

Crescimento de Grafeno por CVD em folhas de Cobre

Ingrid David Barcelos

2011

Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG
Instituto de Ciências Exatas - ICEx
Programa de Pós Graduação em Física

Crescimento de Grafeno por CVD em folhas de Cobre.

Ingrid David Barcelos

Orientador: Prof. Rodrigo Gribel Lacerda

Dissertação apresentada ao departamento de
Física da Universidade Federal de Minas Gerais,
para a obtenção de Título de Mestre em Física
Área de Concentração: Física do Estado Sólido .

2010

"Somos do tamanho dos nossos SONHOS "

Fernando Pessoa

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer minha mãe pela dedicação, pelo apoio incondicional, por me ensinar a ser forte e ir atrás dos meus objetivos e NUNCA, NUNCA desistir.

Ao meu pai e meu padrasto Hamilton por sempre me receber com alegria em todas as minhas idas e vindas (que não foram poucas) nesses últimos anos, por acreditarem em mim, estes, com certeza estão muito orgulhosos com essa conquista.

As minhas irmãs: Yara por trazer muita alegria pra minha vida, Priscila por meus sobrinhos lindos, Yasmin por sempre estar do meu lado e Gabi pela cumplicidade e companheirismo!

A minha grande família, avós, tios, primos, didi e minha afilhada Andressa por me proporcionarem momentos de muita alegria.

Ao meu querido orientador Rodrigo pela sinceridade, sempre. Você é exemplo de dedicação! Obrigada por abrir as portas do laboratório pra mim, por acreditar em mim mesmo quando eu já não acreditava. Sua exigência e motivação me fizeram amadurecer muito durante esses anos, tenho muito orgulho de ser sua aluna.

Ao Sérgio e todo seu infinito conhecimento, pela sua amizade e sua dedicação. Sem você nada disso seria possível, você é um grande cientista e um grande amigo.

Ao Leo Campos e Daniel Bretas que com toda paciência e humildade me ajudaram durante a iniciação científica.

A todos de laboratório de Nanomateriais, em especial a Ive por ouvir minhas inúmeras reclamações, a Viviany sempre com muito otimismo e boas idéias, e ao Evandro pela ajuda com a fabricação das minhas amostras.

Ao professor Mário Sérgio por me ensinar estado sólido e pela sua dedicação as aulas, é um privilégio fazer matéria com você.

Aos meus amigos: Clarice, Rosana, Mary, Juan, Hugo, Blanda, Aninha, Xuxa, Ju, Lu-

ciana, Alexandre (me desculpem os que eu esqueci, mas vocês me conhecem e sabem que eu estou chorando muito nesse momento) vocês moram no meu coração.

A Jordana e Juliana pelas horas de estudo, desespero, choro, risadas, fofocas e muita amizade durante esses 6 anos.

Ao Cristiano pelo carinho, pelos cafés, pela companhia nos inúmeros fins de semana de estudo e por uma lista infinita de coisas.

Ao pessoal do Raman: Sara e Luciano que além de medir minhas amostras, me proporcionaram horas e horas de risadas e a Arieti por me salvar nos 45 minutos do segundo tempo.

Ao Campolina por me fazer acreditar que ia dar tempo de terminar e pela ajuda com os meus "milhões" de espectros e tabelas.

A Ana Paula e Alana por me ajudarem com o Latex.

Aos meus colegas da física: Lígia, Mangos, Regiane, Thiago"s",...

Ao Além, (ia fazer uma piadinha, mas resisti) pelas inúmeras conversas sobre esse trabalho, você contribuiu muito pra essa dissertação.

À CAPES pela bolsa concedida, CNPQ, FAPEMIG, Rede de Nanotubos e Instituto do Milênio.

E como não podia faltar, ao ganhadores do prêmio Nobel de Física em 2010 Geim & Novoselov pelas descobertas na Física do grafeno.

Resumo

Nesse trabalho estamos interessados em estabelecer uma condição de crescimento de Grafeno por CVD (deposição química na fase vapor) em folhas de Cobre, utilizando alta concentração de metano em pressão atmosférica. Para isso, iniciamos um estudo sobre o crescimento que vai desde o tratamento térmico do substrato até a obtenção de um filme de grafeno de grande área e boa qualidade. Esses filmes foram caracterizados por espectroscopia Raman, e UV-VIS, e microscopia óptica. Análises dos espectros Raman revelam que o filme crescido é constituído por monocamadas de grafeno, com poucos centros de nucleação de carbono, e também apresenta baixa densidade de defeitos. Além disso, medidas de transmitância do filme foram realizadas mostrando que o grafeno é um material promissor para aplicações em eletrodos condutores e transparentes.

Palavras-chave: Grafeno, APCVD, Cobre.

Abstract

In this work we are interested in establishing a condition to growth graphene by CVD (chemical vapor deposition) on copper sheets, using a high concentration of methane at atmospheric pressure. To achieve this study on the growth that extends from the heat treatment of the substrate to obtaining a graphene film large area and good quality. Such films were characterized by Raman spectroscopy and UV-VIS, and optical microscopy. Analysis of Raman spectra reveal that the grown film consists of monolayer graphene, with few centers of nucleation of carbon, and also has a low defect density. In addition, measurements of transmittance of the film were performed showing that graphene is a promising material for applications in electrodes conductive and transparent. **Keywords:** Graphene, APCVD, Copper.

Sumário

Resumo	I
Abstract	II
Lista de Figuras	X
1 Introdução	1
2 Grafeno	4
2.1 Estrutura Cristalina	5
2.2 Estrutura eletrônica	6
2.3 Métodos de obtenção	9
2.3.1 Esfoliação Mecânica	9
2.3.2 Sublimação de carbetos	10
2.3.3 Deposição química na fase vapor (CVD)	11
3 Técnica de caracterização	12
3.1 Espectroscopia Raman	12
3.1.1 Introdução	12
3.1.2 Teoria Clássica do Efeito Raman	13
3.1.3 Teoria Quântica do Espalhamento Raman	14
3.1.4 Espectro Raman do Grafeno	17
4 Revisão do crescimento de grafeno em cobre por CVD	22
4.1 O substrato (Cobre)	22
4.2 O crescimento	24

4.2.1	Crescimento de grafeno por LPCVD	25
4.2.2	Crescimento de grafeno por APCVD	26
4.3	Caracterização de grãos individuais e contornos de grão	31
5	Resultados experimentais	34
5.1	Parte experimental	34
5.1.1	Resultados: transferência, crescimento e morfologia	36
	A- Transferência dos filmes para substratos de silício	36
	B- Série de crescimento com diferentes concentrações de argônio	41
	C- Série de crescimento com diferentes tempos de deposição	44
	C.1 - 10 minutos de crescimento	44
	C.2 - 5 minutos de crescimento	45
	C.3 - 3 minutos de crescimento	47
5.1.2	Mapa Raman do filme de grafeno	48
5.1.3	Espectrometria UV-VIS	51
5.2	Análise dos resultados	54
6	Conclusão	59
7	Anexo	61
7.1	Espectroscopia UV-VIS	61
7.1.1	Lei de Beer	61

Lista de Figuras

1.1	(a) Transferência "rolo à rolo" de filmes de grafeno e em (b) filme de grafeno transparente de 30 polegadas transferido para uma folha de Politereftalato de etileno (PET) [6].	3
2.1	Estrutura cristalina do grafeno.	4
2.2	Configuração espacial dos orbitais eletrônicos do grafeno [12].	5
2.3	Rede hexagonal, vetores primitivos e célula unitária: (a) no espaço real, o losango representa a célula unitária que é delimitada pelos vetores unitários \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 e contém dois átomos A e B e (b) no espaço recíproco, com seus vetores unitários \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 . A região colorida representa a 1ª zona de Brillouin, e nela são mostrada os pontos de alta simetria Γ , M, K e K' sendo o centro, o centro da aresta e o vértice do hexágono [13].	6
2.4	Relação de dispersão de energia para os elétrons π e π^* do grafeno, calculada pelo tight-binding de primeiros vizinhos. Em zoom, o comportamento linear da dispersão próximo ao ponto de Dirac. Do lado esquerdo: a dispersão eletrônica ao longo das linhas de alta simetria da primeira zona de Brillouin [15].	9
2.5	Imagem de microscópio óptico de grafeno esfoliado mecanicamente transferido para um substrato de silício.	10
3.1	Espectro Raman típico de um material [22].	13
3.2	Diagrama representando o espalhamento Raman Stokes [24].	15

3.3	Espalhamento Raman:(a) sem ressonância: a energia do fóton incidente/espalhado não está em ressonância com a transição eletrônica. (b) ressonante com o fóton espalhado e (c) ressonante com o fóton incidente, onde ω_i e ω_s são as frequências do fóton incidente e espalhado, respectivamente, ω_q é a frequência do fônion criado ou destruído [15].	16
3.4	(a) Diagrama de dispersão de fônions para o grafeno, calculado para as direções de alta simetria, $\Gamma\text{MK}\Gamma$ [15].	17
3.5	Espectro Raman de uma amostra de grafeno, mostrando as bandas G, D, D' e G' [15].	18
3.6	Espalhamento Raman de dupla ressonância com processo (a) intra-vale e (b) inter-vale. As setas pretas mostra a variação do vetor de onda q do fonôn em função do fóton incidente mais energético, e as setas cinzas do fóton incidente menos energético [15].	18
3.7	Esquema 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 fônion dando origem (b) à banda D (inter-vaies) e (d) à banda D' (intra-vaies). (c) Processo Raman de segunda ordem com dois fônions dando origem à banda G'. (e) Possível tripla ressonância dando origem à banda G' [22].	19
3.8	Evolução da banda G' como função do número de camadas para excitações de 514 e 633 nm, em (a) e (b) [25].	20
3.9	Evolução da banda G' para uma, duas e três camadas para excitações de 532nm [25].	20
3.10	Largura da banda G' para mono e bicamadas de grafeno pra excitações de 514 e 633nm [26].	21
4.1	Diagrama de fase binário do cobre e do carbono Cu-C. A baixa solubilidade do carbono no Cu é de aproximadamente 0,008% em peso até 1084 ⁰ C. Em destaque no diagrama, a temperatura e a concentração de interesse para o crescimento de grafeno [28].	23
4.2	Esquema de um sistema CVD	24

- 4.3 Esquema do processo de crescimento de grafeno em LPCVD: (a) 1- Etapas da nucleação e do contorno de grão, 2- processo de crescimento depois da nucleação. Imagens de MEV:(b) dos domínios de grafeno sobre o cobre, (c) de um único domínio tetragonal do grafeno. Imagem de microscópio óptico de uma folha de grafeno: as áreas azuis correspondem aos locais de nucleação. Em (e) os espectros Raman do grafeno correspondentes as diferentes regiões coloridas mostrado em (d) [29]. 26
- 4.4 Imagens ópticas de grafeno crescidos em condições APCVD, usando cobre como catalisador em diferentes concentrações de metano: S1 (A, B), S2 (C, D), S3 (E, F), S4 (G, H) e S5 (I, J); barras de escala (A, C, E, G, I, 20 μ m; B, D, F, H, J, 10 μ m) [31]. 27
- 4.5 Espectros múltiplos de Raman de grafeno em vários pontos das mesmas amostras: de multicamadas grafeno (a) e (b) das amostra Cu APCVD S_1 e S_3 , respectivamente, e (c) monocamada grafeno (Cu APCVD S_5) [31]. 28
- 4.6 Esquema dos três estágios do crescimento do grafeno em cobre por CVD:(a) cobre com óxido nativo, (b) a exposição da folha de cobre para atmosfera de CH_4/H_2 em 1000⁰C levando à nucleação de ilhas de grafeno, (c) ampliação dos flocos de grafeno com diferentes orientações [28]. 29
- 4.7 Dependência da forma do grão de grafeno com a pressão parcial de hidrogênio (H_2)[32]. 29
- 4.8 Imagens de MEV do crescimento de uma única camada de grafeno em dois diferentes momentos: (a) 1min. (b) 2,5min. (c) a partir de 1min. crescido por outro processo de deposição para comparação e em (d) 10min.[28]. 30
- 4.9 Espectro Raman do grafeno no cobre após subtração do background [28]. 31
- 4.10 Espectro Raman do grafeno crescido por CVD após a transferência para o silício com 300nm de óxido [28]. 31

4.11	Imagens de grãos de grafeno antes de se fundirem para formar um contínuo.(a) Imagem de microscopia óptica típica da superfície do cobre após o crescimento CVD, mostrando muitas ilhas de grafeno. Imagem de microscópio eletrônico de varredura (MEV): em (b) vários grãos de grafeno dentro de um único grão de cobre. Os grãos de grafeno tem tipicamente a forma hexagonal. Em (c) grãos, cuja borda não estão alinhados uns com os outros (exceto para os dois grãos rotulados como # 1 e # 2). Em (d) mostrando que grãos hexagonais de grafeno podem ser cultivados continuamente através dos fronteiras dos grãos de cristalinos de cobre (indicado por setas vermelhas). As barras de escala em (a) - (d) são 25 μm , 10 μm , 10 μm e 5 μm , respectivamente [33].	32
4.12	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e difração de elétrons de área selecionada (SAED) de grãos de grafeno [33].	33
4.13	Esquema de grãos de (mono)cristal de grafeno de bordas (a) zig zag e (b) armchair com seus respectivos padrões de difração [33].	33
5.1	Forno CVD do laboratório de Crescimento de Nanomateriais: (a) vista frontal e (b) vista lateral.	35
5.2	Esquema do espectrômetro DILOR XY [12].	36
5.3	Esquema do processo de transferência do grafeno para um substrato de silício com óxido (Si/SiO_2).	37
5.4	(a)Amostra de Cobre sendo coberta por PMMA. (b) Secando.	38
5.5	(a) Amostras em solução.	38
5.6	Amostras em solução 1 hora depois.	39
5.7	Amostras em solução no final do processo de corrosão.	39
5.8	Grafeno + PMMA em água DI.	40
5.9	Grafeno + PMMA após tranferência para o silício com 300nm de óxido. . . .	40
5.10	Filme de grafeno transferido para o substrato de silício com 300nm de óxido de 2,25 cm^2 de área.	41
5.11	Espectros Raman dos testes: 1,3, 4 e 5 da tabela 5.1.	43
5.12	Imagens de microscopia óptica com 10 minutos de crescimento.	45
5.13	Espectro Raman do grafeno com 10 minutos de crescimento.	45
5.14	Imagem de microscopia óptica com 5 minutos de crescimento.	46

5.15	Espectro Raman do grafeno com 5 minutos de crescimento.	46
5.16	Imagens de microscopia óptica dos filmes de grafeno transferidos com 3 minutos de crescimento. Em destaque nos círculos vermelhos: nucleações de domínio de grafeno.	47
5.17	(a) Espectros Raman de duas regiões: (a) região de nucleação de multicamadas (b) monocamada de grafeno ao fundo. (c) Imagem de microscopia óptica de uma região do filme de grafeno com 3 minutos de deposição. A barra de escala tem $0.5\mu m$	48
5.18	(a) Espectros Raman de duas regiões: (a) região de nucleação, (b) monocamada de grafeno ao fundo. (c) Imagem de microscopia óptica de uma região do filme de grafeno com 3 minutos de deposição. A barra de escala tem $0.5\mu m$	49
5.19	Imagem de microscopia óptica da região selecionada da amostra para fazer o mapeamento por espectroscopia Raman. Em destaque, retângulo amarelo, a dimensão das áreas onde os espectros serão realizados. A barra de escala tem $0.5\mu m$	50
5.20	Mapa Raman de uma área de $225\mu m^2$ em função da largura à meia altura da banda G'. Do lado esquerdo da figura a relação entre as cores do mapa e as larguras da banda G'.	50
5.21	Foto de um filme de poucas camadas de grafeno transferido para o substrato de quartzo, no círculo vermelho: a região onde foi realizada as medidas de espectrometria Raman e UV-VIS.	51
5.22	Espectro Raman do filme de grafeno transferido para o quartzo.	52
5.23	Transmitância óptica de uma região de bicamada do filme de grafeno transferido para o substrato de quartzo na região do círculo vermelho da figura 5.21).	52
5.24	Transmitância óptica do filme de grafeno transferido para o substrato de quartzo. Adaptado de [19].	53
5.25	Espectros de absorção de filmes de bicamada de grafeno por CVD transferida para um substrato de quartzo.	53
5.26	Espectro de absorção óptica para filmes de mono e bicamada de grafeno [34].	54

- 5.27 Espectro de transmitância de uma única camada de grafeno (círculos abertos). Em destaque a transmitância em função do número de camadas de grafeno (quadrados). As linhas tracejadas correspondem a uma redução da intensidade de $\pi\alpha$ para cada camada adicional. grafeno. Adaptado de [35]. 55
- 5.28 Modelo de crescimento: (a) substrato de cobre com uma camada de óxido nativo, (b) início do processo de crescimento: difusão do carbono no cobre, em destaque a superfície irregular do cobre. Em (c) início do processo de resfriamento da amostra: começo da formação da primeira camada de grafeno, em destaque regiões com diferentes temperatura (bolas vermelhas) devido à deformidade da superfície do cobre. Ao final do resfriamento da amostra, temos um filme formado com alguns empilhamentos de domínios de grafeno, em (e) vista lateral e em (f) vista de cima. 56
- 5.29 Modelo de crescimento: (a) substrato de cobre com uma camada de óxido nativo, (b) início do processo de crescimento: ilhas de grafeno começam a se formar . Em (c) as ilhas de grafeno se aglutinando formando blocos de grafeno, apresentando alguns domínios de grafeno. Posteriormente, os blocos de grafeno se aglutinam formando uma monocamada, com domínios de grafeno por cima. Em (d) visto de lado, e em (e) visto de cima. 57
- 5.30 Imagem de microscopia óptica de filme de grafeno, com empilhamento de alguns domínios de grafeno. A barra de escala tem 1μ m. 58

Capítulo 1

Introdução

Em 2004, Geim, Novoselov et al. [1] observaram pela primeira vez o grafeno, uma folha de um átomo de espessura, composta apenas por átomos de carbono no estado de hibridização sp^2 , numa geometria hexagonal. Desde então, esse novo material tem sido alvo de muitas pesquisas. Por esta descoberta, Konstantin Novoselov e Andre Geim ganharam o prêmio Nobel de Física em 2010 [2].

O motivo de tanto interesse no grafeno, além de boa resistência mecânica e condutividade térmica, reside na estrutura de bandas: o grafeno pode apresentar transporte balístico (pouco espalhamento) e o livre caminho médio dos portadores de carga pode chegar a alguns micrômetros. Isso deixa a mobilidade de portadores (elétrons e buracos) muito alta, tornando um grafeno um forte candidato a sucessor do silício na indústria eletrônica [3]. Além disso, atualmente, não existem muitos tipos de eletrodos condutores e transparentes que possam ser sintetizados em larga escala e de forma barata. No mercado estão disponíveis estanho dopado com flúor (FTO) e óxido de estanho dopado com índio (ITO) [4,5], que é o mais usado. O aumento do custo do índio e uma redução de sua oferta, motiva a procura por um novo material mecanicamente resistente e flexível. Bom condutor, transparente e flexível mono e bicamadas de grafeno poderiam substituir o ITO em aparelhos eletrônicos. Empresas, como a Samsung, Nokia e IBM já estão trabalhando para criar produtos a base de

grafeno [6].

Recentemente, o grafeno é obtidos por três processos distintos. Um deles é o método de esfoliação do grafite de alta pureza, neste processo esfolia-se grafite com o uso de uma fita adesiva e em seguida deposita-se o material sobre um substrato de silício coberto por óxido de silício de 100 ou 300nm de espessura [1]. Nestes dois substratos é possível identificar grafenos e grafites de poucas camadas utilizando o microscópio óptico. Para podermos enxergar apenas uma monocamada depositada nesse substrato, o feixe de luz incidente ao se propagar por quatro meios (ar, grafeno, SiO_2 , e silício), passando por três interfaces, deve resultar em uma diferença de caminho óptico entre os feixes refletidos pelo grafeno e pelo substrato. Ocasionalmente numa diferença de contraste entre a amostra e o substrato, isto também se aplica a um número diferente de camadas de grafeno na amostra [7]. Este método, não é reproduzível em larga escala, pois a obtenção do grafeno é ao acaso. Entretanto, podemos utilizá-lo para estudar e fabricar dispositivos a base de grafeno.

O método químico, consiste na esfoliação química do óxido de grafite (GO). Nesse processo o (GO) é esfoliado, produzindo folhas de óxido de grafeno, e este, por sua vez é reduzido, para formar folhas de grafeno. Entretanto, o método de esfoliação química pode criar defeitos irreversíveis nas folhas de grafeno, o que pode diminuir a condutância por até 3 ordens de grandeza em comparação com uma folha de grafeno livre de defeitos [8].

O outro método consiste em crescer grafeno em substratos. Na literatura, dois processos vêm sendo empregados: o crescimento de grafeno epitaxial sobre substratos de carbetto de silício (SiC) [9] e o crescimento de grafeno sobre substratos metálicos como cobre e níquel [10,11]. A possibilidade de se obter grafeno a partir de um substrato abre novas perspectivas e viabiliza sua aplicação na nano eletrônica, pois permite "moldar" o grafeno por técnicas de litografia óptica e eletrônica. Além disso, esses processos tem maior reprodutibilidade e repetibilidade que o anterior. Atualmente, o crescimento e a transferência bem sucedida de grafeno vem sendo realizadas e alguns fantásticos resultados estão resumidos na figura 1.1. O que se perde por crescer grafeno em substratos, é a qualidade de sua estrutura quando comparado ao grafeno esfoliado.

Nesta dissertação, irei desenvolver esta segunda abordagem visando a preparação de amostras de grafeno em substratos de cobre por método de deposição química na fase vapor (CVD), sua transferência para substratos arbitrários, caracterização por microscopia

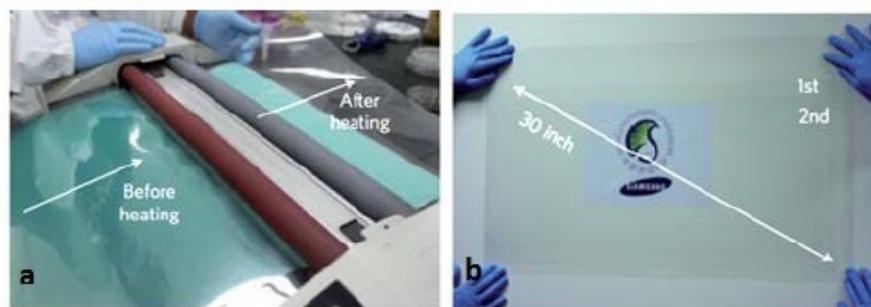


Figura 1.1: (a) Transferência "rolo à rolo" de filmes de grafeno e em (b) filme de grafeno transparente de 30 polegadas transferido para uma folha de Politereftalato de etileno (PET) [6].

óptica e espectroscopia Raman. Também realizei medidas de absorção a fim de verificar a transparência e a qualidade do filme.

Nesse contexto, esse trabalho encontra-se organizado em 6 capítulos. Começarei por um estudo da rede cristalina, estrutura eletrônica e métodos de obtenção do grafeno, descritos no capítulo 2. Em seguida, no capítulo 3, é apresentada a técnica experimental utilizada na caracterização dos filmes de grafeno: a espectroscopia Raman. No capítulo 4, é realizada uma revisão da literatura sobre o mecanismo de crescimento de grafeno por CVD visando um entendimento da dinâmica de crescimento. No capítulo 5, é mostrado toda a parte experimental que vai desde o tratamento dos substratos, o crescimento de grafeno à transferência para substratos arbitrários e detalhes das técnicas de caracterização. Finalmente no capítulo 6, a conclusão do trabalho.

Capítulo 2

Grafeno

O grafeno é formado por uma camada única de átomos de carbono no estado de hibridização sp^2 em uma rede hexagonal bidimensional (2D), esse tipo de estrutura é conhecido como favo de mel, como na figura 2.1:

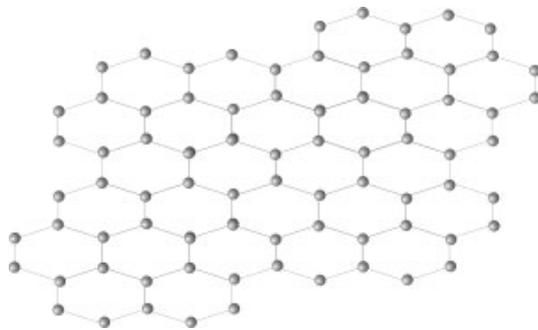


Figura 2.1: Estrutura cristalina do grafeno.

Nessa geometria, o carbono tem três elétrons ligados covalentemente com um ângulo de 120° entre as ligações e o quarto elétron ocupa um orbital p_z que é perpendicular ao plano da folha de grafeno, essa configuração espacial pode ser observada com mais detalhes na figura 2.2:

Na figura 2.2 podemos observar a hibridização do tipo sp^2 , nessa configuração três dos quatro elétrons de valência se ligam covalentemente um com os outros formando os chamados

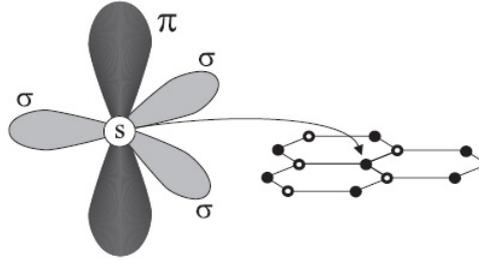


Figura 2.2: Configuração espacial dos orbitais eletrônicos do grafeno [12].

orbitais σ . O quarto elétron de valência não se hibridiza dando origem ao orbital π .

2.1 Estrutura Cristalina

A célula unitária do grafeno é formada por dois átomos de carbono inequivalentes A e B que são a base da rede figura 2.3(a) (losango pontilhado), e é definida pelo vetores unitários \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 dados em coordenadas cartesianas por:

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

onde $a = \sqrt{3}a_{C-C}$, e $a_{C-C} = 0.142\text{nm}$ é a distância de dois átomos mais próximos de carbono no grafeno.

Os vetores do espaço recíproco \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 , representados na figura 2.3(b), são construídos a partir do espaço real de acordo com a condição de ortogonalidade:

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

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

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

Assim os vetores da rede recíproca escritos em coordenadas cartesianas são:

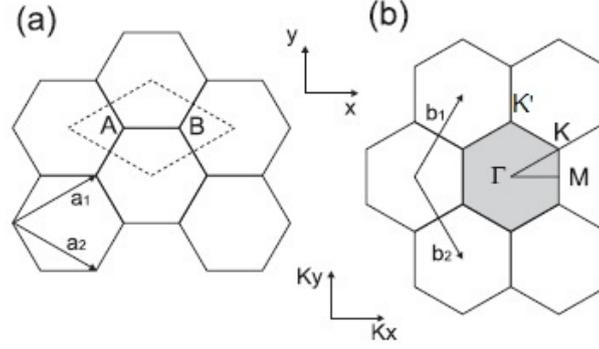


Figura 2.3: Rede hexagonal, vetores primitivos e célula unitária: (a) no espaço real, o losango representa a célula unitária que é delimitada pelos vetores unitários \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 e contém dois átomos A e B e (b) no espaço recíproco, com seus vetores unitários \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 . A região colorida representa a 1ª zona de Brillouin, e nela são mostrados os pontos de alta simetria Γ , M, K e K' sendo o centro, o centro da aresta e o vértice do hexágono [13].

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

2.2 Estrutura eletrônica

O grafeno possui hibridização do tipo sp^2 , nessa configuração três dos quatro elétrons de valência se ligam covalentemente um com os outros formando os chamados orbitais σ . O quarto elétron de valência não se hibridiza dando origem ao orbital π , perpendicular a folha do grafeno. Os elétrons desse orbital p_z por estarem mais fracamente ligados ao átomo podem se locomover na rede e são os responsáveis pela condução elétrica.

A estrutura eletrônica do grafeno pode ser analisada a partir de um método de combinação linear de orbitais atômicos de primeiros vizinhos, chamado de *Tight-Binding*. Devido a simetria de translação nos cristais as funções de ondas eletrônicas satisfazem o Teorema de Bloch [14]:

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

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.

A função de Bloch tem forma [14]:

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

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, isto é, temos n funções de onda no sólido para um dado \mathbf{k} .

A autofunção do elétron no sólido é expressa como uma combinação linear das funções de Bloch 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.

O j -ésimo autovalor de energia pode ser calculado em função de \mathbf{k} :

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

sendo \mathcal{H} é o hamiltoniano do sólido.

Substituindo (2.6) em (2.7) temos:

$$E_i(\mathbf{k}) = \frac{\sum_{j,j'=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} \mathcal{H}_{jj'}(\mathbf{k})}{\sum_{j,j'=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} \mathcal{S}_{jj'}(\mathbf{k})}. \quad (2.8)$$

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 e são definidas como [14]:

$$\mathcal{H}_{jj'}(\mathbf{k}) = \langle \Phi_j | \mathcal{H} | \Phi_{j'} \rangle; \quad \mathcal{S}_{jj'}(\mathbf{k}) = \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle; \quad (2.9)$$

O princípio variacional afirma que a melhor função de onda Φ_j que descreve o sistema nessa base é aquela que minimiza a energia. E dessa forma a derivada da energia E em

relação aos coeficientes $C_{jj'}$ deve ser zero. Assim temos que:

$$\sum_{j'=1}^n H_{jj'}(\mathbf{k}) C_{ij'} = E_i(\mathbf{k}) \sum_{j'=1}^n S_{jj'}(\mathbf{k}) C_{ij'}; \quad (2.10)$$

A equação (2.10) terá soluções não triviais se a condição:

$$\det[\mathcal{H} - E\mathcal{S}] = 0, \quad (2.11)$$

for satisfeita. A solução da equação acima nos dá todos os n autovalores de $E_i(\mathbf{k})$ ($i = 1, \dots, n$) para um dado \mathbf{k} . Resolvendo essa equação para um conjunto de \mathbf{k} obtém-se a relação de dispersão para esse conjunto de valores.

No caso do grafeno os elétrons da ligação σ não participam da condução elétrica. Por outro lado, os elétrons das ligações π são os que dão origem a banda de valência e condução, π e π^* . Resolvendo a equação secular (2.11), que é equivalente à diagonalizar um Hamiltoniano 2x2 incluindo apenas interações entre primeiros vizinhos, os elementos da diagonal são iguais a uma mesma constante, ϵ_{2p} , cujo valor corresponde á energia dos elétrons no nível 2p não hibridizados, temos a relação de dispersão dos elétrons π :

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm t\omega(\mathbf{k})}{1 \pm s\omega(\mathbf{k})}, \quad (2.12)$$

onde ϵ_{2p} corresponde á energia dos elétrons no nível 2p não hibridizados e o sinal + se refere à banda de energia π e o sinal -, à π^* e $\omega(\mathbf{k})$ é dado por:

$$\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}}. \quad (2.13)$$

Os parâmetros "t" e "s" são as integrais de transferência e superposição, sendo seus valores estimados por cálculos de primeiros princípios ou medidas experimentais. A figura 2.4 mostra as relações de dispersão de energia para as bandas π e π^* do grafeno obtidos por esse método: essas bandas formam duas superfícies que se tocam nos pontos de alta simetria K e K', também conhecidos como pontos de Dirac. Todas as propriedades eletrônicas do grafeno decorrem da forma cônica das bandas de energia nas proximidades desse ponto.

As bandas π e π^* estão separadas em todos os pontos, exceto nos vértices K e K', onde a separação é zero. Portanto, a folha de Grafeno é um semicondutor com banda proibida

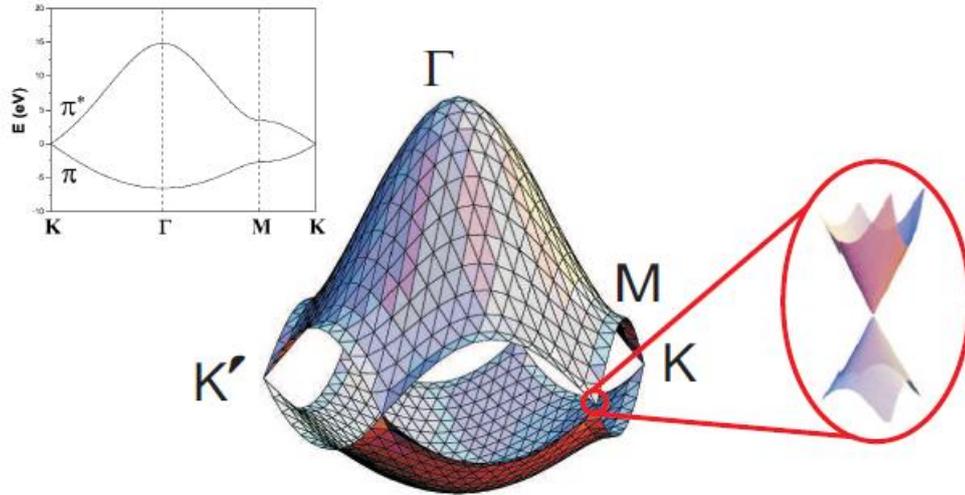


Figura 2.4: Relação de dispersão de energia para os elétrons π e π^* do grafeno, calculada pelo tight-binding de primeiros vizinhos. Em zoom, o comportamento linear da dispersão próximo ao ponto de Dirac. Do lado esquerdo: a dispersão eletrônica ao longo das linhas de alta simetria da primeira zona de Brillouin [15].

zero.

Para vetores de onda \mathbf{k} suficientemente próximos ao ponto de Dirac, a função $\omega(\mathbf{k})$ apresenta um comportamento linear, sendo \mathbf{k} medido à partir de \mathbf{K} . Desta forma, fazendo-se $s = 0$ em (2.12), a dispersão de elétrons do grafeno próxima ao ponto de Dirac, é dada por:

$$E(k) = \pm \hbar v_F k. \quad (2.14)$$

onde v_F é a velocidade de Fermi ($v_f = 10^6 \text{m/s}$) dos elétrons próximos ao ponto \mathbf{K} .

É exatamente esta dispersão linear que faz com que o grafeno tenha ótimas propriedades eletrônicas.

2.3 Métodos de obtenção

2.3.1 Esfoliação Mecânica

Nesse processo esfolia-se o grafite de alta pureza com uma fita adesiva, e em seguida

gruda-se a fita adesiva em um substrato de silício com 100 ou 300nm de óxido [1]. Para a transferência pressiona-se a fita com uma pinça de plástico por alguns segundos para que o grafeno fique bem aderido no silício. Nestes dois substratos é possível identificar grafenos e grafites de poucas camadas utilizando um microscópio óptico, devido a diferença de contraste entre a amostra e o substrato [7]. Esse contraste é causado pela diferença de caminho óptico entre a região com e sem grafeno, isto também se aplica a um número diferente de camadas de grafeno na amostra como mostra a figura abaixo.

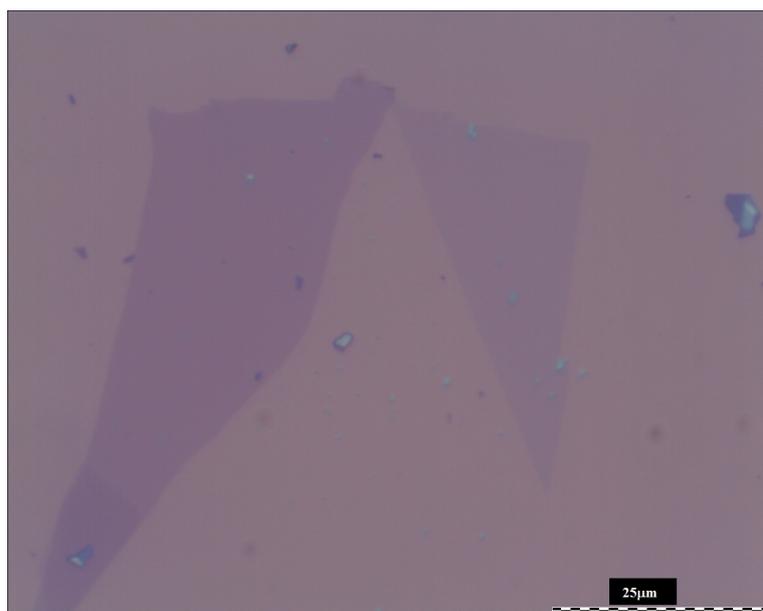


Figura 2.5: Imagem de microscópio óptico de grafeno esfoliado mecanicamente transferido para um substrato de silício.

Na figura 2.5 podemos observar grafenos de camada única (*monolayer*) e grafeno de bicamada (*bilayer*). Os resíduos de cola podem ser retirados com acetona, aquecendo a amostra em vácuo ou em atmosfera de argônio e hidrogênio.

Porém, esse método não é muito reprodutivo em larga escala uma vez que a obtenção de grafeno é ao acaso. Entretanto, podemos usá-lo para estudar e fabricar dispositivos enquanto não encontramos uma forma mais eficiente de fazê-lo.

2.3.2 Sublimação de carbetos

Nesse processo, o grafeno é sintetizado pela sublimação de um elemento químico do

carbeto, que não seja o carbono. Assim, o carbono que sobra se religa na forma de grafeno. O carbeto mais utilizado é o carbeto de silício (SiC) e a produção de grafeno é feita em vácuo ou em atmosfera inerte [16]. O crescimento pode ser feito tanto na face do silício quanto na face do carbono do carbeto de silício, com características próprias em cada uma das faces [17].

A possibilidade de se obter grafeno a partir de um substrato viabiliza sua aplicação na nano eletrônica, e a grande vantagem desse método é que o carbeto de silício já serve como substrato, eliminando assim uma etapa de transferência, como no caso do crescimento por CVD.

2.3.3 Deposição química na fase vapor (CVD)

Para crescer um filme de grafeno, uma superfície metálica ou um substrato de silício (com 300nm de SiO_2) com uma camada de metal depositado é colocado dentro de um tubo de quartzo e em sequência dentro de um forno CVD. Antes do processo de crescimento, é necessário um tratamento térmico para que os grãos do metal catalisador aumentem seu tamanho proporcionando assim uma deposição mais uniforme. O crescimento é realizado em atmosfera de argônio e hidrogênio, podendo ser realizado em vácuo [18] ou em atmosfera atmosférica [19]. Atualmente, o metal mais utilizado é o Cobre devido ao seu baixo custo e a baixa solubilidade de carbono, o que o torna o material ideal para se estudar a cinética de crescimento. Após o tratamento térmico, um gás carbonáceo (etileno, metano, álcool, entre outros) é injetado no sistema, e a uma certa temperatura a molécula do gás é quebrada e aderida ao substrato. Esses dois processos descritos anteriormente são realizados pelo metal catalisador. Após o crescimento, basta esfriar o tubo de quartzo. A escolha do cobre como substrato, e a cinética do crescimento em baixa pressão ou em pressão atmosférica será discutida como mais detalhes no capítulo 4.

Esse processo de crescimento é reprodutível em maior escala, além disso, produz filmes de grafeno com grandes áreas de alta qualidade (poucos defeitos estruturais), da ordem de centímetros. Porém, para aplicações em dispositivos eletrônicos é necessária uma etapa extra no processo: uma etapa de transferência do grafeno de cima do metal para um substrato arbitrário [20].

Capítulo 3

Técnica de caracterização

3.1 Espectroscopia Raman

3.1.1 Introdução

A espectroscopia Raman é uma poderosa técnica experimental para o estudo de propriedades eletrônicas, estruturais e vibracionais de moléculas e sólidos cristalinos [21]. A radiação pode interagir com a molécula por processo de espalhamento ou absorção. O espalhamento pode ser elástico e nesse caso a luz incidente tem a mesma energia da luz espalhada (espalhamento Rayleigh) ou inelástico. O efeito Raman consiste no espalhamento inelástico de luz, onde um fóton ganha ou perde energia para o material. O fóton espalhado pode ter energia maior (processo anti-Stokes) ou menor (processo Stokes) do que a energia do fóton incidente, como ilustra a figura 3.1.

A diferença de energia entre a luz incidente e a luz espalhada se relaciona com as propriedades vibracionais de cada material, ou seja, a frequência Raman pode ser relacionada diretamente às frequências das excitações elementares no material que deram origem ao es-

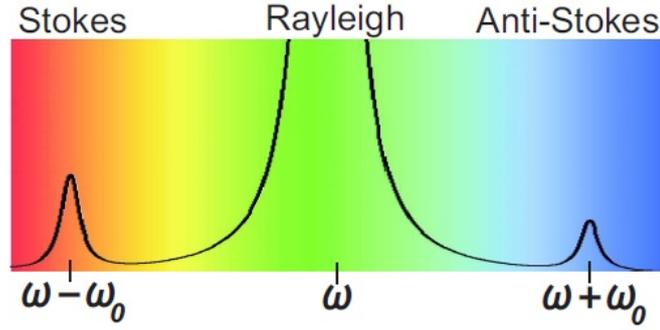


Figura 3.1: Espectro Raman típico de um material [22].

palhamento. Quando o fóton perde (ganha) energia para o material, ele cria (destrói) um quantum de algum tipo de excitação do material. O quanta de vibração da rede é chamado de fônon.

3.1.2 Teoria Clássica do Efeito Raman

Uma análise clássica do processo mostra que para uma transição Raman vibracional acontecer a polarizabilidade deve mudar quando a molécula vibra, em outras palavras, o vetor momento de dipolo induzido oscila com sobreposição de frequência, e pode ser escrito como [23]:

$$\mathbf{P} = \alpha \cdot \mathbf{E}, \quad (3.1)$$

em que α é a polarizabilidade da molécula e \mathbf{E} o campo elétrico da radiação incidente, que pode ser desenvolvida em uma série de Taylor em função de q (a coordenada normal do sistema estudado), como a equação a seguir:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (3.2)$$

onde a derivada com relação a q é tomada no posição de equilíbrio dos átomos.

Sendo ω a frequência do modo de vibração e ω_0 a frequência da luz incidente, podemos escrever \mathbf{E} e \mathbf{q} como:

$$q = q_0 \cos(\omega t); \quad \mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t); \quad (3.3)$$

Uma vez que as oscilações provocadas pelo campo eletromagnético nos átomos são pequenas, consideramos apenas os termos de 1ª ordem, de forma que podemos reescrever 3.1:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t) \cos(\omega t). \quad (3.4)$$

Utilizando a relação $\cos(a) \cos(b) = \frac{1}{2} [\cos(a+b) + \cos(a-b)]$, a equação 3.4 pode ser escrita como:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \{ \cos(\omega_0 + \omega) t + \cos(\omega_0 - \omega) t \}. \quad (3.5)$$

O primeiro termo descreve o processo elástico, pois contém apenas a frequência da radiação incidente. As componentes com as frequências $(\omega_0 - \omega)$ e $(\omega_0 + \omega)$ dão origem ao espalhamento Raman. O termo com frequência $(\omega_0 - \omega)$ é o Stokes, e o termo com frequência $(\omega_0 + \omega)$ é a componentes anti-Stokes. Pela equação 3.5 podemos confirmar que para haver espalhamento Raman, deve haver uma variação da polarização com um pequeno deslocamento de q .

3.1.3 Teoria Quântica do Espalhamento Raman

No modelo clássico do espalhamento Raman baseado na polarizabilidade, as probabilidades de perda e ganho de energia vibracional são igualmente prováveis. Entretanto, para uma discussão precisa das probabilidades é necessário levar em conta uma abordagem quântica.

Considerando o modelo quântico, o Hamiltoniano do processo Raman pode ser escrito como:

$$H = H_M + H_R + H_{ER} + H_{EF} \quad (3.6)$$

onde H_M , H_R , H_{ER} e H_{EF} são os Hamiltonianos do material, da radiação eletromagnética, interação elétron-fóton e interação elétron-fônon, respectivamente.

Podemos reescrever o Hamiltoniano da seguinte forma:

$$H = H_o + H_1 \quad (3.7)$$

onde $H_o = H_M + H_R$ e $H_1 = H_{ER} + H_{EF}$

Trataremos H_1 como perturbação, que passa a existir a partir de $t = t_o$. O método baseia-se em escrever a função de onda em $t = t_o$ como combinação linear dos estados não perturbados sendo $|x\rangle = i, a, b$ e f . Os estados quânticos do problema podem ser descritos da forma $|x\rangle = |n_i; n_s; n; \psi_x\rangle$, onde n_i é o número inicial de fótons no sistema, n_s é o número de fótons espalhados, n é o número de fônons do sistema e ψ_x é a função do elétron no estado x . Temos então, definidos abaixo [24]:

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

Os quatro termos do *ket* são: $|i\rangle$ = estado inicial (antes da incidência da radiação), $|a\rangle$ = e $|b\rangle$ = estados intermediários, onde há formação de um par elétron-buraco e formação ou aniquilação de um fônon, $|f\rangle$ = estado final. O sinal positivo no terceiro número corresponde ao processo Stokes e o sinal negativo, ao processo anti-Stokes.

Na figura 3.2 o sistema passa pelos quatro auto estados de H_o ;

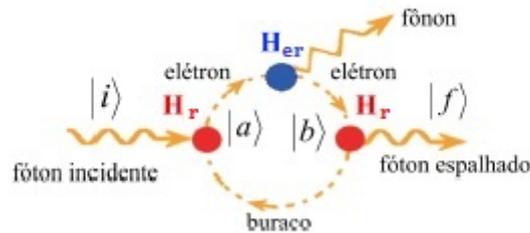


Figura 3.2: Diagrama representando o espalhamento Raman Stokes [24].

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

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

onde ω = frequência, \mathbf{q} e \mathbf{k} são vetores de onda e os índices q , 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. E assim, a intensidade do sinal Raman pode ser calculada a partir da teoria da perturbação dependente do tempo de terceira ordem e é dada por [24]:

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

onde a soma é sobre todos os estados excitados $|a\rangle$ e $|b\rangle$. Os índices dos hamiltonianos, r , er , 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.

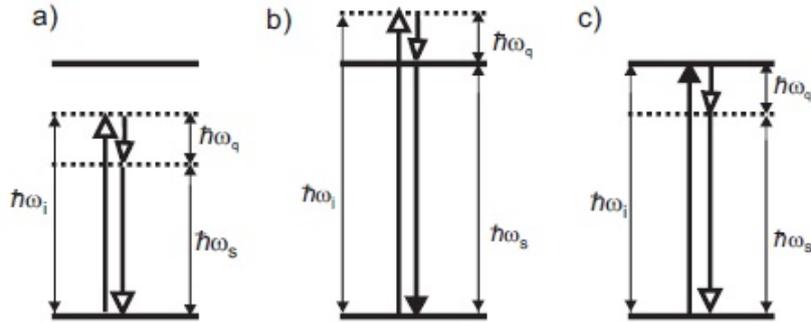


Figura 3.3: Espalhamento Raman:(a) sem ressonância: a energia do fóton incidente/espalhado não está em ressonância com a transição eletrônica. (b) ressonante com o fóton espalhado e (c) ressonante com o fóton incidente, onde ω_i e ω_s são as frequências do fóton incidente e espalhado, respectivamente, ω_q é a frequência do fônon criado ou destruído [15].

A partir do desenvolvimento da equação 3.10, pode-se concluir que quando a frequência da luz incidente ou espalhada (ω_0) coincide com a energia de transição eletrônica do material (ω_{ri}), estes termos dão origem a ressonância com o fóton incidente ou espalhado, e a intensidade do espectro Raman aumenta. Isso acontece quando $\omega_0 \approx \omega_{ri}$, o denominador do primeiro termo diminui, fazendo este termo aumentar, que provoca um grande aumento de $I(E_i)$, gerando uma intensificação do espalhamento Raman. Nesta situação, a contribuição do segundo termo fica muito pequena, podendo ser desprezada. Esse efeito é chamado Raman ressonante. A figura 3.3 esquematiza o processo Raman sem ressonância (a), e com ressonância com o fóton espalhado (b) e com o fóton incidente (c).

Portanto, é possível estudar as energias dos estados eletrônicos dos materiais variando sua energia de excitação.

3.1.4 Espectro Raman do Grafeno

O conjunto de fônons característicos de cada material pode ser expresso através da relação de dispersão, onde suas frequências são representadas em função dos pontos Γ , M e K. Esta relação pode ser calculada resolvendo a equação de movimento para os deslocamentos (x,y,z) do átomo.

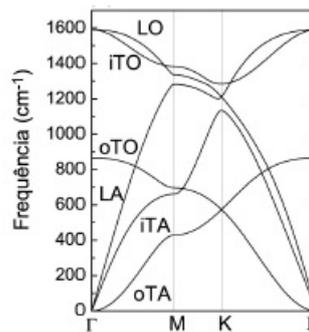


Figura 3.4: (a) Diagrama de dispersão de fônons para o grafeno, calculado para as direções de alta simetria, Γ MKT [15].

O grafeno possui dois átomos por célula unitária e cada um com três graus de liberdade. Portanto, sua dispersão de fônons contém seis ramos. Três ramos acústicos: oTA, iTA e LA com frequência nula no ponto Γ , e três ramos ópticos: oTO, iTO e LO. Nessa nomenclatura,

"T" significa modo transversal, "L" modo longitudinal, "A" modo acústico, "O" modo óptico, "i" modo no plano e "o" modo fora do plano. A figura 3.4 mostra o diagrama de dispersão de fônons para o grafeno.

A figura 3.5, mostra o espectro Raman típico de uma amostra de grafeno. Nele observamos suas bandas características. As mais intensas são a G e a G' (também chamada de $2D$), que ficam em 1582 cm^{-1} e 2700 cm^{-1} , respectivamente. A banda D , em torno de 1350 cm^{-1} e a banda D' , aproximadamente em 1620 cm^{-1} .

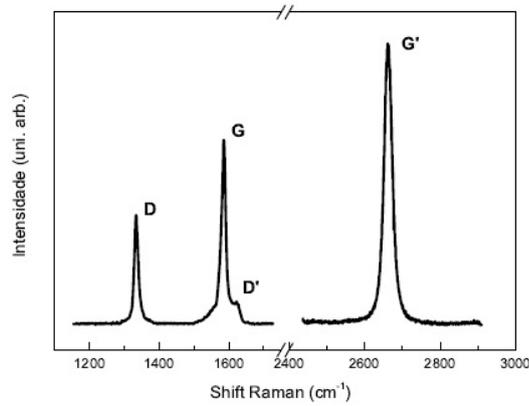


Figura 3.5: Espectro Raman de uma amostra de grafeno, mostrando as bandas G , D , D' e G' [15].

O elétron pode ser espalhado dentro do mesmo cone de Dirac (ou para um outro ponto equivalente), dando origem ao espalhamento intra-vale. Ou então para um cone para outro ponto de Dirac equivalente, de K para K' , que é o espalhamento inter-vale. A figura 3.6 esquematiza esse processo:

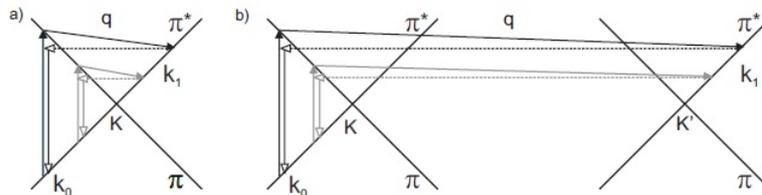


Figura 3.6: Espalhamento Raman de dupla ressonância com processo (a) intra-vale e (b) inter-vale. As setas pretas mostra a variação do vetor de onda q do fonôn em função do fóton incidente mais energético, e as setas cinzas do fóton incidente menos energético [15].

No processo de dupla ressonância, um elétron com momento k_0 é excitado por um fóton incidente criando um par elétron-buraco. O elétron então, é espalhado inelasticamente por um fônon com momento \mathbf{q} para um estado com momento k_1 . Novamente, o elétron é espalhado elasticamente de volta para k_0 , por um defeito ou por um fônon, e se recombina com o buraco, emitindo um fóton.

A banda G ocorre devido a fônons duplamente degenerados (iTO e LO) no ponto Γ . Ela é a única proveniente de um processo de espalhamento Raman de primeira ordem e está presente no espectro Raman de todos os sistemas de carbono com hibridização sp^2 . As bandas G' e D e D' são processos Raman de segunda ordem, sendo a G' devido ao espalhamento por dois fônons iTO na vizinhança do ponto K e as D e D' devido aos espalhamentos por um fônon iTO e por um defeito. Na figura 3.7 uma visão esquemática dos processos Raman em grafeno.

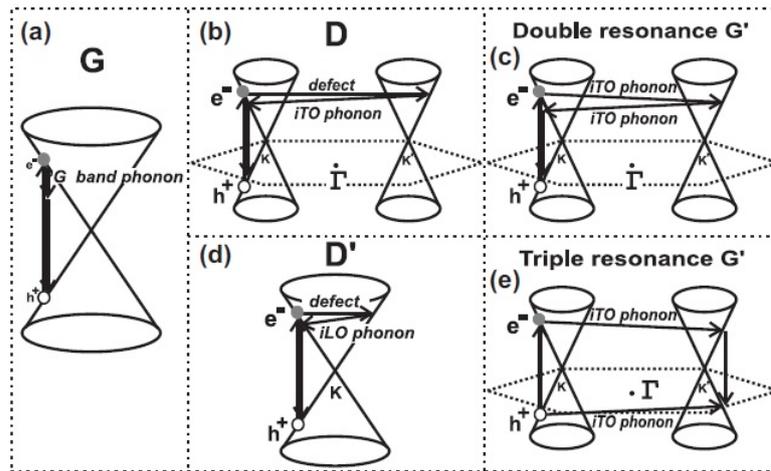


Figura 3.7: Esquema dos principais processos Raman do grafeno. (a) Processo Raman de primeira ordem que dá origem à banda G . (b) e (d): Processos Raman de segunda ordem com um fônon dando origem (b) à banda D (inter-vales) e (d) à banda D' (intra-vales). (c) Processo Raman de segunda ordem com dois fônons dando origem à banda G' . (e) Possível tripla ressonância dando origem à banda G' [22].

A banda G' é a principal ferramenta para identificar se um grafeno tem uma ou mais camadas atômicas, segundo Ferrari [25] o formato dessa banda muda com diferentes camadas. Nas figuras 3.8 e 3.9, vemos que há um decréscimo significativo da banda G' para mais que duas camadas.

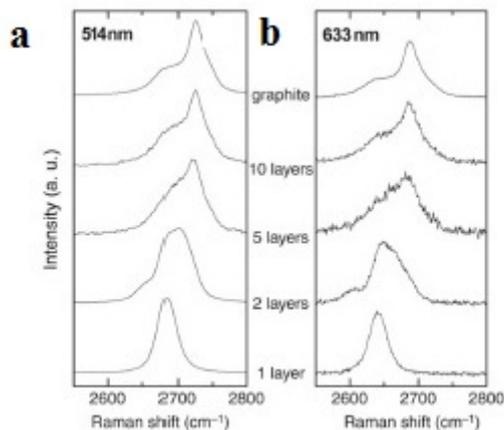


Figura 3.8: Evolução da banda G' como função do número de camadas para excitações de 514 e 633 nm, em (a) e (b) [25].

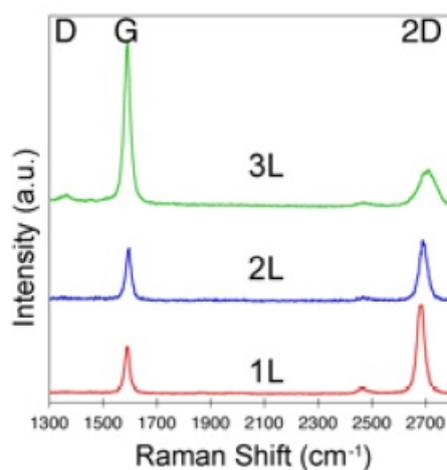


Figura 3.9: Evolução da banda G' para uma, duas e três camadas para excitações de 532nm [25].

No caso do grafeno crescido por CVD, a largura da banda G' para monocamada e bicamadas de grafeno varia para diferentes excitações, como mostra a figura 3.10.

Nesse trabalho, a espectroscopia Raman foi utilizada para identificação do número de camadas de grafeno do filme crescido, a partir da banda G' . E também para analisar a quantidade de defeitos desse filme, a partir da banda D.

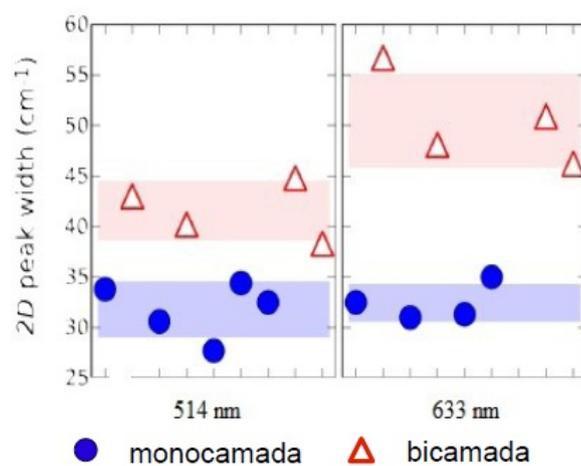


Figura 3.10: Largura da banda G' para mono e bicamadas de grafeno pra excitações de 514 e 633nm [26].

Capítulo 4

Revisão do crescimento de grafeno em cobre por CVD

Como mostrado na figura 1.1, filmes de grafeno de tamanhos impressionantes (30 polegadas) vem sendo produzidos por CVD. Estes reatores, foram os primeiros a serem utilizados pela indústria micro eletrônica [27], por possuírem uma estrutura simples, como pode ser visto na figura 4.2.

Nessa capítulo, irei fazer uma breve revisão da literatura de todos os fatores determinantes para a obtenção de um filme de grafeno de alta qualidade por CVD. Para tal, é necessário a compreensão da interação do filme com o substrato e da cinética do crescimento.

4.1 O substrato (Cobre)

O grafeno estudado nessa revisão foi sintetizado por CVD em folhas de cobre policristalino ou por filme de cobre depositado por evaporação térmica. O crescimento utilizando cobre como substrato é simples e direto, formando grafeno de alta qualidade sobre uma grande área. Além disso, folhas de cobre finas são baratas e podem ser facilmente corroídas com solventes disponíveis na maioria dos laboratórios, viabilizando o processo de transferência

do grafeno para o substrato desejado.

O cobre tem menor afinidade com o carbono por que não forma com ele qualquer carbeto, que são compostos inorgânicos binários que contém carbono. A figura 4.1, mostra a baixa solubilidade do carbono nesse material.

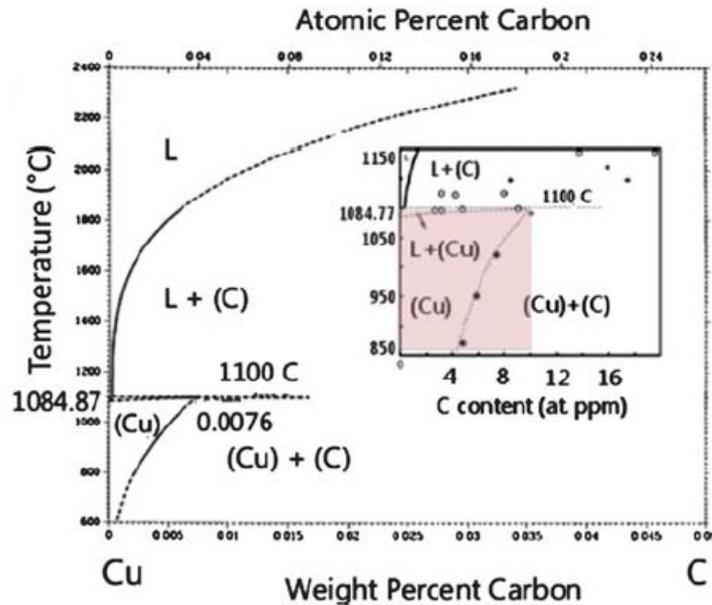


Figura 4.1: Diagrama de fase binário do cobre e do carbono Cu-C. A baixa solubilidade do carbono no Cu é de aproximadamente 0,008% em peso até 1084°C. Em destaque no diagrama, a temperatura e a concentração de interesse para o crescimento de grafeno [28].

Para formação de carbono grafite/grafeno além da baixa afinidade para o carbono o metal catalisador tem que formar ligações fracas com o carbono na sua superfície, para tal, o metal catalisador deve ter uma configuração eletrônica estável. Essas características tornam o cobre o catalisador ideal para crescer filmes de grafeno homogêneos e de mono e bicamadas, quando comparado a outros metais de transição como níquel (Ni), cobalto (Co) e ferro (Fe) [28].

Dentre os parâmetros de deposição, o pré-tratamento do cobre é um dos fatores mais importantes para garantir uma deposição de grafeno de alta qualidade. O cobre é recoberto por um óxido nativo CuO e Cu₂O que reduz sua atividade catalítica. Portanto, antes da deposição o cobre deve ser recozido em atmosfera de hidrogênio. Esse recozimento do cobre na fase anterior à deposição, além de reduzir esse óxido nativo, também é importante para

aumentar o tamanho dos grãos de cobre, reorganizando a morfologia da superfície, eliminando defeitos estruturais e facilitando o crescimento de flocos de grafeno e proporcionando uma deposição mais homogênea.

4.2 O crescimento

O processo CVD pode ser resumido nas seguintes etapas:

- gases diluentes inertes e um gás carbonáceo (metano, acetileno, etileno, benzeno e etc...) são introduzidos em uma câmara de reação;
- gases difundem até a superfície do substrato;
- o gás carbonáceo é adsorvido na superfície;
- os átomos adsorvidos reagem formando um filme;
- os subprodutos são desorvidos e removidos da câmara;

A figura 4.2 mostra um esquema de um forno CVD:

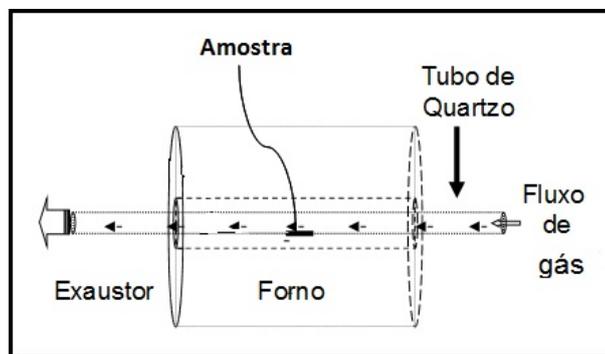


Figura 4.2: Esquema de um sistema CVD

O processo CVD pode ser classificado de duas formas:

- * **APCVD:** Reatores CVD de pressão atmosférica;
- * **LPCVD:** Reatores CVD de baixa pressão;

O crescimento de grafeno por CVD em cobre envolve a decomposição do gás metano sobre um substrato de cobre geralmente realizada à 1000°C . O crescimento pode ser realizado em

baixa pressão ou em pressão atmosférica, sob uma mistura de um gás carbonáceo e hidrogênio em várias proporções. Embora a termodinâmica do sistema de síntese permaneça a mesma se o processo for realizado em pressão atmosférica ou em vácuo, a cinética do fenômeno de crescimento são diferentes, ocasionando uma variação na uniformidade do grafeno.

4.2.1 Crescimento de grafeno por LPCVD

Esse crescimento é realizado bombeando a câmara de crescimento com uma bomba de vácuo, a fim de controlar a pressão parcial dos gases. A taxa de crescimento de grafeno e o número de camadas são determinados pela taxa de difusão de átomos de carbono, que por sua vez, é influenciada pela temperatura e concentração dos átomos de carbono disponíveis na superfície do cobre [29]. Para controlar o número de camadas de grafeno e a taxa de crescimento, a concentração dos átomos de carbono deve ser bem controlada. A concentração dos átomos de carbono depende da pressão parcial do metano a uma dada temperatura. Portanto, o controle da pressão parcial é um fator chave para o crescimento de alta qualidade. Visualizando o esquema abaixo, podemos observar o modelo para o crescimento de grafeno em LPCVD, proposto por Liu et al [29]:

O grafeno da figura 4.3 foi crescido nas condições: temperatura de 980°C , pressão de 0.5mbar, 1 sccm de H_2 , 1500sccm de Ar e 1 sccm de CH_4 por 20 minutos. Em 4.3 (a) a decomposição do hidrocarboneto (CH_4) para formar átomos de carbono, sua difusão na superfície: a absorção do carbono pelas moléculas de cobre e a agregação de átomos de carbono na sua superfície para formar centros de nucleação de grafeno (1), e por fim, a difusão e fixação de átomos de carbono para os centros de nucleação para formar filmes de grafeno (2). Analisando a figura 4.3 (b), podemos observar que os domínios de cobre preferem se nuclear na direção dos riscos de polimentos do cobre. Comparando as figuras 4.3(d) e (e), vemos que longe dos locais de nucleação são formadas uma ou duas camadas de grafeno (círculos vermelhos e verdes em (d)), além disso, a uniformidade e qualidade do grafeno (redução da banda D) melhora. Portanto, para obter filmes de grafeno de alta qualidade, é crucial reduzir o número de imperfeições na superfície do cobre.

Recentes estudos sobre a otimização do crescimento de grafeno [30] indicam que a pressão de hidrocarbonetos é um dos principais fatores que afetam o crescimento de grafeno: ela de-

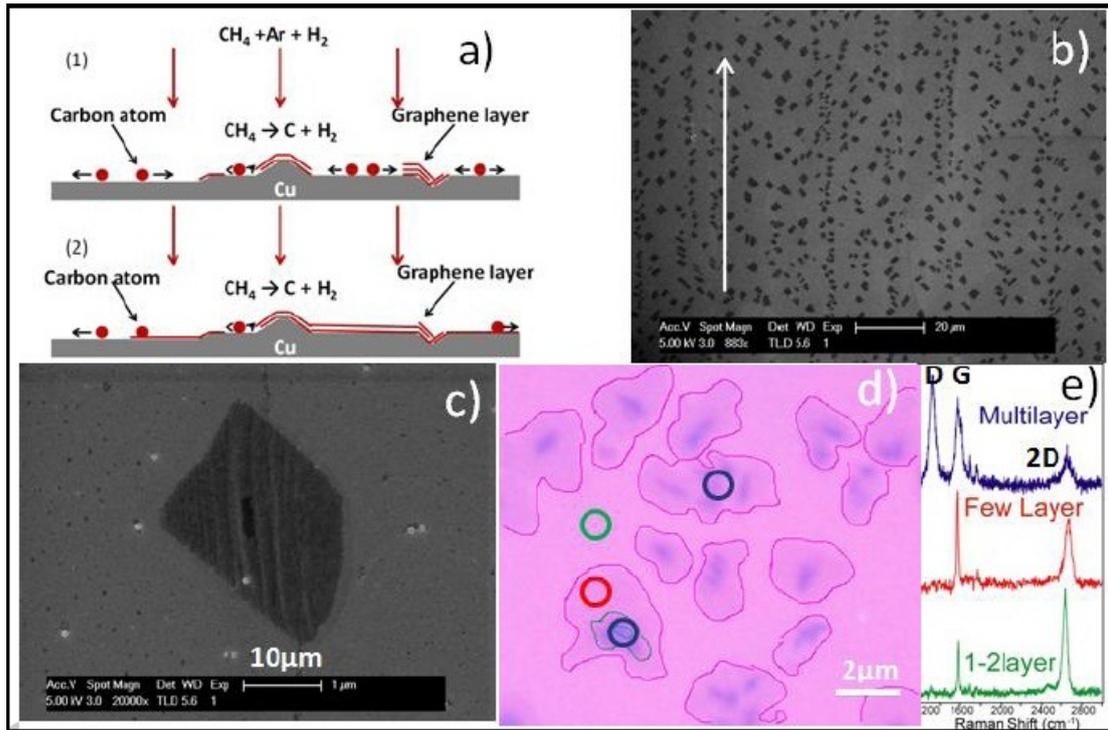


Figura 4.3: Esquema do processo de crescimento de grafeno em LPCVD: (a) 1- Etapas da nucleação e do contorno de grão, 2- processo de crescimento depois da nucleação. Imagens de MEV:(b) dos domínios de grafeno sobre o cobre, (c) de um único domínio tetragonal do grafeno. Imagem de microscópio óptico de uma folha de grafeno: as áreas azuis correspondem aos locais de nucleação. Em (e) os espectros Raman do grafeno correspondentes as diferentes regiões coloridas mostrado em (d) [29].

termina a concentração dos átomos de carbono na superfície de cobre durante o crescimento.

A principal diferença entre o crescimento em LPCVD para APCVD é que controlando a pressão parcial do gás carbonáceo, no caso o metano, obtém-se uma menor densidade de sítios de nucleação de carbono, seguido de grandes domínios de grafeno [30], e conseqüentemente uma síntese mais controlada e uniforme de monocamada ou bicamadas de grafeno.

4.2.2 Crescimento de grafeno por APCVD

Na figura 4.4, Bhaviripudi et al [31] realizaram uma análise por microscopia óptica da qualidade e da uniformidade da espessura de grafeno crescidos em pressão atmosférica, após a transferência para o substrato de silício com 300nm de óxido de silício:

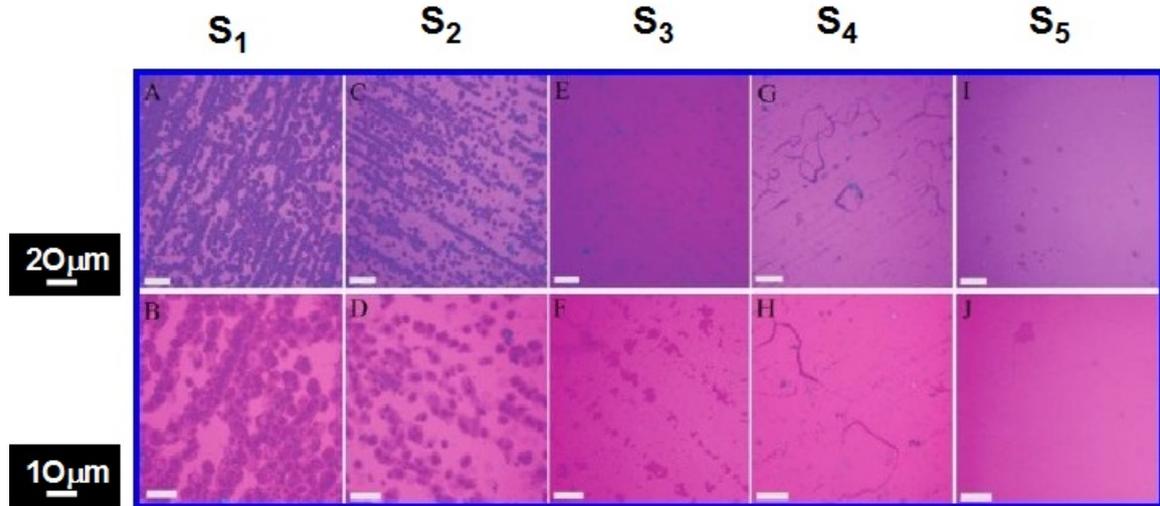


Figura 4.4: Imagens ópticas de grafeno crescidos em condições APCVD, usando cobre como catalisador em diferentes concentrações de metano: S1 (A, B), S2 (C, D), S3 (E, F), S4 (G, H) e S5 (I, J); barras de escala (A, C, E, G, I, $20\mu\text{m}$; B, D, F, H, J, $10\mu\text{m}$) [31].

As concentrações S1, S2, S3, S4 e S5 podem ser encontradas na tabela 4.1:

Tabela 4.1: Tabela com os processos de crescimento de grafeno com concentrações de fluxo diferentes em condições de APCVD. Adaptada de [31].

	Aquecimento ($H_2 : Ar$) em sccm	Recozimento ($H_2 : Ar$) em sccm	Crescimento ($H_2 : CH_4 : Ar$) em sccm	Resfriamento ($H_2 : CH_4 : Ar$) em sccm
$C_u\text{APCVD} - S_1$	200 : 0	200 : 0	200 : 18 : 0	200 : 18 : 0
$C_u\text{APCVD} - S_2$	200 : 0	200 : 0	200 : 4.5 : 0	200 : 4.5 : 0
$C_u\text{APCVD} - S_3$	50 : 450	50 : 450	50 : 2 : 450	50 : 2 : 450
$C_u\text{APCVD} - S_4$	50 : 450	50 : 450	50 : 1 : 450	50 : 1 : 450
$C_u\text{APCVD} - S_5$	50 : 450	50 : 450	50 : 450 ^a : 0	50 : 450 ^a : 0

O grafeno sintetizado em maiores concentrações de metano com hidrogênio S_1 e S_2 revela que o crescimento é não uniforme, apresentando grandes domínios de multicamadas com uma monocamada de fundo (figura 4.4 A-D). Também podemos observar que as formas de domínios multicamadas varia com base na composição do hidrogênio no fluxo de gás total. No entanto, diminuindo a concentração de metano na mistura de gás, a uniformidade de espessura foi adaptada para alcançar uma monocamada (figura 4.4 E-J). Crescimento de

monocamadas de grafeno em até 96% da área total foi observado quando a concentração de metano varia entre 0,2% (em volume) e 100 ppm (ppm) como na amostra Cu APCVD S_5 (figura 4.4 I, J).

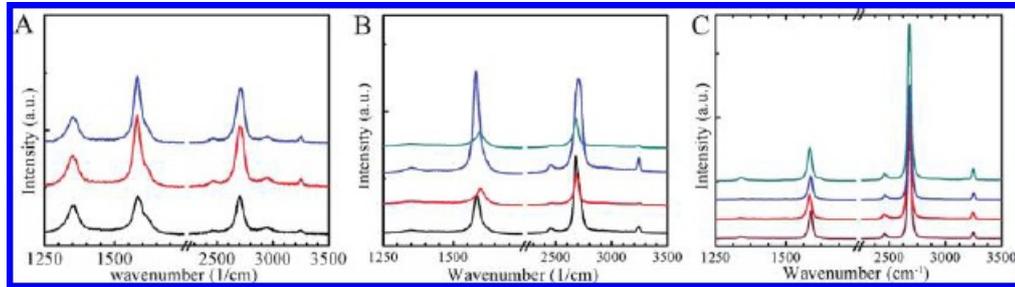


Figura 4.5: Espectros múltiplos de Raman de grafeno em vários pontos das mesmas amostras: de multicamadas grafeno (a) e (b) das amostra Cu APCVD S_1 e S_3 , respectivamente, e (c) monocamada grafeno (Cu APCVD S_5) [31].

Análises de espectroscopia Raman de grafeno foram realizadas por Bhaviripudi et al [31], como mostra a figura 4.5, para verificar a densidade de defeitos, a qualidade do grafeno crescido e a variação na espessura dos filmes de grafeno. Espectros Raman em grafeno sintetizado na mais alta concentração de metano (amostra Cu APCVD S_1), confirmam a presença de multicamadas (figura 4.5(a)); já nas amostras de grafeno sintetizadas em concentrações intermediárias de metano (Cu APCVD S_3) (figura 4.5(b)), a densidade de defeitos foi bem menor. Nas amostras de menor concentração de metano (Cu APCVD S_5) (figura 4.5(c)), o espectro raman revela a presença de monocamada. A ausência da banda D nestes espectros também confirma a maior qualidade do grafeno.

Mattevi et al [28] propuseram um modelo qualitativo para a nucleação e crescimento de grafeno em cobre é apresentado em três fases, como mostra a figura 4.6. Na figura 4.6 (a), a folha de cobre com um óxido de cobre é retratada. O óxido, então, é reduzido por recozimento em hidrogênio, o que também leva ao crescimento de grãos e aniquilação da maioria dos defeitos de superfície que podem estar presentes. A nucleação uniforme de ilhas de grafeno na superfície do cobre pré-tratada é retratado no esquema.

Estes domínios de grafeno podem ter formas e orientações cristalográficas diferentes. Recentes estudos realizados por Vlassiuk et al [32], demonstram que a forma do grão de grafeno depende da pressão parcial do H_2 , como pode ser observado na figura 4.7:

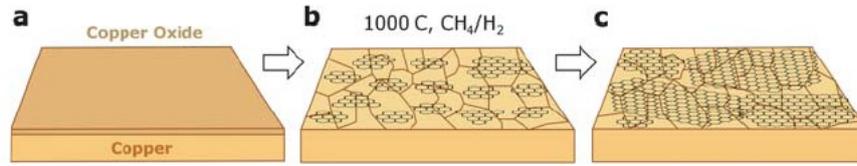


Figura 4.6: Esquema dos três estágios do crescimento do grafeno em cobre por CVD:(a) cobre com óxido nativo, (b) a exposição da folha de cobre para atmosfera de CH_4/H_2 em $1000^{\circ}C$ levando à nucleação de ilhas de grafeno, (c) ampliação dos flocos de grafeno com diferentes orientações [28].

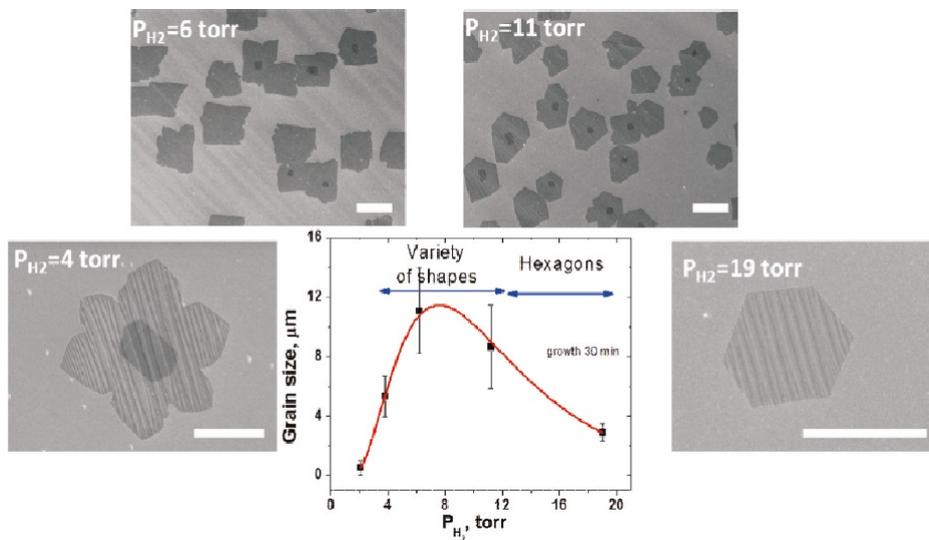


Figura 4.7: Dependência da forma do grão de grafeno com a pressão parcial de hidrogênio (H_2)[32].

Na figura 4.8 podemos acompanhar o processo completo de crescimento realizado por LPCVD, em diferentes tempos de deposição:

Na figura 4.8(a), o círculo menor representa um possível centro de nucleação, e um contorno de grão de cobre também é indicado. O círculo maior indica um floco de grafeno. Na figura 4.8 (b), a região em destaque é um vazio onde o grafeno ainda tem de coalescer para formar uma camada contínua. A imagem da figura 4.8 (c) é fornecida apenas para destacar as diferenças na densidade de nucleação e no tamanho dos flocos, quando alterado o pré-tratamento do cobre e a concentração de CH_4 . Nela, é mostrada imagem de um filme contínuo de grafeno em cobre. Como tratado no capítulo 3, a partir da análise Raman é

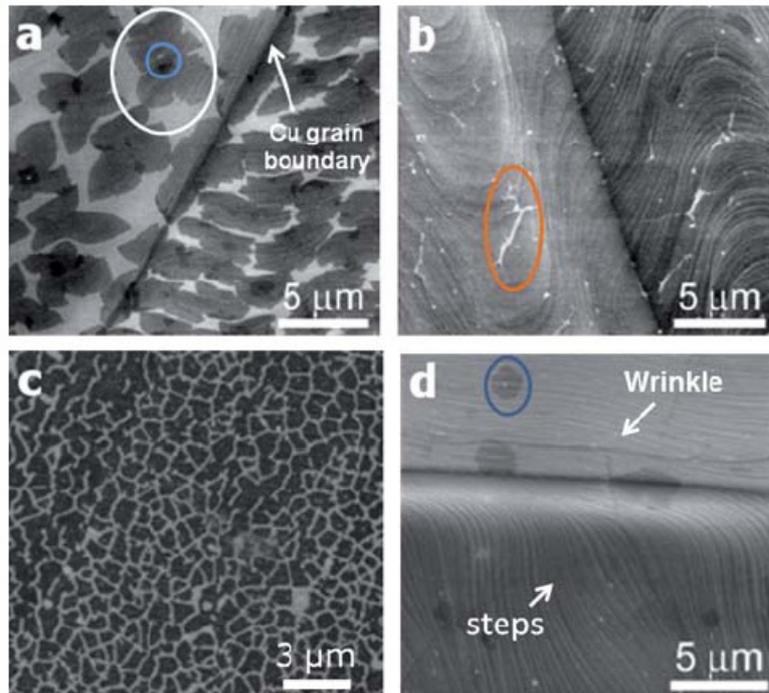


Figura 4.8: Imagens de MEV do crescimento de uma única camada de grafeno em dois diferentes momentos: (a) 1min. (b) 2,5min. (c) a partir de 1min. crescido por outro processo de deposição para comparação e em (d) 10min.[28].

possível obter informações estruturais sobre o grafeno. O grau de desordem nos materiais de carbono é indicada pela intensidade da banda Raman D, que aumenta com o número de camadas de grafeno transferidas. Uma evidência adicional sobre a uniformidade do filme pode ser obtida a partir de mapas de intensidade da banda G: geralmente, em filmes de cobre a intensidade dessa banda é uniforme, exceto em regiões de rugas ou contornos de grão. Podemos fazer uma análise prévia do filme antes do processo de transferência como na figura 4.9.

De acordo com [26], podemos utilizar a banda G' para identificar o número de camadas do filme de grafeno, na figura 4.10 podemos observar a evolução dessa banda com a quantidade de camadas pra um filme de grafeno crescido por CVD, após a transferência.

Assim, os resultados de crescimento de grafeno em cobre por APCVD variam de monocamada, em concentrações mais baixas de metano (partes por milhão concentração - ppm) para os domínios de multicamadas com uma monocamada fundo de grafeno, à multicamadas em concentrações mais elevadas de metano (5-10% em volume), que é um resultado diferente

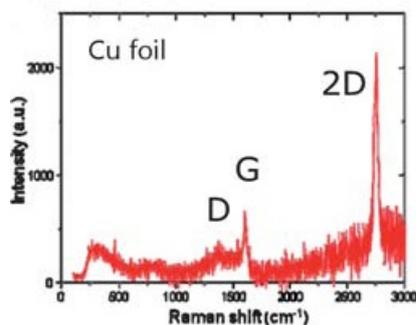


Figura 4.9: Espectro Raman do grafeno no cobre após subtração do background [28].

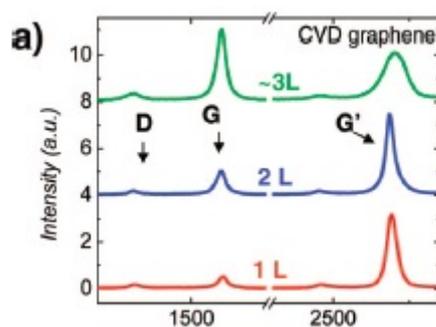


Figura 4.10: Espectro Raman do grafeno crescido por CVD após a transferência para o silício com 300nm de óxido [28].

no caso de um processo de LPCVD.

A diferença na cinética do processo em condições LPCVD para APCVD são responsáveis pela uniformidade do filme em grandes áreas, pela homogeneidade da espessura e pela menor densidade de defeitos.

4.3 Caracterização de grãos individuais e contornos de grão

Na figura 4.11 o processo de crescimento é interrompido e é possível observar (mono)cristais de grafeno antes de coalescerem, em um substrato de cobre. Esses (mono)cristais de grafeno podem ser observados com mais detalhes por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e pelo padrão de difração de área selecionada (SAED) (figura 4.10).

Pode-se, também, determinar a direção cristalográfica comparando a orientação do grão no espaço real com a orientação do padrão de difração, como na figura 4.13:

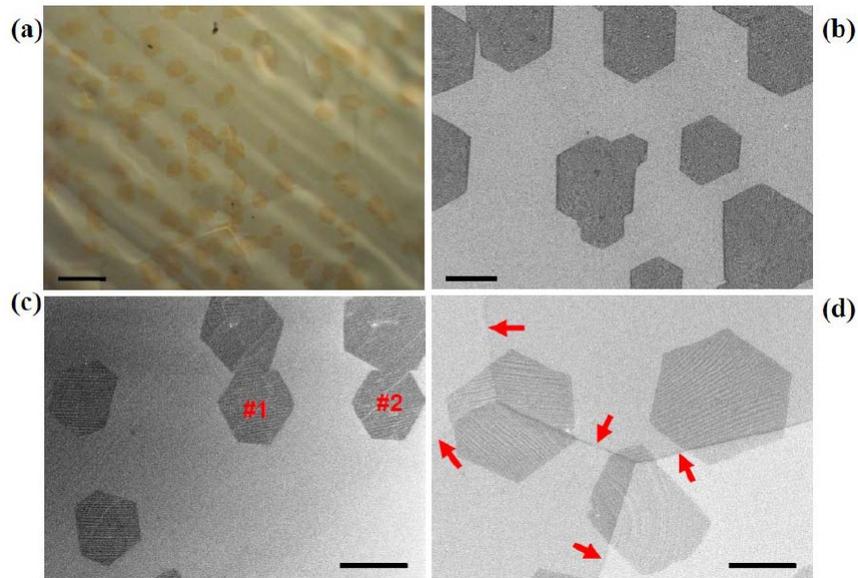


Figura 4.11: Imagens de grãos de grafeno antes de se fundirem para formar um contínuo. (a) Imagem de microscopia óptica típica da superfície do cobre após o crescimento CVD, mostrando muitas ilhas de grafeno. Imagem de microscópio eletrônico de varredura (MEV): em (b) vários grãos de grafeno dentro de um único grão de cobre. Os grãos de grafeno tem tipicamente a forma hexagonal. Em (c) grãos, cuja borda não estão alinhados uns com os outros (exceto para os dois grãos rotulados como # 1 e # 2). Em (d) mostrando que grãos hexagonais de grafeno podem ser cultivados continuamente através dos fronteiras dos grãos de cristalinos de cobre (indicado por setas vermelhas). As barras de escala em (a) - (d) são $25 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$ e $5 \mu\text{m}$, respectivamente [33].

Os grãos em forma hexagonal (medindo dezenas de microns) têm as suas bordas macroscopicamente orientadas predominantemente paralelas às direções em ziguezague. Uma análise mais detalhada da figura 4.11 (d) revela que os grãos de grafeno não mostram nenhuma relação definida de epitaxia com o substrato, e podem cruzar os limites dos grãos do cobre. A falta de correlação entre a orientação do cristal grafeno e o cobre indica que a interação entre o grafeno e o cobre é fraca [33].

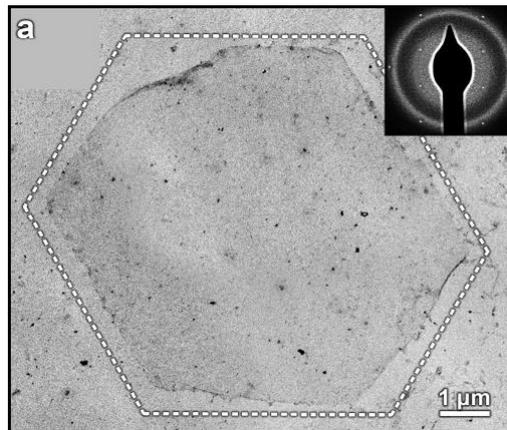


Figura 4.12: Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e difração de elétrons de área selecionada (SAED) de grãos de grafeno [33].

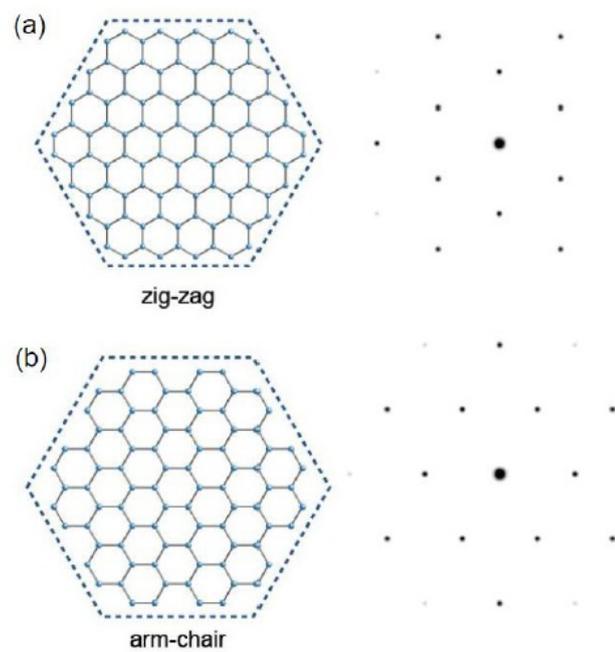


Figura 4.13: Esquema de grãos de (mono)cristal de grafeno de bordas (a) zig zag e (b) armchair com seus respectivos padrões de difração [33].

Capítulo 5

Resultados experimentais

Neste capítulo, serão apresentados o tratamento do substrato, o processo de crescimento, a transferência desse filme para substratos arbitrários e toda a parte de caracterização usando microscopia de óptica para a identificação do grafeno e resultados obtidos por espectroscopia Raman. E por fim, medidas de transmitância e absorbância mostrando a transparência do filme crescido.

5.1 Parte experimental

A folha de Cobre utilizada no crescimento de grafeno tem $25\mu\text{m}$ de espessura e em geral, 2cm de lado. Esse substrato foi tratado quimicamente usando ácido acético diluído em água (1:1) 15 minutos, para que seja polida a superfície, diminuindo as impurezas e riscos de polimentos mecânico. Em seguida os substratos são lavados em acetona e álcool isopropílico secados com um jato de N_2 seco. Após esse tratamento químico, e antes do crescimento, o cobre passa por um tratamento térmico à 1000°C por 30 minutos em atmosfera de 500 sccm de Argônio (Ar) e 200sccm de hidrogênio (H_2). Esse tratamento é necessário para que os grãos de cobre aumentem seu tamanho proporcionando uma deposição mais uniforme como visto no capítulo 4.

O sistema CVD utilizado consiste em um tubo de quartzo envolto por uma resistência elétrica, responsável pelo aquecimento da região interna do tubo (até 1100°C). Tanto o tubo, quanto a resistência, estão isolados termicamente, em relação ao ambiente, por uma cerâmica refratária. Na figura 5.1 esse sistema pode ser observado com maiores detalhes:



Figura 5.1: Forno CVD do laboratório de Crescimento de Nanomateriais: (a) vista frontal e (b) vista lateral.

Após o recozimento, o gás carbonáceo, no caso o metano, é introduzido no forno à 1000°C. Essa é a etapa da deposição do grafeno. Em seguida, o tubo é resfriado na presença de 500 sccm de Argônio.

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas no Laboratório de Nanomateriais e em sua maioria no Laboratório de espectroscopia Raman, em conjunto com a Dr. Sara Costa e o Luciano Moura. O esquema abaixo mostra o esquema da montagem experimental do espectrômetro DILOR XY, utilizado para as medidas no laboratório de espectroscopia Raman. Um laser incide um feixe monocromático que é refletido por vários espelhos até atingir o separador de feixes b. Parte desse feixe é focado na amostra pelas lentes objetivas do microscópio de 10x, 20x 50x, 80x e 100x de aumento, e a mesma recolhe o feixe retroespalhado que entra no triplo monocromador, passa por três grades de difração e é recolhido pela CCD (*Charge Coupled Device*). O sinal, então, é transferido para um computador.

As medidas foram feitas à temperatura ambiente, com uma objetiva de 100x de aumento. A potência do laser foi mantida em torno de 1mW para não danificar o grafeno e um *spot* de aproximadamente 1 μ m de diâmetro. O laser usado nos experimentos foi de Argônio e Criptônio operando na faixa de 1.91 a 2.72 eV.

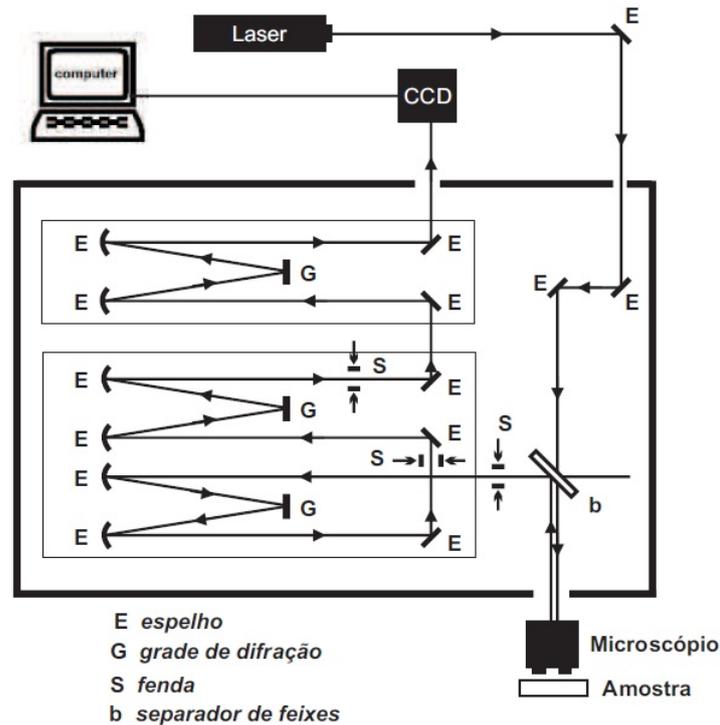


Figura 5.2: Esquema do espectrômetro DILOR XY [12].

5.1.1 Resultados: transferência, crescimento e morfologia

A- Transferência dos filmes para substratos de silício

A princípio o filme de grafeno pode ser transferido para qualquer substrato, porém, para desenvolver dispositivos eletrônicos o ideal seria a transferência do grafeno para um material semiconductor com uma camada de isolante como o silício/óxido de silício (Si/SiO_2) [20]. Por esse motivo, as amostras foram transferidas em sua maioria para o silício com uma camada de 300nm de óxido. Na figura 5.3 temos um esquema do processo de transferência com suas principais etapas.

O processo de transferência do grafeno para um substrato consiste em envolver o filme de grafeno com uma camada do polímero polimetilmetacrilato (PMMA) para protegê-lo durante a corrosão do cobre. Essa remoção é realizada por imersão do substrato com o filme de grafeno em uma solução ácida (HNO_3 , HCl , FeCl_3 , entre outros)[20]. No fim desse

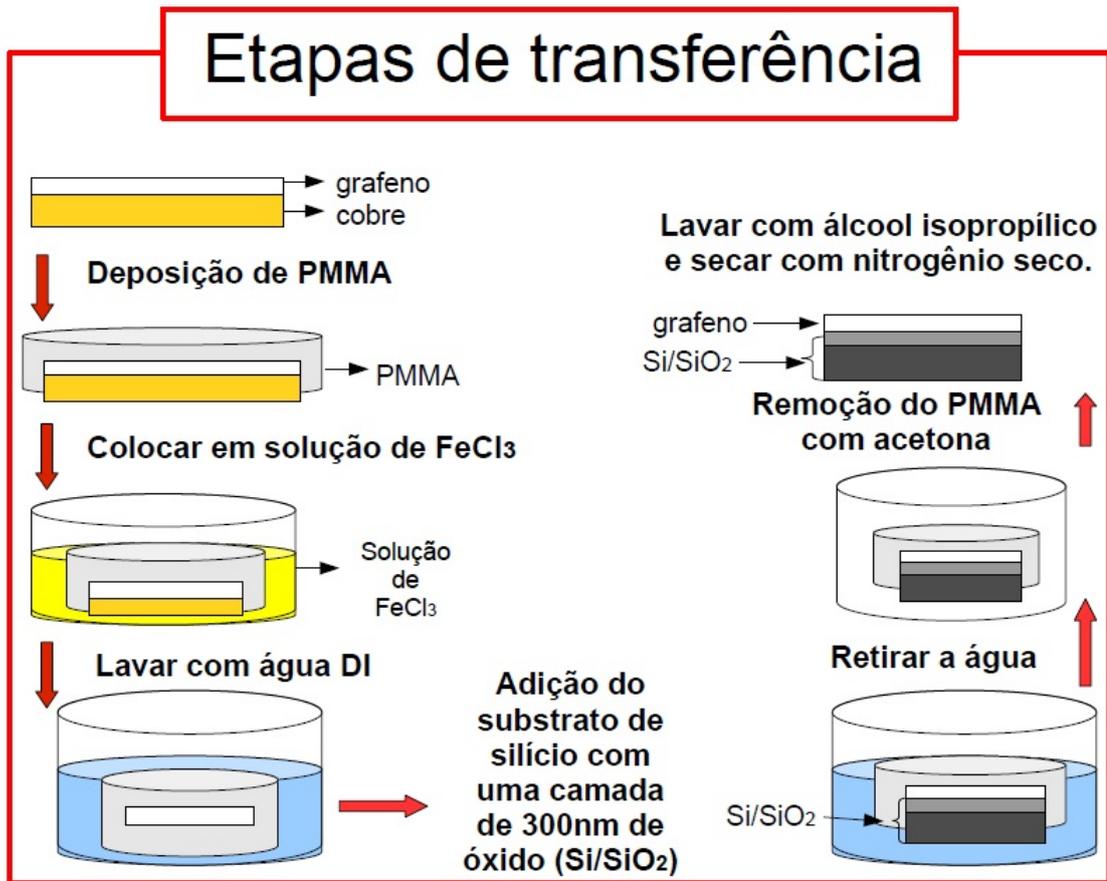


Figura 5.3: Esquema do processo de transferência do grafeno para um substrato de silício com óxido (Si/SiO_2).

processo, o ácido é retirado com uma pipeta, e o grafeno envolto por PMMA é lavado com água deionizada (DI). Ainda com o esse conjunto (grafeno+PMMA) em água, um substrato arbitrário é colocado por baixo e a água retirada. O PMMA é removido com acetona, e em seguida a amostra lavada com álcool isopropílico e secada com nitrogênio seco.

As etapas de transferência das amostras crescidas nesse trabalho, pode ser acompanhada em detalhes nas figuras 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8 e 5.9. Para retirar o filme de grafeno do substrato de Cobre, foi depositado sobre ele uma camada de PMMA utilizando um *spinner* a 2000rpm por 2 min. Em seguida, o conjunto (cobre, grafeno e PMMA) é colocado por 10 minutos a 130⁰C para secar o polímero. Essa etapa serve pra envolver e proteger o grafeno.

Na figura 5.4 (a) vemos o cobre sobre o spinner já recoberto com algumas gotas de PMMA. Em seguida, esse conjunto é colocado para girar, a fim de espalhar uniformemente esse polímero na superfície do cobre. Na figura 5.4(b) as amostras são colocadas dentro de

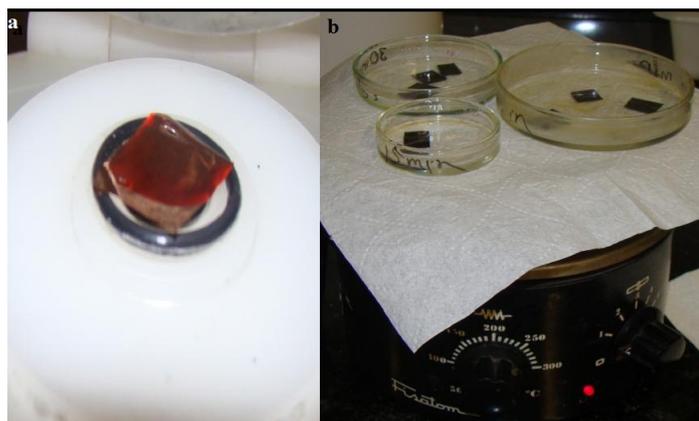


Figura 5.4: (a) Amostra de Cobre sendo coberta por PMMA. (b) Secando.

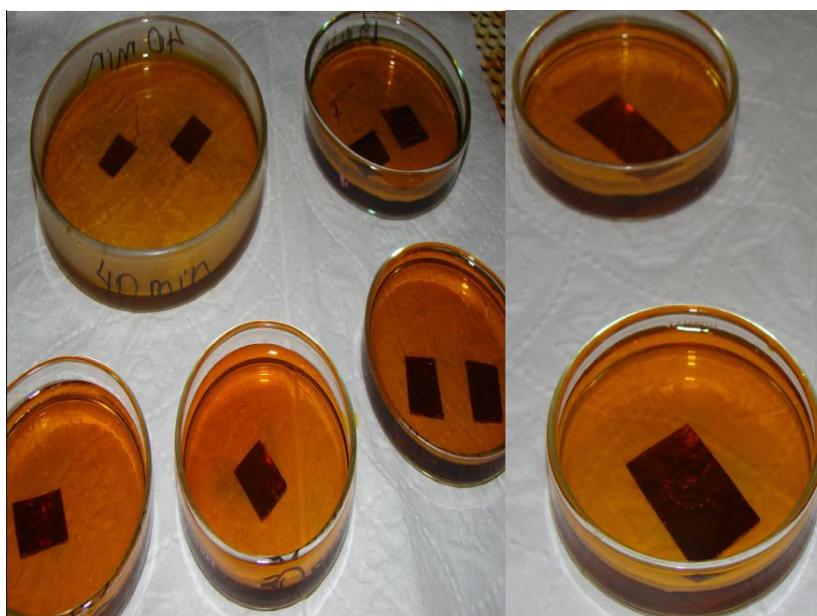


Figura 5.5: (a) Amostras em solução.

uma placa de petri sobre uma chapa elétrica para secar.

Em seguida, o cobre recoberto por PMMA é preso por uma das laterais com uma fita adesiva, de forma que quando o cobre for corroído o conjunto PMMA + grafeno não fique boiando aleatoriamente, o que dificultaria a transferência para um substrato.

Ao contrário do HCl e do HNO_3 , o perclorato de ferro $FeCl_3$ quando reage com o cobre não forma nenhum produto gasoso como o H_2 , cujas bolhas causam fissuras no filme grafeno, e nem precipitados. O $FeCl_3$ utilizado tem uma concentração de (33%).

Na figura 5.6, já podemos observar nas amostras imersas na solução de $FeCl_3$ após uma hora, a corrosão do cobre parcial do cobre. Além disso, vemos que a solução não corrói o



Figura 5.6: Amostras em solução 1 hora depois.

PMMA.

A figura 5.7 mostra o estágio final da corrosão, onde temos o cobre totalmente corroído, restando apenas o grafeno recoberto pelo filme de PMMA.



Figura 5.7: Amostras em solução no final do processo de corrosão.

Uma vez que todo o cobre é corroído, o $FeCl_3$ é retirado por uma pipeta, e a amostra é lavada em água deionizada (processo de remoção total dos íons presentes na água) para retirar os resíduos do ácido sobre o grafeno como mostra a figura 5.8:

Na figura 5.8 podemos observar o conjunto grafeno recoberto por PMMA preso por uma fita adesiva, boiando em água. Um substrato de silício com 300nm de óxido é colocado em baixo do grafeno + PMMA, e em seguida a água é retirada da placa de petri. Na figura 5.9,

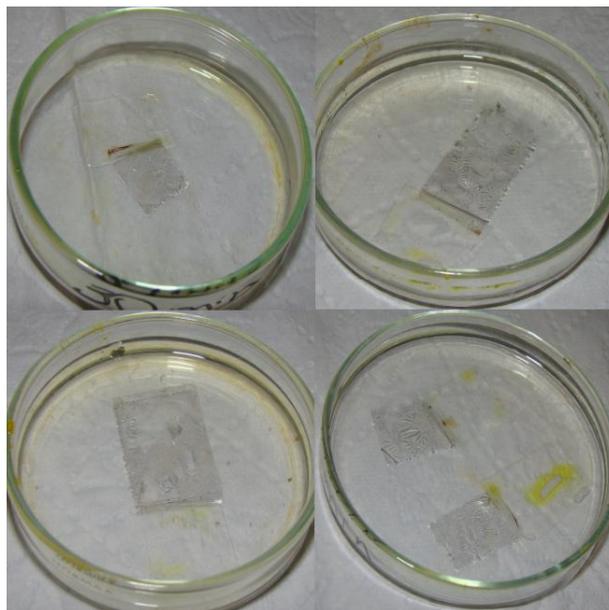


Figura 5.8: Grafeno + PMMA em água DI.

vemos com detalhes o grafeno+PMMA em cima de um substrato de silício com 300nm de óxido.

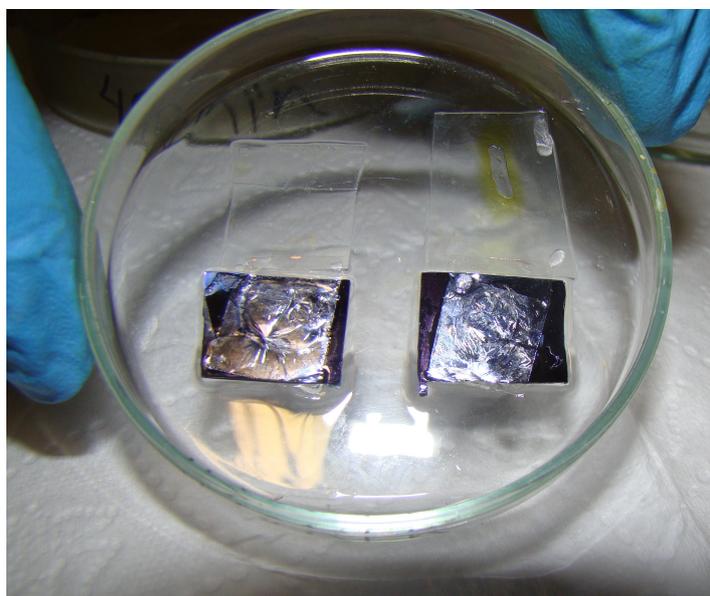


Figura 5.9: Grafeno + PMMA após transferência para o silício com 300nm de óxido.

Após o substrato ser colocado em baixo do grafeno+PMMA, a fita adesiva deve ser cortada por um bisturi com bastante cuidado pois esse conjunto ainda não estão bem aderidos no substrato de silício, como pode ser observado na figura 5.9. Portanto, é preciso esperar

secar por aproximadamente 10 minutos.

Quando a transferência é concluída, o polímero (PMMA) é removido por dissolução com acetona quente (40°C) por 7 minutos, e em seguida lavado com álcool isopropílico e secado com um jato de N_2 seco. Esse filme de grafeno após o processo de remoção do PMMA pode ser observado na figura 5.10:

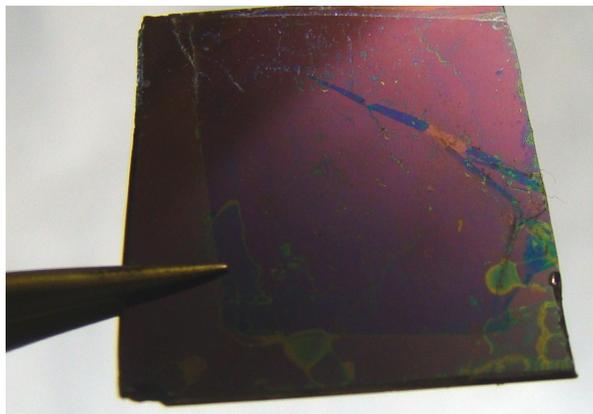


Figura 5.10: Filme de grafeno transferido para o substrato de silício com 300nm de óxido de $2,25\text{ cm}^2$ de área.

Na figura 5.10, o retângulo rosa corresponde ao filme de grafeno, enquanto as manchas verdes correspondem a resíduos de PMMA remanescentes do processo de transferência. Esse filme tem aproximadamente 1.5cm^2 de área.

Serão apresentados algumas séries de deposição com a finalidade de encontrar uma condição ideal de crescimento dentro das nossas limitações experimentais. A menor concentração de fluxo de metano CH_4 que conseguimos obter é 20sccm (centímetros cúbicos por minutos), portanto esse já é um parâmetro fixo no crescimento. Assim o nosso trabalho consiste em desenvolver um condição para crescer um filme de grafeno de poucas camadas (menos de 3) com uma alta concentração de metano.

Para tal, foram realizadas duas séries de crescimento: uma série com diferentes concentrações de argônio e a outra em função do tempo de crescimento.

B- Série de crescimento com diferentes concentrações de argônio

Como dito anteriormente, temos uma concentração fixa de metano e portanto, precisamos

de uma certa quantidade de argônio suficiente para diluir o metano de forma a não haver deposição de carbono amorfo. Porém, essa diluição deve acontecer de forma que haja deposição de carbono no substrato. Primeiramente, fixamos o tempo de crescimento em 5 minutos e a concentração de argônio variou de 5000sccm a 1200sccm distribuídos em 7 testes, conforme a tabela 5.1.

Tabela 5.1: Testes de crescimento com diferentes concentrações de Argônio

	Ar em sccm	Presença de carbono
Teste 1	5000	O
Teste 2	3000	O
Teste 3	1800	X
Teste 4	2200	-
Teste 5	2500	-
Teste 6	2600	-
Teste 7	2400	-

Nessa tabela, os símbolos representam:

X presença de carbono amorfo

O ausência dos picos característico do grafeno

- presença dos picos característicos do grafeno.

Nessa etapa, a espectroscopia Raman foi de suma importância. Essa técnica nos permitiu verificar se houve deposição de grafeno, carbono amorfo ou nenhuma deposição, antes da etapa de transferência. Os espectros Raman da figura 5.11 ilustram estas configurações:

Na figura 5.11(a), podemos observar somente o *background* do cobre, sem a presença dos picos característicos do carbono, em outras palavras, não houve deposição de carbono. Esse espectro também foi obtido no teste 2. Por outro lado, na figura 5.11(b) podemos verificar a deposição de carbono amorfo na amostra. Nas figuras 5.11(c) e 5.11(d), estão indicadas as posições das bandas: D; G e G', que indicam a presença de grafeno.

Os testes 4, 5, 6 e 7, apresentaram os picos característicos de grafeno(grafite), e para eles fizemos um ajuste na banda G' nos espectros Raman com apenas uma lorentziana para

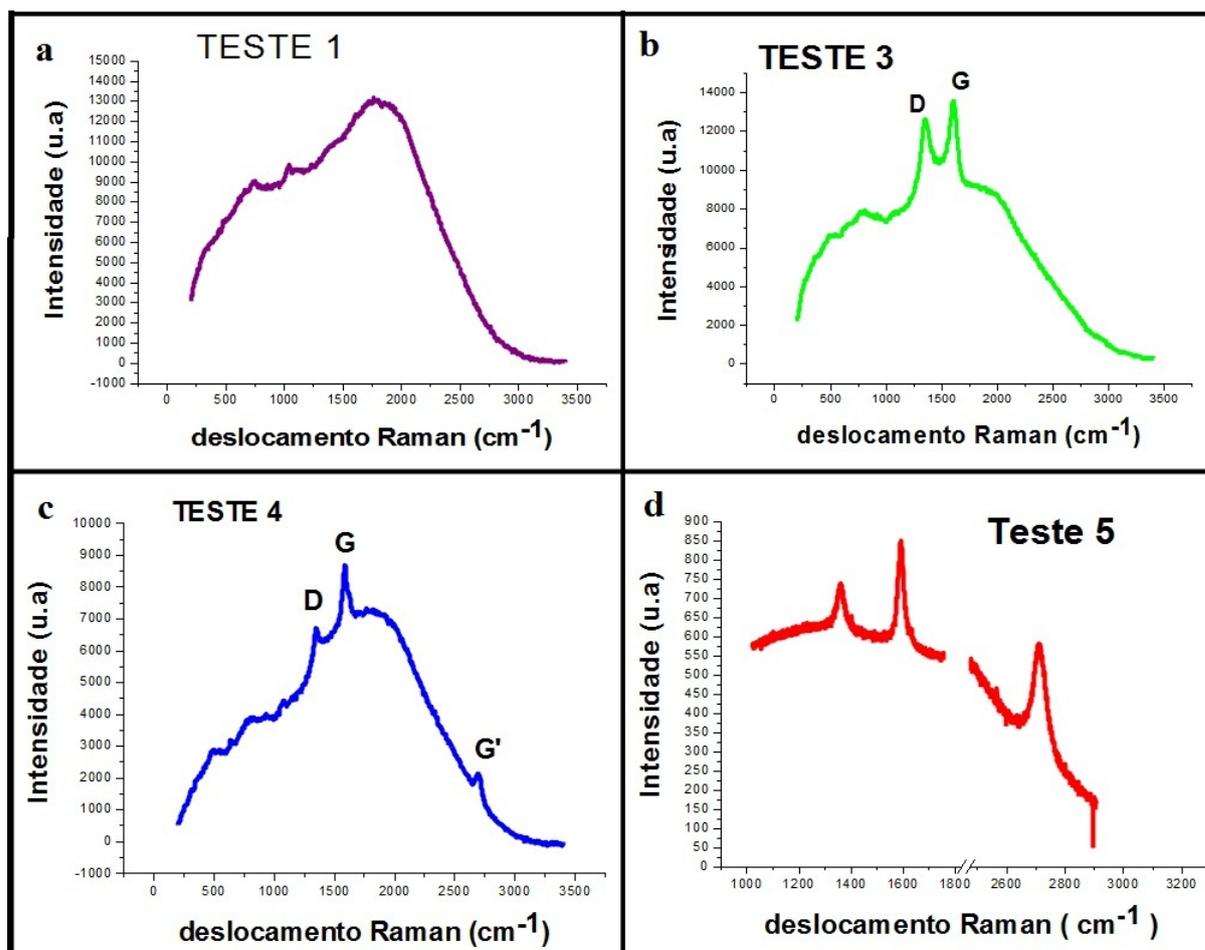


Figura 5.11: Espectros Raman dos testes: 1,3, 4 e 5 da tabela 5.1.

traçar o pico, e medimos a largura a meia altura (FWMH), uma vez que, está relacionada com a quantidade de camadas do filme [?]. O teste 5 apresentou a menor largura, de aproximadamente 49cm^{-1} . E portanto, estabelecemos um fluxo de 2500sccm de argônio como melhor condição de diluição do metano. Na figura ??, podemos observar com mais detalhes o espectro da figura 5.11 após a retirada do background do cobre e baseado nele, podemos afirmar que o filme crescido com as condições acima apresenta poucas camadas de grafeno (menor que três)[26].

A seguir, será apresentada uma série de crescimento para diferentes tempos de deposição. Para verificar a morfologia do filme, optamos por transferir as amostras, apresentadas a seguir, para um substrato de silício com 300nm de óxido.

C- Série de crescimento com diferentes tempos de deposição

Após estabelecida a seguinte condição de crescimento:

Aquecimento (Ar) em sccm: (500)

Recozimento (Ar:H₂) em sccm: (500:200)

Crescimento (Ar:H₂:CH₄): (2500:200:20)

Resfriamento (Ar:H₂): (500:200)

foi realizada uma série de crescimento com diferentes tempos de deposição conforme a tabela 5.2, com o objetivo de verificar para qual tempo de crescimento temos a melhor condição de crescimento.

Tabela 5.2: Série de crescimento

Tempos de Deposição de Carbono

3min

5min

10 min

Após a transferência dos filmes para o substrato de silício com 300nm de óxido, a série de crescimento para diferentes tempos de deposição foi analisada por microscopia óptica e espectroscopia Raman.

C.1 - 10 minutos de crescimento

Observando a figura 5.12, vemos que o grafeno apresenta muitos centros de nucleação de carbono: que correspondem aos pontos mais escuros circulos de vermelho na figura, esses grandes domínios são constituídos de multicamadas, que por sua vez, não conseguem se aglutinar para formar um filme.



Figura 5.12: Imagens de microscopia óptica com 10 minutos de crescimento.

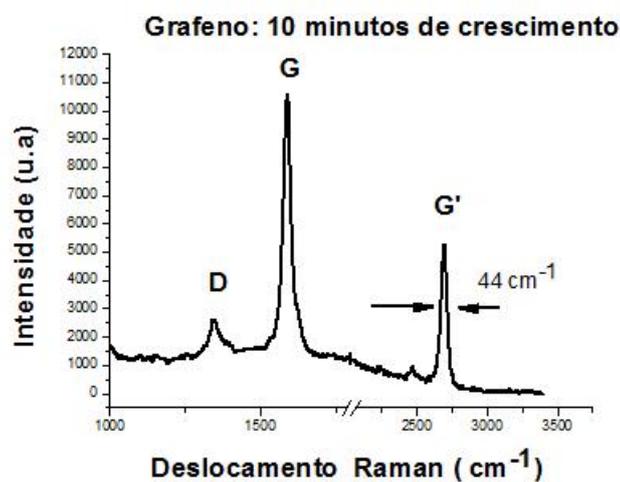


Figura 5.13: Espectro Raman do grafeno com 10 minutos de crescimento.

O espectro Raman apresentado na figura 5.13 é referente a região mais clara da figura 5.12.

O espectro Raman desse filme de acordo com [26] é um espectro de bicamada de fundo (região mais clara), com várias regiões de multicamadas de grafeno (mais de 2) aglomeradas por cima.

C.2 - 5 minutos de crescimento

Podemos observar na figura 5.14 que com 5 minutos de crescimento, a nucleação de

carbono é um pouco menor quando comparado com a deposição de 10 minutos, e por isso os domínios de grafeno conseguem coalescer formando um filme.

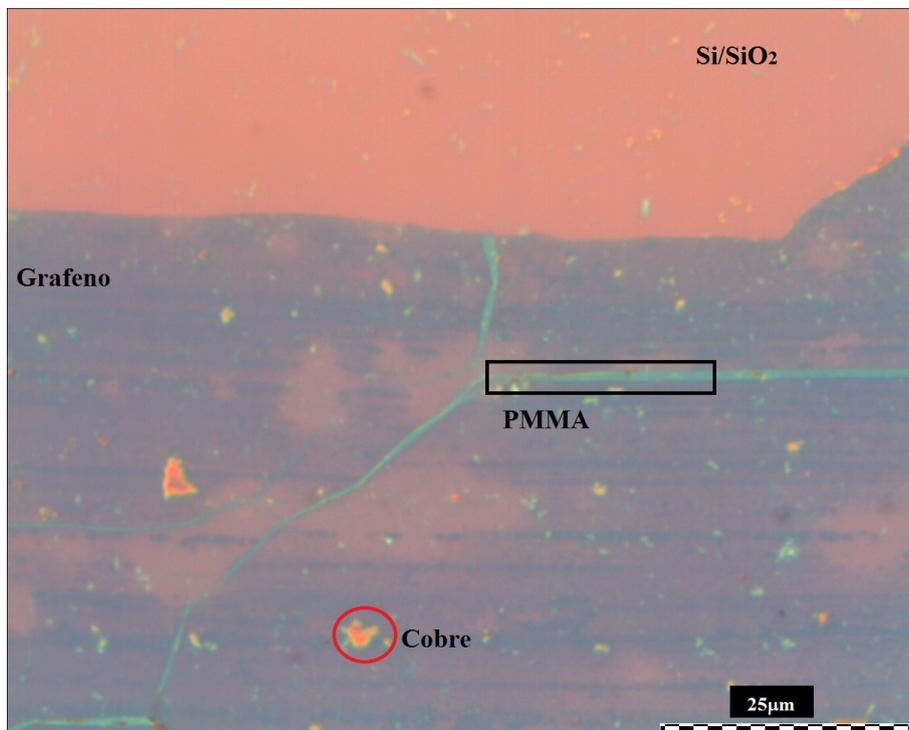


Figura 5.14: Imagem de microscopia óptica com 5 minutos de crescimento.

Na figura 5.14 podemos observar além do filme de grafeno, alguns resíduos de PMMA (no retângulo preto) e cobre (no círculo vermelho), remanescentes do processo de transferência.

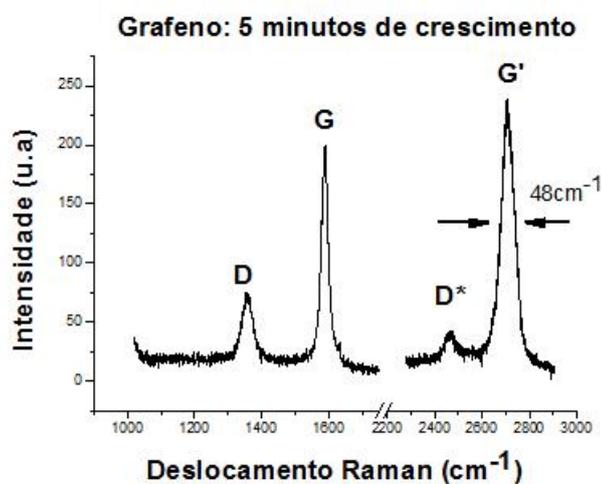


Figura 5.15: Espectro Raman do grafeno com 5 minutos de crescimento.

No espectro Raman da figura 5.15 podemos observar que ainda não alcançamos a condição de monocamadas de grafeno.

C.3 - 3 minutos de crescimento

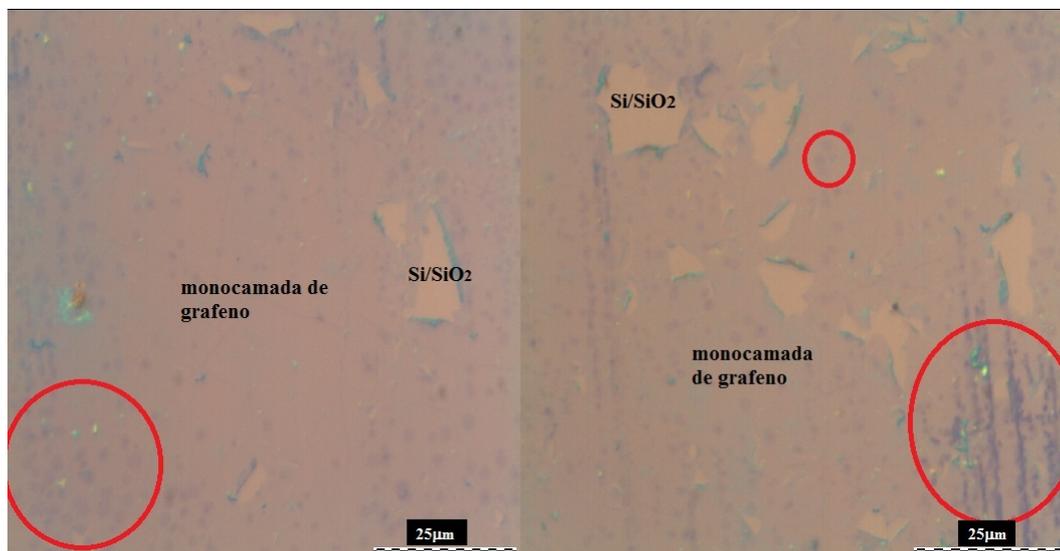


Figura 5.16: Imagens de microscopia óptica dos filmes de grafeno transferidos com 3 minutos de crescimento. Em destaque nos círculos vermelhos: nucleações de domínio de grafeno.

Na figura 5.16, podemos observar alguns domínios de multicamadas (a região dentro do círculo vermelho) com uma monocamada de fundo. Essa monocamada de fundo pode ser observada mais claramente nas figuras 5.17 e 5.18. Acreditamos que os buracos no filme, onde se pode observar o silício com uma camada de óxido (Si/SiO_2), não são advindos do crescimento, e sim causados durante o processo de transferência.

Nas figuras 5.17 e 5.18 podemos observar imagens de microscopia óptica de duas diferentes regiões do filme de grafeno crescido com 3 minutos de deposição e seus respectivos espectros Raman em duas áreas com contrastes ópticos diferentes (camada do fundo: parte mais clara da amostra, e os pontos mais escuros: domínios de nucleação).

Em ambas regiões podemos observar a presença de monocadas de grafeno no fundo com alguns domínios de nucleação em cima. Além disso, em algumas regiões a amostra não apresenta banda D, o que indica a alta qualidade do filme [19].

Portanto, para os filmes de grafeno obtido pelos processos com diferentes tempos de deposição, conclui-se que o tempo de 3 minutos é a melhor condição de crescimento de

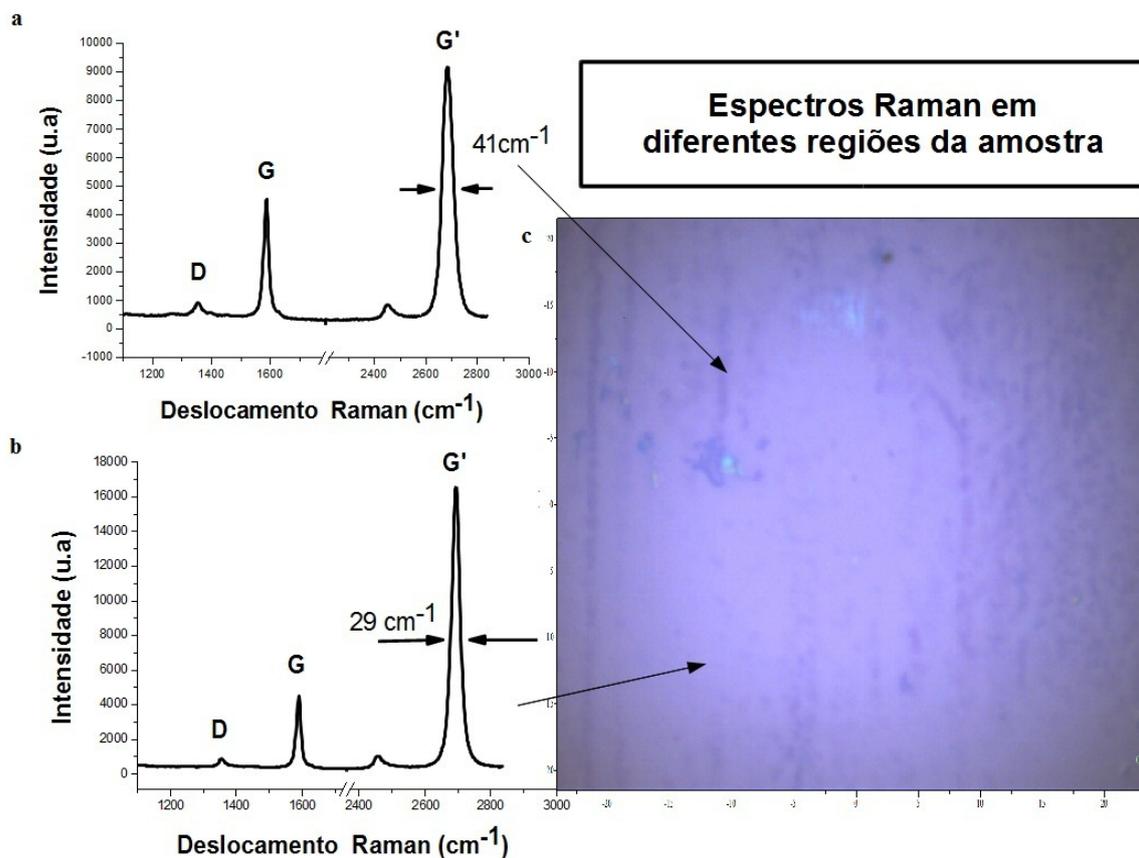


Figura 5.17: (a) Espectros Raman de duas regiões: (a) região de nucleação de multicamadas (b) monocamada de grafeno ao fundo. (c) Imagem de microscopia óptica de uma região do filme de grafeno com 3 minutos de deposição. A barra de escala tem $0.5\mu m$.

monocamadas de grafeno em grandes áreas.

5.1.2 Mapa Raman do filme de grafeno

Com a finalidade de obter mais informações sobre a qualidade desse filme obtido em 3 minutos de deposição, escolhi uma região de aproximadamente $225\mu m^2$ de área, mostrada na figura 5.19, para fazer um mapa de Raman.

O mapeamento funciona da seguinte forma: na figura 5.19 o retângulo amarelo representa a área onde serão realizados espectros Raman, de forma a varrer toda a área selecionada pelo retângulo roxo. Vale a pena ressaltar, que este filme a ser mapeado tem uma monocamada de fundo com alguns domínios de nucleação, como visto na figura 5.17, e portanto, esse

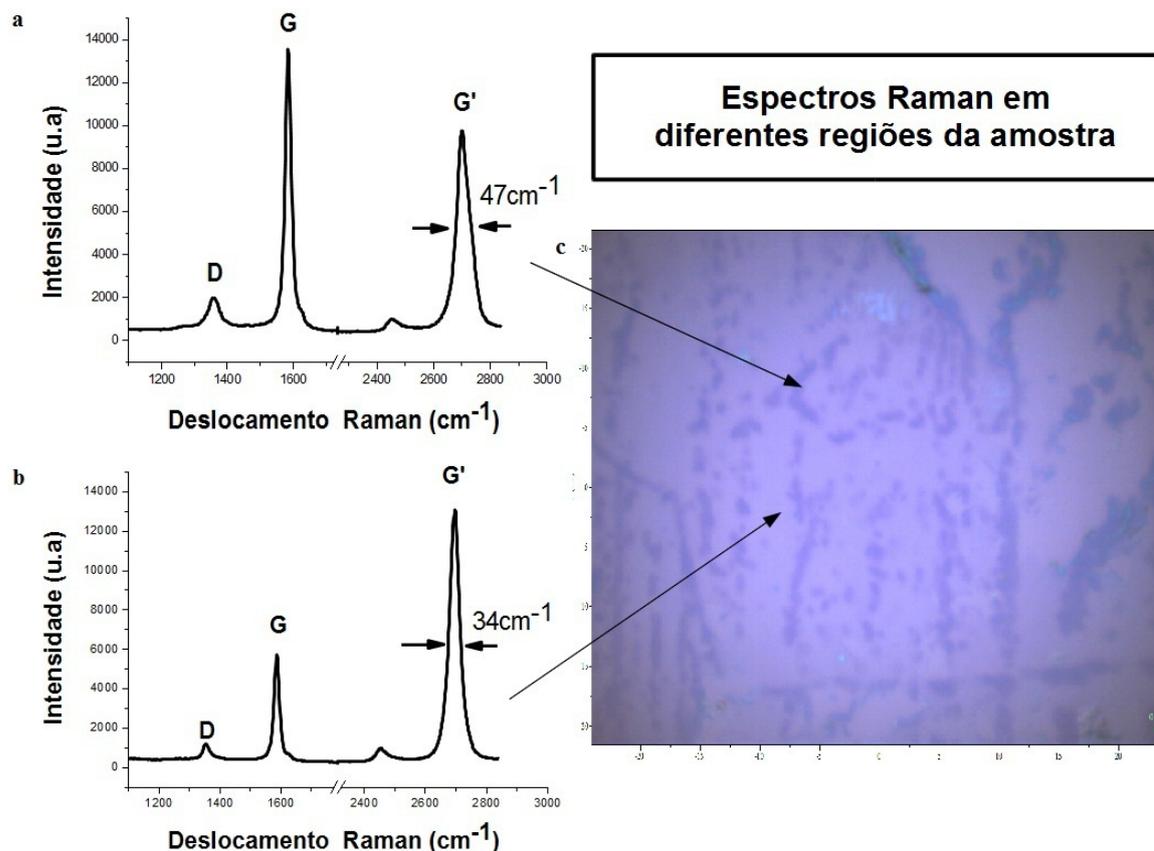


Figura 5.18: (a) Espectros Raman de duas regiões: (a) região de nucleação, (b) monocamada de grafeno ao fundo. (c) Imagem de microscopia óptica de uma região do filme de grafeno com 3 minutos de deposição. A barra de escala tem $0.5\mu m$.

mapa nos dará uma análise semi-quantitativa da quantidade de camadas desses domínios e de como eles estão distribuídos nessa área. Além disso, a amostra em questão é bastante homogênea.

Esse espectros foram plotados, e a largura à meia altura da banda G' foi extraída utilizando uma função Lorentziana no programa PeakFit. Na figura 5.20 podemos observar o mapa da figura 5.19 em função dessas larguras.

Anisando a figura 5.20, podemos perceber que as cores predominantes na amostra: azul e verde, correspondem a larguras de mono e bicamadas, respectivamente [34]. Esse resultado, confirma que o filme produzido com 3 minutos de deposição não apresenta muitos domínios de nucleação de multicamadas de grafeno (cores: amarela, laranja e vermelha).

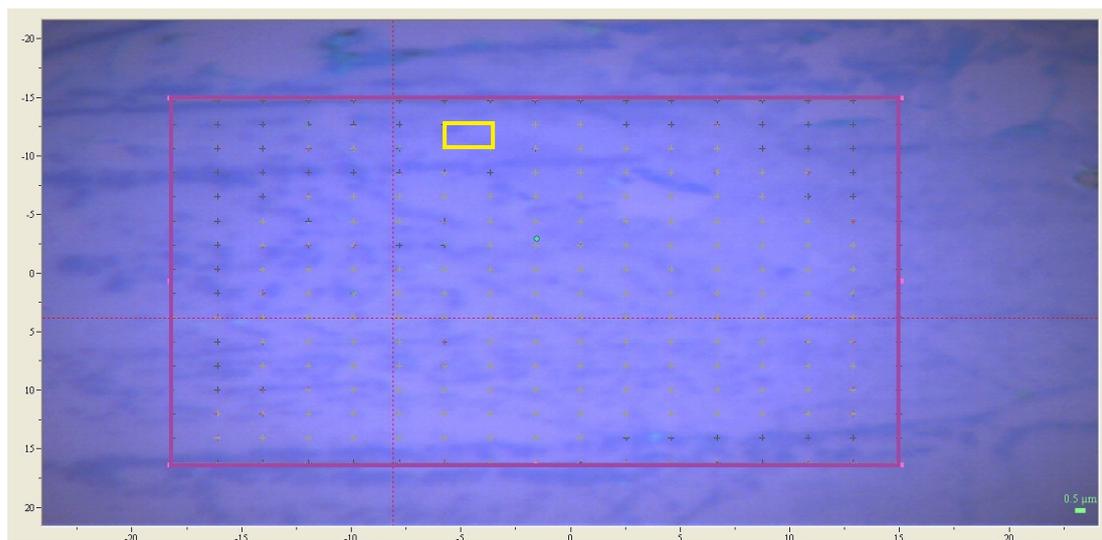


Figura 5.19: Imagem de microscopia óptica da região selecionada da amostra para fazer o mapeamento por espectroscopia Raman. Em destaque, retângulo amarelo, a dimensão das áreas onde os espectros serão realizados. A barra de escala tem $0.5\mu m$.

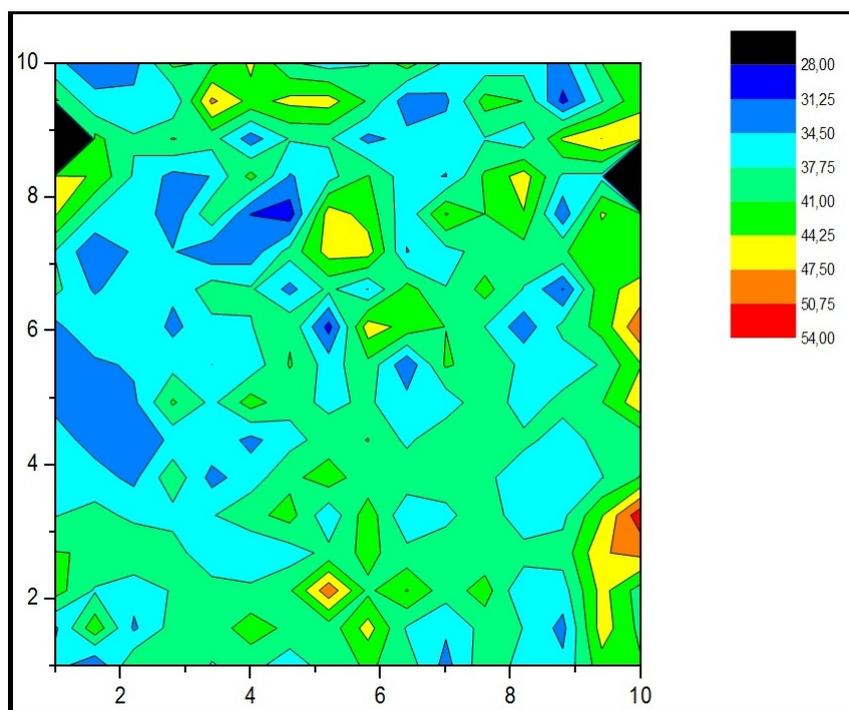


Figura 5.20: Mapa Raman de uma área de $225\mu m^2$ em função da largura à meia altura da banda G'. Do lado esquerdo da figura a relação entre as cores do mapa e as larguras da banda G'.

5.1.3 Espectrometria UV-VIS

Para análise das propriedades ópticas do filme de grafeno realizamos medidas de transmissão UV-VIS. Para tal, realizamos a transferência de um filme de grafeno crescido com 3 minutos de deposição para um substrato de quartzo. O filme tem aproximadamente 3cm de comprimento e 1,5cm de largura, como mostra a figura 5.21.

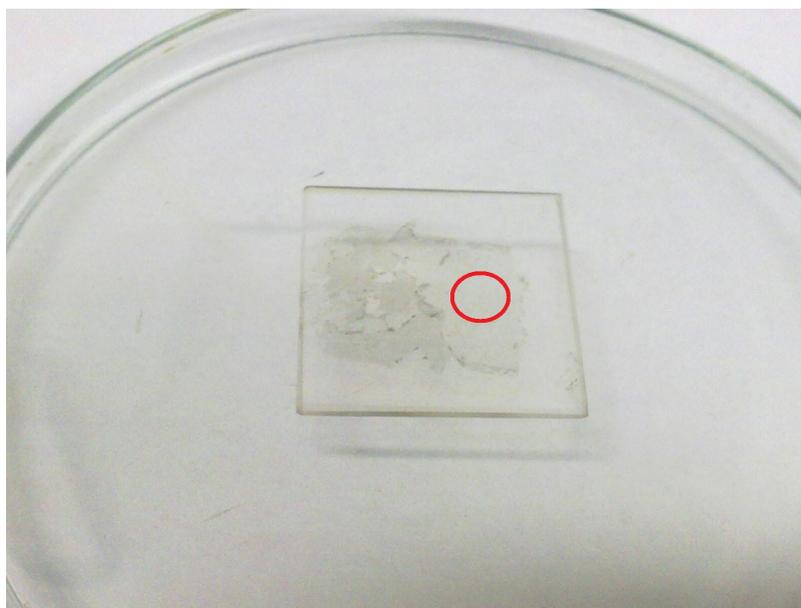


Figura 5.21: Foto de um filme de poucas camadas de grafeno transferido para o substrato de quartzo, no círculo vermelho: a região onde foi realizada as medidas de espectrometria Raman e UV-VIS.

Na figura 5.21, o círculo vermelho corresponde a uma janela com abertura de 0.5 cm de diâmetro, onde foram realizadas as medidas de transmitância. Após transferência para o quartzo, realizamos uma medida de espectroscopia Raman em um ponto da janela, como mostra a figura 5.22.

Na figura 5.22 observamos que o filme transferido apresenta uma banda D maior que no silício, 5.17. Acreditamos que isso se deve a presença de rugas no filme.

A medida de transmitância do filme em função do comprimento de onda (λ) foi realizada no laboratório de espectroscopia Raman, e este espectro pode ser observado na figura 5.23:

Vemos na figura 5.23 que o grafeno tem transmitância de 94% para um comprimento de onda $\lambda=550\text{nm}$, esse resultado pode ser comparado com os encontrados na literatura, (ver na figura 5.26), indicando que o grafeno crescido por APCVD nesse trabalho tem ótima

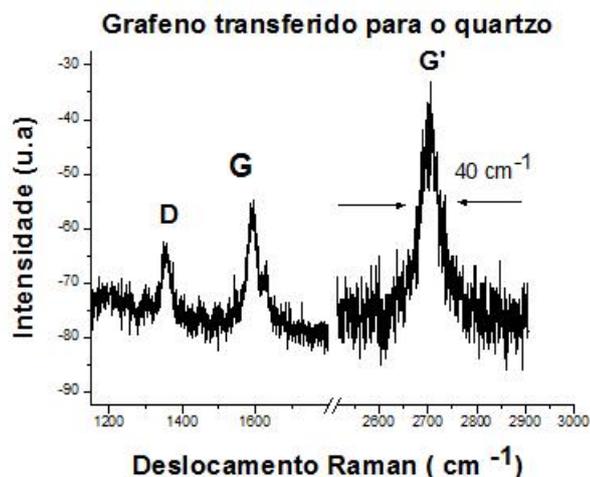


Figura 5.22: Espectro Raman do filme de grafeno transferido para o quartzo.

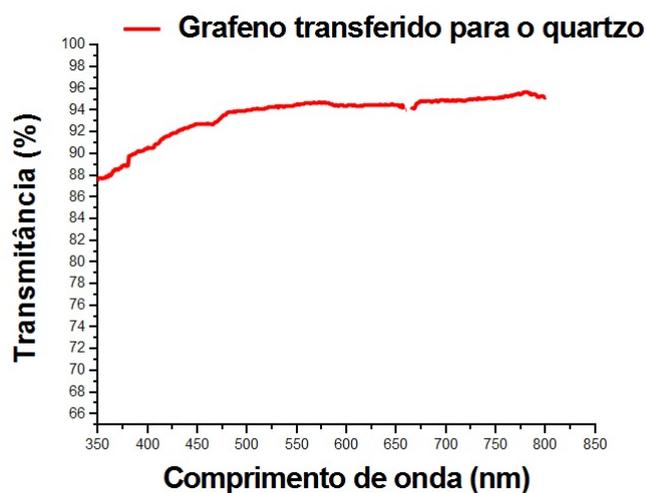


Figura 5.23: Transmitância óptica de uma região de bicamada do filme de grafeno transferido para o substrato de quartzo na região do círculo vermelho da figura 5.21).

transmitância óptica.

A partir dos dados de transmitância, construímos o gráfico de absorção por energia, que pode ser observado na figura 5.25. Para tal, utilizamos a Lei de Beer, que se encontra em anexo. O espectro de absorção do grafeno pode ser observado na figura 5.25.

Nesse gráfico, podemos observar que a absorção de fótons acontece de forma significativa quando os mesmo possuem energia maiores que a energia da transição interbandas ($\pi e \pi^*$),

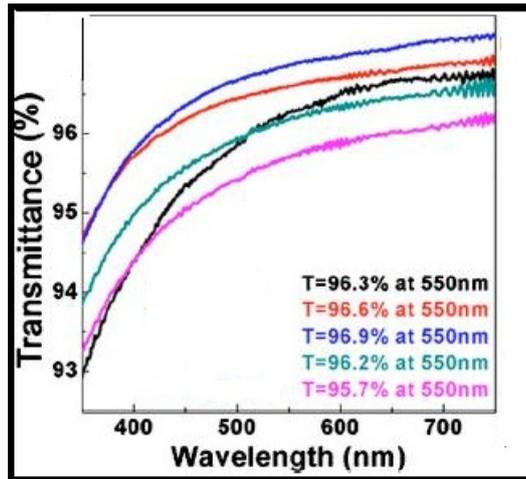


Figura 5.24: Transmittância óptica do filme de grafeno transferido para o substrato de quartzo. Adaptado de [19].

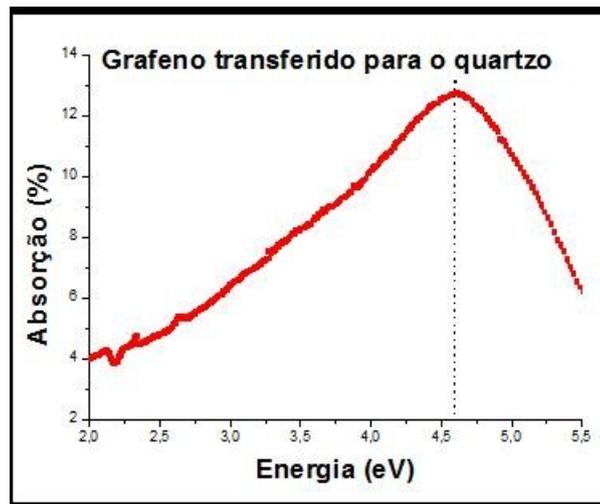


Figura 5.25: Espectros de absorção de filmes de bicamada de grafeno por CVD transferida para um substrato de quartzo.

esperada em torno de 5.1eV (valor teórico) e 4.6eV (valor experimental)[34,35].

A monocamada de grafeno absorve 2,3% ($\pi\alpha$) da fração de luz incidente [35]. A opacidade (medida da impenetrabilidade a radiação eletromagnética) do grafeno é definido apenas pela sua constante de estrutura fina, $\alpha = 2e/c\hbar \approx 1/137$, onde c é a velocidade da luz. Esta opacidade aumenta com o número de camadas, de modo que para cada camada de grafeno acrescenta-se 2,3% na absorção [35]. Comparando o espectro de absorção obtido com um resultado da literatura [34], como mostra a figura 5.26, podemos concluir que a região onde

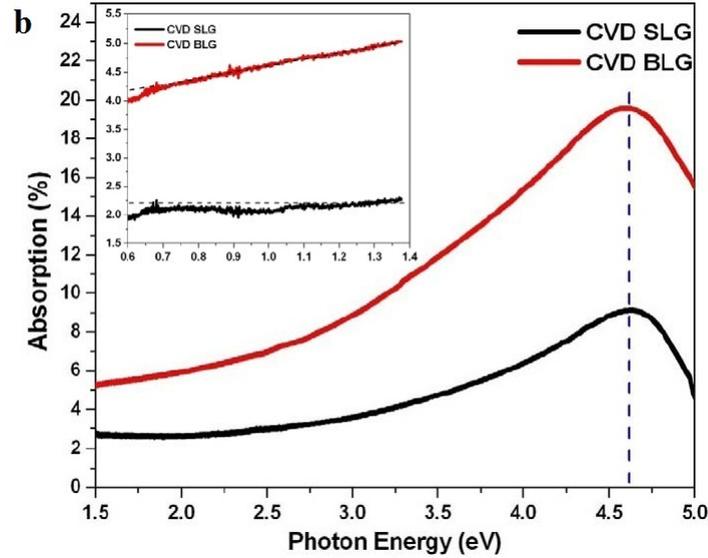


Figura 5.26: Espectro de absorção óptica para filmes de mono e bicamada de grafeno [34].

a medida foi realizada, se trata de bicamada de grafeno.

A figura 5.27 apresenta um esquema da variação da transmitância em função do número de camadas.

Na figura 5.27 podemos observar que, para cada camada de grafeno, a transmitância diminui de $2,3\% = \pi\alpha$.

Podemos comprovar que a região onde as medidas foram realizadas (círculo vermelho) se trata de bicamadas de grafeno, e que os nossos resultados estão compatíveis com os encontrados na literatura.

5.2 Análise dos resultados

Com todas as informações do mapa Raman (figura 5.20) podemos então afirmar que esse filme de grafeno crescido por APCVD com 3 minutos de deposição tem aproximadamente 85% de sua área constituída somente por mono e bicamadas de grafeno. Observando esse mapa, podemos também perceber que o carbono prefere se nuclear onde existe um número maior de camadas, em outras palavras, quando algum domínio é formado, ele se transforma em um centro preferencial de nucleação de carbono.

Conforme visto no capítulo 3, a densidade de defeitos desse filme também pode ser

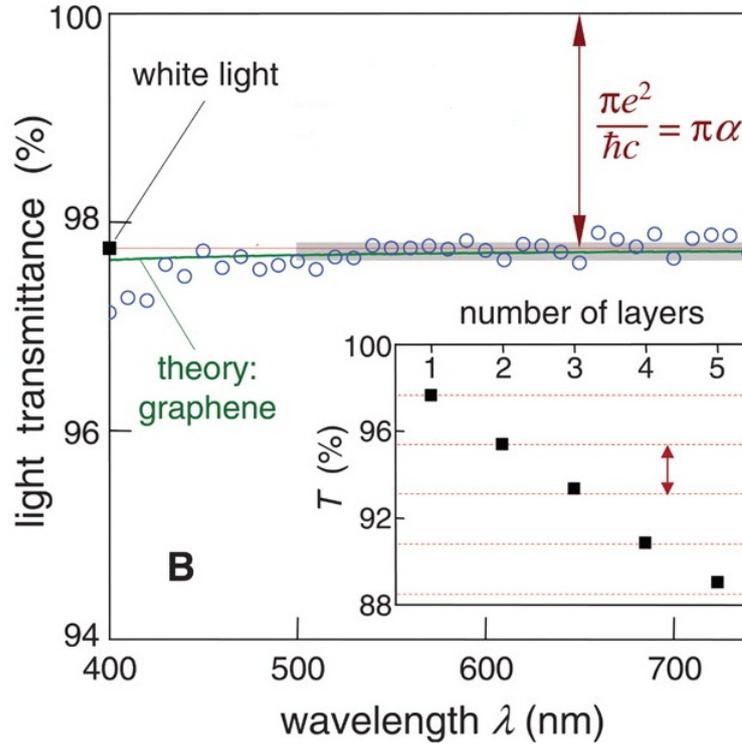


Figura 5.27: Espectro de transmitância de uma única camada de grafeno (círculos abertos). Em destaque a transmitância em função do número de camadas de grafeno (quadrados). As linhas tracejadas correspondem a uma redução da intensidade de $\pi\alpha$ para cada camada adicional. grafeno. Adaptado de [35].

verificada pela razão entre a intensidade da banda D pela banda G [25], nesse caso, a alta qualidade do filme pode ser confirmada pela ausência da banda D ou por essa razão nesse filme ser aproximadamente 0,1 na monocamada.

Analisando a série para diferentes tempos de deposição e o mapa Raman, propomos dois modelos de crescimento para esse processo. O primeiro pode ser observado na figura 5.28.

Na figura 5.28(a) temos o substrato de cobre antes do tratamento térmico, com uma camada de óxido nativo (CuO e Cu_2O) que reduz sua atividade catalítica. Portanto, na fase anterior à deposição, este passa por um processo de recozimento em atmosfera de H_2 e Argônio reduzindo esse óxido nativo, aumentar o tamanho dos grãos de cobre, reorganizando a morfologia da superfície, eliminando defeitos estruturais, facilitando o crescimento de ilhas de grafeno e proporcionando uma deposição mais homogênea. Após esse tratamento, é adicionado ao processo o metano, que sofre uma reação de decomposição na superfície do cobre, propiciando a difusão do carbono em sua estrutura, como mostra a figura 5.29(b).

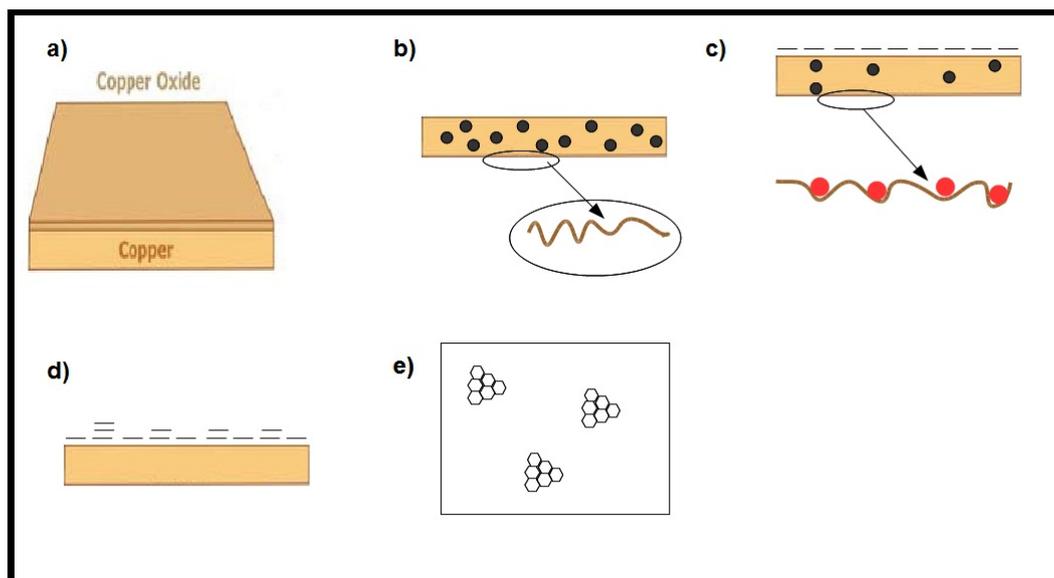


Figura 5.28: Modelo de crescimento: (a) substrato de cobre com uma camada de óxido nativo, (b) início do processo de crescimento: difusão do carbono no cobre, em destaque a superfície irregular do cobre. Em (c) início do processo de resfriamento da amostra: começo da formação da primeira camada de grafeno, em destaque regiões com diferentes temperatura (bolas vermelhas) devido à deformidade da superfície do cobre. Ao final do resfriamento da amostra, temos um filme formado com alguns empilhamentos de domínios de grafeno, em (d) vista lateral e em (e) vista de cima.

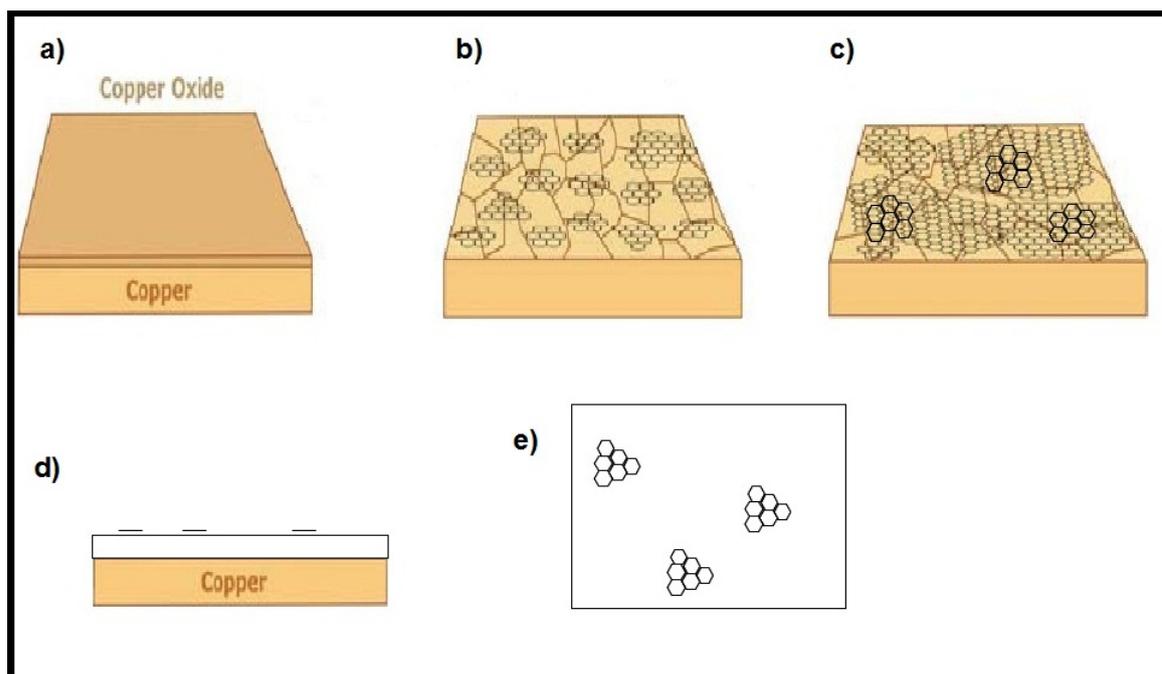


Figura 5.29: Modelo de crescimento: (a) substrato de cobre com uma camada de óxido nativo, (b) início do processo de crescimento: ilhas de grafeno começam a se formar . Em (c) as ilhas de grafeno se aglutinando formando blocos de grafeno, apresentando alguns domínios de grafeno. Posteriormente, os blocos de grafeno se aglutinam formando uma monocamada, com domínios de grafeno por cima. Em (d) visto de lado, e em (e) visto de cima.

Na etapa de resfriamento da amostra, devido a baixa solubilidade do carbono no cobre (0,0076% à 1000°C) o carbono é expelido para a superfície do cobre, formando as ilhas de grafeno. Entretanto, como a superfície do cobre é irregular, nas regiões de maior contato com a superfície do tubo o resfriamento é mais lento, provocando o empilhamento de alguns domínios de grafeno em sua superfície.

O segundo modelo pode ser observado na figura 5.29

Na figura 5.29 (a) temos o substrato de cobre antes do tratamento térmico, com uma camada de óxido nativo (CuO e Cu_2) que reduz sua atividade catalítica. Após o tratamento térmico do cobre, no início de processo de deposição de carbono, ilhas de grafeno começam a se formar em sua superfície (5.29 (b)). Após algum tempo de crescimento, essas ilhas vão se aglutinando para formar um filme. Entretanto, simultaneamente, alguns domínios de grafeno vão se empilhando, como mostra a figura 5.29 (c) Portanto, ao final do processo, temos um filme de grafeno no fundo, com alguns domínios de grafeno por cima, (5.29 (d) e

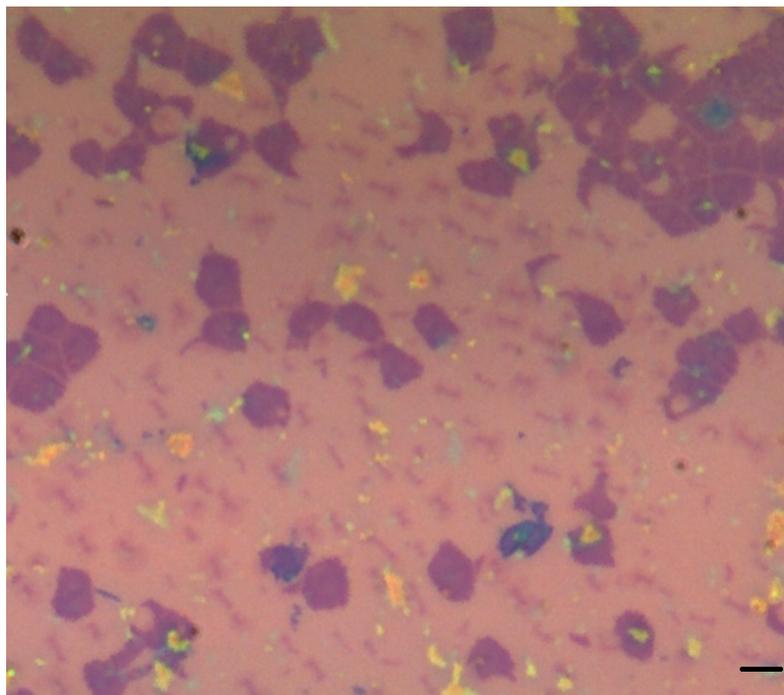


Figura 5.30: Imagem de microscopia óptica de filme de grafeno, com empilhamento de alguns domínios de grafeno. A barra de escala tem 1μ m.

(e)).

O empilhamento de domínios de grafeno sobre uma monocamada de fundo pode ser observado com bastante clareza na figura 5.30.

Ainda estamos estudando os dois modelos citados acima e também pretendemos fazer mais algumas deposições, a fim de entendermos o mecanismo de formação desses empilhamentos, e o por quê deles preferencialmente ocorrerem em regiões de mais camadas.

Capítulo 6

Conclusão

Apresentamos nessa dissertação estudos referentes ao crescimento de grafeno por deposição química na fase vapor em pressão atmosférica. Para tal estabelecemos uma condição para crescimento utilizando uma alta concentração de metano sobre um substrato de cobre. O estudo do crescimento em função de diferentes concentrações de argônio e diferentes tempos de deposição, permitiu um estudo da cinética de crescimento do filme. Além disso, apresentamos um processo de transferência confiável e escalável de filmes de grafeno do cobre para substratos arbitrários.

Análises por microscopia óptica e espectrometria Raman mostraram que o filme de grafeno crescido apresenta uma monocamada de fundo, com poucos centros de nucleação de carbono, totalizando uma área de 85% de mono e bicamadas de grafeno. A técnica de espectroscopia Raman indicou a presença de poucos defeitos, baseado na inexistência ou baixa intensidade da banda D nos espectros das maioria das medidas realizadas. O mapa Raman nos permitiu uma análise bem detalhada sobre a quantidade de camadas do filme, sobre a densidade dos centros de nucleação. O filme de monocamadas de grafeno apresentaram largura da banda G' a meia altura que variam de 28 a 37 cm^{-1} , enquanto que no filme de bicamadas de grafeno a largura da banda G' a meia altura que variam de 38 a 44 cm^{-1} .

Um experimento em andamento é estabelecermos uma condição de crescimento e fazer

um estudo desse crescimento com baixa concentração de metano (ppm), porém esse trabalho ainda não foi concluído. Esperamos conseguir um filme de melhor qualidade que o obtido em condições de alta concentração de metano, sem termos que usar baixa pressão, dispensando assim a tecnologia do vácuo.

Medidas de espectrometria UV-VIS foram utilizadas para analisar as propriedades ópticas do filme de bicamadas de grafeno, que apresenta transmitância de 94% para um comprimento de onda de $\lambda = 550\text{nm}$. Os resultados encontrados para as medidas ópticas estão compatíveis com os resultados encontrados na literatura.

Em resumo, demonstramos aqui uma rota para sintetizar e transferir filmes de grafeno condutores e transparentes de boa qualidade e grande área.

Capítulo 7

Anexo

7.1 Espectroscopia UV-VIS

A espectroscopia UV-VIS é uma técnica para caracterização das propriedades ópticas de um material, na qual se mede a transmissão óptica nas regiões do ultra violeta (UV) e visível (VIS) de espectro. Para tal, a amostra é colocada no caminho óptico da luz e a luz transmitida é medida para cada comprimento de onda (λ) [35].

A absorção de luz em uma molécula ocorre para alguns comprimentos de onda, por que cada comprimento de onda está associado há uma energia através da equação:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (7.1)$$

e a magnitude dessa energia está associada a variações na estrutura eletrônica. Assim quando uma molécula absorve em um determinado comprimento de onda, elétrons são promovidos para um orbital de mais alta energia.

7.1.1 Lei de Beer

Um feixe de radiação monocromática com uma potencia P_o ao incidir em uma amostra tem uma parte de sua intensidade absorvida, assim o feixe de radiação que deixa a amostra terá uma potencia P . A quantidade de radiação absorvida pode ser medidas de várias maneiras:

$$T = \frac{P}{P_o} \quad (7.2)$$

$$\%T = \%100.T \quad (7.3)$$

$$A = \log_{10} \frac{1}{T} = 2 - \log_{10} \%T \quad (7.4)$$

onde T é a transmitância e A é a absorbância.

Referências Bibliográficas

- [1] KS Novoselov, AK Geim, SV Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, SV Dubonos, IV Grigorieva, and A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666, 2004.
- [2] "The nobel prize in physics 2010 - speed read", Jan. 2011.
- [3] C. Schoenenberger. Band structure of graphene and carbon nanotubes: An exercise in condensed matter physics. University of Basel, 2000.
- [4] J.K. Wassei, and R.B. Kaner. Graphene, a promising transparent conductor. *Materials Today*. 13(3):52, 2010.
- [5] 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*, 324(5932):1312, 2009.
- [6] Y. Obeng, and P. Srinivasan, Graphene: Is It the Future for Semiconductors? An Overview of the Material, Devices, and Applications. *Electrochemical Society Interface*, 1(20):47, 2011.
- [7] A.K. Geim and K.S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature materials*, 6(3):183191, 2007.
- [8] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 39(1):228, 2009.
- [9] 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(0001) Behaves Like a Single Sheet of Graphene, *Physical review letters*, 100(12):125504, 2008.
- [10] A. Reina, S. Thiele, X. Jia, S. Bhaviripudi, M.S. Dresselhaus, J.A. Schaefer, and J.

Kong. Growth of large-area single-and bi-layer graphene by controlled carbon precipitation on polycrystalline ni surfaces. *Nano Research*, 2(6):509516, 2009.

[11] 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*, 324(5932):13121314, 2009.

[12] L.G. Cançado. Raman Spectroscopy of Nanographites. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.

[13] DL Mafra, G. Samsonidze, LM Malard, DC Elias, JC Brant, F. Plentz, ES Alves, and MA Pimenta. Determination of LA and TO phonon dispersion relations of graphene near the Dirac point by double resonance Raman scattering. *Physical Review B*, 76(23):233407, 2007.

[14] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus. Physical properties of carbon nanotubes. Imperial College Pr, 1998.

[15] Mafra, D.L, Dispersão de fônons na vizinhança do ponto de Dirac do grafeno por espalhamento Raman. Dissertação de mestrado Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.

[16] M. Sprinkle, J. Hicks, A. Tejada, A. Taleb-Ibrahimi, P. Fevre, F. Bertran, H. Tinkey, M. Clark, P. Soukiassian, D. Martinotti, et al. Multilayer epitaxial graphene grown on the SiC (0001) surface: structure and electronic properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43: 374006, 2010.

[17] 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*, 96: 222103, 2010.

[18] X. Li, C.W. Magnuson, A. Venugopal, R.M. Tromp, J.B. Hannon, E.M. Vogel, L. Colombo, and R.S. Ruo. Large-area graphene single crystals grown by low-pressure chemical vapor deposition of methane on copper. *Journal of the American Chemical Society*, 133 (9): 2816, 2011.

[19] L. Gao, W. Ren, J. Zhao, L.P. Ma, Z. Chen, and H.M. Cheng. Efficient growth of high-quality graphene lms on cu foils by ambient pressure chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 97(18):183109183109, 2010.

[20] Y. Lee, S. Bae, H. Jang, S. Jang, S.E. Zhu, S.H. Sim, Y.I. Song, B.H. Hong, and J.H. Ahn. Wafer-scale synthesis and transfer of graphene lms. *Nano letters*, 10(2):490493, 2010.

- [21] M. Pelletier, *Analytical applications of Raman spectroscopy*. Wiley-Blackwell, 1999.
- [22] L.M. Malard. Raman spectroscopy of graphene: probing phonons, electrons and electron-phonon interactions. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.
- [23] D.R. Lenski, and M.S. Fuhrer. Raman and optical characterization of multilayer turbostratic graphene grown via chemical vapor deposition, arxiv:1011.1683v5, 2010.
- [24] C. Fantini. Estudo de Elétrons e Fônons em Nanotubos de Carbono por Espalhamento Raman Ressonante. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.
- [25] AC Ferrari, JC Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, KS Novoselov, S. Roth, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, 97(18):187401, 2006.
- [26] D.R. Lenski, and M.S. Fuhrer. Raman and optical characterization of multilayer turbostratic graphene grown via chemical vapor deposition, arxiv:1011.1683v5, 2010.
- [27] P.J. Tatsch. Deposição de filmes finos. V Oficina de Microeletrônica, 2000.
- [28] C. Mattevi, H. Kim, and M. Chhowalla. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *J. Mater. Chem.*, 21:3324-34, 2011.
- [29] Liu, W., Li, H., Xu, C., Khatami, Y., Banerjee, K. Synthesis of High-Quality Monolayer and Bilayer Graphene on Copper using Chemical Vapor Deposition, *Carbon*, 2011. doi: 10.1016/j.carbon.
- [30] X. Li, C.W. Magnuson, A. Venugopal, R.M. Tromp, J.B. Hannon, E.M. Vogel, L. Colombo, and R.S. Ruoff. Large-area graphene single crystals grown by low-pressure chemical vapor deposition of methane on copper. *Journal of the American Chemical Society*, 133(4):3385, 2011.
- [31] S. Bhaviripudi, X. Jia, M.S. Dresselhaus, and J. Kong. Role of kinetic factors in chemical vapor deposition synthesis of uniform large area graphene using copper catalyst, *Nano letters*, 10(10):4128, 2010.
- [32] I.Vlassiouk, M. Regmi, P. Fulvio, S. Dai, P. Datskos, G. Eres and S.Smirnov. Role of Hydrogen in chemical vapor deposition growth of large single-crystal graphene, *American Chemical Society*, 5 (7):6069, 2011.
- [33] Q. Yu, L.A. Jauregui, W. Wu, R. Colby, J. Tian, Z. Su, H. Cao, Z. Liu, D. Pandey, D. Wei, et al. Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition. *Nature Materials*, 10:443, 2011.

- [34] Z. Luo, T. Yu, J. Shang, Y. Wang, S. Lim, L. Liu, G.G. Gurzadyan, Z. Shen, and J. Lin. Large-scale synthesis of bi-layer graphene in strongly coupled stacking order. *Advanced Functional Materials*, 21: 911, 2011.
- [35] RR Nair, P. Blake, AN Grigorenko, KS Novoselov, TJ Booth, T. Stauber, NMR Peres, and AK Geim. Fine structure constant denes visual transparency of graphene. *Science*, 320(5881):1308, 2008.