



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA - MESTRADO

MANUELA OLIVEIRA DE CASTRO

SÍNTESE DE GRAFENO PELO MÉTODO CVD

Fortaleza - Ceará
2011

MANUELA OLIVEIRA DE CASTRO

SÍNTESE DE GRAFENO PELO MÉTODO CVD

Dissertação apresentada à Coordenação do Curso de Mestrado em Física do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Josué Mendes Filho
Coorientadora: Dra Yvonne Liebold Ribeiro

FORTALEZA – CEARÁ
2011

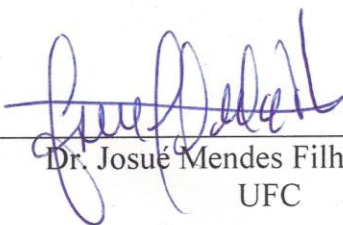
Manuela Oliveira de Castro

Síntese de grafeno pelo método CVD

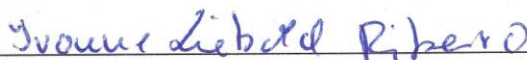
Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Aprovada em 16/08/2011

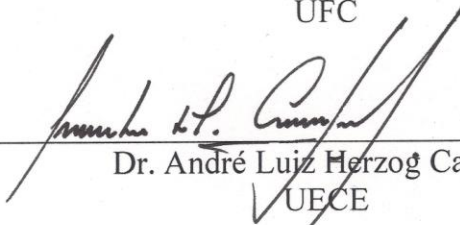
BANCA EXAMINADORA



Dr. Josué Mendes Filho - Orientador
UFC



Dr. Yvonne Liebold Ribeiro
UFC



Dr. André Luiz Herzog Cardoso
UECE

Aos meus pais, Célio e Josilene, e aos meus irmãos,
Mirela, Victor e Jordano, por estarem sempre ao meu
lado, apoiando-me e incentivando-me em todos os
momentos de minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e por todas as minhas conquistas.

Aos meus pais, Célio e Josilene, por todo amor, atenção, compreensão e orientação que sempre me proporcionaram.

Aos meus irmãos, Mirela, Victor e Jordano, pelo amor, amizade, companhia e momentos de descontração.

Ao meu orientador, Josué Mendes Filho, pela confiança que me foi dada no desenvolvimento desta pesquisa, conhecimento, orientação e brilhantismo na administração do Departamento de Física desta egrégia Universidade.

À minha coorientadora Yvonne Liebold Ribeiro, por todos os ensinamentos, discussões, compreensão, paciência, amizade e confiança que demonstrou desde o início dos trabalhos em todas as etapas desta pesquisa.

Ao professor Antônio Gomes de Souza Filho, pela organização do ideário apresentado, incentivo, entusiasmo, inteligência e conhecimento.

Ao professor Eduardo Bedê Barros, pelo auxílio na operação dos equipamentos AFM, MEV e CVD.

A todos os professores, dos períodos de graduação e mestrado, que com dedicação, inteligência e brilhantismo souberam me conduzir no caminho do aperfeiçoamento acadêmico e à consequente conquista desta vitória.

A todos os meus colegas de curso, Carlos, em especial, pelo grande auxílio dedicado às medidas com o AFM, Rocicler, Nádia, Priscila, Carol, Cleânio, Janete, Gustavo, Valdenir, Katiane, Josias, Diego Rabelo, Wellery entre outros, pela companhia, descontração, discussões, apoio nas dificuldades e disposição para auxiliar sempre que foi necessário.

Aos integrantes da secretaria do Departamento de Física, em especial, à Michelle Ferreira, Rejane Ramos e Ana Cleide Ferreira, pela paciência, compreensão, profissionalismo e assistência a mim dispensados.

Enfim, a todos àqueles que contribuíram direta ou indiretamente para o meu desenvolvimento e sucesso acadêmico.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

"Os estudos aperfeiçoam a natureza e são aperfeiçoados pela experiência".

Francis Bacon

RESUMO

O avanço e o aperfeiçoamento das técnicas de síntese e manipulação de materiais são fundamentais para o entendimento de suas propriedades e das possíveis formas de produção e utilização. Porém, no caso dos nanomateriais, principalmente, cujas extraordinárias capacidades são bastante celebradas, problemas como defeitos estruturais, alto custo de obtenção e dificuldade de produção em larga escala ainda necessitam ser solucionados. Inserido neste panorama está o grafeno, um nanomaterial cuja morfologia bidimensional, constituída por átomos de carbono dispostos de forma hexagonal, é responsável por propriedades sem precedentes que apresentam revolucionária relevância, tanto para a pesquisa básica quanto para a pesquisa aplicada. Neste sentido, existem diferentes métodos de síntese de grafeno, estando entre os mais vantajosos o método de deposição química em fase de vapor (*Chemical Vapor Deposition* - CVD). Este método consiste na quebra das ligações das moléculas de um gás submetido a altas temperaturas de modo que os átomos provenientes do gás sejam depositados sobre um determinado substrato. Neste trabalho, utilizou-se o método CVD para a síntese de grafeno sobre substratos de silício oxidado (Si/SiO₂) recobertos por filmes de níquel (Ni) com, aproximadamente, 500nm de espessura, os quais funcionaram como catalisadores. O gás metano (CH₄) foi utilizado como a fonte dos átomos de carbono depositados e os processos de síntese tiveram diferentes conjuntos de parâmetros executados. A síntese de grafeno pelo método CVD teve como objetivo geral verificar os resultados divulgados na literatura e aperfeiçoá-los, relacionando os parâmetros utilizados nas sínteses e as características dos filmes de Ni catalisadores com aquelas apresentadas pelos filmes de grafeno obtidos nos experimentos. As amostras foram caracterizadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia Óptica e Raman Confocal e Microscopia de Força Atômica. Em consistência com os resultados publicados na literatura, observou-se que são sintetizados filmes finos compostos por *flakes* de material grafítico com espessura não uniforme, e que a obtenção de filmes mais uniformes é fortemente dependente da morfologia do filme catalisador. Regiões apresentando espectro Raman característico de monocamadas de grafeno e de grafeno de poucas camadas foram maiores quando combinados o tratamento térmico do filme de Ni com o baixo fluxo e menor tempo de exposição ao CH₄. Verificaram-se, ainda, variações nos espectros Raman dos *flakes*. Estas variações apresentaram-se mais intensas, quanto mais reduzido é o número de camadas de grafeno e incluem o aparecimento da banda D, além do deslocamento dos picos, revelando a influência dos substratos sobre os filmes sintetizados. Esta pesquisa considerou métodos de estimativa do número de camadas por características do espectro Raman, divulgados na literatura, aliados à análise da espessura por AFM que mostraram ser possível a síntese de monocamadas de grafeno.

Palavras chave: grafeno, deposição química em fase de vapor, transferência do grafeno, filmes de níquel, metano, espectros Raman.

ABSTRACT

The advancement and improvement of synthesis techniques and handling of materials are fundamental to understand their properties and possible forms of production and use. However, in the case of nanomaterials, problems such as structural defects, high cost and difficulty of achieving production on a large scale have yet to be solved. Inserted in this panorama is graphene, a two-dimensional nanomaterial whose morphology, consisting of carbon atoms arranged in hexagonal form, is responsible for unprecedented properties that have revolutionary relevance for both basic and applied research. There are different methods of synthesis of graphene. The method of Chemical Vapor Deposition (CVD) is among the most advantageous ones. This method consists in breaking the bonds of the molecules of a gas subjected to high temperatures so that the atoms from the gas are deposited on a given substrate. In this work, we used the CVD method for the synthesis of graphene on oxidized silicon substrates (Si/SiO₂) coated with a 500 nm thick film of nickel (Ni), which served as the catalyst. Methane gas (CH₄) was used as the source of the carbon atoms and the synthesis was carried out using different sets of parameters. Experiments were performed, firstly, using parameters established in the literature and the results were compared with those obtained by other authors. The influence of the synthesis parameters and the characteristics of the films of Ni catalysts on the properties of the graphene films was studied. The samples were characterized using Scanning Electron Microscopy, Confocal Raman and Optical Microscopy, and Atomic Force Microscopy. In agreement with results from the literature, it could be observed that thin films are synthesized and they are composed of graphitic flakes with a non-uniform thickness, which is strongly dependent of the morphology of catalyst film. Larger regions with characteristic Raman spectra of monolayer and few layer graphene could be obtained by combining thermal treatment of Ni film during the sputtering process with low gas flow and time of exposure to CH₄ in the CVD experiment. Variations in the Raman spectra of the flakes could be observed, including the emergence of the D-band and the displacement of the peaks. These variations, which reveal the influence of substrates on the synthesized films, were more intense the smaller the number of graphene layers. Next, we combined methods reported in the literature for estimating the number of layers on the basis of the characteristics of the Raman spectra with AFM analysis to obtain the thickness of the graphene layer. The results obtained from our analysis show that monolayer graphene could be successfully synthesized in the experiments.

Keywords: graphene, Chemical Vapor Deposition, graphene transfer, nickel films, methane, Raman spectra.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Alótropos do carbono. O grafeno é a estrutura base para a construção conceitual das estruturas de fulereno, nanotubo de carbono e grafite	15
Figura 2	O impacto do grafeno na comunidade científica. O impacto do grafeno na comunidade científica pode ser aferido a partir do número de publicações e citações em grafeno por ano (baseado no banco de dados da <i>Web of Science</i>). Adaptada	17
Figura 3	Configuração dos orbitais eletrônicos do carbono: (a) estado fundamental e (b) estado excitado	18
Figura 4	Representação da configuração dos orbitais dos átomos de carbono na hibridização sp^3 e das ligações covalentes na estrutura cristalina do diamante. Os círculos brancos representam os átomos de carbono e as regiões sombreadas são as regiões de alta probabilidade eletrônica onde ocorrem as ligações covalentes na estrutura cristalina do diamante	19
Figura 5	Representação da configuração dos orbitais do átomo de carbono na hibridização sp^2 e das ligações covalentes σ e orbitais p dos elétrons deslocalizados na estrutura hexagonal comum ao grafite, fulereno, nanotubo de carbono e grafeno	19
Figura 6	Representação da configuração dos orbitais do átomo de carbono na hibridização sp e do radical cuja repetição forma a cadeia carbônica linear das carbinas	20
Figura 7	Esquema da rede favo de mel (<i>honeycomb</i>) do grafeno. A rede consiste de duas redes triangulares interpenetradas A e B	21
Figura 8	Estrutura cristalina (a) da rede real e (b) da rede recíproca do grafeno. (a) Estrutura cristalina da rede real do grafeno. A célula unitária é representada pelo losango hachurado e possui dois átomos (A e B) e é delimitada pelos vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . (b) Rede recíproca do grafeno mostrando os vetores unitários \vec{b}_1 e \vec{b}_2 . A primeira zona de Brillouin é representada pelo hexágono hachurado e nela são mostrados os pontos de alta simetria Γ , M, K e K' e as linhas de alta simetria T, T' e Σ	21
Figura 9	Relação de dispersão dos elétrons π do grafeno em toda a região da zona de Brillouin. À esquerda, o gráfico mostra a dispersão da energia ao longo dos pontos de simetria Γ MK obtida desenvolvendo a equação 1.6. À direita, zoom próximo de um dos pontos de Dirac das bandas de energia	23
Figura 10	Densidade de estados por unidade de célula primitiva para o grafeno. Densidade de estados por unidade de célula primitiva para o grafeno em função da energia (em unidades de t). Também é mostrada uma ampliação da densidade na região muito próxima de zero	24
Figura 11	Processo de esfoliação química	27
Figura 12	Modelo molecular do processo de esfoliação química pelo método de Hummer. Adaptada	28

Figura 13	Imagem de <i>flakes</i> de grafite esfoliados mecanicamente em (a) fita adesiva e (b) em substrato de Si/SiO ₂	30
Figura 14	(a) Ilustração esquemática do processo de decomposição térmica de SiC para síntese de grafeno. (b) Imagem de Microscopia de Força Atômica de grafeno em SiC(0001). (c) Imagem de Microscopia de Elétrons de Baixa Energia de grafeno em SiC(0001). <i>MC</i> é a abreviatura da palavra monocamada	31
Figura 15	Imagens de filmes finos de grafeno sintetizado pelo método CVD em (a) substrato de Si/SiO ₂ ; (b) sobre filme fino de Ni e (c) sobre folha de cobre. Em (a) pode-se verificar a transparência do filme fino de grafeno obtido. Em (b) as setas na imagem feita por microscópio ótico indicam as regiões onde se encontram monocamadas ou bicamadas de grafeno. Em (c) A imagem feita por microscópio eletrônico de varredura revela grande <i>flake</i> de grafeno. Adaptada.	33
Figura 16	Ilustração esquematizando o processo de <i>sputtering</i>	36
Figura 17	(a) Limpeza dos substratos de Si/SiO ₂ com acetona; (b) Imagem mostrando os substratos de Si/SiO ₂ posicionados dentro da câmara de vácuo do equipamento de <i>sputtering</i> da UFRN; (c) Substratos de Si/SiO ₂ cobertos com filmes de Ni com espessura de 500nm	38
Figura 18	Imagem de Microscopia de Força Atômica de 100µm ² de um filme fino de Ni com 500nm de espessura, depositados pelo método <i>sputtering</i> sobre substrato de Si/SiO ₂	38
Figura 19	Equipamento de CVD <i>Easytube 2000</i> da <i>First Nano</i> utilizado para as sínteses de grafeno realizadas nesta pesquisa	39
Figura 20	Processo de síntese de filmes finos de grafeno e seus estágios	40
Figura 21	Ilustração da difusão do carbono em uma superfície metálica. Adaptada .	43
Figura 22	Cadeia polimérica do polimetilmetacrilato (PMMA)	44
Figura 23	Processo de cobertura da amostra com polimetilmetacrilato (PMMA). Adaptada	45
Figura 24	Processo de transferência: a amostra anexada ao PMMA flutua enquanto o substrato de Si/SiO ₂ após a ação da solução ácida sobre o filme de Ni .	45
Figura 25	Componentes do microscópio eletrônico de varredura (MEV)	47
Figura 26	Microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Veja MXU II, da Tescan, utilizado na caracterização dos filmes de grafeno sintetizados	48
Figura 27	Esquema do princípio de funcionamento de um microscópio confocal. Adaptada	49
Figura 28	Microscópio Confocal alpha300R da Witec, utilizado para visualizar os filmes gráfiticos sintetizados	50
Figura 29	Esquema em diagrama de níveis dos efeitos Raman ressonante e não-ressonante. ω_0 e ω_q representam a frequência do fóton incidente e da vibração da molécula, respectivamente	53
Figura 30	Representação esquemática das bordas tipo <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> que podem ser observadas na estrutura cristalina do grafeno	54

Figura 31	Espectros Raman característicos de monocamada de grafeno (1), grafeno de poucas camadas (2-5) e grafite. Adaptada	54
Figura 32	Aparato utilizado para as medidas de Microscopia Óptica e Raman Confocal	55
Figura 33	Imagens feitas por MEV de sondas de AFM. (a) Sondas de nitreto de silício. (b) Imagem evidenciando a ponteira da sonda de nitreto de silício. (c) Sonda de Si. (d) Imagem evidenciando a ponteira da sonda de Si	56
Figura 34	Curva que representa a força sonda-amostra em função da distância entre elas. Adaptada	57
Figura 35	(a) Instrumentos utilizados para realização das medidas de Microscopia de Força Atômica desta pesquisa: (1) microscópio óptico, (2) monitor para da imagem óptica da amostra e da posição da sonda sobre esta e (3) AFM. (b) Ilustração mostrando como ocorre a detecção óptica das deflexões de um cantilever de AFM e um esquema da interação entre os átomos de ponteira de da amostra. Adaptada	58
Figura 36	Gráfico utilizado para a estimativa do número de camadas componentes dos <i>flakes</i> grafíticos sintetizados. A largura de linha de G' (G' FWHM) versus a razão das intensidades integradas das bandas G e G' de espectros Raman coletados (com laser de comprimento de onda de 532nm) em diferentes posições de um filme de grafeno sintetizado usando CVD. Os círculos referem-se à grafeno obtido por CVD e as estrelas à grafeno obtido através da esfoliação de HOPG. Adaptada	60
Figura 37	Imagens ópticas de domínios de filmes finos grafíticos sintetizados sobre filmes de Ni de 500nm de espessura. (a) Filme sintetizado no experimento I. (b) Filme sintetizado por Reina <i>et al</i>	61
Figura 38	(a) Diagrama esquemático do modelo de crescimento dos <i>flakes</i> grafíticos em superfície de Ni policristalino. (b) Imagem óptica de domínio de filme grafítico/Ni policristalino depois do processo CVD. No detalhe, um diagrama esquemático tridimensional de camadas de grafíticas em superfície de Ni policristalino. Multicamadas são formadas nos contornos de grãos. Adaptada	62
Figura 39	(a) Imagem óptica de domínio do filme grafítico/Ni policristalino obtido no experimento I. (b) Espectros Raman representativos coletados dos pontos da amostra destacados pelos círculos na imagem (a)	63
Figura 40	Imagens ópticas mostrando defeitos em amostras de filmes grafíticos/Ni policristalinos. (a) em amostra sintetizada no experimento. (b) em amostra sintetizada por Thiele <i>et al</i>	64
Figura 41	Imagens feitas por MEV mostrando defeitos com aspecto de “bolha estourada” causados pela reação entre Ni e H	64
Figura 42	(a) Imagem óptica de domínio do filme grafítico sintetizado no experimento I transferido para um novo substrato de Si/SiO ₂ . (b) Mapa Raman da razão das intensidades integradas das bandas G e G' ($I_G/I_{G'}$). (c) Mapa Raman da razão das intensidades integradas das bandas D e G (I_D/I_G). (d) Espectros Raman referentes aos pontos destacados pelos círculos nos mapas de intensidade em (b) e (c)	65

Figura 43	Imagens ópticas de domínios do filme grafítico/Ni policristalino sintetizados no experimento II	67
Figura 44	(a) Imagem óptica de domínio do filme grafítico sintetizado no experimento II e transferido para substrato de Si/SiO ₂ . (b) Espectros Raman correspondentes aos três pontos na amostra destacados pelos círculos em (a)	68
Figura 45	Imagens ópticas de domínios do filme grafítico/Ni policristalino sintetizado no experimento III	69
Figura 46	(a) Imagem óptica de domínio do filme grafítico sintetizado no experimento III e transferido para novo substrato de Si/SiO ₂ . (b) Espectros Raman correspondentes aos três pontos na amostra destacados pelos círculos em (a)	69
Figura 47	Imagens ópticas de domínios de filmes de Ni depositados sob temperaturas de (a) 50°C, (b) 350°C e (c) 450°C por Thiele <i>et al</i>	70
Figura 48	Imagens ópticas de domínios do filme grafítico/Ni policristalino sintetizado no experimento IV	71
Figura 49	(a) Imagem óptica de uma região do filme grafítico sintetizado no experimento IV transferido para um novo substrato de Si/SiO ₂ . (b) Mapa Raman da razão das intensidades integradas das bandas G e G' ($I_G/I_{G'}$). (c) Mapa Raman da razão das intensidades integradas das bandas D e G (I_D/I_G). (d) Espectros Raman referentes aos pontos destacados pelos círculos nos mapas de intensidade em (b) e (c)	72
Figura 50	Imagem feita por AFM de região do filme grafítico. As setas destacam as regiões onde a espessura do filme foi medida. Para a região da seta em vermelho: 1,07nm e para a região da seta em azul: 4,71nm	73
Figura 51	(a) Imagem óptica de região do filme grafítico sintetizado no experimento IV. (b) Imagem feita por AFM da região destacada pelo contorno quadrático na imagem óptica em (a). No detalhe, imagem feita por AFM da região onde a espessura do filme grafítico foi medida e obteve como resultado 0,881nm	74
Figura 52	(a) Espectro Raman característico de monocamada de grafeno obtido na região onde foi realizada a mensuração da espessura por AFM mostrada na figura 51 (b) Ajuste por lorentziana do pico referente à banda G' do espectro Raman em (a)	74

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	13
1 O GRAFENO	15
1.1 O Carbono e suas Hibridizações	17
1.2 Estrutura, Propriedades e Aplicações do Grafeno	20
1.3 Síntese de Grafeno	27
1.3.1 Esfoliação Química	27
1.3.2 Esfoliação Mecânica	29
1.3.3 Decomposição Térmica de Carbetto de Silício	31
1.3.4 Deposição Química em Fase de Vapor	32
2 FUNDAMENTOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL	35
2.1 Preparação dos Substratos	35
2.1.1 <i>Sputtering</i>	35
2.1.2 Síntese de Filmes Finos	37
2.2 Síntese de Grafeno pelo Método CVD	39
2.2.1 O Papel do Catalisador	41
2.2.2 Mecanismo de Síntese de Grafeno sobre Ni	42
2.3 Processo de Transferência	44
2.4 Caracterização das Amostras	46
2.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	46
2.4.2 Microscopia Óptica e Raman Confocal	49
2.4.3 Microscopia de Força Atômica	56
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
3.1 Experimento I: Comparação com a Literatura	61
3.2 Experimento II: Efeitos da Variação no Fluxo de Metano	66
3.3 Experimento III: Efeitos da Redução do Tempo de Exposição ao Metano	68
3.4 Experimento IV: Efeitos do Tratamento Térmico durante o Processo de <i>Sputtering</i> dos Filmes de Ni	70
4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

INTRODUÇÃO

Durante os últimos vinte anos, a ciência tem aberto, cada vez mais, espaço para as pesquisas envolvendo os nanomateriais, destacando-se o estudo e a exploração das propriedades daqueles constituídos apenas por átomos de carbono, dentre os quais está o grafeno.

O grafeno, cuja recente descoberta causou grande impacto na comunidade científica, constitui-se de uma rede hexagonal planar formada por átomos de carbono com apenas um átomo de espessura. Sua estrutura é estudada há mais de 60 anos e, até o ano 2004, integrou a nanociência apenas como coadjuvante na construção conceitual de outros nanomateriais de carbono. Por sua estrutura bidimensional (2D), não se acreditava que pudesse existir na forma isolada sob condições ambiente, pois seria termodinamicamente instável.

Assim, após anos de tentativas frustradas, esta perspectiva pessimista foi contrariada com a divulgação da sua obtenção, de forma simples e inusitada, pelos físicos russos André Geim e Konstantin Novoselov, utilizando apenas fita adesiva e amostras de grafite. Este método, conhecido como esfoliação mecânica, consiste em isolar as camadas que constituem o grafite, dando origem a grafeno com alta qualidade cristalina.

Essa cristalinidade confere ao grafeno propriedades eletrônicas, óticas e mecânicas singulares, como alta mobilidade dos carregadores de carga, transparência, resistência a tensão mecânica e flexibilidade, as quais tornam o grafeno um material de considerável interesse para diferentes ramos da ciência.

Diante das perspectivas em torno das aplicações do grafeno, sua obtenção através do método de esfoliação mecânica não é suficiente, uma vez que este método não permite a produção do nanomaterial em larga escala e torna-se inviável para aplicações direcionadas à indústria. Tal condição estimulou ainda mais o estudo da síntese de grafeno, visando o desenvolvimento de métodos de síntese alternativos e o aperfeiçoamento de outros já explorados antes do resultado de Geim e Novoselov, na tentativa de obter um método que permitisse a escalabilidade do grafeno produzido e a mesma qualidade do grafeno obtido pelo método da esfoliação mecânica.

Dentre os métodos que vêm apresentando bons resultados está o método da deposição química em fase de vapor em que o grafeno é obtido na forma de filmes finos. Este método consiste na deposição de espécies químicas provenientes de um gás hidrocarboneto sobre um substrato metálico a alta temperatura, em geral 1000°C, sendo considerado um dos procedimentos mais simples, rápidos e de menor custo existentes. Além disso, os filmes de grafeno

sintetizados por este método podem ser transferidos para outros substratos, facilitando sua integração a diversos materiais.

Porém, apesar da simplicidade e rapidez características da prática, a obtenção de filmes finos de grafeno depende da complexa combinação dos diferentes parâmetros envolvidos no processo de síntese (fluxos dos gases, temperatura, tempo), e do substrato metálico que funciona como um catalisador e também influencia diretamente na morfologia do filme de grafeno obtido. Isto dificulta o controle da espessura do filme que, geralmente, é composto por formas grafíticas dotadas de diferentes quantidades de grafeno empilhadas.

Portanto, a expansão dos estudos e das aplicações do grafeno juntamente com as vantagens e os resultados satisfatórios conhecidos para a síntese de grafeno pelo método de deposição química em fase de vapor, foi que se chegou ao tema desta pesquisa.

Esta pesquisa tem como objetivo principal sintetizar grafeno pelo método de deposição química em fase de vapor, utilizando filmes de níquel como substratos metálicos, com intuito de contribuir para o aperfeiçoamento da técnica e com os estudos em grafeno.

Para tanto, primeiramente, procurou-se a familiarização com o método através de uma pesquisa bibliográfica cujos processos de síntese e melhores resultados divulgados serviram de base para a experiência inicial, que consistiu numa comparação com o previsto pela literatura. Após a análise dos primeiros resultados obtidos, os parâmetros iniciais foram modificados.

Os dados para as análises foram obtidos através das técnicas de Microscopia Óptica e Raman Confocal, Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia de Força Atômica, que forneceram informações sobre morfologia, espessura, imperfeições e interação do filme sintetizado com o substrato.

Quanto à estrutura, esta dissertação está dividida em três capítulos. O primeiro consiste em uma visão geral sobre o grafeno, abordando, de forma sucinta, sua história, propriedades, aplicações e métodos de síntese mais comuns.

O segundo capítulo relata os procedimentos executados em todos os experimentos realizados, bem como uma abordagem das técnicas de caracterização, apresentando seus princípios de funcionamento.

No terceiro capítulo, são descritos os resultados e suas respectivas discussões. Por fim, são apresentadas as conclusões e as perspectivas futuras.

1 O GRAFENO

Durante muitos anos, os estudos teóricos e experimentais de estruturas cristalinas bidimensionais foram guiados pela idéia de que tais arranjos atômicos seriam termodinamicamente instáveis a temperaturas finitas. Porém, a exploração de sistemas com esta configuração recebeu novo estímulo com os estudos em grafeno, um nanomaterial cujas propriedades fascinantes e inovadoras traçam novo horizonte para pesquisas básicas, principalmente em ciência dos materiais e física da matéria condensada, e para aplicações em diferentes setores da atividade humana.

Grafeno é o nome dado a um hidrocarboneto aromático policíclico (PAH), com anéis de seis carbonos exclusivamente, que se estendem alternada e infinitamente no plano 2D. Teoricamente, esta estrutura já era conhecida e estudada a mais de 60 anos como modelo para cálculos em física do estado sólido. P.R.Wallace, em 1947, previu a estrutura eletrônica e observou a relação de dispersão linear da energia. Na verdade, o trabalho de Wallace consistia no cálculo da estrutura de bandas do grafite baseado em aproximações a partir da estrutura do grafeno [1]. Tal abordagem é utilizada também para o estudo de fulerenos e nanotubos de carbono - descobertos em 1985 e 1991, respectivamente – por ser razoável, teoricamente, considerar o grafeno como a estrutura base para a formação destes três alótropos do carbono.

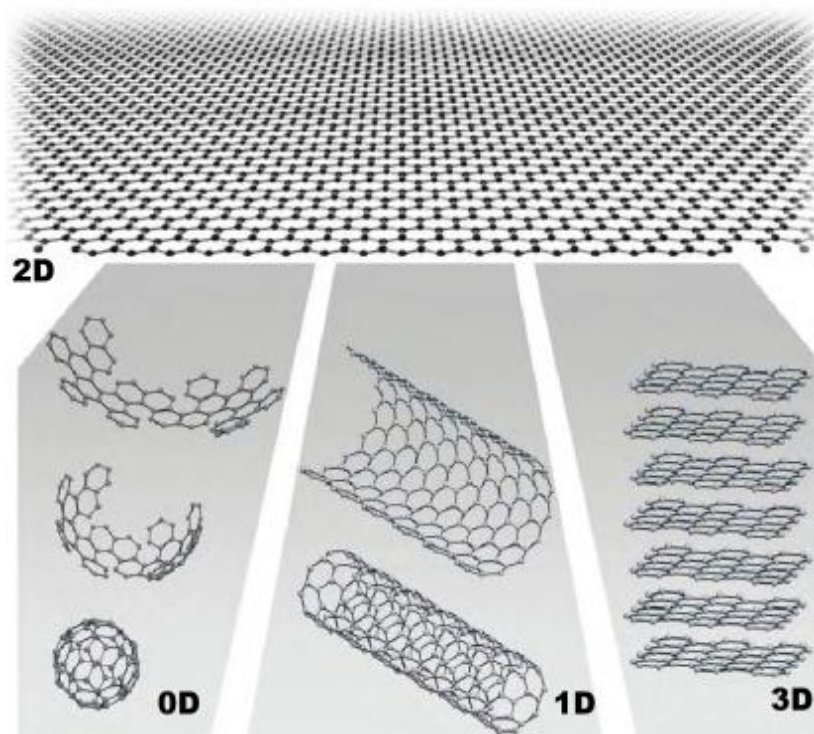


Figura 1 - Alótropos do carbono. O grafeno é a estrutura base para a construção conceitual das estruturas de fulereno, nanotubo de carbono e grafite [2].

Como ilustrado na figura 1, os fulerenos (*buckyballs*) podem ser “entendidos” como folhas de grafeno embrulhadas como esferas em escala atômica; os nanotubos de carbono, como nanofitas de grafeno enroladas na forma de um cilindro; e o grafite, como folhas de grafeno empilhadas [3].

Em contrapartida, a busca experimental pelo grafeno sempre foi ofuscada pela noção de que um sistema verdadeiramente bidimensional não poderia existir por ser termodinamicamente instável. Esta idéia baseava-se na teoria dos físicos Rudolf Peierls, Lev Landau e Evgene Lifshitz a qual apontava que flutuações térmicas existentes em temperaturas finitas conduziriam redes cristalinas de baixa dimensão ao colapso por induzir deslocamentos atômicos comparáveis às distâncias interatômicas. Tal fato anula a possibilidade de sintetizar cristais 2D por métodos convencionais, uma vez que o crescimento de cristais envolve altas temperaturas. Além disso, sabe-se que a temperatura de fusão de um filme fino decresce conforme o decréscimo de sua espessura, resultando na formação de ilhas ou na decomposição do filme quando em dezenas de camadas atômicas submetidas a temperaturas elevadas [4].

Deste modo, supunha-se que as redes cristalinas 2D apenas poderiam existir como parte integrante de um sistema tridimensional (3D) - como ocorre no grafite - ou sustentada por um material com rede cristalina compatível, pois a interação com a rede da estrutura do substrato impediria a quebra de ligações e a deformação da rede 2D.

Entre 2002 e 2003, os físicos russos André Geim e Konstantin Novoselov, trabalhando na Universidade de Manchester, na Inglaterra, “descobriram” o grafeno de forma simples e inusitada. Durante uma tentativa de obter filmes finos de grafite para seus experimentos, eles utilizaram um método de limpeza de superfícies de grafite que consistia apenas em grudar fita adesiva comum no grafite e puxar, repetindo-se o processo várias vezes.

Para analisar os filmes finos resultantes na fita, os pesquisadores os depositaram, por acaso, em um substrato de silício oxidado (Si/SiO_2) e notaram que alguns filmes possuíam apenas uma camada [5]. Assim, em 2004, foi anunciada a obtenção da “estrutura mãe de todas as formas gráficas”, o grafeno, de forma isolada e estável à temperatura ambiente.

Na figura 2, pode-se observar o aumento vertiginoso no número de artigos científicos no tema grafeno desde o ano de divulgação de sua “descoberta” até 2010. Tais dados refletem tanto a euforia inicial dos pesquisadores por, finalmente, poderem vislumbrar a comprovação, entendimento e aplicação das propriedades exóticas e peculiares do grafeno previstas teoricamente, como a consolidação deste nanomaterial bidimensional no cenário da pesquisa científica por sua importância na ciência básica e potencial em aplicações tecnológicas.

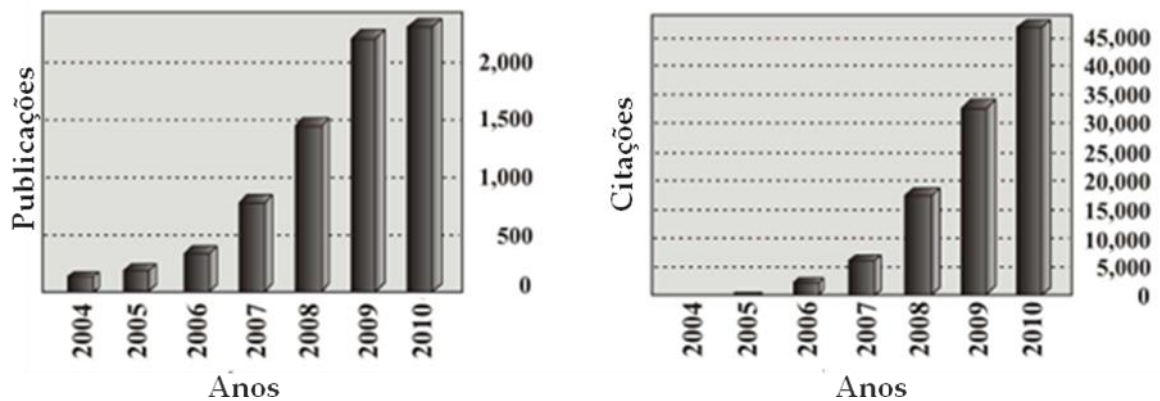


Figura 2 - O impacto do grafeno na comunidade científica. O impacto do grafeno na comunidade científica pode ser aferido a partir do número de publicações e citações em grafeno por ano (baseado no banco de dados da *Web of Science*). Adaptada de [6].

Embora a grande maioria das aplicações do grafeno cogitadas ainda dependa de aperfeiçoamentos e pesquisas, seus descobridores já foram laureados com o Prêmio Nobel de Física de 2010 “por seus revolucionários experimentos relativos ao material bidimensional grafeno” [7] e, assim, talvez já não seja prematuro dizer que o grafeno já conquistou o seu lugar na história da ciência.

Para entender o grande interesse e destaque dados ao grafeno nas pesquisas científicas, este capítulo destina-se a explanação das propriedades do grafeno, destacando algumas aplicações e uma rápida descrição dos métodos de síntese mais comuns.

1.1 O Carbono e suas Hibridizações

A primeira característica atrativa do grafeno é ser constituído apenas pelo elemento carbono (C). Além de sua abundância na Terra e no universo – é detectado também no Sol, em outras estrelas, nos cometas e nas atmosferas de outros planetas – o carbono é alvo de inúmeros estudos por sua capacidade de formar cadeias com variadas estruturas e surpreendentes propriedades, em razão das diferentes hibridizações entre os orbitais s e p.

O carbono é um elemento químico não-metálico e não-magnético dotado de seis elétrons distribuídos nos orbitais atômicos segundo a configuração eletrônica: $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$, característica da família IVA da tabela periódica. Os elétrons no orbital 1s estão fortemente ligados ao núcleo do átomo e não participam das ligações químicas, enquanto aqueles presentes nos orbitais da camada de valência 2s e 2p são mais fracamente ligados ao núcleo e são responsáveis pela reatividade do átomo de carbono. Esta distribuição dos elétrons nos orbitais representa o átomo de carbono no estado fundamental e sofre modificação quando o átomo é excitado. Em estruturas cristalinas ou compostos estáveis, por exemplo, a interação do átomo

de carbono com núcleos de outros átomos provoca a reorganização dos elétrons nos orbitais, como mostrado na figura 3. Um dos elétrons do orbital 2s é promovido ao orbital 2p mais energético e, desta forma, os quatro elétrons desemparelhados tornam o carbono divalente do estado fundamental em tetravalente no estado excitado.

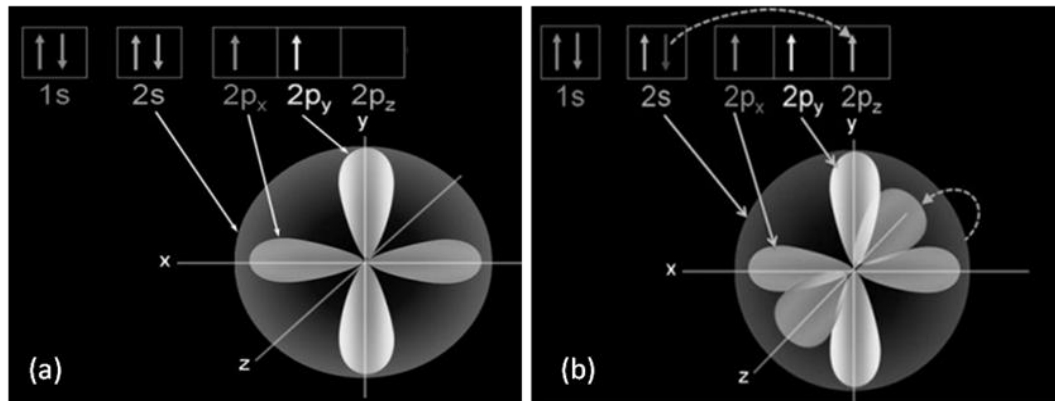


Figura 3 – Configuração dos orbitais eletrônicos do carbono: (a) estado fundamental e (b) estado excitado [8].

A pequena diferença entre os valores de energia correspondentes aos orbitais 2s e 2p favorecem a sobreposição destes orbitais, o que resulta na formação dos orbitais híbridos. De acordo com a Mecânica Quântica, o que ocorre é uma combinação das funções de onda associadas aos elétrons devido à proximidade dos níveis de energia (orbitais) que estes ocupam.

As hibridizações são classificadas em sp , sp^2 e sp^3 de acordo com o número de orbitais 2p que hibridizam com o orbital 2s. Ligações mais curtas, mais fortes e mais estáveis são realizadas por orbitais híbridos que contém maior “caráter s”, por serem mais fortemente ligados ao núcleo atômico, e pelo maior número de elétrons envolvidos nas ligações [9]. Além disso, cada hibridização apresenta uma geometria específica, uma vez que pares eletrônicos adotam arranjos espaciais que minimizem a repulsão elétron – elétron [10].

O carbono pode realizar os três tipos de hibridização e, deste modo, os átomos de carbono hibridizados podem formar cadeias carbônicas com diferentes configurações e propriedades físicas como densidade, organização espacial, condutividade elétrica e estabilidade mecânica. Desta forma, o carbono apresenta diferentes formas alotrópicas, dentre as quais se destacam grafite, diamante, fulerenos, nanotubos de carbono e o grafeno.

A estrutura cristalina do diamante é constituída apenas por átomos de carbono com hibridização sp^3 . O carbono híbrido sp^3 interage com quatro outros átomos através de ligações sigma (σ), simples e rígidas, responsáveis pela alta dureza do diamante [11]. Neste caso, os orbitais formam um ângulo de $109,5^\circ$ entre si e adquirem uma geometria tetraédrica

(figura 4) em que os átomos são separados por uma distância de 1,56 Å em relação ao átomo de carbono central.

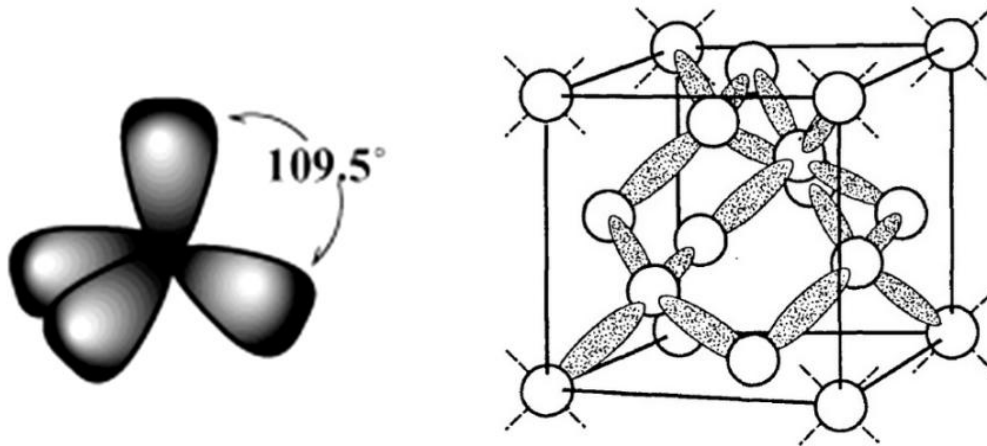


Figura 4 – Representação da configuração dos orbitais dos átomos de carbono na hibridização sp^3 e das ligações covalentes na estrutura cristalina do diamante. Os círculos brancos representam os átomos de carbono e as regiões sombreadas são as regiões de alta probabilidade eletrônica onde ocorrem as ligações covalentes na estrutura cristalina do diamante.

Na hibridização sp^2 , três elétrons de valência são compartilhados pelo átomo de carbono com três outros átomos por meio de três ligações σ (orbitais sp^2), formando uma molécula com geometria trigonal plana em que os orbitais fazem um ângulo de 120° entre si, como mostrado na figura 5. O elétron remanescente preenche o orbital p_z , situado perpendicularmente ao plano das ligações σ , e pode realizar ligações com outros orbitais p_z denominadas de ligações π .

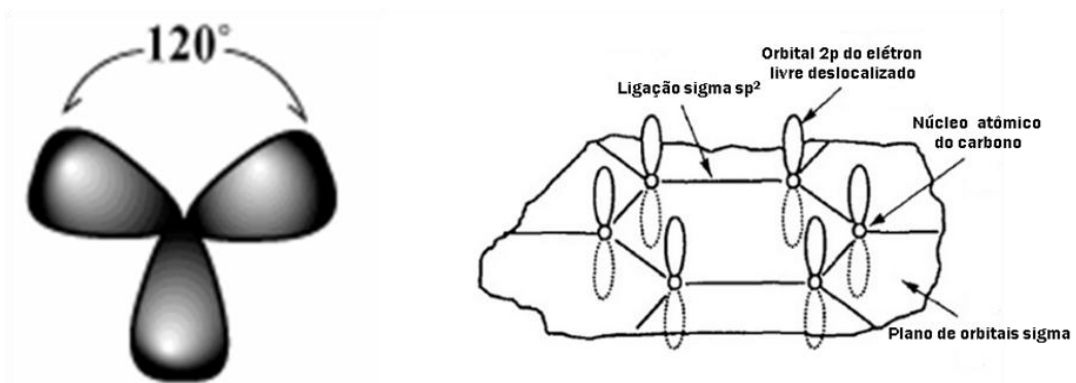


Figura 5 - Representação da configuração dos orbitais do átomo de carbono na hibridização sp^2 e das ligações covalentes σ e orbitais p dos elétrons deslocalizados na estrutura hexagonal comum ao grafite, fulereno, nanotubo de carbono e grafeno.

Esta é a hibridização presente na estrutura do grafeno e que dá origem a rede hexagonal. Na figura 5 é possível observar, ainda, como estão dispostas as ligações σ e os orbi-

tais p no grafeno. Posicionados paralelamente, os orbitais p_z em cada átomo de carbono combinam-se, tal que os elétrons que ocupam estes orbitais estão deslocalizados, isto é, “espalhados” por toda a rede carbônica e são responsáveis por quase todas as propriedades destes alótropos do carbono, principalmente as eletrônicas e ópticas, em baixas energias. No grafite, o orbital p_z também é responsável pelo acoplamento fraco (interações de Van der Waals) entre os planos atômicos distantes entre si de 3,354 Å, enquanto a ligação entre os átomos de carbono nos planos 2D tem comprimento de 1,42Å [11].

Os elétrons deslocalizados do orbital p_z também são característicos da hibridização sp, uma vez que apenas dois elétrons de valência participam das ligações químicas e os outros dois estão nos orbitais π remanescentes. Neste caso, a geometria é linear e os orbitais π estão dispostos perpendicularmente às ligações σ e entre si, como mostrado na figura 6.



Figura 6 - Representação da configuração dos orbitais do átomo de carbono na hibridização sp e do radical cuja repetição forma a cadeia carbônica linear das carbinas.

Átomos de carbono hibridizados sp constituem o carbono acetilênico linear (*linear acetylenic carbon* – LAC), também chamado de carbina, que é um polimorfo do carbono cuja estrutura é formada pela repetição do radical $-(C\equiv C)_n-$. A hibridização sp confere às ligações triplas um comprimento de 1,31Å e maior rigidez ao material, que possui módulo de Young quarenta vezes maior que aquele do diamante, material mais duro conhecido [12].

1.2 Estrutura, Propriedades e Aplicações do Grafeno

A estrutura cristalina hexagonal do grafeno pode ser entendida como duas redes triangulares interpenetradas, conforme esquematizado na figura 7. Os átomos em verde (A), pertencentes a uma das redes triangulares, posicionam-se no centro dos triângulos descritos pelos átomos em laranja (B) que constituem a outra rede.

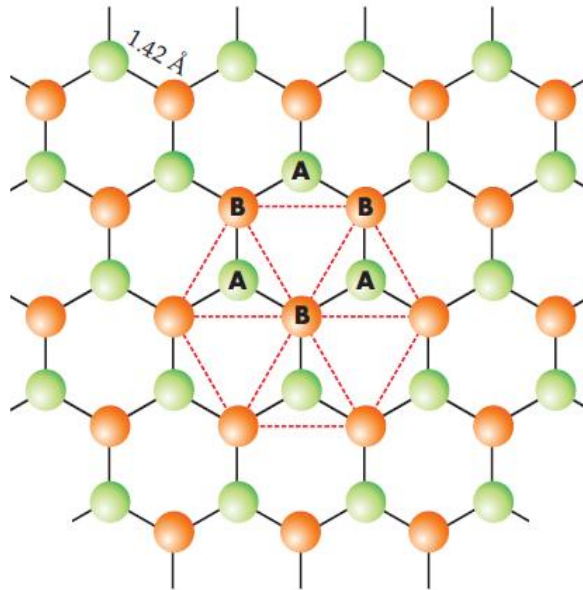


Figura 7 – Esquema da rede favo de mel (*honeycomb*) do grafeno. A rede consiste de duas redes triangulares interpenetradas A e B [13].

Desta forma, a célula unitária da rede hexagonal, destacada na figura 8(a) pelo losango hachurado, contém um átomo de cada rede triangular.

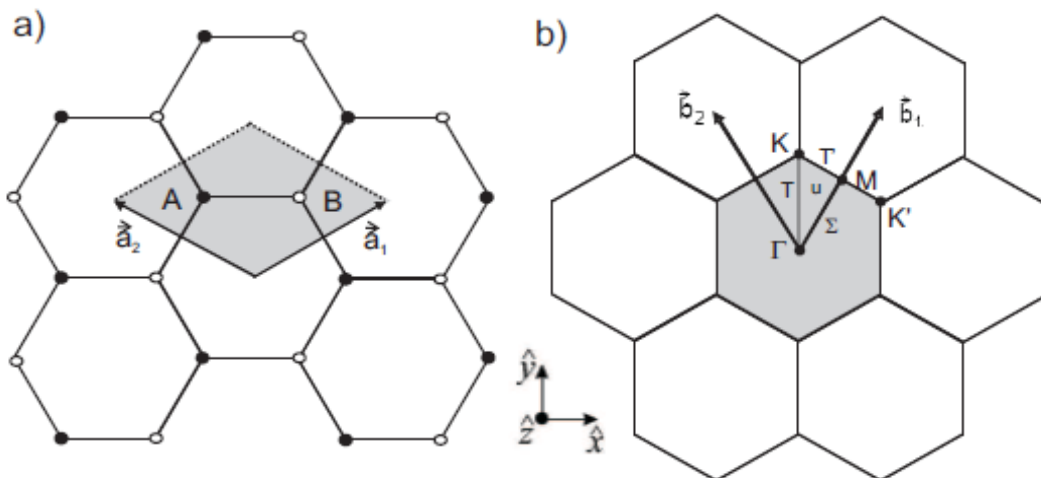


Figura 8 – Estrutura cristalina (a) da rede real e (b) da rede recíproca do grafeno. (a) Estrutura cristalina da rede real do grafeno. A célula unitária é representada pelo losango hachurado e possui dois átomos (A e B) e é delimitada pelos vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . (b) Rede recíproca do grafeno mostrando os vetores unitários \vec{b}_1 e \vec{b}_2 . A primeira zona de Brillouin é representada pelo hexágono hachurado e nela são mostrados os pontos de alta simetria Γ , M, K e K' e as linhas de alta simetria T, T' e Σ [14].

A rede cristalina bidimensional do grafeno é definida, no espaço real, através dos vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 que são dados por:

$$\vec{a}_1 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) \quad \text{e} \quad \vec{a}_2 = a \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad (1.1)$$

onde $a=2,40\text{\AA}$ é o parâmetro da rede hexagonal e o sistema de coordenadas é o x, y indicado na figura 8.

O vetor de translação, que mapeia toda a rede real, é dado pela combinação linear dos vetores unitários:

$$\vec{R} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2 \quad (1.2)$$

Na figura (b) tem-se um esquema da rede recíproca associada à rede cristalina real do grafeno, no qual se encontram destacados a primeira zona de Brillouin (hexágono cinza), seus pontos de alta simetria (K, K', M e Γ) e as linhas de alta simetria (T, T' e Σ). Os vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores unitários da rede recíproca e estão relacionados àqueles da rede real pela equação:

$$\vec{b}_1 \cdot \vec{a}_1 = 2\pi\delta_{ij}, \quad (1.3)$$

onde δ_{ij} é a delta de Kronecker. Desta forma,

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right) \quad \text{e} \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(-\frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right) \quad (1.4)$$

A estrutura de bandas eletrônica do grafeno pode ser calculada de modo satisfatório pelo método das ligações fortes (*tight binding*), originalmente desenvolvido por P.R.Wallace em 1947 [15]. Este método considera que os elétrons π de cada átomo de carbono da estrutura do grafeno têm probabilidade não nula de serem encontrados apenas nas primeiras vizinhanças do átomo. Deste modo, a função de onda correspondente a um elétron π interage com aquela associada ao elétron π do átomo de carbono vizinho mais próximo, resultando na superposição (*overlap*) das duas funções de onda.

A relação de dispersão da energia dos elétrons π obtida é dada por

$$E(\vec{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm t\omega(\vec{k})}{1 \pm s\omega(\vec{k})}, \quad (1.5)$$

onde ε_{2p} é a energia do orbital 2p, s é a integral de *overlap* para dois átomos vizinhos considerados, t é a integral de transferência resultante do hamiltoniano de interação entre as funções de onda dos dois sítios atômicos e $\omega(\vec{k})$ é a relação de dispersão da frequência da onda cristalina resultante do *overlap* a qual é dada por:

$$\omega(\vec{k}) = \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}} \quad (1.6)$$

Os gráficos correspondentes à relação de dispersão da energia na primeira zona de Brillouin do grafeno e ao longo do perímetro do triângulo descrito pelos pontos de alta simetria Γ MK são mostrados na figura 9.

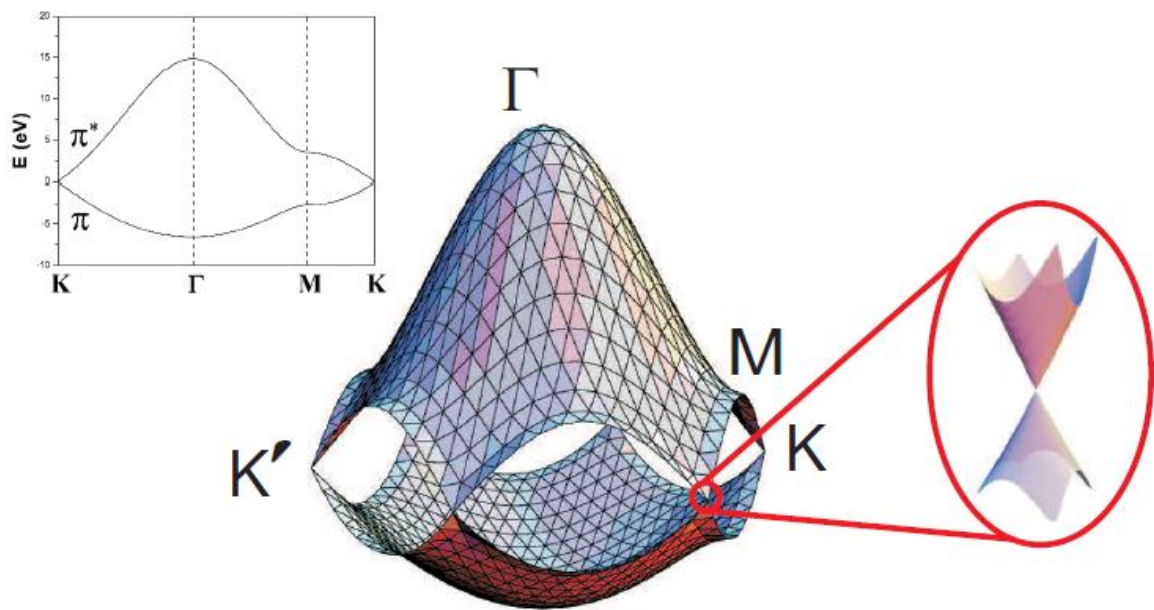


Figura 9 - Relação de dispersão dos elétrons π do grafeno em toda a região da zona de Brillouin. À esquerda, o gráfico mostra a dispersão da energia ao longo dos pontos de simetria Γ MK obtida desenvolvendo a equação 1.6. À direita, zoom próximo de um dos pontos K (pontos de Dirac) das bandas de energia [14].

Observa-se que a estrutura de bandas é composta por uma metade superior e uma inferior, as quais se encontram nos pontos K, também denominados pontos de Dirac, e que próximo a esses pontos a relação de dispersão da energia tem a forma de vales cônicos. A metade superior está relacionada ao sinal (+) presente no numerador e no denominador da equação 1.5 e corresponde a banda de energia anti-ligante π^* (ou banda de condução), assim como a metade inferior relaciona-se com o sinal (-) e corresponde a banda de energia ligante π (ou banda de valência).

Como a rede real do grafeno possui N células unitárias e cada uma delas possui dois átomos (A e B, na figura 8(a)), tem-se $2N$ átomos de carbono na rede para $2N$ estados eletrônicos existentes na zona de Brillouin. Então, pode-se afirmar que a banda de valência π está totalmente preenchida e a banda de condução π^* está vazia, tal que o nível mais energéti-

co ocupado pelos elétrons do sistema, isto é, o nível de Fermi encontra-se exatamente no ponto K para o grafeno no estado fundamental.

A inexistência de um *gap* de energia no ponto K está relacionada à equivalência energética dos átomos A e B da célula unitária que possuem a mesma energia para o orbital 2p. Se os átomos fossem diferentes, as energias seriam diferenciadas e existiria um *gap* entre as bandas de valência e de condução. Além disso, cálculos revelam que a densidade de estados no nível de Fermi é nula (figura 10), o que reforça a ausência do *gap*. Desta forma, o grafeno é classificado como um semicondutor de *gap* nulo [16].

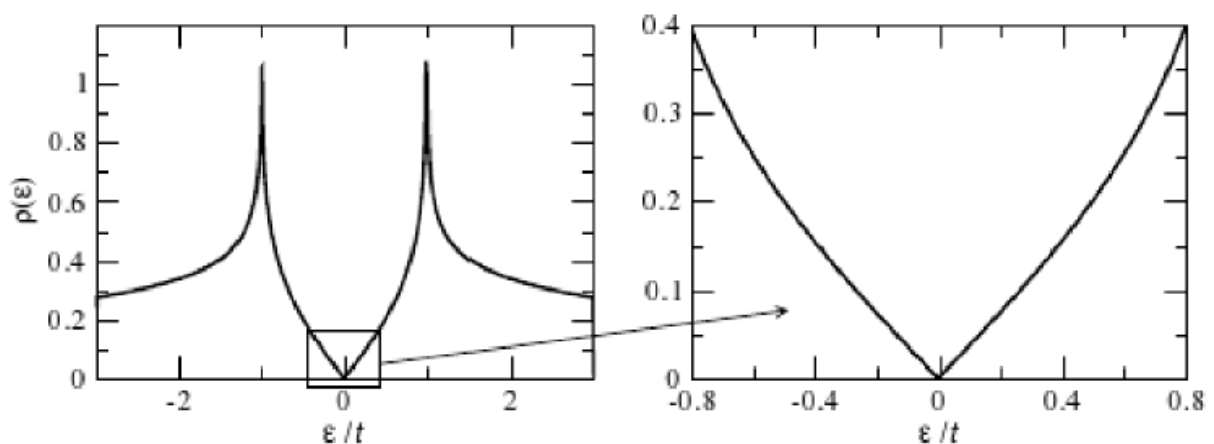


Figura 10 - Densidade de estados por unidade de célula primitiva para o grafeno. Densidade de estados por unidade de célula primitiva para o grafeno em função da energia (em unidades de t). Também é mostrada uma ampliação da densidade na região muito próxima de zero [2].

Esta característica da densidade de estados do grafeno torna deficiente sua condutividade intrínseca. Entretanto, esta condição é reversível através do ajuste do nível de Fermi por meio de dopagem química ou eletrostática, permitindo à condutividade do grafeno atingir valor superior àquele para o cobre (segundo elemento químico mais condutor) [1].

Para energias menores que 3eV tem-se que a relação de dispersão da energia é linear próxima ao nível de Fermi [16], tanto para elétrons como para buracos, e a estrutura de bandas exibe a forma cônica detalhada na figura 9. Esta característica torna o grafeno um paradoxo, uma vez que semicondutores ou metais convencionais apresentam relação de dispersão parabólica para a energia. Além disso, nesta região, o hamiltoniano que descreve o comportamento dos portadores de carga é semelhante à equação de Dirac para férmions sem massa que se movem com velocidade constante, logo é possível afirmar que os elétrons comportam-se como se não possuíssem massa quando próximos do ponto K ou ponto de Dirac.

Segundo Geim [17], este comportamento exótico dos portadores de carga no grafeno faz deste nanomaterial um meio auxiliar no estudo de fenômenos ligados à física de par-

tículas e eletrodinâmica quântica, sendo o primeiro material a possibilitar a conexão entre estas áreas da física.

Em relação às aplicações, as propriedades mais celebradas, exploradas e divulgadas do grafeno são as eletrônicas. Devido à excêntrica baixa densidade de defeitos na estrutura cristalina, que reduz a possibilidade de dispersão, a mobilidade dos portadores de carga de uma folha de grafeno mecanicamente esfoliada chega a $200000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ à temperatura ambiente [18]. Este valor é centenas de vezes maior que aquele correspondente aos portadores de carga de *wafers* de silício comerciais e sugere transporte balístico em escala submicrométrica [6]. Tais características são exploradas na construção de dispositivos nanoeletrônicos como transistores de efeito de campo, circuitos eletrônicos integrados e em eletrônica de alta frequência em geral.

Aliadas ao fato de que a tecnologia baseada em silício está próxima de seu limite em melhoria de performances, as propriedades eletrônicas do grafeno permitem considerá-lo uma excelente opção para a indústria semicondutora [4]. Entretanto, neste caso, a ausência de um *gap* de energia constitui-se em um obstáculo a ser superado. Sem o *gap* não é possível ligar e desligar dispositivos semicondutores. Uma das alternativas para contornar este problema é a dopagem química do grafeno através da adsorção de hidrogênio em sua superfície, criando um novo sistema denominado grafano. É sabido ainda que o empilhamento de duas folhas de grafeno, isto é, grafeno de duas camadas ou grafeno bicamada, permite a abertura de um *gap* através do ajuste da diferença de potencial entre as duas camadas [6].

Estudos teóricos mostram que o grafeno pode contribuir, também, com o desenvolvimento da spintrônica, onde as informações não seriam mais transmitidas por correntes elétricas, mas por correntes de *spin*. Sabe-se que estas correntes são extremamente fracas e se propagam em todas as direções, o que torna difícil seu controle. Porém, estudos realizados mostraram que a corrente de *spin* no grafeno, sob condições específicas, pode ser controlada e amplificada, tornando este nanomaterial promissor para a elaboração de dispositivos eletrônicos mais rápidos, menores, com maior rendimento e menor consumo de energia, uma vez que a corrente de *spin* não dissipa calor no grafeno [19].

Embora seja o material mais fino mundo, a configuração da estrutura cristalina do grafeno torna-o um material extremamente forte e resistente à tração. Apresenta uma resistência à ruptura de 42N/m , valor cem vezes maior que aquele correspondente a um hipotético filme de ferro com a mesma espessura do grafeno [1], e um módulo de Young estimado em aproximadamente $0.5 - 1 \text{ TPa}$, comparável àquele do grafite [20]. Ele pode ser esticado 20% a mais que qualquer outro cristal [21]. Desta forma, é notável o caráter forte e flexível das

ligações covalentes sp^2 interatômicas que “criam uma substância mais dura que diamante e que ainda permite que os planos curvem quando força mecânica é aplicada” [3, p.93]. Assim, o grafeno pode ser considerado como uma membrana forte e macia e ser utilizado para conter gases a diferentes pressões sem romper [6].

O grafeno suspenso apresenta absorvância óptica de 2.3% da intensidade da luz independente de seu comprimento de onda, o que não permite sua visualização a olho nu. É sabido que este valor cresce linearmente para até cinco camadas de grafeno empilhadas, tornando-o menos transparente quanto maior o número de camadas [21]. Tal opacidade do grafeno suspenso é definida somente pela constante de estrutura fina, $\alpha=e^2/\hbar c$ (onde c é a velocidade da luz), consistindo em um dos poucos fenômenos em física da matéria condensada definidos apenas por constantes fundamentais. Destaca-se ainda, a possibilidade de ser observado de forma simples, não necessitando de equipamentos sofisticados ou condições especiais de medida [22].

A transparência combinada a alta condutividade elétrica e a força mecânica, torna o grafeno propício para aplicação como coberturas transparentes condutoras e resistentes, células solares, displays, dispositivos optoeletrônicos, eletrodos transparentes flexíveis, etc.

Embora ainda menos explorada, a pesquisa visando a interação do grafeno com sistemas biológicos também apresenta animadoras perspectivas. Berry *et al* [23], desenvolveram um trabalho em que grafeno é utilizado como um sensor de DNA e, diferente dos sensores ópticos convencionais, é um sensor elétrico. O trabalho se baseia na mudança de velocidade dos elétrons quando próximos de DNA tal que essa aproximação é detectada através da mudança de condutividade elétrica. Além disso, assim como os nanotubos de carbono, o grafeno é um dos materiais que estão sendo testados para liberação controlada de fármacos em pesquisas destinadas ao tratamento de câncer [24].

Muitas outras aplicações utilizando grafeno já estão sendo desenvolvidas e existem aquelas que ainda dependem da obtenção de amostras adequadas, principalmente àquelas destinadas à produção em larga-escala. Isto se deve ao fato de que o grafeno sintetizado pela técnica de esfoliação mecânica não apresenta escalabilidade (possibilidade de produção em diferentes escalas), apesar de suas propriedades excepcionais destacadas neste tópico, além da inviabilidade do processo de esfoliação para a produção industrial.

Desta forma, tornou-se necessária a elaboração de novos métodos de síntese, que permitissem a produção em larga escala, mas que também reunissem baixo custo e produção de grafeno com propriedades comparáveis àquelas do grafeno mecanicamente esfoliado. Os métodos mais comuns atualmente serão apresentados a seguir.

1.3 Síntese de Grafeno

Como destacado no início do capítulo, o grafeno foi isolado pela primeira vez entre 2002 e 2003, por um método denominado esfoliação mecânica. Porém, as primeiras tentativas de obter este nanomaterial datam de mais de quarenta anos atrás e relatam diferentes e criativos tipos de técnicas que, em geral, exploravam as conhecidas propriedades do grafite.

Embora tenham falhado, as técnicas empregadas em tais tentativas ganharam novas perspectivas com a divulgação dos resultados de Geim e Novoselov o qual impulsionou a busca por novos métodos de síntese de grafeno e o aperfeiçoamento de técnicas já existentes de modo a garantir a escalabilidade e a versatilidade do grafeno para estudos e aplicações.

Entretanto, os métodos conhecidos atualmente apresentam limitações específicas como a síntese de grafeno com diferentes tipos de defeitos e espessuras, alto custo de fabricação e baixo rendimento do nanomaterial ao fim do processo.

1.3.1 Esfoliação Química

Com intensa atividade na década de 70, o método de esfoliação química de grafite foi o método utilizado nas primeiras tentativas de isolar grafeno e consiste em reduzir continuamente as forças de Van der Waals entre os planos atômicos do grafite por meio da inserção de espécies químicas intercalantes entre elas de modo a expandi-las.

O grafite quimicamente esfoliado é obtido após o processo de intercalação e de expansão do grafite natural, como ilustrado na figura 11.

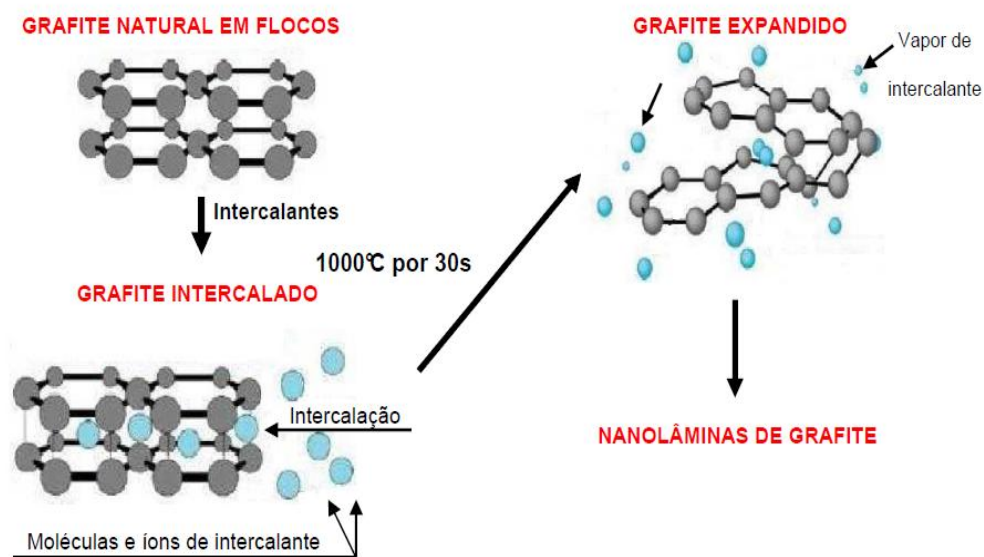


Figura 11 – Processo de Esfoliação Química [25].

Em geral, no processo de intercalação, *flakes* de grafite são misturados a uma solução contendo as moléculas ou íons que se deseja agregar entre as camadas do grafite. Para a expansão, é comum submeter o grafite intercalado a choque térmico de modo a provocar a expansão do grafite na direção perpendicular às camadas, enfraquecendo ainda mais as forças entre elas [25]. Esta expansão também pode ser obtida pela mistura do grafite intercalado em soluções que reajam com os intercalantes e provoquem efeitos, como a produção de gás a alta pressão, que auxiliem no aumento da distância entre as camadas. O grafite expandido é então esfoliado com o auxílio da técnica de sonicação.

Entretanto este método não se mostrou eficiente para isolar grafeno no passado. Segundo Geim e Kim [3], o produto final das primeiras tentativas assemelhava-se a uma lama de partículas grafíticas não muito diferente de fuligem molhada e, embora camadas se destacassem do grafite, nunca foram identificadas como grafeno. Em 2003, Endo e colaboradores relataram a intercalação com potássio e a reação do grafite intercalado com álcoois, porém os produtos obtidos constituíam-se somente em placas metaestáveis com espessura de aproximadamente 30 camadas e que se enrolavam durante o processo de sonicação [18].

Em 2006, no entanto, Ruoff e colaboradores divulgaram uma nova rota química para a obtenção de grafeno. O processo, ilustrado na figura 12, faz uso do método de Hummer em que o grafite é disperso em uma solução composta de ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sódio e permanganato de potássio a 45° C, durante duas horas. O óxido de grafite resultante possui radicais hidroxila e carboxila anexados, o que aumenta sua hidrofiliabilidade e permite a dispersão do grafite em camadas individuais devido à intercalação das moléculas de água entre as camadas. Uma vez separadas as camadas dispersas passam pelo processo de redução através de tratamento térmico ou com agentes redutores de modo a eliminar os radicais anexados e restabelecer a rede grafítica característica do grafeno.

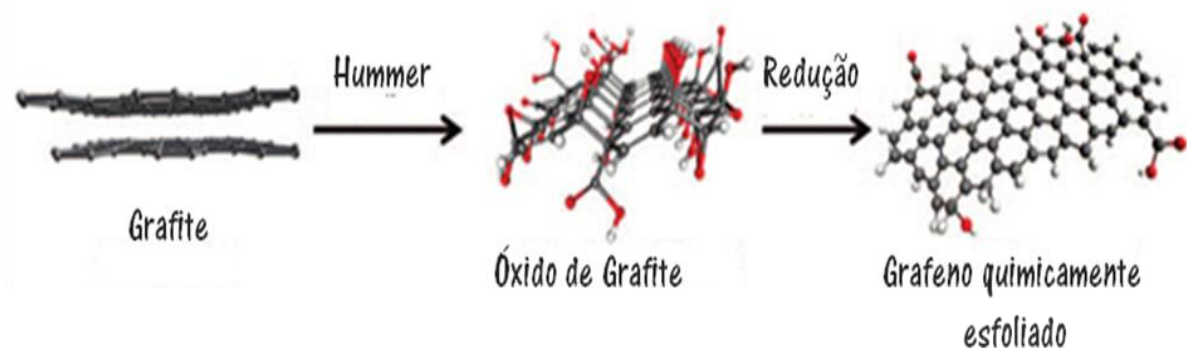


Figura 12 – Modelo molecular do processo de esfoliação química pelo método de Hummer. Adaptada de [18].

O processo desenvolvido por Ruoff ainda precisa de aperfeiçoamentos. Os estágios de oxidação e redução inserem defeitos na estrutura cristalina do grafeno e, ainda, no estágio de redução, a remoção dos radicais de oxidação reduz a hidrofobicidade das camadas individuais do grafite ocasionando a formação de indesejados agregados. O método apresenta como pontos positivos seu baixo custo e a produção de grandes quantidades de grafeno na forma de pó, o que permite sua escalabilidade [18].

1.3.2 Esfoliação Mecânica

Assim como o método da esfoliação química, o método de esfoliação mecânica ou micromecânica baseia-se na quebra das forças de Van der Waals existentes entre as camadas que constituem o grafite. Esta força atrativa fraca imprime uma energia de coesão de apenas 2eV/nm^2 entre os planos atômicos que pode ser superada com a aplicação de uma força de $300\text{nN}/\mu\text{m}^2$ [20], parâmetros que permitiram a execução deste método utilizando apenas fita adesiva e força bruta.

Embora mais conhecido como “método artesanal da fita adesiva”, a esfoliação mecânica do grafite já foi explorada de outras formas. Devido aos fracassos conduzidos pelo método de esfoliação química, os pesquisadores optaram por interagir com o grafite mecanicamente, por meio de raspagem e fricção do material em superfícies, de modo a obter *wafers* de grafite progressivamente mais finos. “Apesar de sua rusticidade, a técnica, conhecida como esfoliação micromecânica, funcionou, surpreendentemente bem. Os investigadores conseguiram separar filmes de grafite formados por menos de 100 planos atômicos” [3].

A descoberta dos fulerenos e nanotubos de carbono forneceu novo fôlego à busca de métodos eficientes na separação das camadas de grafite durante a década de 90. Em 1999, Ruoff e colaboradores utilizaram a sonda do microscópio de força atômica (AFM) para esfoliar colunas de grafite pirolítico altamente orientado (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite – HOPG*), porém os *flakes* resultantes possuíam cerca de 200nm de espessura (valor correspondente a aproximadamente 600 camadas) [18]. O mesmo processo foi aprimorado por Kim e colaboradores que fizeram da sonda do AFM uma espécie de “nanolápis”, agregando as colunas de grafite à sonda e promovendo sua esfoliação pelo contato da sonda com o substrato. *Flakes* com cerca de 10nm de espessura, valor correspondente a aproximadamente 30 camadas, foram obtidos [18] [3].

Em 2004, o simples “método da fita adesiva” enfim possibilitou a obtenção de uma camada de grafite isolada. Segundo Geim [3], para obter amostras de uma folha de gra-

feno com a alta cristalinidade divulgada é preciso trabalhar em um ambiente limpo, ter um substrato de silício oxidado (Si/SiO_2), uma fita adesiva, pinças e *flakes* de grafite. A limpeza do ambiente e do substrato é imprescindível para evitar a destruição das amostras. Os flocos de grafite devem ser depositados com pinça sobre um pedaço de fita adesiva de seis polegadas que deve ser dobrada em ângulos de 45° e só então fixada sobre o *flake*. A fita deve ser puxada cautelosamente de modo que se possa ver a esfoliação do grafite. Após a repetição deste procedimento por 10 vezes, a amostra presa na fita é cuidadosamente anexada ao substrato, pressionando-a sob a fita por 10 minutos com o auxílio das pinças para eliminar qualquer vestígio de ar entre o substrato e a amostra.

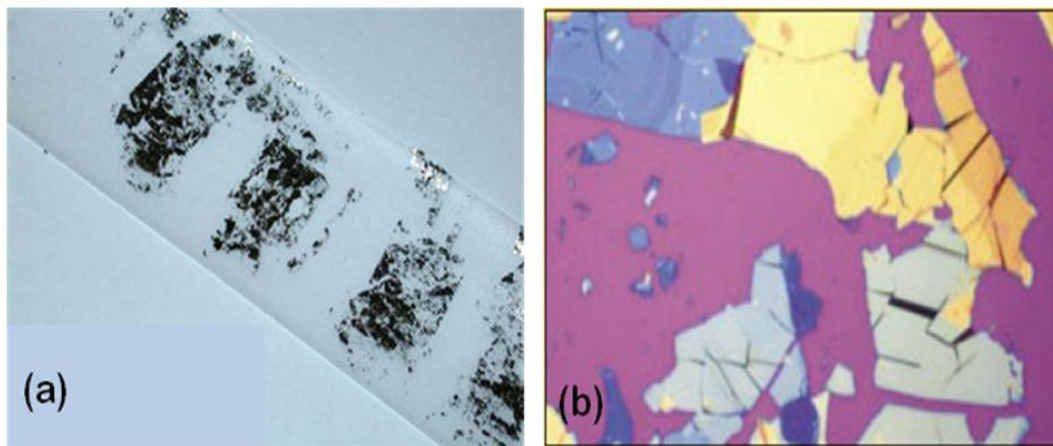


Figura 13 – Imagem de *flakes* de grafite esfoliados mecanicamente em (a) fita adesiva e (b) em substrato de Si/SiO_2 [26], [3].

Por fim, a fita deve ser retirada lentamente para evitar danos à amostra. O substrato de Si/SiO_2 , isto é, silício (Si) coberto com uma camada de dióxido de silício (SiO_2), oferece o contraste ótico necessário para a visualização das amostras através do microscópio ótico, como é possível observar na figura 13(b).

Como é derivado do grafite e não passa por nenhum equipamento ou procedimento intrusivo, o grafeno produzido por este método possui perfeita cristalinidade, responsável pelas excepcionais propriedades destacadas na seção anterior. Entretanto, além de ser um processo “artesanal”, os *flakes* produzidos chegam a atingir somente $100\mu\text{m}^2$ e são obtidos na forma de pedaços isolados ou misturados a grafeno de várias camadas, o que não permite sua aplicação em larga escala. Assim, o grafeno sintetizado por esfoliação mecânica apresenta-se adequado apenas para pesquisa básica e para demonstração de dispositivos [27].

Esta condição levou os pesquisadores a aprimorar métodos de síntese já existentes, como o método de esfoliação química, e a desenvolver rotas alternativas de síntese, como

os denominados métodos de crescimento sustentado, (o grafeno é sintetizado sobre um substrato) descritos a seguir.

1.3.3 Decomposição Térmica de Carbetto de Silício

Primeiramente estudado por um grupo conduzido por W.A. de Heer no Instituto Tecnológico da Geórgia [1], este método propõe o crescimento de grafeno epitaxialmente a partir da decomposição de um cristal de SiC a alta temperatura.

O processo de síntese consiste em submissão de um cristal de SiC a temperaturas em torno de 1300°C [20]. A esta temperatura os átomos de Si no topo do cristal desorvem e os átomos de C remanescentes organizam-se, formando estruturas gráficas. Como o crescimento da estrutura cristalina gráfica ocorre sobre o cristal de SiC diz-se que o crescimento é epitaxial.

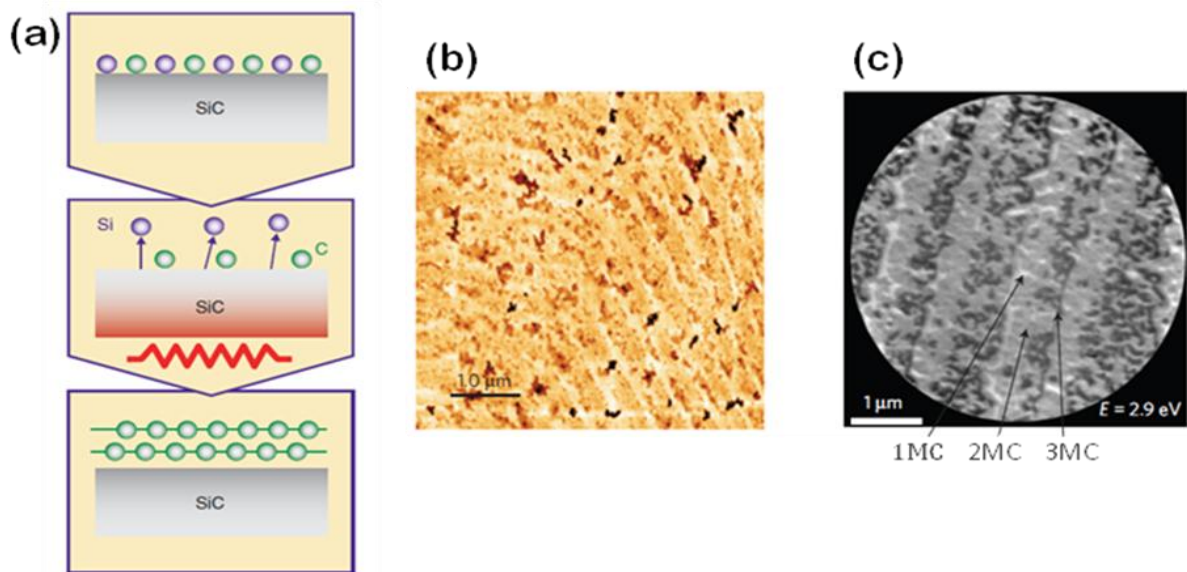


Figura 14 – (a) Ilustração esquemática do processo de decomposição térmica de SiC para síntese de grafeno. (b) Imagem de Microscopia de Força Atômica de grafeno em SiC(0001). (c) Imagem de Microscopia de Elétrons de Baixa Energia de grafeno em SiC(0001). *MC* é a abreviatura da palavra monocamada [29].

Da figura 14(a) entende-se que, a medida que o Si sublima, novas camadas gráficas são obtidas e sobrepõem-se umas as outras tal que o número de camadas empilhadas e a extensão da rede gráfica sintetizada depende dos defeitos e da orientação dos planos cristalinos na superfície cristal, uma vez que os defeitos interrompem a nucleação da estrutura gráfica e o grafeno cresce preferencialmente sobre o plano (0001) do SiC. Isto sugere que a síntese de grafeno por decomposição de SiC não permite controle da espessura do grafeno produzido. Apesar disso, esforços na área tem rendido resultados satisfatórios como

os divulgados por Emtsev *et al* [28]. Eles relataram a síntese de grafeno de uma (1MC) e duas (2MC) e três (3MC) monocamadas empilhadas em boa parte da superfície do cristal de SiC, mostrada nas figuras 14(b) e (c).

Outro problema relacionado a este método é o fato de que a interação com o substrato de SiC modifica as propriedades do grafeno. Segundo Colleti *et al* [29], ocorre dopagem eletrônica que desloca o nível de Fermi do grafeno para longe do ponto de Dirac, promovendo um excesso de carga e modificando algumas de suas propriedades eletrônicas.

Procedimentos que necessitam ser realizados em vácuo possuem custo elevado, contudo a decomposição do cristal de SiC pode ser também realizada em atmosfera de gás apropriada [30], o que auxilia na redução dos custos de produção. Ainda, como o SiC é um composto inorgânico semiconductor, o grafeno sintetizado sobre este cristal possibilita o uso do conjunto (grafeno+SiC) como substrato para aplicações em eletrônica [27].

1.3.4 Deposição Química em Fase de Vapor

Outra possibilidade de sintetizar grafeno sobre substrato é por meio do método de deposição química em fase de vapor (*Chemical Vapor Deposition – CVD*). A possibilidade de sintetizar filmes finos de grafeno com grande uniformidade e que podem ser transferidos para outros substratos, aliados ao custo relativamente baixo e à rapidez e simplicidade do processo, tem feito deste método o mais promissor para a produção de grafeno em larga escala.[31]

O processo de síntese de grafeno por CVD consiste na exposição de metais de transição a um fluxo gasoso de hidrocarbonetos, em altas temperaturas. As moléculas do gás depositam-se sobre o substrato, geralmente um *wafer* de Si/SiO₂ sobre o qual um filme fino de metal de transição é depositado. O metal de transição funciona como um catalisador, decompondo as moléculas e fornecendo as condições necessárias para a formação das estruturas gráficas na superfície do substrato. Tais metais são indicados para o processo devido possuírem os mais elevados pontos de fusão e ebulição necessários para o bom andamento do processo a altas temperaturas e solubilizarem o carbono de forma finita. Além disso, estes metais possuem grande quantidade de elétrons e orbitais, que facilita a quebra das ligações das moléculas uma vez que no processo de catálise um composto interage com o metal doando elétrons e populando orbitais antiligantes, auxiliando a quebra de suas ligações [32].

Estudos sobre a formação de estruturas gráficas sobre superfícies de metal de transição são realizados há quase 50 anos [31] e recentes pesquisas abordando a síntese de grafeno por CVD utilizando diferentes metais de transição (Ni, Cu, Co, Ru, etc) tem apresen-

tado bons resultados. Dentre os mais investigados, estão os crescimentos envolvendo o níquel (Ni) e o cobre (Cu) como catalisadores.

O carbono apresenta diferentes índices de solubilidade para Ni e Cu, o que resulta em mecanismos de crescimento de grafeno diferentes para cada um deles. A solubilidade do carbono em Ni é menor que 0,1% e é considerada intermediária em relação à solubilidade do carbono em Cu, que é menor que 0,001% e é classificada como muito baixa [33]. Desta forma, processos utilizando Ni baseiam-se na difusão do carbono através do catalisador, enquanto para o Cu o processo desenvolve-se apenas na superfície do catalisador.

Tal diferença no mecanismo de crescimento para estes dois tipos de catalisadores revela que a uniformidade e a qualidade dos filmes finos de grafeno resultantes depende da escolha do catalisador, além dos parâmetros físico-químicos envolvidos (temperatura, fluxo de gases, etc), uma vez que o processo se dá sob atmosfera de gases apropriados.

Um grande obstáculo para a síntese de grafeno por CVD é o difícil controle da uniformidade dos filmes produzidos que geralmente são constituídos de *flakes* de monocamadas e multicamadas de grafeno (2 a 6 camadas empilhadas) e grafite distribuídos aleatoriamente. Apesar disso, pesquisas divulgadas recentemente mostram avanços importantes. Reina *et al* [34] apresentaram resultados excepcionais em estudos sobre síntese de grafeno sobre filme de Ni (figura 15(b)), relatando a obtenção de filmes finos com aproximadamente 1cm^2 compostos de grafeno (figura 15(a)) de uma e de duas camadas em até 87% de sua área.

Em sínteses envolvendo Cu, os resultados são melhores e mais facilmente obtidos com a utilização de folhas de cobre em que filmes grandes, homogêneos e de alta qualidade são obtidos (figura 15(c)). Porém, as folhas de cobre tem custo superior aquele dos filmes finos de Ni cuja utilização produz um material mais forte que aquele resultante do processo utilizando folhas de cobre [35].

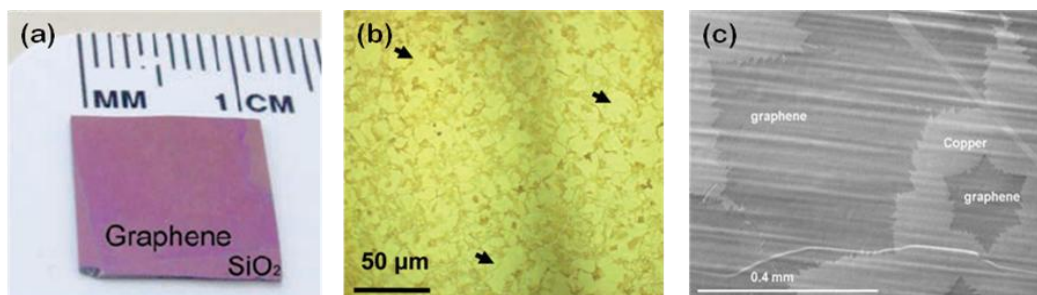


Figura 15 – Imagens de filmes finos de grafeno sintetizado pelo método CVD em (a) substrato de Si/SiO₂; (b) sobre filme fino de Ni e (c) sobre folha de cobre. Em (a) pode-se verificar a transparência do filme fino de grafeno obtido. Em (b) as setas na imagem feita por microscópio óptico indicam as regiões onde se encontram monocamadas ou bicamadas de grafeno. Em (c) A imagem feita por microscópio eletrônico de varredura revela grande *flake* de grafeno. Adaptada de [36], [37], [38].

Uma importante vantagem da síntese por CVD é a possibilidade de transferir os filmes de grafeno sintetizados para substratos arbitrários, facilitando sua aplicação, principalmente em dispositivos eletrônicos semicondutores, como os transistores. Em contrapartida, estudos mostram que os filmes finos de grafeno sintetizados por CVD possuem maior camada de resistência elétrica que um filme de óxido de índio e estanho (OIE), material padrão na produção de eletrodos transparentes. Tal fato limita as chances de substituir o OIE por grafeno em instrumentos elétricos [35].

Diante do exposto, pode-se concluir que todos os métodos de síntese apresentam especificidades, que podem ser atrativas, dependendo da aplicação desejada mas, com exceção do método de esfoliação mecânica, necessitam ainda de intensa exploração e aprimoramento. A eficácia dos métodos é pautada pela comparação entre as propriedades do grafeno produzido e aquelas características do grafeno mecanicamente esfoliado, dotado da perfeita cristalinidade responsável pelas excepcionais e singulares propriedades apresentadas. Além disso, a escalabilidade e o baixo custo de produção são parâmetros essenciais para a elegibilidade de um método de síntese.

Desta forma, considerando o conjunto de vantagens apresentadas pelo método CVD, este foi eleito para a síntese de grafeno relatada neste trabalho e mais detalhes sobre seu processo serão explorados no capítulo a seguir, juntamente com as demais técnicas experimentais utilizadas nos procedimentos descritos no capítulo 3.

2 FUNDAMENTOS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os procedimentos experimentais de síntese, transferência e caracterização dos filmes finos de grafeno foram executados com base naqueles apresentados em diversos trabalhos que abordam a síntese de grafeno pelo método CVD [33, 34, 35, 39, 40]. Os parâmetros do processo de crescimento foram adaptados para execução no aparato CVD disponível no laboratório do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará e, modificados conforme a necessidade de aperfeiçoamento dos resultados obtidos, mediante observações, pesquisas e estudos realizados.

Os filmes finos de grafeno foram sintetizados sobre filmes finos de níquel (Ni) depositados sobre substratos de Si cobertos com uma camada de SiO₂ de 300nm de espessura. Ao fim do processo de síntese, as amostras obtidas passaram pelo procedimento de transferência para um novo substrato de Si/SiO₂ e, então, foram caracterizadas por Microscopia Óptica e Raman Confocal, Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia de Força Atômica.

Neste capítulo serão relatados os procedimentos experimentais executados juntamente com uma explanação sucinta sobre os princípios de funcionamento das técnicas envolvidas na síntese e caracterização empregadas nesta pesquisa, destacando-se o método CVD e a técnica de Espectroscopia Raman, cujo entendimento mais aprofundado é essencial para a interpretação dos resultados discutidos no capítulo 3.

2.1 Preparação dos Substratos

Os diferentes substratos utilizados para a síntese de grafeno foram recobertos por filmes finos metálicos de Ni depositados pelo método *sputtering*, processo de deposição física de vapor (*Physical Vapor Deposition – PVD*) no qual ocorre a ejeção de material de uma superfície por meio de seu bombardeamento por partículas energéticas.

2.1.1 *Sputtering*

O processo de *sputtering* (esquematizado na figura 16) é conduzido dentro de uma câmara onde se faz vácuo e onde estão dispostos dois eletrodos ligados a uma fonte de alta tensão (fonte DC); o catodo com o material a ser bombardeado (alvo) e o anodo com o(s) substrato(s) em que o material ejetado será depositado. A câmara é preenchida com um gás inerte, geralmente Argônio (Ar), a baixa pressão (1 a 100 mTorr). Ao submeter os eletrodos a

uma diferença de potencial (500 a 5000 V), elétrons migram do catodo para o anodo e se chocam com as moléculas de Ar dispersas na vizinhança do alvo, ionizando-as. Esta ionização produz uma descarga luminescente denominada plasma, o qual consiste em um gás a baixa pressão, composto pela mesma quantidade de íons positivos e negativos, sendo assim, eletricamente neutro [41].

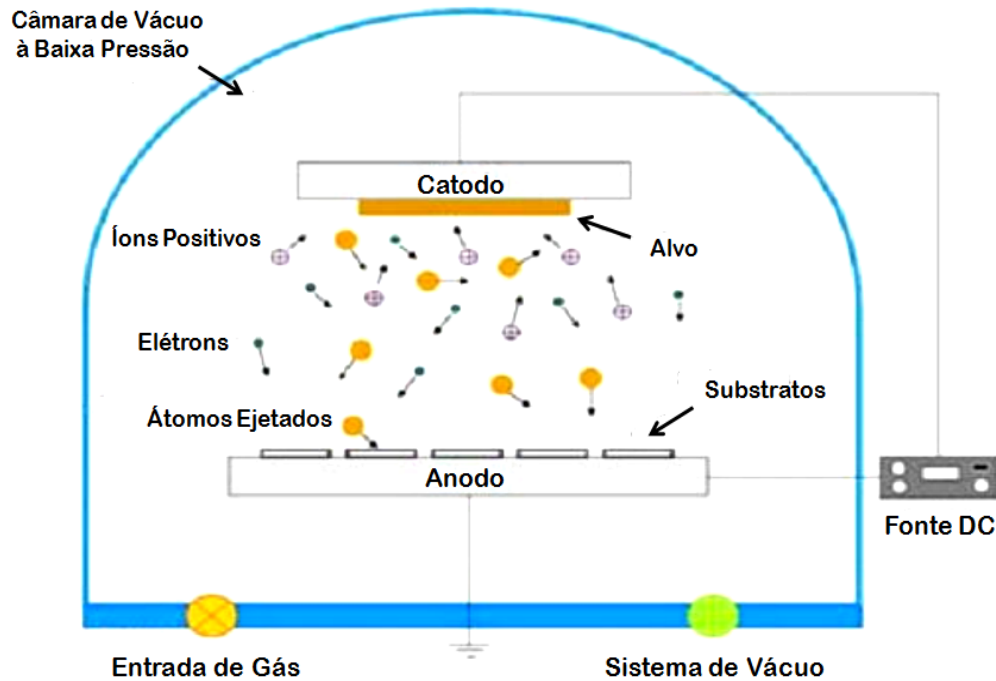


Figura 16 – Ilustração esquematizando o processo de *sputtering* [41].

Os íons positivos formados dirigem-se para o catodo com alta energia e, ao atingirem o alvo, são capazes de ejetar átomos do material por transferência de energia cinética. As partículas ejetadas viajam em direção ao anodo e depositam-se sobre os substratos, onde se condensam e formam camadas denominadas de filmes finos, cujas espessuras podem variar de nanômetros até dezenas de micrômetros.

A realização do processo em vácuo possibilita melhor transporte do material ejetado até o substrato, uma vez que o sistema está livre de outros gases cujas moléculas dificultariam a deposição das espécies químicas do alvo devido a eventuais choques. Além disso, a presença de oxigênio induziria a formação de indesejáveis óxidos em substratos metálicos.

Aliada ao vácuo, a utilização do Ar promove um processo de *sputtering* mais eficiente, devido a este ser constituído por íons mais pesados que aqueles do material alvo. Ainda, possibilita a limpeza do substrato antes do processo, sem qualquer contato com o ambiente externo, o que é imprescindível para a boa aderência do filme ao substrato.

2.1.2 Síntese de Filmes Finos

Assim como todo processo de síntese de filmes finos, o *sputtering* possui três etapas: produção das espécies (íons, moléculas, ou átomos) apropriadas que serão depositadas, seu transporte ao substrato através de um meio, ambas já explanadas na seção anterior, e condensação para formar o depósito sólido ou filme fino [42].

O processo de condensação do material proveniente do alvo consiste em sua nucleação, aglomeração e crescimento sobre o substrato. Ao atingir o substrato, as espécies químicas são adsorvidas química ou fisicamente em sua superfície por meio de forças dispersivas e trocam energia térmica com esta, movendo-se sobre ela. Tal movimento faz com que as espécies adsorvidas interajam com o substrato e lateralmente umas com as outras, formando os núcleos que têm seu tamanho e sua densidade dependentes de parâmetros como energia e taxa de colisão das espécies, temperatura, topografia e natureza química dos substratos. A interação entre os diversos núcleos formam os aglomerados que, no estágio de crescimento, unem-se quimicamente fazendo com que o filme abandone a morfologia de ilhas isoladas e adquira um aspecto de rede porosa. Com o preenchimento dos poros (buracos e lacunas em que o substrato ainda descoberto), uma camada contínua do filme é sintetizada e o processo continua até que a espessura desejada do filme seja atingida.

Os filmes de Ni com 500nm de espessura foram depositados sobre substratos de Si/SiO₂ através do método *sputtering*, por Thatyara Freire do grupo do professor Carlos Chesman de Araújo Feitosa do Departamento de Física Teórica e Experimental da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

O equipamento utilizado para o processo de deposição foi o Rapier/Orion *sputtering system* da AJA que possui uma câmara de vácuo de 30x30x30 cm³ e é alimentado por uma fonte DC, MDX Series 500W, da *Advanced Energy* – AE. Dentro da câmara, o porta-alvo fica a 10cm de altura do porta-substrato, ao qual está acoplado um aquecedor resistivo que permite o aquecimento do substrato a uma temperatura de até 900°C. O controle do fluxo de Ar é feito manualmente através de válvulas de modo que a pressão de trabalho é mantida a 10⁻³ Torr. O equipamento possui, ainda, um sistema de refrigeração que passa pelo porta-alvo, pelos terminais resistivos do porta-substrato e pela base da bomba de vácuo turbomolecular destinado a evitar o superaquecimento e possíveis danos durante o processo de deposição [43].

Antes de serem submetidos ao processo, os substratos de Si/SiO₂ (tamanho cerca 0.5-1cm²) passaram por limpeza com acetona (figura 17(a)) e, em seguida, foram posiciona-

dos dentro da câmara de vácuo (figura 17(b)). A deposição das partículas ocorreu durante 80 min. sob atmosfera de Ar, pressão de 85 mTorr e corrente de 60 mA. A figura 17(c) mostra os substratos logo após o fim do processo de deposição.

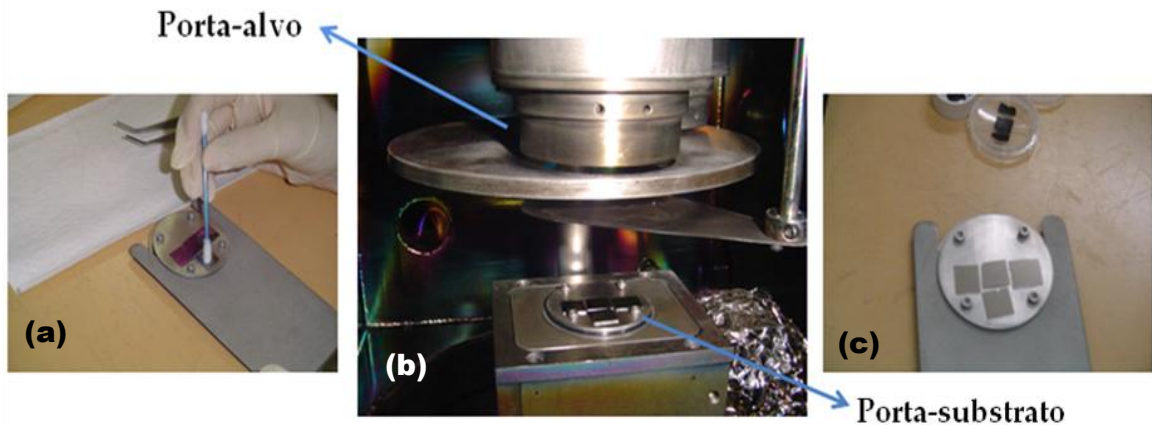


Figura 17 – (a) Limpeza dos substratos de Si/SiO₂ com acetona; (b) Imagem mostrando os substratos de Si/SiO₂ posicionados dentro da câmara de vácuo do equipamento de *sputtering* da UFRN; (c) Substratos de Si/SiO₂ cobertos com filmes de Ni com espessura de 500nm.

A figura 18 mostra imagem de AFM de filmes de Ni utilizados nos experimentos descritos a seguir. Observa-se que a morfologia dos filmes resultantes é, em geral, formada por grãos policristalinos em diferentes direções cristalográficas cujo tamanho está relacionado às condições de deposição e ao tratamento térmico que, por sua vez, estão sujeitos ao limite de bom funcionamento do equipamento.

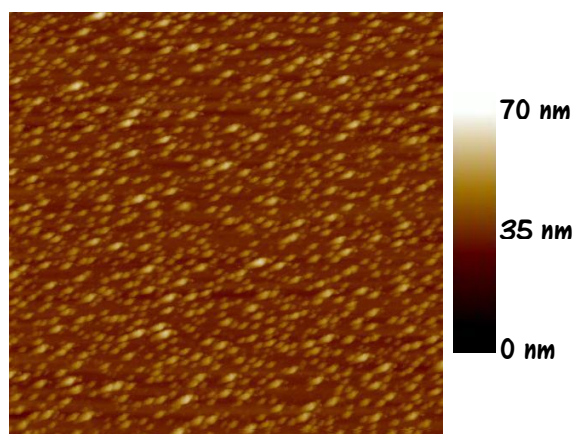


Figura 18 – Imagem de Microscopia de Força Atômica de 100µm² de um filme fino de Ni com 500nm de espessura, depositados pelo método *sputtering* sobre substrato de Si/SiO₂.

Os substratos mostrados na figura 17(c) foram submetidos ao processo de CVD, no qual o filme de Ni assume o papel de catalisador na decomposição do gás hidrocarboneto utilizado e interfere diretamente na morfologia do filme de grafeno sintetizado.

2.2 Síntese de Grafeno pelo Método CVD

O método CVD pode ser definido como um processo de síntese de filmes finos sólidos em que espécies químicas provenientes de um gás são depositadas sobre um substrato por meio de reações químicas ativadas por altas temperaturas.

No caso da síntese de grafeno este gás é um hidrocarboneto, tais como metano (CH_4) ou etileno (C_2H_4), cujas moléculas são decompostas a temperaturas entre 900°C e 1100°C e se depositam sobre um substrato metálico. Este substrato, em geral um metal de transição, funciona como um catalisador que auxilia na decomposição das moléculas do gás e fornecem os sítios de nucleação para a rede do grafeno. Todo o processo ocorre dentro do forno de CVD, sob vácuo ou atmosfera de gases apropriados.

De modo a verificar a possibilidade de reproduzir os animadores resultados divulgados na literatura, os experimentos realizados utilizaram filmes de Ni como catalisadores e o gás CH_4 como a fonte precursora dos átomos de carbono. Estes também foram escolhidos devido à facilidade de obtenção e custos reduzidos que permitiram a execução de maior número de experimentos.

Neste trabalho utilizamos o equipamento de CVD *Easytube 2000* da *First Nano* (figura 19). O equipamento consiste em um forno resistivo cujo funcionamento é comandado através do computador pelo software *CVDWinPRC*, o que permite a definição e o controle preciso dos parâmetros envolvidos no processo de síntese: temperatura, pressão e fluxos dos gases, tempo dos estágios do processo.

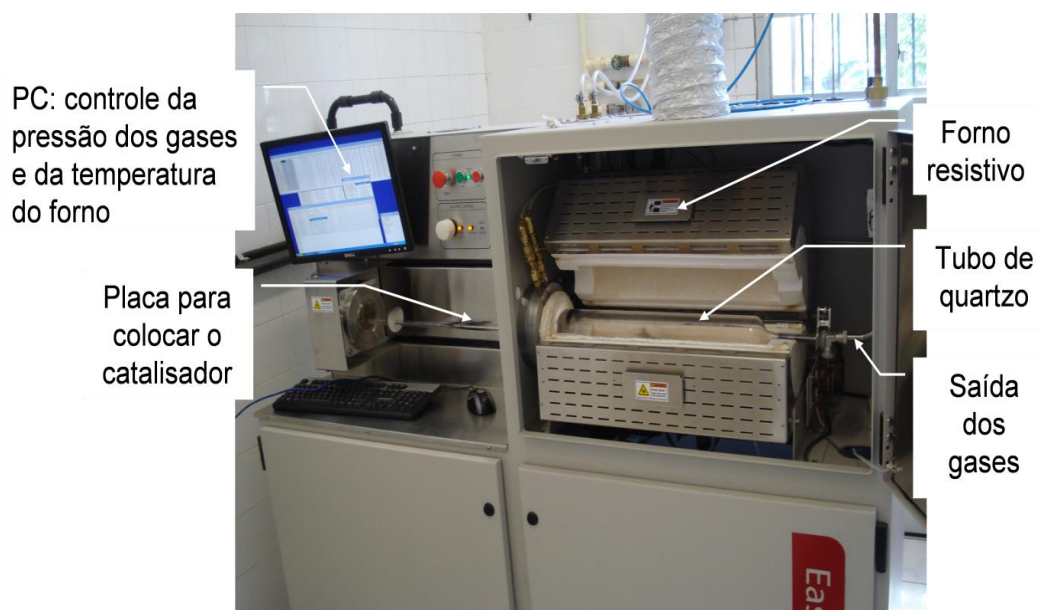


Figura 19 – Equipamento de CVD *Easytube 2000* da *First Nano* utilizado para as sínteses de grafeno realizadas nesta pesquisa.

O forno fica localizado em um compartimento que possui uma porta, a qual permanece fechada durante todo o processo, evitando qualquer tipo de contato do usuário com o forno. O processo desenvolve-se no interior de um tubo de quartzo, com 7 cm de diâmetro, situado dentro do forno, e recebe o substrato através de uma haste de acrílico que se move automaticamente para o exterior do tubo. O tubo possui conexões que permitem a entrada e a saída dos gases Ar, Hidrogênio (H_2), CH_4 e C_2H_6 . A temperatura do forno, que pode ser aquecido a até $1100^\circ C$, é medida por três termopares internos dispostos lado a lado que permitem a monitoração da temperatura em todo o tubo. O processo é desenvolvido à pressão ambiente.

De acordo com a literatura, em geral, o processo de síntese de grafeno por CVD possui quatro estágios: aquecimento, tratamento térmico do filme catalisador (*annealing*), exposição ao gás hidrocarboneto e resfriamento. Na figura abaixo, tem-se uma ilustração representativa do processo de CVD empregado em todos os experimentos realizados.

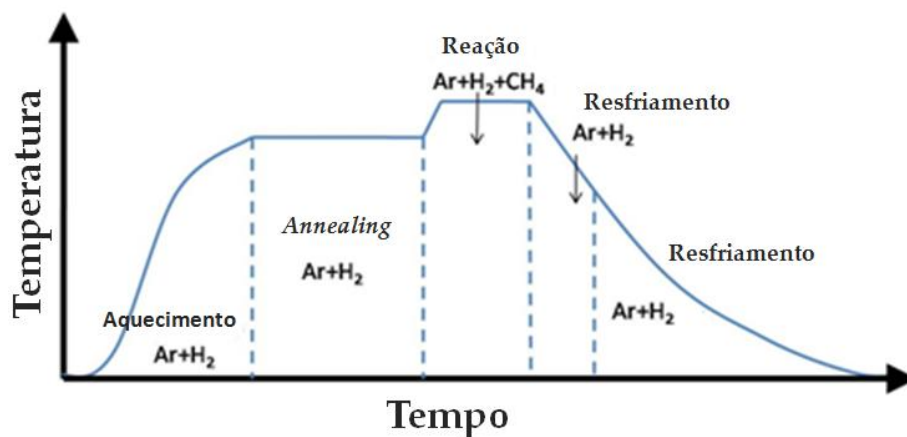


Figura 20 – Processo de síntese de filmes finos de grafeno e seus estágios.

O processo se inicia com o aquecimento do substrato até a temperatura de $800^\circ C$, na qual permanece durante 20 minutos a fim de promover a homogeneização do catalisador. Em seguida, eleva-se a temperatura a $1000^\circ C$ e o fluxo de CH_4 é liberado por intervalos de tempo variáveis. Por fim, os substratos foram resfriados gradualmente até $200^\circ C$ através do cancelamento do fornecimento de calor e da abertura do forno, também realizados sob comando prévio através do software. Após atingir esta temperatura, sob taxas de aproximadamente $30^\circ C$ por minuto, os substratos foram retirados do forno.

Na tabela 1 são mostrados os parâmetros utilizados em todos os estágios dos processos realizados em quatro experimentos. É possível observar que todo o processo de síntese se desenvolve sob atmosfera de Ar e H_2 . Estes gases são utilizados para remover qualquer resíduo de oxigênio no reator, responsável pela formação de óxidos em superfícies metálicas a

altas temperaturas. Além disso, ambos auxiliam na diluição e fluxo do gás CH₄. Porém, alguns estudos verificam que o crescimento do grafeno de alta qualidade é fortemente dependente da contribuição do gás H₂. Em trabalho divulgado por Yu *et al* [45], por exemplo, encontra-se que uma atmosfera rica em H₂ favorece a síntese de grafeno com menos defeitos, mais finos e uniformes sobre superfícies lisas de Ni a altas temperaturas.

Tabela 1 – Parâmetros correspondentes aos diferentes estágios dos processos de síntese de filmes finos de grafeno realizados.

Parâmetros de Síntese	Experimento I			Experimento II			Experimento III			Experimento IV		
	Fluxos dos Gases (litros/minuto)			Fluxos dos Gases (litros/minuto)			Fluxos dos Gases (litros/minuto)			Fluxos dos Gases (litros/minuto)		
	Ar	H ₂	CH ₄	Ar	H ₂	CH ₄	Ar	H ₂	CH ₄	Ar	H ₂	CH ₄
Estágio 1	0,6	2	0	1,15	2	0	2,1	2	0	2,1	2	0
Estágio 2	0,6	2	0	1,15	2	0	2,1	2	0	2,1	2	0
Estágio 3	0,5	2	0,13	1,15	2	0,07	2,1	2	0,07	2,1	2	0,07
Estágio 4 (1000°C – 965°C)	0,5	2	0,13	1,6	1,6	0,07	2,1	2	0,07	2,1	2	0,07
Estágio 4 (965°C – 500°C)	1,3	1,3	0	1,6	1,6	0,07	2,1	2	0	2,1	2	0
Estágio 5 (500°C – 200°C)	1,3	1,3	0	1,6	1,6	0,07	2,1	2	0	2,1	2	0
Tempo de Exposição ao Metano	5 minutos			5 minutos			10 segundos			10 segundos		

Observa-se, ainda, que o ajuste dos fluxos dos gases para cada estágio dos processos de síntese executados foi feito de modo que o volume de gás dentro do reator permanecesse aproximadamente constante, o que evita oscilações aleatórias de temperatura e auxilia no controle da espessura da camada de gás estacionária formada sobre o substrato [45].

Assim como os gases e seus fluxos e a temperatura, o tipo e a estrutura do catalisador são parâmetros que influenciam na síntese de filmes finos de grafeno e que também precisam ser escolhidos e ajustados cuidadosamente, de modo a proporcionar a síntese de filmes com a uniformidade e a qualidade desejada.

2.2.1 O Papel do Catalisador

Um catalisador é uma espécie química que tem a propriedade de acelerar uma reação por meio da redução de sua barreira de ativação. Embora participe da reação, provocando um novo caminho reacional, o catalisador não é consumido e não modifica a composição química ou a quantidade das espécies químicas envolvidas. De um modo geral, pode-se dizer que o catalisador aumenta a reatividade das moléculas reagentes por meio da formação de espécies intermediárias ativadas [46].

No caso da síntese de grafeno por CVD, o catalisador diminui a barreira de energia para a pirólise das moléculas do gás precursor e para a formação das estruturas grafíticas. Segundo Miao *et al* [45], os catalisadores agem de modo a reduzir a temperatura da dissociação das moléculas, que ocorre por pirólise, e permitir maior controle da taxa de reação. Barreiras de energia muito altas podem impedir a decomposição heterogênea das espécies químicas no catalisador e dificultar o controle da taxa de reação, uma vez que esta se torna extremamente sensível à temperatura.

Desta forma, esta redução da temperatura permite, ainda, a formação de estruturas grafíticas de grande área que seriam obtidas somente a temperaturas maiores que 2500°C sobre um substrato sem catalisador, o que exigiria equipamentos e substratos especiais e tornaria o processo inviável.

Como já mencionado anteriormente, os catalisadores utilizados para este tipo de síntese de grafeno são, principalmente, metais de transição nos quais o carbono apresenta índices de solubilidade diferentes. Desta forma, o processo de formação das estruturas grafíticas na superfície do catalisador ocorre de formas distintas.

2.2.2 Mecanismo de Síntese de Grafeno sobre Ni

No caso do Ni, metal no qual o carbono possui solubilidade não desprezível, o mecanismo de síntese baseia-se na difusão dos átomos de carbono através do filme catalisador. Sob altas temperaturas, o carbono dissociado na superfície dissolve no filme de Ni até que a solubilidade atinja um ponto de saturação. A cristalização dos átomos na superfície ocorre através do resfriamento do substrato, que faz com que o carbono difundido segregue e forme as estruturas grafíticas pretendidas [46].

O controle da taxa de resfriamento do processo de síntese é essencial para a formação do filme grafítico, assim como para a sua espessura [44]. A partir da figura 21, observa-se que, para taxas de resfriamento muito baixas, não ocorre a segregação do carbono para a superfície, os átomos acabam por se acumular na matriz do substrato. Em contrapartida, sob extremamente altas taxas de resfriamento, grande quantidade de carbono segrega em direção à superfície, mas pouca quantidade de átomos consegue atingi-la e o fazem de forma não homogênea. O resfriamento rápido não fornece tempo suficiente para completar o processo de segregação e a formação das estruturas grafíticas não ocorre. Taxas de resfriamento rápidas ou médias promovem a precipitação mais controlada do carbono e filmes grafíticos mais uniformes e com poucos defeitos são obtidos.

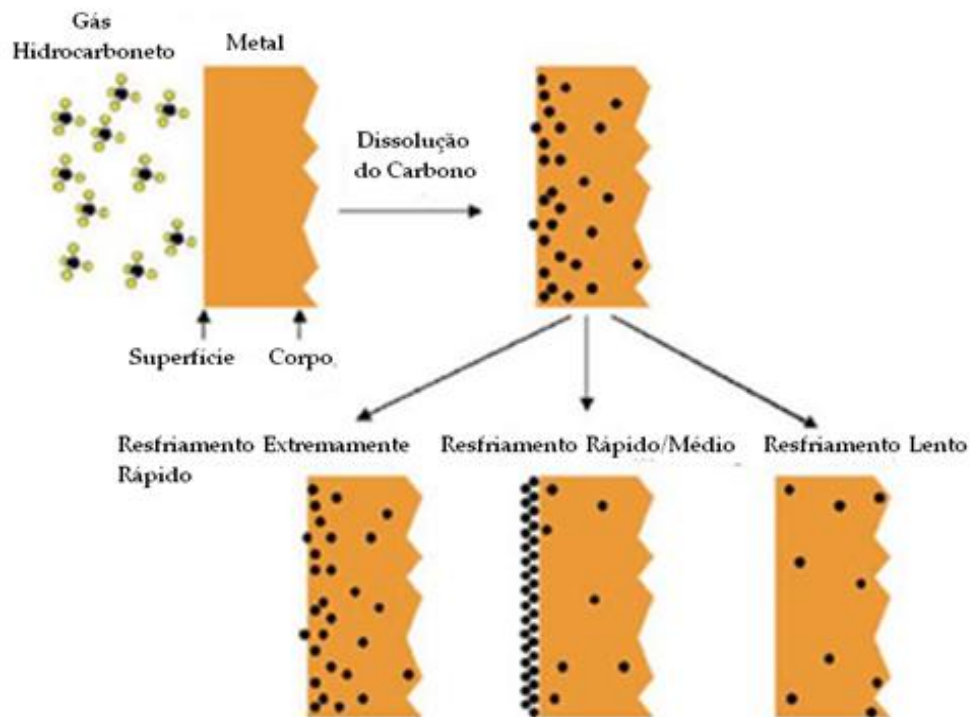


Figura 21 – Ilustração da difusão do carbono em uma superfície metálica. Adaptado de [45].

A classificação das taxas de resfriamento em rápidas, médias e lentas depende do equipamento e dos parâmetros utilizados para a síntese, como a espessura e o metal empregado como filme catalisador. Para Yu *et al* [44], que utilizaram folhas de Ni com 0,5 mm de espessura e pressão de 1 atm, o resfriamento foi considerado rápido para a taxa em torno de 20°C/s e médio e lento para 10°C/s e 0,1°C/s, respectivamente.

A síntese de grafeno depende ainda da morfologia do catalisador. A estrutura dos filmes de Ni definida por grãos não constitui uma morfologia apropriada para a nucleação do grafeno. Os contornos dos grãos existentes tornam a superfície rugosa e são lugares preferenciais para a segregação do carbono e seu acúmulo dá origem a grafeno de muitas camadas ou grafite, como afirma Zhang *et al.* [47]. Desta forma, para adequar os filmes deste catalisador ao processo, utiliza-se o tratamento térmico. O tratamento térmico proporciona a homogeneização do filme de Ni, promovendo o agrupamento dos grãos e uniformizando sua superfície. Este processo, que pode ser realizado também durante a deposição do filme por *sputtering*, torna os grãos mais planos, viabilizando o crescimento de grafeno.

Após o processo de síntese, os filmes gráfiticos obtidos foram caracterizados por Microscopia Óptica e Raman Confocal e Microscopia Eletrônica de Varredura para averiguação da existência de defeitos que pudessem dificultar ou inviabilizar o processo de transferência, necessário para a caracterização precisa da amostra.

2.3 Processo de Transferência

O processo de transferência consiste em retirar o filme de grafeno do substrato em que foi sintetizado, de modo a permitir sua deposição em outros substratos e sua utilização para os mais variados fins. Tipicamente, esta remoção é possível com o auxílio de um material polimérico e de uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl).

De acordo com a IUPAC (*Internacional Union of Pure and Applied Chemistry*), um polímero é uma macromolécula cuja estrutura é essencialmente constituída de múltiplas repetições de unidades moleculares [48]. Um exemplo de polímero é o polimetilmetacrilato (PMMA) cuja cadeia, mostrada na figura 22, é formada pela repetição da estrutura – [CH₂ – C(CH₃)(COOCH₃)] –.

Assim, a cadeia do PMMA pode possuir diferentes massas molares dependendo do número de vezes que esta estrutura se repete. Este polímero apresenta boas propriedades mecânicas, como baixa contração, boa plasticidade, extremamente alta resistência a intempéries e ataques químicos, além de ser transparente [44].

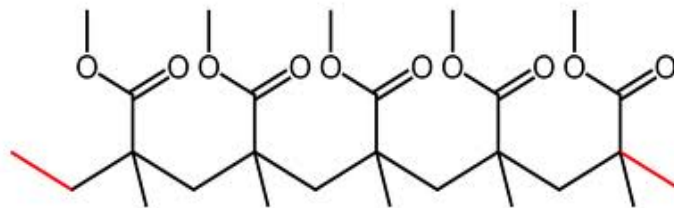


Figura 22 – Cadeia polimérica do polimetilmetacrilato (PMMA) [49].

Considerando estas propriedades, o PMMA é, freqüentemente, escolhido para a boa consecução do processo de transferência de filme finos de grafeno. O polímero é depositado sobre a amostra e funciona como um suporte, evitando sua deformação quando isolada do substrato utilizado na síntese.

Nesta pesquisa, 0,9g de PMMA 950k (950000g/mol) em pó foi diluído em 10ml de Anisole, um composto orgânico líquido e sem cor, geralmente utilizado como solvente. A solução resultante permaneceu em agitação por 24 horas, a fim de promover a máxima diluição do PMMA.

O processo de cobertura da amostra foi realizado conforme o esquema mostrado na figura 23. Utilizando uma pipeta, gotas da solução PMMA-Anisole (doravante citada apenas como PMMA) foram depositadas sobre a amostra e distribuídas com o auxílio de um *spin-coater*. A amostra foi posicionada no *spin coater* e, após a deposição do PMMA, foi ro-

tacionada a 4550 rpm durante 1 minuto. Após este período, a amostra foi aquecida a 150°C por 10 minutos para a secagem e fixação da camada polimérica. De modo a garantir a cobertura total da amostra, o procedimento foi repetido mais uma vez.

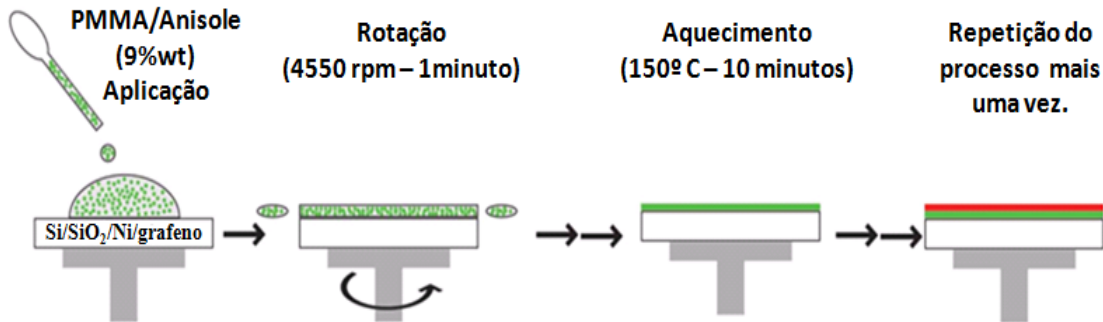


Figura 23 – Processo de cobertura da amostra com polimetilmetacrilato (PMMA). Adaptado de [50].

Após o procedimento de cobertura, uma caneta de diamante foi utilizada para raspar as bordas do substrato a fim de retirar a camada de PMMA destas regiões. Após a raspagem, as bordas foram limpas com acetona para retirar qualquer resquício do polímero.

Finalmente, o substrato foi posto para flutuar em solução de 1ml de HCl em 10ml de água, a fim de promover o ataque químico do filme de Ni pela solução. A retirada da camada de PMMA das bordas do substrato facilita o contato da solução com o filme catalisador, tornando esta última etapa mais rápida e mais eficaz, uma vez que permite a liberação do filme de maneira uniforme. Com a corrosão do filme de Ni, o substrato de Si/SiO₂ afunda e a amostra sustentada pelo PMMA flutua na solução, como mostra a figura 24. A amostra flutuante foi posta em água deionizada para a lavagem durante 15 minutos e, em seguida, foi capturada por um novo substrato de Si/SiO₂ com auxílio de uma pinça.

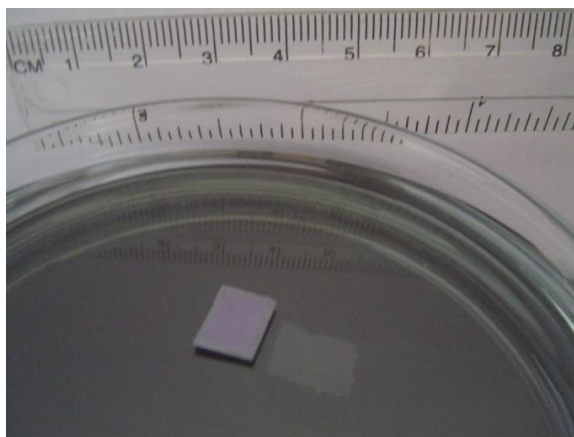


Figura 24 – Processo de transferência: a amostra anexada ao PMMA flutua enquanto o substrato de Si/SiO₂ após a ação da solução ácida sobre o filme de Ni.

Já em novo substrato, o PMMA foi retirado com o uso de acetona. Primeiramente, cinco gotas de acetona foram aplicadas, sendo cada uma delas seqüenciadas por jatos fracos de nitrogênio, para auxiliar na fixação do filme sobre o substrato.

Com a amostra anexada, o substrato foi colocado em um recipiente com acetona por 15 minutos de modo a garantir a total remoção do PMMA. Assim, após nova secagem com fluxo baixo de nitrogênio, a amostra foi caracterizada.

2.4 Caracterização das Amostras

As amostras foram caracterizadas qualitativamente antes e depois da transferência de substrato de modo a analisar a morfologia dos filmes quanto à existência de defeitos, identificação e distribuição das espécies carbonáceas sintetizadas, além de verificar a influência dos substratos sobre as amostras obtidas.

2.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma técnica que utiliza um feixe de elétrons para a investigação da morfologia, topografia e composição química de materiais sólidos por meio de imagens de alta resolução geradas pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) e obtidas de forma simples e rápida pelo usuário.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na produção de um feixe de elétrons que incide sobre a amostra e interage com seus átomos, resultando na emissão de elétrons e fótons. Tais emissões são captadas por um detector e convertidas em sinal de vídeo, gerando uma imagem de alta resolução. Na figura 25, pode-se observar o caminho percorrido pelo feixe eletrônico através dos componentes da coluna óptico-eletrônica do MEV, desde sua formação no canhão de elétrons, passando pelo conjunto de lentes de demagnificação, até a câmara onde se encontra a amostra.

Toda a configuração encontra-se em alto vácuo, necessário para garantir a estabilidade do feixe eletrônico, evitando que os elétrons do feixe reajam com outras moléculas que interrompam sua trajetória até a amostra e/ou que tais moléculas formem compostos que condensem e se depositem sobre a amostra, dificultando a percepção de detalhes estruturais e, assim, a interpretação da imagem obtida.

O canhão de elétrons possui três componentes: o filamento, o cilindro de Wehnelt e o anodo. O filamento (em geral, de tungstênio) é onde o feixe eletrônico é produzido, mais

comumente através do aquecimento resistivo do filamento e, sua ejeção, ocorre devido ao efeito termiônico.

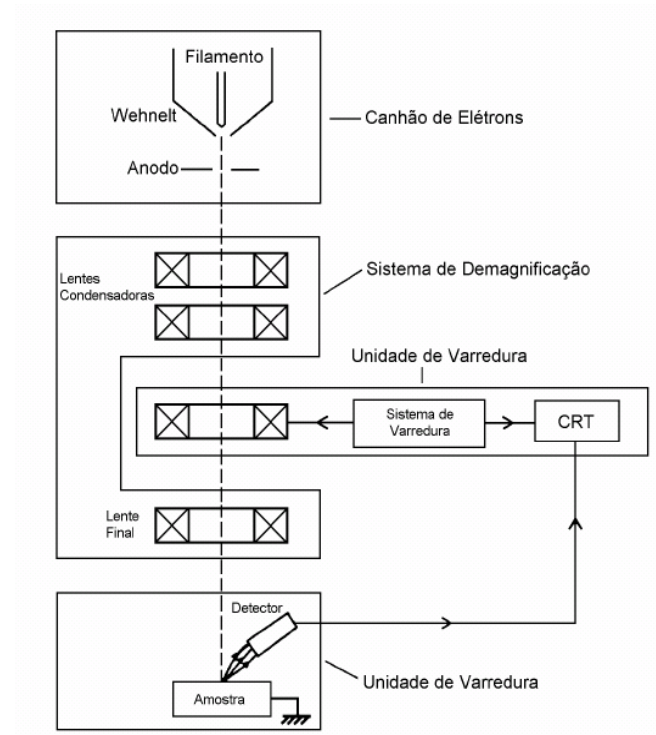


Figura 25 – Componentes do microscópio eletrônico de varredura (MEV) [51].

Cercando o filamento tem-se o cilindro de Wehnelt responsável pela colimação do feixe em direção a abertura do anodo. O cilindro é mantido a um potencial negativo por uma resistência variável e repele os elétrons do feixe, colimando-os na direção da abertura do anodo, para onde são atraídos devido a diferença de potencial (geralmente entre 1 a 50kV) entre este e o filamento [51].

Desta forma, além de colimar o feixe, o cilindro de Wehnelt e a abertura no anodo permitem um primeiro controle do diâmetro do feixe de elétrons que é emitido do filamento em todas as direções. Após atravessar a abertura do ânodo, o feixe passa por um conjunto de lentes eletromagnéticas que compõem o sistema de demagnificação.

As duas lentes condensadoras constituem-se em cilindros de ferro com uma cavidade interior onde se encontram pequenas bobinas através das quais circula uma corrente. Esta configuração origina um campo magnético homogêneo no interior da lente que deflete o feixe eletrônico quando este atravessa a lente por uma abertura central coincidente com o eixo da coluna óptico-eletrônica [51]. Estas deflexões ajustam o diâmetro do feixe direcionando a trajetória dos elétrons para as proximidades do eixo central.

A lente objetiva ou lente final é responsável pela focalização do feixe e, para isso, possui quatro bobinas em seu interior que defletem o feixe na horizontal e na vertical para que este varra a amostra ponto a ponto, por linhas sucessivas. O sinal obtido pelo detector é transmitido sincronizadamente a uma tela catódica.

O MEV utilizado para caracterização dos filmes de grafeno é mostrado na figura 26. O modelo Vega MXU II, da Tescan, possui uma câmera acoplada à câmara de vácuo que permite a visualização da amostra durante todo o procedimento. As amostras não receberam nenhum tipo de tratamento adicional para as análises, os substratos foram apenas anexados a suportes (*stubs*) e dispostos no porta-amostras dentro da câmara.

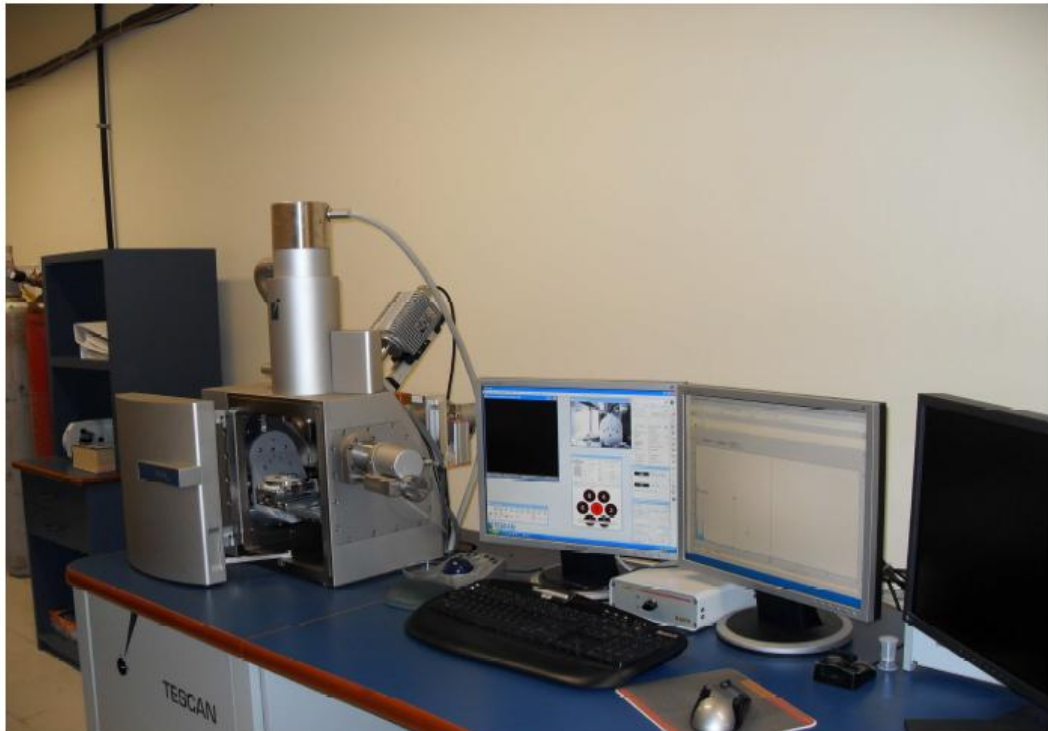


Figura 26 – Microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Vega MXU II, da Tescan, utilizado na caracterização dos filmes de grafeno sintetizados [52].

A caracterização das amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura objetivou somente obter imagens da amostra completa de modo a identificar a existência de defeitos e, assim, auxiliar no estudo de suas possíveis causas. Isto se deve ao fato de que as imagens feitas por MEV não forneceram informações relevantes sobre a estrutura morfológica dos filmes de grafeno sintetizados o que pode ter ocorrido devido ao carbono ser um átomo muito leve e não espalhar os elétrons suficientemente e também por problemas com o filamento do equipamento utilizado.

2.4.2 Microscopia Óptica e Raman Confocal

A figura 27 mostra o esquema do princípio de funcionamento de um microscópio óptico confocal, por meio do qual é possível obter imagens com maiores nitidez, contraste e resoluções axial e lateral que aquelas fornecidas por um microscópio óptico convencional.

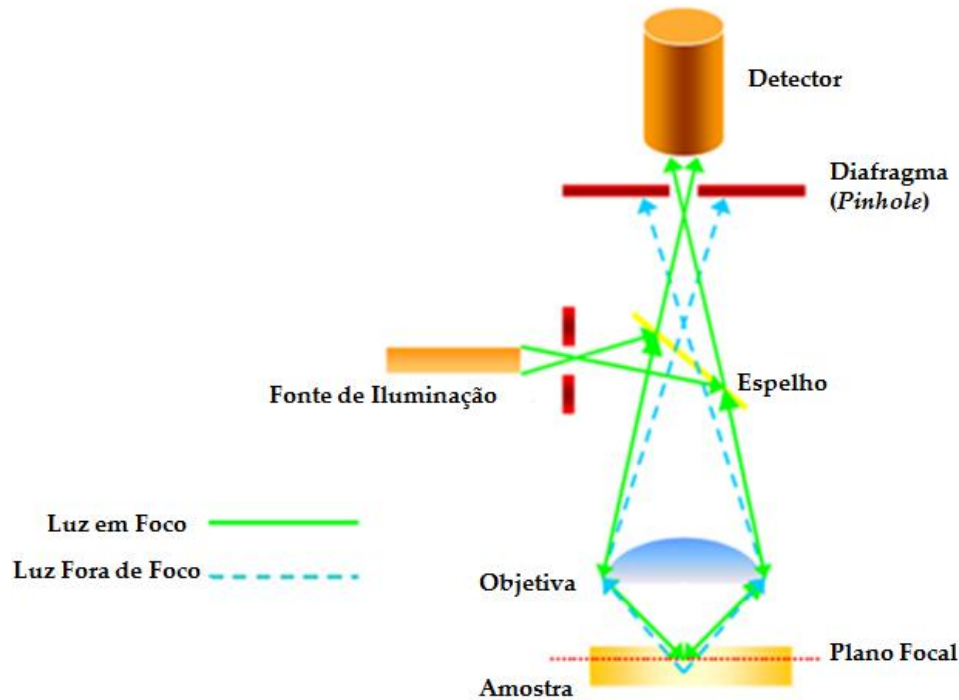


Figura 27 – Esquema do princípio de funcionamento de um microscópio confocal. Adaptado de [53].

A diferença entre os dois tipos de microscópio óptico é que o microscópio confocal possui *pinholes* (orifícios, pequenas aberturas) estrategicamente localizados que permitem a eliminação da luz refletida ou emitida por pontos fora do plano focal da amostra.

Na figura 27 é possível observar que um *pinhole* é localizado próximo a fonte de iluminação de modo a alinhar e reduzir o diâmetro do feixe de luz que, em seguida, é dividido e direcionado a amostra por um espelho. A luz incidente é focalizada sobre a amostra através de uma lente objetiva que, por sua vez, recebe também o sinal emitido pela amostra e o focaliza a frente do detector. O *pinhole* diante do detector seleciona apenas os raios de luz provenientes do plano focal da amostra, evitando a interferência de luz emitida por diferentes profundidades responsável pela formação de imagens borradas, com baixas resolução e contraste.

O microscópio óptico confocal utilizado para visualizar os filmes de grafeno foi o alpha300R da Witec, no qual as imagens são obtidas por luz refletida da amostra. O feixe de luz branca foi focalizado sobre a amostra por lente objetiva de 100x e as diferentes partes do

filme foram visualizadas movimentando o estágio translador do microscópio nas direções x e y por meio de parafusos micrométricos (figura 28).



Figura 28 – Microscópio Confocal alpha300R da Witec, utilizado para visualizar os filmes gráfiticos sintetizados [54].

Para realizar medidas de microscopia ou microespectroscopia Raman, um microscópio confocal é acoplado a um espectrômetro e, de forma similar a luz branca utilizada para a obtenção das imagens ópticas, o laser é focalizado sobre a amostra para a obtenção dos espectros Raman ponto a ponto, bem como, a construção de imagens Raman de regiões selecionadas dos filmes sintetizados.

A espectroscopia consiste no estudo da interação entre radiação eletromagnética e matéria e baseia-se na idéia de que, ao ser transmitida e, em seguida, espalhada por um material, a radiação traz consigo informações detalhadas sobre as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais. A espectroscopia Raman, em especial, é uma técnica muito utilizada para a caracterização de materiais por fornecer informações estruturais e eletrônicas de forma rápida, não destrutiva e com alta resolução em energia [55]. Por exemplo, para os estudos em grafeno esta técnica é ferramenta imprescindível na estimativa do número de camadas que constituem o material sintetizado e se os mesmo apresentam ou não desordem estrutural.

Ao incidir sobre um material, o campo elétrico da radiação interage com as moléculas, causando o deslocamento da nuvem eletrônica em relação aos núcleos e induzindo a formação de um dipolo. O dipolo induzido modifica a frequência de vibração natural das mo-

l culas, que podem sofrer transi o para outros estados excitados que podem retornar ao estado inicial através da libera o de energia na forma de luz espalhada.

Classicamente, o vetor momento de dipolo induzido no material devido ao campo elétrico da radia o incidente   dado por:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}, \quad (2.1)$$

onde α   o escalar correspondente ao tensor polarizabilidade ($\vec{\alpha}$) para moléculas isotrópicas e \vec{E} o campo elétrico da radia o incidente. A polarizabilidade representa a facilidade de distor o da nuvem eletrônica e  , desta forma, dependente da coordenada generalizada q de um modo vibracional. Esta coordenada corresponde a distância entre os núcleos na molécula e pode ser escrita como um desenvolvimento em série de Taylor da coordenada q em torno da posi o de equilíbrio da molécula onde $\alpha = \alpha_0$:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (2.2)$$

Seja ω_q a freq ncia característica do modo vibracional e ω_0 a freq ncia da radia o incidente. Considerando a aproxima o harm nica para as vibra es e para o campo elétrico incidente, tem-se que:

$$q = q_0 \cos(\omega_q t) \quad \text{e} \quad \vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad (2.3)$$

Para deslocamentos interatômicos pequenos pode-se desprezar os termos de ordem mais alta no desenvolvimento em série para a polarizabilidade (Equa o 2.2) e, desta forma, a equa o para o momento de dipolo induzido torna-se:

$$\vec{p} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \cos(\omega_q t) \quad (2.4)$$

Usando a identidade $\cos(a)\cos(b) = \frac{1}{2} [\cos(a+b) + \cos(a-b)]$, pode-se escrever:

$$\vec{p} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \cos[(\omega_q + \omega_0)t] \cos[(\omega_0 - \omega_q)t] \quad (2.5)$$

Como   possível observar, o primeiro termo cont m somente a freq ncia da radia o incidente e corresponde a um espalhamento elástico ou Rayleigh. O segundo e o terceiro

termos correspondem a espalhamentos de luz inelásticos, isto é, em que a frequência da radiação espalhada apresenta-se maior ou menor que aquela da radiação incidente. Tal espalhamento inelástico é chamado de espalhamento Raman e é classificado como anti-Stokes quando a frequência da radiação espalhada é maior que a incidente ($\omega_q + \omega_0$), enquanto que, para frequências espalhadas menores que as incidentes, tem-se o espalhamento Raman Stokes.

Logo, para os dois últimos termos contribuírem para o dipolo é preciso que $\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 \neq 0$, ou seja, é necessário que haja variação na polarizabilidade da molécula em torno da posição de equilíbrio.

Os espalhamentos podem ser entendidos como a aniquilação e criação dos *quanta* de energia eletromagnética, os fótons. Ao colidir com as moléculas, os fótons fornecem energia ($h\omega_0$) para que elas experimentem transições entre diferentes estados de energia. As moléculas passam para um estado de energia vibracional virtual, no qual permanecem por um tempo muito pequeno (da ordem de 10^{-15} s) e retornam ao seu estado inicial ou passam a um estado de energia menor ou maior que o inicial através da criação de um novo fóton.

No caso do espalhamento Raman anti-Stokes, o fóton espalhado tem energia maior que a do fóton incidente, sendo a diferença de energia igual àquela correspondente aos níveis de energia dos estados vibracionais final e inicial de transição. Neste caso, o fóton colide com a molécula no estado excitado e, após a interação, a molécula decai para o estado fundamental.

No espalhamento Rayleigh, após a interação do fóton com a molécula, esta volta ao mesmo nível de energia inicial e o fóton é espalhado sem modificação de frequência.

Já no espalhamento Stokes, a molécula no estado fundamental sofre colisão com o fóton, e o decaimento a partir do estado virtual ocorre para um estado com energia maior que o fundamental. Assim, o fóton espalhado tem energia menor que a do fóton incidente. A figura 29 esquematiza os níveis de energia característicos de cada processo de espalhamento citado [56].

Nesta figura também é possível observar o esquema de um espalhamento em que o efeito Raman é ressonante. Neste caso, a energia fornecida pelo fóton incidente promove uma transição para um autoestado do sistema e não para um estado virtual, isto é, a energia incidente tem magnitude comparável àquela correspondente a uma transição eletrônica. Assim, no efeito Raman ressonante, a perturbação sofrida pela molécula devido à colisão de um fóton envolve um estado eletrônico excitado.

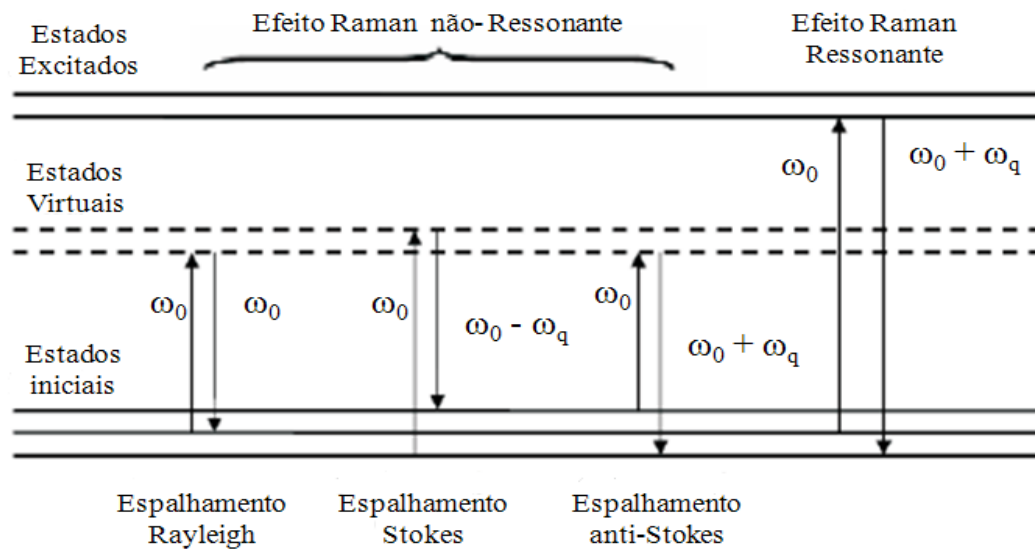


Figura 29 - Esquema em diagrama de níveis dos efeitos Raman ressonante e não-ressonante. ω_0 e ω_q representam a frequência do fóton incidente e da vibração da molécula, respectivamente [57].

As informações adquiridas pelo processo de espalhamento estão armazenadas em gráficos, denominados espectros Raman, os quais relacionam a intensidade da luz espalhada com a diferença entre as frequências da radiação incidente e espalhada. Estas diferenças são comumente chamadas de deslocamento Raman e se apresentam na forma de pico, ou bandas, característicos de cada material.

Sabe-se que, em condições ambiente, a maioria das moléculas em um material encontra-se no estado fundamental. Assim, pelo fato de que a intensidade Raman depende da densidade de espalhadores [58] e da população dos estados excitados termicamente, o espectro Raman Stokes é dotado de mais intensidade que o anti-Stokes e consiste no espectro usualmente medido.

O espectro Raman do grafeno apresenta três contribuições principais: as bandas D, G e G'. A banda G é um modo de vibração de primeira ordem, ou seja, originado por apenas um evento de espalhamento e correspondente às vibrações dos átomos no plano do grafeno com frequência em torno de 1580 cm^{-1} . A banda D, cuja frequência característica é 1350 cm^{-1} , para excitação em 2,41 eV, constitui-se numa interação de segunda ordem, ou dupla ressonância. Neste caso, dois processos de espalhamento consecutivos ocorrem, um inelástico e um elástico devido a um defeito estrutural. Logo, esta banda é utilizada para caracterizar defeitos em grafeno [58]. As bordas *armchair* (figura 30) de um *flake* de grafeno apresentam uma alta intensidade da banda D por constituírem uma quebra de simetria translacional e o

espalhamento satisfazer as condições de dupla ressonância. As bordas *zigzag* (figura 30) têm espalhamento nulo.

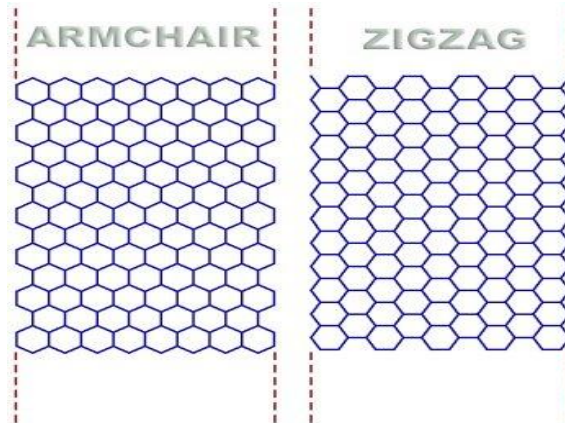


Figura 30: Representação esquemática das bordas tipo *armchair* e *zigzag* que podem ser observadas na estrutura cristalina do grafeno [59].

A banda G' apresenta alta intensidade e seu deslocamento Raman, em 2680 cm^{-1} , tem valor aproximadamente igual ao dobro do deslocamento Raman da banda D e constitui o modo de vibração mais importante na caracterização do grafeno, pois sua forma está intrinsecamente relacionada ao número de camadas existente em um *flake* gráfitico (figura 31).

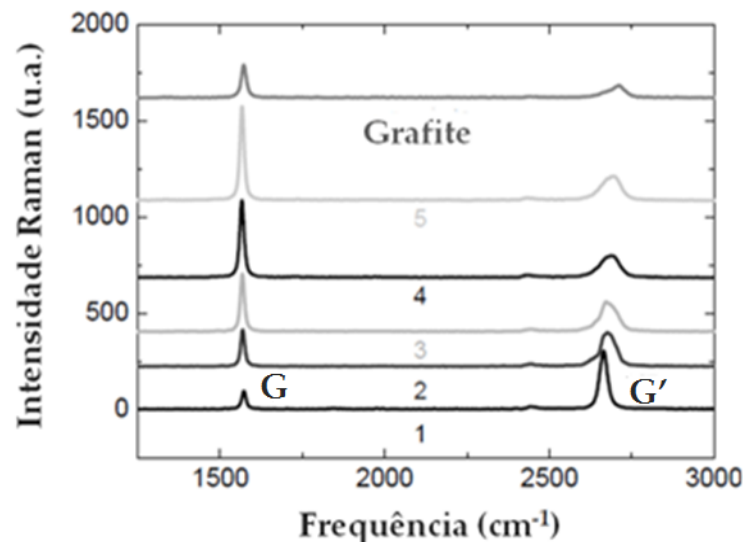


Figura 31 – Espectros Raman característicos de monocamada de grafeno (1), grafeno de poucas camadas (2-5) e grafite. Adaptado de [58].

Para uma monocamada de grafeno, a banda G' apresenta intensidade quatro vezes maior que aquela da banda G e pode ser ajustada com apenas um pico Lorentziano. Para duas camadas, as bandas G e G' têm quase a mesma intensidade e para três ou mais camadas a

banda G torna-se a mais intensa e o espectro começa a se assemelhar àquele do grafite. Além da intensidade, a largura da banda G' é outro aspecto a ser considerado. Quanto maior a largura da linha (*Full Width at Half-Maximum* - FWHM), mais camadas compõem o *flake*.

Nesta pesquisa, as medidas de microscopia Raman Confocal foram realizadas com o espectrômetro alpha300R da Witec (figura 32), equipado com um LASER Nd-YAG, operando no comprimento de onda de 532nm. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente e a potência do LASER em torno de 4mW. Os espectros Raman foram analisados usando o *software WitecProject*. Por meio deste software o usuário define os parâmetros para as medidas, como o tempo de aquisição dos espectros.



Figura 32 - Aparato utilizado para as medidas de Microscopia Óptica e Raman Confocal [52].

Além dos espectros Raman, foram obtidas também imagens Raman ou mapas bidimensionais de intensidade Raman integrada, os quais fornecem informações específicas sobre os pontos de uma região da amostra escolhida pelo usuário.

Assim, após a definição da região através da imagem óptica da amostra, mapas para as razões das intensidades das bandas D, G e G' foram obtidos de modo que se pudesse obter informações sobre a uniformidade e defeitos em relação ao número de camadas dos *flakes* constituintes da região selecionada.

O número de camadas de grafeno estimado para os *flakes* grafíticos através dos dados fornecidos pela Espectroscopia Raman podem ser confirmados através da técnica de Microscopia de Força Atômica, que permite a medida da espessura do *flake* de forma direta.

2.4.3 Microscopia de Força Atômica

A Microscopia de Força Atômica consiste em uma técnica de microscopia de varredura por sonda capaz de fornecer informações detalhadas sobre a topografia e a composição química de um material através da obtenção de mapas de superfície, em escala nano e micrométrica, resultantes de interações eletromagnéticas e de dispersão entre uma sonda e a amostra.

A sonda é o componente fundamental de um microscópio de força atômica (AFM). A partir das imagens feitas por MEV, mostradas na figura 33, é possível observar que a sonda é formada por um suporte denominado *cantilever*, que tem a forma de V ou de haste retangular e em cuja extremidade livre encontra-se montada uma ponteira, em geral com a forma de uma pirâmide quadrada.

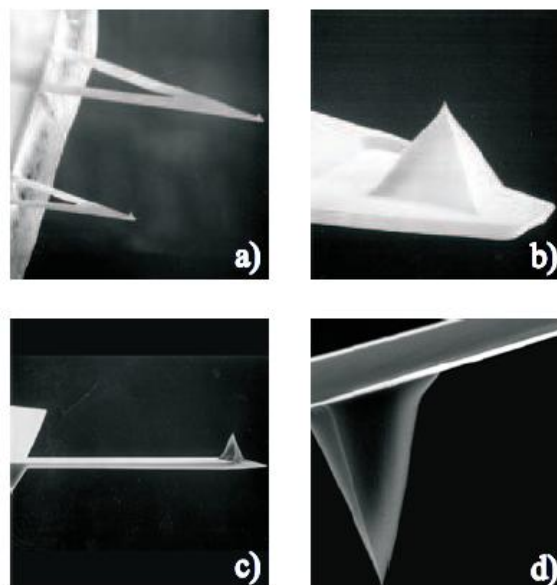


Figura 33 – Imagens feitas por MEV de sondas de AFM. (a) Sondas de nitreto de silício. (b) Imagem evidenciando a ponteira da sonda nitreto de silício. (c) Sonda de Si. (d) Imagem evidenciando a ponteira da sonda de Si [60].

O funcionamento do AFM baseia-se na medida das deflexões do *cantilever* devido às interações entre a amostra e a ponteira. Dependendo da distância ponteira-amostra, estas forças podem adquirir caráter atrativo ou repulsivo, o que define o modo de operação da sonda. Isto acontece porque ao se aproximar da superfície da amostra, inicialmente, a sonda é

submetida a forças atrativas. Porém, a redução gradual da distância sonda-amostra provoca o surgimento de forças eletrostáticas repulsivas que aumentam de intensidade quanto menor a distância. Tal comportamento é descrito por uma curva do tipo Lenard-Jones, como mostrado na figura 34.

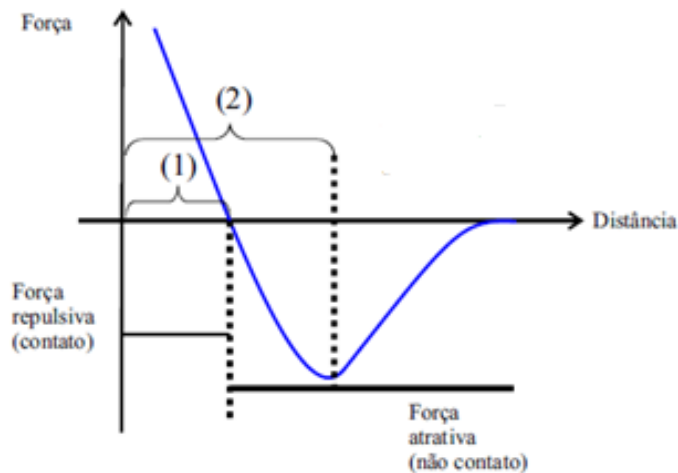


Figura 34: Curva que representa a força sonda-amostra em função da distância entre elas. Adaptado de [60].

Ao atingir distâncias comparáveis aquela das ligações químicas, a sonda fica sujeita somente a forças repulsivas, devido a aproximação entre os orbitais eletrônicos de seus átomos e aqueles dos constituintes da amostra. Nesta região repulsiva diz-se que a sonda e a amostra estão em contato [61]. Desta forma, o AFM possui dois modos de operação: o modo não contato e o modo contato.

No modo não contato o regime de forças é atrativo e o *cantilever* se enverga na direção da amostra. A separação ponteira-amostra, neste caso, está entre 10 a 100nm. As forças envolvidas (Van der Waals, eletrostáticas, de capilaridade, etc) podem ser medidas e, deste modo, permitir a obtenção de informações sobre a superfície da amostra [62]. Em contrapartida, no modo contato o *cantilever* se enverga em direção oposta à amostra, devido às forças atuantes na região repulsiva e que permitem um mapeamento da topografia da amostra com mais alta resolução.

A varredura no modo contato pode ocorrer de forma contínua ou intermitente. No modo contínuo o *cantilever* varre a amostra de modo estático, executando oscilações causadas pela ação das forças na superfície da amostra que se alteram em intensidade dependendo da composição química e/ou da topografia do material analisado. No modo intermitente ou *tapping*, utilizado para os estudos realizados nesta pesquisa, o *cantilever* oscila em direção nor-

mal a amostra e executa a varredura mantendo contato com esta por curtos intervalos de tempo. Neste caso, a variação na intensidade das forças agindo sobre o *cantilever* provoca modificação em sua oscilação. Este modo é mais comumente utilizado devido ao atrito desprezível da ponteira em relação à superfície da amostra, o que evita danos a esta última.

A figura 35(a) mostra instrumentos empregados para a realização das medidas de Microscopia de Força Atômica desta pesquisa: (1) microscópio óptico, (2) monitor, onde é reproduzida a imagem óptica da amostra e se pode observar a posição da sonda sobre esta e (3) AFM *Nanoscope Multimode IIIa*, da *Digital Instruments – Veeco*, onde a detecção das deflexões do *cantilever* foi feita por meio de um feixe de laser que incide sobre a extremidade em contato com a amostra.

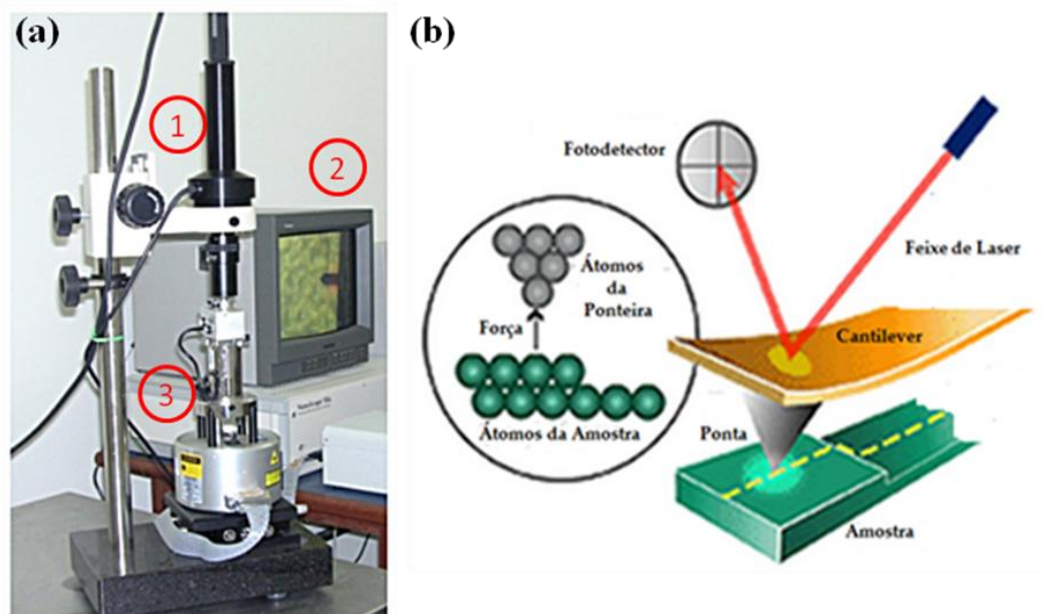


Figura 35 – (a) Instrumentos utilizados para a realização das medidas de Microscopia de Força Atômica desta pesquisa: (1) microscópio óptico, (2) monitor para visualização da imagem óptica da amostra e da posição da sonda sobre esta e (3) AFM. (b) Ilustração mostrando como ocorre a detecção óptica das deflexões de um *cantilever* de AFM e um esquema da interação entre os átomos da ponta e da amostra. Adaptado de [63].

Na figura 35(b) observa-se que o feixe refletido é captado por um fotodetector, que mede as deflexões do *cantilever* e transmite os dados para um computador, onde são convertidos em imagem. Todos os parâmetros necessários a medida (força, modo e velocidade de varredura, tamanho da região analisada, etc) são definidos pelo usuário através do software *Nanoscope V531r1*, que é responsável pelo processamento da imagem resultante. As amostras não passaram por nenhum tratamento adicional e as medidas foram feitas em condições ambi-

ente. O AFM foi utilizado para verificação da morfologia dos filmes finos de Ni e para medir a espessura dos filmes grafíticos sintetizados, utilizando como base o substrato de Si/SiO₂.

Com o auxílio das informações apresentadas neste capítulo e no anterior, os resultados obtidos através da caracterização das amostras serão interpretados e discutidos no capítulo a seguir. Os gráficos, as imagens e os demais dados fornecidos pelos equipamentos utilizados servirão para demonstrar a qualidade das amostras obtidas em cada experimento, comparando-as com a literatura e avaliando-as quanto aos efeitos causados pela modificação dos parâmetros experimentais empregados.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão descritos os resultados obtidos através dos quatro processos utilizados nas sínteses de grafeno sobre filmes de Ni. Tais resultados foram organizados em seções, distribuídas de modo a discutir parâmetros específicos de cada experimento. Os parâmetros experimentais referidos nas discussões a seguir são aqueles apresentados na tabela 1 do capítulo 2.

Os dados obtidos a partir da caracterização da amostra sintetizada no primeiro experimento foram interpretados e comparados com aqueles apresentados na literatura consultada, a fim de verificar relações entre os parâmetros empregados, o substrato utilizado e as características da amostra obtida. Para os experimentos posteriores, procurou-se analisar, ainda, os efeitos das alterações nos parâmetros de síntese, da forma específica como foram executadas.

A estimativa da quantidade de camadas existentes nos *flakes* foi realizada utilizando o gráfico mostrado na figura 36, publicado por Reina *et al* [64], e os espectros Raman mostrados na figura 31. As análises por Microscopia de Força Atômica e o ajuste por lorentzianas foram realizados somente para o experimento IV que apresentou os melhores resultados.

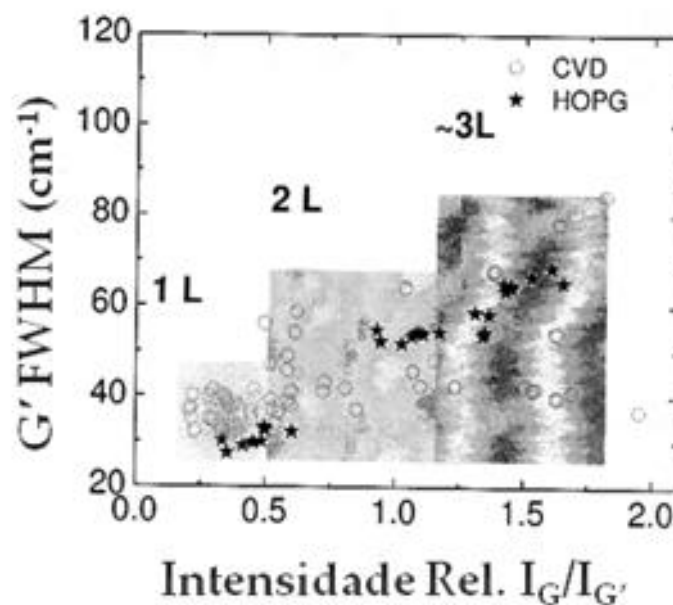


Figura 36 – Gráfico utilizado para a estimativa do número de camadas componentes dos *flakes* grafiticos sintetizados. A largura de linha de G' (G' FWHM) versus a razão das intensidades integradas das bandas G e G' de espectros Raman coletados (com laser de comprimento de onda de 532nm) em diferentes posições de um filme de grafeno sintetizado usando CVD. Os círculos referem-se à grafeno obtido por CVD e as estrelas à grafeno obtido através da esfoliação de HOPG. Adaptada de [64].

3.1 Experimento I: Comparação com a Literatura

Os parâmetros utilizados para o experimento I basearam-se, principalmente, naqueles divulgados por Reina *et al* [34, 37, 64] e foram adaptados para a execução no forno de CVD disponível para esta pesquisa, cujo diâmetro e comprimento do tubo de quartzo são maiores que aqueles correspondentes ao do forno utilizado pelos autores do trabalho consultado.

A figura 37 mostra imagens de Microscopia Óptica de filmes finos grafíticos sobre substratos de Si/SiO₂/Ni logo após o processo de síntese. Em ambos os substratos, a espessura dos filmes policristalinos de Ni é de aproximadamente 500nm.

A amostra sintetizada no experimento I é mostrada na figura 37(a). Esta imagem permite observar que os filmes finos sintetizados são constituídos por *flakes* irregulares em relação a sua forma, tamanho e distribuição, além de possuírem diferentes contrastes. Tal aspecto também é verificado na imagem do filme sintetizado por Reina *et al* [34], mostrado na figura 37(b). Observa-se, ainda, que os *flakes* em (a) possuem largura em torno de 10µm, os quais são pequenos em comparação com os *flakes* do filme de Reina *et al*, cuja largura está entre 20 e 40µm. Percebe-se, ainda, através do contraste, que o aspecto irregular dos *flakes* em (a) não se estende homogeneamente sobre todo o substrato, o que não ocorre em (b).

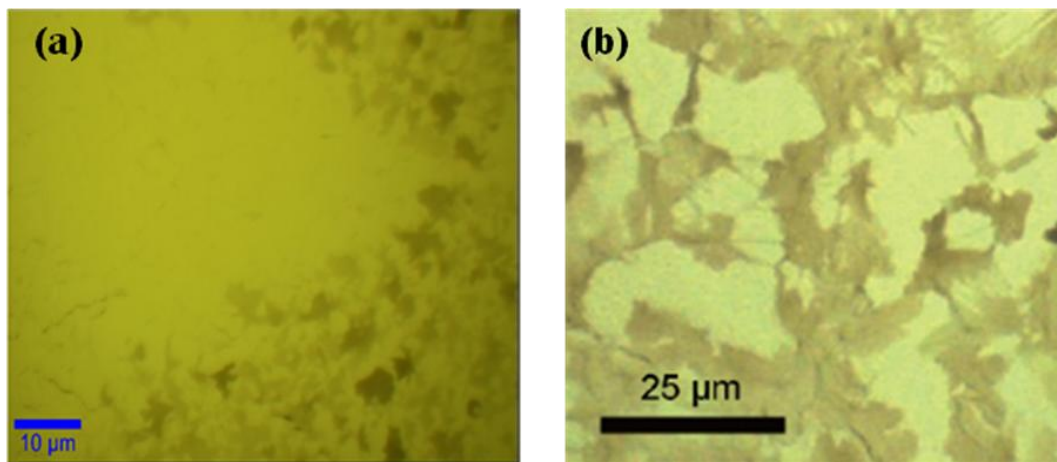


Figura 37 – Imagens ópticas de domínios de filmes finos de carbono sintetizados sobre filmes de Ni de 500nm de espessura. (a) Filme sintetizado no experimento I. (b) Filme sintetizado por Reina *et al* [34].

O tamanho reduzido dos grãos (em relação àqueles obtidos por Reina *et al*) aliado à policristalinidade do filme de Ni são fatores que podem causar esta heterogeneidade observada na distribuição dos *flakes*, pois não permitem a segregação contínua dos átomos de carbono sobre o catalisador e promovem o acúmulo do material depositado em pequenas regiões (*flakes* escuros). Grãos pequenos não oferecem área superficial suficiente para a expansão da

rede do grafeno, como desejado. Já a policristalinidade torna a superfície do catalisador rugosa devido às diferentes direções cristalográficas dos grãos e, principalmente, aos contornos desses grãos que se transformam em regiões em que os átomos de carbono acumulam-se, como mostra a figura 38.

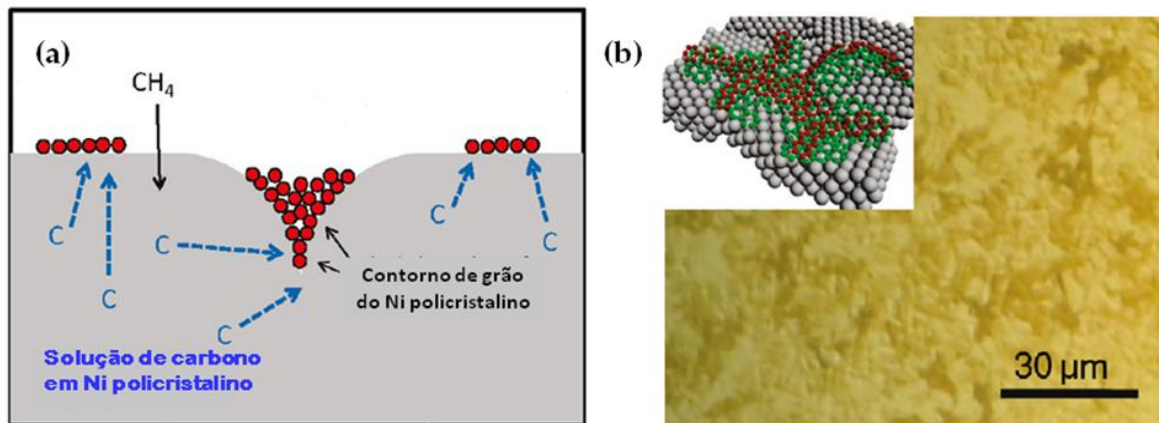


Figura 38 – (a) Diagrama esquemático do modelo de crescimento dos *flakes* gráficas em superfície de Ni policristalino. (b) Imagem óptica de um domínio do filme gráfico/Ni policristalino depois do processo CVD. No detalhe, um diagrama esquemático tridimensional de camadas de gráficas em superfície de Ni policristalino. Multicamadas são formadas nos contornos de grãos. Adaptada de [47].

O esquema mostrado na figura 38(a) pode ser comprovado pela imagem óptica na figura 37(b) em que é possível perceber a concentração de *flakes* escuros nas bordas dos grãos. Desta forma, para evitar ou diminuir a largura dos contornos e tornar a superfície dos grãos mais suaves é necessário submeter o substrato a um tratamento térmico antes da deposição dos átomos de carbono.

A existência de regiões cujo contraste óptico é homogêneo (figura 37(a)), pode ser uma consequência do tratamento térmico que pode ter proporcionado a suavização da superfície do filme catalisador de forma localizada, sugerindo a necessidade de aumento no tempo de duração deste tratamento.

Na figura 39 são apresentadas três regiões da amostra, dotadas de contrastes diferentes, e seus respectivos espectros Raman. Estas regiões estão destacadas na imagem óptica por círculos cujas cores são iguais às dos espectros Raman correspondentes. Os espectros obtidos possuem um pico com frequência próxima a 1580 cm^{-1} (banda G), o qual é característico de materiais com estrutura gráfica [65]. Observa-se, ainda, o aumento da intensidade da banda G', que torna os espectros cada vez mais semelhantes àquele conhecido para monocamada de grafeno (figura 31), de acordo com a redução do contraste apresentado pelo *flake*. Desta forma, pode-se afirmar que o filme fino sintetizado é composto por material gráfico,

na forma de *flakes* cuja intensidade do contraste aumenta com o número de camadas gráficas empilhadas.

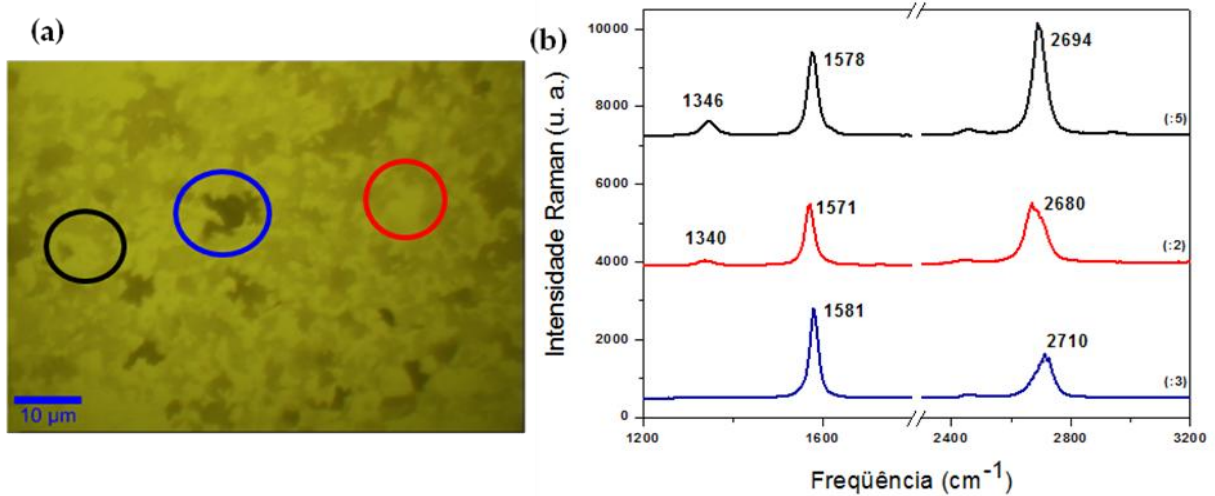


Figura 39 – (a) Imagem óptica de domínio do filme de grafítico/Ni policristalino obtido no experimento I. (b) Espectros Raman representativos coletados dos pontos da amostra destacados pelos círculos na imagem (a).

Portanto, os filmes finos sintetizados serão, doravante, denominados filmes gráfiticos. Tais considerações concordam com o divulgado por Reina *et al* [34, 37, 64] que afirmam que as regiões mais escuras do filme apresentam espectros Raman referentes a grafenos dotados de três ou mais camadas, enquanto as mais claras possuem espectros relativos a uma ou duas camadas de grafeno.

Além disso, para as regiões onde o contraste é uniforme (figura 37(a)) obteve-se espectros Raman de grafeno de poucas camadas e também espectros onde nenhum pico foi observado. Este fato pode ser uma consequência da diferença entre os fluxos dos gases Ar e H₂ que torna a camada limite não homogênea e conduz a uma difusão desigual das espécies reativas.

Os espectros Raman da figura 39 também revelam o aparecimento e o aumento da intensidade da banda D conforme a redução do número de camadas que pode se referir aos efeitos de borda, uma vez que os *flakes* são muito pequenos ou, ainda, a baixa grafitização do material, isto é, a existência de defeitos estruturais na cadeia gráfitica. Observa-se, ainda, um deslocamento dos picos do espectro Raman em vermelho, o que sugere a influência do filme de Ni sobre o filme gráfitico.

Segundo Wang *et al* [66], este efeito pode representar uma dopagem de elétrons/buracos, ou um efeito de tensão mecânica aplicada ao filme gráfitico por meio das interações entre este e o substrato, que resulta na mudança da constante de rede dos *flakes* e, então

no espectro Raman. Assim, a transferência do filme para um novo substrato é necessária de modo a eliminar qualquer influência do filme catalisador.

O filme sintetizado no experimento I também possui alguns defeitos topológicos, como os mostrados na figura 40(a), distribuídos aleatoriamente sobre a superfície do substrato. Segundo Thiele *et al* [67], tais defeitos podem ser resultado da interação entre Ni e H₂.

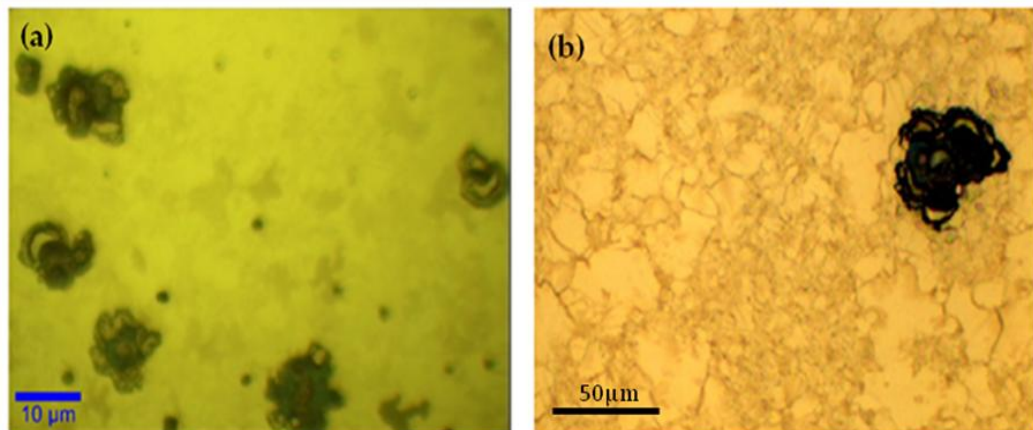


Figura 40 – Imagens ópticas mostrando defeitos em amostras de filmes grafíticos/Ni policristalinos. (a) em amostra sintetizada no experimento. (b) em amostra sintetizada por Thiele *et al* [67].

A decomposição das moléculas de CH₄ na superfície do catalisador, em condições de alta temperatura, proporciona a difusão de átomos de carbono no interior do filme de Ni, mas também dos átomos de hidrogênio [67]. O acúmulo de H em pequenas regiões do filme origina “bolhas”. Com o tempo, estas “bolhas” crescem e suas paredes sofrem pressão, levando à formação de rachaduras que provocam o rompimento destas “bolhas”. Como resultado, um buraco é aberto no filme de Ni, destruindo-o. Este aspecto de “bolha rompida” fica evidente em imagens feitas por MEV, como as mostradas na figura 41.

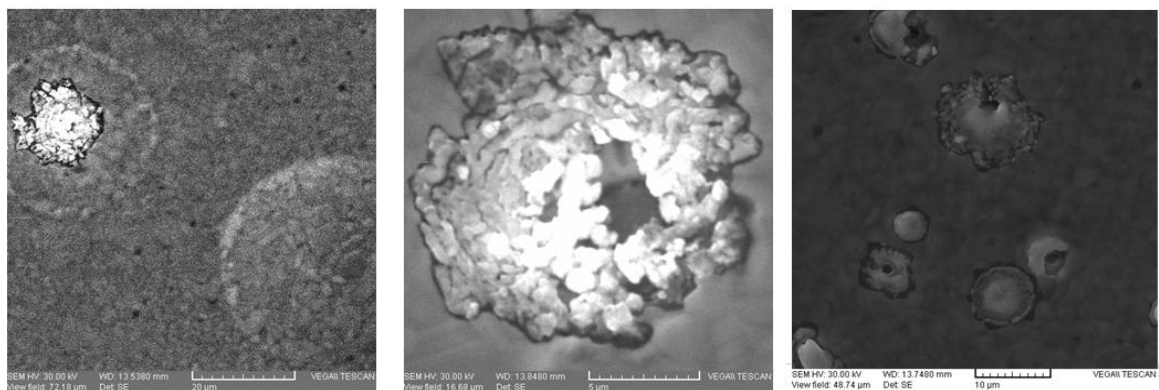


Figura 41 – Imagens feitas por MEV mostrando defeitos com aspecto de “bolha estourada” causados pela reação entre Ni e H.

Quanto maior o tempo do processo e elevada a temperatura, maior quantidade deste tipo de defeito no filme de Ni [67]. A presença destes defeitos influencia o processo de transferência da amostra sintetizada para novos substratos, uma vez que os buracos formados permitem o contato entre a camada de PMMA e o substrato de Si/SiO₂. Este contato dificulta a remoção uniforme do filme gráfitico, porque o PMMA adere fortemente à superfície nestas regiões.

Na figura 42(a) tem-se uma imagem óptica do filme gráfitico transferido para o substrato de Si/SiO₂. A região mostrada consiste em uma das regiões isoladas existentes no filme em que o contraste é mais claro e sofre pouca variação, sugerindo a existência do grafeno ou grafeno com poucas camadas procurado. Desta figura, percebe-se que a região é contornada por *flakes* mais escuros e outros mais brilhantes correspondentes a grafite com muitas camadas [58].

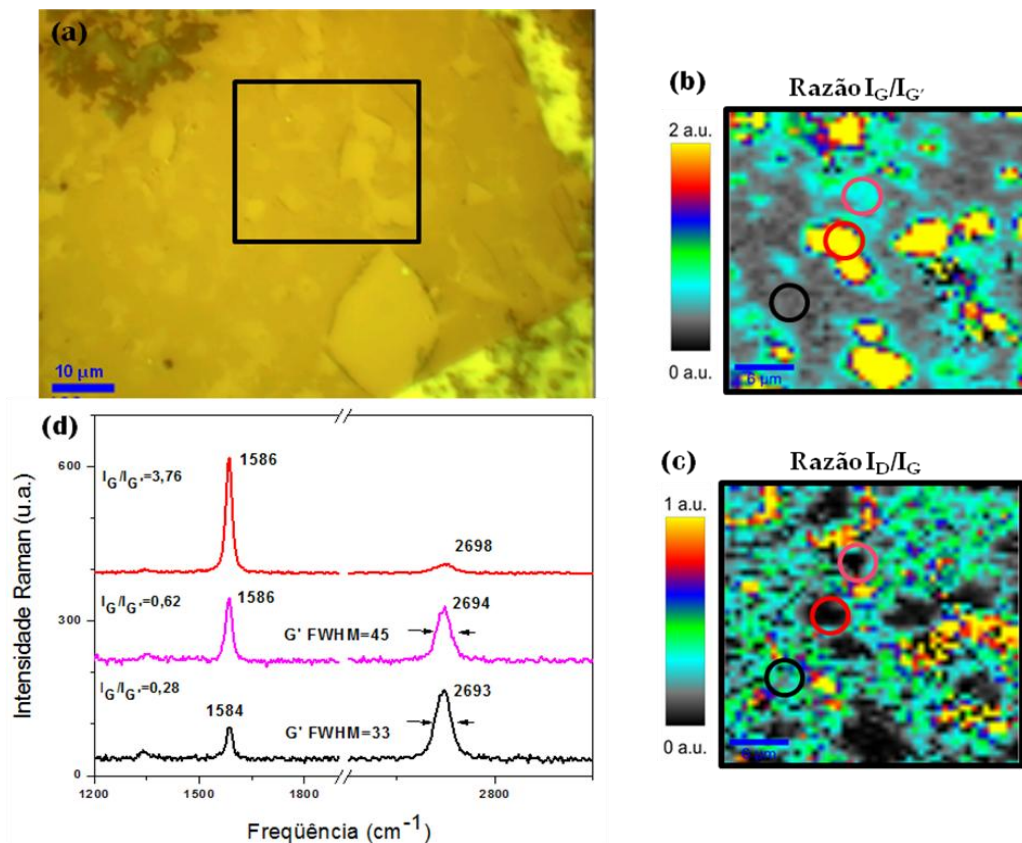


Figura 42 – (a) Imagem óptica de um domínio do filme gráfitico sintetizado no experimento I transferido para um novo substrato de Si/SiO₂. (b) Mapa Raman da razão das intensidades integradas das bandas G e G' ($I_G/I_{G'}$). (c) Mapa Raman da razão das intensidades integradas das bandas D e G (I_D/I_G). (d) Espectros Raman referentes aos pontos destacados pelos círculos nos mapas de intensidade em (b) e (c).

As figuras 42(b) e 42(c) mostram mapas de intensidade referentes à região delimitada pelo contorno quadrado preto e os espectros Raman na figura 42(d) referem-se aos pontos destacados nos mapas de intensidade. O mapa para a razão $I_G/I_{G'}$ permite verificar a distri-

buição dos *flakes* grafíticos em relação ao número de camadas. Para a região considerada, observa-se que em sua maior parte a razão apresenta valores baixos ($\leq 0,5$, regiões em cinza e azul claro), mas também possui regiões concentradas em que o valor é o mais alto. Com o auxílio dos espectros Raman e dos dados numéricos obtidos para a razão $I_G/I_{G'}$ e para a largura do pico G' (G' FWHM) descritos em (c) é possível confirmar que a maior parte desta região é formada por grafenos dotados de uma até cinco camadas.

Embora não mostrado no gráfico da figura 36, mas em conformidade com os espectros mostrados na figura 31, o alto valor obtido para a razão $I_G/I_{G'}$ no espectro em vermelho na figura 42(d) permite deduzir a existência de grafenos dotados de quatro ou cinco camadas nesta região. O mesmo é válido para os espectros em rosa e preto, que devem corresponder a grafenos de duas e uma camadas, respectivamente. O mapa para a razão I_D/I_G , na figura 42(d), permite analisar o grau de grafitação dos *flakes* em relação ao número de camadas que o formam. É possível notar o alto grau de grafitação dos *flakes*, apesar do aparecimento de uma banda D de muito pouca intensidade. Além dos efeitos de borda, a banda D pode ser induzida também devido ao fato de que o grafeno segue a morfologia do SiO_2 , sofrendo os efeitos de impurezas e imperfeições deste substrato [35, 68].

Assim, pode-se dizer que no experimento I obteve-se um filme composto por *flakes* grafíticos e não homogêneo em espessura e distribuição do material sintetizado, aspectos que talvez pudessem ser solucionados com o aumento no tempo do tratamento térmico e a variação do fluxo de metano. Porém, submeter o filme de Ni a altas temperaturas por tempo maior resulta na destruição do filme pela formação de rachaduras e de maior quantidade de bolhas devido à reação do Ni com o H.

Os filmes com maior predominância de grafeno de uma ou duas camadas foram obtidos por Reina *et al* [34] sob taxas de resfriamento igual ou menores que $25^\circ\text{C}/\text{min}$ aliadas a um fluxo mínimo de metano (entre 0,6 e 0,7 vol%). Por isso, no experimento seguinte o fluxo do CH_4 foi reduzido ao mínimo permitido pelo equipamento (0,07 litros/minuto, = 2,1 vol%, ainda muito superior ao de Reina *et al.*), e o fluxo H_2 e Ar na mesma relação, 1:1, como no experimento do Reina. A taxa de resfriamento média de $30^\circ\text{C}/\text{min}$ foi mantida em todos os experimentos a fim de reduzir tanto quanto possível a quantidade de carbono precipitado.

3.2 Experimento II: Efeitos da Variação no Fluxo de Metano

Tendo em vista os bons resultados obtidos para o experimento I, em relação à síntese de grafeno de poucas camadas, o experimento II concentrou-se em reduzir a precipitação

de grande quantidade de carbono, de modo a evitar ou diminuir a síntese de *flakes* mais escuros (grafeno multicamada e grafite). Para isso, optou-se, por reduzir o fluxo do metano durante o estágio de reação, liberando-o durante o resfriamento, como realizado por Reina *et al* [34]. Ainda, aumentou-se o fluxo de Ar, procurando mantê-lo na proporção 1:1 com o gás H₂ durante a exposição ao fluxo do metano para, além de diluir mais o gás precursor, tentar uniformizar a espessura da camada limite e proporcionar a difusão uniforme das espécies reativas.

Na figura 43 são mostradas imagens ópticas do filme grafítico sintetizado neste experimento. É possível observar que, aparentemente, não há diferença significativa em relação aos filmes grafíticos obtidos no experimento I (figura 39(a)).

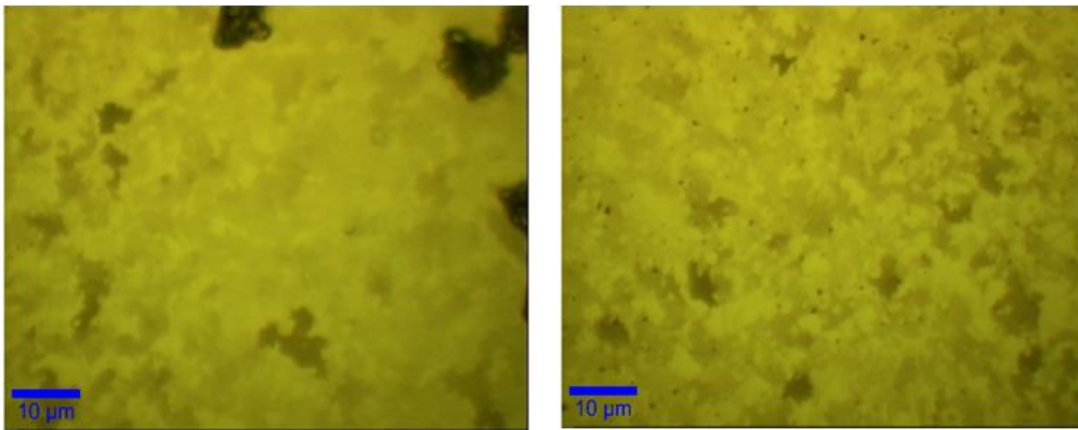


Figura 43 – Imagens ópticas de domínios do filme grafítico/Ni policristalino sintetizado no experimento II.

O tamanho reduzido e a distribuição e espessura irregular dos *flakes* ainda são as características mais relevantes da amostra sintetizada. Como pode ser observado no canto superior direito da figura 43(a), o filme possui defeitos que aparecem em maior quantidade que os apresentados pelo filme sintetizado no experimento I. Supõe-se que isto se deve ao demasiado tempo de exposição ao CH₄, o que permitiu que mais átomos de H interagissem com o Ni, apesar da redução de seu fluxo.

Para o filme transferido, os espectros Raman (figura 44(b)) correspondentes aos três pontos destacados na região mostrada na imagem óptica na figura 44(a), revelam a síntese de *flakes* de mono- ou bicamadas de grafeno (espectro em azul) e grafeno de três a cinco camadas (espectros em vermelho e preto). As frequências não deslocadas indicam que não ocorreu dopagem eletrostática, como na amostra do experimento I. Porém, nota-se a existência da banda D, mais intensa para a monocamada, que pode ser explicada como deformação do filme

grafítico provocada pela morfologia do substrato, efeitos de borda ou possíveis tensões mecânicas.

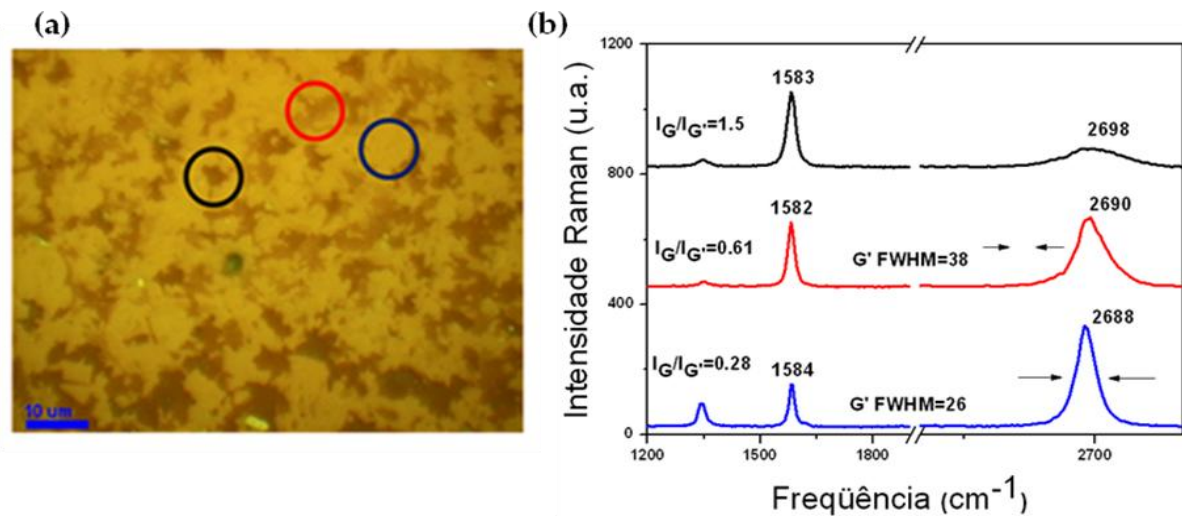


Figura 44 – (a) Imagem óptica de domínio do filme grafítico sintetizado no experimento II e transferido para substrato de Si/SiO₂. (b) Espectros Raman correspondentes aos três pontos na amostra destacados pelos círculos em (a).

Embora Reina *et al* [34, 37, 64] tenham conseguido sintetizar filmes constituídos, principalmente, de monocamadas e bicamadas de grafeno utilizando um processo em que os parâmetros estão distribuídos de forma semelhante ao do processo empregado neste experimento, resultado semelhante não foi obtido. Acredita-se que o mínimo valor do fluxo de metano permitido pelo o equipamento CVD utilizado, ainda muito maior que aquele de Reina *et al*, tenha sido o principal obstáculo. Aliado a este problema, o tempo de reação também pode ser considerado um parâmetro a ser ajustado, uma vez que quanto maior o tempo de exposição do catalisador ao precursor, mais átomos serão diluídos e segregarão para a superfície do catalisador durante o resfriamento. Desta forma, o tempo de reação foi reduzido para a síntese de grafeno realizada posteriormente.

3.3 Experimento III: Efeitos da Redução do Tempo de Exposição ao Metano

Neste experimento, a tentativa de reduzir a incidência de *flakes* dotados de muitas camadas consistiu, primeiramente, na redução do tempo de duração do estágio de reação, o qual foi reduzido para 10 segundos, e no desligamento do fluxo de metano durante o estágio de resfriamento. Tal mudança foi acompanhada, ainda, pelo aumento do fluxo do gás Ar, visando maior diluição do gás CH₄ (1,6 vol%). Porém, diante da grande redução de espécies reativas, pretendida com a realização dos ajustes citados, o fluxo do gás precursor foi mantido durante a primeira etapa do resfriamento (1000°C – 900°C). Por ser a etapa em que o resfriamento ocorre mais rapidamente e devido ao tamanho do tubo, o fluxo do metano nesta etapa

foi considerado como uma forma de garantir que moléculas de metano alcançassem o substrato, sem promover a precipitação de muitos átomos de carbono na superfície.

Na figura 45, imagens ópticas do filme gráfitico sintetizado neste experimento permitem observar grandes regiões mais claras em que o contraste sofre poucas alterações e, embora ainda ocorram, os *flakes* escuros apresentam notável tonalidade menos contrastante.

A ocorrência de defeitos neste filme também foi drasticamente reduzida, uma vez que o tempo de exposição à alta temperatura de 1000°C foi relativamente curto, em comparação com os experimentos I e II.

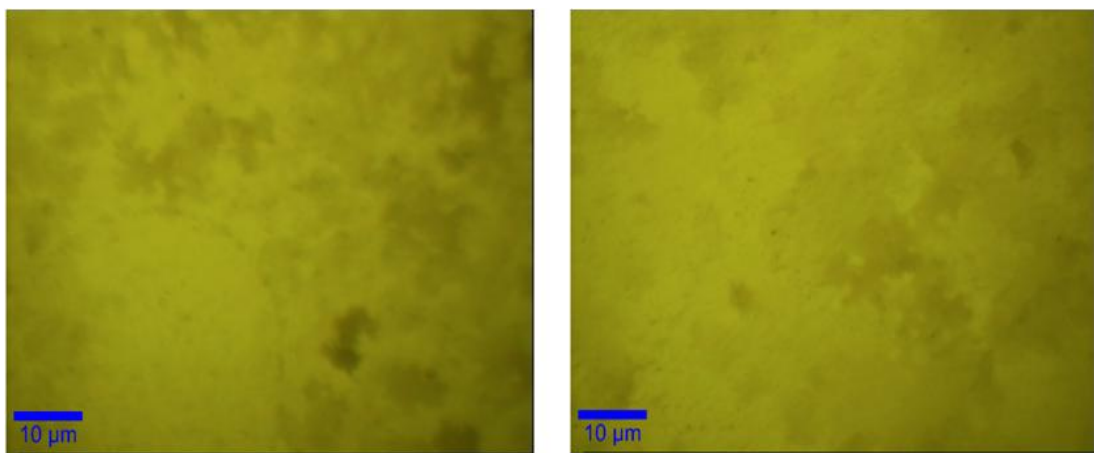


Figura 45 - Imagens ópticas de domínios do filme gráfitico/Ni policristalino sintetizado no experimento III.

A imagem óptica e os espectros Raman de domínios do filme transferido são mostrados na figura 46. Observa-se que ainda houve a síntese de *flakes* de grafite (espectro em preto na figura 46(b)) indicando que o filme não se estende de maneira homogênea sobre toda a superfície do catalisador.

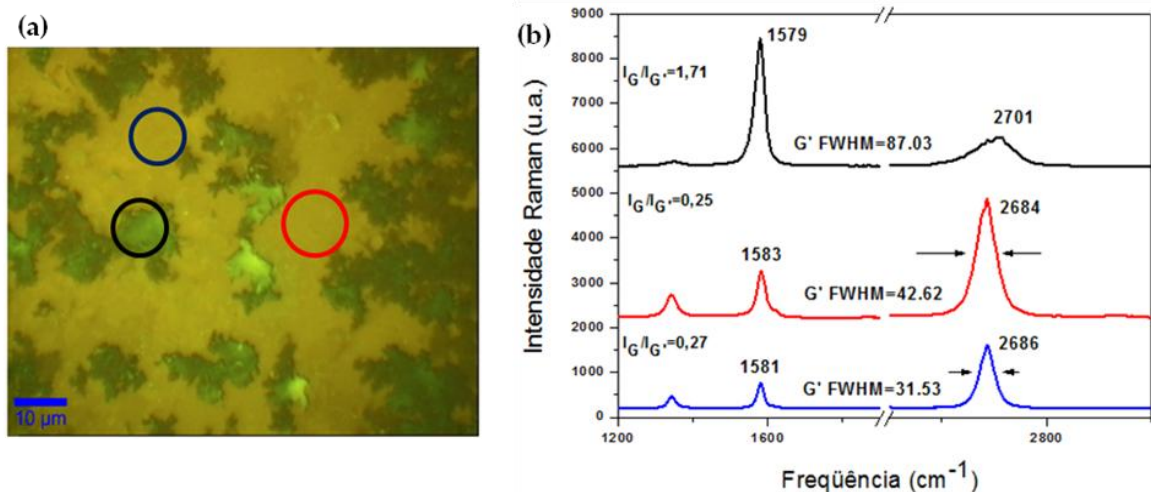


Figura 46 - (a) Imagem óptica de domínio do filme gráfitico sintetizado no experimento III e transferido para novo substrato de Si/SiO₂. (b) Espectros Raman correspondentes aos três pontos na amostra destacados pelos círculos em (a).

Em contrapartida, o espectro Raman correspondente ao experimento III apresenta domínios característicos de monocamadas de grafeno (espectro Raman em azul e vermelho na figura 46(b)) mais extensas do que as observadas nos espectros dos experimentos I e II.

Desta forma, pode-se afirmar que o pouco tempo de exposição do substrato ao metano aliado à sua diluição promoveu a síntese de monocamadas de grafeno e grafeno de poucas camadas que dominaram regiões mais extensas do substrato.

No que diz respeito a efetividade da diluição, a formação de *flakes* de grafite ainda não pôde ser completamente evitada. É provável que, também neste experimento, o metano não tenha sido diluído uniformemente na superfície do Ni catalisador.

Observa-se, ainda, que todos os *flakes* possuem largura em torno de $10\mu\text{m}$, os quais são pequenos em comparação com os *flakes* do filme de Reina *et al* (fig. 37 (b)), cuja largura está entre 20 e $40\mu\text{m}$.

Como mencionado no capítulo 2, o tamanho dos *flakes* de grafeno depende do tamanho dos grãos do catalisador Ni. Por esta razão, o substrato Si/SiO₂ foi tratado termicamente durante o processo de *sputtering* do Ni no experimento seguinte de modo a obter maiores grãos de Ni e grafeno.

3.4 Experimento IV: Efeitos do Tratamento Térmico durante o Processo de *Sputtering* dos Filmes de Ni

Neste experimento, utilizou-se como catalisador um filme de Ni de 500nm de espessura depositado sob temperatura de 400°C e os mesmos parâmetros dos processos de *sputtering* anteriores. A adição deste tratamento térmico ao processo de preparação do catalisador, teve como base os resultados divulgados por Thiele *et al* [67], que observaram a evolução do crescimento dos grãos de Ni sob diferentes temperaturas.

Na figura 47, as imagens ópticas dos filmes depositados sob temperaturas de (a) 50°C , (b) 350°C e (c) 450°C mostram o aumento do tamanho dos grãos proporcionalmente ao aumento da temperatura na deposição.

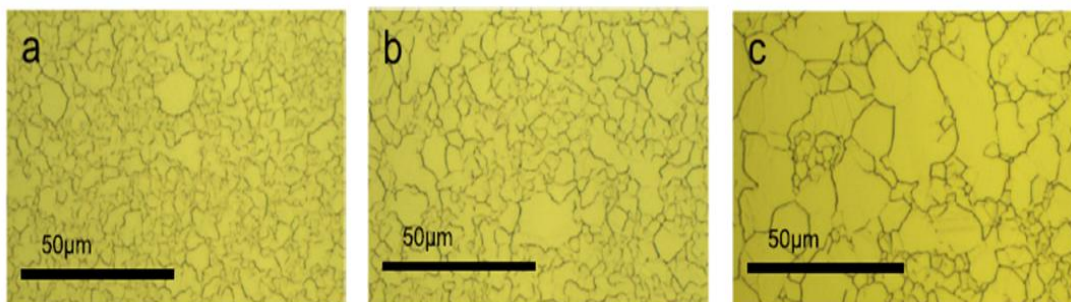


Figura 47 - Imagens ópticas de domínios de filmes de Ni depositados sob temperaturas de (a) 50°C , (b) 350°C e (c) 450°C por Thiele *et al* [67].

Na figura 48, observam-se domínios do filme grafítico sintetizado neste experimento, que revelam áreas claras mais extensas, sugerindo a síntese de um filme mais uniforme e com menor ocorrência de *flakes* de grafite, como observado nos experimentos anteriores (figuras 39(a), 43 e 45), embora *flakes* escuros, característicos de material grafítico dotado de muitas camadas, ainda apareçam. Semelhante a amostra sintetizada no experimento III, o curto tempo de exposição do filme catalisador ao CH₄ promoveu a síntese de um filme grafítico com poucos defeitos.

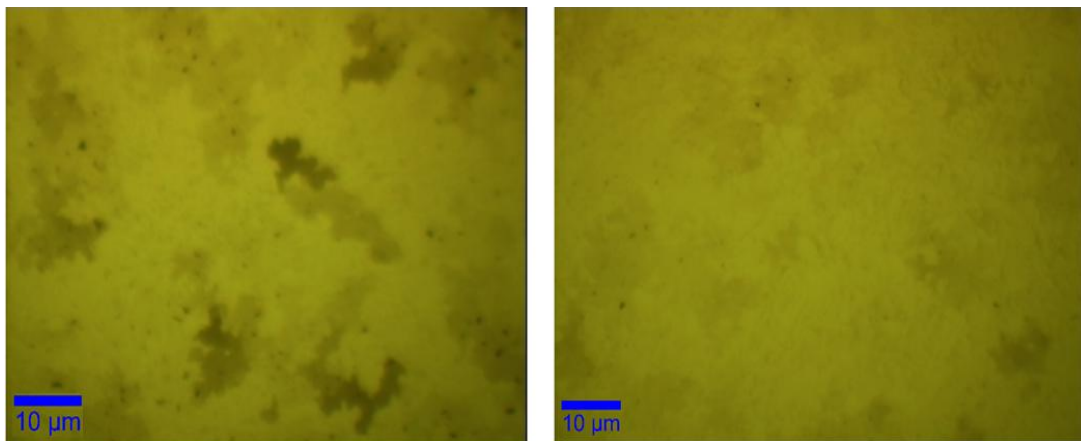


Figura 48 - Imagens ópticas de domínios do filme grafítico/Ni policristalino sintetizado no experimento IV.

A imagem óptica da região do filme transferido mostrada na figura 49(a) é dotada de maior contraste e revela que o filme é composto por *flakes* de grafite (regiões escuras), porém de modo mais disperso, sendo maior e mais contínua que em experimentos anteriores, as regiões mais claras (grafeno de poucas camadas). Pode-se observar, ainda, que o tamanho dos *flakes* de grafite é semelhante aquele verificado nos experimentos anteriores ($\sim 10\mu\text{m}$), porém os tamanhos dos *flakes* de grafeno de poucas camadas aparecem maiores, dotados de 20 a $40\mu\text{m}$ de comprimento, como obtido nos experimentos do Reina *et al* [34].

Os espectros Raman obtidos para três pontos na região demarcada pelo contorno quadrático na figura 49(a) mostram que, das regiões mais claras, obtém-se espectros correspondentes a monocamada de grafeno (figura 49(d)) e grafeno de poucas camadas (figura 49(e)). Já para os *flakes* escuros, o espectro Raman (figura 49(f)) equivale àquele do grafite. A partir dos espectros Raman também é possível perceber o surgimento de banda D para domínios do filme menos espessos, cujas possíveis causas são as mesmas já comentadas para os outros experimentos. Também se observa menor incidência de *flakes* esverdeados que, como discutido em outros experimentos, correspondem à grafite de muitas camadas.

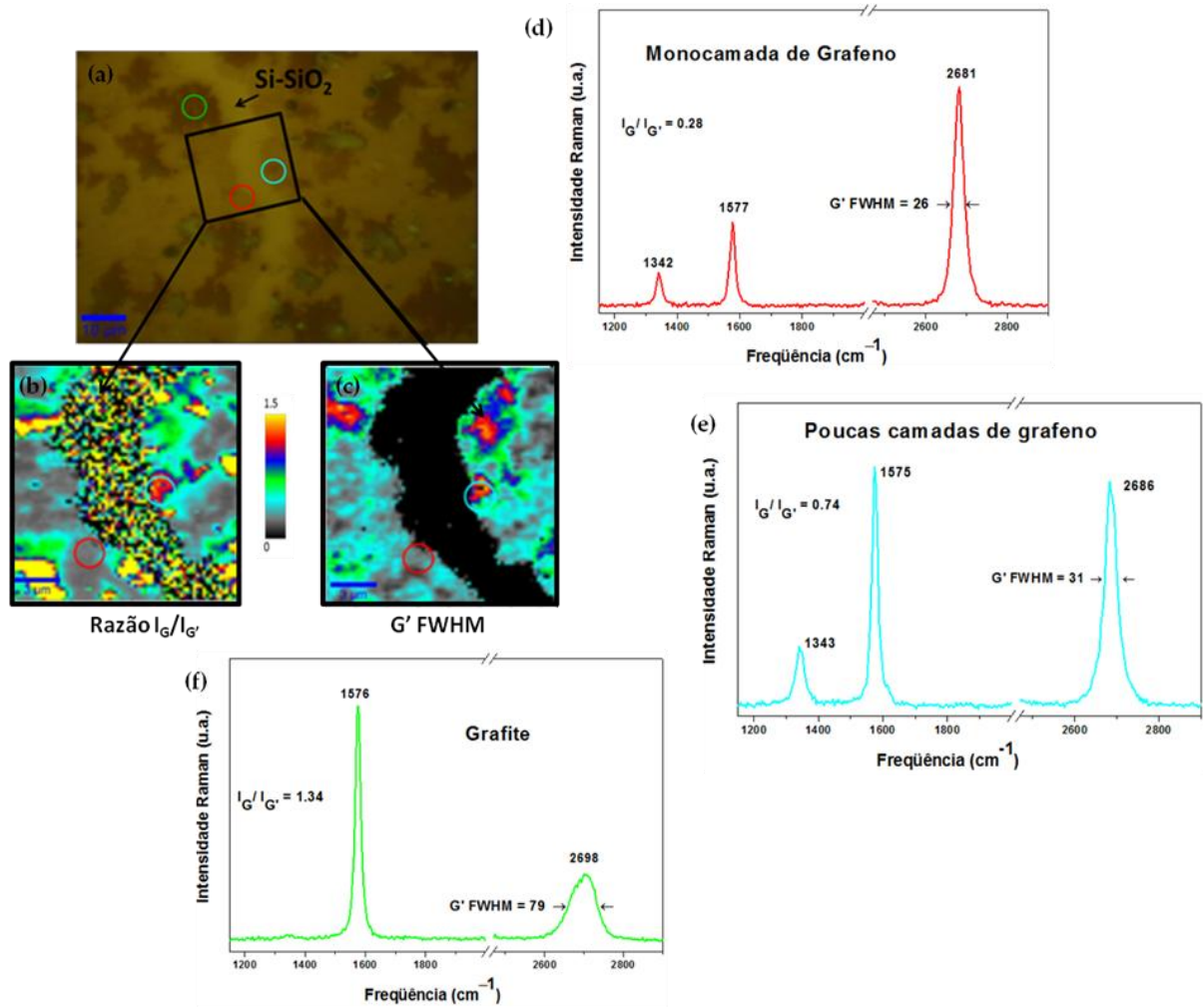


Figura 49 - (a) Imagem óptica de uma região do filme gráfitico sintetizado no experimento IV transferido para um novo substrato de Si/SiO₂. (b) Mapa Raman da razão das intensidades integradas das bandas G e G' ($I_G/I_{G'}$). (c) Mapa Raman da razão das intensidades integradas das bandas D e G (I_D/I_G). (d) Espectros Raman referentes aos pontos destacados pelos círculos nos mapas de intensidade em (b) e (c).

O mapa de intensidade para a razão $I_G/I_{G'}$ (figura 49(b)) mostra que a maior parte da região demarcada apresenta baixo valor para esta razão ($\leq 0,4$) e o mapa de intensidade para a largura de linha da banda G' (figura 49(c)) também exibe os mais baixos sinais (≤ 35 cm⁻¹), revelando uma região dominada por espécies gráficas cuja banda G' é estreita, isto é, por monocamadas de grafeno e grafeno de poucas camadas.

A falha no filme gráfitico (apontada na imagem como Si-SiO₂) causada pelo processo de transferência permitiu a análise, por Microscopia de Força Atômica, da espessura do filme nos pontos demarcados pelos círculos vermelho e azul.

As espessuras, são medidas em relação ao substrato de Si/SiO₂, como mostrado na figura 50. Os valores obtidos, 1,07nm e 4,71nm, correspondem aproximadamente aos valores divulgados [64, 68] para monocamada ou bicamada de grafeno e para grafeno composto por três a cinco camadas, respectivamente.

Tais valores variam, pois, segundo Ishigami *et al* [68], dependem do ambiente em que a medida foi realizada. A presença de espécies como nitrogênio, oxigênio, argônio ou água entre o substrato e a folha de grafeno ou na folha de grafeno influenciam fortemente na mensuração. Medidas feitas em vácuo ultra-alto revelam uma espessura de aproximadamente 0,42nm.

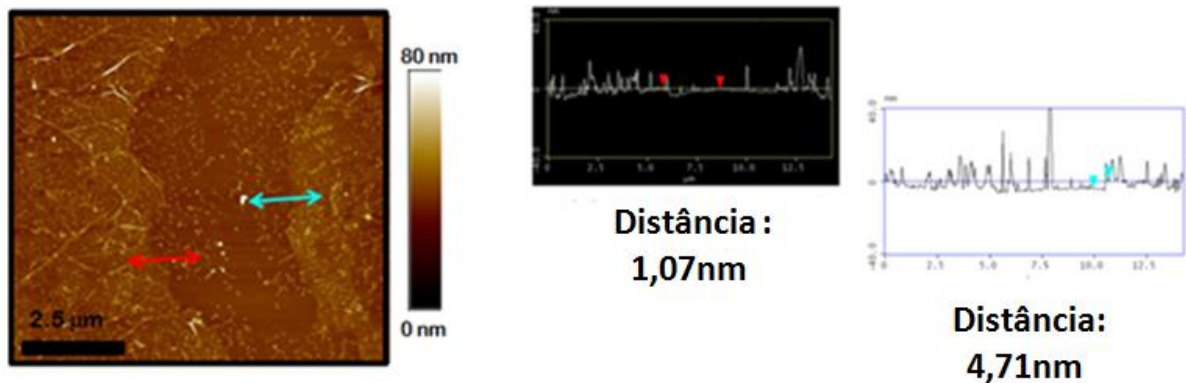


Figura 50 – Imagem feita por AFM de região do filme gráfitico. As setas destacam as regiões onde a espessura do filme foi medida. Para a região da seta em vermelho: 1,07nm e para a região da seta em azul: 4,71nm.

A figura 51(b) mostra uma imagem feita por AFM de outra região do filme sintetizado, destacada pelo contorno quadrático na imagem obtida por microscopia óptica (figura 51(a)). Na região ampliada (quadrado vermelho), a análise da espessura forneceu resultado semelhante aquele divulgado por Reina *et al* [64] para monocamada de grafeno (0,881nm).

Além da espessura do filme, a síntese de monocamada de grafeno é corroborada pelo espectro Raman na figura 52(a), que apresenta baixos valores para o quociente $I_G/I_{G'}$ e para a largura da banda G' . Observa-se, ainda, um deslocamento da banda G' de 18 cm^{-1} para baixas frequências em relação à frequência da banda G' do grafite. Além disso, a deconvolução do espectro usando lorentziana (figura 52(b)) da banda G' ajusta a curva com apenas um pico. Estes resultados concordam com a literatura para monocamadas de grafeno [69, 70].

Este deslocamento das frequências, tanto neste espectro como naqueles apresentados na figura 49, pode ser resultado de dopagem eletrônica não intencional e o surgimento da banda D por deformação devido a morfologia do substrato e efeitos de borda.

As imagens feitas por AFM em escala muito reduzida (1 μm , por exemplo) revelaram a existência de pontos muito espessos dispersos pela amostra, como pode ser observado na figura 51(b). Segundo Kahng *et al* [35], estes pontos são comuns em filmes de grafeno sintetizados em substratos de Ni e não são visíveis em imagens óticas por possuírem comprimentos típicos da ordem de 100nm. Eles relataram, ainda, que a distribuição e forma destes

picos no filme gráfitico são similares às que ocorrem no filme de Ni antes do processo de síntese, sugerindo a correspondência entre os dois filmes.

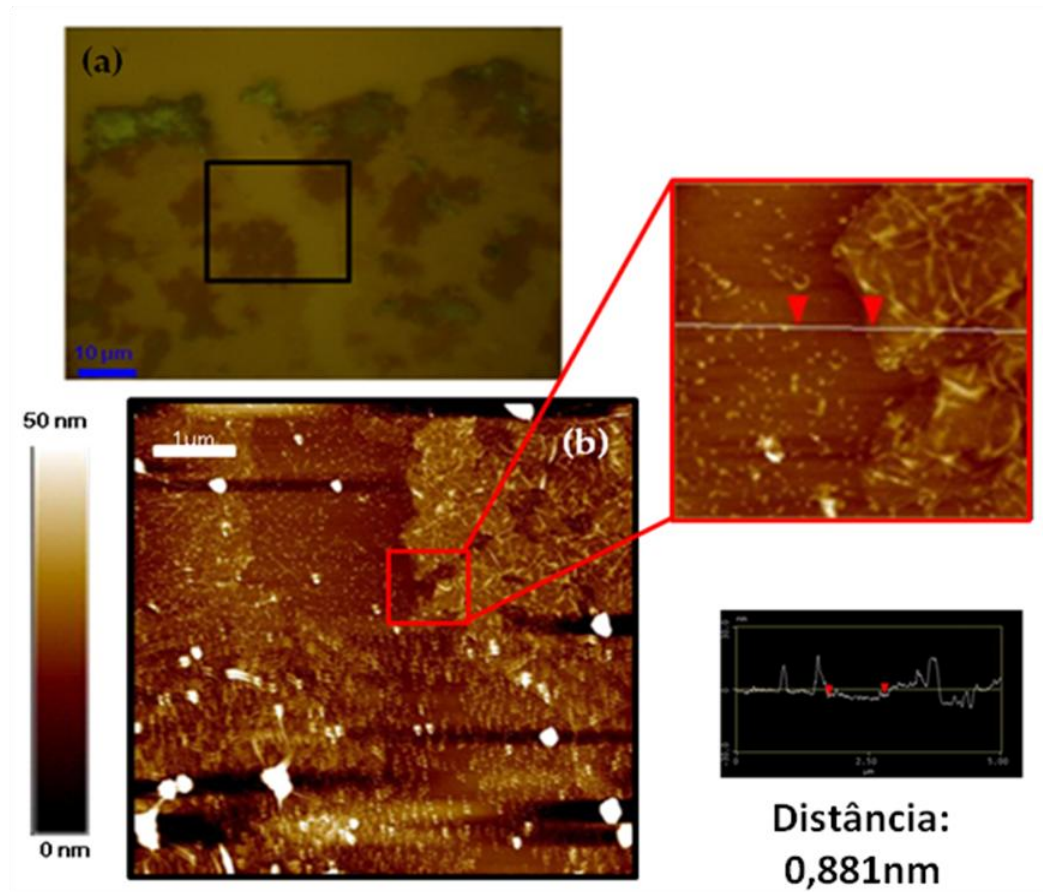


Figura 51 – (a) Imagem óptica de região do filme gráfitico sintetizado no experimento IV. (b) Imagem feita por AFM da região destacada pelo contorno quadrático na imagem óptica em (a). No detalhe, imagem feita por AFM da região onde a espessura do filme gráfitico foi medida e obteve como resultado 0,881nm.

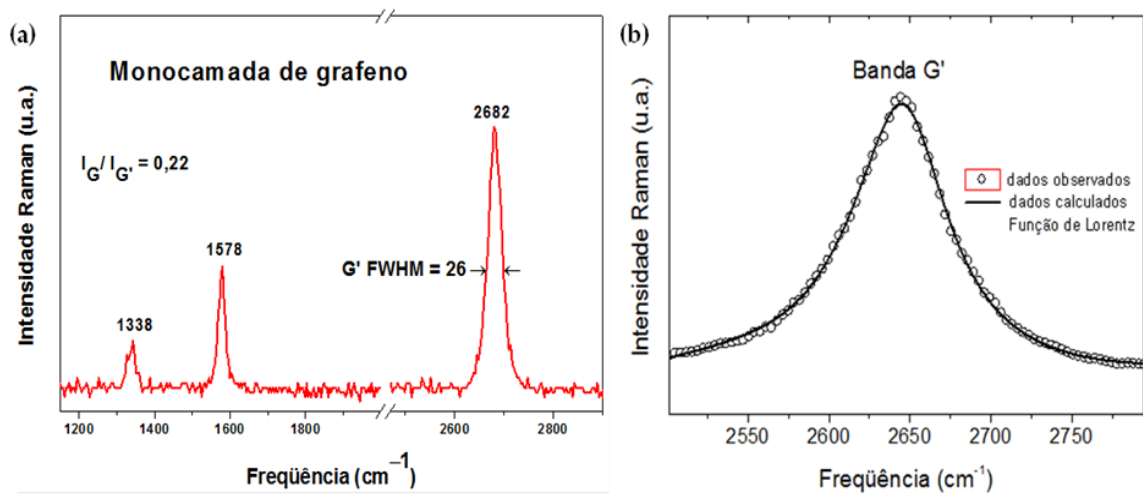


Figura 52 – (a) Espectro Raman característico de monocamada de grafeno obtido na região onde foi realizada a mensuração da espessura por AFM mostrada na figura 51. (b) Ajuste por lorentziana do pico referente à banda G' do espectro Raman em (a).

Ainda assim, as imagens de Microscopia de Força Atômica permitiram a visualização das rugas características dos filmes finos de grafeno, provavelmente, formadas em consequência da expansão dos *flakes*, que pressionam uns aos outros durante o estágio de crescimento. De modo a minimizar esta pressão, os *flakes* sobrepõem-se, dando origem às rugas cujas espessuras não foram mensuradas neste trabalho. Contudo, segundo Chae *et al*, os valores destas espessuras variam proporcionalmente ao aumento no tempo de reação do processo de síntese e as rugas podem atingir cerca de 14nm para um estágio de reação com 15 minutos de duração [71].

Desta forma, os resultados expostos comprovam a síntese de grafeno como parte da composição de filmes finos grafíticos irregulares em espessura. Tal irregularidade, embora comum a todos os filmes obtidos, revela-se atenuada conforme o gradual ajuste das variáveis envolvidas no processo de síntese o que sugere a possibilidade de obter filmes finos cada vez mais uniformes em grafeno e com maior qualidade.

4 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

Em conclusão, o estudo desenvolvido nesta pesquisa mostrou que a síntese de grafeno pelo método CVD depende de condições que diferem de forma tênue daquelas necessárias para a obtenção de material grafítico de várias camadas. A semelhança nas condições de obtenção de grafeno e de grafite dificulta o controle da espessura dos filmes finos obtidos. Esta dificuldade pode ser constatada a partir da avaliação dos filmes grafíticos sintetizados, os quais se apresentaram heterogêneos em espessura, bem como da distribuição dos *flakes* constituintes. Embora tal morfologia irregular tenha sido consideravelmente atenuada com o aperfeiçoamento dos experimentos, a heterogeneidade dos filmes grafíticos mostrou-se independente das alterações empreendidas nas diferentes variáveis envolvidas nos processos de síntese de grafeno realizados.

O experimento I, em comparação com a literatura, mostrou que não há um padrão para os valores de fluxo de gás e tempo de cada estágio do processo de síntese. Tais valores dependem da estrutura e do sistema de funcionamento do forno de CVD utilizado. O equipamento disposto para os experimentos relatados difere daquele utilizado por Reina *et al* (referência na qual os parâmetros iniciais foram baseados), principalmente, pelo diâmetro maior do tubo reator. Assim, a mera adaptação dos dados resultou em um filme composto de muitos *flakes* escuros, não uniformes em tamanho e distribuição de espessuras, devido ao excesso do fluxo de gás metano e da grande diferença entre os fluxos dos gases argônio e hidrogênio que, possivelmente, tornaram a camada limite irregular em espessura e não foram suficientes para diluir o metano de forma eficiente.

O tamanho reduzido dos *flakes* obtidos revelou a grande importância do tratamento térmico (*annealing*) no processo de síntese de grafeno sobre filmes de Ni policristalinos que, devido às diferentes direções cristalográficas dos grãos constituintes, apresentam estrutura irregular e dotada de contornos entre os grãos que interrompem a nucleação apropriada da rede grafítica do grafeno.

Tanto no experimento I quanto no experimento II observou-se que a exposição demasiada do substrato ao metano a alta temperatura promove a existência de defeitos no filme catalisador, devido à interação entre o H e Ni, ocasionando a formação de bolhas que se rompem e destroem o filme. Neste sentido, a redução do tempo de exposição e do fluxo do gás metano contribuiu para a redução da incidência de defeitos.

No experimento II observou-se, ainda, que o aumento do fluxo de argônio foi insuficiente para a diluição do gás metano, diante da liberação deste último durante o estágio de

resfriamento. Em consequência, *flakes* grafíticos de muitas camadas foram sintetizados em demasia.

Em contrapartida, o aumento superior empreendido ao fluxo de argônio no experimento III, aliado à liberação do fluxo de metano apenas durante a primeira etapa do resfriamento, proporcionou maior diluição e difusão das espécies reativas de forma mais homogênea. Deste modo, áreas maiores do filme dotadas de monocamadas de grafeno e grafeno de poucas camadas foram obtidas.

O tratamento térmico do substrato durante o processo do *sputtering* do Ni no experimento IV proporcionou resultado ainda melhor que o obtido no experimento anterior, com a obtenção de um filme dotado de regiões ainda mais extensas onde era possível obter espectros Raman característicos de monocamada de grafeno, as quais tiveram sua síntese confirmada pela medida de sua espessura por AFM.

Como não há um consenso sobre as características dos espectros Raman de *flakes* dotados de mais de duas camadas de grafeno, utilizou-se o gráfico proposto por Reina *et al* para a estimativa do número de camadas do material grafítico obtido. Os espectros Raman obtidos foram comparados àqueles divulgados por Batista *et al*. Segundo estes métodos, *flakes* de monocamadas e multicamadas de grafeno foram obtidos em todos os experimentos, o que foi confirmado, ainda, pelos mapas de intensidade Raman para a razão I_G/I_G' .

Em geral, os espectros Raman mostraram a interação dos *flakes* com o Ni catalisador e o substrato de Si/SiO₂, após o processo de transferência, através do deslocamento dos picos característicos que revelaram a dopagem não intencional do material grafítico. Além disso, as baixas intensidades da banda D indicaram a existência de *flakes* com poucas imperfeições, o que foi corroborado pelos mapas de intensidade Raman para a razão I_D/I_G , que revelaram o alto grau de grafitização do material sintetizado.

É importante destacar que a alta taxa de resfriamento foi mantida constante em todos os experimentos, apesar de sua relação com a quantidade de átomos precipitados na superfície do catalisador. Como o fluxo mínimo de gás metano permitido pelo equipamento é mais alto em relação àqueles utilizados nos procedimentos descritos na literatura, resolveu-se manter a alta taxa de resfriamento de modo que a menor quantidade possível de átomos de carbono precipitasse.

Observou-se, ainda, a necessidade do emprego em conjunto das técnicas de caracterização que fornecem informações específicas e complementares acerca dos filmes grafíticos obtidos, importantes para o desenvolvimento de pesquisas posteriores.

Além de continuar o trabalho desenvolvido, na tentativa de obter filmes finos de grafeno sobre filme de Ni, também se pretende explorar o potencial do Cu como catalisador para a síntese de grafeno. Vislumbra-se, ainda, a funcionalização dos filmes de grafeno sintetizados com moléculas biológicas para estudo da interação e possíveis aplicações.

Portanto, esta pesquisa não teve a pretensão de esgotar o tema, mas apresentá-lo como a gênese de um processo recentemente desenvolvido, muito complexo, que necessita ser explorado minuciosa e equilibradamente, além de contribuir para o desenvolvimento de novas pesquisas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CLASS FOR PHYSICS OF THE ROYAL SWEDISH ACADEMY OF SCIENCES. **GRAPHENE - Scientific background on the Nobel prize in Physics 2010**. Disponível em: <<http://static.nobelprize.org>> Acesso em: 20 out. 2010.
- [2] NASCIMENTO, Regiane do. **Funcionalização do grafeno por ácidos fosfônicos: estudos por primeiros princípios**. 2011. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Ciências Exatas - ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- [3] GEIM, A. K., KIM, Philip. **Carbon wonderland**. Scientific American 298, pp. 90 - 97, 2008.
- [4] GEIM, A.K., NOVOSELOV, K.S. **The rise of graphene**. 2007. Disponível em: <<http://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0702/0702595.pdf>>. Acesso em: 13 Ago. 2010.
- [5] SANTOS, Carlos Alberto Dos. **Uma história de sagacidade**. 2009. Disponível em: <cienciahoje.uol.com.br> . Acesso em: 10 Abr. 2011.
- [6] CHAKRABORTY, Tapash. **Graphene: Nobel prize and all that jazz**. La Physique au Canada. v. 66, n. 4. 2010. Disponível em: <<http://www.physics.umanitoba.ca>>. Acesso em: 11 nov. 2010.
- [7] CRAVEIRO, Rodrigo. **Russos dividem o Nobel de Física por descoberta de material mais fino**. Correio Braziliense, Brasília, 2010. Disponível em: <http://www.correio_braziliense.com.br>. Acesso em: 20 Mai. 2011.
- [8] CHEMISTRY LAND. **Hybridization: flexibility at its best**. Disponível em: <<http://www.chemistryland.com>>. Acesso em: 20 Mai. 2011.
- [9] LEAL, Régis Casimiro Neto; MOITA, José Machado; LIMA, Francisco Das Chagas Alves; FEITOSA, Christiane Mendes. **A química quântica na compreensão de teorias de química orgânica**. Quím. Nova, v. 33, n.5, São Paulo, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422010000500037>>. Acesso em: 21 Mai. 2011.
- [10] GRAY, Harry B. **Chemical bonds: An introduction to atomic and molecular structure**. Califórnia: University Science Books. 1994.
- [11] RIGO, Vagner Alexandre. **Estudo teórico de nanofitas de grafeno dopadas com Ni e Mn**. 2010. 204 f. Tese (Doutorado em Física) – Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010.
- [12] WIKIPEDIA. **Linear acetilenic carbon**. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Linear_acetylenic_carbon> Acesso em: 21 Mai. 2011.
- [13] GEIM, A.K., MACDONALD, Allan H. **Graphene: exploring carbon flatland**. Physics Today. v. 60, pp. 35-41. 2007. Disponível em: <<http://www.condmat.physics.manchester.ac.uk>>. Acesso em: 28 Set. 2010.

- [14] MAFRA, Daniela Lopes. **Dispersão de fônons na vizinhança do ponto de Dirac do grafeno por espalhamento Raman**. 2008. 67 f. Dissertação (Mestrado em Ciências - Física) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- [15] THIELE, Stephan. **Analysis of graphene growth on polycrystalline nickel with *in-situ* and *ex-situ* Raman spectroscopy and *ex-situ* optical microscopy**. 2009. Disponível em: <<http://www.tu-ilmenau.de>> Acesso em: 02 Set. 2010.
- [16] SAITO, R. DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M.S. **Physics properties of carbon nanotubes**. London: Imperial College Press, 1998.
- [17] FURTADO, Fred. **A era do grafeno**. Disponível em: <<http://www.profcordella.com.br>>. Acesso em: 02 Mar. 2011.
- [18] ALLEN, Mathew J., TUNG, Vincent C., KANER, Richard B. **Honeycomb carbon: a review of graphene**. 2009. Chemical Reviews. v. 110, n 1, pp. 132-145.
- [19] PULICI, Ângelo Rober. **Grafeno na spintrônica**. Disponível em: <<http://revistafisica.blogspot.com>>. Acesso em: 30 Ago 2011.
- [20] SOLDANO, Caterina; MAHMOOD, Ather; DUJARDIN, Erik. **Production, properties and potencial of graphene**. Carbon, 2010, v.48, pp. 2127-2150.
- [21] GEIM, A. K. **Graphene: status and prospects**. 2009. Science. v. 324, n. 5934, pp. 1530-1534. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org>>. Acesso em: 22 Nov 2010.
- [22] NAIR, R.R.; BLAKE, P.; GRIGORENKO, A.N.; NOVOSELOV, K.S.; BOOTH, T.J.; STAUBER, T.; PERES, N.M.R.; GEIM, A.K. **Fine structure constant defines visual transparency of graphene**. Science. v.320. Disponível em: <www.sciencemag.org>. Acesso em: 06 Set 2011.
- [23] MOHANTY, Nihar; BERRY, Vikas. **Graphene-based single-bacterium resolution biodevice and DNA transistor: interfacing graphene derivatives with nanoscale and microscale biocomponents**. Nano Lett., v. 8, n.12, pp 4469–4476, 2008.
- [24] YANG, Kai; ZHANG, Shuai; ZHANG, Guoxin; SUN, Xiaoming; LEE, Shuit-Tong; LIU, Zhuang. **Graphene in mice: ultrahigh *in vivo* tumor uptake and efficient photothermal therapy**. Nano Lett., v.10, n. 9, pp. 3318–3323, 2010.
- [25] MONTAGNA, Larissa Stieven. **Síntese de nanocompósitos de polipropileno/grafite obtidos por meio da polimerização *in situ***. 2010. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- [26] FREITAS, Jair C. C. **O grafeno e o prêmio Nobel de Física de 2010**. Disponível em: <<http://www.cce.ufes.br>>. Acesso em: 21 Mar. 2011.
- [27] HIBINO, Hiroki; KAGESHIMA, Hiroyuki; NAGASE, Masao. **Graphene growth on silicon carbide**. NTT Technical Review. Disponível em: <www.ntt-review.jp> Acesso em: 18 Jul. 2011.

- [28] EMTESEV, Konstantin. V., BOSTWICK, Aaron; HORN, Karsten; JOBST, Johannes; KELLOGG, Gary L.; LEY, Lothar; MCCHESENEY, Jessica L.; OHTA, Taisuke; RESHANOV, Sergey A.; RÖHRL, Jonas; ROTENBERG, Eli; SCHMID, Andreas K.; WALDMANN, Daniel; WEBER, Heiko B; SEYLLER, Thomas. **Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide.** *Nature Mater.*, 8, 203, 2009.
- [29] COLETTI, C., RIEDL, C., LEE, D. S., KRAUSS, B., PATTHEY, L., VON KLITZING, K, SMET, J.H., STARKE, U. **Charge neutrality and band-gap tuning of epitaxial graphene on SiC by molecular doping.** *Physical Review B*, 81, 235401, 2010.
- [30] DIMITRAKOPOULOS, C., GRILL, A., MCARDLE, T.J., LIN, Y. M., LIU, Z., PFEIFFER, D., WISNIEFF, R., AVOURIS, PH. **Optimization of wafer-scale epitaxial graphene on SiC for rf applications.** Disponível em: < <http://graphita.bo.imm.cnr.it>>. Acesso em: 18 Jul. 2011.
- [31] MATTEVI, Cecilia; KIM, Hokwon; CHHOWALLA, Manish. **A review of chemical vapour deposition of graphene on copper.** *Journal of Materials Chemistry*, 2010. Disponível em: < <http://pubs.rsc.org>>. Acesso em: 22 Nov 2010.
- [32] DUARTE, H.A. **Ligações químicas: Ligação Iônica, Covalente e Metálica.** *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola.* Disponível em: <qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/04/ligacoes.pdf>. Acesso em: 06 Set 2011.
- [33] BHAVIRIPUDI, Sreeka; JIA, Xiaoting; DRESSELHAUS, Mildred S.; KONG, Jing. **Role of kinetic factors in chemical vapor deposition synthesis of uniform large area graphene using copper catalyst.** *Nano Lett.* v.10, n. 10, pp. 4128-4133.
- [34] REINA, Alfonso; THIELE, Stefan; JIA, Xiaoting ; BHAVIRIPUDI, Sreekar, DRESSELHAUS, Mildred S.; SCHAEFER, Juergen A.; KONG, Jing. **Growth of large-area single- and bi-layer graphene by controlled carbon precipitation on polycrystalline Ni surfaces.** *Nano Res* 2, pp. 509-516, 2009.**30-35**
- [35] KAHNG, Yung Ho; LEE, Sangchul; CHOE, Minhyeok; JO, Gunho; PARK, Woojin; YOON, Jongwon; HONG, Woong-Ki; CHO, Chun Hum; LEE, Byoung Hun; LEE, Takhee. **A study of graphene films synthesized on nickel substrates: existence and origin of small-base-area peaks.** *Nanotechnology*, v. 22, n. 4, 2011.
- [36] LI, Xuesong; CAI, Weiwei; AN, Jinho; KIM, Seyoung; NAH, Junghyo; YANG, Dongxing; PINER, Richard; VELAMAKANNI, Aruna; JUNG, Inhwa; TUTUC, Emanuel; BANERJEE, Sanjay K.; COLOMBO, Luigi; RUOFF, Rodney S. **Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils.** *Science* 324, 1312, 2009.
- [37] REINA, Alfonso; JIA, Xiaoting; HO, John; NEZICH, Daniel; SON, Hyungbin; BULOVIC, Vladimir; DRESSELHAUS, Mildred S.; KONG, Jing. **Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition.** *Nano Letters*, v. 9, n. 1, pp 30-35.

- [38] JOHNSON, R. Colin. **TI growing large-area graphene**. EE Times Europe Newsletter. Disponível em: <<http://electronics.eetimes.com>>. Acesso em: 25 Jul. 2011.
- [39] DE ARCO, Lewis Gomez; ZHANG, Yi; KUMAR, Akshay; ZHOU, Chongwu. **Synthesis, transfer, and devices of single- and few-layer graphene by chemical vapor deposition**. IEEE Transactions on Nanotechnology, v. 8, n. 2, 2009. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org>>. Acesso em 05 out 2010.
- [40] JUANG, Zhen-Yu; WU, Chih-Yu; LU, Ang-Yu; SU, Ching-Yuan; LEOU, Keh-Chyang; CHEN, Fu-Rong; TSAI, Chuen-Horng. **Graphene synthesis by chemical vapor deposition and transfer by a roll-to-roll process**. Carbon, v. 48, p. 3169-74, 2010.
- [41] STRAPASSON, Gilmara. **Estudo da influência do lubrificante sólido MoS₂ nas propriedades de revestimentos protetores de TiN**. 2010. 79 f. Dissertação (Mestrado em Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2010.
- [42] BILTOFT, Peter J. Thin Film Deposition Process. *In: Vacuum technology: an introductory laboratory course*. Disponível em: <<http://lpc1.clpccd.cc.ca.us/lpc/tswain>>. Acesso em 18 abr 2010.
- [43] SOUZA, Thatyara Freire de. **Multicamadas ferromagnéticas nanométricas periódicas e quasiperiódicas**. 2010. 116 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.
- [44] YU, Qingkai; LIAN, Jie; SIRIPONGLERT, Sujitra; LI, Hao; CHEN, Yong P.; PEI, Shin-Shem. **Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators**. Applied Physics Letters 93, 113103, 2008.
- [45] MIAO, Congqin; ZHENG, Churan; LIANG, Owen; XIE, Ya-Hong. Chemical vapor deposition of graphene. *In: Physics and applications of graphene – experiments*. 2 ed. Croácia: Intech. Edited by: Sergey Mikhailov, 2011. Cap. 3, p. 37–52.
- [46] ALBACH, Breidi; BORILLE, Kamilla; ROBLOWISK, Mariane. **Relatório de estudo de catálise: decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio**. 2010. Colegiado de Química, Faculdade Estadual de Filosofia, Ciências e Letras de União da Vitória, União da Vitória, 2010. Disponível em: <<http://pt.scribd.com>>. Acesso em 20 jul 2011.
- [47] ZHANG, Yi; GOMEZ, Lewis; ISHIKAWA, Fumiaki N.; MADARIA, Anuj; RYU, Kounghmin; WANG, Chuan; BADMAEV, Alexander; ZHOU, Chongwu. **Comparison of graphene growth on single-crystalline and polycrystalline Ni by chemical vapor deposition**. The Journal of Physical Chemistry Letters, 1, p. 3101–07, 2010.
- [48] IUPAC. **Compendium of chemical terminology**, (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. 2 ed. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997. Disponível em: <goldbook.iupac.org>. Acesso em 21 jul 2011.
- [49] WIKIPEDIA – L'ENCICLOPEDIA LIBERA. **Polimetilmetacrilato**. Disponível em: <<http://it.wikipedia.org>>. Acesso em: 21 jul 2011.

[50] LIPPERT, Thomas *et al.* **Spin coating**. Paul Scherrer Institut. Materials Group. Disponível em: <http://materials.web.psi.ch/Research/Thin_Films/Methods/Spin.htm?forpr+int>. Acesso em 01 ago 2011.

[51] MALISKA, Ana Maria. **Microscopia eletrônica de varredura e microanálise**. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina. s/d.

[52] ANDRADE, Nádia Ferreira de. **Os efeitos da temperatura sobre a oxidação de nanotubos de carbono**. 102 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

[53] NISTAL, Àngel Martinez. **Microscopia laser confocal**. Servicio de Proceso de Imágenes, Universidad de Oviedo. Disponível em: <<http://www.vet.unicen.edu.ar>>. Acesso em 12 jul 2011.

[54] SANTOS, Pâmela Andréa Mantey dos. **Avaliação dos nanotubos de carbono submetidos à alta pressão**. 84 f. Dissertação (Mestrado em Nanociências) – Centro Universitário Franciscano - UNIFRA, Santa Maria, 2011.

[55] FERRARI, A. C.; MEYER, J. C.; SCARDACI, V.; CASIRAGHI, C.; LAZZERI, M.; MAURI, F.; PISCANEC, ; JIANG, D.; NOVOSELOV, K. S.; ROTH, S.; GEIM, A. K. **Raman Spectrum of graphene and graphene layers**. Phys. Rev. Lett. 97, 187401, 2006.

[56] SALA, Oswaldo. **Fundamentos da espectroscopia Raman no infravermelho**. São Paulo: Universidade Estadual Paulista, 1996.

[57] SARAIVA, GILBERTO DANTAS. **Espectroscopia Raman ressonante em nanotubos de carbono funcionalizados**. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

[58] BATISTA, Jerias A.; BARROS, Eduardo B.; FILHO, Josue Mendes; SOUZA FILHO, Antônio G. Resonance Raman spectroscopy in graphene and carbon nanotubes. *In: The carbon nanoworld: from graphene to nanotubes*. Edited by: Alvaro W. Mombrú and Mauricio Terrones, 2011. Cap 3, p. 43-62.

[59] OWEN, Frank J. **Electronic and magnetic properties of armchair and zigzag graphene nanoribbons**. Disponível em: <<http://graphenelitreviews.blogspot.com/2009/02/electronic-and-magnetic-properties-of.html>>. Acesso em: 01 Set 2011.

[60] REBELO, Luciana Magalhães. **Estudo morfológico e das propriedades elásticas de plaquetas humanas por microscopia de força atômica**. 134 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

[61] DUARTE, Fabiano Carvalho. **Microscopia de tunelamento com varredura (STM) e microscopia de força atômica (AFM)**. Disponível em: <<http://www.dsif.fee.unicamp.br>>. Acesso em 31 ago 2010.

[62] MANSUR, Herman S. Microscopia de força atômica. *In: Biomateriais*. Versão pré-editorial. Disponível em: <<http://www.biomaterial.com.br/capitulo7part02.pdf>>. Acesso em 30 mai 2011. Cap 7.

- [63] AGILENT TECHNOLOGY. **The atomic force microscopy resource library**. Disponível em: <<http://www.afmuniversity.org/index.php>>. Acesso em 30 mai 2011.
- [64] REINA, Alfonso; JIA, Xiaoting; HO, John; NEZICH, Daniel; SON, Hyungbin; BULOVIC, Vladimir; DRESSELHAUS, Mildred S.; KONG, Jing. **Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. Supporting information**. Nano Letters, v. 9, n. 1, pp 30-35, 2009.
- [65] LOBO, A.O.; MARTIN, A.A.; ANTUNES, E.F.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E.J. **Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman**. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 24, n. 2, p. 98-103, 2005.
- [66] WANG, Ying ying; NI, Zhen hua; YU, Ting; SHEN, Ze Xiang; WANG, Hao min; WU, Yi hong; CHEN, Wei; WEE, Andrew Thye Shen. **Raman studies of monolayer graphene: the substrate effect**. J. Phys. Chem. C, 112, p. 10637–640, 2008.
- [67] THIELE, Stefan; REINA, Alfonso; HEALEY, Paul; KEDZIERSKI, Jakub; WYATT, Peter; HSU, Pei-Lan; KEAST, Craig; SCHAEFER, Juergen; KONG, Jing. **Engineering polycrystalline Ni films to improve thickness uniformity of the chemical vapor deposition grown graphene films**. Nanotechnology, 21, 2010.
- [68] ISHIGAMI, Masa; CHEN, J. H.; CULLEN, W. G.; FUHRER, M. S.; WILLIAMS, E. D. **Atomic structure of graphene on SiO₂**. Nano Letters, v. 7, n. 6, p. 1643-48, 2007.
- [69] GRAF, D.; MOLITOR, F.; ENSSLIN, K.; STAMPFER, C.; JUNGEN, A.; HIEROLD, C.; WIRTZ, L. **Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer graphene**. Nano Letters, v. 7, n. 2, p. 238-242, 2007.
- [70] FERRARI, Andrea C. **Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects**. Solid State Communications, 143, p. 47–57, 2007.
- [71] CHAE, Seung Jin; GÜNES, Fethullah; KIM, Ki Kang; KIM, Eun Sung; HAN, Gang Hee; KIM, Soo Min; SHIN, Hyeon-Jin; YOON, Seon-Min; CHOI, Jae-Young; PARK, Min Ho; YANG, Cheol Woong; PRIBAT, Didier; LEE, Young Hee. **Synthesis of large-area graphene layers on poly nickel substrate by chemical vapor deposition: wrinkle formation**. Adv. Mater., 21, p. 2328–33, 2009.