimento, foram feitas imagens de AFM para algumas amostras. A figura 6.3 mostra algumas dessas medidas. As imagens mostradas são representativas do comportamento geral da amostra em questão. Na figura 6.3(a), temos o crescimento feito a 1775 °C, num tempo de 7,5 min. A superfície apresenta muitos degraus, pequenos se comparados com aqueles anteriores ao crescimento (figura 6.2(c)). Nas figuras 6.3(b), 6.3(c) e 6.3(d), estão imagens relativas ao crescimento a 1775 °C, 15 min. Pelas imagens, vemos uma mudança morfológica significativa da superfície para estes parâmetros de crescimento. As figuras 6.3(c) e 6.3(d) são duas regiões diferentes da mesma amostra. A figura 6.3(c) mostra uma região da amostra muito parecida com a figura 6.3(a), com degraus pequenos também. Na figura 6.3(d), os degraus são bem maiores que nas figuras 6.3(a) e 6.3(c). Além disso, em cada degrau grande, há degraus menores, ou seja, regiões mais baixas. Isso pode ser entendido como evidência de um estágio inicial de formação do grafeno, uma vez que ele forma através da sublimação do Si. A figura 6.3(b) é uma imagem de outra amostra, com os mesmos parâmetros de crescimento. Há degraus bem

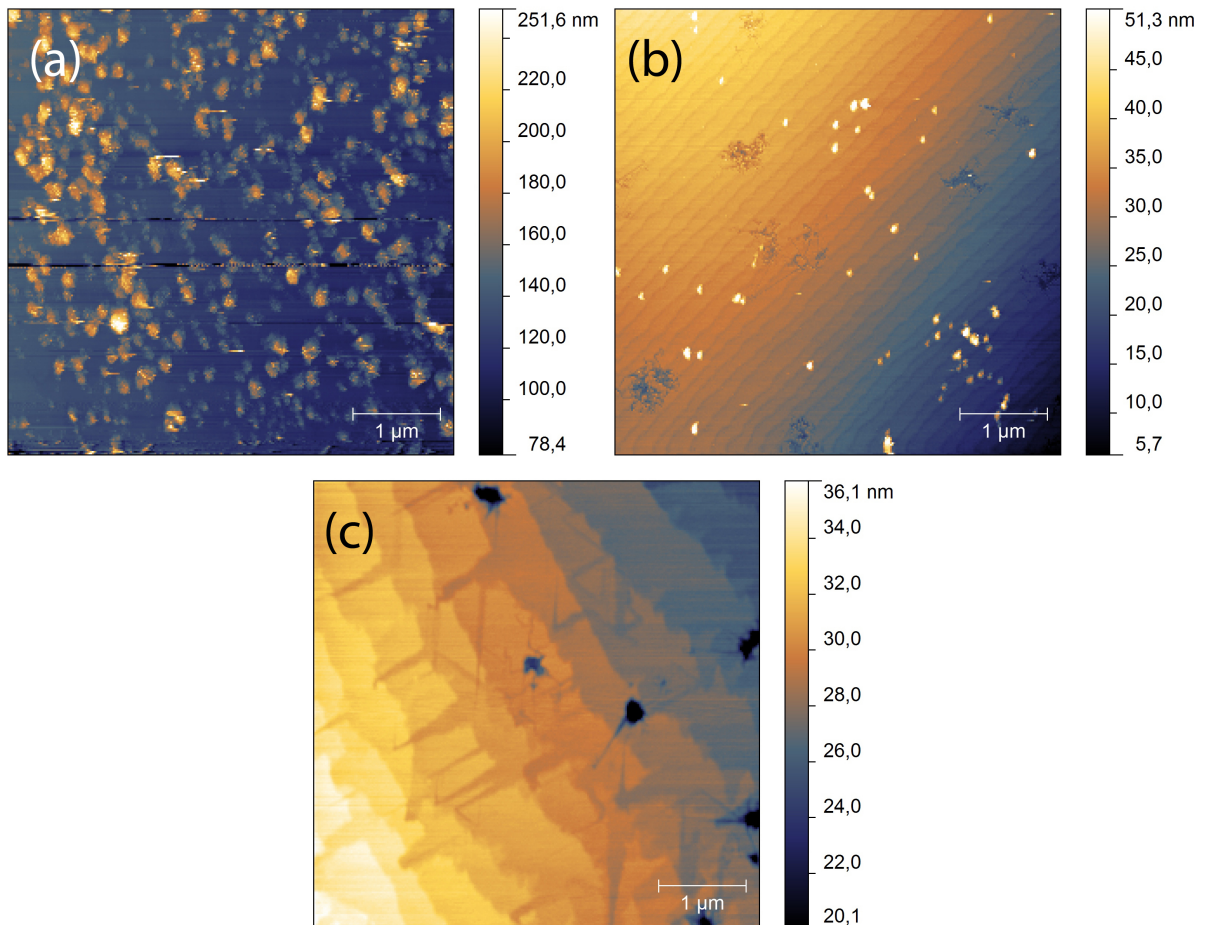


Figura 6.2: Imagens de AFM dos tratamentos térmicos com H_2 testados. Foram feitos crescimentos com $500 \text{ cm}^3/\text{min}$ de H_2 , durante 10min. As temperaturas utilizadas foram: (a) $1500 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ e (c) $1700 \text{ }^\circ\text{C}$.

grandes e também pequenos. Por exemplo, no degrau grande que há na parte de cima da imagem, há uma diferença de $\sim 15 \text{ nm}$ de altura da parte laranjada para a parte azul, enquanto que no meio da imagem há degraus de ~ 1 a $2,5 \text{ nm}$. Além disso, podemos observar linhas mais claras na imagem que, como foi dito na seção 5.4.2 e também nas referências [38, 16], são cumes característicos do grafeno crescido na face do C, o que mostra que, nesta região específica, o grafeno se formou.

A figura 6.4 mostra as imagens de AFM para (a) $1775 \text{ }^\circ\text{C}$, 60 min; (b) $2000 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 min; e (c) $2000 \text{ }^\circ\text{C}$, 15 min. A figura 6.4(d) é uma região do meio da imagem mostrada na figura 6.4(c), porém ampliada. Tanto na figura 6.4(a) quanto em 6.4(b), podemos perceber uma grande rugosidade superficial, com uma estrutura parecida com “flocos”. Na figura 6.4(a), a imagem tem $15 \times 15 \mu\text{m}$ e a altura está variando $\sim 800 \text{ nm}$ em torno da altura média. Já na figura 6.4(b), que é um pouco menos rugosa, esta variação é de $\sim 610 \text{ nm}$. Podemos notar nas imagens das figuras 6.4(c) e 6.4(d) que houve formação de degraus, mas sem

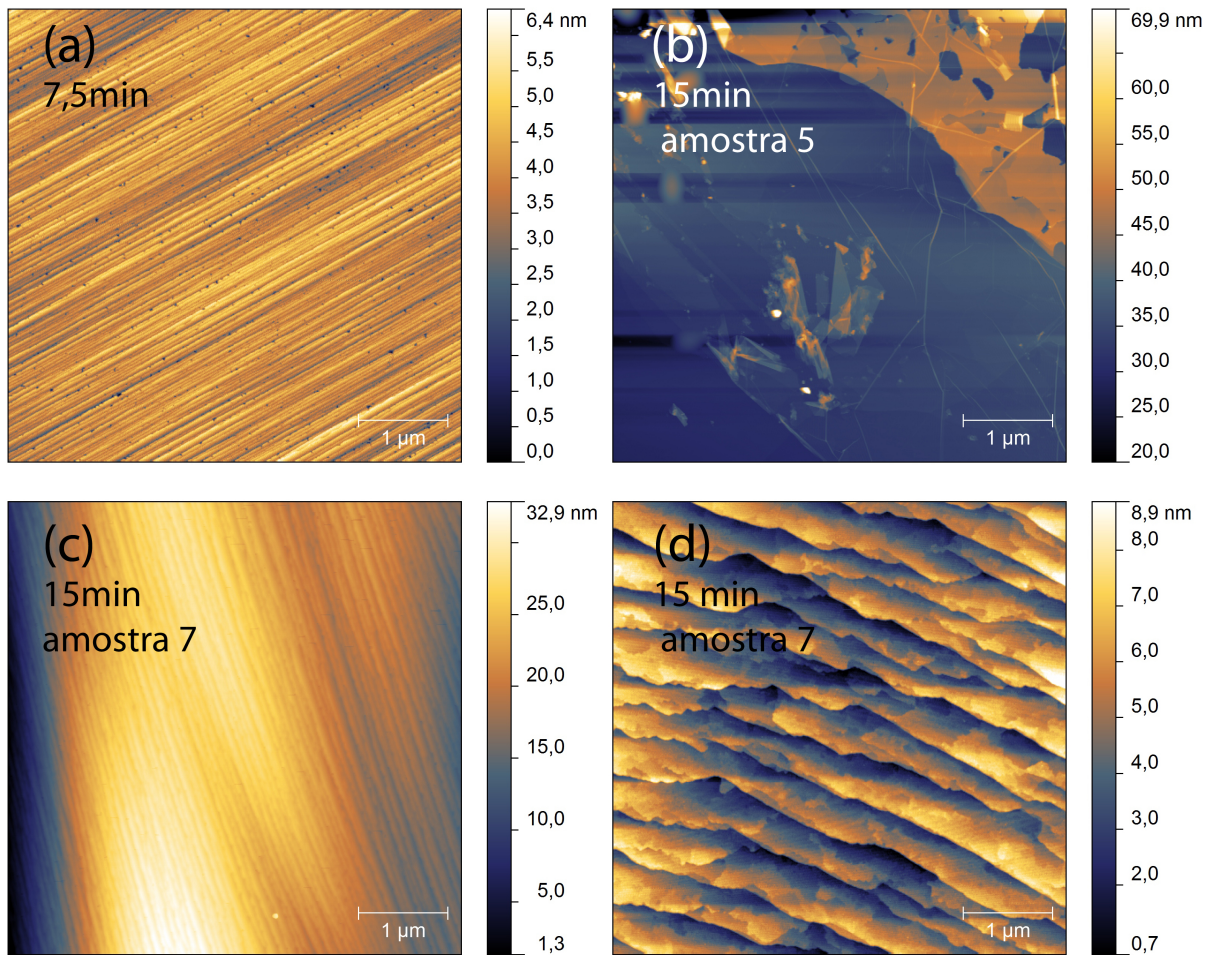


Figura 6.3: Imagens de AFM dos crescimentos a 1775 °C, com os dois menores tempos testados. (a): 7,5 min. (b), (c) e (d): 15 min, sendo (b) referente a uma amostra e (c) e (d) a outra. Em (b), podemos notar os cumes característicos do grafeno crescido na face do C (linhas mais claras na imagem). Em (d), vemos reentrâncias nos degraus grandes, o que pode ser identificado como um estágio inicial de formação do grafeno.

os cumes característicos do grafeno epitaxial da face do C, e que os degraus parecem ter reentrâncias, como aqueles mostrados na figura 6.3(d).

6.2.2 Espectroscopia Raman e imagens de microscópio

As amostras com condições de crescimento 1650 °C - 60 min, 1775 °C - 7,5 min e 2000 °C - 15 min não apresentaram sinal de grafeno quando medidas por espectroscopia Raman, portanto, não aparecerão nas medidas mostradas. A figura 6.5 mostra os espectros Raman típicos coletados para diferentes condições de crescimento. Na figura estão indicadas as posições das principais bandas Raman do grafeno: *D*, *G*, *G** e *G'*. Em 6.5(a), temos os espectros do SiC, do crescimento 1775 °C - 15 min e do 1775 °C - 30 min. Das três

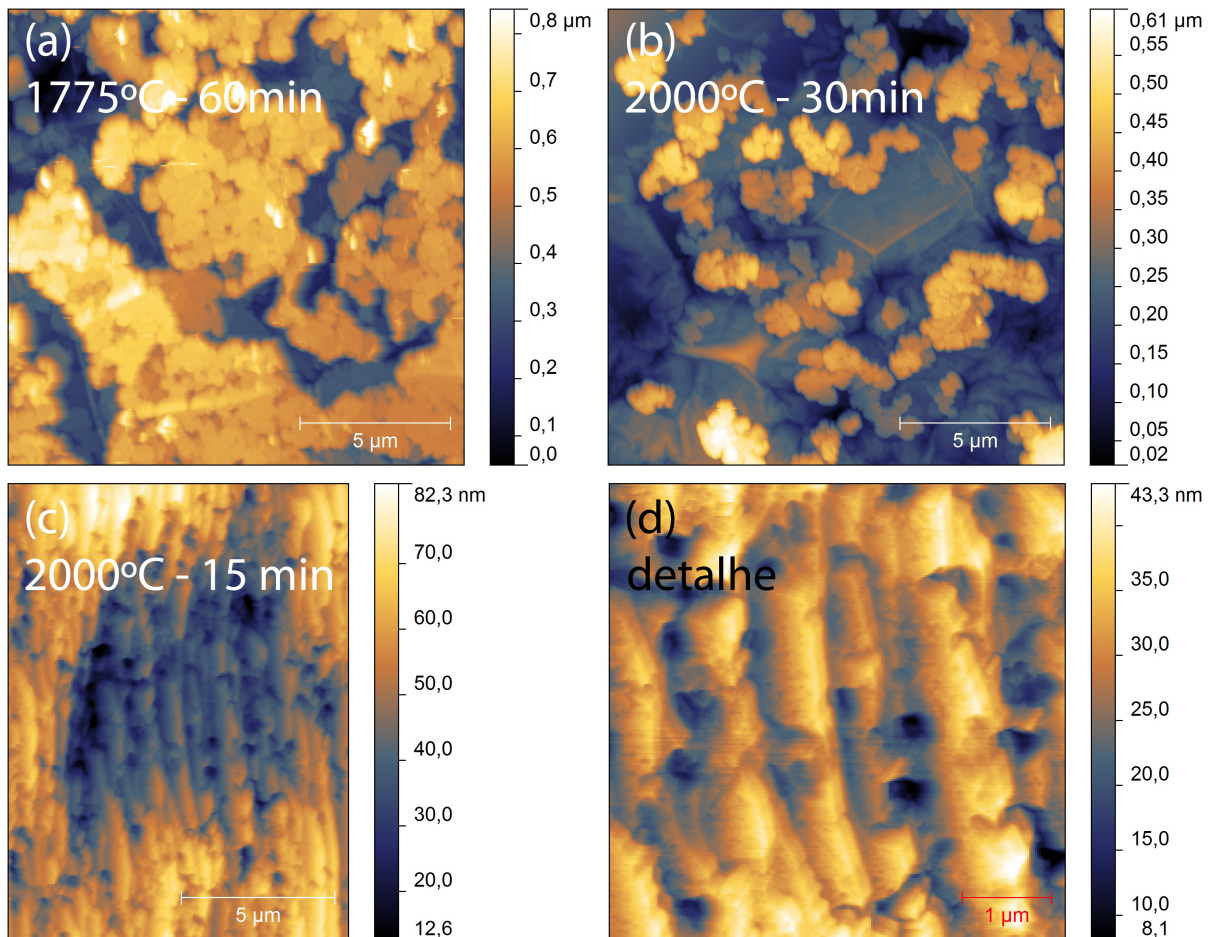


Figura 6.4: Imagens de AFM para três conjuntos de parâmetros diferentes de crescimento: (a) 1775 °C, 60 min; (b) 2000 °C, 30 min; (c) e (d) 2000 °C, 15 min. (d) é uma região central de (c) ampliada. Podemos notar uma grande rugosidade superficial em (a) e (b), onde surge uma estrutura parecida com “flocos” na superfície. Em (c) e (d), notamos a formação de degraus grandes, porém sem os cumes característicos do grafeno epitaxial da face do C.

amostras crescidas durante 15 min, apenas uma apresentou sinal de grafeno no Raman. Esta foi a mesma amostra que apresentou os cumes mostrados na figura 6.3(b) (o espectro das outras era igual ao do SiC). Tanto para 15 quanto para 30 min, nota-se um forte sinal do substrato.

Na figura 6.5(b) estão representados crescimentos em 1775 °C com tempos de 37,5; 45 e 60 min. Podemos notar que o sinal do substrato já é bem mais fraco na amostra de 37,5 min (se comparado com tempos menores) e não aparece mais para 45 e 60 min. Em 6.5(c), mostramos uma comparação dos sinais de Raman das amostras 1775 °C - 60 min e 2000 °C - 30 min. Em nenhum dos dois há sinal do substrato.

Na figura 6.6 mostramos (a) a posição e (b) a largura da banda G' para todas as

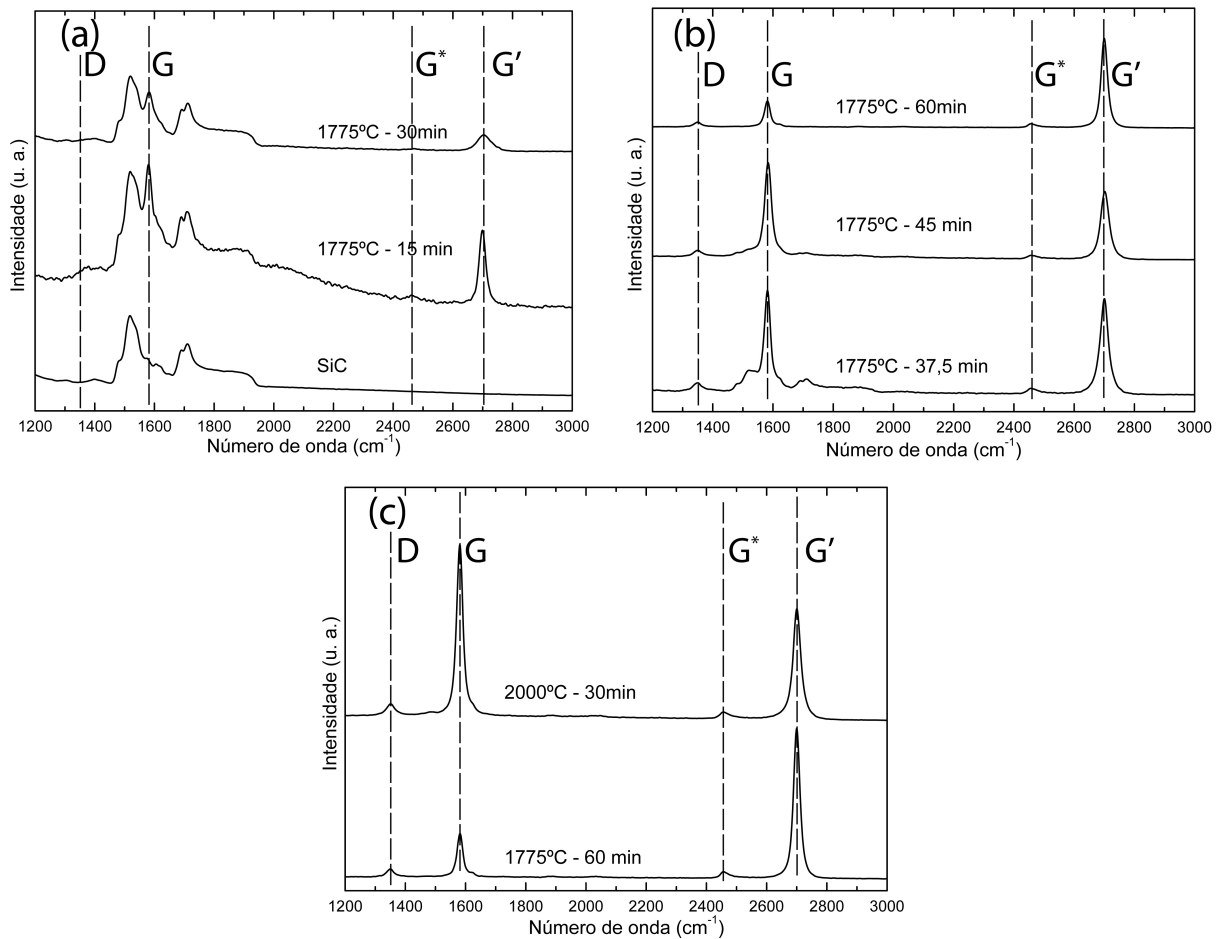


Figura 6.5: Espectros Raman típicos para diferentes condições de crescimento. As posições das bandas Raman principais do grafeno estão indicadas na figura. (a) Substrato de SiC e crescimentos de 1775 °C - 15 min e 1775 °C - 30 min. (b) 1775 °C - 37,5 min, 1775 °C - 45 min e 1775 °C - 60 min. Podemos notar a clara atenuação do sinal do substrato de acordo com o aumento do tempo de crescimento. Na letra (c), uma comparação do sinal Raman das amostras 1775 °C - 60 min e 2000 °C - 30 min.

medidas que a detectaram nas amostras trabalhadas (algumas só detectaram SiC). Podemos ver em 6.6(a) que a maior parte das medidas indicou um pico da G' entre 2798 e 2703 cm^{-1} e em 6.6(b), que a largura a meia altura (FWHM) ficou entre 27 e 39 cm^{-1} . Os dados referem-se a um ajuste de apenas uma lorentziana para traçar o pico, exceto para a 2ª medida do crescimento 1775 °C - 30 min e a penúltima medida do 1775 °C - 45 min, que apresentaram uma banda G' melhor ajustada com quatro lorentzianas e não uma.

Em relação à amostra de 1775 °C - 30 min, temos algumas considerações a fazer. Em relação ao Raman, ela foi uma amostra bastante atípica. Das quatro medidas de Raman realizadas nesta amostra, duas pareceram não apresentar a banda G^* , sendo que as outras medidas que mostravam sinal Raman diferente do SiC, inclusive para outras condições de crescimento, apresentaram. A medida ajustada com 4 picos foi uma destas. Além disso,

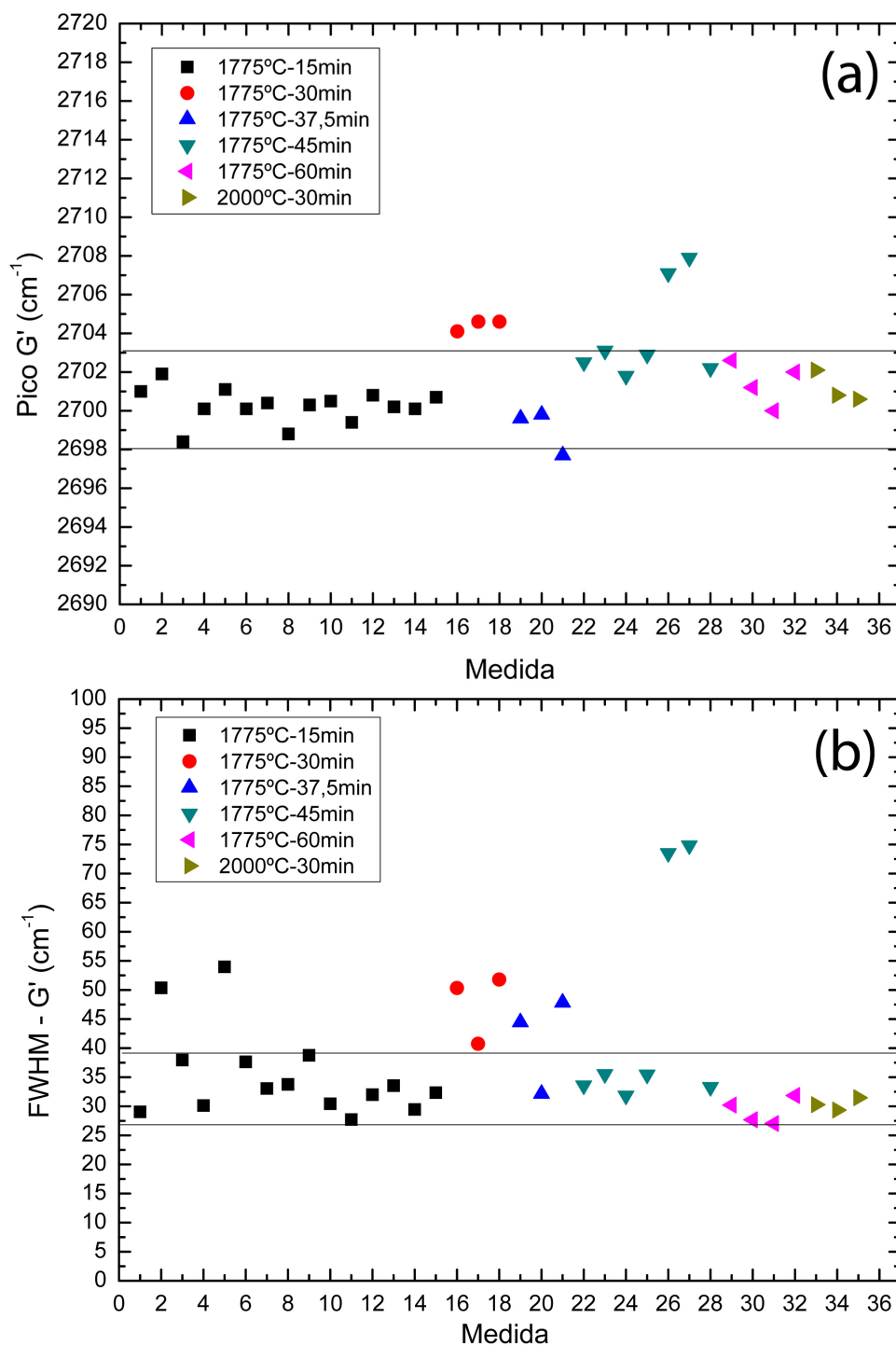


Figura 6.6: Resultados da banda G' para todas as medidas realizadas. (a) Posição do pico. Como pode ser visto na figura, a maior parte das medidas ficou entre 2698 e 2703 cm^{-1} . (b) Largura a meia altura. A maior parte ficou entre 26 e 39 cm^{-1} .

a quarta medida de Raman desta amostra, que não está mostrada nos gráficos, mostrou apenas um sinal de SiC forte e duas bandas relacionadas ao grafeno, bem mais fracas: a G^* e a G' , porém sem banda G . Esta medida ainda apresentou, para a G' , um desvio para

o azul de $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ em relação às outras medidas, ou seja, o pico estava em 2734 cm^{-1} , com uma largura de 57 cm^{-1} . Esta medida de posição e largura do pico foi feita com uma lorentziana mas, devido ao grande ruído do sinal, não foi possível saber ao certo quantos picos utilizar para o ajuste.

Vale ressaltar ainda que as amostras apresentaram uma banda D com intensidade bem pequena, como pode ser visto na figura 6.5, de forma que a razão entre as intensidades das bandas D e G , $I(D)/I(G)$, foi muito baixa, entre 0,00 e 0,13. Em relação à banda G' , a razão $I(G')/I(G)$ ficou entre 0,20 e 1,15 para todas as amostras, exceto para a 2ª e a 3ª medidas da amostra $1775 \text{ }^\circ\text{C} - 60 \text{ min}$, ficando com os valores 2,17 e 3,52, respectivamente.

Pelos valores apresentados nos gráficos da figura 6.6 e pela razão $I(G')/I(G)$, a amostra que apresentou um sinal de Raman mais próximo de uma monocamada de grafeno foi a de $1775 \text{ }^\circ\text{C} - 60 \text{ min}$. Para facilitar essa comparação com a monocamada, apresento na figura 6.7(a) todos os espectros medidos para esta amostra e em 6.7(b) uma comparação do sinal Raman de uma das medidas desta amostra e do sinal de um grafeno esfoliado. A semelhança é clara, como pode ser visto na figura.

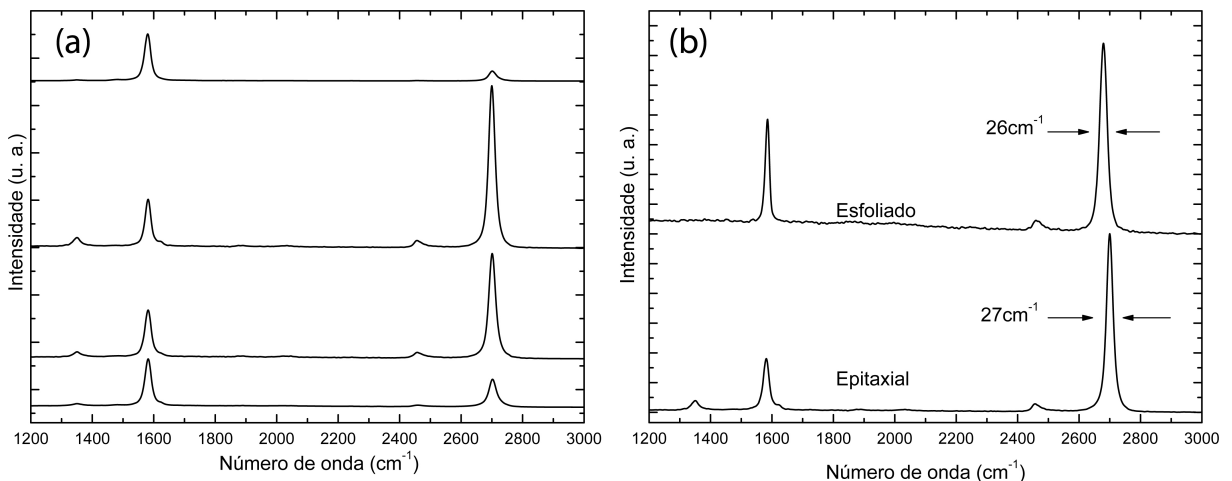


Figura 6.7: Espectros Raman da amostra: $1775 \text{ }^\circ\text{C} - 60 \text{ min}$. (a) Todas as medidas desta amostra. Os espectros foram normalizados pela banda G . (b) Comparação dos espectros de uma amostra de grafeno esfoliado (topo) e de grafeno epitaxial (parte de baixo). O espectro do epitaxial é o mesmo do 2º espectro mostrado de cima para baixo na letra (a).

Conforme foi dito anteriormente, o sistema utilizado para fazer as medidas Raman também foi aproveitado para fazer imagens de microscópio de algumas amostras. Na figura 6.8 estão imagens representativas do comportamento geral de duas amostras de $1775 \text{ }^\circ\text{C} - 15 \text{ min}$. Uma delas, a 6.8(a), é a mesma da qual foram feitas a imagem de AFM da figura 6.3(b) e as medidas de Raman representadas nas figuras 6.5(a) e 6.6. A figura 6.8(b) mostra a imagem de microscópio de outra amostra de 15min, da qual não

foram feitas imagens de AFM e que não apresentou sinal de grafeno quando verificada com Raman.

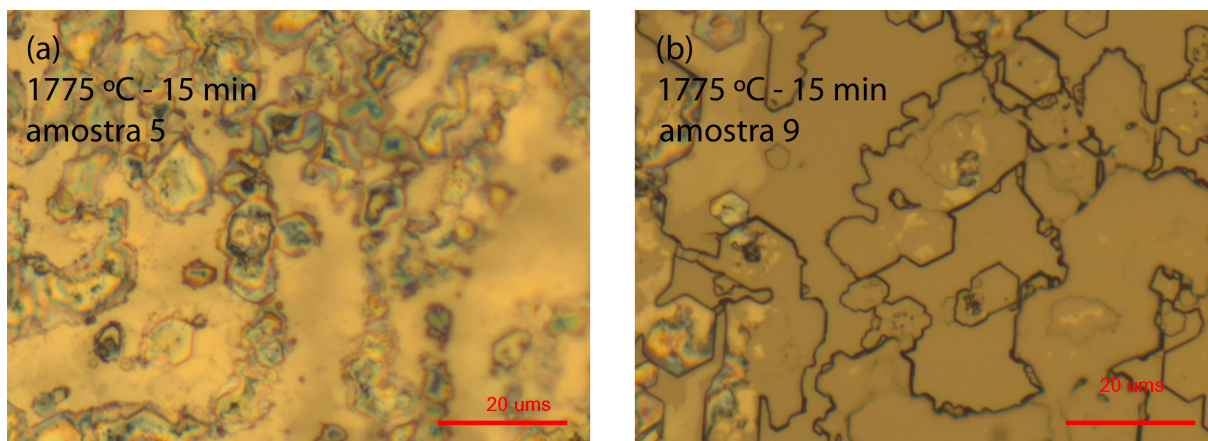


Figura 6.8: Imagens de microscópio óptico de duas amostras crescidas a 1775 °C - 15 min. (a) Amostra 5, que é a mesma daquela mostrada na imagem de AFM da figura 6.3(b) e nas medidas de Raman das figuras 6.5(a) e 6.6. (b) Amostra 9. Nesta amostra não foi possível detectar grafeno usando espectroscopia Raman.

A figura 6.9 mostra imagens de microscopia óptica das amostras crescidas a 1775 °C com tempos de: (a) 30 min; (b) 37,5 min; (c) 45 min; (d) 60 min. É interessante notar que há uma certa evolução no aspecto geral das amostras, como será discutido na parte de análise dos resultados (seção 6.3). Estas são as mesmas amostras medidas por AFM (figura 6.4(a), para a amostra de 60 min), Raman (figuras 6.5 6.6) e XRD (próxima seção).

Para os crescimentos a 2000 °C, também foram feitas medidas de microscopia óptica, que estão representadas nas figuras 6.10(a), para o tempo de crescimento de 15 min, e 6.10(b), para o tempo de 30 min. Estas também são medidas relacionadas com as mesmas amostras já citadas no texto anteriormente para outras medidas.

6.2.3 Difração de Raios-X

A figura 6.11 mostra as medidas de difração de raios-X realizadas neste trabalho. Foi utilizada uma escala logarítmica no eixo das ordenadas para ressaltar as características de cada difratograma. A medida foi realizada para as amostras de 1775 °C nos tempos de crescimento 30; 37,5; 45 e 60 min e também para a amostra de 2000 °C - 30 min. Os picos próximos a $2\theta = 32^\circ$ são devidos às multicamadas de grafeno crescidas. Além disso, foi medido o substrato de SiC e o porta-amostras vazio, para referência. As medidas estão identificadas no gráfico.

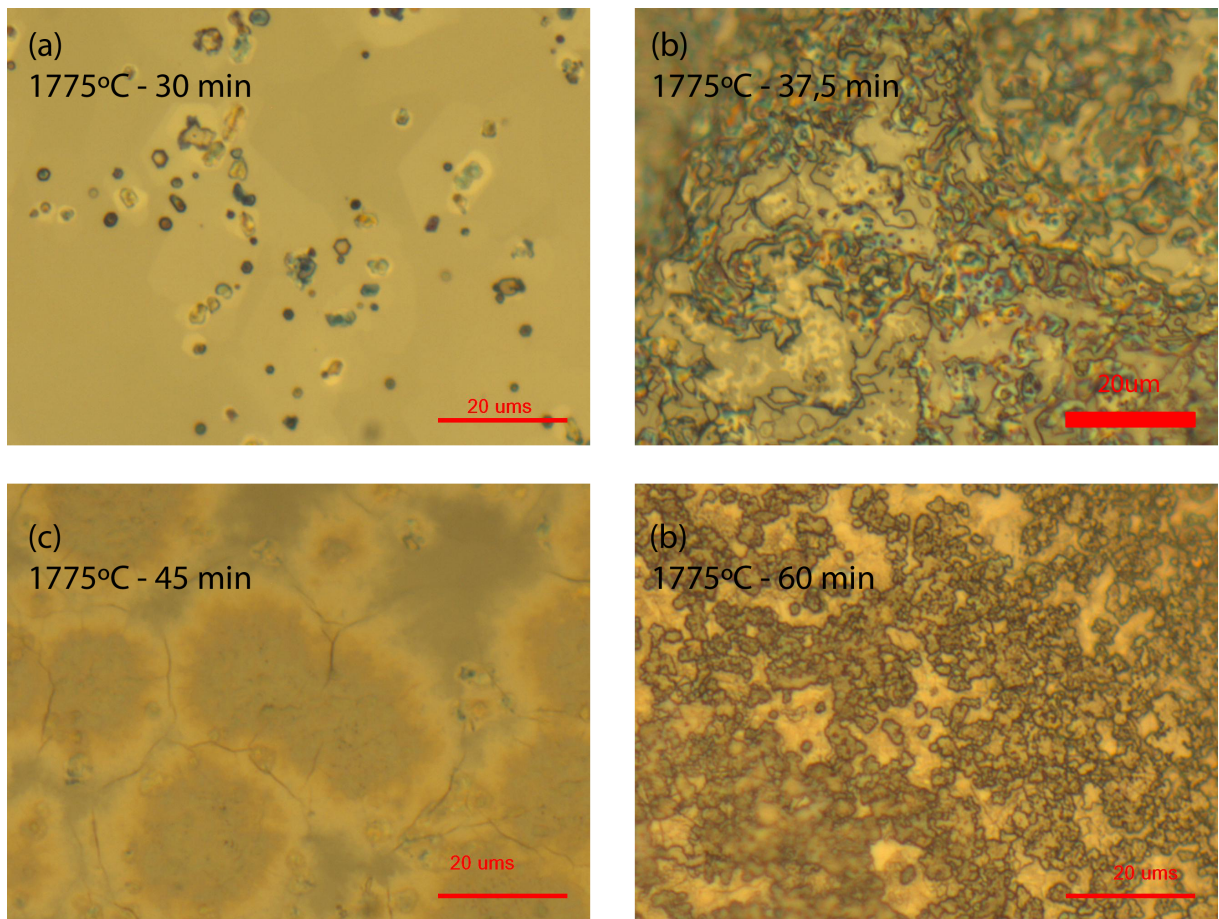


Figura 6.9: Medidas de microscopia óptica representativas dos crescimentos a 1775 °C e tempos: (a) 30 min; (b) 37,5 min; (c) 45min; (d) 60 min.

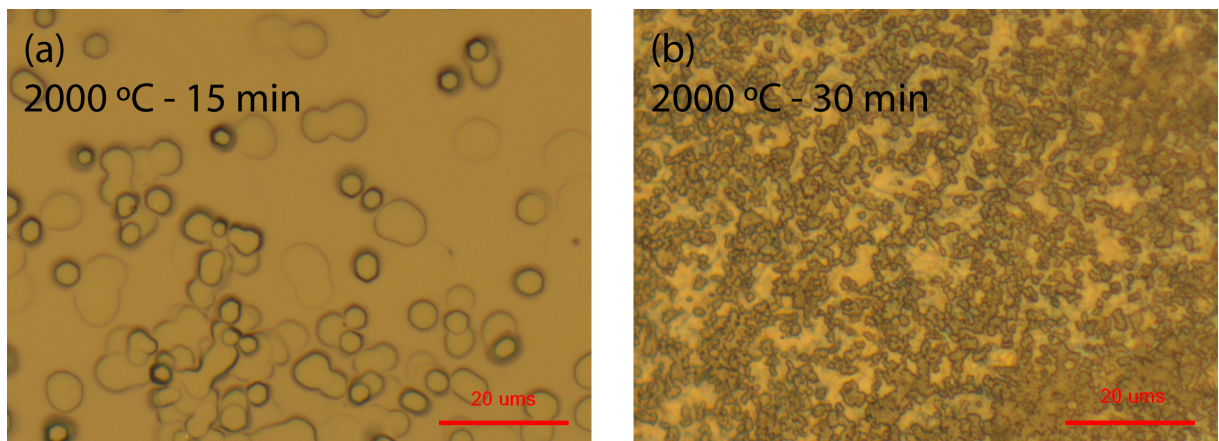


Figura 6.10: Imagens de microscopia óptica para as amostras crescidas a 2000 °C com os seguintes tempos: (a) 15 min; (b) 30 min.

Os picos de grafeno epitaxial de cada amostra na figura 6.11 estão representados na figura 6.12. Na letra (a), correspondente ao crescimento de 1775 °C - 30 min, os dados foram inicialmente ajustados com apenas uma lorentziana. Porém, após a análise dos

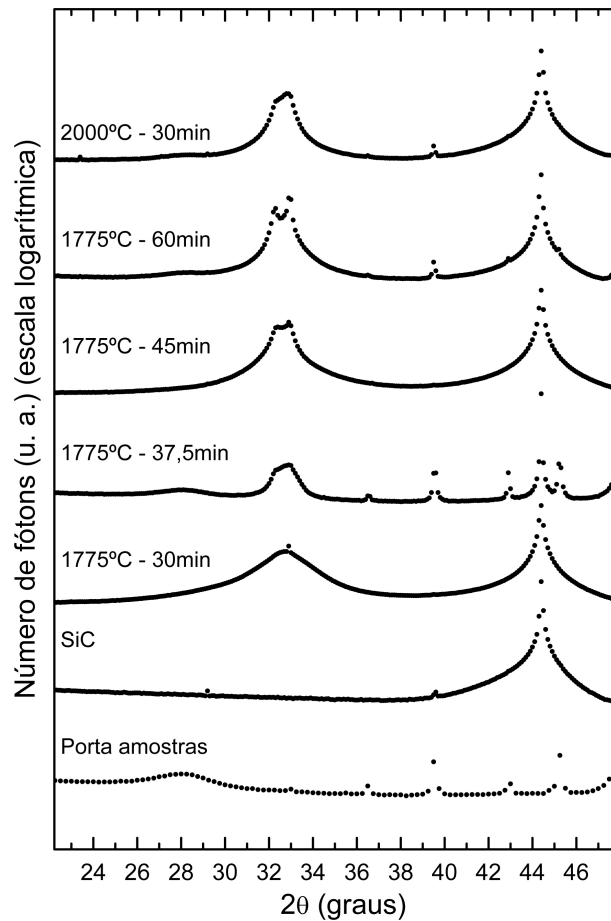


Figura 6.11: Medidas de difração de raios-X realizadas. Para a temperatura de 1775 °C, foram medidas as amostras com tempos de crescimento 30; 37,5; 45 e 60 min e para 2000 °C, a de 30 min. Estão mostradas também as medidas do substrato de SiC e do porta-amostras vazio, para referência.

difratogramas das outras amostras, pudemos perceber que o nosso material tem na verdade duas distâncias interplanares, pois para elas havia dois picos referentes às multicamadas de grafeno. Utilizando o valor destes picos inferido das outras medidas, ajustamos novamente os dados da amostra de 30min, agora com dois picos. Como veremos, é este o ajuste que faz sentido para o conjunto de medidas que foi realizado e que está mostrado no gráfico.

Os resultados das medidas dos picos ajustados para 1775 °C na figura 6.12 estão na figura 6.13. A distância interplanar foi calculada a partir da Lei de Bragg e a espessura, através da equação de Scherrer, como descrito nas seções 4.1.1 e 4.1.2, respectivamente. Como pode ser visto em 6.13(a), há duas distâncias interplanares, identificadas no gráfico por d_1 e d_2 . Todos os valores medidos para as distâncias interplanares estão entre o valor do grafite com empilhamento Bernal ($3,354\text{\AA}$) e do turbostrático ($3,440\text{\AA}$) [17]. O valor encontrado para d_1 em 45min foi o mesmo encontrado por Hass *et al* [17], $3,368\text{\AA}$. Porém, no referido trabalho, só foi encontrada uma distância interplanar e não duas.

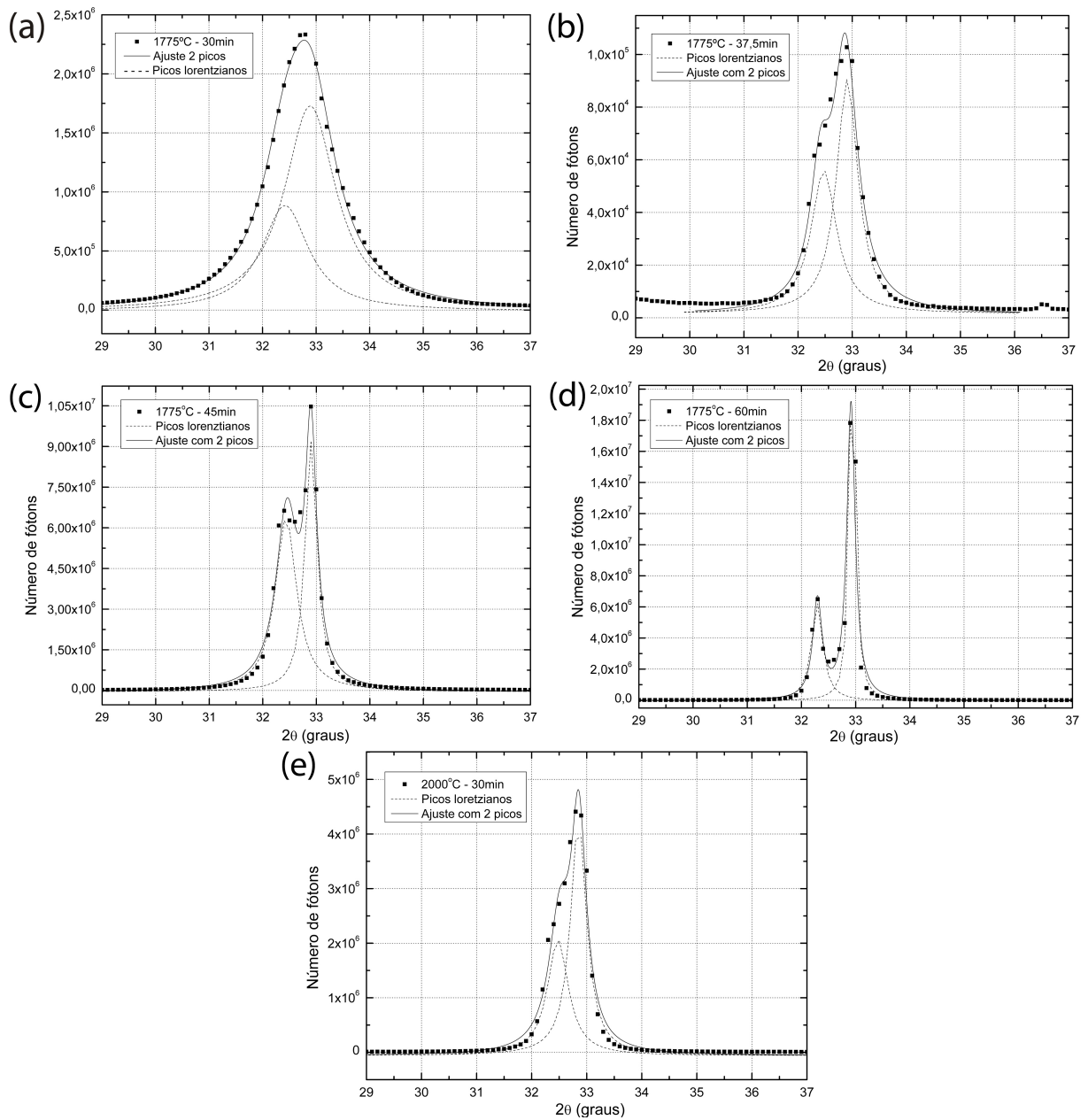


Figura 6.12: Picos de difração de raios-X do grafeno epitaxial para as diferentes amostras. (a) 1775 °C - 30 min. (b) 1775 °C - 37,5 min. (c) 1775 °C - 45 min (d) 1775 °C - 60 min. (e) 2000 °C - 30 min.

Na figura 6.13(b), estão representadas as espessuras médias relacionadas com cada distância interplanar, $L1$ e $L2$. Está representada no gráfico também a soma destas duas espessuras. É interessante notar que esta soma ($L1 + L2$) parece ser linear com o tempo. Na figura 6.13(c) está o número de camadas médio, N , definido aqui como sendo a espessura média mostrada na figura 6.13(b) dividida pela distância interplanar correspondente, mostrada na figura 6.13(a). Também está representada a soma destes números de camadas, $N1 + N2$, que também parecem seguir uma reta.

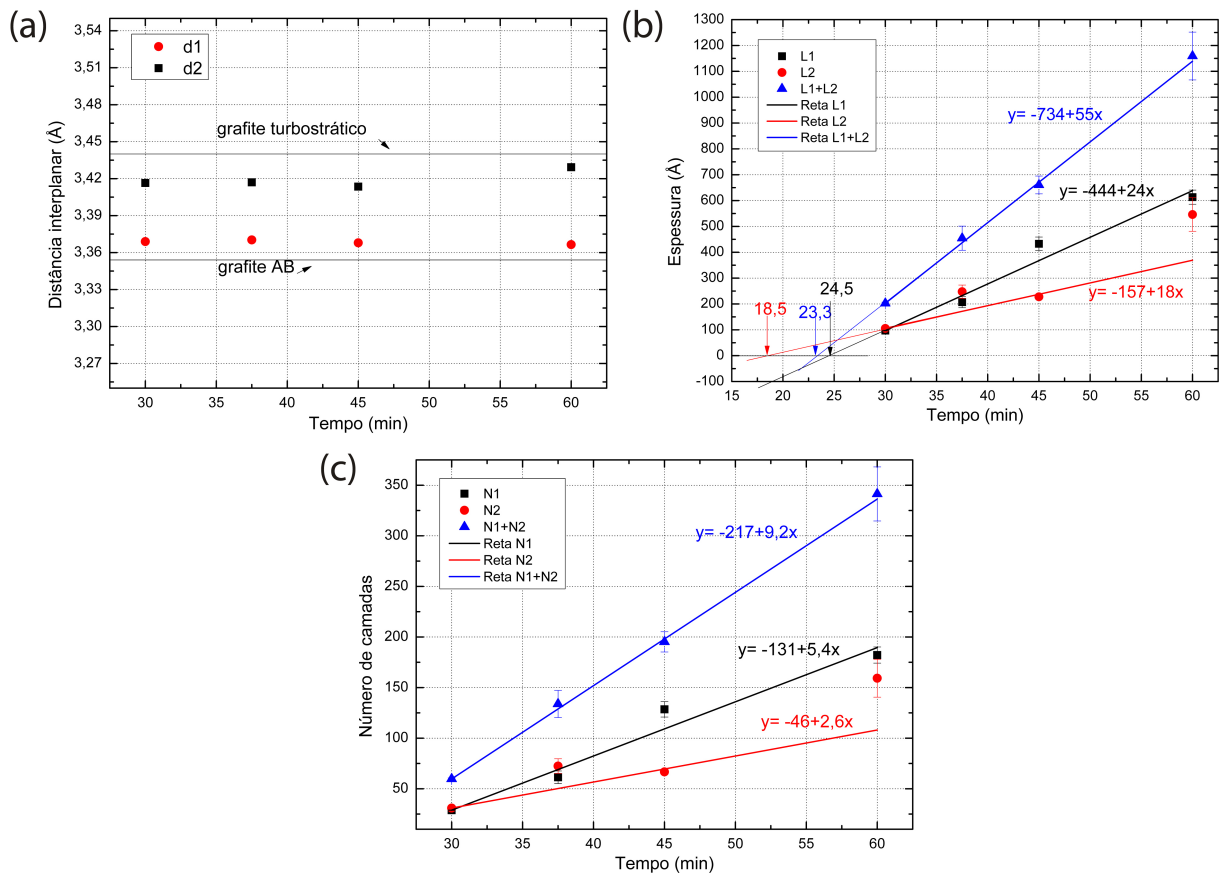


Figura 6.13: Resultados das medidas de difração de raios-X para os crescimentos realizados a 1775 °C. (a) Distâncias interplanares. $d1$ e $d2$ são duas distâncias interplanares diferentes. Os valores para o grafite AB e para o turbostrático estão representados no gráfico, para referência. (b) Espessuras para as duas distâncias interplanares ($L1$ e $L2$). É mostrada também a soma destas duas espessuras ($L1 + L2$). (c) Número de camadas (N), a partir de (a) e (b).

A tabela 6.2 mostra os valores das distâncias interplanares, espessuras médias e números de camadas médios, como definidos no texto acima, para todas as medidas de XRD efetuadas.

Tabela 6.2: Parâmetros calculados com base nas medidas de difração de raios-X, utilizando a Lei de Bragg para o cálculo das distâncias interplanares e a Lei de Scherrer para a largura. O número de camadas foi calculado dividindo a largura pela distância interplanar correspondente. As quatro primeiras linhas são referentes ao crescimento a 1775 °C e a última linha ao crescimento a 2000 °C - 30 min.

t (min)	d1(Å)	d2(Å)	L1 (Å)	L2 (Å)	L1+L2 (Å)	N1	N2	N1+N2
Crescimentos realizados a 1775 °C								
30	$3,37 \pm 0,002$	$3,42 \pm 0,02$	97 ± 1	106 ± 3	203 ± 4	$28,8 \pm 0,2$	$30,9 \pm 0,7$	60 ± 1
37,5	$3,370 \pm 0,007$	$3,42 \pm 0,01$	207 ± 21	248 ± 26	454 ± 47	61 ± 6	72 ± 7	134 ± 13
45	$3,368 \pm 0,003$	$3,414 \pm 0,004$	433 ± 26	228 ± 8	660 ± 34	128 ± 8	67 ± 2	195 ± 10
60	$3,367 \pm 0,004$	$3,429 \pm 0,005$	613 ± 27	546 ± 65	1159 ± 93	182 ± 8	159 ± 19	341 ± 27
Crescimento realizado a 2000 °C								
30	$3,37 \pm 0,01$	$3,41 \pm 0,02$	335 ± 92	237 ± 23	572 ± 114	99 ± 27	70 ± 6	169 ± 33

6.3 Análise dos resultados

As medidas de AFM para as amostras de 1775 °C - 15 min (figura 6.3(b), (c) e (d)) mostram em uma amostra os cumes característicos do grafeno epitaxial da face do C e na outra, uma região com degraus pequenos e outra com degraus grandes com evidência de um estágio inicial de formação do grafeno, mas sem os cumes. Para a amostra com os cumes, foi detectado um sinal de Raman característico do grafeno epitaxial e na outra, não. Isso nos leva a crer que o início da formação do grafeno ocorre por volta de 15 min de crescimento, se a temperatura for de 1775 °C, o que corrobora com as medidas de XRD. Na figura 6.13(b), é mostrada uma extrapolação das retas relacionadas à largura do material crescido. Por esta extrapolação percebemos que a “largura zero”, o que corresponderia à primeira camada de grafeno formada, fica em torno de 23 min de crescimento para uma temperatura de 1775 °C. Como o crescimento de grafeno epitaxial na face do carbono ocorre em ilhas, como vimos no capítulo 5 (Revisão), é de se esperar que, se o início da formação ocorrer por volta de 15 min, teremos uma camada completa num tempo maior que este, por exemplo, em torno de 23 min.

Em relação aos flocos das amostras de maior tempo de crescimento (1775 °C - 60 min e 2000 °C - 30 min), podemos pensar o seguinte. Como a taxa de crescimento do grafeno epitaxial na face do C é alta, conforme já foi dito na seção 5.4.2, e as folhas tem uma grande desacoplamento, é natural que em algumas regiões da amostra, seja por defeitos da superfície, ou mesmo por algum gradiente de temperatura na amostra, ocorra mais crescimento de grafeno que em outras. Sendo assim, com muitas camadas crescidas, as regiões onde o grafeno cresceu mais ficam mais altas. Além disso, como já comentado na seção 5.4.2, o grafeno na face do C tem dobras que acontecem devido à diferença de dilatação do grafeno para o SiC. Essas dobras, mesmo se não acontecerem em camadas distantes do SiC, influenciam na morfologia da amostra. Todos estes fatores somados com um tempo grande de crescimento fariam com que aparecessem os flocos mostrados em AFM.

Mesmo com a superfície muito rugosa devido à estrutura de flocos, o espectro Raman das amostras foi em geral bem próximo daquele esperado para monocamadas de grafeno. Isso pode ser explicado baseado no grande desacoplamento entre as camadas. Esse desacoplamento foi explicado com base no empilhamento não-usual descrito na seção 5.5.3 por Hass *et al* [20]. Além disso, a estrutura de flocos parece favorecer o desacoplamento, uma vez que os menores valores de FWHM para a banda G' , em média, foram obtidos para amostras crescidas em maior tempo (figura 6.6(b)). Além disso, a razão $I(D)/I(G)$ foi

baixa (entre 0,00 e 0,13), indicando a presença de poucos defeitos, o que leva a crer que os flocos não indicam a presença de muitos defeitos, e sim de um grafeno epitaxial de boa qualidade. Um outro fato sobre a qualidade dessas multicamadas de grafeno é que, apesar da razão $I(G')/I(G)$ ter ficado na média entre 0,20 e 1,15, duas das quatro medidas da amostra de 1775 °C - 60 min apresentaram valores maiores para esta razão, 2,17 e 3,52, que são bem mais próximos daqueles apresentados por monocamadas de grafeno.

A espessura (L) do filme apresentada no gráfico da figura 6.13(b) foi calculada com base na equação de Scherrer (4.3). A referida equação, na verdade, não fala de espessura de um material, mas sim de tamanho de corência para uma direção perpendicular aos planos de Bragg. No nosso caso, estamos supondo que o grafeno epitaxial crescido tenha uma ordem razoável na direção perpendicular aos planos cristalinos do SiC. Isso foi inclusive usado para fazer as medidas de XRD, pois para essa medida, a amostra era alinhada fazendo maximizar a reflexão do pico 004 do SiC. Com este ajuste, então, a medida foi feita e chegou-se nos resultados apresentados. Porém, como pudemos ver nas imagens de AFM, principalmente para tempos maiores de crescimento, as amostras são muito rugosas. Portanto, a espessura assim calculada é uma espessura média. Como na equação de Scherrer $L \propto (1/B(2\theta))$ (sendo $B(2\theta)$ a largura a meia altura do pico de difração, FWHM), L só pode ser entendida como uma espessura média (ou efetiva), L_{ef} , se for calculada como:

$$\frac{1}{L_{ef}} = \sum_{i=1}^N \frac{a_i}{L_i}, \quad \sum_{i=1}^N a_i = 1; \quad (6.1)$$

onde a_i é a fração percentual em que ocorre uma espessura L_i .

Nas medidas, em geral, temos duas distâncias interplanares diferentes e, consequentemente, duas espessuras diferentes. Podemos pensar em duas explicações para estas espessuras, conforme representado na figura 6.14. Na letra (a), temos um modelo em que o material com uma distância interplanar fica todo abaixo daquele com a outra distância. Em (b), as duas distâncias estariam em regiões alternadas no material, cada região com apenas uma distância por vez.

Os dados de FWHM da difração de raios-X podem ser explicados por estes dois modelos. Porém, só podemos pensar em uma soma das espessuras dos dois tipos de multicamadas crescidas, como foi feito nos gráficos da figura 6.13(b) e (c) se o comportamento for melhor explicado pelo modelo representado na letra (a) da figura 6.14. Para saber qual modelo seria o melhor, seriam necessárias mais medidas. Poderíamos utilizar TEM

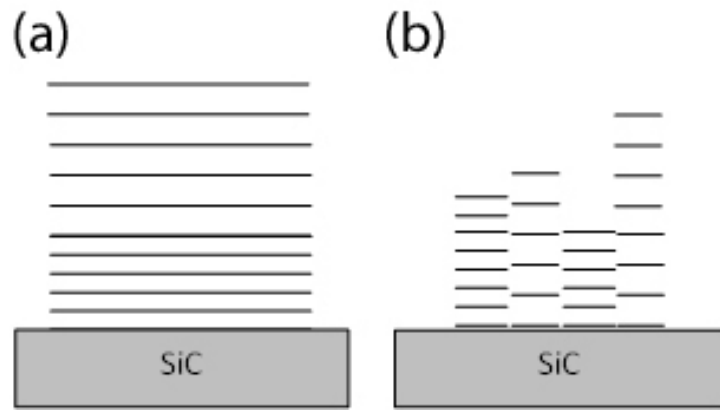


Figura 6.14: Modelos para o crescimento de muitas camadas de grafeno epitaxial na face do C. Em (a), as duas distâncias interplanares estariam separadas em duas fases distintas ao longo da direção perpendicular ao filme. Em (b), haveria sítios do filme com uma distância interplanar e outros sítios com a outra.

(microscopia eletônica de transmissão) para visualizar o comportamento das camadas diretamente. Outra opção seria fazer uma litografia para retirar uma tira do filme até chegar no SiC e medir a espessura total diretamente com AFM. Infelizmente, até a escrita desta dissertação, não houve tempo hábil para fazer tais medidas.

No geral, podemos dizer que as diferentes técnicas utilizadas apontaram basicamente na direção de uma evolução gradual da superfície. Para as amostras com maior número de camadas (como calculado a partir de XRD), as amostras apresentavam um colorido muito diversificado na microscopia óptica, ao mesmo tempo que mostravam muitos flocos em AFM. Amostras pouco coloridas em microscopia óptica e com degraus lisos e sem cumes em AFM, basicamente não apresentavam sinal de grafeno em medidas de Raman.

As amostras, em geral, tiveram uma FWHM da banda G' baixa, com esta referida banda em geral composta por apenas uma lorentziana. Além disso, a banda D era muito pequena. Isso nos leva a crer que o material produzido é bem diferente do grafite turbostrático usual. Como dissemos no capítulo sobre espectroscopia Raman, na seção 3.2.2.1, o grafite turbostrático tem uma largura da banda G' maior ou igual a 40 cm^{-1} e, no geral, nossas medidas estão abaixo deste valor. E também o turbostrático tem uma banda D considerável, o que não é o nosso caso.

7 Conclusão

Neste trabalho, crescemos um filme de multicamadas de grafeno na face do C do SiC, através da sublimação do Si. Na análise feita com Espectroscopia Raman, o material se parece muito com monocamadas independentes uma da outra, principalmente para os maiores tempos de crescimento. Embora as medidas de AFM mostrem uma superfície com altura muito variável, as medidas de Raman indicam a presença de poucos defeitos, baseado na pequena intensidade da banda *D* dos espectros coletados.

Como o espectro Raman está relacionado com a interação de elétrons e fônons no material e tal espectro se mostrou parecido com o de monocamadas independentes, espera-se que eletricamente o material também apresente semelhanças com monocamadas independentes. Se assim for, este material apresentará uma vantagem em relação à monocamada para fazer dispositivos eletrônicos, pois haverá a possibilidade de um transporte de corrente bem maior, uma vez que há várias camadas. Além disso, o processo é facilmente escalonável, pois é feito à pressão atmosférica, dispensando tecnologia de vácuo para o crescimento, e o grafeno já cresce em cima de um substrato isolante, dispensando a transferência para outro substrato.

Foram propostos dois modelos para o crescimento das multicamadas com dois picos de difração de raios-X, representados na figura 6.14. Como foi dito, para comprovar qual destes modelos é o mais viável, são necessárias mais medidas e elas serão feitas em breve. Nosso grupo já está trabalhando para a publicação deste trabalho em um periódico internacional.

Um outro experimento que estava nos planos mas não deu tempo de ser concretizado foi o crescimento do grafeno com outros gases ao invés do Ar. Espera-se que, dependendo do gás utilizado, o grafeno possa crescer dopado. Se isso realmente acontecer, provavelmente será criada uma banda proibida de energia (*band gap*), o que tornaria o material ideal para a indústria eletrônica, uma vez que ele teria a banda proibida de energia e uma alta corrente, além de ser altamente escalonável. Este experimento também será realizado em breve.

Portanto, espero ter contribuído positivamente para a ciência através deste trabalho e também espero continuar contribuindo daqui para frente. Coloco-me à disposição do leitor para quaisquer esclarecimentos.

Referências

- [1] M. Katsnelson, “Graphene: carbon in two dimensions,” *Materials today*, vol. 10, no. 1-2, pp. 20–27, 2007.
- [2] C. Soldano, A. Mahmood, and E. Dujardin, “Production, properties and potential of graphene,” *Carbon*, vol. 48, no. 8, pp. 2127–2150, 2010.
- [3] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*. Imperial College Pr, 1998.
- [4] M. Pelletier, *Analytical applications of Raman spectroscopy*. Wiley-Blackwell, 1999.
- [5] C. Fantini, *Estudo de Elétrons e Fônons em Nanotubos de Carbono por Espalhamento Raman Ressonante*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.
- [6] L. Malard, *Raman spectroscopy of graphene: probing phonons, electrons and electron-phonon interactions*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.
- [7] A. Ferrari, “Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects,” *Solid State Communications*, vol. 143, no. 1-2, pp. 47–57, 2007.
- [8] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*. Wiley, 2011.
- [9] D. Mafra, G. Samsonidze, L. Malard, D. Elias, J. Brant, F. Plentz, E. Alves, and M. Pimenta, “Determination of LA and TO phonon dispersion relations of graphene near the Dirac point by double resonance Raman scattering,” *Physical Review B*, vol. 76, no. 23, p. 233407, 2007.
- [10] N. Ashcroft and N. Mermin, *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers, 1976.
- [11] S. I. Zanette, *Introdução à Microscopia de Força Atômica*. Editora Livraria da Física, 2010.
- [12] J. Hass and W. de Heer, “The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene,” *Journal of Physics, Condensed Matter*, vol. 20, no. 32, 2008.
- [13] J. Kedzierski, P. Hsu, P. Healey, P. Wyatt, C. Keast, M. Sprinkle, C. Berger, and W. de Heer, “Epitaxial Graphene Transistors on SiC Substrates,” *IEEE transactions on electron devices*, vol. 55, no. 8, pp. 2078–2085, 2008.
- [14] K. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. Kellogg, L. Ley, J. McChesney, T. Ohta, S. Reshanov, J. Röhr, *et al.*, “Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide,” *Nature Materials*, vol. 8, no. 3, pp. 203–207, 2009.

- [15] J. Tedesco, B. VanMil, R. Myers-Ward, J. Culbertson, G. Jernigan, P. Campbell, J. McCrate, S. Kitt, C. Eddy Jr, and D. Gaskill, "Improvement of Morphology and Free Carrier Mobility through Argon-Assisted Growth of Epitaxial Graphene on Silicon Carbide," *Arxiv preprint arXiv:0907.5029*, 2009.
- [16] J. Tedesco, G. Jernigan, J. Culbertson, J. Hite, Y. Yang, K. Daniels, R. Myers-Ward, C. Eddy Jr, J. Robinson, K. Trumbull, *et al.*, "Morphology characterization of argon-mediated epitaxial graphene on C-face SiC," *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 222103, 2010.
- [17] J. Hass, R. Feng, J. Millan-Otoya, X. Li, M. Sprinkle, P. First, W. De Heer, E. Conrad, and C. Berger, "Structural properties of the multilayer graphene/4H-SiC(000 $\bar{1}$) system as determined by surface x-ray diffraction," *Physical Review B*, vol. 75, no. 21, p. 214109, 2007.
- [18] M. Sprinkle, J. Hicks, A. Tejada, A. Taleb-Ibrahimi, P. Fèvre, F. Bertran, H. Tinkey, M. Clark, P. Soukiassian, D. Martinotti, *et al.*, "Multilayer epitaxial graphene grown on the SiC (000 $\bar{1}$) surface; structure and electronic properties," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, p. 374006, 2010.
- [19] L. Cançado, *Raman Spectroscopy of Nanographites*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.
- [20] J. Hass, F. Varchon, J. Millan-Otoya, M. Sprinkle, N. Sharma, W. De Heer, C. Berger, P. First, L. Magaud, and E. Conrad, "Why Multilayer Graphene on 4H-SiC(000 $\bar{1}$) Behaves Like a Single Sheet of Graphene," *Physical review letters*, vol. 100, no. 12, p. 125504, 2008.
- [21] A. Geim and K. Novoselov, "The rise of graphene," *Nature materials*, vol. 6, no. 3, pp. 183–191, 2007.
- [22] H. Boehm, A. Clauss, G. Fischer, and U. Hofmann, "Das Adsorptionsverhalten sehr dünner Kohlenstoff-Folien," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 316, no. 3-4, pp. 119–127, 1962.
- [23] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva, and A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *Science*, vol. 306, no. 5696, p. 666, 2004.
- [24] A. Van Bommel, J. Crombeen, and A. Van Tooren, "LEED and Auger electron observations of the SiC (0001) surface," *Surface Science*, vol. 48, no. 2, pp. 463–472, 1975.
- [25] M. Allen, V. Tung, and R. Kaner, "Honeycomb carbon: a review of graphene," *Chemical reviews*, vol. 110, no. 1, pp. 132–145, 2009.
- [26] "The nobel prize in physics 2010 - speed read." http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/speedread.html, Jan. 2011.
- [27] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, *et al.*, "Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils," *Science*, vol. 324, no. 5932, pp. 1312–1314, 2009.

- [28] L. C. Campos, *Nanofios de óxido de zinco e nanofitas de grafeno: fabricação, estrutura e propriedades de transporte (opto)eletrônico*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.
- [29] O. Sala, *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*. Unesp, 2008.
- [30] C. Faugeras, A. Nerrière, M. Potemski, A. Mahmood, E. Dujardin, C. Berger, and W. de Heer, “Few-layer graphene on SiC, pyrolytic graphite, and graphene: A Raman scattering study,” *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 1, p. 011914, 2009.
- [31] B. Warren, *X-ray Diffraction*. Dover Pubns, 1990.
- [32] P. Scherrer, “Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of Roentgen rays,” *Nachr. Ges. Wiss., Gottingen*, p. 96, 1918.
- [33] R. Cheung, *Silicon carbide microelectromechanical systems for harsh environments*. Imperial College Pr, 2006.
- [34] J. Kellar, J. Alaboson, Q. Wang, and M. Hersam, “Identifying and characterizing epitaxial graphene domains on partially graphitized SiC (0001) surfaces using scanning probe microscopy,” *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 143103, 2010.
- [35] G. Jernigan, B. VanMil, J. Tedesco, J. Tischler, E. Glaser, A. Davidson III, P. Campbell, and D. Gaskill, “Comparison of epitaxial graphene on Si-face and C-face 4H SiC formed by ultrahigh vacuum and RF furnace production,” *Nano Lett*, vol. 9, no. 7, pp. 2605–2609, 2009.
- [36] M. Bolen, S. Harrison, L. Biedermann, and M. Capano, “Graphene formation mechanisms on 4H-SiC (0001),” *Physical Review B*, vol. 80, no. 11, p. 115433, 2009.
- [37] P. Sutter, “Epitaxial graphene: How silicon leaves the scene,” *Nature Materials*, vol. 8, no. 3, pp. 171–172, 2009.
- [38] G. Prakash, M. Capano, M. Bolen, D. Zemlyanov, and R. Reifenberger, “AFM study of ridges in few-layer epitaxial graphene grown on the carbon-face of 4H-SiC,” *Carbon*, 2010.