

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Crescimento de Grafeno Puro e Dopado com Nitrogênio por CVD

Autor: Cinthya Langue Blois

*Orientador: Fernando Lázaro
Freire Jr.*

*Dissertação apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, para
obtenção de título de mestre em física.*

Esse trabalho foi desenvolvido com o auxílio do CNPq e da FAPERJ.

19 de setembro de 2014



**Crescimento de Grafeno Puro e Dopado com Nitrogênio por
CVD
a ser apresentado à
CPG para a dissertação.**

Esta é a versão original da dissertação elaborada pela
candidata Cinthya Langue Blois, tal como
submetida à Comissão Julgadora.

P436 Blois, Cinthya Langue

Crescimento de Grafeno Puro e Dopado com Nitrogênio por CVD / Cinthya Langue Blois - Rio de Janeiro: CBPF, 2014.
xii, 97f.

Orientador: Fernando Lázaro Freire Júnior

Tese (mestrado) - CBPF / Programa de Pós-graduação em Física, 2014.

Referências Bibliográficas: f. 79-98.

1. Grafeno. 2. Dopagem Nitrogênio. 3. CVD. 4. Espectroscopia Raman. 5. XPS. 6. Acetonitrila. I. Lázaro Freire Jr., Fernando. II. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Coordenação de Pós-graduação em Física. III. Crescimento de Grafeno Puro e Dopado com Nitrogênio por CVD.

“Aprendi que vai demorar muito para me transformar na pessoa que quero ser, e devo ter paciência. Mas, aprendi também, que posso ir além dos limites que eu próprio coloquei.”

Charles Chaplin

Resumo

Desde sua descoberta em 2004, o grafeno tem sido um candidato promissor na substituição do silício no futuro da microeletrônica. Ele consiste em uma única camada de carbono com espessura atômica e hibridização sp^2 , que gera a rede hexagonal do tipo favo de mel (*honeycomb*) e um orbital π , que é responsável por suas propriedades eletrônicas peculiares [1]. Suas propriedades elétricas são muito sensíveis às mudanças estruturais, como por exemplo a dopagem e defeitos na rede.

Inspirados por sua aplicação eletrônica, nós escolhemos produzir grafeno dopado com nitrogênio (N-grafeno) visando alterar suas propriedades eletrônicas uma vez que a substituição de um átomo de carbono por um de nitrogênio em sua rede altera a sua estrutura criando um *gap* de energia, diferença de energia entre as bandas de valência e condução [2]. Vários métodos foram utilizados para produzir N-grafeno e o mais utilizado é a deposição química por vapor (CVD) usando gás metano (CH_4) e amônia (NH_3) [3].

Nesse trabalho, nós produzimos N-grafeno usando acetonitrila (C_2H_3N) como precursor líquido no CVD. Além disso, nós produzimos grafeno puro por CVD usando metano ou etanol como precursores. Também desenvolvemos um método de transferência do grafeno para um substrato arbitrário.

Para caracterizar as amostras produzidas, nós utilizamos alguns métodos como a espectroscopia Raman e a espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS). A espectroscopia Raman nos dá informação estrutural e eletrônica [4] e o XPS nos dá uma análise química da amostra. Essas técnicas são muito utilizadas pois não destroem as amostras e nos permitem determinar a qualidade do grafeno produzido, de modo que o nitrogênio está ligado na rede do grafeno e sua concentração na amostra. Os nossos resultados de XPS revelam os ambientes químicos nos quais o nitrogênio é incorporado e as modificações estruturais decorrente dessa incorporação, como mostram os resultados de Raman.

Keywords: Grafeno, Dopagem com nitrogênio, Espectroscopia Raman, XPS, Acetonitrila.

Abstract

Since it has been discovered in 2004, graphene is considered a promising replacement for silicon in the future of microelectronics. It features a single layer of carbon atoms with sp_2 hybridization which give rise to a honeycomb network and an orbital π , which are responsible for their electronic properties [1]. Their electrical properties are very sensitive to impurities and defects.

Inspired by its potential electronic applications, we chose to produce graphene doped with nitrogen in order to change their electronic properties once the replacement of a carbon atom by a nitrogen in the graphene network changes its structure creating an energy gap between the valence band and conduct band [2]. Many approaches are used for the N-doped growth of graphene. The most used method is the growth by chemical vapor deposition (CVD) using methane gas (CH_4) and ammonia (NH_3) as precursor [3].

In this work, we have produced N-doped graphene using acetonitrile (C_2H_3N) as a liquid precursor in CVD. First of all, we produced a pure graphene by CVD using methane or ethanol as a precursor. Meanwhile, we also developed a method to transfer graphene to an arbitrary substrate.

For characterize the samples, we used photoelectron spectroscopy X-ray (XPS) techniques that give us structural and electronics information as Raman spectroscopy [4] and photoelectron spectroscopy X-ray (XPS) give us a chemical analysis of the sample. These techniques are very useful because they are non destructive and allow us to determine the quality of graphene produced, the nitrogen bind in the graphene lattice and the concentration of it in the sample. Our XPS results show chemical environment in which nitrogen is incorporated and the decorente and structural modifications of this incorporation, as shown by the results of Raman spectroscopy.

Keywords: Graphene, N-Doped graphene, Raman Spectrsocopy, XPS, Acetonitrile.

Agradecimentos

Ao professor Dr. Fernando Lázaro por me aceitar como sua aluna e me ajudar no meu desenvolvimento científico com sua experiência e sabedoria.

Ao professor Dr. Marcelo Maia por me ajudar em minha pesquisa e no laboratório da PUC-Rio.

À professora Dra. Tatiana Rappoport por ter me guiado no início da minha formação e ter me apresentado à física da matéria condensada e especialmente ao Grafeno.

À equipe da PUC-Rio, Eric Cardona, Dunieskys Gonzalez, Nilton, César Mendoza, Neileth Stand e Gil Capote por me ajudarem e me apoiarem durante todo o mestrado.

Aos amigos que fiz durante essa jornada, a turma do ϕ : Rodrigo (Genzo) Rodrigues e Carlos Ducap, a patota: Anna Paula Bacalhau, Arthur Constantino, Ana Bárbara, Vanessa Pacheco, Josephine Rua, Maria Elidaiana por termos compartilhado muitas listas de exercícios, estudos em grupos e muitos cafés e almoços. Apreendi muito com todos vocês e não teria chegado ao final senão tivesse vocês (Não teria a mesma graça também).

Aos meus amigos, a família que escolhi, Ana Carolina (Krol) Rosa, Clécio de Bom, Diego Oliver, Victor Luciano, Renata (Marida) Gama, Felipe (Popota) Medeiros e Ester Oliveira que sempre estiveram ao meu lado e me apoiaram em todas as fases da minha vida. Obrigada por existirem.

Em especial, agradeço ao Gustavo Mello, que além de amigo é meu namorado e que a cada dia que passa se torna mais importante e mais essencial em minha vida. Obrigada por ficar ao meu lado na parte mais difícil e por aturar todo o meu mau humor e stress para concluir esse trabalho.

À minha família que hoje em dia se resume a minha mãe, obrigada pela paciência e compreensão. Espero ter deixado meu pai e minha avó orgulhosos onde quer que estejam.

Ao CNPq e a FAPERJ pelas bolsas concedidas.

Sumário

Contents	vii
List of Figures	ix
1 Introdução	1
2 Grafeno	4
2.1 Estrutura Eletrônica	4
2.2 Estrutura Cristalina	5
2.3 Tight-binding	6
2.4 Dopagem com Nitrogênio	10
3 Obtenção de Grafeno	12
3.1 Deposição Química por Vapor (CVD)	12
3.2 Crescimento de Grafeno por CVD	13
3.2.1 O Substrato	14
3.3 Sistema Experimental	16
3.3.1 Limpeza do Sistema Experimental	17
3.3.2 Crescimento de Grafeno Puro	18
3.3.3 Crescimento de Grafeno Dopado com Nitrogênio Usando Fontes Líquidas	19
3.4 Transferência de Grafeno para Outros Substratos	19
4 Técnicas de Caracterização	22
4.1 Espectroscopia Raman	22
4.1.1 Espectroscopia Raman de Grafeno	24
4.1.1.1 Banda G	26
4.1.1.2 Banda 2D	26
4.1.1.3 Banda D	27
4.1.1.4 Banda D'	27
4.1.1.5 Banda 2D'	27
4.1.1.6 Banda D + D'	28
4.1.1.7 Análises das Bandas	28
4.1.1.8 Análises Para Dopagem com Nitrogênio	30
4.2 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS)	30
4.2.1 Notação Espectroscópica	33
5 Resultados e Análises	35

5.1	Tratamento do Substrato	35
5.2	Transferência do Grafeno para um Substrato Qualquer	36
5.3	Crescimento de Grafeno Puro com Gás Metano	38
5.4	Crescimento de Grafeno Puro com Precursores Líquidos	41
5.5	Crescimento de Grafeno Dopado com Nitrogênio	41
6	Considerações Finais	54
A	Procedimentos do Laboratório: Crescimento de Grafeno Puro ou Do-	57
	pado	
A.1	Sistema Experimental	57
A.2	Preparação do Tubo de Quartzo	59
A.3	Preparação do Substrato	59
A.4	Limpeza da Tubulação de Hidrogênio	61
A.5	Crescimento de Grafeno Puro Usando Gás Metano	62
	A.5.1 Limpeza da Tubulação do Metano	63
	A.5.2 Ajustando os Parâmetros de Crescimento	63
	A.5.3 Crescimento	64
	A.5.3.1 Condições Ideais de Crescimento em CVD	66
A.6	Crescimento de Grafeno Usando Fontes Líquidas	67
	A.6.1 Limpeza da Tubulação da Fonte Líquida	67
A.7	Ajustando os Parâmetros de Crescimento	67
	A.7.1 Crescimento	67
	A.7.1.1 Condições Ideais de Crescimento em CVD	69
B	Procedimentos do Laboratório: Medidas de Espectroscopia Raman	70
B.1	Ligando o Equipamento	70
B.2	Ligando o Programa	70
B.3	Ajustando Parâmetros Para o Grafeno	71
B.4	Calibrando Com o Silício	72
B.5	Fazendo Medidas de Espectro Raman	75
B.6	Fazendo Medidas de Mapa ou Linha Raman	76
B.7	Desligando o Equipamento	77
	Referências Bibliográficas	80

Lista de Figuras

2.1	Ilustração dos três orbitais σ no grafeno e do orbital π perpendicular a folha de grafeno. [5].	5
2.2	Esquerda: Rede de favos de mel (honeycomb) do grafeno com a interpretação de duas redes triangulares representadas pelos vetores $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$. Direita: Primeira zona de Brillouin representadas pelos vetores $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$ e os Pontos de Dirac K e K' [6].	6
2.3	Bandas π e π^* do grafeno. Numa simples aproximação, as bandas π e π^* são simétricas em relação as bandas de valência e de condução. A relação de dispersão linear próximo aos pontos K (pontos brancos) e K' (pontos pretos) são ilustradas no cone de Dirac [5].	8
2.4	Massa ciclotron de portadores de carga no grafeno como uma função da sua concentração n. Positivos e negativos n correspondem aos elétrons e buracos, respectivamente. Os símbolos são os dados experimentais extraídos da dependência da temperatura das oscilações SDH; As curvas sólidas são o melhor ajuste pela equação 2.23. m_0 é a massa de elétrons livres. [6].	9
2.5	Os três tipos de ligações de átomos de nitrogênio na rede do grafeno[7]. . .	11
3.1	Esquema do processo de crescimento de um filme por CVD [8].	13
3.2	Esquema do sistema CVD [9].	14
3.3	Pode-se ver a baixa solubilidade do cobre que é aproximadamente 0,008% de peso de carbono à $1084^\circ C$ [10]	15
3.4	Esquema de crescimento de grafeno no cobre [10]	16
3.5	Esquema do aparato experimental usado no <i>Laboratório de Revestimentos Protetores e Materiais Nanoestruturados</i> do departamento de Física da PUC-RJ [11].	17
3.6	Esquema gráfico do que ocorre durante o crescimento do grafeno [12]. . . .	18
3.7	Fórmula estrutural da acetonitrila.	19
3.8	Estrutura molecular do PMMA.	20
3.9	Esquema das etapas de transferência (adaptado de [13]).	21
4.1	(a, b) Esquema das componentes <i>Stokes</i> e <i>Anti-Stokes</i> , respectivamente; (c) Esquema do espalhamento <i>Rayleigh</i> e do espalhamento Raman não-ressonante e ressonante[14].	24
4.2	Diferentes espectros Raman para materiais a base de carbono com hibridização sp^2 [15].	25
4.3	Dispersão de fônons do ramo ótico no grafeno: as linhas pretas representam as dispersões no plano, as linhas vermelhas as anomalias de <i>Kohn</i> e os pontos são os dados [14].	25

4.4	Espectros Raman de grafite e de grafeno com laser de 514 nm ajustados para terem a mesma intensidade do pico $2D$ em 2700cm^{-1} [16].	27
4.5	Esquema dos processos de formação das bandas Raman do grafeno [14].	28
4.6	Espectros Raman de grafeno puro, grafeno defeituoso e grafeno dopado com nitrogênio [16].	29
4.7	Esquema de um equipamento de XPS [17].	32
5.1	Espectros Raman dos cobres utilizados antes e depois do procedimento de limpeza.	36
5.2	Fotos das diferentes colorações do cobre; antes e depois do crescimento e pronto para transferência.	37
5.3	Fotos de diferentes tempos do ataque ao cobre com cloreto férrico.	37
5.4	Fotos da retirada do cloreto férrico e inserção de água destilada.	38
5.5	Espectros Raman de Grafeno puro crescido com metano (a) sobre o cobre e (b) transferido para o silício.	39
5.6	Imagens feitas por MEV de grafeno crescido com gás metano.	40
5.7	Espectros Raman para diferentes valores de pressão de vapor do etanol e de grafeno crescido com metano.	42
5.8	Espectros Raman para a variação temporal da exposição de acetonitrila à 25mTorr e 1000°C	43
5.9	Espectro XPS <i>Survey</i> da amostra de 25mTorr à 1000°C por 5 minutos com os picos dos principais elementos.	44
5.10	Espectro XPS do carbono da amostra de 25mTorr à 1000°C por 5 minutos mostra três picos em 284, 5eV, 286, 1eV e 287, 8eV referentes as diferentes ligações do carbono na amostra.	45
5.11	Espectro XPS do nitrogênio da amostra de 25mTorr à 1000°C por 5 minutos com os picos grafítico em 400, 0eV, piridínico em 399, 0eV e pirrólico em 397, 9eV.	46
5.12	Espectro Raman para diferentes pressões de vapor de acetonitrila à 1000°C com 5 minutos de crescimento.	47
5.13	Espectro XPS do nitrogênio da amostra de 75mTorr à 1000°C por 5 minutos com os picos grafítico em 400, 2eV, piridínico em 399, 2eV e pirrólico em 398, 0eV.	48
5.14	Espectro XPS do nitrogênio da amostra de 100mTorr à 1000°C por 5 minutos com os picos grafítico em 400, 2eV, piridínico em 399, 3eV e pirrólico em 398, 3eV.	49
5.15	Espectro Raman para diferentes pressões de vapor de acetonitrila à 900°C com 5 minutos de crescimento.	50
5.16	Espectro XPS do nitrogênio da amostra de 75mTorr à 900°C por 5 minutos com os picos grafítico em 400, 0eV, piridínico em 398, 7eV e pirrólico em 397, 0eV.	51
5.17	Espectro XPS do nitrogênio da amostra de 100mTorr à 900°C por 5 minutos com os picos grafítico em 400, 0eV e piridínico em 398, 6eV.	51
5.18	Espectro Raman para diferentes pressões de vapor de acetonitrila à 850°C com 5 minutos de crescimento.	52
5.19	Imagens feitas por MEV de grafeno dopado com nitrogênio crescido com acetonitrila à 50mTorr à 1000° por 5 minutos.	53

A.1	Fotos dos sistemas de CVD do <i>Laboratório de Revestimentos Protetores e Materiais Nanoestruturados</i> do departamento de Física da PUC-RJ.	58
A.2	Ultra-som da <i>Unique modelo ultracleaner 700</i>	60
A.3	Cilindro de gás nitrogênio N_2 . Primeiro abre a válvula 1 possibilitando a passagem do gás. Depois abre-se o cilindro usando a válvula 2. A válvula 3 é responsável pela pressão do gás que passa. Usa-se o aparelho 4 para secar as amostras. Ao acabar de usar fechar tudo e se certificar de não deixar gás preso na tubulação. Para isso, fecha-se as válvulas 2 e 3 e libera o resto do gás usando o aparelho 4. Fecha-se a válvula 1.	60
A.4	A válvula 3 permite ou não a passagem do hidrogênio (H_2) para o sistema. A válvula 2 regula a quantidade de H_2 que passa por ali. Normalmente abre-se até o risco azul. A válvula 1 abre e fecha o cilindro do hidrogênio.	61
A.5	Controlador de fluxo <i>MKS Type 247 4 Channel Readout</i> utilizado no controle do fluxo de H_2 e CH_4 . No botão ligamos e desligamos o MKS. Para visualizar os canais roda-se o botão 8. Para se estabelecer o fluxo do canal 1 (H_2) usa-se o botão 2 e para o canal 3 (CH_4) o botão 4. O botão 5 abre e fecha o fluxo do canal 1 (H_2) e o botão 7 abre e fecha o fluxo do canal 3 (CH_4). O botão 3 estabelece o fluxo de H_2 para o outro sistema CVD do laboratório e o botão 6 que controla a o fluxo dele.	62
A.6	A válvula 1 permite ou não a passagem do gás metano (CH_4) para o sistema. A válvula 2 regula a quantidade de CH_4 que passa por ali. Normalmente abre-se até o risco azul. A válvula 3 abre e fecha o cilindro do gás metano.	63
A.7	Bomba turbo. Para ligar a bomba, pressionamos o botão 1 e na opção <i>system</i> pressionamos novamente o botão 1. Em seguida, descemos, usando o botão 4, até a opção <i>turbo</i> e pressionamos o botão 5 mais uma vez. Para voltarmos para a tela inicial, pressionamos o botão 2. Para desligar a bomba, pressionamos o botão 1 e na opção <i>system</i> pressionamos o botão 1 novamente. Para voltarmos para a tela inicial, pressionamos o botão 2.	64
A.8	Liga-se o forno pressionando os botões 5 e 6 (botão verde). Para ajustar a temperatura do forno pressionamos o botão 1 uma vez e no mostrador aparecerá a temperatura que está fixada. Para alterar, percorrer cada número usando o botão 4 e para mudar cada número pressionar o botão 3 quantas vezes forem necessárias. Para voltar ao <i>display</i> inicial, pressionar algumas vezes o botão 1. Para acionar o forno pressione o botão 2. Para desligar, pressionar o botão 2 e o 7 (botão vermelho).	65
B.1	Ligando o programa para usar o equipamento.	71
B.2	Configurando o programa Nova.exe.	72
B.3	Figura dos ajustes do Raman. O 1 é o ajuste grosso do foco do laser, 2 é o ajuste fino, 3 e 4 é o posicionador horizontal e vertical da amostra.	73
B.4	Ajustando o pico do silício.	73
B.5	Ajustando a intensidade do pico de silício.	74
B.6	Espectro de fundo do Raman.	75
B.7	Preparando o equipamento para mapa ou linha Raman.	77
B.8	Preparando para fazer o mapa ou linha Raman.	78
B.9	Calibrando a cerâmica de 10μ	78
B.10	Selecionar mapa ou linha Raman.	79
B.11	Selecionar os parâmetros.	79

Capítulo 1

Introdução

A base de toda a química orgânica e a matéria prima da vida é o carbono devido à flexibilidade de suas ligações. Existem um número ilimitado de sistemas baseados em carbono com diferentes estruturas e uma ampla variedade de propriedades físicas. A dimensão de suas estruturas é a principal responsável por essas propriedades [6]. Essas estruturas podem ser diamante, grafite, grafeno, fulerenos e nanotubos.

Grafeno é composto por uma monocamada de átomos de carbono dispostos numa estrutura em favo de mel (*honeycomb*) 2D feita de hexágonos e possui a espessura de um átomo, formando uma rede cristalina perfeita. O grafeno pode ser embrulhado em fulerenos 0D, enrolado em nanotubos 1D ou empilhados em grafite 3D. Por ser uma rede cristalina perfeita os elétrons de condução viajam pela rede sem serem espalhados e por ser quimicamente estável à temperatura ambiente, possui alta condutividade elétrica em temperatura ambiente [6, 18, 19].

Desde a obtenção do grafeno pelo método de esfoliação mecânica usando uma *Scotch tape* [20] feito por *Novoselov* e *Geim* em 2004, o que lhes rendeu o prêmio Nobel em 2010, este material se tornou muito atrativo para a comunidade científica devido às suas propriedades peculiares.

O grafeno é o material mais fino conhecido e o mais forte. Ele se comporta como semi-metal incomum devido à sua estrutura de banda [6]. Seus portadores de carga possuem alta mobilidade intrínseca, massa efetiva zero e podem trafegar por micrômetros sem serem espalhados à temperatura ambiente. Além disso, apresenta condutividade térmica, rigidez e é impermeável à gases. A equação que descreve o transporte eletrônico no grafeno é a equação relativística de Dirac, permitindo que fenômenos quânticos relativísticos sejam estudados em experimentos de laboratório [18].

Portanto, o grafeno difere dos semicondutores usuais em alguns aspectos. Entre esses aspectos, o mais importante é a dispersão eletrônica linear sem *gap*, ou seja, o grafeno é um semicondutor sem *gap*. Isso significa que a velocidade dos elétrons é constante, independente do momento [21], e é igual a velocidade de Fermi (v_F), que é 300 vezes menor que a velocidade da luz (c) [6]. Assim, não existem excitações, por exemplo ligação entre estados reais de um elétron e um buraco [14]. As propriedades do grafeno serão mais detalhadas no capítulo 2.

Uma maneira natural de melhorar o desempenho de dispositivos baseados em grafeno é através da dopagem química. Isso faz com que a condutividade do material varie com o nível de dopagem, o portador de carga e com as interferências quânticas, sugerindo que o caminho mais viável para controlar suas propriedades eletrônicas seja a dopagem química. Esse método não impede seu comportamento de bom condutor [22].

Uma das formas mais eficazes de se abrir um *gap* nas bandas do grafeno é através da dopagem, e esta pode ser classificada em: dopagem por heteroátomo, por modificação química ou por ajuste de campo eletrostático. A dopagem por heteroátomo e por modificação química abrem uma banda proibida e ajusta o nível de Fermi do grafeno. Porém, a dopagem por ajuste de campo eletrostático não é capaz de abrir uma banda proibida e somente altera o nível de Fermi do grafeno. Exemplos de técnicas de dopagem por heteroátomo são: descarga de arco, deposição por vapor químico, reação eletrotérmica e abordagens íon-irradiação [2].

Nesse trabalho, utiliza-se a técnica de dopagem por heteroátomo utilizando deposição por vapor químico (*Chemical Vapor Deposition* - CVD) visando a possível aplicação eletrônica do grafeno. Essa técnica é explicada em detalhes no capítulo 3, que também é utilizada para a produção de grafeno puro. Já existem na literatura artigos que conseguem eficientes dopagens do tipo-p (buracos) e do tipo-n (elétrons) por meio de incorporação de heteroátomos na rede do grafeno [22]. A ideia desse trabalho é conseguir a dopagem com nitrogênio através de uma fonte líquida apenas. A dopagem com nitrogênio será melhor discutida no capítulo grafeno.

Um método de caracterização ideal para o grafeno puro ou dopado é a espectroscopia Raman pois essa técnica é rápida e não-destrutiva, possui alta resolução e fornece informação eletrônica e estrutural da amostra. Com ela é possível identificar, entre outras coisas, danos estruturais e mudanças químicas no grafeno [14]. Porém, não nos fornece uma análise química dos átomos presentes na amostra. Para isso, utiliza-se uma outra técnica chamada espectroscopia fotoeletrônica por raios-X. Com essa técnica somos capazes de identificar os átomos e como eles estão ligados na rede do grafeno sem destruir a amostra. Essas técnicas serão melhor explicadas no capítulo 4.

Os resultados obtidos com as técnicas de caracterizações descritas são apresentados no capítulo 5, assim como a análise de dados. No capítulo 6 são discutidos os resultados obtidos e é apresentado uma breve conclusão do trabalho. Além disso, discute-se possíveis aplicações para o material produzido e sugere-se algumas ideias para aprimorar seu estudo.

Capítulo 2

Grafeno

O grafeno é um material com perspectivas de aplicação tecnológica na indústria eletrônica, já que suas propriedades de condução podem ser controladas pela ação de campos elétricos aplicados através de *gates* e pelo fato de ser um filme estável e com espessura de uma camada atômica ($\approx 0,1nm$). Além disso, ele é um material intrinsecamente bidimensional, com uma rede do tipo favos de mel (*honeycomb*), e possui um espectro de energia peculiar [19] [21] [23].

2.1 Estrutura Eletrônica

Um átomo de carbono possui seis elétrons distribuídos nos orbitais atômicos da seguinte forma: $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$. Os elétrons do orbital $1s$ são essencialmente inertes e não contribuem para a ligação química. No grafeno, os orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ hibridizam para formar três novos orbitais planares, chamados sp^2 , em que cada um deles contém um elétron. Os orbitais sp^2 de átomos diferentes hibridizam levando à formação das ligações σ . Estas ligações químicas formam um ângulo de 120° entre eles e são responsáveis pela estrutura hexagonal da rede do grafeno [24]. A ligação química dos átomos de carbono no grafeno é dada por esses três orbitais e as propriedades mecânicas do grafeno são determinadas pela rigidez da ligação. O orbital p_z é perpendicular ao plano da folha de grafeno. Esses orbitais p_z de átomos diferentes hibridizam para formar ligações covalentes π . Cada orbital p_z contribui com um elétron[5]. Portanto, os átomos de carbono definem os sítios na rede. Isso é chamado de um sistema *half-filled*. Os orbitais π são responsáveis pelas propriedades eletrônicas incomuns no grafeno, ver figura 2.1.

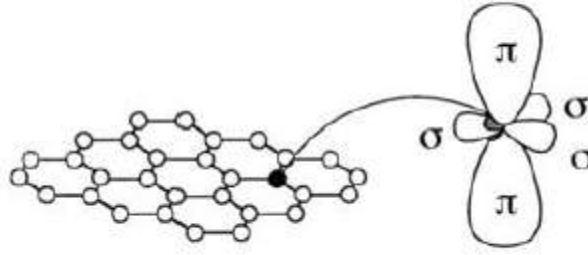


FIGURA 2.1: Ilustração dos três orbitais σ no grafeno e do orbital π perpendicular a folha de grafeno. [5].

2.2 Estrutura Cristalina

O grafeno possui flexibilidade estrutural que se reflete em suas propriedades eletrônicas. A hibridização sp^2 produz uma estrutura trigonal no plano com uma ligação entre átomos de carbonos que possuem uma separação de 0,142nm ($a_{CC} = 0,142$ nm) [6]. Portanto, a rede do grafeno pode ser interpretada como duas redes triangulares cada uma contendo sítios de carbonos equivalentes. Cada célula unitária contém dois átomos, A e B (figura 2.2-a), vale acrescentar que do ponto de vista químico são dois átomos idênticos. Os vetores dessa célula unitária podem ser escritos como

$$\vec{a}_1 = \frac{a_{CC}(3, \sqrt{3})}{2} \quad e \quad \vec{a}_2 = \frac{a_{CC}(3, -\sqrt{3})}{2} \quad (2.1)$$

Se usarmos as condições de contorno, os estados de Bloch são caracterizados pelos vetores de momento na forma

$$\vec{p} = \frac{m_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{m_2}{N_2} \vec{b}_2 \quad (2.2)$$

com m_1 e m_2 formando um conjunto de números inteiros que vão de 0 à $N_1 - 1$ e de 0 à $N_2 - 1$, respectivamente. Os números N_1 e N_2 são números da célula unitária ao longo das direções de $\vec{a}_1$ e de $\vec{a}_2$, respectivamente. O número total de células unitárias é $N_c = N_1 N_2$. Os vetores da rede recíproca são dados por

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi(1, \sqrt{3})}{3a_{CC}} \quad e \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi(1, -\sqrt{3})}{3a_{CC}} \quad (2.3)$$

Os pontos K e K' da primeira zona de Brillouin, figura 2.2, são importantes na física do grafeno. Esses pontos são chamados de pontos de Dirac (equação 2.4).

$$\vec{K} = \frac{2\pi}{3a_{CC}}(1, \frac{1}{\sqrt{3}}) \quad e \quad \vec{K}' = \frac{2\pi}{3a_{CC}}(1, -\frac{1}{\sqrt{3}}) \quad (2.4)$$

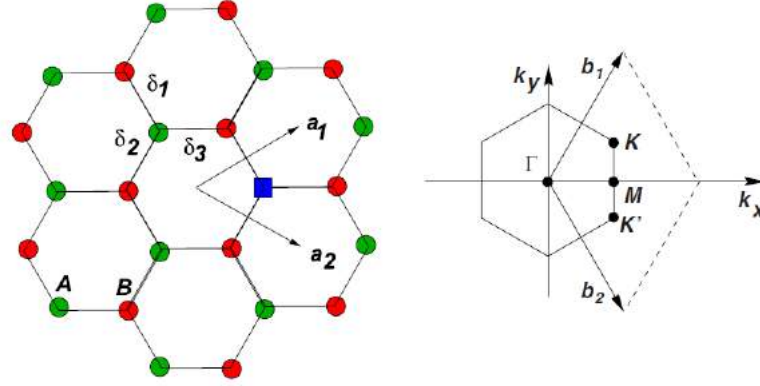


FIGURA 2.2: Esquerda: Rede de favos de mel (**honeycomb**) do grafeno com a interpretação de duas redes triangulares representadas pelos vetores $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$. Direita: Primeira zona de Brillouin representadas pelos vetores $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$ e os Pontos de Dirac K e K' [6].

A existência de um *gap* zero no pontos de Dirac $K(K')$ vem da necessidade de simetria da rede hexagonal de carbono com dois sítios A e B serem diferentes mas equivalentes um para o outro por simetria. Se esses sítios tiverem átomos diferentes de carbono, como por exemplo B ou N, então a energia E_{2p} do sítio será diferente e portanto a energia de dispersão irá mostrar um *gap* de energia entre as bandas π e π^* [15].

A qualidade de sua rede cristalina também é responsável pela alta condutividade elétrica mesmo em temperatura ambiente, característica que não se observa em outras substâncias. Logo, os elétrons do grafeno podem viajar sem serem espalhados por imperfeições na rede cristalina.

2.3 Tight-binding

Em Física da Matéria Condensada, as propriedades eletrônicas são determinadas pela natureza do espectro do último nível preenchido, cuja a energia define o nível de Fermi. Portanto, a física do grafeno é determinada pelo espectro de energia relacionado com o topo da banda de valência e com o fundo da banda de condução.

Podemos calcular a relação de dispersão do grafeno utilizando a aproximação do modelo *tight-binding*, onde consideramos que os núcleos atômicos consistem em um sítio isolados entre si e consideramos somente o movimento do elétron de um sítio para outro. As bandas formadas no gráfico da relação de dispersão $E(\vec{k})$, que existem por conta dos orbitais π , são as responsáveis pelas propriedades eletrônicas e óticas desse sólido. Dessa forma, utilizamos como base as funções de Bloch construídas a partir dos orbitais atômicos p_z . Vamos considerar apenas interações entre primeiros vizinhos.

Como para o grafeno a sua rede é formada por duas redes triangulares, teremos que transformá-la numa única rede de Bravais. Os elétrons podem se mover para os primeiros vizinhos. Os primeiros vizinhos estão representados por δ_1 , δ_2 e δ_3 na figura 2.2, ou seja, são os vetores que conectam as duas redes[24].

$$\delta_1 = \frac{a_{CC}}{2}(-1, \sqrt{3}) = \frac{1}{3}(\vec{a}_1 - 2\vec{a}_2) \quad (2.5)$$

$$\delta_2 = \frac{a_{CC}}{2}(-1, -\sqrt{3}) = \frac{1}{3}(\vec{a}_2 - 2\vec{a}_1) \quad (2.6)$$

$$\delta_3 = a_{CC}(1, 0) = \frac{1}{3}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2) \quad (2.7)$$

E os seis segundos vizinhos são dados por

$$\delta'_1 = \pm \vec{a}_1 \quad (2.8)$$

$$\delta'_2 = \pm \vec{a}_2 \quad (2.9)$$

$$\delta'_3 = \pm(\vec{a}_2 - \vec{a}_1) \quad (2.10)$$

Como os primeiros vizinhos são átomos da outra rede, o Hamiltoniano para a segunda quantização do modelo *tight-binding* responsável pelo movimento do elétrons numa rede de Bravais é [6]

$$H = -t \sum_{\langle n, m \rangle} a_n^\dagger b_m + b_m^\dagger a_n \quad (2.11)$$

onde n, m são índices de vetores que indicam a posição do elétron na rede e lembrando que as interações são entre os primeiros vizinhos.

A grande dificuldade é em diagonalizar a Hamiltoniana, por isso usamos os operadores de aniquilação e criação que são dados por [25]

$$\alpha_k^\dagger = \frac{1}{\sqrt{A}} \sum_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} a_n^\dagger \quad (2.12)$$

$$a_n^\dagger = \frac{1}{\sqrt{A}} \sum_k e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \alpha_k^\dagger \quad (2.13)$$

e

$$\beta_k^\dagger = \frac{1}{\sqrt{A}} \sum_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} b_n^\dagger \quad (2.14)$$

$$b_n^\dagger = \frac{1}{\sqrt{A}} \sum_k e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_n + \delta_3} \beta_k^\dagger \quad (2.15)$$

onde $\vec{R}_n$ é o vetor associado a algum ponto da rede, a_n é a distância entre os vizinhos na direção.

Usando como base a rede de átomos A, os operadores podem ser escritos como

$$a_n^\dagger = \sum_k e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_n^A} \alpha_k^\dagger \quad e \quad b_n^\dagger = \sum_k e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_n^A + \delta_3} \quad (2.16)$$

Substituindo a equação 2.16 na equação 2.11 podemos resolver o problema de autovalores e encontrar os valores das bandas de energia dado pela equação

$$E_\pm(\vec{K}) = \pm t \sqrt{3 + f(\vec{K})} \quad (2.17)$$

onde

$$f(\vec{K}) = 2\cos(\sqrt{3}k_y a_{CC}) + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a_{CC}\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a_{CC}\right) \quad (2.18)$$

sendo que o sinal + está relacionado com a banda que contém as energias mais altas (banda de condução), π^* , e o sinal – está relacionado com a banda que contém as energias mais baixas (banda de valência), π . Portanto, o espectro de energia originado pelos orbitais π possui duas bandas de energia que estão representadas na figura 2.3.

Para obtermos a dispersão dos elétrons, podemos expandir a equação 2.18 próximo dos pontos K e K' (equação 2.4) como $\vec{k} = \vec{K} + \vec{q}$, com $|\vec{q}| \ll |\vec{K}|$

$$E_\pm(\vec{q}) \simeq \pm v_F |\vec{q}| + O[(q/K)^2] \quad (2.19)$$

onde $\vec{q}$ é o momento medido relativo ao pontos de Dirac e v_F é a velocidade de Fermi[6].

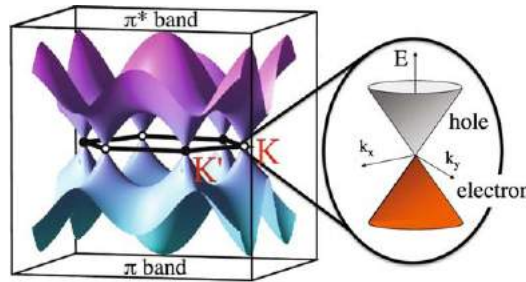


FIGURA 2.3: Bandas π e π^* do grafeno. Numa simples aproximação, as bandas π e π^* são simétricas em relação as bandas de valência e de condução. A relação de dispersão linear próximo aos pontos K (pontos brancos) e K' (pontos pretos) são ilustradas no cone de Dirac [5].

A energia de dispersão dada pela equação 2.19 é similar a energia de partículas ultra relativísticas. Essas partículas podem ser descritas pela equação de Dirac sem massa já que a massa efetiva dos elétrons no grafeno é nula. A massa ciclotron é definida pela aproximação semi-clássica [26]

$$m^* = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{\partial A(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F} \quad (2.20)$$

com $A(E)$ sendo a área no espaço dos momentos k contendo o orbital, que é dado por

$$A(E) = \pi q(E)^2 = \pi \frac{E^2}{v_F^2} \quad (2.21)$$

Usando a equação 2.21 na equação 2.20, obtemos

$$m^* = \frac{E_F}{v_F^2} = \frac{k_F}{v_F} \quad (2.22)$$

A densidade eletrônica n é relacionada com o momento de Fermi k_F como $k_F^2/\pi = n$ (com a contribuição dos dois pontos de Dirac K e K' e incluindo o spin), o que nos dá

$$m^* = \frac{\sqrt{\pi}}{v_F} \sqrt{n} \quad (2.23)$$

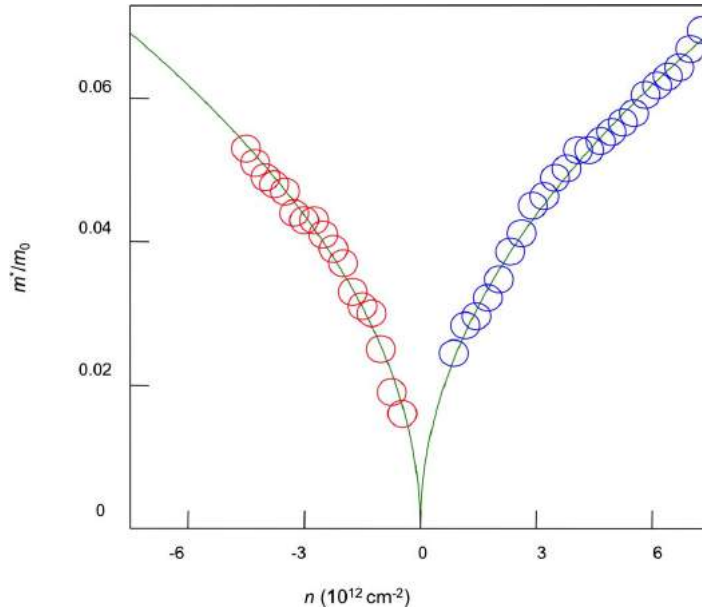


FIGURA 2.4: Massa ciclotron de portadores de carga no grafeno como uma função da sua concentração n . Positivos e negativos n correspondem aos elétrons e buracos, respectivamente. Os símbolos são os dados experimentais extraídos da dependência da temperatura das oscilações SDH; As curvas sólidas são o melhor ajuste pela equação 2.23. m_0 é a massa de elétrons livres. [6].

Fazendo o gráfico da equação 2.23 com dados experimentais (figura 2.4) podemos estimar a velocidade de Fermi e o parâmetro de *hopping* como $v_F \simeq 10^6 \text{ms}^{-1}$ e $t \simeq 3\text{eV}$, respectivamente.

2.4 Dopagem com Nitrogênio

Várias tentativas em fabricar um dispositivo eletrônico baseado no grafeno foram desenvolvidas por ele possuir propriedades eletrônicas únicas. A técnica de dopagem é a mais usada pois cria *gaps* entre suas bandas de condução e valência. Essa técnica consiste em introduzir átomos de elementos diferentes (impurezas) no material [27].

Estudos teóricos e experimentais mostram que é possível fazer semicondutores tipo-p e do tipo-n no grafeno substituindo átomos de carbono por átomos de boro e nitrogênio, respectivamente. Os átomos dopantes modificam sua estrutura eletrônica formando um *gap* de energia entre as bandas de condução e de valência [28].

A dopagem em nanotubos de carbono (CNT) se mostrou eficaz e ampliou consideravelmente suas aplicações. O desafio é fazer a mesma coisa para o grafeno. Existem duas formas de obter grafeno dopado, são elas: a adsorção de gás, de metal, ou de moléculas orgânicas na superfície do grafeno ou dopagem substitucional introduzindo heteroátomos na rede do grafeno. Todos esses métodos são capazes de controlar suas propriedades eletrônicas [29].

Como será explicado na seção 3.2, o crescimento de grafeno ocorre através da adsorção e dissociação dos gases reagentes e de sua precipitação na superfície metálica catalítica. Se os reagentes introduzidos no crescimento conterem nitrogênio, os átomos de nitrogênio também serão absorvidos, dissociados e precipitados para dentro da rede [7]. O átomo de nitrogênio é um dos mais utilizados por estar próximo ao carbono na tabela periódica, por seu tamanho ser similar ao do átomo de carbono e por conter um elétron a mais que o carbono introduzindo elétrons como portadores de carga [2].

A escolha da fórmula molecular do precursor é importante pois estudos teóricos mostram que as diferentes ligações influenciam na obtenção ou não de grafeno dopado. Essas ligações podem ser simples entre carbonos, duplas entre carbonos e triplas entre carbono e nitrogênio. A explicação é que mesmo em baixas temperaturas é fácil de se quebrar uma ligação simples, deixando as ligações duplas e triplas na superfície catalítica. Para obter grafeno dopado a temperaturas superiores a 400°C , a ligação tripla precisa ser quebrada pois ela forma moléculas voláteis na superfície tornando-as preferenciais na remoção [29].

Existem três possibilidades de configurações para o nitrogênio se ligar na rede do grafeno quando ocorre dopagem. Essas configurações podem ser do tipo N-grafítico (N-quaternário), N-piridínico ou N-pirrólico, como podem ser vistas nas figura 2.5.

As ligações N-piridínicas e N-pirrólicas se encontram num sistema conjugado π e contribuem para esse sistema com um ou dois p-elétrons [7]. Entretanto, as ligações N-pirrólicas

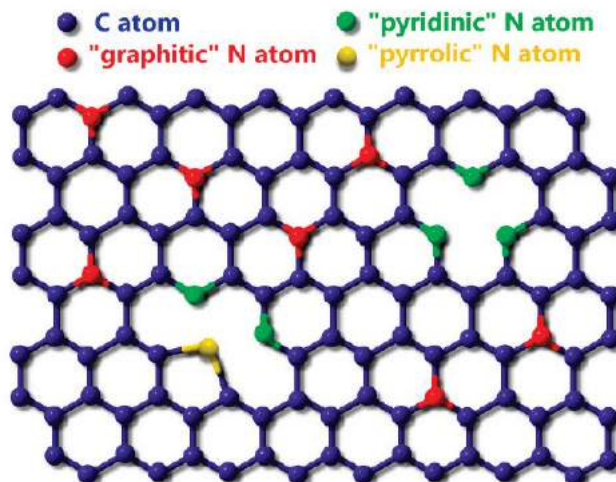


FIGURA 2.5: Os três tipos de ligações de átomos de nitrogênio na rede do grafeno[7].

formam um pentágono ao invés de um hexágono como nas N-piridínicas. Já as ligações N-grafíticas se referem aos átomos de nitrogênio que substituíram átomos de carbono no anel hexagonal. Entre esses tipos de ligações, as que possuem hibridização do tipo sp^2 são as N-grafíticas e N-piridínicas e do tipo sp^3 é a N-pirrólica [29]. As propriedades elétricas e óticas do N-grafeno são extremamente sensíveis com o tipo de ligação. Quando a ligação N-grafítica é predominante a dopagem é do tipo-n e quando as outras duas são dominantes a dopagem é do tipo-p [30].

As principais alterações que uma monocamada de grafeno sofre com a dopagem de nitrogênio é a mudança do nível de Fermi para cima do ponto de Dirac e a densidade de estado próxima ao nível de Fermi é suprimida. Dessa forma, irá se abrir um *gap* entre as bandas de valência e de condução. Isso torna o N-grafeno um forte candidato para aplicações em várias áreas ampliando suas aplicações, como por exemplo na fabricação de sensores, baterias [31], supercapacitores, células solares etc [29].

Existem outras formas de se obter grafeno dopado com nitrogênio sem ser pelo método descrito. A maioria dos artigos utilizada o CVD com uma mistura de gases de metano (CH_4) e amônia (NH_3) [7, 9, 29], descarga de arco [29], tratamento térmico [29] e tratamento de plasma [3, 29].

Capítulo 3

Obtenção de Grafeno

Para o grafeno ser utilizado em aplicações é necessária a produção de filmes de alta qualidade e de grande área. Existem várias técnicas para o seu crescimento, como por exemplo: esfoliação mecânica [32], sublimação de carbetos [10] e deposição química por vapor (CVD - *Chemical Vapor Deposition*) [12, 33–35]. O CVD é o mais indicado na sua produção pois é capaz de produzir grafeno em substratos de metais de transição com grandes áreas ($\sim cm^2$) e de alta qualidade (poucos defeitos estruturais), possuindo, também, um baixo custo e uma estrutura simples. Entretanto, o uso desse método exige uma etapa posterior, a transferência desse grafeno para um substrato para a sua utilização em diferentes aplicações físicas.

3.1 Deposição Química por Vapor (CVD)

A deposição de vapor químico (*Chemical Vapor Deposition* - CVD) é um processo de crescimento de filme fino sem reação com o substrato que consiste em depositar material sólido a partir de uma fase gasosa. Nesse caso, os filmes são formados pela reação química de espécies convenientes na superfície do substrato. Na figura 3.1, podemos ver os processos para essa deposição. A partir da entrada controlada do gás na câmara de reação, ocorre a convecção e a difusão desses gases e de seus subprodutos oriundos de suas reações para a superfície do substrato. Na superfície ocorre a adsorção (física e química) e a reação entre esses átomos forma o filme. Por fim, ocorre a dessorção dos subprodutos das últimas reações e esses são removidos da câmara [8].

O processo de nucleação começa pela condensação (solidificação) de átomos ou moléculas no substrato iniciando a formação de núcleos, que são pequenos aglomerados desses átomos ou moléculas. Os núcleos se espalham aleatoriamente sobre a superfície do substrato

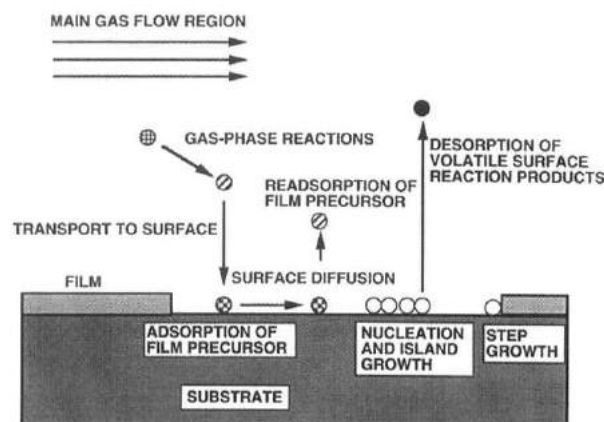


FIGURA 3.1: Esquema do processo de crescimento de um filme por CVD [8].

e vão aumentando a medida que interagem com outros átomos ou moléculas. Quando os núcleos entram em contato uns com os outros ocorre a coalescência que resulta em estruturas maiores. Esse processo continua até que se forme um filme contínuo [8].

A forma com que as espécies químicas são levadas à superfície é importante para garantir a deposição ou a uniformidade do filme, pois isso depende da chegada concomitante dos reagentes por toda a superfície do substrato. Otimizando o fluxo dos reagentes através do sistema e do substrato tem-se uma taxa de deposição de crescimento mais rápida. Um bom controle desse transporte de gases garante uma utilização mais eficiente dos mesmos e seus derivados barateando o custo do processo [8].

A técnica de CVD necessita de energia e esta pode ser térmica utilizando calor para ativar as reações gasosas ou por reações de fase gás-sólido. Também existem alguns sistemas que utilizam fótons ou plasma. A grande utilização do CVD térmico gerou a construção de inúmeros sistemas. Esse métodos de CVD são diferenciados como baixa e alta temperatura, pressão atmosférica e baixa pressão, parede fria e quente, e fechada e aberta. Contudo, é difícil comparar o desempenho de sistemas individuais mesmo sendo depositado o mesmo material [8].

3.2 Crescimento de Grafeno por CVD

O tipo de CVD usado é o reator de CVD de baixa pressão (LPCVD - *Low Pressure Chemical Vapor Deposition*) que possui a vantagem de uma excelente uniformidade e pureza, porém necessita altas temperaturas e possui baixa taxa de deposição. O controle da quantidade de camadas do grafeno é a maior dificuldade já que essa técnica possui muitas variáveis (temperatura, precursor, tempo de deposição, taxa de resfriamento etc) [8].

Para o crescimento de grafeno introduzimos um substrato, que será um metal catalisador. A escolha de um metal de transição como substrato depende da solubilidade do carbono no metal e a afinidade desse metal em formar carbetos (compostos binários que contém carbono) com o carbono [10]. A solubilidade e a taxa de resfriamento são fundamentais para determinar o número de camadas do grafeno. Existem mais critérios para a escolha do substrato como a capacidade e eficácia em adesão ao substrato, custo, pureza, tamanho do grão, controle de orientação etc. Infelizmente, até hoje ainda não se possui um único metal que preencha todos os requisitos desejados [36].

Esse substrato é colocado dentro de um tubo de quartzo que é colocado no forno CVD. O sistema é inicialmente bombeado até se atingir alto vácuo. Antes do crescimento é feita uma limpeza do substrato numa atmosfera de hidrogênio e/ou argônio. Utiliza-se um gás precursor que atua como fornecedor de átomos de carbono que alimentam a reação responsável pela geração do grafeno. O gás utilizado na atmosfera do CVD é responsável pela quebra da molécula do gás precursor e sua aderência ao substrato através da adsorção física. O forno pode ser rapidamente ou lentamente resfriado afim de controlar e manter a camada depositada de carbono que se cristalizou em uma camada contínua de grafeno sobre o substrato [12]. Um esquema de um forno CVD está representado na figura 3.2.

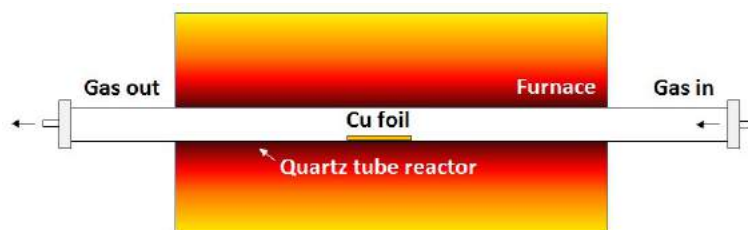


FIGURA 3.2: Esquema do sistema CVD [9].

Atualmente, nosso laboratório é capaz de crescer amostras de grafeno puro em grandes áreas de alta qualidade utilizando quatro precursores diferentes: gás metano, etanol, propanol e metanol. Entretanto, nesse trabalho utilizou-se apenas o gás metano como precursor gasoso, pois ele produz um grafeno de melhor qualidade. O etanol (C_2H_5O) foi utilizado para se dominar a técnica de crescimento de grafeno utilizando fontes líquidas como precursor no CVD. Para a produção do grafeno dopado com nitrogênio, utilizou-se como precursor líquido a acetonitrila (C_2H_3N), que é a menor nitrila possível.

3.2.1 O Substrato

Como mencionado na seção 3.2, deve-se encontrar um metal catalisador que possua baixa afinidade com o carbono. Para isso, ele deve ter uma configuração eletrônica estável e formar ligações fracas com o carbono na superfície. Além disso, deve possuir baixa

solubilidade. Vários metais já foram testados, por exemplo o ferro (Fe), o cobalto (Co), o níquel (Ni) e o cobre (Cu) [10].

Dentre esses metais, o cobre é a melhor escolha pois possui baixa afinidade com o carbono, uma configuração estável e baixíssima solubilidade para o carbono. A baixa solubilidade favorece um melhor crescimento já que na fase de resfriamento do CVD a espessura do filme pode aumentar devido à precipitação do excesso de carbono em metais com alta solubilidade ao carbono formando grafite [12]. O gráfico da solubilidade do cobre com o carbono é mostrado na figura 3.3. Mais uma vantagem do cobre é que folhas finas possuem um baixo custo e podem ser facilmente corroídas usando solventes facilitando a transferência do grafeno para outros substratos (mais detalhes na seção 3.4).

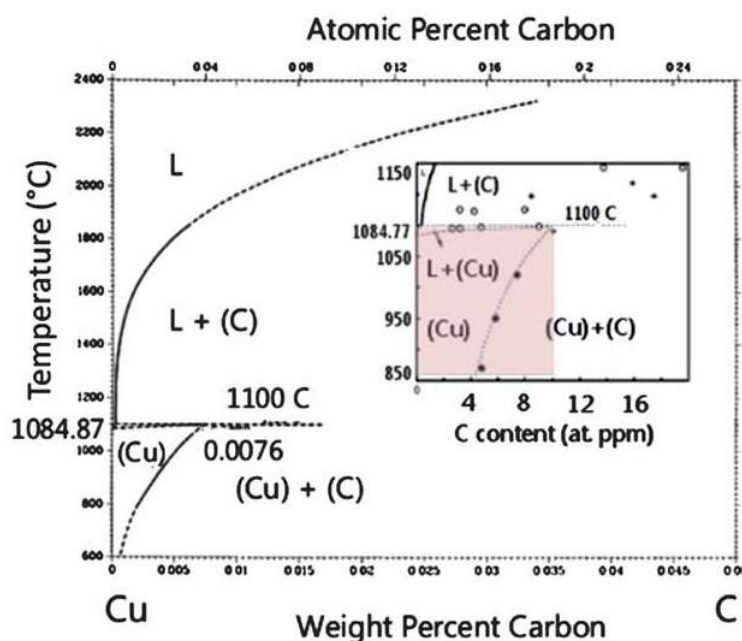


FIGURA 3.3: Pode-se ver a baixa solubilidade do cobre que é aproximadamente 0,008% de peso de carbono à 1084°C [10]

Uma representação esquemática do crescimento de grafeno no cobre pode ser vista na figura 3.4. Na figura 3.4-a tem-se a folha de cobre. Essa folha vem coberta com óxidos nativos, CuO e Cu_2O , que reduz sua atividade catalítica. Esses óxidos são formados pela exposição do cobre ao ar. Eles inibem a adesão de filmes em sua superfície [37]. Para removê-los, as folhas de cobre sofrem um pré-tratamento antes da deposição do grafeno. Portanto, a preparação da folha de cobre é um dos fatores mais importantes para garantir uma deposição de grafeno de alta qualidade. Esse tratamento visa a diminuição desses óxidos nativos e no aumento do tamanho dos grãos de cobre, eliminando defeitos estruturais pois reorganiza sua morfologia e proporciona uma deposição mais homogênea facilitando o crescimento do grafeno [13].

Geralmente, esse tratamento é feito com o aquecimento dessas folhas em vácuo numa atmosfera de hidrogênio e/ou argônio em altas temperaturas. Também pode-se usar ácido acético aquecido por diferentes tempos antes das folhas serem inseridas no CVD [10, 33, 37, 38]. O cobre abaixo da camada de óxidos não é oxidado ou atacado pelo ácido acético à temperatura ambiente. A superfície do cobre resultante resiste por 1 min a exposição do ar sem sofrer oxidação. A secagem com nitrogênio após esse tratamento produz uma superfície brilhante sem vestígios do óxido [37].

Na figura 3.4-b tem-se a nucleação uniforme de ilhas de grafeno na superfície pré-tratada de cobre. Estes domínios de grafeno inicial tem orientações cristalográficas diferentes, dependendo das orientações cristalográficas dos grãos de cobre. A figura 3.4-c mostra que a medida que o tempo de crescimento aumenta, os domínios grafeno iniciais aumentam de tamanho [10]. Eventualmente, eles se aglutinam em um filme de grafeno contínuo conforme mencionando na seção 3.1.

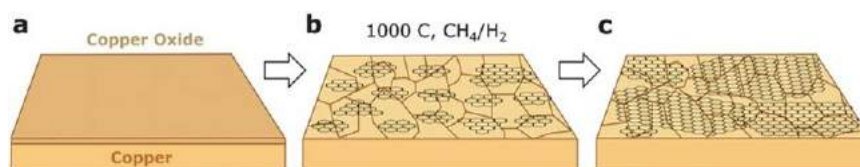


FIGURA 3.4: Esquema de crescimento de grafeno no cobre [10]

Portanto, as vantagens de usar o cobre (Cu) como substrato é obter-se uma deposição mais uniforme (superfície mais homogênea), alta qualidade de deposição (poucos defeitos) e grandes áreas de deposição. Em geral as folhas de cobre são adquiridas comercialmente com a espessura desejada. Porém essas folhas são facilmente danificadas e possuem muitas irregularidades em sua superfície. Quanto maior pureza tiver as folhas de cobre, maior a qualidade do grafeno crescido.

3.3 Sistema Experimental

O trabalho experimental foi desenvolvido no *Laboratório de Revestimentos Protetores e Materiais Nanoestruturados* do Departamento de Física da PUC-RJ. Um esquema do CVD utilizado é mostrado na figura 3.5.

Usa-se um forno CVD tubular horizontal com sistema de acionamento de gases, de fabricação da *FORTELAB*, São Carlos, que atinge 1200°C que é utilizado para o crescimento de grafeno. Nesse sistema, tem-se a opção de crescer grafeno puro usando como precursor o gás metano ou fontes líquidas como etanol, propanol, metanol. Pode-se ainda crescer grafeno dopado usando fontes líquidas como acetonitrila para crescer grafeno com

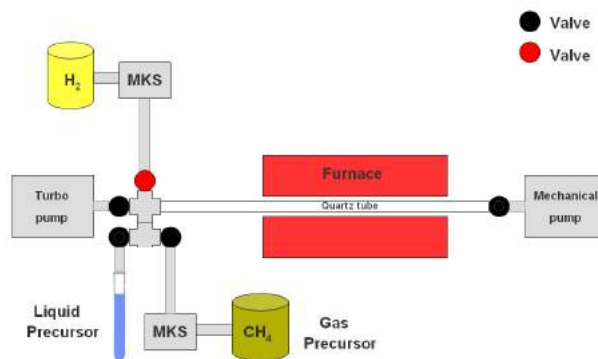


FIGURA 3.5: Esquema do aparato experimental usado no *Laboratório de Revestimentos Protetores e Materiais Nanoestruturados* do departamento de Física da PUC-RJ [11].

nitrogênio. Usa-se um fluxo de hidrogênio durante o crescimento. Acoplado ao sistema temos uma bomba mecânica da *Edwards modelo E2M1.5* e uma bomba turbo **Pfeiffer** afim de garantir um bom vácuo base (10^{-5} Torr). O tubo de quartzo utilizado possui 27 cm de diâmetro interno e 29 cm de diâmetro externo.

3.3.1 Limpeza do Sistema Experimental

Este tipo de sistema exige constantes procedimentos de limpeza. O tubo de quartzo, o substrato e a tubulação devem ser limpos sempre que forem ser utilizados. A tubulação deve ser limpa após a utilização para não deixar gases aprisionados no sistema. A remoção dos gases residuais é feita por meio da utilização de bombas de vácuo.

Como a fonte de calor (forno) envolve uma grande parte do tubo de quartzo, o filme se deposita não só no substrato como também nas paredes do tubo. Para remover os resíduos usa-se detergente (*Detertec*), água deionizada, acetona e álcool isopropílico. Nessa região, pode ocorrer também a formação de anéis de carbono. Esses anéis são removidos após a limpeza do tubo aquecendo-os à 700°C por 10 minutos no forno CVD colocado em uma capela aberto ao ar atmosférico.

As folhas de cobre usadas como substrato possuem $25\mu\text{m}$ de espessura e foram compradas das empresa *Sigma Aldrich* e *Alfa Aesar*. O tamanho padrão das amostras crescidas é de 2 cm x 2 cm. A limitação no tamanho das amostras produzidas em largura é dada pelo diâmetro do tubo de quartzo e em comprimento pela área exposta ao calor durante o crescimento.

Essas folhas ficam guardadas em vácuo para evitar uma grande oxidação do cobre. Os substratos são imersos em água DI, álcool isopropílico e acetona. Os béqueres são colocados no ultra som da *Unique modelo ultracleaner 700* durante 10 minutos para cada

solvente utilizado. Os substratos são separados em béqueres diferentes para evitar possíveis arranhões na superfície. Por fim, deve-se secar cada substrato com gás nitrogênio (N_2) para evitar a presença de bolhas de álcool na amostra.

3.3.2 Crescimento de Grafeno Puro

Com o sistema limpo e as amostras inseridas no tubo de quartzo, começa-se o crescimento mantendo uma pressão de 65mTorr em fluxo de H_2 de 2 sccm (*standard centimeter cubic per minute*). Esse fluxo é administrado pelo Controlador de Fluxo *MKS Type 247 4 Channel Readout* e é mantido durante todas as fases do crescimento.

Em seguida, liga-se o forno programado para alcançar a temperatura de $1000^\circ C$ deixando o sistema aquecendo. Quando esta temperatura for atingida, deixam-se os substratos cozinhando por 20 min na atmosfera de hidrogênio. Essa é a etapa de pré-tratamento do substrato, como explicado na subseção 3.2.1, afim de reduzir os óxidos nativos e para aumentar o tamanho do grão.

Após esse tratamento, aciona-se um fluxo de 18 sccm (*standard centimeter cubic per minute*) de gás metano, 490 mTorr, para dentro do tubo de quartzo fazendo a pressão total do sistema ($p_{base+H_2+CH_4}$) ficar em torno de 560 mTorr (ideal). O fluxo de metano administrado pelo Controlador de Fluxo *MKS Type 247 4 Channel Readout* é mantido durante 30 minutos à $1000^\circ C$. Por fim, o sistema é resfriado a uma taxa de $300^\circ C/min$ mantendo os fluxos de H_2 e de CH_4 ligados. As amostras são retiradas do sistema somente quando a temperatura está abaixo de $40^\circ C$. Um gráfico que esquematiza melhor o processo ser visto na figura 3.6.

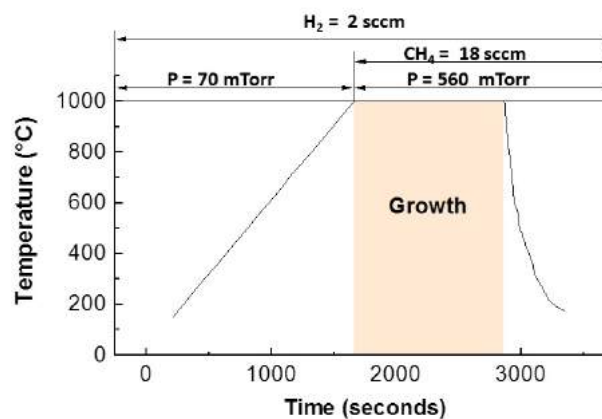


FIGURA 3.6: Esquema gráfico do que ocorre durante o crescimento do grafeno [12].

Uma outra maneira de crescer grafeno puro é utilizando fontes líquidas como etanol, propanol e metanol. Esses álcoois são menos inflamáveis e mais baratos que o gás metano

tornando-os vantajosos precursores. Para isso, o procedimento de crescimento é similar ao do metano. Libera-se o fluxo de hidrogênio da mesma forma e faz-se o pré-tratamento do substrato. Porém quando usa-se fonte líquida, o controle do fluxo do precursor é manual. Portanto, na hora de liberar o precursor precisa-se anotar a pressão do sistema somar a essa pressão o valor desejado de pressão do precursor e abrir a válvula lentamente até que se atinja esse valor. Como a pressão no interior do tubo de quartzo é menor do que a pressão de vapor à temperatura ambiente dos líquidos utilizados como precursores, essa diferença de pressão faz com que os vapores do gás precursor sejam introduzidos no tubo. Após atingir o valor calculado, deixar crescer pelo tempo desejado, geralmente por 5 min [33]. Em seguida, o vapor de álcool é cortado e o sistema é rapidamente resfriado a uma taxa de $300^{\circ}\text{C}/\text{min}$ mantendo o fluxo de H_2 ligado. As amostras são retiradas do sistema somente quando a temperatura está abaixo de 40°C .

Mais detalhes de como todo processo é feito estão descritos no apêndice A.

3.3.3 Crescimento de Grafeno Dopado com Nitrogênio Usando Fontes Líquidas

O procedimento de crescimento de grafeno dopado com nitrogênio, é similar ao de fontes líquidas (subseção 3.3.2). Porém, usamos como precursor líquido a acetonitrila, que é a mais simples nitrila orgânica, também chamada de cianeto de metila. É um composto orgânico translúcido, inflamável, com temperatura de fusão e ebulição de -45°C e $81,6^{\circ}\text{C}$ e fórmula molecular $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ (figura 3.7). A acetonitrila apresenta um perfil tóxico e deve-se ter muito cuidado ao utilizá-la. Além disso, o crescimento é controlado pelo fluxo do precursor, tempo de exposição e temperatura de crescimento.

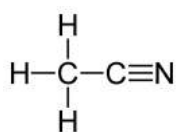


FIGURA 3.7: Fórmula estrutural da acetonitrila.

3.4 Transferência de Grafeno para Outros Substratos

Visando possíveis aplicações eletrônicas, utiliza-se a mobilidade do portador juntamente com a transparência ótica e a condutância para comparar a qualidade dos filmes de grafeno crescidos. Grafeno crescido em cobre deve ser transferido para um substrato isolante afim de tornar possível a medida de suas propriedades optoeletrônicas e de produzir dispositivos eletrônicos [10].

Para prevenir a destruição da camada atômica de grafeno durante o ataque ao substrato de cobre é necessário um suporte rígido. Nas transferências padrões, esse suporte é um polímero como PDMS (poli dimetilsiloxano) ou PMMA (poli metil metacrilato) depositado por *spin-coat* [39]. As análises de observações na literatura sugerem que o número de fissuras e defeitos é menor quando se utiliza PMMA como o polímero de suporte em comparação com o PDMS [10].

O PMMA pode ser obtido com diferentes pesos moleculares e pode ser preparado com diversos solventes, como por exemplo a anisole [40] ou o clorobenzeno [41], e em diferentes proporções. A figura 3.8 mostra a fórmula estrutural do PMMA. A solução de PMMA e sua concentração, assim como a rotação e o tempo de *spin-coating* são os fatores que determinam a espessura do polímero depositado sobre o grafeno.

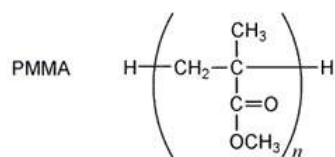


FIGURA 3.8: Estrutura molecular do PMMA.

A transferência padrão consiste em depositar uma camada de polímero sobre grafeno, remover quimicamente o substrato de cobre, depositar o grafeno no novo substrato e remover o polímero [10, 38, 40–42]. Alguns artigos fogem desse padrão criando novos métodos [39, 43] ou utilizando outros polímeros [44]. Alguns artigos aquecem o conjunto (cobre + grafeno + PMMA) após a sua deposição [41].

O cobre pode ser removido utilizando diferentes solventes, como nitrato de ferro III ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) [38, 40, 41], cloreto de ferro III (FeCl_3) [10, 36], persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) [36] e ácido nítrico (HNO_3) [36]. O FeCl_3 é o mais utilizado, pois ataca o cobre de forma lenta e eficaz sem formação de produtos gasosos ou precipitados.

O conjunto PMMA + grafeno + cobre é imerso numa solução corrosiva de um desses solventes até que fique apenas uma membrana de grafeno com PMMA flutuando na solução. Essa membrana pode ser facilmente observada e é suficientemente rígida para garantir a transferência para o substrato desejado [10]. A solução é removida com o auxílio de uma seringa e o conjunto é lavado com água deionizada (DI). Quando o grafeno com PMMA está numa solução que contenha somente água DI é possível pescar o grafeno com o substrato desejado [13]. A secagem do grafeno pode ser feita em temperatura ambiente [40, 41] ou aquecida [38] antes da remoção do PMMA.

A adesão do grafeno nos substratos de transferência é um desafio, pois o grafeno segue a morfologia da superfície do substrato durante o crescimento. Quando o substrato é o cobre, o grafeno transferido com o polímero não fica plano no substrato. Isso acontece

pois as folhas de cobre possuem superfície irregular e essa superfície fica mais áspera no CVD devido à sua reconstrução no processo de pré-tratamento do substrato (explicado em 3.2.1) e a alta temperatura durante o crescimento. Logo, pode ocorrer fissuras quando o polímero é removido devido a esse contato incompleto do grafeno com o substrato [38].

A remoção do PMMA pode ser feita de várias maneiras, a mais usual é em banho de acetona. Porém, a acetona frequentemente falha na completa remoção do polímero, deixando resíduo na superfície do grafeno [42]. Ocorre transferência de carga na interface entre o grafeno e o PMMA [43] e isso ocorre devido às fortes interações de dipolo entre o grafeno e o PMMA existente na superfície do grafeno [44]. Um esquema de todas as etapas desse processo pode ser visto na figura 3.9.

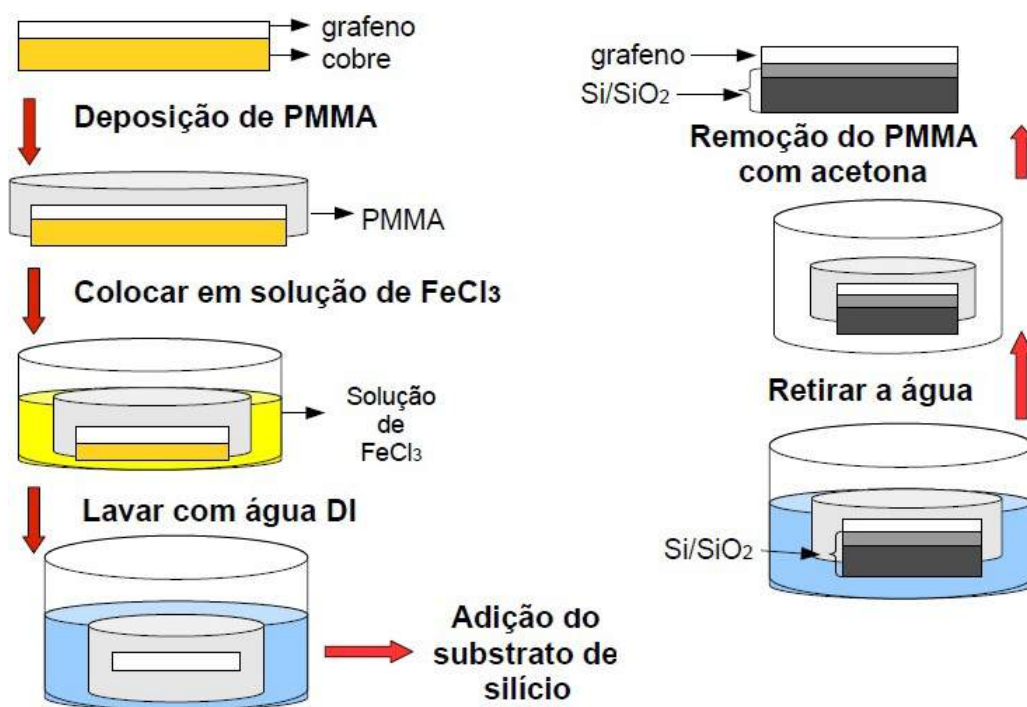


FIGURA 3.9: Esquema das etapas de transferência (adaptado de [13]).

As propriedades do grafeno são extremamente influenciadas pelo seu ambiente imediato incluindo resíduo de polímero e moléculas adsorvidas. Moléculas adsorvidas fisicamente na superfície do grafeno possuem impacto nas propriedades elétricas e térmicas, pela dopagem ou fornecendo sítios de espalhamento, que altera efetivamente a estrutura eletrônica do grafeno ou reduz o livre caminho médio dos portadores de carga ou dos fônons [45].

Capítulo 4

Técnicas de Caracterização

Para caracterizar o grafeno produzido pode-se utilizar técnicas não destrutivas e eficazes. Uma dessas técnicas é a espectroscopia Raman que é importante para determinar a qualidade da amostra e defeitos estruturais do grafeno produzido. Essa técnica possui alta sensibilidade à estrutura das ligações de carbonos com hibridização sp^2 . A espectroscopia Raman utiliza luz coerente que resulta em um espalhamento inelástico na rede por causa das interações ressonantes, o que permite o estudo das propriedades eletrônicas e vibracionais de moléculas e cristais. Essa técnica foi utilizada nos estudos de grafite, nanotubos e outras estruturas a base de carbono nas últimas décadas. Uma outra técnica utilizada é a espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (X-Ray photoelectron spectroscopy - XPS) que é importante para a análise química da amostra detectando possíveis impurezas. O XPS baseia-se no efeito fotoelétrico, onde os elétrons são gerados pela incidência de raios-X na amostra e a energia dos elétrons gerados nos diz sua origem (ligação na rede). Essa técnica é muito sensível à superfície. Ambas são técnicas simples mas exigem uma cuidadosa análise de seus espectros [36].

4.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é um fenômeno de espalhamento que consiste em observar o espalhamento da luz incidente na amostra afim de detectar as vibrações da rede do material. Os feixes espalhados possuem frequências (comprimento de onda) diferentes do original, ou seja, é um espalhamento inelástico de fótons gerando fônons [46]. As componentes que se deslocaram para frequências mais baixas são chamadas de espalhamento *Stokes*, e as que se deslocaram para frequências mais altas são chamadas de espalhamento *Anti-Stokes*. Para ocorrer um espalhamento mais eficiente a amostra deve ser excitada

por um feixe de laser, o que também possibilita o uso dessa técnica em regiões pequenas de uma amostra [47].

Essa técnica pode ser explicada por uma teoria clássica ou por mecânica quântica. Classicamente, o espalhamento Raman é explicado pela indução de um momento de dipolo através da radiação eletromagnética onde a polarizabilidade é responsável pelo deslocamento dos elétrons para produzir esse dipolo elétrico sob ação de um campo externo que é dependente do tempo. O espalhamento inelástico surge da superposição da frequência incidente (ν_i) com a frequência vibracional (ν_{vib}) dando origem as frequências $\nu_i - \nu_{vib}$ e $\nu_i + \nu_{vib}$ que correspondem respectivamente aos espalhamentos *Stokes* e *Anti-Stokes* [46]. A teoria clássica não consegue explicar a relação entre as intensidades desses espalhamentos. O espalhamento *Stokes* é mais intenso que o *Anti-Stokes*.

Analogamente, na descrição quântica, um fóton incidente cria uma perturbação dependente do tempo. Esse fóton possui uma energia $\hbar\omega_L$ que aumenta a energia do estado fundamental (E_{GS}), porém esta energia é menor que a do estado estacionário levando o sistema a um estado virtual. Esse estado virtual corresponde, na teoria clássica, a uma oscilação forçada dos elétrons com frequência ω_L [14]. O estado virtual é uma composição de funções que envolvem todos os estados possíveis: vibracional, rotacional e eletrônico; não sendo um estado eletrônico real da molécula [46].

O processo *Stokes* está associado a uma pseudo-absorção do fóton incidente (ω_L) fazendo uma transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado usando um estado intermediário virtual gerando um fônon de frequência Ω e um fóton de frequência ω_{Sc} . Já o processo *Anti-Stokes* está associado à emissão de um fóton (ω_L) fazendo a transição do primeiro estado excitado para o estado fundamental usando o estado virtual absorvendo um fônon Ω e emitindo um fóton ω_{Sc} . A relação entre as intensidades dessas componentes é determinada pelos fatores de Boltzmann [47].

Com menor probabilidade, pode ocorrer o espalhamento *Rayleigh*, que consiste no retorno do sistema para o estado fundamental com frequência do fóton emitido igual ao do fóton incidido caracterizando um espalhamento elástico [14]. Quando a energia da luz incidente ou espalhada coincide com um gap eletrônico do sistema, os estados intermediários virtuais correspondem a estados eletrônicos e o espalhamento Raman é amplificado. Esse fenômeno é chamado de espalhamento Raman ressonante [46]. Todas essas possibilidades de espalhamentos estão mostradas na figura 4.1.

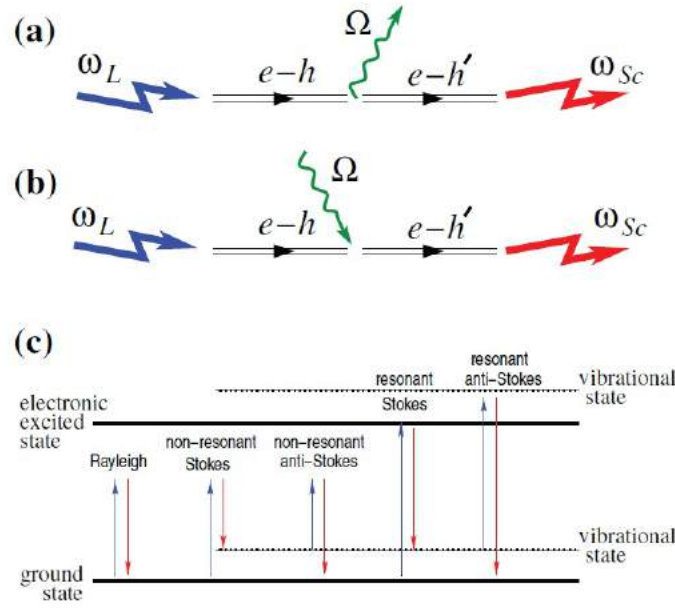


FIGURA 4.1: (a, b) Esquema das componentes *Stokes* e *Anti-Stokes*, respectivamente; (c) Esquema do espalhamento *Rayleigh* e do espalhamento Raman não-ressonante e ressonante[14].

4.1.1 Espectroscopia Raman de Grafeno

Como explicado na seção 2.1, o carbono possui 6 elétrons, sendo 2 desses pertencentes ao subnível 1s e 4 aos subníveis 2s e 2p. Os elétrons do subnível 1s são chamados de elétrons de caroço pois são fortemente ligados ao núcleo e não participam de ligações químicas. Os elétrons do nível $n = 2$ possuem uma diferença de energia entre os subníveis menor que a energia de ligação de dois átomos de carbono. Com isso, pode ocorrer a hibridização dos orbitais 2s e 2p em um único orbital sp^n ($n = 1, 2, 3$). Na configuração sp^2 , são formadas 3 ligações no plano como mostrado na figura 2.1 [15].

A figura 4.2 mostra o espectro de diferentes nanoestruturas de carbono com hibridização sp^2 [48]. O espectro Raman de filmes de carbono é dominado por esses orbitais sp^2 e é sempre ressonante por causa da sua dispersão peculiar de elétrons π [48].

Os fônons são quantas dos modos normais de vibração em redes cristalinas e são os principais responsáveis pela espectroscopia Raman em sólidos. Devido às propriedades dos fônons serem dependentes da estrutura atômica, eles são usados para diferenciar as estruturas de carbono sp^2 . O número de ramos da relação de dispersão dos fônons corresponde ao número de elétrons contidos na célula unitária [15].

Como somente 4 dos elétrons do carbono participam da formação de ligações e cada célula unitária do grafeno possui 2 átomos de carbono, isso significa que o grafeno possui 2 conjuntos de estados 2s e 2p totalizando 8 estados eletrônicos por célula [15]. Para

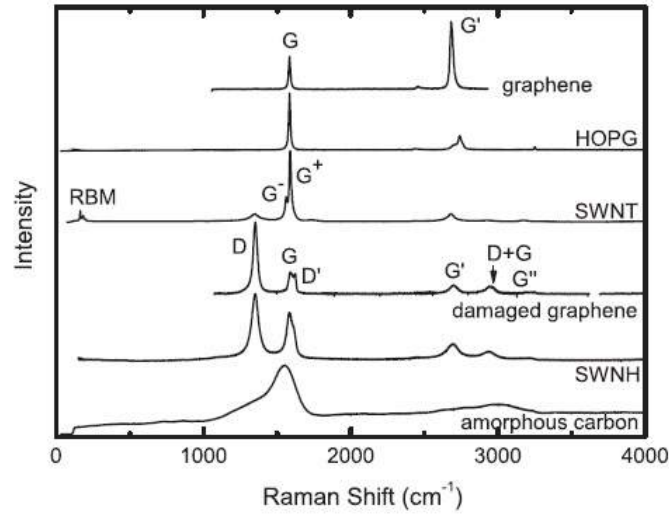


FIGURA 4.2: Diferentes espectros Raman para materiais a base de carbono com hibridização sp^2 [15].

cada átomo de carbono, três de seus elétrons formam ligações σ que hibridizam em sp^2 e o quarto elétron forma o orbital $2p_z$, que é perpendicular ao plano do grafeno e faz ligações covalentes π [15]. Uma representação disso por ser vista na figura 2.1.

O grafeno possui seis modos normais de vibração, sendo dois duplamente degenerados, no centro da zona de *Brillouin*. Dentre esses modos, três ramos são óticos (O) e três ramos são acústicos (A). Nesses ramos, os fônons podem se deslocar no plano (i) ou fora do plano (o), fazer translações transversais (T) ou longitudinais (L). Um dos modos degenerados pertence ao ramo ótico no plano e o outro ao ramo ótico fora do plano [14]. A figura 4.3 mostra os ramos óticos.

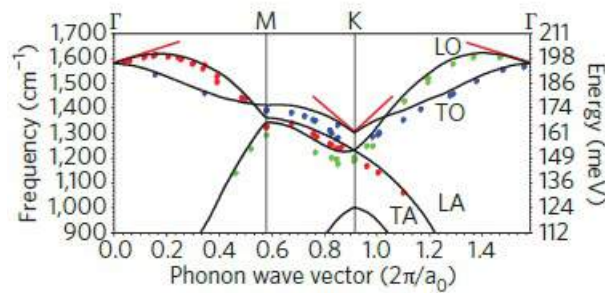


FIGURA 4.3: Dispersão de fônons do ramo ótico no grafeno: as linhas pretas representam as dispersões no plano, as linhas vermelhas as anomalias de *Kohn* e os pontos são os dados [14].

Na figura 2.2 podem ser vistos três pontos de alta simetria da zona de *Brillouin*, Γ no centro do hexágono, K no vértice do hexágono e M no centro do lado do hexágono. Existem também as linhas de alta simetria: T ao longo de ΓK , T' ao longo de KM e Σ ao longo de ΓM . O ponto Γ origina três ramos de dispersão de fônons correspondentes

ao ramo acústico: um para fora do plano (oTA), outro tangencial ao plano (iTA) e outro longitudinal ao plano (iLA), listados em ordem crescente de energia. Os outros três ramos restantes correspondem ao ramo ótico: um para fora do plano (oTO) e dois no plano (iTO e iLO) [15].

No grafeno ocorre a anomalia de *Kohn* no ramo longitudinal ótico (iLO) no ponto Γ e no ramo transversal ótico (iTO) no ponto K . Essa anomalia ocorre devido a um forte acoplamento elétron-fônon, e só acontece para determinados fônons com vetores de onda que conectam dois pontos da superfície de *Fermi*, em que acontece uma mudança repentina da blindagem eletrônica nas vibrações dos átomos [49].

A espectroscopia Raman é uma técnica relativamente simples, mas a parte mais importante é a interpretação de seu espectro. Para sistemas de carbono, se destacam algumas características não importando qual é a estrutura analisada. Essas características são duas bandas intensas (bandas G e 2D) e algumas modulações de segunda ordem que podem ser vistas na figura 4.2. Para se diferenciar as estruturas de carbono é necessário uma análise das variações da posição, das formas e da intensidade dessas bandas [50].

A espectroscopia Raman no grafeno é sempre ressonante devido à dispersão singular dos elétrons π [48]. Essa técnica nos dá informações úteis sobre os defeitos (banda D), vibrações no plano (banda G) e sua ordem de empilhamento (banda 2D) e possui a vantagem de não depender do substrato utilizado, pois o espectro Raman é uma característica intrínseca do grafeno [50].

4.1.1.1 Banda G

As duas principais bandas do grafeno e do grafite são chamadas de banda G (1580cm^{-1}) e banda 2D (2700cm^{-1}). A posição de seus picos variam de acordo com o comprimento de onda do laser utilizado. A banda G se origina da vibração dos átomos de carbono sp^2 no plano e possui fônons duplamente degenerados (TO e LO) no centro da zona de *Brillouin* [50].

4.1.1.2 Banda 2D

A banda 2D se origina a partir da dupla ressonância de dois fônons no processo Raman. Alguns autores usam a nomenclatura banda G' ao invés de banda 2D por ser a segunda banda mais intensa após a banda G no grafite. Essa banda está relacionada com a estrutura de banda de camadas de grafeno. A maior diferença do espectro Raman do grafite e da monocamada de grafeno (*single layer graphene* - SLG) é essa banda, pois no

SLG essa banda apresenta um único pico fino e simétrico e o grafite possui dois picos dentro dessa banda [50]. Essa diferença pode ser vista na figura 4.4.

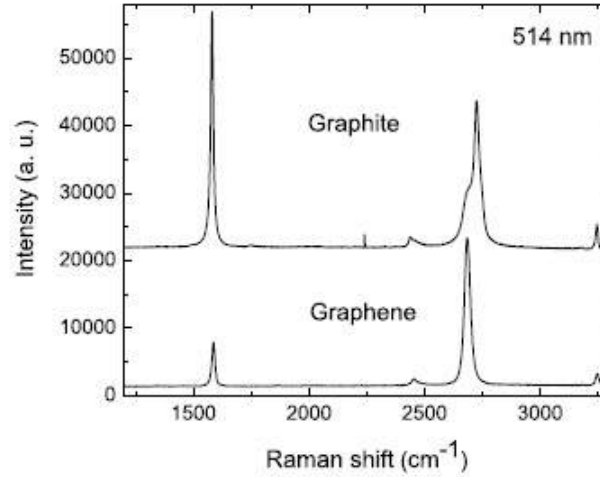


FIGURA 4.4: Espectros Raman de grafite e de grafeno com laser de 514 nm ajustados para terem a mesma intensidade do pico $2D$ em 2700cm^{-1} [16].

4.1.1.3 Banda D

A banda D surge de um processo de dupla ressonância intervalle (*intervalley*) originada por fônons TO no canto K da zona de *Brillioun*. Esta banda requer um defeito para a sua ativação e é extremamente dispersiva para a energia de excitação do laser devido à anomalia *Kohn* no ponto K [14]. Exemplos de defeitos que ativam essa banda são: a substituição de heteroátomos em sua rede, vacâncias e contornos de grão/bordas [4].

4.1.1.4 Banda D'

A banda D' surge em grafenos dopados ou defeituosos e se origina da dupla ressonância intravale no processo de espalhamento, que é a conexão entre dois pontos pertencentes ao mesmo cone em torno do ponto K (ou K') [4]. Ao comparar a intensidade do pico D com a do pico D' , conclui-se que o pico D' possui uma menor intensidade. Esse pico surge como um "ombro" do pico G . Porém, quando a amostra possui uma concentração baixa de defeitos, esse pico pode ser facilmente distinto do pico G e pode ter uma intensidade de até $1/3$ da intensidade do pico G [51].

4.1.1.5 Banda $2D'$

A banda $2D'$ se origina da conservação de momento que é satisfeita por dois fônons com vetores de onda opostos e nenhum defeito é necessário para a sua ativação [52].

4.1.1.6 Banda $D + D'$

A banda $D + D'$ é um pico fraco ativado por defeitos, situado em torno de 3000cm^{-1} , e corresponde a combinação das bandas D e D' [51]. Essa banda é a combinação de fônons com diferentes momentos em torno de K e Γ [52].

Os processos de formação dessas bandas estão representados na figura 4.5.

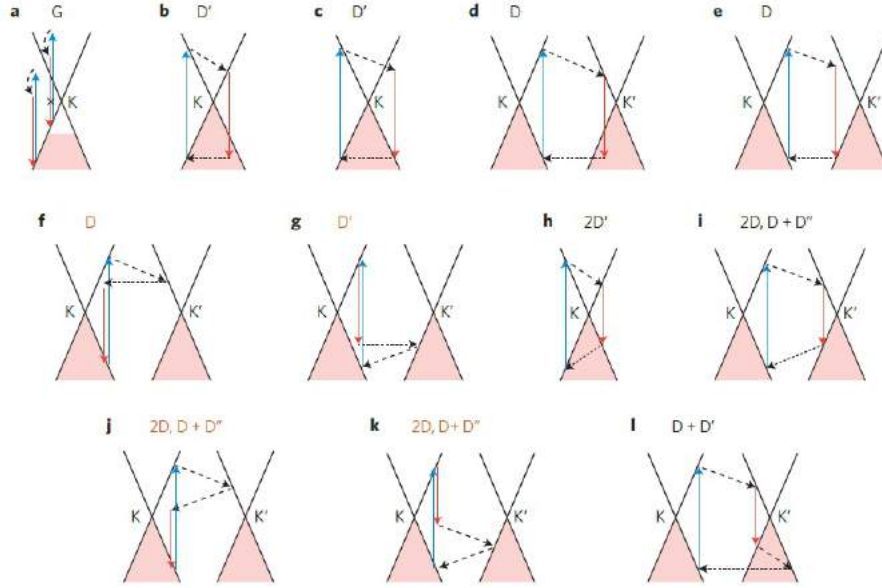


FIGURA 4.5: Esquema dos processos de formação das bandas Raman do grafeno [14].

4.1.1.7 Análises das Bandas

A intensidade da banda G aumenta quase linearmente conforme aumenta a espessura do grafeno. Isso pode ser explicado com o aumento das camadas de grafeno pois mais átomos de carbono são detectados. Logo, a banda G pode ser utilizada para determinar o número de camadas do grafeno [50].

A banda $2D$ torna-se mais larga e sofre desvio pro azul conforme a espessura do grafeno aumenta. A presença de uma banda $2D$ fina e simétrica é a característica principal para se identificar grafeno de uma única camada (SLG, do inglês *single layer graphene*). Infelizmente, as diferenças na banda $2D$ entre duas ou mais camadas de grafeno não são claras nos espectros Raman [50].

Portanto, uma forma de avaliar a qualidade do grafeno produzido é através da razão das intensidades das bandas $2D$ e G , I_{2D}/I_G . Pois, como foi explicado, essas bandas possuem características bem definidas para SLG e portanto, quanto maior valor tiver essa relação melhor a qualidade da monocamada de grafeno produzida. Pode-se esperar que

o grafeno produzido possui algumas camadas ou duas para valores inferiores ou iguais a 1 nessa relação. O grafeno multicamadas possui em torno 5 camadas, quando o número de camadas for maior o espectro Raman se assemelha ao do grafite.

A intensidade da banda $2D$ é sensível ao defeitos da rede e ao nível de dopagem. Logo, a intensidade dessa banda para o grafeno puro é mais alta do que para o grafeno dopado ou defeituoso. Com isso, a razão I_{2D}/I_G do grafeno defeituoso é maior que a do grafeno dopado [4].

Os picos D , D' e $D+D'$ são ativados por defeitos e aparecem em todos os espectros. Com o aumento da concentração de defeitos, o pico D' pode fundir-se ao pico G tornando-se um único pico largo. O pico $2D$ diminui até quase desaparecer e o pico $D+D'$ alarga aumentando sua intensidade [51].

A intensidade da desordem introduzida pela banda D pode ser usada para estimar a quantidade de defeitos no grafeno [4] através da razão I_D/I_G , porém como a intensidade do pico D pode corresponder a duas concentrações diferentes de defeitos, a razão das intensidades I_D/I_G torna-se ambígua. Portanto, essa razão não dá nenhuma informação sobre o tipo de defeito [51] e a banda D no grafeno é um único pico fino enquanto que no grafite é composto por dois picos [16]. Os espectros Raman de um grafeno defeituoso e de grafeno dopado com nitrogênio podem ser vistos na figura 4.6. Em ambos os espectros a banda G é originada por diferentes defeitos e possuem altas intensidades.

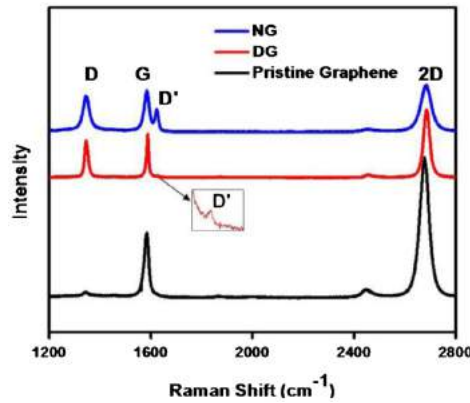


FIGURA 4.6: Espectros Raman de grafeno puro, grafeno defeituoso e grafeno dopado com nitrogênio [16].

Em comparação com o pico D , o pico D' possui uma maior dependência com a geometria dos defeitos. Se a concentração de defeitos for baixa, $I_{D'}/I_G$ será maior para defeitos do tipo lacunas (buracos) do que para sítios sp^3 [51].

Uma razão importante para a determinação do tipo de defeito é a razão das intensidades $I_D/I_{D'}$. Com ela pode-se identificar a natureza do defeito para baixas concentrações destes, como por exemplo, $I_D/I_{D'} \approx 7$ para lacunas (buracos), ≈ 13 para sítios sp^3 ,

$\approx 3,5$ para defeitos de fronteira (valores obtidos para linha do laser de 2,41eV) [4, 51]. Além disso, a banda D' é mais intensa em grafeno dopado do que em grafeno defeituoso e com isso a razão $I_D/I_{D'}$ é menor no caso de dopagem [4].

A espectroscopia Raman do grafeno não está totalmente desvendada, pois não se sabe ao certo se esta técnica é sensível a todos os tipos de defeitos. Acredita-se que ela é mais sensível a alguns defeitos do que a outros. Sendo assim, um espectro Raman que não surge a banda D não pode ser associado a um material livre de defeitos [51].

A largura a meia altura (*Full Width at Half Maximum* - FWHM) da banda $2D$ também é um parâmetro importante, pois este é sensível a todos os tipos de defeitos e com isso a FWHM sempre aumenta conforme aumenta a quantidade de defeitos [51].

4.1.1.8 Análises Para Dopagem com Nitrogênio

As dopagens do tipo elétron/buraco no grafeno afetam o acoplamento elétron-fônon e portanto afetam a frequência Raman. A banda G sofre um desvio para o azul (frequências mais elevadas) para ambos os tipos de dopagem devido à remoção da anomalia Kohn no ponto Γ . Já a banda $2D$ sofre um desvio para o vermelho (frequências mais baixas) para dopagem do tipo elétron (tipo-n) e um desvio para o azul (frequências mais elevadas) para dopagem do tipo buraco (tipo-p) [50].

O deslocamento da banda G é a assinatura da dopagem do grafeno, porém o desvio pro azul dessa banda e a razão I_{2G}/I_G não são suficientes para garantir a dopagem do grafeno com nitrogênio. Como os dopantes do N-grafeno se comportam como defeitos de contorno de grãos, a razão $I_D/I_{D'}$ é $\approx 3,5$, que é o valor estimado para esse tipo de defeito. O motivo para esse comportamento ainda não é conhecido [4].

4.2 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy* - XPS) se baseia no efeito fotoelétrico. Quando um feixe de raios-X incide sobre a superfície de uma amostra, elétrons são ejetados e analisados pelo espectrômetro, ou seja, ocorrerá absorção de um fóton que leva à ionização e à emissão de um elétron do caroço.

Elétrons do caroço são os elétrons mais internos e próximos ao núcleo. Portanto, através da fotoionização e da análise do feixe emitido pode-se estudar a composição e o estado

eletrônico da superfície de um material. Os elétrons podem ser espalhados elasticamente ou inelasticamente [17].

O efeito fotoelétrico é um fenômeno em que elétrons são ejetados de um material após a interação com radiação eletromagnética, como por exemplo, raios-X. Esses elétrons ejetados são chamados de fotoelétrons. No nível fundamental, onde não há excitação, a interação dos raios-X com a superfície consiste em interações entre fótons e elétrons. A energia cinética máxima dos fotoelétrons não varia com a intensidade da luz, ela é igual para um determinado comprimento de onda e é dada pela equação 4.1, onde h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton incidente, E é a energia do elétron que foi espalhado e E_{BE} é a energia de ligação [17].

$$E = h\nu - E_{BE} \quad (4.1)$$

A fotoemissão do elétron do átomo só ocorre se houver a transferência total da energia do fóton incidente para o fotoelétron. Essa interação gera um íon no material. Quando ocorre a ionização em uma de suas camadas internas, os elétrons se reorganizam no átomo afim de preencher a vacância deixada com um elétron de uma camada mais externa. A energia em excesso é liberada como um fóton de raios-X ou como um elétron *Auger*. O processo de liberação de um fóton é conhecido como fluorescência de raios-X e o de um elétron é conhecido como efeito *Auger*, no qual esse elétron ejetado é chamado de elétron *Auger*. O efeito *Auger* pode ser produzido pela incidência de raios-X ou de feixe de elétrons e possui maior ocorrência, por isso estará sempre presente nos espectros da técnica de XPS. Entretanto, tanto a energia do fóton de raios-X como a do elétron *Auger* são características do elemento emissor, ou seja, dependem apenas da energia de ligação dos elétrons envolvidos [17].

A energia de ligação é determinada através da medida da energia cinética do elétron emitido de acordo com a equação 4.2 e nos dá a informação do átomo fotoemissor [17].

$$E_{BE} = h\nu - E_{KE} - \Phi_{SP} \quad (4.2)$$

Na equação 4.2, o termo E_{BE} é a energia de ligação, diferença de energia entre o átomo neutro e seu estado excitado, E_{KE} é a energia cinética, E é a energia do fóton incidente e Φ_{SP} é a função trabalho do espectrômetro. A função trabalho da amostra não é igual a função trabalho do espectrômetro. A função trabalho do espectrômetro é conhecida pela calibração do equipamento quando instalado [17].

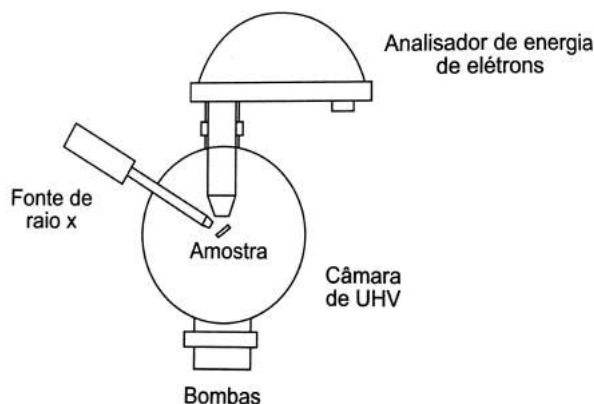


FIGURA 4.7: Esquema de um equipamento de XPS [17].

O equipamento de XPS é composto por uma fonte de energia de raios-X e um analisador de energia em um ambiente de ultra alto vácuo, um esquema pode ser visto na figura 4.7. Como essa técnica é uma técnica de superfície, é necessário o uso de feixes de raios-X com poucos elétron-volts de energia. Esse tipo de raios-X são chamados de raios-X macios, do inglês *soft X-rays*. A escolha do material do anodo influencia na energia do fóton produzido, pois esta deve ser alta o suficiente para excitar os elementos da tabela periódica [17].

Os anodos mais usados são o de alumínio (Al) e o de magnésio (Mg). Geralmente, os equipamentos possuem duplos anodos fornecendo fótons de energia de 1486,6eV para o anodo de Al e 1253,6eV para o de Mg [17]. A análise dos elementos obtidos é uma parte importante e é obtido por um conjunto de três componentes. São eles um sistema de lentes, um analisador de energia e um detector [17].

Primeiro, os elétrons passam pelo sistema de lentes que irá retardar a energia cinética dos fotoelétrons para um valor fixo chamada de energia de passagem (*energy pass*). Isso é feito para que se possa aplicar a mesma resolução absoluta para cada pico do espectro e para se tornar possível identificar os diferentes tipos de ligações dos elementos analisados. Com uma energia de passagem baixa obtemos um aumento na resolução. Em geral, usa-se uma energia de passagem de 100eV para a obtenção de um espectro de ampla varredura, chamado de *Survey*, e 20eV para a obtenção dos espectros de regiões individuais. Nesse processo, somente os elétrons que possuírem a energia de passagem (*energy pass*) irão passar por todo o caminho e chegar ao detector. A função do detector é contar o número de elétrons que chegam e possuem o efeito de multiplicar o pulso elétrico gerado por um único elétron [17].

Após essa análise, um espectro fotoelétrico pode ser obtido. Nesse espectro vários picos são observados sobre uma linha de fundo (*background*). Esse espectro pode ser analisado

em função da energia de ligação ou da energia cinética. Cada elemento fornece um conjunto de picos característicos devido à energia de ligação associada a cada orbital atômico. A ocorrência desses picos indica a presença de um dado elemento químico na amostra. Os elétrons *Auger* podem fornecer picos bastante intensos no espectro [17].

A concentração atômica de um elemento na superfície da amostra está relacionada com o número de fotoelétrons emitidos desse elemento. Isso nos permite quantificar sua composição química além de identificar os elementos presentes. O método de quantificação mais utilizado é o método que relaciona as áreas aos fatores de sensibilidade. A sensibilidade é um fator associado ao quanto se consegue detectar o sinal desejado acima do nível de ruído de cada técnica. Como o fluxo de raios-X permanece constante, determina-se o percentual atômico dos elementos de acordo com a equação 4.3, onde I_E é a área do pico do elemento, S_E é o fator de sensibilidade do elemento, I_i é área do pico de um determinado elemento e S_i é o fator de sensibilidade de um determinado elemento.

$$Q_E(\%) = \frac{I_E/S_E}{\sum_i^N I_i/S_i} \times 100 \quad (4.3)$$

4.2.1 Notação Espectroscópica

Nesta notação considera-se os números quânticos e o acoplamento spin-órbita (j-j). O número quântico principal (n) está relacionado às camadas eletrônicas de forma que $n = 1, 2, 3, \dots$ para cada camada K, L, M... . Os elétrons possuem dois tipos de momento angular, um orbital (l) e um de spin (s). O momento angular orbital está associado aos subníveis eletrônicos de forma que $l = 0, 1, 2, \dots$ para cada subnível s, p, d... . O momento angular de spin está associado ao momento intrínseco do spin podendo ser $\pm 1/2$. O momento angular total (j) é a soma do momento angular orbital e do momento angular de spin, portanto $j = l + s$ podendo assumir os valores $1/2, 3/2, 5/2, \dots$, que podem ser associados aos sufixos 1, 2, 3... como podem ser vistos na tabela 4.1 [17].

Os estados atômicos com mesmos valores de n e de l não possuem o mesmo valor de j, o que significa uma diferença sutil nos seus valores de energia originados pela interação do spin do elétron com seu movimento orbital [17].

Números Quânticos					
n	l	j	Sufixo (raios-X)	Nível eletrônico (raios-X)	Nível eletrônico (espectroscopia)
1	0	1/2	1	K	1s _{1/2}
2	0	1/2	1	L ₁	2s _{1/2}
2	1	1/2	2	L ₂	2p _{1/2}
2	1	3/2	3	L ₃	2p _{3/2}
3	0	1/2	1	M ₁	3s _{1/2}
3	1	1/2	2	M ₂	3p _{1/2}
3	1	3/2	3	M ₃	3p _{3/2}
3	2	3/2	4	M ₄	3d _{3/2}
3	2	5/2	5	M ₅	3d _{5/2}
	etc.		etc.	etc.	etc.

TABELA 4.1: Tabela de nomenclatura usada pela espectroscopia e por raios-X [17].

Capítulo 5

Resultados e Análises

Neste capítulo será discutido a qualidade do grafeno produzido utilizando as técnicas mencionadas no capítulo 3. As técnicas utilizadas para as análises das amostras produzidas foram descritas no capítulo 4. O objetivo é a produção de um grafeno puro de alta qualidade, comprovar a dopagem de nitrogênio no grafeno determinando seus parâmetros CVD de crescimento e realizar boas transferências de todas as amostras.

5.1 Tratamento do Substrato

Para se conseguir uma melhor e maior redução do óxido de cobre presente nas folhas adquiridas da *Sigma Aldrich* ou da *Alfa Aesar*, uma opção é usar na limpeza do substrato o ácido acético à 1M e à 60°C, como explicado na subseção 3.2.1. Como mencionado nesta subseção, a remoção do óxido é importante para um crescimento de maior qualidade. O ácido acético ($C_2H_4O_2$) utilizado é da *Sigma Aldrich* com 99,7% de pureza. Mistura-se 1,43mL desse ácido com 25mL de água deionizada (DI) para se obter uma solução à 1M. O substrato é limpo de acordo com os seguintes passos:

1. Água deionizada (DI) - ultrassom - 10min
2. Acetona - ultrassom - 10min
3. Álcool isopropílico - ultrassom - 10min
4. Ácido acético à 60°C - *hot plate* - 10min
5. Água destilada
6. Secar no nitrogênio

Na figura 5.1, mostra-se o pico Raman referente à oxidação do cobre. O cobre fornecido pela *Alfa Aesar* possui uma intensidade maior que o da *Sigma Aldrich*, o que pode indicar uma maior quantidade de oxidação. Entretanto, o ácido acético mostrou-se eficaz na remoção dos óxidos de cobre para ambas as empresas, uma vez que o pico praticamente desaparece após o processo de limpeza. Por essa análise, decidiu-se limpar todas as amostras utilizando ácido acético nesse trabalho.

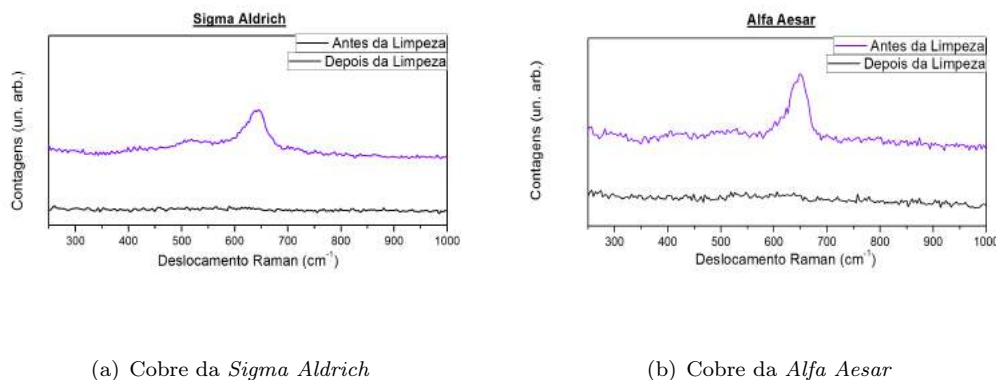


FIGURA 5.1: Espectros Raman dos cobses utilizados antes e depois do procedimento de limpeza.

5.2 Transferência do Grafeno para um Substrato Qualquer

Seguindo o esquema da figura 3.9, o primeiro passo é a preparação do polímero PMMA. Para isso, deve-se misturar 60mg de PMMA padrão 2000 da *Sigma Aldrich* em 3mL de anisole ($CH_3OC_6H_5$) da *Sigma Aldrich*. Deixa-se a solução por 1h no ultrassom para que se misture bem. Enquanto isso, prepara-se a amostra para colocar no *spin coat*. Essa preparação consiste em colocar a amostra numa placa de vidro prendendo duas bordas opostas com fita adesiva afim de minimizar possíveis danos causados pela cola. Isso é feito pois a folha de cobre é muito flexível e pode ser amassada facilmente no processo, danificando o grafeno.

Assim que o PMMA e o substrato ficam prontos, coloca-se a placa de vidro com a amostra a ser transferida no *spin coat* da *Headway Research Inc.* do *Laboratório de Optoeletrônica Molecular (LOEM)* da PUC-Rio e aciona-se a rotação de 3000rpm por 60s. Para fixar o PMMA no substrato, aquece-se o conjunto substrato + PMMA no *hot plate* à 130°C por 10min. Na figura 5.2 mostra-se as diferentes colorações da folha de cobre, antes e depois de crescer grafeno e com o PMMA já depositado.

O passo seguinte é a remoção do cobre. Para isso, prepara-se uma solução de cloreto férrico ($FeCl_3$) à 1M misturando se 13,5g de $FeCl_3$, da *Sigma Aldrich*, em 100mL de

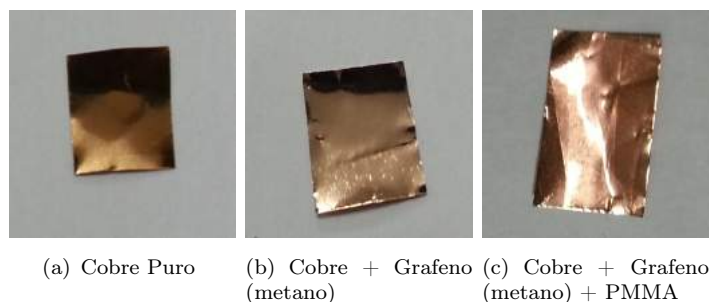


FIGURA 5.2: Fotos das diferentes colorações do cobre; antes e depois do crescimento e pronto para transferência.

água deionizada (DI). Essa solução é preparada dentro de uma capela pois a mistura é exotérmica. Em seguida, deixa-se a mistura por 30min no ultrassom. Após isso, começa-se as etapas da transferência padrão, mas um pouco adaptada.

A primeira adaptação feita é fazer um pré-ataque do cobre, que consiste em remover o possível grafeno crescido na parte inferior da folha de cobre. Esse pré-ataque é feito colocando um pouco da solução de cloreto férrico em uma placa de *Petri* e em seguida colocando o cobre + grafeno + PMMA por cima dessa solução deixando por 10 min. Após esse tempo, remove-se cuidadosamente o substrato colocando numa placa de *Petri* com água DI afim de remover o possível grafeno crescido. Esta última etapa se repete duas vezes.

Feito isso, começa-se o ataque deixando o substrato flutuar na solução de cloreto férrico colocada em placa de *Petri*. Espera-se até que todo o cobre seja removido, algo em torno de 20min. A figura 5.3 mostra diferentes momentos dessa etapa.

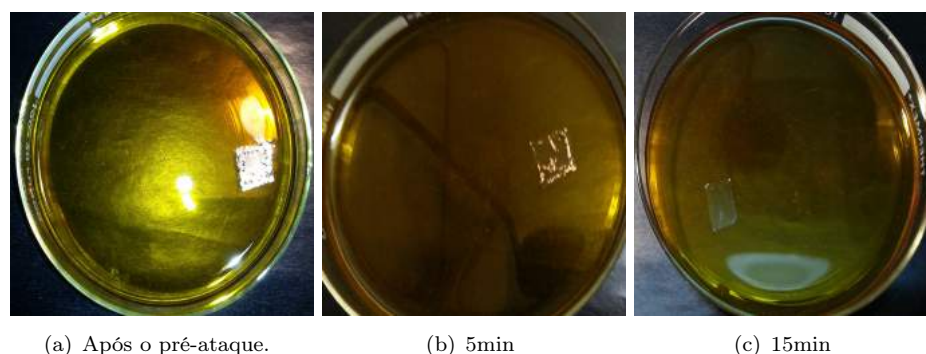


FIGURA 5.3: Fotos de diferentes tempos do ataque ao cobre com cloreto férrico.

Com o cobre removido, o grafeno + PMMA ficará flutuando na solução de cloreto férrico. Porém, essa solução interfere para algumas aplicações do grafeno. Por isso, devemos remover essa solução antes de colocar o grafeno no novo substrato. Para isso, diluí-se a solução de cloreto férrico com água deionizada (DI) lentamente e remove-se com uma seringa a solução formada. Repete-se esse processo inúmeras vezes até que se tenha

somente água DI na placa como mostra a figura 5.4. Essa etapa é feita bem devagar para que quando a água DI for colocada na solução não quebre o grafeno com PMMA.

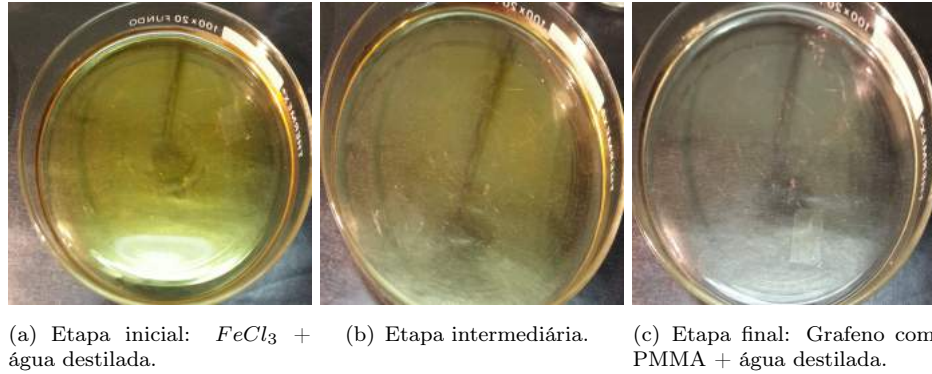


FIGURA 5.4: Fotos da retirada do cloreto férrico e inserção de água destilada.

Deixa-se o grafeno + PMMA na água deionizada (DI) por mais 10min para remover possíveis resíduos do cloreto férrico. Após isso, podemos pescá-los para o substrato desejado. Os substratos utilizados mais comuns são o silício oxidado, o quartzo e a safira, pois são isolantes. Porém neste trabalho só usou-se o silício (Si/SiO_2) da *Graphene Supermarket* com espessura de 285nm de óxido de silício. O silício é cortado no tamanho ideal para as amostras e previamente limpo com acetona e álcool isopropílico e seco com nitrogênio. Para fixar a adesão do grafeno a esse substrato, aquece-se o conjunto à 130°C por 10min. Por fim, precisa-se remover o PMMA e então coloca-se o substrato submerso em acetona por 24h.

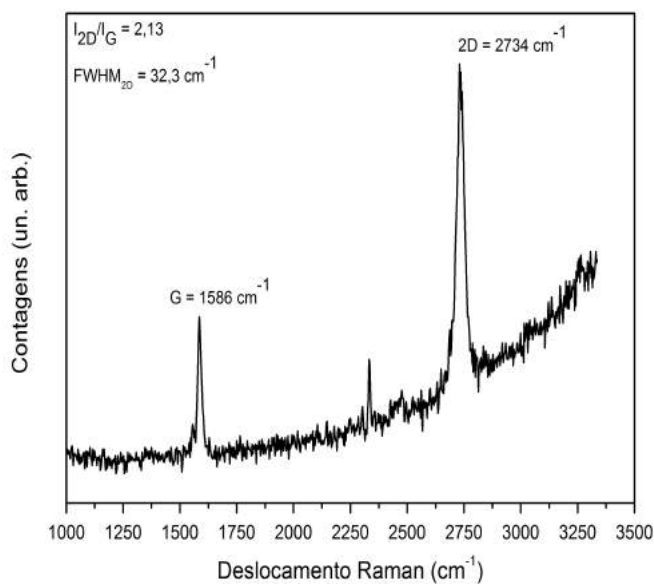
O processo de transferência é o mesmo para o grafeno puro ou para o grafeno dopado. Porém, o grafeno dopado pareceu ser mais sensível em quebrar durante o processo de transferência. Mesmo com a camada de PMMA depositada da mesma forma, muitas amostras se partiram nesse processo. Por isso, foi difícil produzir um grande número de boas amostras para comparação.

5.3 Crescimento de Grafeno Puro com Gás Metano

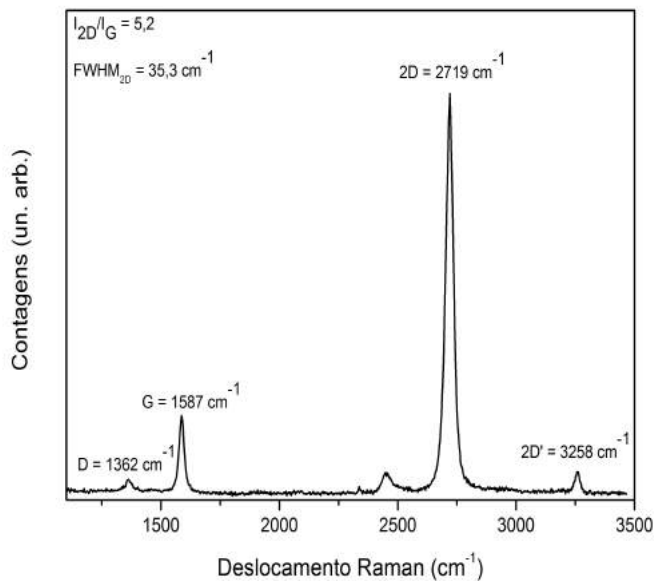
Nessa seção vamos analisar os grafenos crescidos de acordo com a subseção 3.2. O equipamento Raman utilizado é da *NT-MDT* modelo *NTEGRA SPECTRA* acoplado com um laser de comprimento de onda de 473 nm ($\approx 2,6eV$) e potência máxima de 50mW. Os gráficos foram analisados removendo o fundo e com ajustes de curvas *Lorentzianas* no programa Origin.

Na figura 5.5(a), pode ser visto o espectro Raman do grafeno puro crescido com metano sobre o cobre. Nota-se que não surge a banda D, que é associada aos defeitos, o que indica

um grafeno de boa qualidade mas não isenta de defeitos, como foi explicado em 4.1.1.7. A razão entre as intensidades da bandas 2D e G maior que 1 e uma largura meia altura (*Full Width at Half Maximum* - FWHM) estreita, menor que (40cm^{-1}) , caracteriza o crescimento de uma monocamada.



(a) Substrato de cobre



(b) Substrato de silício

FIGURA 5.5: Espectros Raman de Grafeno puro crescido com metano (a) sobre o cobre e (b) transferido para o silício.

Ao analisarmos o gráfico 5.5(b), podemos ver um desvio pro vermelho (frequências mais baixas) da banda 2D. Esse desvio ocorre devido à mudança do substrato, pois este interfere na ressonância. A intensidade desse pico também aumenta, melhorando ainda mais o valor da razão das intensidades das bandas 2D e G, o que confirma uma monocamada de grafeno de boa qualidade. Além disso, pode ser visto o surgimento da banda D em 1324cm^{-1} , o que pode ser causado devido ao processo de transferência. Infelizmente, o processo utilizado produz alguns defeitos no grafeno.

Foram feitas algumas imagens no microscópio eletrônico de varredura, MEV-FEG modelo *JSM-6701F* da *JEOL* equipado com EDS e STEM operando com 1kV de tensão. Essas imagens podem ser vistas na figura 5.6. Nessas imagens nota-se a existência de um filme homogêneo de grafeno.

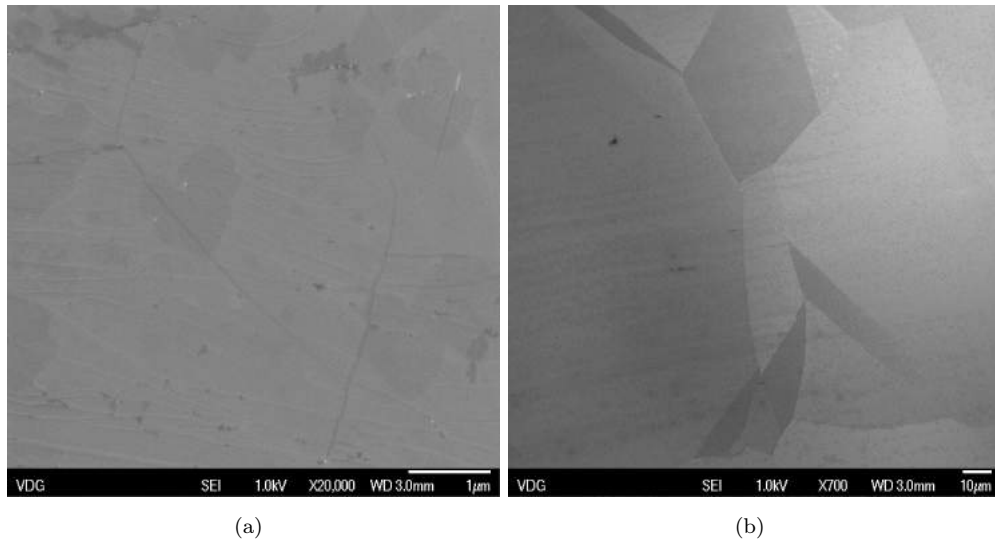


FIGURA 5.6: Imagens feitas por MEV de grafeno crescido com gás metano.

Na figura 5.6(a), nota-se a existência de regiões mais escuras, que são atribuídas na literatura às regiões com mais de uma camada provenientes do crescimento por CVD. Entretanto, na literatura, especula-se que nenhuma amostra de grafeno é 100% monocamada. Isso é explicado pela não uniformidade do substrato de cobre que provoca o crescimento irregular de alguns sítios de nucleação. Ainda nessa imagem, pode-se notar também a presença de *wrinkles*, que são linhas finas irregulares originadas pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica do cobre e do filme. Já na figura 5.6(b), pode-se notar a diferença entre as colorações dos grãos e os contornos de grão [41].

5.4 Crescimento de Grafeno Puro com Precursores Líquidos

A ideia de crescer grafeno puro usando precursores líquidos é de dominar essa técnica para utilizá-la para crescer grafeno dopado. Além disso, fazer um estudo da qualidade do grafeno crescido dessa forma em comparação com a amostra padrão, que é crescida usando gás metano. Para isso, utilizou-se o etanol (C_2H_6O) da *Sigma Aldrich* como precursor líquido. O crescimento foi feito de acordo com a subseção 3.2 variando-se a pressão do vapor do líquido para se determinar as melhores condições de se obter uma monocamada de grafeno.

Na figura 5.7, podemos ver que a qualidade do grafeno produzido utilizando gás metano é superior ao do grafeno utilizando o etanol através da razão entre as intensidades das bandas $2D$ e G . O aumento da intensidade da banda G e o alargamento da banda $2D$ comprovam o crescimento de multicamadas para as pressões de 300mTorr e 400mTorr, enquanto que para a pressão de 150mTorr a intensidade da banda G é pequena em comparação com a da banda $2D$ e o pico $2D$ é estreito, menor que $40cm^{-1}$. Podemos concluir que é possível se obter monocamada e multicamadas de grafeno a partir do etanol, pois para 150mTorr somos capazes de obter monocamada e para valores superiores mais de uma camada.

5.5 Crescimento de Grafeno Dopado com Nitrogênio

Uma vez que se domina o crescimento com fontes líquidas, passa-se a usar uma fonte que só contenha carbono, hidrogênio e nitrogênio para se obter grafeno dopado com nitrogênio. A fonte líquida escolhida é a acetonitrila, como discutido na seção 3.3.3. Para se estudar o grafeno crescido dessa forma e com esse precursor, variou-se alguns parâmetros do CVD, como pressão do vapor da acetonitrila, tempo de exposição do precursor e temperatura de crescimento.

Primeiramente, adotou-se uma pressão de vapor baixa, no valor de 25mTorr, fixou-se a temperatura em $1000^{\circ}C$, já que essa é a temperatura padrão do crescimento de grafeno com gás metano, e variou-se os tempos de exposição do precursor em 5, 10 e 15 minutos. Os espectros Raman dessas amostras podem ser vistos no gráfico 5.8.

Adotando como padrão a amostra de grafeno puro (metano), pode-se ver claramente na tabela 5.1 que ocorreu um desvio para o azul, de $8cm^{-1}$, da banda G somente para a amostra de 5 minutos. Esse desvio é esperado para amostras com ambos os tipos de dopagem, como foi explicado na subseção 4.1.1.8, e isso sugere que as amostras de 10 e 15 minutos podem não ter sido dopadas. A banda $2D$ deveria ter sofrido desvio para

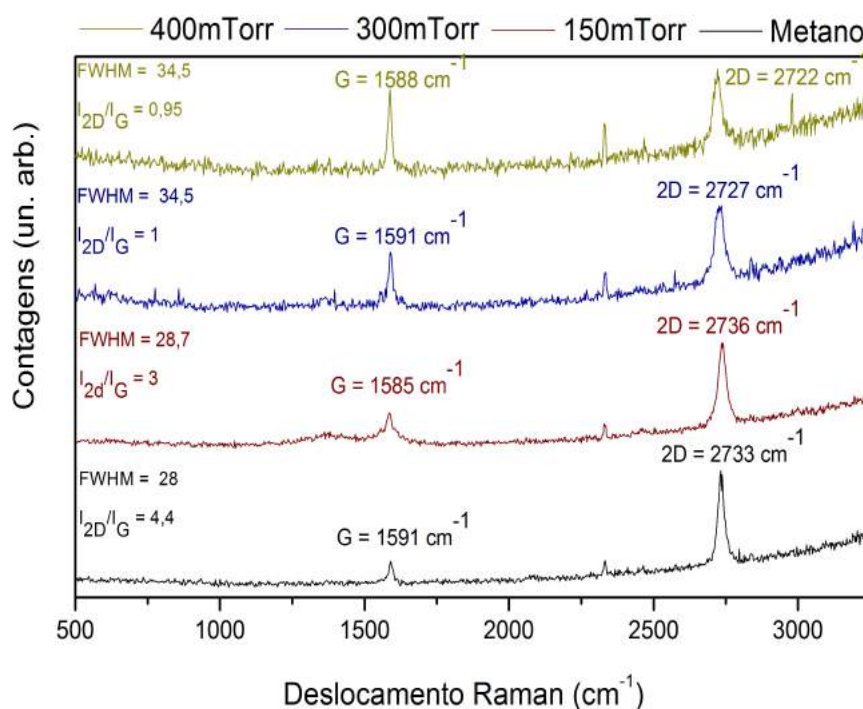


FIGURA 5.7: Espectros Raman para diferentes valores de pressão de vapor do etanol e de grafeno crescido com metano.

	Banda 2D (cm^{-1})	Banda G (cm^{-1})	Banda D (cm^{-1})	$FWHM_{2D}$	I_{2D}/I_G
5 min	2735	1594	1366	36	1,4
10 min	2732	1587	1372	58	1,9
15 min	2726	1587	1373	37	2,6
Metano	2727	1586		30,6	4,9

TABELA 5.1: Tabela de dados retirados do gráfico 5.8.

o vermelho, pois o nitrogênio é um dopante do tipo-n em geral. Porém, observou-se o desvio para o azul nas amostras de 5 e 10 minutos e a amostra de 15 minutos não mostrou nenhum desvio. Essa diferença no desvio da banda 2D pode ser explicada no caso das dopagens piridínicas e pirrólicas ocorrerem mais do que as gráficas ou quaternárias. Para confirmar isso, necessita-se da técnica de XPS.

Para confirmar a predominância de ligações piridínicas e pirrólicas na amostra de 5 minutos e com isso poder definir se houve dopagem, analisou-se essas amostras no XPS. O equipamento utilizado possui um analisador hemisférico modelo *Alpha 110* da *VG Thermo*, sete detectores do tipo *channeltron* e como fonte de raios-X um canhão de

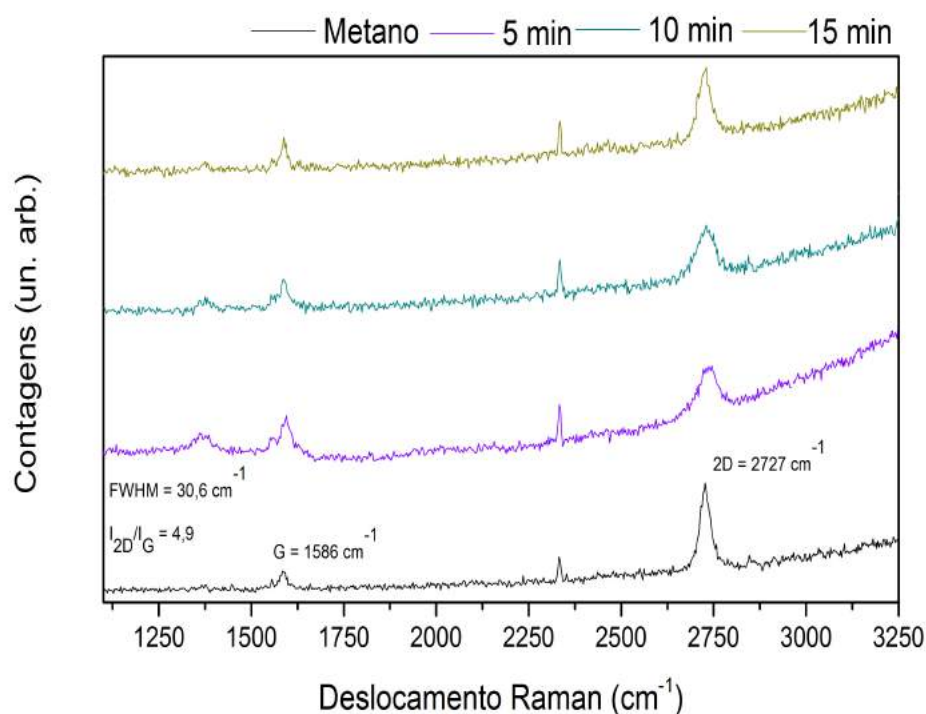


FIGURA 5.8: Espectros Raman para a variação temporal da exposição de acetonitrila à 25mTorr e 1000°C.

elétrons de anodo duplo, um de alumínio e outro de magnésio do *Laboratório de Revestimentos Protetores* da PUC-Rio. Os espectros foram obtidos com o anodo de magnésio de energia $h\nu = 1253,6\text{eV}$ (linha espectral $\text{MgK}\alpha$), numa atmosfera de $\approx 8 \times 10^{-9}$ Torr e com a amostra em ângulo rasante.

Na análise dos espectros de XPS foi utilizado o software *Casa XPS*. Nesse software utilizou-se o fundo do tipo *Shirley*, este fundo leva em consideração a perda de energia por espalhamento inelástico e descreve razoavelmente bem esta perda de energia, os espectros foram ajustados com curvas do tipo *Voight*, que é uma combinação de curvas *Lorentzianas* e *Gaussianas*, e foi feita a correção em energia para todos os espectros com base na ligação $\text{C} - \text{C}$ na região do carbono C1s fixando este valor em 284,5eV.

No gráfico 5.9, pode-se ver o espectro geral da amostra, chamado de *Survey*, de 25mTorr à 1000°C por 5 minutos, varrido de 0 – 1048eV com energia de passagem de 50eV. Nele pode-se ver os picos associados aos principais elementos: carbono, nitrogênio, oxigênio e cobre com seus picos *Auger*.

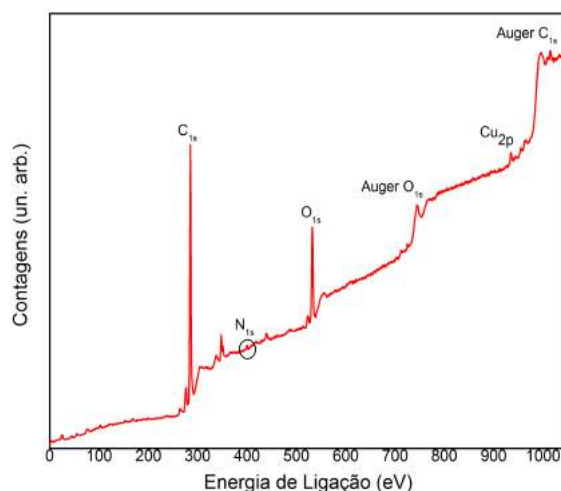


FIGURA 5.9: Espectro XPS *Survey* da amostra de 25mTorr à 1000°C por 5 minutos com os picos dos principais elementos.

O gráfico 5.10 foi obtido varrendo energias de 274 – 298eV com energia de passagem de 20eV. Nele pode-se ver os picos referentes ao carbono ligado a carbono ($C - C$) em 284,5eV e mais dois picos em 286,1eV e 287,8eV. De acordo com a literatura, o espectro do carbono sofre uma pequena variação quando dopado com nitrogênio, pois o pico referente a ligação com oxigênio some e aparecem dois picos menores referentes as ligações simples ($C - N$) e duplas ($C = N$) do nitrogênio com o carbono [29]. Entretanto, o pico do $C - O$ e do $C - N$ se diferem por 0,4eV e o do $C = O$ e do $C = N$ de 0,3eV e o equipamento utilizado não tem resolução suficiente para uma diferença tão pequena de energia. Como o pico de oxigênio aparece com maior intensidade no espectro XPS, podemos atribuir esses outros dois picos a uma possível mistura correspondentes a essas ligações, sendo a ligação com o oxigênio mais abundante que a do nitrogênio.

No gráfico 5.11 pode-se ver os três picos referentes as diferentes ligações entre o carbono e o nitrogênio. Em 400eV tem-se o pico grafítico, em 399eV o piridínico e em 397,9eV o pirrólico. Isso comprova a dopagem do grafeno juntamente com o seu espectro Raman. A tabela 5.2 confirma que a menor área é a da ligação grafítica e, portanto, isso pode justificar o desvio para o azul da banda 2D já que as ligações piridínicas e pirrólicas são predominantes.

A quantidade de dopante introduzido na amostra, aparentemente não é bem controlada. Para estimar a porcentagem de nitrogênio presente nessas amostras, usou-se a equação 4.3 e os dados da tabela 5.2. Dessa forma, obteve-se o valor de 1,05% de átomos de nitrogênio. O que comprova que as amostras possuem poucos átomos dopantes e por isso o pico de nitrogênio não fica nítido no espectro *Survey*.

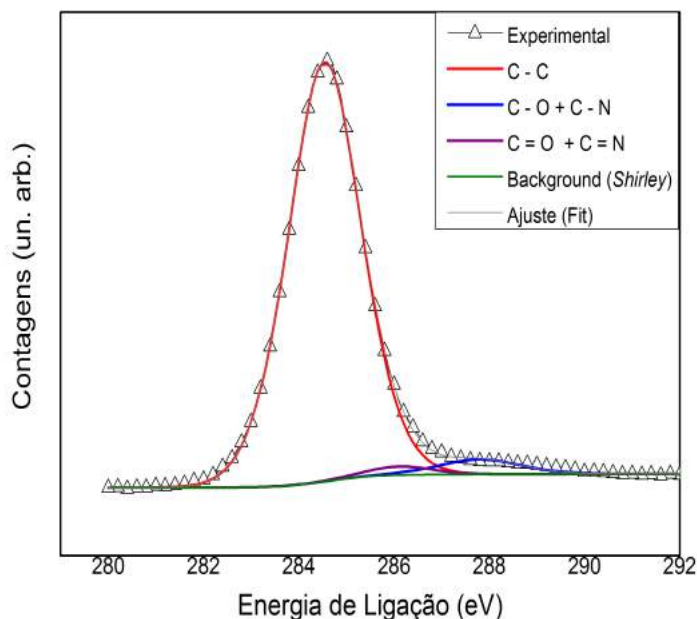


FIGURA 5.10: Espectro XPS do carbono da amostra de 25mTorr à 1000°C por 5 minutos mostra três picos em 284,5eV, 286,1eV e 287,8eV referentes as diferentes ligações do carbono na amostra.

	Energia de Ligação (eV)	FWHM (eV)	Área (un. arb.)
Quaternário	400,0	1,6	735,0
Piridínico	399,0	1,8	1916,8
Pirrólico	397,9	1,8	984,7

TABELA 5.2: Tabela dos dados extraídos gráfico 5.11 referentes ao picos do nitrogênio com suas larguras a meia altura e áreas.

As amostras de 10 e 15 minutos não foram analisadas no XPS. Portanto, o próximo passo é variar a temperatura em função da pressão mantendo o tempo fixo em 5 minutos. Aumentou-se a pressão de vapor em passos de 25mTorr e manteve-se a temperatura em 1000°C. Os gráficos Raman dessas variações podem ser vistos na figura 5.12.

Os picos D' , D , G e $2D$ foram ajustados com curvas *Lorentzianas* no programa *Origin*. Dessa forma, foi montada a tabela 5.3 com os valores importantes para análise da qualidade e de dopagem do grafeno.

Na tabela 5.3, pode-se notar que para todos os valores de pressão de vapor se obteve grafeno, porém para 25mTorr e 50mTorr obteve-se monocamadas e para 75mTorr e 100mTorr obteve-se multicamadas, pois seus ajustes da banda 2D geram mais de uma curva enquanto que para as pressões de 25mTorr e 50mTorr essas bandas são estreitas.

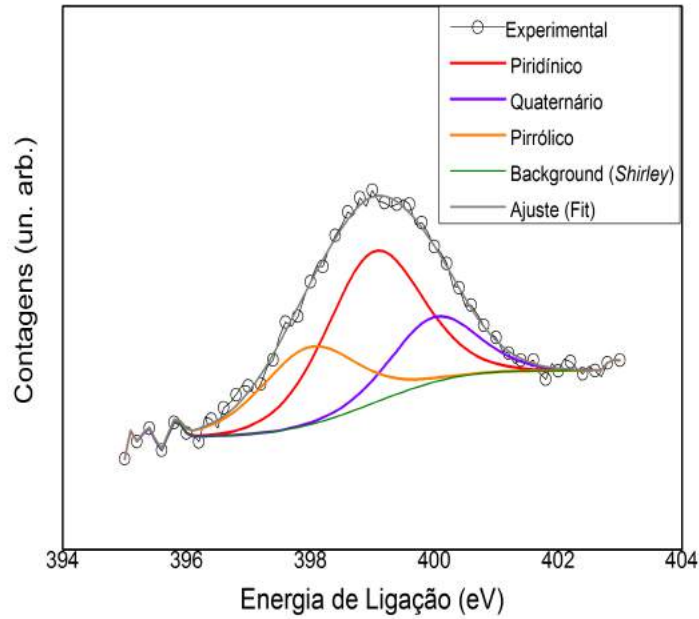


FIGURA 5.11: Espectro XPS do nitrogênio da amostra de 25mTorr à 1000°C por 5 minutos com os picos grafítico em $400,0\text{eV}$, piridínico em $399,0\text{eV}$ e pirrólico em $397,9\text{eV}$.

	Banda $2D$ (cm^{-1})	Banda G (cm^{-1})	Banda D (cm^{-1})	Banda D' (cm^{-1})	$FWHM_{2D}$ (cm^{-1})	I_{2D}/I_G	I_D/I_G	$I_D/I_{D'}$
25mTorr	2735,2	1594,2	1366,2	1620,0	35,9	1,4	0,6	1,1
50mTorr	2737,1	1595,9	1377,7	1612,0	33,5	3,1	0,2	0,5
75mTorr		1589,1	1371,4	1625,0			0,5	1,3
100mTorr		1590,7	1373,8	1632,0			0,5	1,2
Metano	2727	1586			30,6	4,9		

TABELA 5.3: Tabela de dados retirados do gráfico 5.12.

O grafeno que apresenta a melhor qualidade é o de 50mTorr por possuir maior relação entre as bandas $2D$ e G .

A banda G sofreu desvio para o azul, o que indica uma dopagem. Entretanto, o desvio das monocamadas ficaram em torno de 8cm^{-1} enquanto que os das multicamadas em torno de 3cm^{-1} . A banda $2D$ também sofre desvio para o azul em torno de 8cm^{-1} o que também indica dopagem do tipo-p.

Entre as monocamadas produzidas, a de pressão de 50mTorr possui uma melhor qualidade do que a de 25mTorr, pois sua relação entre as bandas $2D$ e G é de 3,1. A razão entre as bandas D e D' ficaram abaixo do valor encontrado na literatura. As bandas

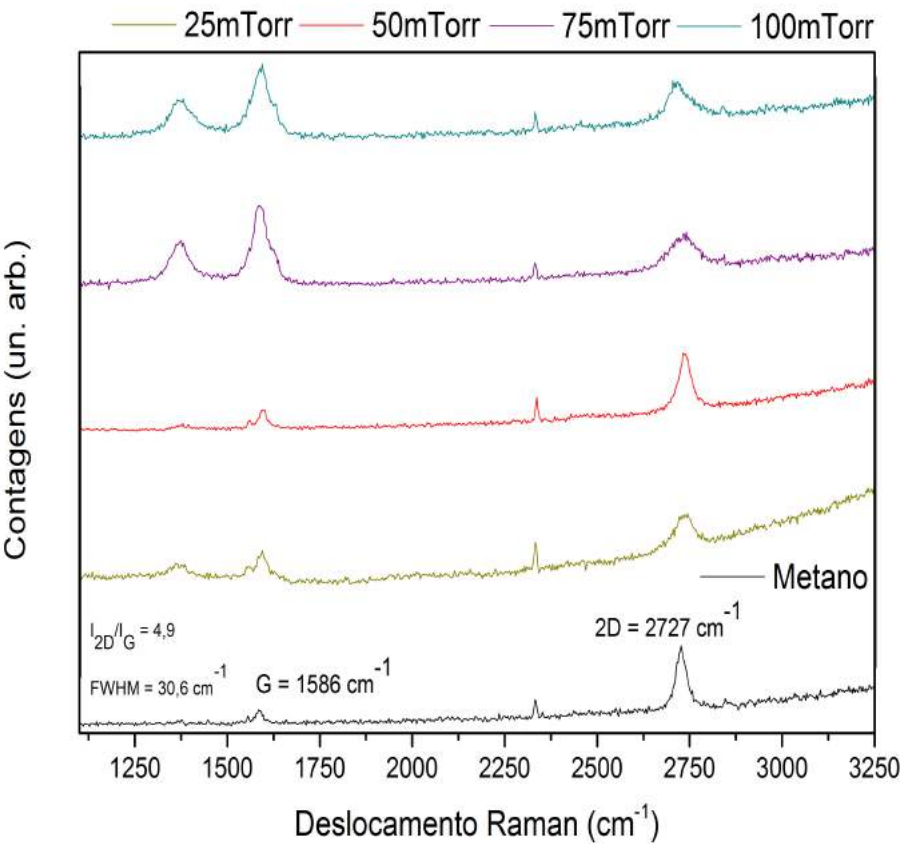


FIGURA 5.12: Espectro Raman para diferentes pressões de vapor de acetonitrila à 1000°C com 5 minutos de crescimento.

$D + D'$ e $2D'$ não foram observadas nesses espectros. Isso pode ter ocorrido devido à uma baixa intensidade dessas bandas e isso faz com elas se misturem no ruído do cobre.

A análise de XPS das amostras de multicamadas podem ser vistas nas figuras 5.13 e 5.14. Esses espectros foram obtidos pelo mesmo método e pela mesma análise que os anteriores.

		Energia de Ligação (eV)	FWHM (eV)	Área (un. arb.)
75mTorr	Quaternário	400,2	1,8	516,9
	Piridínico	399,2	1,7	1549,3
	Pirrólico	398,0	1,7	113,43
100mTorr	Quaternário	400,2	1,8	299,6
	Piridínico	399,3	1,6	644,2
	Pirrólico	398,3	1,6	1042,5

TABELA 5.4: Tabela dos dados extraídos gráfico 5.13 referentes ao picos do nitrogênio com suas larguras a meia altura e áreas.

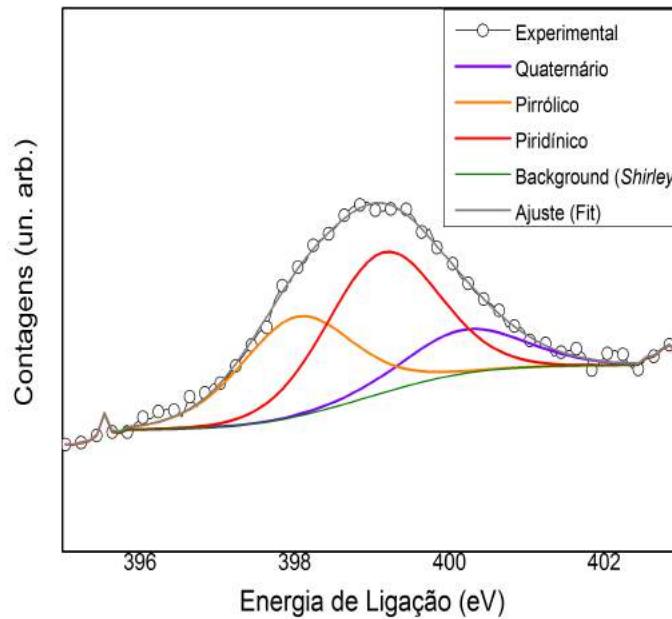


FIGURA 5.13: Espectro XPS do nitrogênio da amostra de 75mTorr à 1000°C por 5 minutos com os picos grafítico em $400,2\text{eV}$, piridínico em $399,2\text{eV}$ e pirrólico em $398,0\text{eV}$.

Na tabela 5.4, pode-se ver os três picos para ambos os valores de pressão, porém para 75mTorr o pico de menor área é o quaternário enquanto que no de 100mTorr é o pirrólico. Ainda assim, a amostra de 100mTorr possui comportamento de dopante do tipo-p. Isso pode ser explicado pela soma das áreas dos picos piridínico e pirrólico ser maior do que a área do pico quaternário. Contudo, os espectros de XPS de ambas as amostras confirmam sua dopagem com 0,7% de nitrogênio para cada amostra.

O passo seguinte foi reduzir a temperatura para 900°C e repetir os crescimentos. O gráfico de 5.15 mostra os espectros para essa mudança. Nesse gráfico, pode-se ver que para a pressão de vapor de 25mTorr não obteve-se grafeno, mas para as outras pressões sim. As bandas G e $2D$ sofreram desvio para o azul da mesma forma que as amostras de 1000°C sofreram, indicando que houve dopagem do tipo-p.

Os picos D' , D , G e $2D$ foram ajustados com curvas *Lorentzianas* no programa *Origin*. Dessa forma, foi montada a tabela 5.5 com os valores importantes para análise da qualidade e de dopagem do grafeno.

Na tabela 5.5, pode-se ver que para a amostra de 50mTorr o desvio para o azul das bandas $2D$ e G foi muito grande, $\approx 50\text{cm}^{-1}$ e $\approx 25\text{cm}^{-1}$ respectivamente, e a $FWHM$ da banda $2D$ ficou mais larga do que na amostra de 1000°C , o que pode indicar que

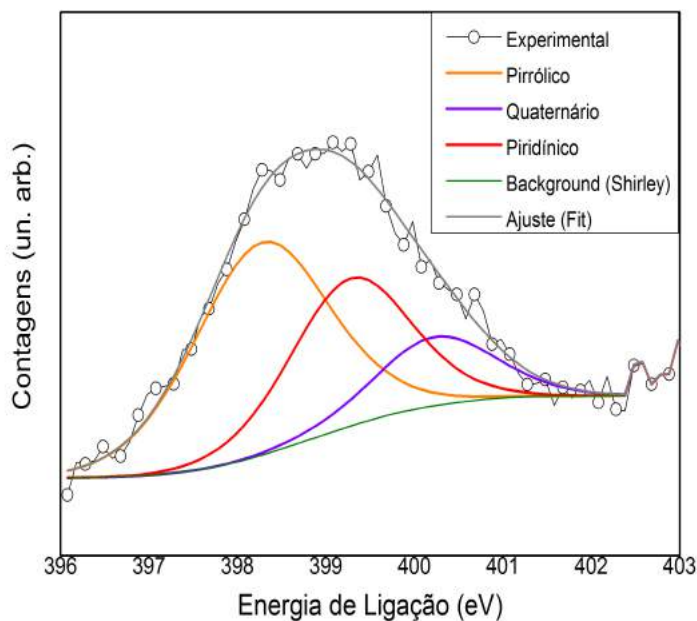


FIGURA 5.14: Espectro XPS do nitrogênio da amostra de 100mTorr à 1000°C por 5 minutos com os picos grafítico em 400,2eV, piridínico em 399,3eV e pirrólico em 398,3eV.

	Banda 2D (cm^{-1})	Banda G (cm^{-1})	Banda D (cm^{-1})	Banda D' (cm^{-1})	$FWHM_{2D}$	I_{2D}/I_G	I_D/I_G	$I_D/I_{D'}$
50mTorr	2776,2	1612,6	1393,2	1619,0	43,3	1,9	0,3	0,3
75mTorr		1590,8	1369,6	1625,0			0,5	1,2
100mTorr		1590,5	1373,6	1651,7			0,4	1,9
Metano	2727	1586			30,6	4,9		

TABELA 5.5: Tabela de dados retirados do gráfico 5.15.

houve dopagem. O desvio para o azul da banda G nas amostras de 75mTorr e 100mTorr foi pequeno, $\approx 4cm^{-1}$. Os picos D e D' surgem em todos os espectros, como é de se esperar no caso de dopagem ou defeito. A razão entre as bandas D e D' ficaram abaixo do valor encontrado na literatura. As bandas $D + D'$ e $2D'$ não foram observadas nesses espectros. Isso pode ter ocorrido devido à uma baixa intensidade dessas bandas e isso faz com elas se misturem no ruído do cobre.

As amostras de 75mTorr e 100mTorr foram analisada no XPS e seus espectros estão nas figuras 5.16 e 5.17, respectivamente.

Na tabela 5.6, pode-se notar que obteve-se as 3 possíveis ligações de nitrogênio para a

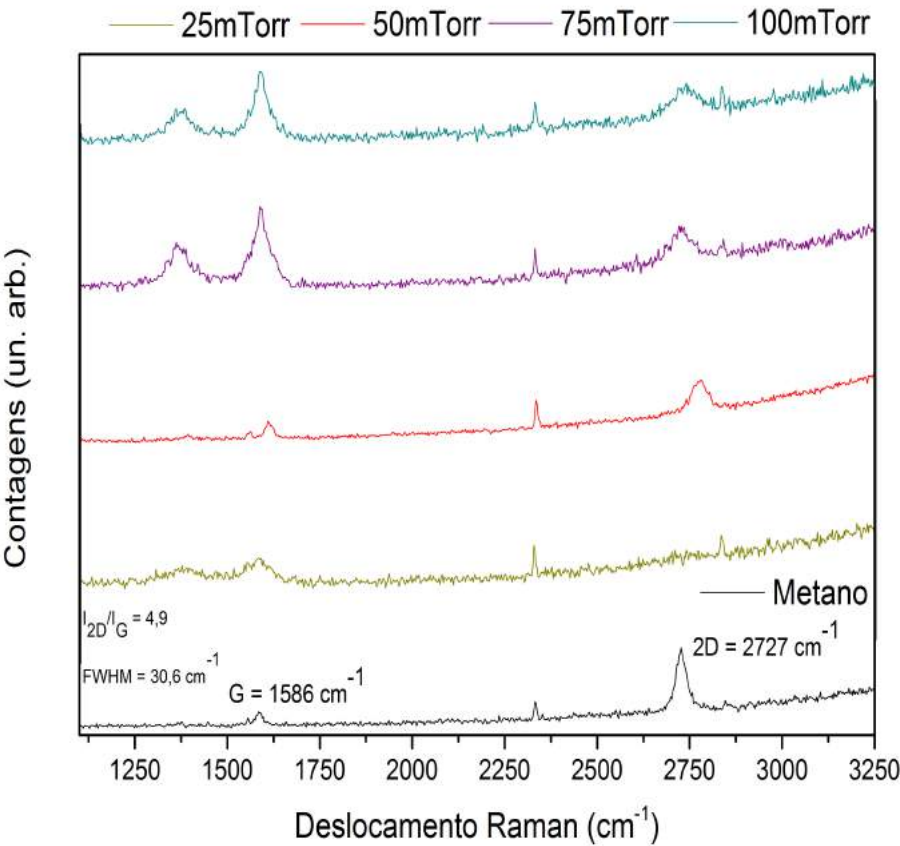


FIGURA 5.15: Espectro Raman para diferentes pressões de vapor de acetonitrila à 900°C com 5 minutos de crescimento.

		Energia de Ligação (eV)	FWHM (eV)	Área (un. arb.)
75mTorr	Quaternário	400,0	1,8	870,3
	Piridínico	398,7	1,8	1769,3
	Pirrólico	397,0	1,8	648,7
100mTorr	Quaternário	400,0	2,0	585,0
	Piridínico	398,6	1,7	1440,2

TABELA 5.6: Tabela dos dados extraídos dos gráficos 5.16 e 5.17 referentes ao picos do nitrogênio com suas larguras a meia altura e áreas.

amostra de 75mTorr e que na amostra de 100mTorr a componente pirrólica não aparece. Um fator interessante é que a dopagem da amostra de 75mTorr é do tipo-p e pico quaternário não é o de menor área, mas possui a metade da área do pico piridínico aproximadamente. Isso pode justificar a não alteração do tipo de dopagem. Já na amostra de 100mTorr o pico quaternário possui a menor área.

Por fim, reduziu-se mais 50°C e o gráfico 5.18 mostra os espectros Raman obtidos.

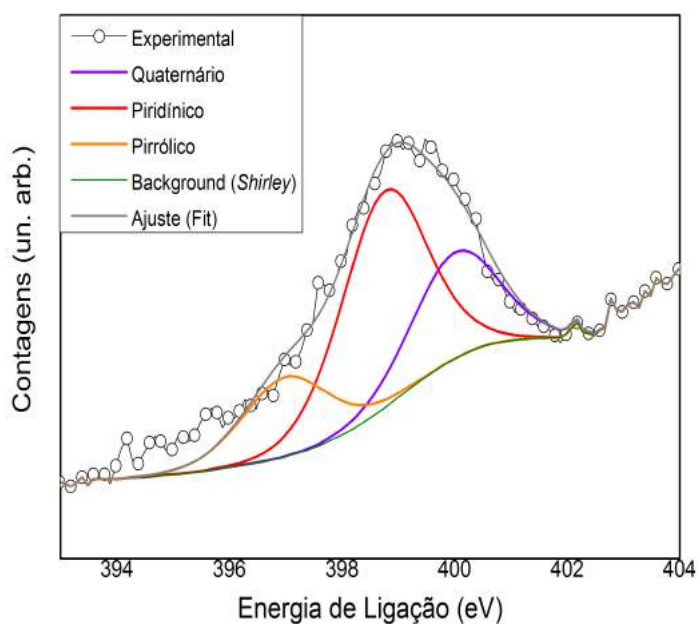


FIGURA 5.16: Espectro XPS do nitrogênio da amostra de 75mTorr à 900°C por 5 minutos com os picos grafítico em 400,0eV, piridínico em 398,7eV e pirrólico em 397,0eV.

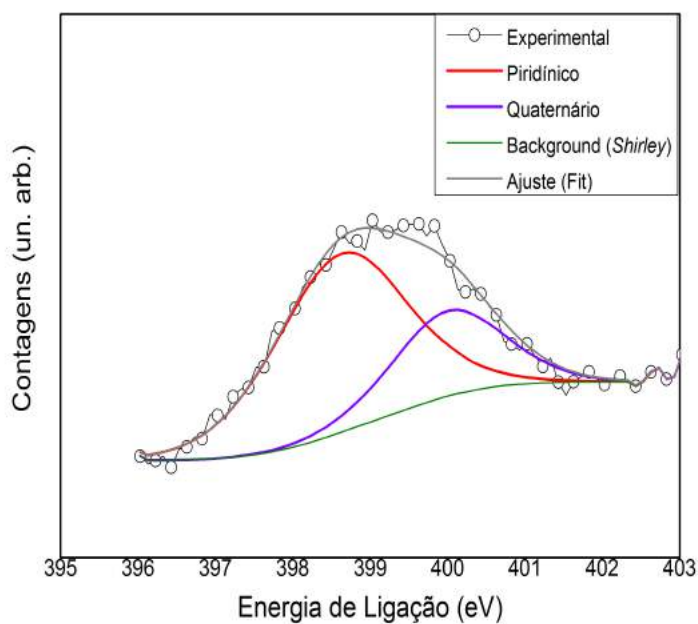


FIGURA 5.17: Espectro XPS do nitrogênio da amostra de 100mTorr à 900°C por 5 minutos com os picos grafítico em 400,0eV e piridínico em 398,6eV.

Porém, não tentou-se a pressão de 25mTorr pois esta não foi capaz de produzir grafeno à 900°C . Pode-se notar que não obteve-se grafeno para 50mTorr e somente obteve-se multicamadas para 75mTorr e 100mTorr.

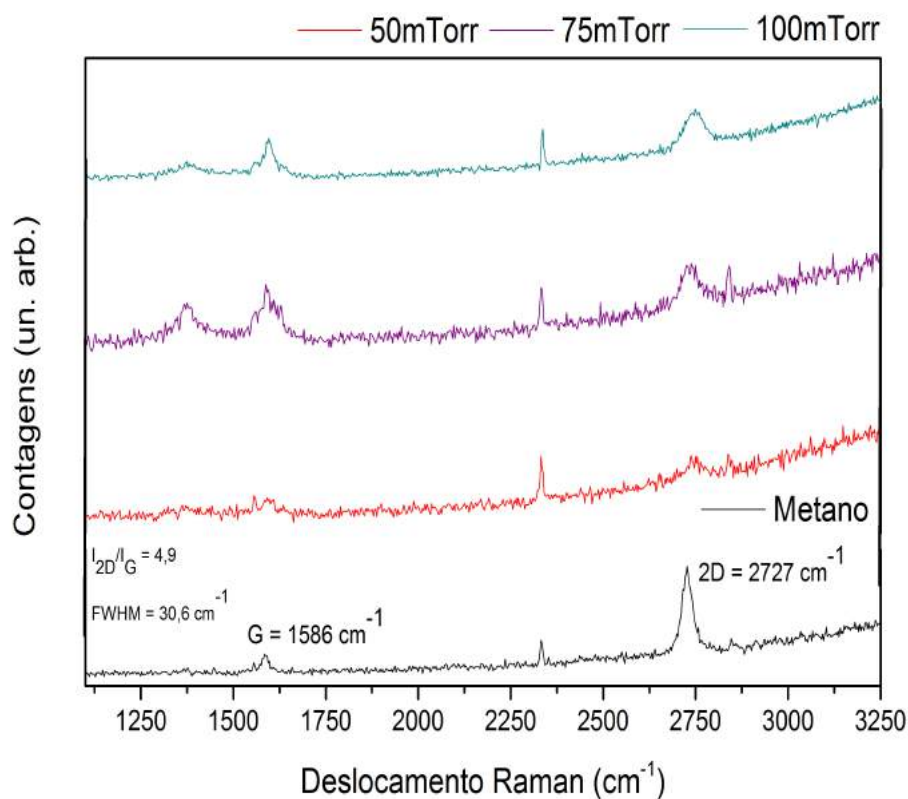


FIGURA 5.18: Espectro Raman para diferentes pressões de vapor de acetonitrila à 850°C com 5 minutos de crescimento.

	Banda <i>G</i> (cm^{-1})	Banda <i>D</i> (cm^{-1})	Banda <i>D'</i> (cm^{-1})	I_D/I_G	$I_D/I_{D'}$
75mTorr	1591,6	1375,6	1629,2	0,7	1,7
100mTorr	1595,5	1381,2	1627,0	0,3	0,8
Metano	1586				

TABELA 5.7: Tabela de dados retirados do gráfico 5.18.

De acordo com a tabela 5.7, houve desvio para o azul da banda *G* sugerindo a dopagem. Porém, os espectros estão ruidosos e não pode-se garantir que todos os defeitos são causados pela dopagem e que esse grafeno seja de boa qualidade. Portanto, descartamos essa temperatura para a obtenção de grafeno dopado com nitrogênio de boa qualidade.

Foram feitas algumas imagens no microscópio eletrônico de varredura, da mesma forma que foi feito pro metano. Essas imagens podem ser vistas na figura 5.19. Em comparação

com as imagens do grafeno puro crescido com gás metano (figura 5.6), nota-se também a presença de *wrinkles*, não aparecem regiões com colorações diferentes que podem ser atribuídas a diferentes camadas e nota-se a existência de um filme homogêneo de grafeno porém existem alguns pontos brancos na superfície da amostra.

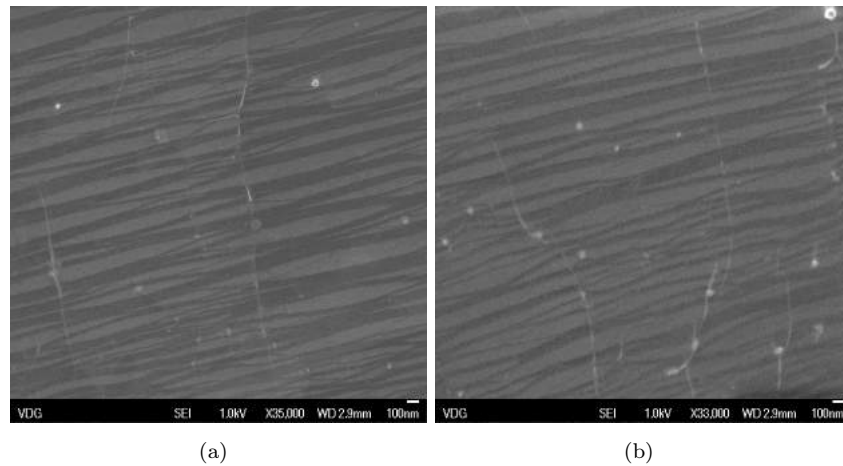


FIGURA 5.19: Imagens feitas por MEV de grafeno dopado com nitrogênio crescido com acetonitrila à 50mTorr à 1000° por 5 minutos.

Capítulo 6

Considerações Finais

Nesse trabalho foi desenvolvido um método para se obter grafeno dopado com nitrogênio visando possíveis aplicações em eletrônica e optoeletrônica. Num primeiro momento houve a necessidade de dominar a técnica de crescimento por CVD de grafeno puro com gás metano como precursor. Após isso, passou-se a dominar essa técnica utilizando precursores líquidos, como o etanol (C_2H_5O). Por fim, utilizou-se a acetonitrila (C_2H_3N) como precursor líquido para o crescimento de grafeno dopado com nitrogênio, que é uma técnica diferente daquelas que são utilizadas na literatura.

Para o grafeno puro crescido com gás metano, obteve-se sucesso na produção de amostras monocamadas com boa qualidade. Não só em sua produção como em sua transferência. Isso foi evidenciado pelos espectros Ramans apresentados na subseção 5.3. O grafeno produzido possui razão entre as intensidades das bandas 2D e G (I_{2D}/I_G) superior à 2 e no máximo 5,2 e com $FWHM$ da banda 2D variando de $28 - 38 cm^{-1}$. As imagens feitas pelo MEV comprovam a homogeneidade das amostras produzidas.

Além de uma boa qualidade, o grafeno produzido pode ser transferido para um substrato diferente para ser utilizado em aplicações de eletrônica. Para isso, desenvolveu-se uma técnica de transferência dessas amostras como descrito na subseção 5.2. O resultado desse método de transferência foi mostrado para o grafeno puro crescido com gás metano na figura 5.5. Conclui-se que o espectro Raman fica mais nítido, com menos ruído, podendo ser observada uma banda de baixa intensidade que não é observada no substrato de cobre, que é a banda 2D'. Por outro lado, esse método causa defeitos no grafeno e o PMMA deixa resíduos em sua superfície que podem atrapalhar sua possível aplicação.

Já para o grafeno crescido com o uso do etanol, o objetivo era dominar a técnica de crescimento com precursor líquido. O resultado foi o crescimento de monocamada e multicamada para diferentes valores de pressão no tubo de quartzo no reator CVD.

Para pressões inferiores à 150mTorr não houve crescimento de grafeno, para pressões de 150mTorr obteve-se monocamada e para pressões superiores, como 300mTorr e 400mTorr, obteve-se multicamada. Entretanto, a qualidade do grafeno produzido por este método não é tão boa quanto ao do grafeno produzido por metano. Para o etanol, o valor máximo da razão entre as intensidades das bandas 2D e G foi 3, enquanto que para o metano foi 4,4.

Por fim, foi feita a dopagem do grafeno com nitrogênio usando uma fonte líquida a acetonitrila, que contém somente átomos de carbono, nitrogênio e hidrogênio. A dopagem do tipo-p é observada pelo desvio para o azul da banda 2D nos espectros Raman. Isso fornece um resultado diferente do esperado, pois o nitrogênio é um elemento que em sua maioria produz dopagens do tipo-n. Uma explicação para isso ter ocorrido nas amostras produzidas é a predominância dos picos piridínico e pirrólico nas amostras, como revelado pelos espectros de XPS. Essas ligações produzem vacâncias (buracos) na rede do grafeno. Na maioria das amostras a ligação quaternária possui a menor contribuição dentre as ligações presentes nas amostras.

Através da variação de alguns parâmetros do CVD, pode-se definir um tempo de crescimento apropriado para esse precursor e fazer um estudo das variações de mais dois parâmetros, temperatura de crescimento e pressão de vapor da acetonitrila. Para determinar o tempo apropriado de crescimento usou-se a menor pressão, 25mTorr, e a temperatura de crescimento do metano, 1000°C. Para tempos acima de 5 minutos é possível que moléculas de gás N_2 sejam formadas, estas são voláteis e podem ser levadas para fora do tubo de quartzo pelas bombas de vácuo, pois não observou-se dopagem. Em seguida, variou-se os valores da pressão de vapor. Para a temperatura de 1000°C, obteve-se monocamada (25mTorr e 50mTorr) e multicamada (75mTorr e 100mTorr); para 900°C, também observou-se monocamada (50mTorr) e multicamada (75mTorr e 100mTorr); e para 850°C não obteve-se monocamadas e as multicamadas obtidas não são de boa qualidade.

Em todas as amostras que houve a dopagem observou-se o surgimento das bandas D e D'. As bandas 2D' e D+D' podem não aparecer nos gráficos por possuírem baixas intensidades e com isso se misturar com o ruído do cobre. Uma forma de ter certeza disso é transferir as amostras para o silício, que faz o espectro Raman ficar mais nítido. Além disso, a transferência para um substrato isolante é a chave para a utilização dessas amostras em aplicações de eletrônica e optoeletrônica.

Nas amostras que obteve-se grafeno de boa qualidade pode-se observar o desvio para o azul da banda 2D, que caracteriza dopagem do tipo-p (buracos). Portanto, crescimentos de N-grafeno com acetonitrila geram dopagens com ligações piridínicas e pirróticas predominantes, como é comprovado pelos espectros XPS dessas amostras. Entretanto, a taxa

de dopagem é baixa ficando em torno variando de 0,7 à 1,2% de átomos de nitrogênio incorporados na amostra. Esses tipos de amostras podem ser muito úteis em aplicações que usem o grafeno dopado com nitrogênio como membranas e para permeação de gases, devido à presença de vacâncias e di-vacâncias na rede do grafeno.

Contudo, o método utilizado para transferir grafeno puro não foi eficaz para o N-grafeno. Transferiu-se as amostras produzidas pelo processo descrito na figura 3.9, porém algumas amostras quebram-se durante a etapa de corrosão do substrato de cobre e outras na etapa de adição de água DI ao cloreto férrico. Logo, deve-se modificar o processo de transferência desenvolvido por um que seja eficaz. Pode-se tentar modificar a espessura de PMMA depositada para tentar obter uma superfície mais resistente ou pode-se tentar utilizar uma solução corrosiva diferente ou pode-se tentar o uso de um polímero diferente.

Para aprimorar o estudo da superfície do grafeno pode-se utilizar a microscopia de tunelamento. Seria interessante também analisar as amostras com raios-X no *Laboratório de Luz Síncroton- LNLS*, pois com essa técnica consegue-se obter melhor resolução em energia para identificar as diferentes ligações de nitrogênio nas amostras.

Apêndice A

Procedimentos do Laboratório: Crescimento de Grafeno Puro ou Dopado

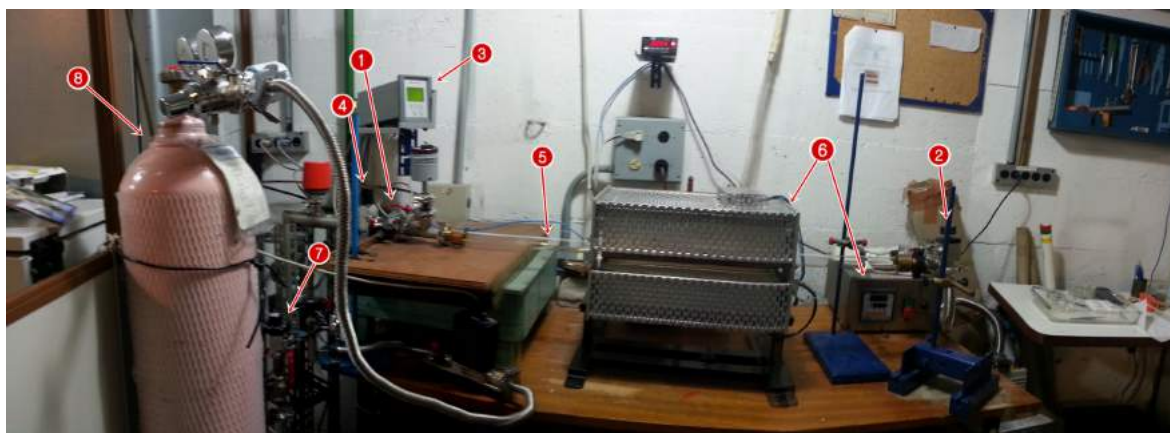
A.1 Sistema Experimental

Na figura [A.1\(a\)](#):

- 1 abre e fecha a passagem de H_2 para a tubulação
- 2 abre e fecha a bomba mecânica *Edwards modelo E2M1.5*
- 3 Bomba turbo
- 4 abre e fecha a bomba turbo
- 5 Tubo de quartzo
- 6 Forno CVD
- 7 Fonte líquida
- 8 Cilindro do gás metano

Na figura [A.1\(b\)](#):

- 1 abre e fecha a passagem de H_2 para a tubulação
- 2 abre e fecha a bomba mecânica



(a) Sistema 1 de CVD



(b) Sistema 2 de CVD

FIGURA A.1: Fotos dos sistemas de CVD do *Laboratório de Revestimentos Protetores e Materiais Nanoestruturados* do departamento de Física da PUC-RJ.

- 3 Bomba turbo
- 4 abre e fecha a bomba turbo
- 5 Tubo de quartzo
- 6 Forno CVD
- 7 Fonte líquida

Atenção! A válvula 2 do A.1(b) tem dois ajustes de controle.

A.2 Preparação do Tubo de Quartzo

- Lavagem do tubo com detergente da marca *Detertec*
- Lavar com água destilada
- Lavar com acetona para retirar gordura
- Lavar com álcool isopropílico para retirar possíveis sobras de sujeiras
- Lavar com um pouco de acetona novamente pois esta evapora mais rápido que o álcool
- Aquecer o tubo à 700° por 10min para remover o carbono remanescente

A.3 Preparação do Substrato

Atenção! Trocar de luvas

Vamos usar folhas de cobre com 25 μ m de espessura comprada na empresa *Sigma Aldrich*. O tamanho padrão das amostras crescidas é de 2 cm x 2 cm. A limitação no tamanho das amostras produzidas em largura é dada pelo diâmetro do tubo de quartzo e em comprimento pela área exposta ao calor durante o crescimento.

- Lavar com acetona as lâminas da tesoura que será utilizada para cortar a folha de cobre
- Separar 1 béquer para cada substrato e lavá-los com detergente da marca *Detertec* e acetona
- Lavar as pinças que serão utilizadas com acetona
- Cortar os substratos colocando cada um em seu béquer
- Encher os béqueres com água destilada até que o substrato fique submerso. Em seguida, colocar no ultrassom (figura A.2) por 10 min
- Retirar a água destilada e repetir o processo anterior com acetona
- Retirar a acetona e repetir o processo com álcool isopropílico

Atenção! Sempre tampar com o alumínio os béqueres quando levados ao ultrassom.

- Limpar os potes que serão guardadas as amostras com álcool isopropílico (1 pote para cada amostra)
- Secar os substratos com gás nitrogênio (N_2) (figura A.3) para evitar a presença de bolhas de álcool na amostra.
- Guardar cada substrato em seu devido pote limpo



FIGURA A.2: Ultra-som da *Unique modelo ultracleaner 700*



FIGURA A.3: Cilindro de gás nitrogênio N_2 . Primeiro abre a válvula 1 possibilitando a passagem do gás. Depois abre-se o cilindro usando a válvula 2. A válvula 3 é responsável pela pressão do gás que passa. Usa-se o aparelho 4 para secar as amostras. Ao acabar de usar fechar tudo e se certificar de não deixar gás preso na tubulação. Para isso, fecha-se as válvulas 2 e 3 e libera o resto do gás usando o aparelho 4. Fecha-se a válvula 1.

A.4 Limpeza da Tubulação de Hidrogênio

A tubulação de hidrogênio deve ser limpa antes e depois do crescimento.

- Passar um pouco de graxa *Apiezon* nas extremidades do tubo de quartzo
- Colocar o tubo de quartzo no forno CVD
- Inserir os substratos no tubo de quartzo (antes do crescimento)
- Fechar o sistema
- Ligar a bomba mecânica (abrir a válvula 2 da figura A.1)

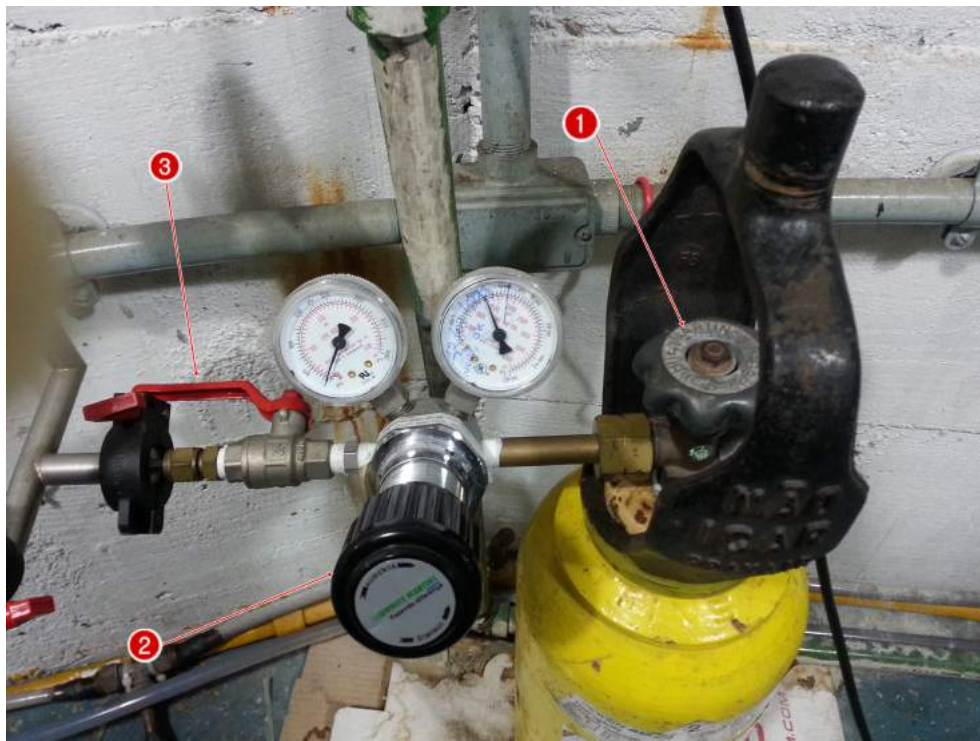


FIGURA A.4: A válvula 3 permite ou não a passagem do hidrogênio (H_2) para o sistema. A válvula 2 regula a quantidade de H_2 que passa por ali. Normalmente abre-se até o risco azul. A válvula 1 abre e fecha o cilindro do hidrogênio.

Existem duas formas de limpar a tubulação de hidrogênio. As duas serão explicadas.

Para limpar o sistema 1 (A.1(a)):

- Abrir a válvula 3 da figura A.4 enquanto as válvulas 1 e 2 da mesma figura permanecem fechadas
- Abri o canal 1 (hidrogênio) do MKS e aumentar bastante o fluxo ($100sccm$)

Atenção! Cuidado com os limites de abertura do MKS.

- Fechar o canal 1 do MKS quando zerar o fluxo do gás hidrogênio.

Atenção! Cuidado com as oscilações do MKS, espere estabilizar em zero [A.5](#).

Esse método é um pouco demorado devido ao longo caminho da tubulação. Se o sistema 2 ([A.1\(b\)](#)) não estiver sendo utilizado é mais rápido limpar a tubulação por ele.

Para limpar o sistema 2 ([A.1\(b\)](#)):

- Abrir a válvula 3 da figura [A.4](#) enquanto as válvulas 1 e 2 da mesma figura permanecem fechadas
- Abri o canal 2 (hidrogênio) do MKS e aumentar bastante o fluxo (100sccm)

Atenção! Cuidado com os limites de abertura do MKS.

- Fechar o canal 2 do MKS quando zerar o fluxo do gás hidrogênio.

Atenção! Cuidado com as oscilações do MKS, espere estabilizar em zero [A.5](#).



FIGURA A.5: Controlador de fluxo *MKS Type 247 4 Channel Readout* utilizado no controle do fluxo de H_2 e CH_4 . No botão ligamos e desligamos o MKS. Para visualizar os canais roda-se o botão 8. Para se estabelecer o fluxo do canal 1 (H_2) usa-se o botão 2 e para o canal 3 (CH_4) o botão 4. O botão 5 abre e fecha o fluxo do canal 1 (H_2) e o botão 7 abre e fecha o fluxo do canal 3 (CH_4). O botão 3 estabelece o fluxo de H_2 para o outro sistema CVD do laboratório e o botão 6 que controla a o fluxo dele.

A.5 Crescimento de Grafeno Puro Usando Gás Metano

Só é possível crescer grafeno com gás metano no sistema 1.

A.5.1 Limpeza da Tubulação do Metano



FIGURA A.6: A válvula 1 permite ou não a passagem do gás metano (CH_4) para o sistema. A válvula 2 regula a quantidade de CH_4 que passa por ali. Normalmente abre-se até o risco azul. A válvula 3 abre e fecha o cilindro do gás metano.

- Abrir a válvula 1 da figura A.6 deixando passar o metano que sobrou pelo sistema com as válvulas 2 e 3 da mesma figura fechadas
- Abri o canal 3 (gás metano) do MKS e aumentar bastante o fluxo (100sccm)

Atenção! Cuidado com os limites de abertura do MKS.

- Fechar o canal 3 do MKS quando zerar o fluxo do gás metano.

Atenção! Cuidado com as oscilações do MKS, espere estabilizar em zero A.5.

A.5.2 Ajustando os Parâmetros de Crescimento

- Abrir as válvulas 1, 2 (até a marca) e 3 da figura A.6
- Abrir as válvulas 1, 2 (até a marca) e 3 da figura A.4
- Colocar 2 sccm (ou outro fluxo de interesse) no canal 1 (gás hidrogênio) do MKS
- Colocar 18 sccm (ou outro fluxo de interesse) no canal 3 (gás metano) do MKS

A.5.3 Crescimento

Com a bomba mecânica ligada, esperar a pressão cair até uns 0,0280 Torr ou 28 mTorr.

- Ligar a bomba turbo (A.7) por no mínimo 5 min
- Fechar a válvula 2 (A.1)
- Abrir a válvula 4 (A.1) deixando somente a bomba turbo atuando no sistema de vácuo

Atenção! Não pode abrir o fluxo da bomba turbo (válvula 4) junto com o da bomba mecânica (válvula 2)



FIGURA A.7: Bomba turbo. Para ligar a bomba, pressionamos o botão 1 e na opção *system* pressionamos novamente o botão 1. Em seguida, descemos, usando o botão 4, até a opção *turbo* e pressionamos o botão 5 mais uma vez. Para voltarmos para a tela inicial, pressionamos o botão 2. Para desligar a bomba, pressionamos o botão 1 e na opção *system* pressionamos o botão 1 novamente. Para voltarmos para a tela inicial, pressionamos o botão 2.

Manter essa bomba até a pressão chegar em torno de 0,0010 Torr.

- Fechar a válvula 4 e abrir a 2 para trocar as bombas
- Anotar a pressão base quando estabilizar

- Abrir o canal 1 do MKS (A.5)
- Anotar a pressão total (pressão base + H_2)

O ideal é que essa pressão fique em 0,0750 Torr ou 75mTorr

- Ligar o forno em 1000°C (A.8)
- Deixar aproximadamente 21 min aquecendo para atingir a temperatura desejada
- Anotar a pressão que será feito o pré-tratamento do substrato
- Deixar mais 20 min aquecendo para o pré-tratamento do substrato



FIGURA A.8: Liga-se o forno pressionando os botões 5 e 6 (botão verde). Para ajustar a temperatura do forno pressionamos o botão 1 uma vez e no mostrador aparecerá a temperatura que está fixada. Para alterar, percorrer cada número usando o botão 4 e para mudar cada número pressionar o botão 3 quantas vezes forem necessárias. Para voltar ao *display* inicial, pressionar algumas vezes o botão 1. Para acionar o forno pressione o botão 2. Para desligar, pressionar o botão 2 e o 7 (botão vermelho).

Após os 20 min do pré-tratamento do cobre:

- Abrir o canal 3 do MKS (A.5)
- Acionar o cronômetro quando a pressão estiver em 0,56 Torr ou 560mTorr

Atenção! A pressão não pode passar de 600mTorr nessas condições de crescimento. Se isso ocorrer, teremos crescido grafite.

- Deixar crescer por 30 min
- Após os 30 min, desligar o fluxo de calor no controlador do forno (A.8)
- Resfriar $\tilde{A}$ $300^{\circ}C/min$

Atenção! Nessa etapa, retirar objetos metálicos dos braços e pescoço.

- Ligar o ventilador posicionado em direção ao forno quando a temperatura chegar em $300^{\circ}C$
- Fechar a válvula 1, 2 e 3 da figura A.6
- Fechar o canal 3 do MKS (A.5) quando estiver zerado
- Fechar o canal 1 quando o sistema estiver resfriado e for retirar as amostras
- Fechar as válvulas 1, 2 e 3 da figura A.4 se não for fazer outro crescimento
- Fechar a válvula 2 da figura A.1
- Quebrar lentamente o vácuo tomando cuidado para que as amostras não se movam
- Abrir o sistema
- Retirar as amostras quando a temperatura estiver entre $30^{\circ}C$ e $40^{\circ}C$ colocando cada uma em seu pote
- Desligar o forno (A.8)

Atenção! Não esqueça de limpar a tubulação de hidrogênio caso não faça outro crescimento.

A.5.3.1 Condições Ideais de Crescimento em CVD

- Substrato: Folhas de Cu ($25\mu m$ espessura)
- Pressão base = 13mTorr
- Razão do fluxo $H_2/CH_4 = 2/18$ sccm
- Pressão_{base+H₂} = 70 mTorr
- Tratamento térmico do substrato com fluxo de H_2 por 20 min a $1000^{\circ}C$
- Crescimento com o precursor metano (CH_4) por 30 min

- Temperatura crescimento: 1000°C
- Pressão de trabalho: 560 mTorr
- Resfriamento à $300^{\circ}\text{C}/\text{min}$

A.6 Crescimento de Grafeno Usando Fontes Líquidas

Podemos também crescer grafeno puro ou dopado com alguma substância usando fontes líquidas nos dois sistemas CVD do laboratório.

Atenção! Se fizer um crescimento de grafeno dopado, use o tubo de quartzo somente para isso. Não o use para crescer grafeno puro por causa dos resíduos químicos que ficam no tubo após o crescimento. Por mais que se lave, pode haver contaminação do grafeno puro.

A.6.1 Limpeza da Tubulação da Fonte Líquida

- Abrir a válvula 7 da figura [A.1](#) deixando passar o vapor do líquido precursor que sobrou pelo sistema

A.7 Ajustando os Parâmetros de Crescimento

- Abrir as válvulas 1, 2 (até a marca) e 3 da figura [A.4](#)
- Colocar 2 sccm (ou outro fluxo de interesse) no canal 1 (gás hidrogênio) do MKS

A.7.1 Crescimento

Com a bomba mecânica ligada, esperar a pressão cair até uns 0,0280 Torr ou 28 mTorr.

- Ligar a bomba turbo ([A.7](#)) por no mínimo 5 min
- Fechar a válvula 2 ([A.1](#))
- Abrir a válvula 4 ([A.1](#)) deixando somente a bomba turbo atuando no sistema de vácuo

Atenção! Não pode abrir o fluxo da bomba turbo (válvula 4) junto com o da bomba mecânica (válvula 2)

Manter essa bomba até a pressão chegar em torno de 0,0010 Torr.

- Fechar a válvula 4 e abrir a 2 para trocar as bombas
- Anotar a pressão base quando estabilizar
- Abrir o canal 1 do MKS (A.5)
- Anotar a pressão total (pressão base + H_2)

O ideal é que essa pressão fique em 0,0750 Torr ou 75mTorr

- Ligar o forno em 1000°C (A.8)
- Deixar aproximadamente 21 min aquecendo para atingir a temperatura desejada
- Anotar a pressão que será feito o pré-tratamento do substrato
- Deixar mais 20 min aquecendo para o pré-tratamento do substrato

Após os 20 min de pré-tratamento do cobre:

- Anotar a pressão
- Somar a pressão desejada do líquido precursor a pressão do sistema (do item anterior)
- Abrir a válvula 7 da figura A.1 até se estabelecer a pressão desejada
- Acionar o cronômetro quando atingir a pressão aproximada

Atenção!Cuidado com as oscilações de pressões.

- Deixar crescer por 5 min (pode ser mais tempo)
- Após os 5 min, fechar a válvula 7
- Desligar o fluxo de calor no controlador do forno (A.8) depois da pressão diminuir um pouco (voltar quase a pressão anterior)
- Resfriar à 300°C/min

Atenção! Nessa etapa, retirar objetos metálicos dos braços e pescoço.

- Ligar o ventilador posicionado em direção ao forno quando a temperatura chegar em $300^{\circ}C$
- Fechar o canal 1 quando o sistema estiver resfriado e for retirar as amostras
- Fechar as válvulas 1, 2 e 3 da figura A.4 se não for fazer outro crescimento
- Fechar a válvula 2 da figura A.1
- Quebrar lentamente o vácuo tomando cuidado para que as amostras não se movam
- Abrir o sistema
- Retirar as amostras quando a temperatura estiver entre $30^{\circ}C$ e $40^{\circ}C$ colocando cada uma em seu pote
- Desligar o forno (A.8)

Atenção! Não esqueça de limpar a tubulação de hidrogênio caso não faça outro crescimento.

A.7.1.1 Condições Ideais de Crescimento em CVD

- Substrato: Folhas de Cu ($25\mu m$ espessura)
- Pressão base = 13mTorr
- Fluxo de $H_2 = 2sccm(65mTorr)$
- Pressão_{base+H₂} = 78mTorr
- Tratamento térmico do substrato com fluxo de H_2 por 20 min à $1000^{\circ}C$
- Crescimento com o precursor líquido é variável (comum por 5 min)
- Temperatura crescimento: variável
- Pressão de trabalho: variável (depende da pressão desejada do líquido precursor)
- Resfriamento à $300^{\circ}C/min$

Apêndice B

Procedimentos do Laboratório: Medidas de Espectroscopia Raman

B.1 Ligando o Equipamento

O equipamento utilizado é o modelo *NTEGRA SPECTRA* da *NT-MDT* com comprimento de onda de $473nm$ e potência máxima de $50mW$.

- Ligar o laser (luz verde = desligado; luz vermelha = ligado)
- Ligar o espectrômetro
- Ligar o computador
- Ligar as fontes luminosas

Cuidado! Não apoiar na mesa do equipamento.

B.2 Ligando o Programa

- Ligar os monitores
- Usuário: Marcelo
- Programa **Nova.exe** no Desktop
- Desligar o laser clicando em *Laser* (só é usado em medidas de AFM)
- Clicar em *Spectra*

- Selecionar a aba *Andor CCD*
- Clicar em *Track*
- Mudar de *pixels* para *Raman shift*
- Resfriar o equipamento à -50°C (digitar -50 e pressionar enter)

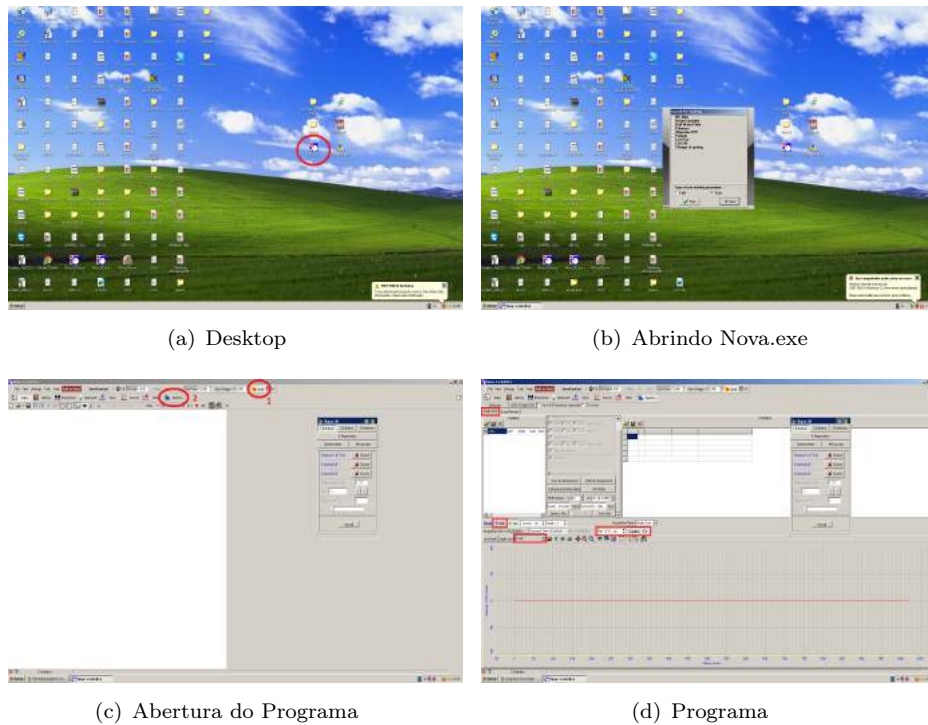


FIGURA B.1: Ligando o programa para usar o equipamento.

B.3 Ajustando Parâmetros Para o Grafeno

Depois de resfriado:

- Ligar o *Entrance*
- Clicar na aba *Spectrometer*
- Selecionar *Grating 600/600*
- Colocar *Wavelength* = 518 nm (grafeno sobre cobre) ou = 539 nm (grafeno sobre silício)
- Clicar em *Go To* ou *Set All*

Cuidado! O *Shutter* só é ligado quando for fazer medida.

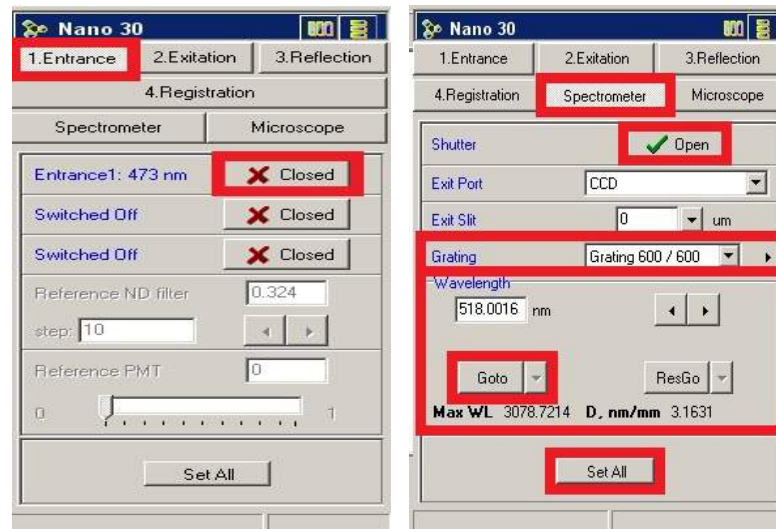
(a) Tela *Entrance*(b) Tela *Spectrometer*

FIGURA B.2: Configurando o programa Nova.exe.

B.4 Calibrando Com o Silício

- Colocar a amostra de silício no equipamento
- Ajustar o foco do laser (figura B.3)
- Ligar o *Shutter*
- Colocar o tempo para 5s (digitar 5 e pressionar enter)
- Clicar em *Single Scan*
- Ver o valor do pico que deve ser 520 nm no eixo x e deve estar acima de 14×10^3 no eixo y

Ajustando o Eixo x

- Mudar valores em *Central Pix* (em torno de 491)
- Repetir o *Single Scan*
- Conferir o valor do pico
- Repetir para diferentes valores até o pico estar em 520nm

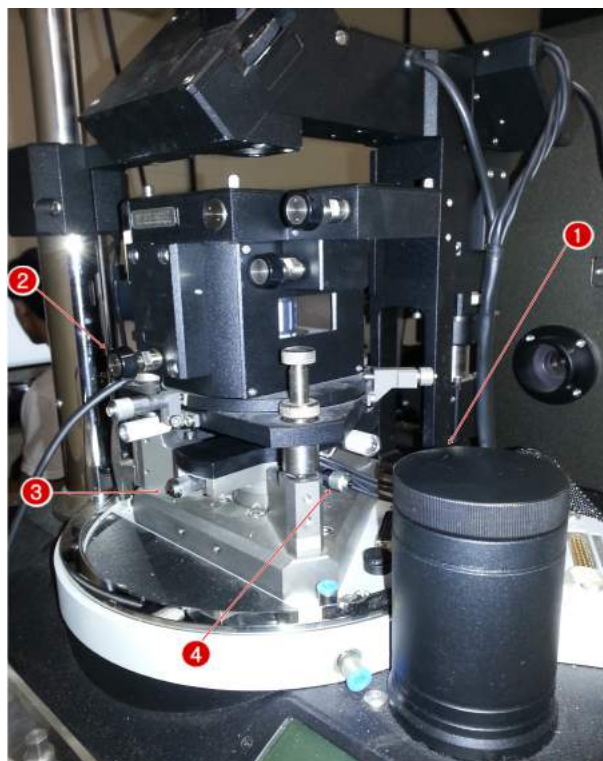


FIGURA B.3: Figura dos ajustes do Raman. O 1 é o ajuste grosso do foco do laser, 2 é o ajuste fino, 3 e 4 é o posicionador horizontal e vertical da amostra.

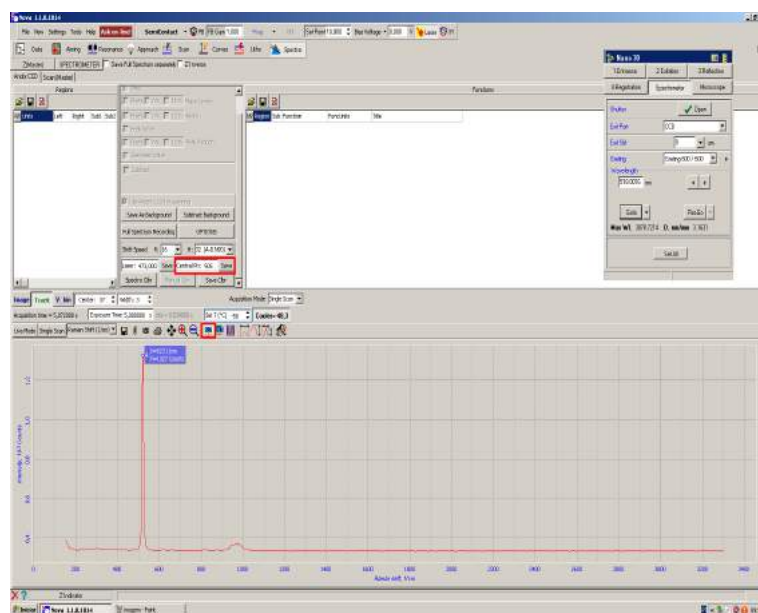


FIGURA B.4: Ajustando o pico do silício.

Ajustando o Eixo y

- Clicar em *Image*
- Clicar em *Single Scan*

- Centralizar o ponto usando o *Center* e o *Width*
- Clicar em *Track*
- Clicar em *Single Scan*
- Conferir o valor da intensidade do pico

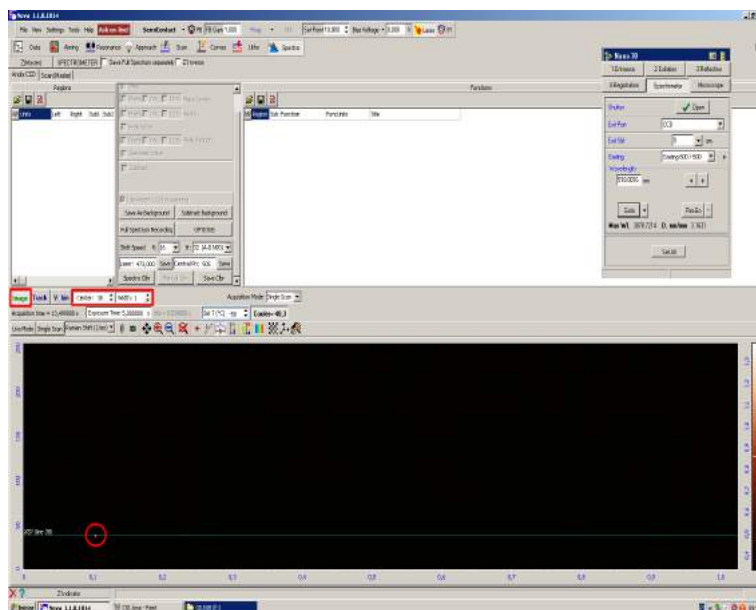


FIGURA B.5: Ajustando a intensidade do pico de silício.

Removendo o Ruído

- Desligar o *Shutter*
- Ajustar o tempo para 50s (digitar 50 e pressionar *enter*)
- Clicar em *Single Scan*
- Clicar em *Save Background*
- Clicar em *Subtract Background*
- Ligar o *Shutter*
- Clicar em *Single Scan*
- Conferir o pico
- Desligar o *Shutter*

Cuidado! O *Shutter* tem que estar desligado para se trocar de amostra.

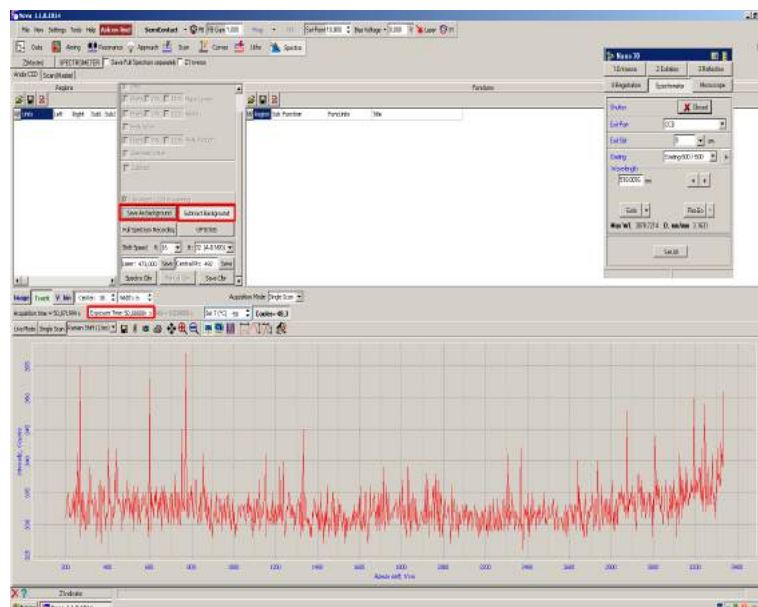


FIGURA B.6: Espectro de fundo do Raman.

B.5 Fazendo Medidas de Espectro Raman

Cuidado! As medidas devem ser feitas com as luzes apagadas.

- Colocar a amostra no equipamento
- Focalizar o laser (figura B.3)
- Ligar o *Shutter*
- Definir o tempo do espectro (usamos 50s para o grafeno)
- Clicar em *Single Scan*
- Ver o valor do pico 2D
- Salvar espectro
- Dar *Print Screen* da tela
- Abrir o programa *Paint*
- Colar no *Paint*
- Salvar a imagem da tela na mesma pasta que o arquivo txt e com mesmo nome
- Mudar o ponto da amostra (figura B.3)
- Repetir o procedimento a partir do *Single Scan* quantas vezes quiser

Cuidado! Desligar o *Shutter* antes de trocar de amostra.

B.6 Fazendo Medidas de Mapa ou Linha Raman

Atenção! Se não tiver calibrado o equipamento, comece fazendo isso.

Primeiro, precisa-se preparar a amostra que será analisada da seguinte forma:

- Colar uma fita dupla cola numa placa de vidro ou Silício plana
- Prender a amostra na fita

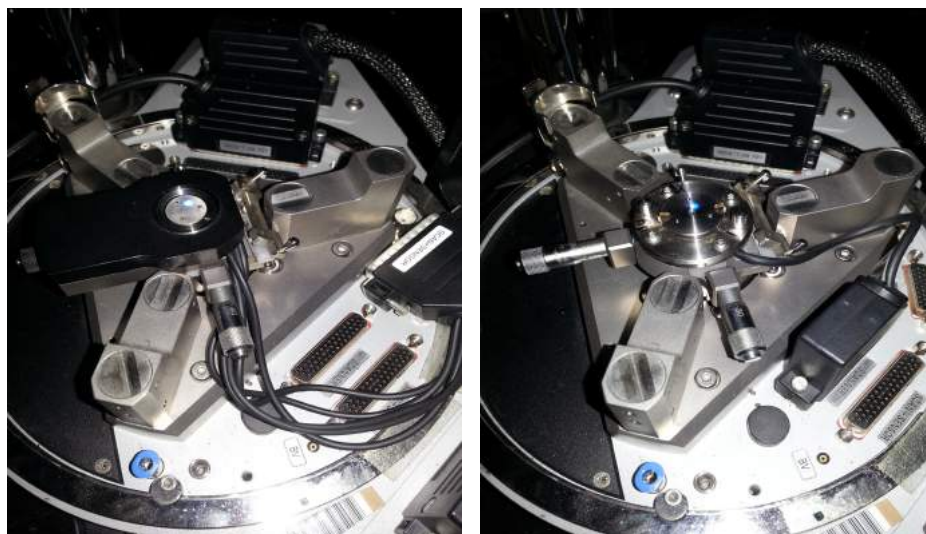
Atenção! Se o mapa Raman for feito no cobre, essa amostra não poderá ser reutilizada.

Em seguida, preparamos o equipamento da seguinte maneira:

- Retirar o porta amostras (figura B.7(a))
- Colocar com cuidado a cerâmica (B.7(b)) de 10 μm
- Conectar a cerâmica ao equipamento

Cuidado! Não deixe a cerâmica bater em nada, pode quebrar!

- Ligar a eletrônica
- Inserir a amostra (já preparada) (figura B.7(c))
- Focalizar o laser
- Escolher a região que será feito o mapa ou linha (faça um espectro Raman pra ajudar)
- Pressionar o botão *Full Spectrum Recording* (ver figura B.8)
- Ir no menu *Settings - Calibrations - Loading Calibrations*, figura B.9(a)
- Selecionar a opção: *10micrometers-piezo3.par*, figura B.9(b)
- No botão em vermelho da figura B.10 selecionar 1D (Linha) ou 2D (Mapa)
- Nos botões em vermelho da figura B.11 escolher os parâmetros do mapa Raman (só pode escolher 2 dos 3)
- Pressionar *Run*



(a) Porta amostra

(b) Cerâmica



(c) Amostra inserida na cerâmica

FIGURA B.7: Preparando o equipamento para mapa ou linha Raman.

B.7 Desligando o Equipamento

- Aquecer o equipamento para 20°C (digitar 20 e pressionar *enter*)
- Desligar o programa
- Desligar o computador
- Desligar o espectrômetro
- Desligar o laser
- Desligar as fontes luminosas

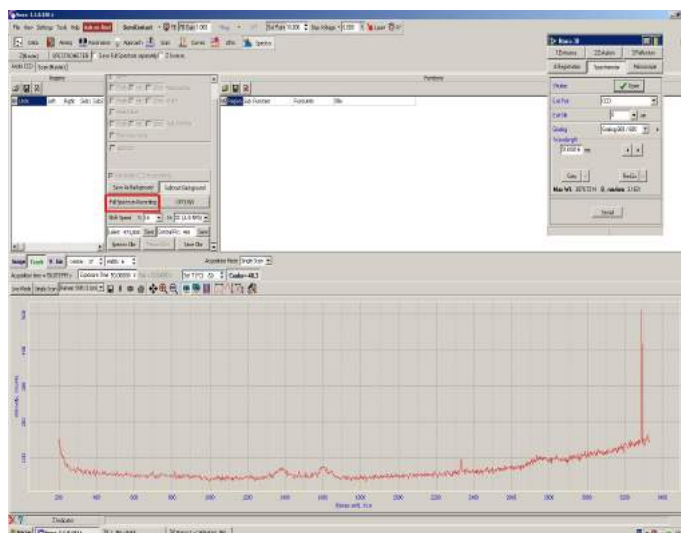
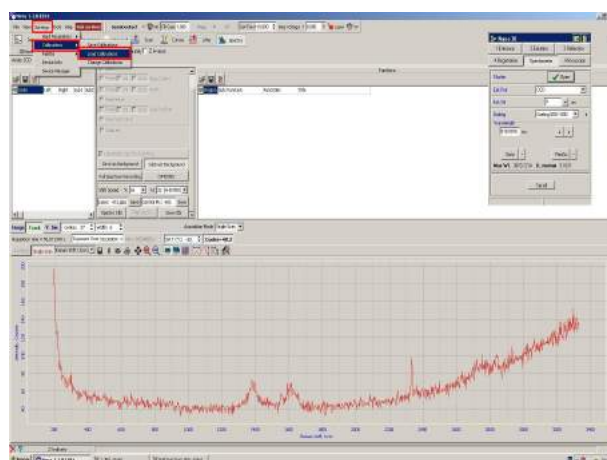
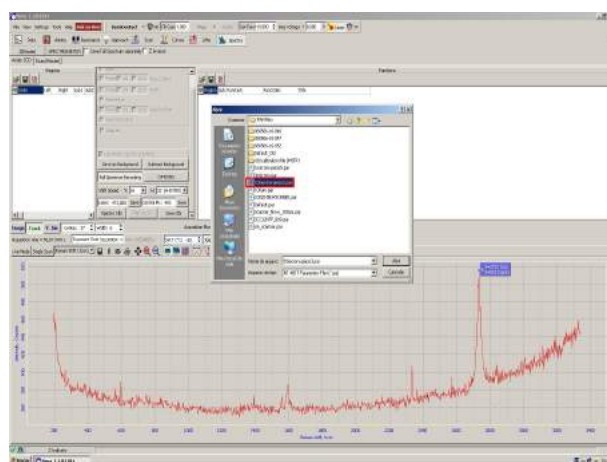


FIGURA B.8: Preparando para fazer o mapa ou linha Raman.



(a) Ir para a tela de mapa ou linha Raman.



(b) Selecionar tipo de cerâmica.

FIGURA B.9: Calibrando a cerâmica de 10μ .

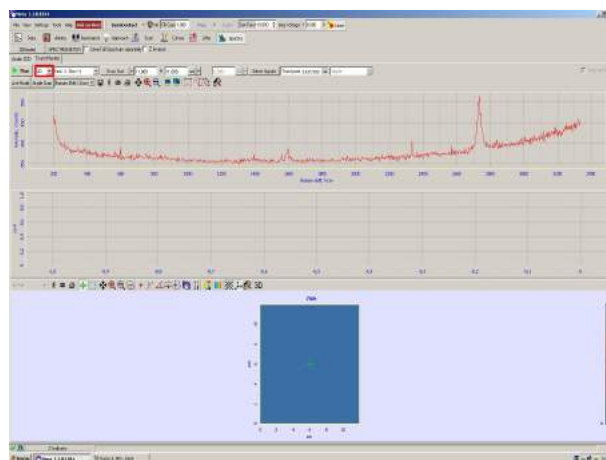


FIGURA B.10: Selecionar mapa ou linha Raman.

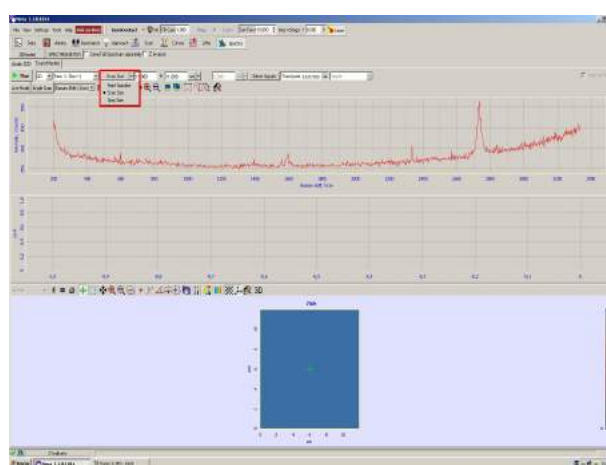


FIGURA B.11: Selecionar os parâmetros.

- Cobrir o equipamento

Referências Bibliográficas

- [1] Junfeng Zhang, Junfeng Gao, Lizhao Liu, and Jijun Zhao. Electronic and transport gaps of graphene opened by grain boundaries. *J. Appl. Phys.*, 112(5):053713, 2012. ISSN 00218979. doi: 10.1063/1.4751330. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/112/5/10.1063/1.4751330>.
- [2] Beidou Guo, Qian Liu, Erdan Chen, Hewei Zhu, Liang Fang, and Jian Ru Gong. Controllable N-Doping of Graphene. *Nano Lett.*, pages 4975–4980, October 2010. ISSN 1530-6992. doi: 10.1021/nl103079j. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20968305>.
- [3] Yuyan Shao, Sheng Zhang, Mark H. Engelhard, Guosheng Li, Guocheng Shao, Yong Wang, Jun Liu, Ilhan a. Aksay, and Yuehe Lin. Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications. *J. Mater. Chem.*, 20(35):7491, 2010. ISSN 0959-9428. doi: 10.1039/c0jm00782j. URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=c0jm00782j>.
- [4] Zainab Zafar, Zhen Hua Ni, Xing Wu, Zhi Xiang Shi, Hai Yan Nan, Jing Bai, and Li Tao Sun. Evolution of Raman spectra in nitrogen doped graphene. *Carbon N. Y.*, 61:57–62, September 2013. ISSN 00086223. doi: 10.1016/j.carbon.2013.04.065. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622313003746>.
- [5] S.M.-M. Dubois, Z Zanolli, X Declercq, and J.-C. Charlier. Electronic properties and quantum transport in Graphene-based nanostructures. *Eur. Phys. J. B*, 72(1):1–24, October 2009. ISSN 1434-6028. doi: 10.1140/epjb/e2009-00327-8. URL <http://www.springerlink.com/index/10.1140/epjb/e2009-00327-8>.
- [6] a. H. Castro Neto, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and a. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81(1):109–162, January 2009. ISSN 0034-6861. doi: 10.1103/RevModPhys.81.109. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.81.109>.
- [7] Dacheng Wei, Yunqi Liu, Yu Wang, Hongliang Zhang, Liping Huang, and Gui Yu. Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical

- properties. *Nano Lett.*, 9(5):1752–8, May 2009. ISSN 1530-6992. doi: 10.1021/nl803279t. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19326921>.
- [8] Milton Ohring. *Materials Science Of Thin Films*. Academic Press, second edition, 2001.
- [9] Ruitao Lv, Qing Li, Andrés R Botello-Méndez, Takuya Hayashi, Bei Wang, Ayse Berkdemir, Qingzhen Hao, Ana Laura Elías, Rodolfo Cruz-Silva, Humberto R Gutiérrez, Yoong Ahm Kim, Hiroyuki Muramatsu, Jun Zhu, Morinobu Endo, Humberto Terrones, Jean-Christophe Charlier, Minghu Pan, and Mauricio Terrones. Nitrogen-doped graphene: beyond single substitution and enhanced molecular sensing. *Sci. Rep.*, 2:586, January 2012. ISSN 2045-2322. doi: 10.1038/srep00586. URL <http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=3421434&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>.
- [10] Cecilia Mattevi, Hokwon Kim, and Manish Chhowalla. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *J. Mater. Chem.*, 21(10):3324, 2011. ISSN 0959-9428. doi: 10.1039/c0jm02126a. URL <http://xlink.rsc.org/?DOI=c0jm02126a>.
- [11] Fernando Henrique Rêgo Monteiro. A study on the production and characterization of boron doped single wall carbon nanotubes. Master’s thesis, Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2012.
- [12] Xuesong Li, Weiwei Cai, Jinho An, Seyoung Kim, Junghyo Nah, Dongxing Yang, Richard Piner, Aruna Velamakanni, Inhwa Jung, Emanuel Tutuc, Sanjay K Banerjee, Luigi Colombo, and Rodney S Ruoff. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324(5932):1312–1314, June 2009. ISSN 1095-9203. doi: 10.1126/science.1171245. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19423775>.
- [13] Ingrid David Barcelos. Crescimento de grafeno por cvd em folhas de cobre. Master’s thesis, Univerisdade Federal de Minas Gerais, 2011.
- [14] Andrea C Ferrari and Denis M Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat. Nanotechnol.*, 8(4):235–46, April 2013. ISSN 1748-3395. doi: 10.1038/nnano.2013.46. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23552117>.
- [15] Ado Jorio, Mildred Dresselhaus, Riichiro Saito, and Gene F. Dresselhaus. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*. Wiley-VCH, first edition, 2011.
- [16] A C Ferrari, J C Meyer, V Scardaci, C Casiraghi, M Lazzeri, F Mauri, S Piscanec, D Jiang, K S Novoselov, S Roth, and A K Geim. Raman spectrum of graphene

- and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.*, 97(18):187401, 2006. ISSN 0031-9007. doi: 10.1103/PhysRevLett.97.187401.
- [17] Fabiana Magalhães Teixeira Mendes. *Introdução à Técnica de Foeletrônica Por Raios-X*. Synergia, primeira edition, 2011.
- [18] a K Geim. Graphene: status and prospects. *Science*, 324(5934):1530–1534, 2009.
- [19] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nat. Mater.*, 6(3):183–191, 2007.
- [20] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, pages 666–669, October 2004. doi: 10.1126/science.1102896.
- [21] Andrey K Geim and Allan H MacDonald. Graphene: Exploring Carbon Flatland. *Phys. Today*, 60(8):35, 2007. URL <http://link.aip.org/link/PHTOAD/v60/i8/p35/s1&Agg=doi>.
- [22] Aurélien Lherbier, X. Blase, Yann-Michel Niquet, François Triozon, and Stephan Roche. Charge Transport in Chemically Doped 2D Graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 101(3):036808, July 2008. ISSN 0031-9007. doi: 10.1103/PhysRevLett.101.036808. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.036808>.
- [23] Tapash Chakraborty. Graphene, Nobel Prize and All that Jazz. 2, November 2010. URL <http://arxiv.org/abs/1011.0444>.
- [24] N M R Peres. The transport properties of graphene. *J. Phys. Condens. Matter*, 21(32):323201, August 2009. ISSN 1361-648X. doi: 10.1088/0953-8984/21/32/323201. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21693962>.
- [25] Cristina Bena and Gilles Montambaux. Remarks on the tight-binding model of graphene. *New J. Phys.*, 11(9):095003, September 2009. ISSN 1367-2630. doi: 10.1088/1367-2630/11/9/095003. URL <http://stacks.iop.org/1367-2630/11/i=9/a=095003?key=crossref.9bfc13536183dccc2af45d7976ca319>.
- [26] Viktor Ariel and Amir Natan. Electron Effective Mass in Graphene. *arXiv pre-print*, page 1206.6100, June 2012. URL <http://arxiv.org/abs/1206.6100>.
- [27] Sérgio M. Resende. *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. Livraria da Física, segunda edition, 2004.
- [28] Lijie Ci, Li Song, Chuanhong Jin, Deep Jariwala, Dangxin Wu, Yongjie Li, Anchal Srivastava, Z. F. Wang, Kevin Storr, Luis Balicas, Feng Liu, and Pulickel M. Ajayan. Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains. *Nature Materials*,

- 9:430–435, February 2010. doi: 10.1038/nmat2711. URL <http://www.nature.com/nmat/journal/v9/n5/full/nmat2711.html>.
- [29] Haibo Wang, Thandavarayan Maiyalagan, and Xin Wang. Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications. *ACS Catal.*, 2(5):781–794, May 2012. ISSN 2155-5435. doi: 10.1021/cs200652y. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cs200652y>.
- [30] Yu-Fen Lu, Shun-Tsung Lo, Jheng-Cyuan Lin, Wenjing Zhang, Jing-Yu Lu, Fan-Hung Liu, Chuan-Ming Tseng, Yi-Hsien Lee, Chi-Te Liang, and Lain-Jong Li. Nitrogen-doped graphene sheets grown by chemical vapor deposition: synthesis and influence of nitrogen impurities on carrier transport. *ACS Nano*, 7(8): 6522–32, August 2013. ISSN 1936-086X. doi: 10.1021/nn402102y. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23879622>.
- [31] Arava Leela, Mohana Reddy, Anchal Srivastava, Sanketh R Gowda, Hemtej Gulapalli, Madan Dubey, and Pulickel M Ajayan. Synthesis Of Nitrogen-Doped Graphene. *ACS Nano*, XXX(Xx):6337–6342, 2010. doi: 10.1021/nn101926g. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn101926g>.
- [32] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim. Two-dimensional atomic crystals. *PNAS*, 102(30):10451–10453, July 2005. ISSN 15461955. doi: 10.1073/pnas.0502848102. URL <http://www.pnas.org/content/102/30/10451.full>.
- [33] Abdeladim Guermoune, Tarun Chari, Filip Popescu, Shadi S. Sabri, Jonathan Guillemette, Helgi S. Skulason, Thomas Szkopek, and Mohamed Siaj. Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors. *Carbon N. Y.*, 49(13):4204–4210, November 2011. ISSN 00086223. doi: 10.1016/j.carbon.2011.05.054. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622311004301>.
- [34] Benjamin Pollard. Growing graphene via chemical vapor deposition. Master’s thesis, Pomona College, 2011.
- [35] Alfonso Reina, Xiaoting Jia, John Ho, Daniel Nezich, Hyungbin Son, Vladimir Bulovic, Mildred S. Dresselhaus, and Jing Kong. Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nature Letters*, pages 30–35, December 2009. doi: 10.1021/nl801827v. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl801827v>.
- [36] Luigi Colombo, Robert M. Wallace, and Rodney S. Ruoff. Graphene Growth and Device Integration. *Proc. IEEE*, 101(7):1536–1556, July 2013. ISSN 0018-9219.

- doi: 10.1109/JPROC.2013.2260114. URL <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=6519931>.
- [37] K. L. Chavez and D. W. Hess. A novel method of etching copper oxide using acetic acid. *Journal of The Electrochemical Society*, 2001.
- [38] Ji Won Suk, Alexander Kitt, Carl W Magnuson, Yufeng Hao, Samir Ahmed, Jinho An, Anna K Swan, Bennett B Goldberg, and Rodney S Ruoff. Transfer of CVD-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates. *ACS Nano*, 5(9):6916–24, September 2011. ISSN 1936-086X. doi: 10.1021/nn201207c. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21894965>.
- [39] William Regan, Nasim Alem, Benjamín Alemán, Baisong Geng, Çağlar Girit, Lorenzo Maserati, Feng Wang, Michael Crommie, and A. Zettl. A direct transfer of layer-area graphene. *Appl. Phys. Lett.*, 96(11):113102, 2010. ISSN 00036951. doi: 10.1063/1.3337091. URL <http://link.aip.org/link/APPLAB/v96/i11/p113102/s1&Agg=doi>.
- [40] Xuelei Liang, Brent a Sperling, Irene Calizo, Guangjun Cheng, Christina Ann Hacker, Qin Zhang, Yaw Obeng, Kai Yan, Hailin Peng, Qiliang Li, Xiaoxiao Zhu, Hui Yuan, Angela R Hight Walker, Zhongfan Liu, Lian-Mao Peng, and Curt a Richter. Toward clean and crackless transfer of graphene. *ACS Nano*, 5(11):9144–53, November 2011. ISSN 1936-086X. doi: 10.1021/nn203377t. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21999646>.
- [41] Xuesong Li, Yanwu Zhu, Weiwei Cai, Mark Borysiak, Boyang Han, David Chen, Richard D Piner, Luigi Colombo, and Rodney S Ruoff. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes. *Nano Lett.*, 9(12):4359–63, December 2009. ISSN 1530-6992. doi: 10.1021/nl902623y. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19845330>.
- [42] Michael Her, Ryan Beams, and Lukas Novotny. Graphene transfer with reduced residue. *Phys. Lett. A*, 377(21-22):1455–1458, September 2013. ISSN 03759601. doi: 10.1016/j.physleta.2013.04.015. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0375960113003617>.
- [43] Yujie Ren, Chaofu Zhu, Weiwei Cai, Huifeng Li, Yufeng Hao, Yaping Wu, Shanshan Chen, Qingzhi Wu, Richard D. Piner, and Rodney S. Ruoff. an Improved Method for Transferring Graphene Grown By Chemical Vapor Deposition. *Nano*, 07(01):1150001, February 2012. ISSN 1793-2920. doi: 10.1142/S1793292011500019. URL <http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S1793292011500019>.

- [44] Yung-Chang Lin, Chuanhong Jin, Jung-Chi Lee, Shou-Feng Jen, Kazu Suenaga, and Po-Wen Chiu. Clean transfer of graphene for isolation and suspension. *ACS Nano*, 5(3):2362–8, March 2011. ISSN 1936-086X. doi: 10.1021/nn200105j. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21351739>.
- [45] Ji Won Suk, Wi Hyoung Lee, Jongho Lee, Harry Chou, Richard D Piner, Yufeng Hao, Deji Akinwande, and Rodney S Ruoff. Enhancement of the Electrical Properties of Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition via Controlling the Effects of Polymer Residue. *Nano Lett.*, pages 1462–1467, 2013. doi: 10.1021/nl304420b. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl304420b>.
- [46] John C. Vickerman and Ian S. Gilmore. *Surface Analysis: The Principal Techniques*. Wiley, second edition, 2009.
- [47] Robert W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic Press, third edition, 2008.
- [48] Andrea C. Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun.*, 143(1-2):47–57, July 2007. ISSN 00381098. doi: 10.1016/j.ssc.2007.03.052. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038109807002967>.
- [49] Daniela Lopes Mafra. Dispersão de fônons na vizinhança do ponto de dirac do grafeno por espalhamento raman. Master’s thesis, Univerisdade Federal de Minas Gerais, 2008.
- [50] Zhenhua Ni, Yingying Wang, Ting Yu, and Zexiang Shen. Raman spectroscopy and imaging of graphene. *Nano Res.*, 1(4):273–291, April 2010. ISSN 1998-0124. doi: 10.1007/s12274-008-8036-1. URL <http://link.springer.com/10.1007/s12274-008-8036-1>.
- [51] Axel Eckmann, Alexandre Felten, Ivan Verzhbitskiy, Rebecca Davey, and Cinzia Casiraghi. Raman study on defective graphene: Effect of the excitation energy, type, and amount of defects. *Phys. Rev. B*, 88(3):035426, July 2013. ISSN 1098-0121. doi: 10.1103/PhysRevB.88.035426. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.035426>.
- [52] L G Cançado, a Jorio, E H Martins Ferreira, F Stavale, C a Achete, R B Capaz, M V O Moutinho, a Lombardo, T S Kulmala, and a C Ferrari. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano Lett.*, 11(8):3190–6, August 2011. ISSN 1530-6992. doi: 10.1021/nl201432g. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21696186>.