



Eric Cardona Romani

**Incorporação de boro em grafeno de camada simples
crescido por CVD utilizando precursor líquido**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Doutor pelo Programa de
Pós-Graduação em Física da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Fernando Lázaro Freire Júnior

Rio de Janeiro

Fevereiro de 2015



Eric Cardona Romani

**Incorporação de boro em grafeno de camada simples
crescido por CVD utilizando precursor líquido**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Fernando Lázaro Freire Júnior
Orientador
Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa
Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. André Santarosa Ferlauto
UFMG

Prof. Cristiano Fantini Leite
UFMG

Prof. Daniel Lorscheitter Baptista
UFRGS

Prof. José Eugenio Leal
Coordenador Setorial do Centro
Técnico Científico, PUC - Rio

Rio de Janeiro, 27 de fevereiro de 2015

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Eric Cardona Romani

Graduou-se em Bacharelado em Matemática Aplicada pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC) em 2008. Obteve título de Mestre em ciências físicas pela mesma universidade em 2011.

Ficha Catalográfica

Romani, Eric Cardona

Incorporação de boro em grafeno de camada simples crescido por CVD utilizando precursor líquido / Eric Cardona Romani ; orientador: Fernando Lázaro Freire Júnior. – 2015.

120 f. : il. (color.) ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2015.

Inclui bibliografia

1. Física – Teses. 2. Grafeno dopado com boro. 3. Espectroscopia Raman. 4. Espectroscopia de elétrons induzida por raios-X. 5. CVD. I. Freire Júnior, Fernando Lázaro. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

Aos meus familiares, esposa e aos amigos que vem acompanhando minha jornada.

Agradecimentos

Ao meu orientador o qual venho trabalhando desde 2012, sendo privilegiado pela excelente orientação, e pela disponibilidade que teve em esclarecer indagações relevantes à pesquisa.

Ao Prof. Dr. Marcelo Maia Costa e Dr. Dunieskys Roberto González Larrude pelas discussões constantes com respeito a todos os assuntos relacionados ao grafeno.

À CNPq, e à PUC-Rio pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

À minha família, por todo apoio, paciência e compreensão que tiveram ao longo do Doutorado.

A minha amiga Paula Galvão Caldas pelas inquietantes discussões e esclarecimentos com respeito a física da matéria condensada.

Aos meus colegas Rafael Mendes dos Santos, Gil Capote, César, Neileth dentre muitos que estiveram presentes.

Ao pessoal administrativo e corpo docente do Departamento de Física e ao corpo técnico do laboratório Vande Graff.

Resumo

Romani, Eric de Cardona; Freire Júnior, Fernando Lázaro. **Incorporação de boro em grafeno de camada simples crescido por CVD utilizando precursor líquido.** Rio de Janeiro, 2015. 120p. Tese de Doutorado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Nesta tese descrevemos a preparação de grafeno, puro e dopado com boro, de camadas simples como também a produção de duas ou mais camadas de grafeno. O processo de transferência para outros substratos é discutido objetivando aplicações futuras. Descrevemos também a caracterização morfológica utilizando a microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM). Espectroscopia Raman e por fotoelétrons induzidas por raios x (XPS) foram utilizadas para detectar e quantificar a dopagem com boro em amostras crescidas sobre substratos de cobre e transferidas para substratos de quartzo. Os resultados indicaram que a temperatura, pressão e tempo de crescimento são de fundamental importância para a síntese de grafeno, tendo sido realizado um estudo para formação a diferentes temperaturas, pressões e tempos de crescimento. Análises por XPS e por Raman indicaram que a maioria das amostras foram dopadas com boro de forma substitucional, apresentando também outros tipos de ambientes químicos na amostra, além das bandas G e 2D terem se deslocado para vermelho, que é um indicativo de dopagem.

Palavras-chave

Grafeno dopado com boro; Espectroscopia Raman; Espectroscopia de elétrons induzida por raios-X; CVD.

Abstract

Romani, Eric de Cardona; Freire Júnior, Fernando Lázaro (Advisor). **Boron incorporation into graphene single layer prepared by CVD using liquid precursor.** Rio de Janeiro, 2015. 120p. PhD Thesis - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This thesis describes the preparation of pure and boron doped single layer graphene but, also graphene of two or more layers. The process of transfer to other substrates is discussed aiming future applications. We also describe the morphological characterization using field emission scanning electron microscopy (FESEM). Raman spectroscopy and x-ray induced photoelectron spectroscopy (XPS) were used to detect and quantify the doping with boron in the samples grown on copper substrate and transferred onto quartz substrates. The results indicated that the temperature, pressure and time of growth are crucial for graphene synthesis and we conducted a study in order to test different synthesis conditions: temperatures, pressures and times of growth. Analysis by XPS and Raman spectroscopy indicated that the majority of the samples were doped with boron in a substitution manner, also presenting other types of chemical environments in the sample in addition to the G and 2D bands had shifted to red, which is indicative of doping.

Keywords

Boron doped graphene; Raman spectroscopy; XPS; CVD.

Sumário

1 Introdução	18
2 Grafeno	22
2.1. Estrutura Cristalina	23
2.2. Estrutura eletrônica	25
3 Técnicas de produção	31
3.1. Esfoliação Mecânica	31
3.2. Sublimação de carbetos	32
3.3. Deposição química na fase vapor (CVD)	33
3.3.1. Precursores	34
3.3.2. Substrato	36
3.3.3. Crescimento de Grafeno	37
4 Técnicas de Caracterização	39
4.1. Espectroscopia Raman	39
4.1.1. Instrumentação: Raman Confocal	42
4.1.2. Espectro Raman no grafeno	43
4.2. Espectroscopia de fotoelétrons induzidas por raios x (XPS)	47
4.3. Técnicas de Microscopia	50
4.3.1. Microscopia Óptica	50
4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG-SEM)	52
5 Resultados e Discussão	54
5.1. Montagem Experimental	54
5.2. Substrato e Precursor	60
5.3. Transferência do Grafeno	63
5.3.1. Transferência para o óxido de silício (SiO_2/Si)	65
5.3.2. Transferência para substratos vítreos	68
5.3.3. Transferência para polímero (PU)	71

5.4 Caracterização morfológica do grafeno dopado com boro	76
5.4.1. Caracterização por microscopia eletrônica de varredura	76
5.5. Caracterização por espectroscopia Raman	83
5.5.1. Espectro Raman do grafeno	83
5.5.2. Espectro Raman do grafeno dopado variando temperatura	86
5.5.3. Espectro Raman do grafeno dopado variando a pressão	88
5.5.4. Espectro Raman do grafeno dopado variando o tempo	91
5.5.5. Mapa Raman	96
5.5.6 Análise do deslocamento Raman das amostras variando tempo	101
5.6. Caracterização por espectroscopia de fotoelétrons (XPS)	103
6 Conclusões	110
7 Referências Bibliográficas	114

Lista de figuras

Figura 1. Representação dos orbitais σ e π na rede do grafeno (A) e os orbitais sigmas separados por um ângulo de 120° entre eles (B).	23
Figura 2. Rede hexagonal do grafeno, constituída de um arranjo bidimensional de átomos de carbono hibridizados em estado sp_2 . Os vetores bases a_1 e a_2 definem a célula unitária no espaço real delimitada pelo losango pontilhado (A), e em (B) a rede recíproca correspondente do grafeno definida pelos vetores da rede recíproca b_1 e b_2 . Os pontos de alta simetria K e K' são localizados na fronteira da primeira zona de Brilloüin enquanto que o ponto Γ no centro da primeira zona de Brilloüin. M é o ponto médio entre K e K' .	
Figura 3. Relação de dispersão no grafeno [A]. Os pontos K e K' são representados por pontos brancos e pretos respectivamente. Em [B] a relação de dispersão próxima ao ponto K , similar ao espectro de energia em férmios de Dirac sem massa [].	27
Figura 4. Equação de Dirac para partículas relativísticas no espaço tridimensional.	28
Figura 5. Comportamento da energia em função do vetor de onda. A separação entre as curvas é $2mc^2$.	28
Figura 6. Equação de Dirac para partículas sem massa no espaço bidimensional.	29
Figura 7. Comportamento linear da dispersão de energia em função do número de onda em torno K .	29
Figura 8. Equação de Dirac para os elétrons no grafeno.	30
Figura 9. Cones em torno de K e K' . Banda de valência constituída de buracos e a banda de condução constituída de elétrons.	30
Figura 10. Imagem ilustrativa do processo de transferência utilizando o método de esfoliação mecânica (A). O resultado da esfoliação do grafite é depositada em um substrato de silício com 300 nm de camada oxidada e observado em um microscópio óptico (B). [].	32
Figura 11. Solubilidade do carbono que no cobre chega a 0,008% perto das temperaturas de crescimento, tipicamente $1000-1100^\circ C$ [].	36

Figura 12. Esquema ilustrativo que mostra os processos que ocorrem durante o crescimento de grafeno [].	38
Figura 13. Esquema ilustrativo dos processos Raman possíveis que ocorre entre o estado fundamental e o estado excitado, Rayleigh (preto), Stokes (azul) e Anti-stokes (vermelho).	41
Figura 14. Espectrômetro Raman confocal da NT-MDT integrado com AFM.	43
Figura 15. Seis curvas de dispersão no grafeno congregando ramos ópticos e acústicos dentro e fora do plano da rede do grafeno. [].	44
Figura 16. Espectro Raman do grafeno puro e dopado transferido para o quartzo em uma amostra sem defeitos (A) e com defeitos (B).	45
Figura 17. Processos Raman de 1º ordem e 2º ordem, em um mesmo cone ou envolvendo dois cones. Os fótons incidentes e espalhados são representados por setas vermelhas e azuis respectivamente. Setas com traço representam espalhamento por um fônon e seta (traço+ponto) horizontais representam elétrons sendo espalhado por defeitos.	47
Figura 18. Fotografia do equipamento XPS do laboratório de materiais nanoestruturados do departamento de física da PUC-Rio.	50
Figura 19. Microscópio Óptico da Zeiss integrado com o programa da Axion Vision utilizado para observar as amostras crescidas no cobre e transferidas para outros substratos.	51
Figura 20. Fotografia do microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons com emissão por efeito de campo, modelo JSM-6701F da JEOL.	53
Figura 21. Setup experimental do sistema de crescimento LPCVD utilizado para produzir as amostras de grafeno puro e dopadas.	55
Figura 22. Fotografia do sistema de crescimento LPCVD (a), conector do tubo de quartzo (b), controlador de fluxo de massa (d) e o arranjo para fontes líquidas (c).	55
Figura 23. Gráfico da temperatura em função do tempo das etapas de crescimento que vão do estágio 4 ao 7.	56
Figura 24. Imagem de microscopia óptica dos grãos formados no cobre. Imagem obtida após o crescimento das amostras produzidas utilizando metano (escala = 100µm).	58

Figura 25. Esquema ilustrando as etapas do crescimento do grafeno dopado com boro até o processo final de transferência para o substrato de quartzo.	59
Figura 26. Espectro Raman dos cobres comprados nos anos de 2012 (preto) e em 2014 em ambos os lados (vermelho e azul) na empresa sigma aldrich.	60
Figura 27. Espectro Raman do grafeno crescido em um substrato sem resíduo de carbono amorfo (preto) e com resíduos de carbono amorfo (vermelho).	61
Figura 28. Espectro Raman do cobre de alta pureza (99,999%) comprado na empresa Alfa Cesar.	61
Figura 29. Precursores contendo boro com suas respectivas relações C-B, triisopropil borato, trietil borato e trimetil borato.	62
Figura 30. Esquema do processo de transferência utilizando PMMA como camada de sacrifício.	64
Figura 31. Ataque químico utilizando cloreto de ferro III nas amostras de grafeno sobre o cobre de dois tamanhos diferentes (a) e (c). Desaparecimento parcial do cobre em (d), e o desaparecimento total do cobre em (b). Todo o processo leva em torno de 30 minutos.	64
Figura 32. Espectro Raman do grafeno puro transferido para o substrato de óxido de silício (a), e a imagem de microscopia óptica do grafeno transferido para o óxido de silício (b). As setas azuis revelam a presença de PMMA residual e as setas vermelhas indicam a presença das linhas de laminação herdadas do cobre.	65
Figura 33. Espectros Raman da amostra que não passou pelo pré-ataque (a) e que passou pelo pré-ataque do cloreto de ferro III durante 10 minutos.	66
Figura 34. Espectros Raman das amostras compradas na Supermarket (A) e produzidas em laboratório (B). Em (C) imagem obtida pelo microscópio óptico da amostra transferida para o SiO ₂ /Si comprada na Supermarket e em (D) produzida em nosso laboratório. Escalas das imagens foram de 200 µm.	67
Figura 35. Espectro Raman da amostra transferida para o quartzo.	68
Figura 36. Espectro Raman da amostra transferida para o substrato de soda-lime.	69
Figura 37. Espectro Raman da amostra transferida para a ponta da fibra.	70
Figura 38. Esquema ilustrativo das etapas de transferência para o PU.	

- Em (a) grafeno crescido sobre o substrato de cobre. Uma solução de PU + THF é depositada sobre o grafeno crescido no cobre (b). Após a evaporação do THF (c) a amostra é atacada no cloreto de ferro III removendo a camada de cobre (d). Após limpeza em água deionizada o grafeno fica depositado em uma membrana transparente de PU (e). Em (f) uma fotografia da etapa (c). 72
- Figura 39.** Em (a) espectro de transmitância do PU (azul tracejado) e com grafeno (linha vermelha) da amostra de uma camada. Em (b) curvas S21 referentes a absorção de micro-ondas associadas ao ar (azul), PU puro (vermelho) e PU+grafeno (preto). A descontinuidade da curva em vermelho da figura A em torno de 850 nm é devido a troca de cristal no espectrômetro durante a medida. 73
- Figura 40.** Espectro Raman da amostra de grafeno de uma camada transferida para o PU. 74
- Figura 41.** Espectro Raman das amostras de grafeno de uma camada, duas e de multicamadas transferidas para o PU além do espectro Raman referente o PU puro sem grafeno. 75
- Figura 42.** Imagem obtida pelo microscópio eletrônico de varredura da amostra de grafeno puro utilizada como referência para comparação com os crescimentos utilizando triisopropil borato como precursor. 76
- Figura 43.** Imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura que revelaram a presença de grãos no cobre (a) que quando amplificada em (b) observa-se regiões com domínios claros e outros mais escuros (c). Em (d) imagem que revela a presença de degraus “steps” e rachaduras “wrinkles”. 77
- Figura 44.** Imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura das amostras crescidas por 5 minutos a 1000 °C variando a pressão de crescimento de 400 mTorr – 25 mTorr (a-f). 78
- Figura 45.** Imagem obtida pelo microscópio óptico da amostra crescida a 25 mTorr por 25 minutos a 1000 °C revelando a presença de regiões com tonalidades diferentes. 79
- Figura 46.** Sequência de imagens referente as amostras crescidas a 75 mTorr com diferentes tempos, 5 minutos (A), 10 minutos (B) e 15 minutos (C). 80
- Figura 47.** Sequência de imagens referente as amostras crescidas a 50 mTorr

com diferentes tempos, 5 minutos (A), 15 minutos (B) e 25 minutos (C).	81
Figura 48. Sequência de imagens referente as amostras crescidas a 25 mTorr com diferentes tempos, 5 minutos (A), 25 minutos (B) e 50 minutos (C).	81
Figura 49. Sequência de imagens referente as amostras crescidas a 25 mTorr por 25 minutos a 1000 °C (A), 950 °C (B) e 900 °C (C).	82
Ao observar a figura 49 acima vemos que as imagens são bem diferentes para diferentes temperaturas de crescimento. As amostras crescidas a 900 °C (C) não revelaram estruturas de placas (domínios) como é visto na amostra de 1000 °C (A). A presença de estruturas brancas na imagem referente a 950 °C (B) indica a formação de nanopartículas de carbeto de boro na amostra. Desta forma, o crescimento a 1000 °C promove uma morfologia menos irregular e com aparência bidimensional em comparação com o crescimento a temperaturas menores.	83
Figura 50. Espectro Raman referente a amostra de grafeno puro sobre o cobre crescida utilizando metano como precursor.	83
Figura 51. Comparação dos espectros Raman das amostras de grafeno crescidas sobre o cobre utilizando metano (azul), propanol (vermelha), metanol (verde) e etanol (roxo).	84
Figura 52. Espectros Raman do grafeno puro de uma, duas e várias camadas no cobre utilizando etanol como precursor.	85
Figura 53. Espectro Raman referente as amostras transferidas para o quartzo crescidas a 25 mTorr por 25 minutos a 1000 °C (azul), 950 °C (vermelho) e 900 °C (azul).	87
Figura 54. Espectro Raman das amostras de grafeno dopadas com boro transferidas para substratos de SiO ₂ /Si crescidas durante 5 minutos a 1000°C variando a pressão de 400 mTorr a 25 mTorr além do espectro referente a amostra de grafeno puro crescida utilizando metano como precursor.	88
Figura 55. Espectros Raman em alta resolução referente as amostras crescidas a 400 mTorr (preta), 25 mTorr (vermelha). Em azul espectro referente ao grafeno puro.	90
Figura 56. Espectros Raman das amostras de grafeno crescidas a 75 mTorr a 1000 °C por 5 minutos (preto), 10 minutos (vermelho) e 15 minutos (azul).	92

Figura 57. Sequência de espectros Raman das amostras crescidas a 50 mTorr a 1000 °C por 5 minutos (A), 15 minutos (B) e por 25 minutos (C).	93
Figura 58. Sequência de espectros das amostras crescidas a 25 mTorr a 1000 °C por 5 minutos (A), 25 minutos (B), 50 minutos (C).	95
Figura 59. (A) Mapa Raman 1D de 90 µm referente a amostra crescida a 75 mTorr por 5 minutos a 1000 °C. (B) Espectros Raman de 3 regiões diferentes do mapa, multicamada para região 1, bicamada para região 2 e monocamada para região 3.	97
Figura 60. Mapa Raman 1D de 90 µm referente a amostra crescida a 75 mTorr por 15 minutos a 1000 °C. (B) Espectros Raman de 3 regiões diferentes do mapa, ambas as regiões revelando a presença de bicamada.	98
Figura 61. Mapa Raman 1D de 90 µm referente a amostra crescida a 50 mTorr por 25 minutos a 1000 °C. (B) Espectros Raman de 3 regiões diferentes do mapa, multicamada para região 3, bicamada para região 2 e monocamada para região 1.	99
Figura 62. Mapa Raman 1D de 90 µm referente a amostra crescida a 25 mTorr por 50 minutos a 1000 °C. (B) Espectros Raman de 3 regiões diferentes do mapa, ambas revelando a presença de grafeno monocamada.	100
Figura 63. Espectro completo (survey) do grafeno dopado com boro crescido a 25 mTorr por 5 minutos a 1000 °C transferido para o substrato de quartzo.	103
Figura 64. Espectro XPS do C1s da amostra de 25 mTorr por 5 min transferida para o substrato de quartzo.	104
Figura 65. Espectro XPS do B1s referente a amostra crescida a 25 mTorr por 5 minutos a 1000°C.	106
Figura 66. Espectro XPS do B1s referente a amostra crescida a 25 mTorr por 50 minutos a 1000°C.	106
Figura 67. Espectros XPS do B1s referente as amostras crescidas variando a pressão (400 mTorr – 50 mTorr) (A - E) por 5 minutos 1000°C.	108

Lista de tabelas

Tabela 1. Fórmula molecular do metano e dos precursores líquidos.	35
Tabela 2. Características Raman das amostras de uma, duas e várias camadas de grafeno transferidas para o PU.	75
Tabela 3. Características Raman das amostras de grafeno puro crescidas utilizando as fontes líquidas.	85
Tabela 4. Características Raman referente às amostras de grafeno puro de uma, duas e várias camadas de grafeno no cobre.	86
Tabela 5. Característica Raman das amostras de grafeno dopado com boro crescidas a 1000 °C por 5 minutos variando a pressão de 400 mTorr a 25 mTorr.	89
Tabela 6. Valores das bandas G e 2D e seus respectivos deslocamentos com respeito aos valores da amostra de referência variando a pressão de crescimento e mantendo o tempo em 5 minutos e a temperatura em 1000 °C. Erros típicos para os valores das bandas G e 2D ficaram em torno de ± 0.9 .	91
Tabela 7. Características Raman das amostras crescidas a 75 mTorr por 5, 10 e 15 minutos a 1000 °C. Na primeira linha da tabela, os dados referente a amostra de grafeno puro de referência. A amostra pura foi crescida a uma pressão de vapor de 490 mTorr a 1000 graus célsius por 30 minutos.	92
Tabela 8. Características Raman das amostras crescidas a 50 mTorr a 1000 °C por 5, 15 e 25 minutos.	94
Tabela 9. Características Raman das amostras crescidas a 25 mTorr a 1000 °C por 5, 25 e 50 minutos.	96
Tabela 10. Resultados de deslocamento das bandas G e 2D variando a pressão (400 mTorr – 25 mTorr) com respeito a amostra de referência.	102
Tabela 11. Parâmetros do XPS (Número de varreduras e energia de passagem) para os elementos analisados.	104
Tabela 12. Posição dois picos e os percentuais correspondentes do boro total e referente às contribuições substitucional, BCO_2 , B_2O_3 e B_4C das amostras crescidas a 25 mTorr por 5 e 50 minutos a 1000 °C.	107

Tabela 13. Posições das bandas e os percentuais correspondentes do boro total e referente às contribuições boro substitucional, BCO_2 , BC_2O , B_2O_3 e B_4C das amostras variando a pressão (400 mTorr – 50 mTorr).

109

1

Introdução

Materiais nanoestruturados à base de carbono têm atraído grande atenção devido a sua estrutura original e as propriedades elétricas e ópticas que possuem. Apesar da pesquisa em nanotubos ainda ter um grande espaço para o desenvolvimento e inovação, verificou-se nos últimos oito anos um aumento crescente na área do grafeno, o que resultou na escolha do prêmio Nobel em Física de 2010 para os pesquisadores da Universidade de Manchester, Geim e Novoselov [1].

A forma planar do carbono é um arranjo hexagonal de átomos e é chamada de grafeno. A estrutura do grafeno é o ponto de partida para o estudo do grafite e dos nanotubos. O Grafeno é um material com perspectivas de aplicação tecnológica na indústria eletrônica [2], já que suas propriedades de condução podem ser controladas pela ação de campos elétricos e pelo fato de ser um filme estável e com espessura de ordem atômica. Além disso, ele é um material bidimensional resistente com alto módulo de Young e que tem um espectro eletrônico diferenciado de outros materiais, o que lhe rende lugar privilegiado na pesquisa da física básica. As suas extraordinárias propriedades eletrônicas como, por exemplo, o transporte balístico no grafeno com mobilidades de carga dez vezes mais que no silício, efeito Hall quântico a temperatura ambiente e comportamento relativístico para partículas sem massa no grafeno, são as responsáveis por esse interesse [3] levando à utilização do grafeno em aplicações como, por exemplo, na bioeletrônica [4], em biosensores [5] [6], supercapacitores [7], baterias e outros. Acompanhado do desenvolvimento do conhecimento científico básico, é muito grande o potencial das aplicações que serão exploradas nos próximos anos como também a interdisciplinaridade entre as diferentes áreas da ciência. Para isso, alguns obstáculos devem ser superados, como o preparo de amostras de grafeno de grande área e o controle na introdução de defeitos e dopantes no grafeno.

Dentre os pontos relevantes na investigação da pesquisa em grafeno, a questão da dopagem, com apenas alguns resultados preliminares relatados na literatura, ocupa lugar de destaque. A dopagem no grafeno é de grande importância para o desenvolvimento de uma eletrônica à base do carbono, com impacto no desenvolvimento de dispositivos baseados em semicondutores e sensores eletroquímicos. No contexto de sensores, a introdução de dopantes poderá, por exemplo, aumentar a sensibilidade e seletividade do grafeno no reconhecimento de determinadas moléculas quando expostas em contato com este. A presença de dopantes no grafeno modifica suas propriedades eletrônicas. Além de ser possível variar a concentração de portadores (elétrons ou buracos), a dopagem no grafeno cria um “gap” de energia entre as bandas de valência e condução levando a uma transição metal-semicondutor o que altera a mobilidade dos portadores [8]. Esse controle na mobilidade possibilita o desenvolvimento de dispositivos transistores. Dentre os dopantes em potencial, o nitrogênio e o boro são considerados como excelentes candidatos para a dopagem química em materiais à base de carbono devido ao comparável tamanho atômico e pelo fato de existirem cinco e três elétrons de valência disponíveis para formar ligações fortes com os da banda de valência do carbono viabilizando a dopagem tipo-n e tipo-p respectivamente [9]. Alguns mecanismos vêm sendo propostos para síntese de folhas de grafeno dopados, dentre eles, a dopagem via transferência de carga através da interação de uma molécula ou átomo adsorvido e a dopagem substitucional baseada na incorporação de impurezas na rede do grafeno. A dopagem substitucional se torna mais promissora devida à estabilidade do sistema.

Os estudos da incorporação de dopantes em grafeno estiveram em um primeiro momento concentrados na incorporação de nitrogênio [10] [11] [12], porém a dopagem substitucional com boro durante o crescimento foi pouco estudada [8].

Na literatura não há trabalhos de crescimento de grafeno de camada simples dopado com boro. A maioria dos trabalhos produz grafeno de várias camadas. Um dos primeiros estudos voltados para a produção do grafeno dopado com boro foi em amostras de grafeno esfoliado utilizando uma reação química de redução tendo como precursores tetracloreto de carbono (10 ml | CCl_4) e tri brometo de boro (52 μL | BBr_3) e um metal alcalino como agente redutor [13]. A

limitação desta técnica se deve ao fato de não ser possível produzir amostras de camadas simples dopadas com boro além da inviabilidade na produção em larga escala. Publicado em 2012, Wataru e colaboradores obtiveram grafeno de várias camadas dopado com boro através do crescimento epitaxial usando B_4C como precursor [14]. Zehn e colaboradores sintetizaram grafeno dopado com boro a partir do aquecimento do óxido de grafite GO na presença de B_2O_3 em um cadinho [15].

Recentemente Tianru e colaboradores obtiveram grafeno dopado com boro utilizando ácido bórico em um sistema de deposição química na fase vapor (em inglês – *Chemical vapor deposition* - CVD) [16]. O sistema proposto pelos autores exige uma modificação na montagem do sistema CVD tradicional para que fosse possível introduzir dopantes provenientes de fontes sólidas. O uso de fontes líquidas em um sistema CVD permite uma maior flexibilidade para troca dos tipos diferentes de precursores além de não haver necessidade de colocar as fontes dos dopantes dentro do tubo de quartzo como foi feito pelos autores. Além disso, o crescimento de grafeno dopado com boro utilizando um sistema CVD permite crescer amostras em grandes áreas e com boa qualidade viabilizando produção em larga escala. Seguindo a mesma ideia, Wang e colaboradores obtiveram grafeno dopado com boro utilizando ácido fenil bórico ($C_6H_7BO_2$) como fonte sólida em um crescimento CVD [17]. Cattelan e colaboradores realizaram um estudo de visualização microscópica do grafeno dopado com boro crescido via CVD utilizando duas etapas [18]. A primeira etapa consiste em expor a superfície do cobre ao metano a uma temperatura de 1000 °C em um ambiente de H_2 . E na segunda etapa libera-se o gás diborana com objetivo de dopar o grafeno formado na etapa anterior. Os autores mostraram através da microscopia eletrônica de varredura que durante o processo de crescimento, ocorre a formação de nanopartículas de carbeto de boro entre as fronteiras de grãos.

Um dos problemas que surge neste contexto é a questão da determinação do valor correto para a energia de ligação na dopagem substitucional com boro detectada via espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios x. Alguns espectros de XPS diferentes são reportados na literatura [19][20]. Poucos trabalhos teóricos utilizando simulação DFT foram relatados na literatura. Dentre eles podemos citar dois trabalhos que indicam um valor entre 189 eV – 190 eV para a energia de ligação na dopagem substitucional[21][22].

O objetivo do projeto é estudar o crescimento e a caracterização do grafeno dopado com boro crescido em um sistema LPCVD (*low pressure chemical vapor deposition*) na presença de um precursor contendo boro. Primeiramente, dominou-se o crescimento de amostras de grafeno puro em grandes áreas sobre folhas de cobre utilizando fonte gasosa e líquida como também na sua transferência para outros substratos (SiO_2/Si , quartzo, soda-lime, fibras ópticas e polímeros) [23][24][25]. Após o controle do crescimento e transferência do grafeno puro, iniciou-se um estudo de dopagem no grafeno dopado com boro em função da pressão, do tempo e da temperatura de crescimento. Para isso utilizou-se a técnica XPS para determinar a presença do boro como também o percentual de dopagem substitucional. A espectroscopia Raman foi utilizada como ferramenta principal na identificação da presença do grafeno, do número de camadas, como também da dopagem através dos deslocamentos da banda G e 2D e das relações entre as intensidades entre estas bandas presentes nos espectros das amostras de grafeno dopado com boro. Utilizaram-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica para a caracterização morfológica dos filmes obtidos.

No capítulo 2 será discutida a estrutura da rede do grafeno como também suas propriedades eletrônicas. No capítulo 3 serão descritas brevemente as técnicas de produção do grafeno, entre elas a deposição química na fase vapor (CVD) que é a mais importante e a mais utilizada atualmente para obter grafeno. Nesse capítulo é descrito em detalhes os estágios de crescimento para obtenção do grafeno puro e dopado com boro como também o processo de transferências para diferentes substratos. No capítulo 4 será abordado as técnicas de caracterização espectroscópicas Raman e XPS utilizadas, além da técnica de microscopia eletrônica de varredura empregada para análise da superfície do grafeno. No capítulo 5 os resultados e a discussão dos mesmos são apresentados destacando-se a caracterização feita por Raman e XPS, as responsáveis pela informação de dopagem no grafeno, e as medições feitas por MEV responsável por dar informação morfológica para cada condição de crescimento. Finalmente, a conclusão como também as perspectivas futuras do trabalho serão abordado no capítulo 6.

2 Grafeno

O carbono é o elemento mais abundante e pode ser encontrado em muitas formas como, por exemplo, grafite, carvão, CO_2 , DNA e etc. Na nanotecnologia, o carbono e suas formas alotrópicas possuem uma posição de destaque. Esta posição de destaque decorre do fato de que o carbono pode se arranjar e se ligar de formas diferentes gerando mudanças nas suas propriedades mecânicas e eletrônicas. O grafeno foi mencionado pela primeira vez no ano de 1947 por P. R. Wallace a partir da análise da estrutura de bandas do grafite [26]. Motivado pelo trabalho de P. R. Wallace, cientistas na década de 90 calcularam a estrutura de bandas nos nanotubos de carbono. Mas até então não se imaginava que seria possível obter uma folha de grafeno estável. O grafeno foi isolado pela primeira vez em 2004 por dois russos Geim e Novoselov que acabaram ganhando o prêmio Nobel em Física de 2010. [1].

Sabemos que o átomo de carbono possui seis elétrons distribuídos nos orbitais 1s, 2s e 2p, onde quatro destes elétrons são responsáveis pelas ligações químicas podendo se hibridizar para formar estados sp , sp^2 e sp^3 que apresentam ângulos distintos entre seus orbitais. Isso faz com que o carbono possa formar estruturas distintas com diferentes organizações cristalinas. O diamante, duro, isolante elétrico e com boa condutância térmica apresenta um estado de hibridização sp^3 formando uma estrutura tetraédrica no espaço 3D. A estrutura do grafeno é formada por um plano de átomos em um arranjo hexagonal com elétrons hibridizados em estados sp^2 em um formato conhecido como favo de mel (Figura 1.A). Nesta geometria três elétrons do carbono estão ligados de forma covalente fazendo um ângulo de 120° entre as ligações (Figura 1.B). O quarto elétron não hibridizado ocupa um orbital p_z (orbital π) perpendicular à folha de grafeno (Figura 1.A).

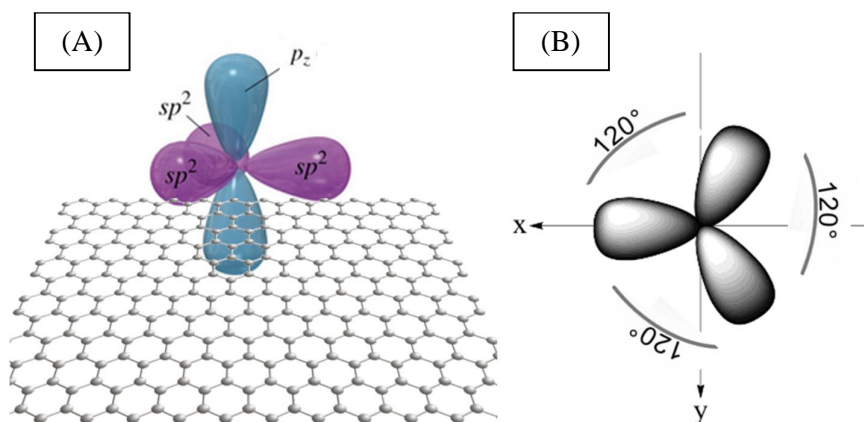


Figura 1. Representação dos orbitais σ e π na rede do grafeno (A) e os orbitais sigmas separados por um ângulo de 120° entre eles (B).

É possível formar alotropias do carbono a partir do elemento fundamental que é a folha de grafeno. O empilhamento de folhas de grafeno permite formar o grafite que é um objeto tridimensional. O enrolar da folha de grafeno forma nanotubos de carbono unidimensionais. Enquanto que o fechamento esférico com 60 átomos de carbono forma o fulereno 0D[32].

2.1. Estrutura Cristalina

O grafeno é formado por átomos de carbono no estado de hibridização sp^2 que é o estado onde existem os orbitais σ responsáveis pelas ligações hexagonais e um orbital π perpendicular ao plano que comporta os elétrons que estão mais fracamente ligados aos átomos de carbono. Estas ligações formam um cristal hexagonal de átomos de carbono e sua célula unitária possui dois átomos de carbono pertencentes a duas sub redes superpostas. A figura 2.A mostra a rede hexagonal do grafeno composta por duas sub redes superpostas, uma formada pelos átomos A e a outra pelos átomos B e sua célula unitária representada pelos vetores do espaço real \vec{a}_1 e \vec{a}_2 delimitada pelo losango pontilhado. A rede recíproca correspondente definida pelos seus vetores b_1 e b_2 possui os pontos de alta simetria K, M e Γ que serão fundamentais na compreensão dos fenômenos de espalhamento Raman no grafeno (figura 2.B). M é o ponto médio entre K e K'.

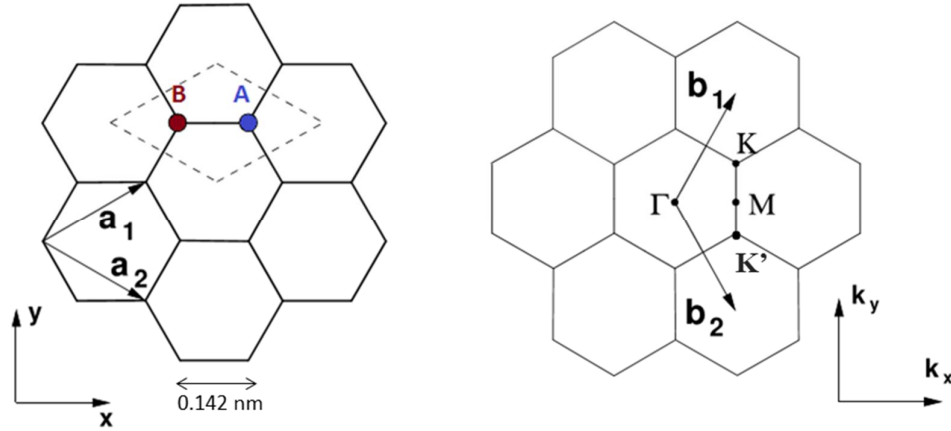


Figura 2. Rede hexagonal do grafeno, constituída de um arranjo bidimensional de átomos de carbono hibridizados em estado sp_2 . Os vetores bases a_1 e a_2 definem a célula unitária no espaço real delimitada pelo losango pontilhado (A), e em (B) a rede recíproca correspondente do grafeno definida pelos vetores da rede recíproca b_1 e b_2 . Os pontos de alta simetria K e K' são localizados na fronteira da primeira zona de Brillouin enquanto que o ponto Γ no centro da primeira zona de Brillouin. M é o ponto médio entre K e K'.

Os vetores da célula unitária \vec{a}_1 e \vec{a}_2 do espaço real no grafeno são dados por:

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

Onde $d_{(c-c)} = 0.142$ nm é a distância entre dois átomos de carbono na rede.

Para explicar o comportamento dos elétrons teremos que nos reportar a primeira zona de Brillouin e à rede recíproca associada. Para se definir o comportamento dos elétrons não podemos pensar no espaço real das posições, e sim no espaço recíproco. O que define o espaço recíproco são os vetores de onda que sabemos que são inversamente proporcionais aos comprimentos de onda. O ponto central da rede recíproca é chamado de ponto Γ “gama” e corresponde a vetores de onda zero ou comprimento de onda infinito. As propriedades eletrônicas e ópticas podem ser definidas dentro da 1ª zona de Brillouin através dos seis vértices do hexágono.

Os vetores do espaço recíproco \vec{b}_1 e \vec{b}_2 podem ser obtidos através da seguinte condição: $b_i \cdot a_j = 2\pi\delta_{ij}$ com delta de Kronecker δ_{ij} respeitando a seguinte relação: $\delta_{ij} = 0$ se $i \neq j$ e $\delta_{ij} = 1$ se $i = j$. Assim os vetores da rede recíproca que definem a primeira zona de Brillouin na figura 2.B são dados por:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi(1, \sqrt{3})}{3dc - c} \quad \text{e} \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi(1, -\sqrt{3})}{3dc - c} \quad (2.2)$$

Os pontos K e K' estão relacionados com as propriedades mais interessantes no grafeno. Chamados também de pontos de Dirac, suas posições no espaço recíproco são dadas por:

$$K = \left(\frac{2\pi}{3dc - c}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}dc - c} \right) \quad \text{e} \quad K' = \left(\frac{2\pi}{3dc - c}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}dc - c} \right) \quad (2.3)$$

2.2. Estrutura eletrônica

No grafeno existem duas ligações eletrônicas importantes, as bandas σ responsáveis pelas ligações covalentes no plano e as ligações π e π^* responsáveis pelas interações de van der Waals entre as folhas de grafeno em um cristal de grafite. Os elétrons presentes na banda de valência π podem ser excitados até a banda de condução π^* podendo assim se mover na rede cristalina, ou serem excitados para níveis eletrônicos de maior energia. Os elétrons π são os elétrons relevantes para compreensão das propriedades ópticas e de transporte no grafite e uma expressão analítica para a dispersão da energia pode ser obtida utilizando o modelo ‘*tight-binding*’ amplamente empregado revelando assim as propriedades eletrônicas no grafeno.

O modelo ‘*tight-binding*’ é baseado na combinação linear dos orbitais atômicos π levando em conta somente os primeiros vizinhos. Visto que os elétrons são mediados por um potencial periódico por causa da rede cristalina, o teorema de Bloch para funções de onda é utilizado na obtenção da dispersão de energia no

grafeno. O teorema de Bloch permite tratar todos os elétrons no sólido olhando somente para um desses elétrons. O teorema de Bloch nos diz que:

$$T_{\vec{a}_i} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_i} \psi \quad (2.4)$$

$$\phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \phi_j(\vec{r} - \vec{R}) \quad (2.5)$$

Para (j=1..n).

Onde R é a posição do átomo, ϕ_j é a função de onda no estado j e n o número de funções de onda na célula unitária.

Para que possamos determinar a relação de dispersão da energia é necessário resolver um problema matricial 2 x 2 de autovalores para o hamiltoniano e para matriz de superposição S ambos associados aos dois átomos da célula unitária. [27]

Resolvendo a equação secular $\det(H - ES) = 0$ obteremos os seguintes autovalores:

$$E(\vec{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 w(\vec{k})}{1 + sw(\vec{k})} \quad (2.6)$$

Onde ε_{2p} esta associada à energia de ligação dos elétrons no orbital 2p e é um ponto de referência de energia para o nível de Fermi. Se formos aproximar para o modelo de primeiros vizinhos este valor é tomado como nulo. A integral de transferência relacionada ao primeiro vizinho é representa por γ_0 enquanto que S nos fornece o valor da integral de superposição, também conhecida como integral de “overlap”. As expressões para γ_0 , S e $w(\vec{k})$ são dadas pelas equações (2.7), (2.8) e (2.9) respectivamente:

$$\gamma_0 = \langle \Phi_A(\vec{r} - \vec{R}) | H | \Phi_B(\vec{r} - \vec{R}') \rangle \quad (2.7)$$

$$S = \langle \Phi_A(\vec{r} - \vec{R}) | \Phi_B(\vec{r} - \vec{R}') \rangle \quad (2.8)$$

$$w(\vec{k}) = \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x \sqrt{3}a_{c-c}}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y \sqrt{3}a_{c-c}}{2}\right) + 4 \cos\frac{k_y \sqrt{3}a_{c-c}}{2}} \quad (2.9)$$

Com a_{c-c} sendo a distância entre carbonos na rede.

Na figura 3 podemos observar a relação de dispersão na primeira zona de Brilloüin. As bandas de valência (π) e condução (π^*) somente se tocam nos pontos K e K' chamados de pontos de Dirac.

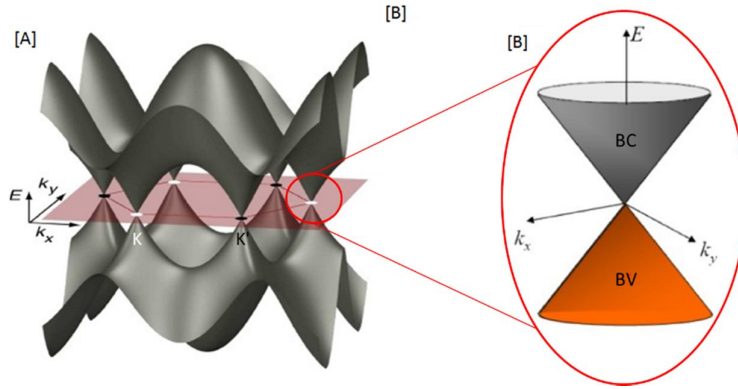


Figura 3. Relação de dispersão no grafeno [A]. Os pontos K e K' são representados por pontos brancos e pretos respectivamente. Em [B] a relação de dispersão próxima ao ponto K, similar ao espectro de energia em férmions de Dirac sem massa [28].

Esta configuração faz o grafeno ser chamado de semicondutor de “gap” zero visto que a banda de valência não se sobrepõem à banda de condução, porém se tocam nos pontos K e K'. Levando em conta o modelo de primeiros vizinhos, isto é, para $S = 0$, em torno de K os autovalores de energia possuem uma dependência linear com o vetor onda k . Desta forma, a expressão fica:

$$E = \pm \hbar v_f k \quad (2.10)$$

Com $v_f = 8.10^5 m/s$ sendo a velocidade dos elétrons no nível de Fermi.

Existe um mapeamento entre o modelo relativístico para partículas com spin $\frac{1}{2}$ e o modelo para o grafeno para partículas sem massa. A teoria proposta por Paul Dirac por volta de 1932 que correlaciona à teoria quântica com a relativística permitiu compreender o conceito de spin associado ao momento de dipolo magnético além de ter demonstrado que para cada partícula existe um antipartícula.

A equação de Dirac para o hamiltoniano associado às partículas e antipartículas é dada por:

$$\begin{pmatrix} mc^2 & 0 & c\hbar k_z & c\hbar(k_x - ik_y) \\ 0 & mc^2 & c\hbar(k_x + ik_y) & -c\hbar k_z \\ c\hbar k_z & c\hbar(k_x - ik_y) & mc^2 & 0 \\ c\hbar(k_x + ik_y) & -c\hbar k_z & 0 & mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi \\ \bar{\psi} \\ \phi \\ \bar{\phi} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi \\ \bar{\psi} \\ \phi \\ \bar{\phi} \end{pmatrix}$$

Figura 4. Equação de Dirac para partículas relativísticas no espaço tridimensional.

Onde as funções azuis representam as soluções para as partículas com spin para cima e para baixo enquanto as funções vermelhas representam as antipartículas com spin para cima e spin para baixo. Os valores possíveis de energias positivas e negativas de **E** são dados por:

$$E = \pm \sqrt{m^2 c^4 + \hbar^2 k^2 c^2}$$

Que plotado em um gráfico de **E** em função do vetor de onda **k** nos fornecerá um comportamento parabólico com uma separação duas vezes mc^2 (Figura 5).

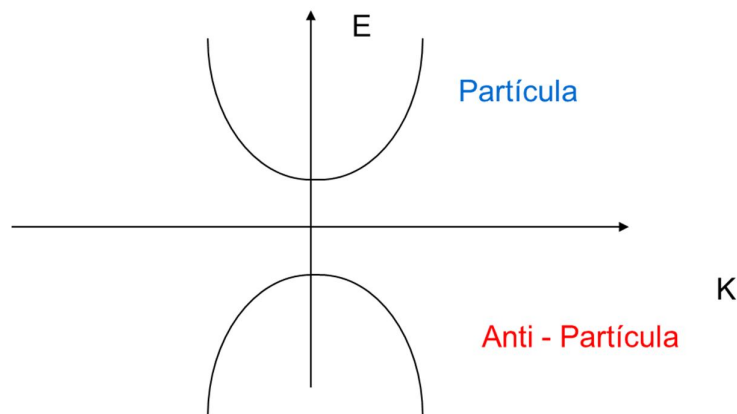


Figura 5. Comportamento da energia em função do vetor de onda. A separação entre as curvas é $2mc^2$.

Se considerarmos $m = 0$ e eliminarmos a contribuição em “z” para um sistema bidimensional na matriz 4×4 do hamiltoniano obteremos a seguinte equação matricial:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & c\hbar(k_x - ik_y) \\ 0 & 0 & c\hbar(k_x + ik_y) & 0 \\ 0 & c\hbar(k_x - ik_y) & 0 & 0 \\ c\hbar(k_x + ik_y) & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi \\ \bar{\psi} \\ \phi \\ \bar{\phi} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi \\ \bar{\psi} \\ \phi \\ \bar{\phi} \end{pmatrix}$$

Figura 6. Equação de Dirac para partículas sem massa no espaço bidimensional.

que descreve partículas de Dirac sem massa cuja solução é dada por:

$$E = \pm \hbar kc$$

Na figura 7 podemos ver o comportamento linear da solução neste modelo de partículas sem massa. Reparem que como a separação entre as soluções positivas e negativas dependia da massa, neste caso com $m = 0$, as curvas de cima e de baixo se tocam. A inclinação das retas é igual a $\pm \hbar c$.

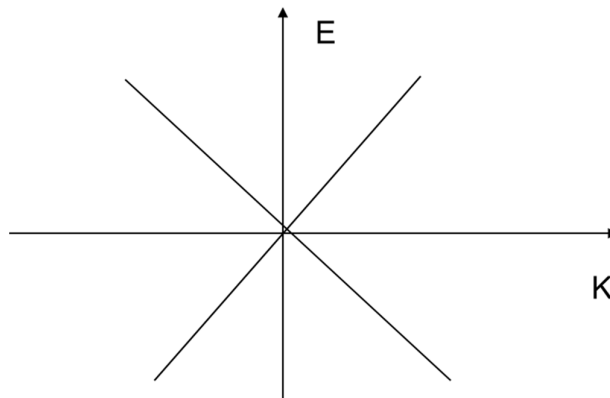


Figura 7. Comportamento linear da dispersão de energia em função do número de onda em torno K.

A equação de Dirac para o hamiltoniano que descreve o comportamento dos elétrons perto dos pontos de Dirac K e K' no grafeno é dada por:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & v_f(k_x - ik_y) \\ 0 & 0 & v_f(k_x + ik_y) & 0 \\ 0 & v_f(k_x - ik_y) & 0 & 0 \\ v_f(k_x + ik_y) & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_{eA} \\ \Psi_{eB} \\ \Psi_{bA} \\ \Psi_{bB} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \Psi_{eA} \\ \Psi_{eB} \\ \Psi_{bA} \\ \Psi_{bB} \end{pmatrix}$$

Figura 8. Equação de Dirac para os elétrons no grafeno.

Onde Ψ_{eA} e Ψ_{eB} são as funções para os elétrons na sub rede A e B e Ψ_{bA} e Ψ_{bB} as funções para os buracos da sub rede A e B respectivamente. A solução desta equação nos fornece uma dependência linear com o vetor de onda:

$$E = \pm v_f \hbar k$$

Na figura 9 podemos observar o comportamento linear da dispersão em torno dos pontos de Dirac em que mostramos dois cones adjacentes onde a parte de baixo representa a banda de valência e a parte de cima banda de condução. Neste contexto teremos a formação do par elétron buraco (“partícula e antipartícula”) que será de grande utilidade nos processos Raman ressonantes.

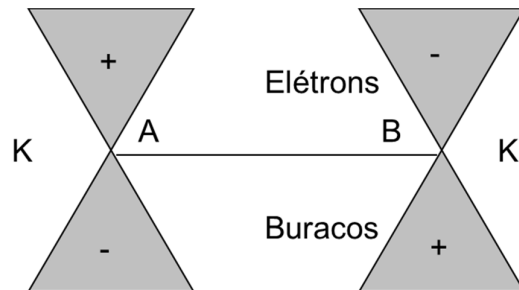


Figura 9. Cones em torno de K e K'. Banda de valência constituída de buracos e a banda de condução constituída de elétrons.

Quando dizem que os portadores de carga no grafeno se comportam como partículas relativísticas não quer dizer que as partículas no grafeno (elétrons) viajem com velocidade próxima da luz, visto que no nível de Fermi a velocidade dos elétrons é 300 vezes menor que a velocidade da luz. Podemos ver que a forma hamiltoniano que descreve o comportamento dos elétrons é a mesma que descreve as partículas de Dirac sem massa. O que se aborda na verdade é o mapeamento entre os dois modelos revelando o mesmo comportamento linear para dispersão de energia em função do vetor de onda.

3

Técnicas de produção

O primeiro método para obtenção de amostras de grafeno que foi introduzido pelos vencedores do prêmio Nobel, consiste em esfolhear sucessivamente com o auxílio de uma fita adesiva uma ou mais camadas de grafeno da superfície de um cristal de grafite. O primeiro passo na direção da obtenção de amostras de grandes áreas foi feito com amostras crescidas em cristais de carbeto de silício 6H-SiC tratados em UHV a altas temperaturas. Este método promove o crescimento de uma camada de grafeno epitaxial na face carbono desses cristais [29][30]. Outros dois métodos que ainda são amplamente utilizados são a clivagem de cristais de grafite e a esfoliação de grafite a partir da intercalação de diferentes compostos. Porém, tais métodos podem gerar folhas de grafeno com pequenas áreas e com alta densidade de defeitos. O método mais promissor e o que desperta maior interesse é o de crescimento CVD (*chemical vapor deposition*) de filmes de grafeno em substratos metálicos, processo no qual o grupo da Universidade do Texas em Austin foi pioneiro [31]. Este método permite obter amostras de grafeno puro e dopadas em grandes áreas de alta qualidade em uma variedade de substratos e precursores.

3.1.

Esfoliação Mecânica

O processo de esfoliação mecânica consiste em destacar sucessivamente com o auxílio de uma fita adesiva uma ou mais camadas de grafeno da superfície de um cristal de grafite altamente ordenado (HOPG) sintético de alta pureza ou grafite natural, e em seguida gruda-se a fita adesiva em um substrato de óxido de silício (espessura da camada oxidada de 300 nm ou 90 nm) [1]. A figura 10.A mostra um esquema ilustrativo do processo de transferência do grafeno para um substrato de SiO₂/Si.

O problema na utilização deste método decorre do fato de que não é possível antever qualquer aplicação em larga escala do grafeno usando tal

procedimento uma vez que a obtenção de grafeno é ao acaso. Entretanto, as amostras obtidas por esfoliação podem ser utilizadas para estudar e fabricar dispositivos devido à alta qualidade dos flocos de grafeno. A etapa final da transferência do grafeno obtido pelo processo de esfoliação mecânica consiste em pressionar a fita em um substrato de silício com uma espessura da camada oxidada de 300 nm ou 90 nm de tal forma que ao ser analisado com um microscópio óptico observa-se uma ou poucas camadas de grafite através da diferença de caminho óptico entre as regiões com e sem grafeno [32]. Na figura 10.B podemos observar este contraste de interferência devido à diferença de caminho óptico. Na imagem observamos uma ou mais camadas de grafite, onde planos mais escuros representam grafeno de várias camadas e planos mais claros monocamadas ou bicamadas.

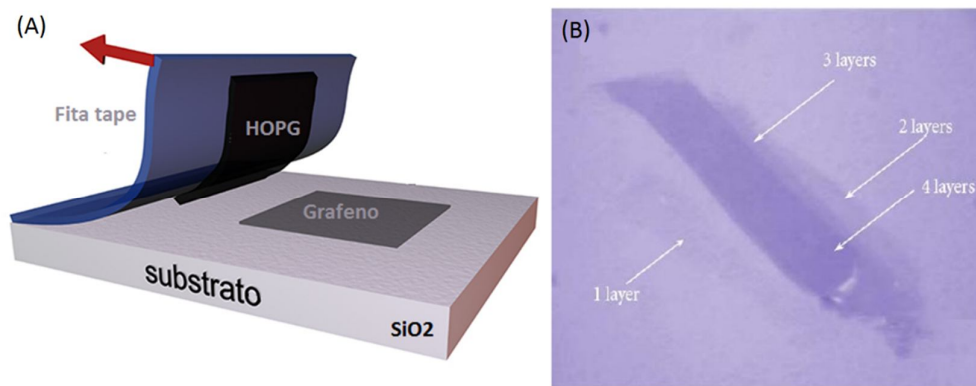


Figura 10. Imagem ilustrativa do processo de transferência utilizando o método de esfoliação mecânica (A). O resultado da esfoliação do grafite é depositada em um substrato de silício com 300 nm de camada oxidada e observado em um microscópio óptico (B). [33].

3.2. Sublimação de carbetos

A técnica de sublimação de carbetos permite obter amostras de grafeno a partir de um substrato, em geral, carbeto de silício (SiC) tratados em UHV (*ultra high vacuum*) a altas temperaturas [34]. Em geral utiliza-se o carbeto de silício 6H, pois possui uma forma hexagonal na superfície deste cristal. Este processo viabiliza aplicações em nanoeletrônica visto que o substrato que contém o carbono é o mesmo utilizado na aplicação de modo a não ser necessária a realização de uma transferência do material. Este método consiste em promover o crescimento

de uma camada de grafeno epitaxial na face carbono desses cristais, e para isso um elemento químico diferente do carbono (Si) sublima enquanto o carbono restante se organiza na forma de um cristal hexagonal. O crescimento pode ser feito tanto na face do silício quanto na face do carbono do carvão de silício, com características próprias em cada uma das faces [35]. Entretanto, ainda é necessário aprimorar a técnica de modo a se obter amostras de uma ou mais camadas de grafeno mais homogêneas e livres de defeitos [29].

3.3. Deposição química na fase vapor (CVD)

A técnica CVD usada na produção de filmes de grafeno é a mais amplamente utilizada e seu sucesso repousa na sua simplicidade e flexibilidade na incorporação de precursores gasosos, líquidos e sólidos. O método consiste em expor fontes carbonáceas sobre um metal catalisador em um forno tubular a altas temperaturas, tipicamente em torno de 1000 °C. Inicialmente o substrato é exposto a um fluxo de H₂ de modo a reduzir óxidos presentes na superfície e, em uma segunda etapa, o substrato é exposto a um fluxo do elemento precursor. Substratos metálicos como, por exemplo, Níquel [36][37][38], Rutênio [39], Irídio [40] e Paládio [41] já foram utilizados como catalisadores, porém os substratos de Cobre são os mais usados por possuírem baixo custo e baixa solubilidade do carbono que faz o processo de crescimento da camada de grafeno ser auto-limitante [42][43][44]. A dissolução do metal permite a transferência de grandes áreas (~cm²) de grafeno para diferentes substratos.

A técnica de crescimento CVD possibilita crescer filmes de grafeno policristalinos e monocristalinos de grandes áreas (acima de 60 cm) [31] [45] dependendo diretamente da densidade dos pontos de nucleações do grafeno sobre o cobre conhecidos também como grãos. Durante o crescimento via técnica CVD, a exposição do cobre a 1000 °C faz com que a sua superfície seja modificada gerando grãos no cobre com tamanhos médios de poucos micrómetros e orientações cristalográficas distintas. O crescimento do grafeno ocorre dentro dos grãos como também nas fronteiras entre eles. Para o crescimento de monocristais é necessário reduzir ao máximo os sítios de nucleação para que se possa ser possível obter filmes com uma única orientação cristalográfica [46] [45]. Além

dos defeitos pontuais como as vacâncias, impurezas substitucionais ou intersticiais, existem os defeitos estruturais estendidos podendo chegar a distâncias de poucos nanômetros. Dentre eles podemos citar a fronteira de grãos (FG). Em geral o grafeno, como também outros materiais que possuem natureza policristalina são compostos por pequenos grãos com orientações diferentes. Conforme o crescimento prossegue os grãos surgem de modo independente um dos outros até o ponto que ocorre um encontro entre os grãos através do processo de coalescência. Após o processo de crescimento observam-se defeitos estruturais dentre eles a fronteira dos grãos que é definida como sendo a região de encontro entre um ou mais grãos. A formação do grafeno no centro dos grãos vai ser diferente da que ocorre na fronteira dos grãos e isto vai ser um fato importante na análise das imagens das amostras desta tese por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As propriedades físicas, elétricas e de transporte como, por exemplo, a mobilidade e a condutividade são afetadas de maneira drástica pela presença da FG em amostras de grafeno. Além de funcionar como centro espalhador de cargas, as FG servem como canais ou centros de segregação de impurezas.

3.3.1. Precusores

Os precursores a serem utilizados durante a formação do grafeno são pontos fundamentais para obtenção do grafeno puro e com a presença de dopantes tipo-n ou tipo-p. Recentemente Abdeladim e colaboradores [47] obtiveram grafeno utilizando fontes líquidas contendo carbono (Etanol, Propanol, Metanol) e compararam com a amostras obtidas utilizando metano como precursor. Os resultados expostos pelos autores revelam que amostras obtidas utilizando metano possuem maior qualidade em relação a amostras obtidas utilizando etanol, propanol e metanol. A explicação para este fato decorre de que a molécula de metano possui um átomo de carbono e quatro átomos de hidrogênio enquanto que nos outros precursores líquidos possuem além do carbono e hidrogênio, átomos de oxigênio que são indesejáveis em um crescimento de grafeno (Tabela 1).

Metano	CH_4
Etanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
1- Propanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Metanol	CH_3OH

Tabela 1. Fórmula molecular do metano e dos precursores líquidos.

Fontes sólidas têm sido utilizadas para obtenção do grafeno puro. Zhengzong e colaboradores obtiveram grafeno puro utilizando o PMMA (poly(methyl methacrylate) como precursor a temperaturas menores que 800 °C [48]. Hengxing e colaboradores obtiveram grafeno de camada simples utilizando um filme de 20 nm de carbono amorfo como fonte de carbono [49]. Os autores apresentaram uma mobilidade de ($\sim 3700 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), bem alta em relação a obtida utilizando PMMA como precursor [48]. Algumas fontes gasosas e sólidas contendo boro têm sido utilizadas, como por exemplo, ácido bórico (H_3BO_3) [16], gás diborana B_2H_6 [18], trióxido de boro (B_2O_3) [15], ácido fenilbórico ($\text{C}_2\text{H}_7\text{BO}_2$) [17] e tribromo de boro (BBr_3) [13]. Somente um trabalho usando fontes líquidas foi relatado até os dias de hoje [21]. Os autores utilizaram trietilborana como precursor para o crescimento de grafeno, porém a montagem experimental utilizada não permite controlar o valor da pressão no momento do crescimento. A utilização da diborana como precursor também é um agravante devido à sua toxicidade e devido ao fato de depender de uma estrutura de segurança para os pesquisadores e técnicos envolvidos no processo. Além disso, a utilização de fontes sólidas requer uma montagem extra no sistema de CVD. Na presente tese utilizou-se triisopropil borato $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{B}$ como fonte líquida para o crescimento de grafeno dopado com boro. A vantagem de se trabalhar com esta fonte perante as outras fontes utilizadas na literatura é o controle melhor com relação à toxicidade, o fato da fonte fornecer simultaneamente átomos de carbono e boro e de não depender de uma estrutura de segurança sofisticada.

3.3.2. Substrato

A questão do substrato ou catalisador é um ponto importante visto que a qualidade do grafeno produzido vai depender da morfologia e pureza da superfície a qual será crescido e da solubilidade do carbono neste substrato nas condições ótimas de crescimento. Vários metais de transição têm sido utilizados como catalisadores principalmente o níquel e cobre, e em alguns casos paládio e irídio. O cobre se tornou o substrato mais utilizado devido ao seu baixo custo e principalmente a baixa solubilidade do carbono no cobre a 1000°C, que é a temperatura típica de crescimento. Durante o resfriamento do crescimento a precipitação do excesso de carbono pode aumentar a espessura do filme [31]. Desta forma a baixa solubilidade (0.0076 %) do carbono no cobre permite minimizar esta precipitação gerando filmes com boa qualidade (Figura 11). Outro fato importante é que as folhas de cobre que possuem espessuras próximas de 25 μm podem ser corroídas facilmente viabilizando a transferência do grafeno para outros substratos.

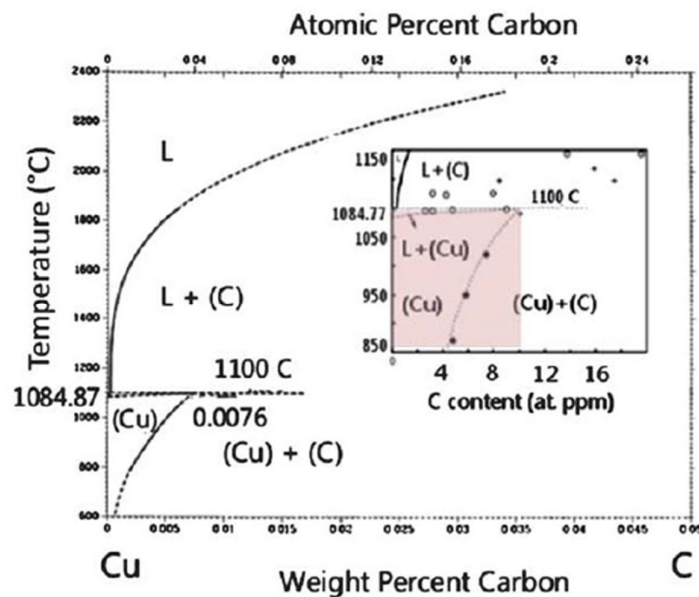


Figura 11. Solubilidade do carbono que no cobre chega a 0,008% perto das temperaturas de crescimento, tipicamente 1000-1100° C [50].

3.3.3. Crescimento de Grafeno

O processo de obtenção de amostras de grafeno sobre substratos metálicos via CVD é um processo que foi introduzido em 2009 [31]. Atualmente, vários grupos estão voltados para a produção do grafeno utilizando metano (CH_4) como precursor em sistemas LPCVD ou APCVD (*atmospheric pressure chemical vapor deposition*). A diferença entre a qualidade do grafeno crescido nestas duas variações do sistema CVD esta associada a uma diferença na cinética do fenômeno de crescimento.

Recentemente, o Laboratório de Revestimentos Protetores e Materiais Nanoestruturados do departamento de Física da PUC-Rio montou um sistema LPCVD que permite crescer o grafeno utilizando fontes gasosas, líquidas e sólidas. A produção de grafeno utilizando fonte líquida possibilita o grande avanço na área de dispositivos baseados em grafeno dopados de forma substitucional devido a grande versatilidade perante outras técnicas relatadas na literatura. Atualmente o laboratório produz diariamente amostras de grafeno de tamanhos variados, adequados para o uso na produção de dispositivos, sensores e membranas com dimensões que vão da ordem de dezenas de micrometros a poucos centímetros. O crescimento é baseado na introdução de gases diluentes inertes (H_2 e Ar) e um gás ou vapor de fonte líquida carbonácea (metano, acetileno, etanol, propanol, metanol e etc...) dentro de um tubo de quartzo inicialmente a baixas pressões ($10^{-4} - 10^{-3}$ Torr). Durante o crescimento os gases difundem até a superfície do substrato e são adsorvidos na superfície. Os átomos que foram adsorvidos interagem para formar o filme. Os subprodutos da reação são eliminados da câmara pelo arraste gerado por bombas de vácuo (Figura 12).

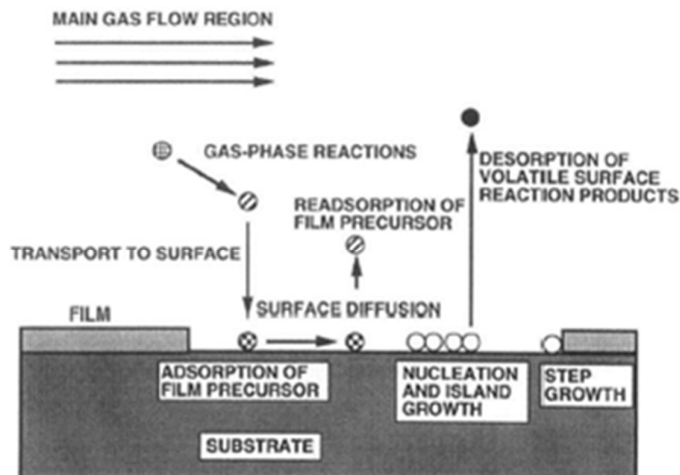


Figura 12. Esquema ilustrativo que mostra os processos que ocorrem durante o crescimento de grafeno [51].

Basicamente o crescimento de grafeno pode ser dividido em 4 etapas: a) O Substrato catalizador é exposto aos gases inertes enquanto a temperatura ótima é estabelecida; b) O óxido de cobre presente na superfície é reduzido em hidrogênio. Durante este processo verifica-se o aumento do tamanho de grãos no cobre e a uma redução dos defeitos na superfície ; c) o substrato é exposto ao precursor; d) O sistema é resfriado a 300 °C por minuto. Durante a etapa b o substrato é exposto a 1000 °C o que faz a superfície mudar sua morfologia gerando grãos com tamanhos e orientações cristalográficas distintas como mencionado anteriormente. O processo de crescimento ocorre dentro dos grãos do cobre a partir dos sítios de nucleação. Pequenos “grãos” de grafeno se expandem a partir do ponto de nucleação e posteriormente coalescem para formar os domínios de grafeno. A uniformidade do filme pode ser obtida pelo controle da forma com que as espécies químicas são levadas à superfície. Este controle da pressão, temperatura, tempo, limpeza do tubo de quartzo são cruciais para que se obtenham filmes de grafeno de alta qualidade.

4

Técnicas de Caracterização

As amostras de grafeno puro e de grafeno dopado foram caracterizadas por espectroscopia Raman, para a análise estrutural e informação sobre o número de camadas (mapas unidimensionais de alta resolução foram feitos com Raman), espectroscopia de fotoelétrons induzido por raios x (XPS), para a quantificação e determinação do ambiente químico dos dopantes, microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM), para caracterização da superfície da amostra.

4.1.

Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma ferramenta experimental largamente utilizada no estudo das propriedades estruturais do grafeno, uma vez que através dela é possível investigar os espectros vibracionais e também a estrutura eletrônica do grafeno através do efeito Raman ressonante [52]. Existem dois tipos de espalhamentos da luz em materiais, elásticos e inelásticos. O espalhamento elástico também conhecido como espalhamento Rayleigh é definido como sendo um espalhamento em que a energia incidente é igual a refletida. No espalhamento inelástico, os elétrons excitados pelo fóton incidente que foi absorvido são promovidos da banda de valência para a banda de condução. Durante este processo a energia refletida pode ser maior (Anti-Stokes) ou menor (Stokes) que a incidente que estará associada a um ganho ou perda de energia durante este processo. O fato da existência destas duas possibilidades para o fóton refletido se deve a absorção ou criação de um fônon fazendo com que a energia vibracional seja menor ou maior. Não serão discutidos os efeitos (Anti-stokes) e ficaremos focados em processos cuja energia do fóton espalhado seja menor que a energia incidente (Stokes). Nestes processos teremos um aumento da energia vibracional na amostra que permitirá extrair a assinatura Raman do grafeno.

A perturbação da nuvem eletrônica devida à interação da radiação eletromagnética com uma molécula gera a separação das cargas dentro destas moléculas. Este fenômeno de separação é chamado de momento de dipolo induzido. O espalhamento da luz incidente é consequência da interação destes dipolos com a radiação eletromagnética incidente. Faremos aqui um tratamento clássico levando em conta a dependência entre o campo elétrico E incidente com o momento de dipolo p no material dada por:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (4.1)$$

Com α sendo a polarizabilidade eletrônica característica de cada material e que está associada com a posição dos átomos e do tipo de ligações presentes. Podemos expandir a polarizabilidade em série de Taylor para pequenos deslocamentos dos átomos em relação as suas posições de equilíbrio.

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)(0)q + \dots \quad (4.2)$$

Onde “ q ” representa a coordenada normal do sistema utilizado. Se formos desprezar os termos de ordem superior, obteremos as seguintes expressões para q e E :

$$q = q_0 \cos(\omega t) \quad (4.3)$$

$$E = E_0 \cos(\omega_0 t). \quad (4.4)$$

Com q_0 sendo a amplitude da posição q , ω_0 a frequência angular da radiação incidente e ω a frequência angular do modo vibracional harmônico dos átomos da rede. Vemos assim a dependência da polarizabilidade do material com a frequência da radiação incidente como também das frequências das vibrações moleculares. Substituindo as equações (4.2), (4.3) e (4.4) em (4.1) e se utilizando de relações trigonométricas obteremos a expressão final para o momento de dipolo induzido:

$$p = \alpha_0 E_0 \cos(w_0 t) + \frac{q_0 E_0}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right) (0) [\cos(w_0 + w)t + \cos(w_0 - w)t] \quad (4.5)$$

O primeiro termo da expressão (4.5) está associado à radiação incidente e representa o espalhamento elástico do processo. Para que haja um deslocamento dos átomos causados pela vibração a derivada com relação à q na equação (4.5) deve ser não nula para que tenhamos uma mudança na polarizabilidade. O segundo termo da equação possui a soma de dois termos de menor e maior frequência associados aos fenômenos Stokes e Anti-Stokes respectivamente.

Sabemos que um fônon representa um “quantum” de energia vibracional em uma rede cristalina, que durante um processo de espalhamento inelástico perde ou ganha energia. Este processo como comentado anteriormente resulta em um aumento ou uma redução da frequência angular w_s do fóton espalhado com $w_s = w_0 \pm w$ com w sendo a frequência do fônon na rede cristalina. Desta forma o processo Stokes acontece quando a frequência do fóton espalhado é menor que a frequência do fóton incidente. E processo Anti-stokes acontece quando a frequência do fóton espalhado é maior que a frequência do fóton incidente. Os três processos são ilustrados na figura 13:

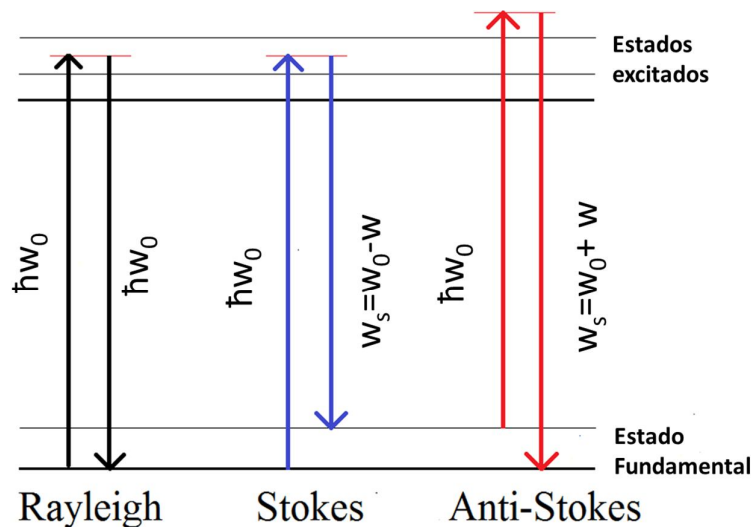


Figura 13. Esquema ilustrativo dos processos Raman possíveis que ocorre entre o estado fundamental e o estado excitado, Rayleigh (preto), Stokes (azul) e Anti-stokes (vermelho).

A estratégia da técnica Raman consiste em medir a intensidade luminosa espalhada de uma amostra em função da frequência e a partir disto obter as frequências dos fônons do material que irão revelar a assinatura vibracional da região da amostra em análise. Neste caso, considere λ_0 e λ_s os comprimentos de onda incidente e espalhada respectivamente. Para o cálculo da diferença energética entre os níveis vibracionais inicial e final utiliza-se a seguinte equação:

$$\nu = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_s} \quad (4.6)$$

Esta diferença energética é chamada de deslocamento Raman e é medida em cm^{-1} . Quando mais de um fônon estão envolvidos no processo, dizemos que o processo é de segunda ordem ou mais. Nestes processos obtém-se de forma similar uma expressão para a intensidade Raman em função da soma das energias dos fônons.

4.1.1.

Instrumentação: Raman Confocal

O espectrômetro Raman que utilizamos em nosso laboratório é um Raman Confocal (configuração Upright) da NT-MDT, modelo NTEGRA SPECTRA, equipado com um detector CCD (*Charge Couple Device*) com sistema de resfriamento termoeletrônico (com temperatura de trabalho de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) e um microscópio ótico com uma lente objetiva de 100x de aumento utilizada para focalizar o feixe do laser na amostra e para coletar a luz retroespalhada. O comprimento de onda do laser de trabalho utilizado no espectrômetro Raman é de 473 nm com uma potência máxima de 50 mW. A Figura 14 mostra uma foto do espectrômetro Raman utilizado nesta tese.

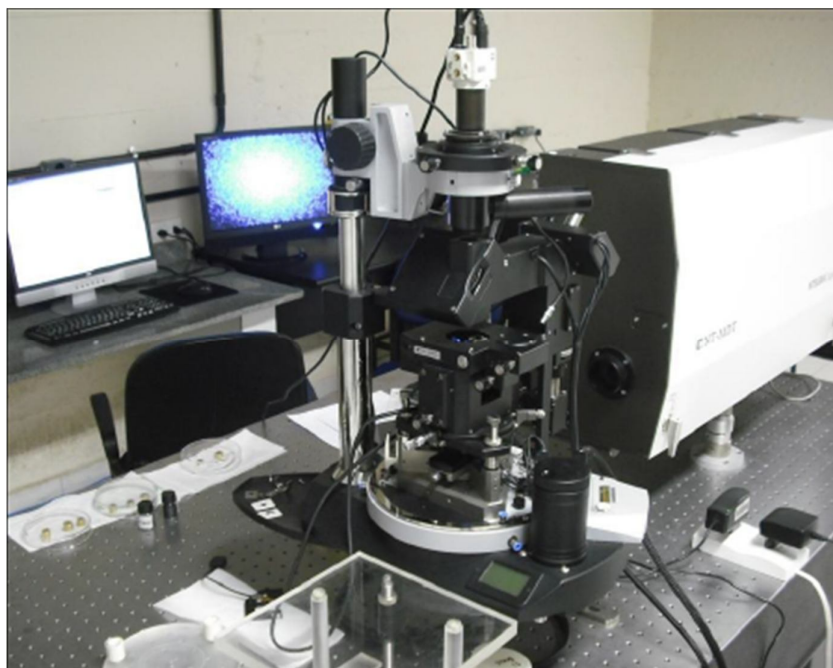


Figura 14. Espectrômetro Raman confocal da NT-MDT integrado com AFM

O espectrômetro Raman confocal da NT-MDT permite obter mapas 2D e 1D por Raman Confocal além de estar integrado com um microscópio de força atômica (AFM) e tunelamento (STM). Esta integração permite fazer imageamento na mesma região analisada pelo Raman. O detector pode capturar espalhamentos fora do foco o que é indesejável para análise. Desta forma o espectrômetro Raman possui um pequeno orifício no local a onde a luz espalhada é capturada. Este orifício funciona como uma espécie de filtro que bloqueia informação vinda de fora do foco. Como veremos adiante, uma boa focalização durante a medida pode reduzir a detecção das respostas vibracionais vindas do ar, mais especificamente, do oxigênio e do nitrogênio.

4.1.2. Espectro Raman no grafeno

A espectroscopia Raman permite estudar estados vibracionais de diferentes alotropias do carbono como, por exemplo, grafite, carbono amorfo, nanotubos, fulerenos e grafeno. O conjunto de fônons típicos de cada material pode ser expresso através da relação de dispersão, onde suas frequências são representadas em função dos pontos de simetria Γ , M e K. Como visto anteriormente, a célula

unitária possui dois átomos, cada um com 3 graus de liberdade totalizando 6 graus de liberdade. Estes graus de liberdade estão associados aos modos normais de vibração no grafeno. As seis curvas de dispersão podem ser visualizadas na figura 15 e são calculadas resolvendo a equação de movimento para os deslocamentos tridimensional do átomo. Os modos são divididos em três modos óticos oTO, iTO e LO e três modos acústicos oTA, iTA e LA com valor nulo para frequência no ponto central da zona de Brilloüin ou ponto Γ . Neste contexto, os fônons podem se deslocar ao longo do plano da rede (i) ou fora do mesmo (o), realizar translações transversais (T) ou longitudinais (L). A figura 15 mostra as 6 curvas de dispersão.

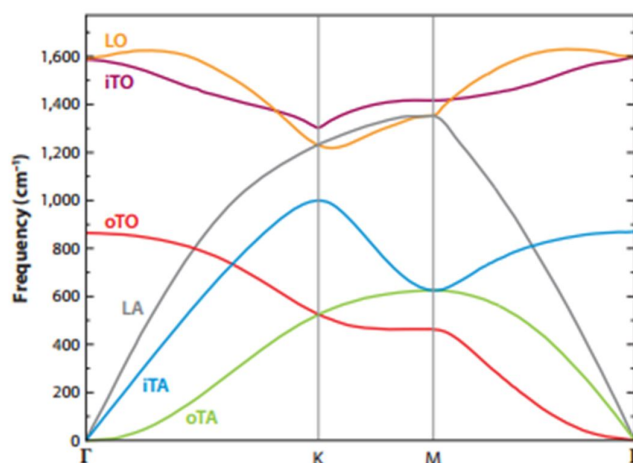


Figura 15. Seis curvas de dispersão no grafeno congregando ramos óticos e acústicos dentro e fora do plano da rede do grafeno. [53].

Na figura 16 é possível observar dois espectros Raman, um referente ao grafeno puro transferido para o quartzo (A), e outro referente a uma amostra dopada com defeitos (B). As principais características do espectro Raman do grafeno são a banda G, D e G' (ou 2D) que podem ser observadas na figura 16.A que representa uma amostra de grafeno puro transferido para o quartzo. Na figura 16.B temos o espectro Raman de uma amostra dopada com defeitos a onde podemos ver algumas bandas que não são observadas no grafeno puro. São elas, D' e D + D'. Além dos picos principais podemos observar dois picos que aparecem em ambos os espectros, D + D'' e 2D'. Um pico estreito identificado com a letra N é devido ao nitrogênio no ar e sua posição é usada para a calibração em frequência do espectro.

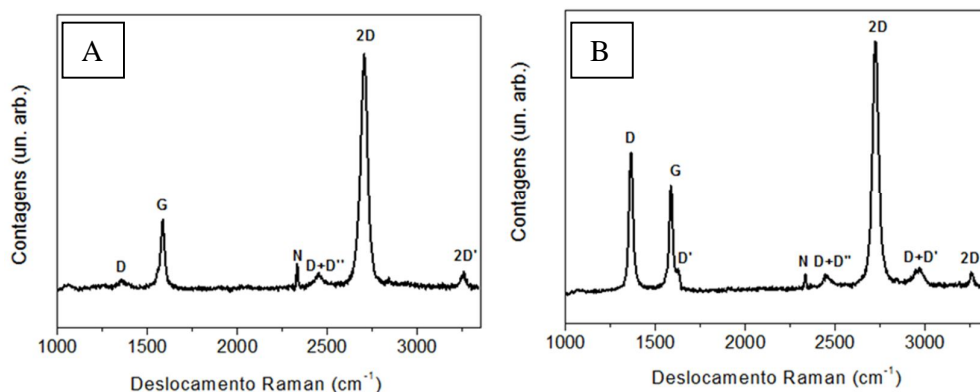


Figura 16. Espectro Raman do grafeno puro e dopado transferido para o quartzo em uma amostra sem defeitos (A) e com defeitos (B).

Todas estas bandas são geradas a partir de processos envolvendo um ou mais fônons, devido a presença de defeitos, a processos intra-vales com o elétron espalhado para dentro do mesmo cone e processos inter-vales onde um elétron pode ser espalhado para outro cone de Dirac equivalente, de K para K'.

A banda G localizada em $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ tem a sua origem nas vibrações tangenciais das ligações C=C no plano da rede. Estas vibrações na rede acontecem em direções opostas para os dois átomos A e B da célula unitária. Conhecida também como banda gráfitica, a banda G é causada por um processo ressonante de primeira ordem envolvendo um fônon no processo. Este processo é representado na figura 17.a. A banda 2D pode ser utilizada para determinar o número de camadas do grafeno. A velocidade com que as transições acontecem é evidenciada pela pequena largura a meia altura do pico, *Full Width at Half-Maximum* (FWHM). A banda D $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ tem sido comumente atribuída como característica de desordem induzida devido a uma distorção da rede, e sua posição depende da energia do laser [54][55].

Estes defeitos podem ser devido à substituição de heteroátomos na rede do grafeno, vacâncias e contornos de grão. A banda D é originada a partir de um processo de dupla ressonância envolvendo dois cones de Dirac. No processo de dupla ressonância, um elétron com momento k_a é excitado por um fóton incidente gerando um par elétron-buraco. Em seguida o elétron é espalhado inelasticamente por um fônon com momento q para um estado com momento k_b . Por fim, o elétron é espalhado elasticamente de volta para k_a , por um defeito e se recombina

com o buraco, emitindo um fóton. O mesmo processo acontece com a banda 2D, porém o elétron é espalhado de volta para k_a por um fônon. A intensidade e largura do pico D são usadas para estudar os tipos de defeitos e a razão das intensidades entre as bandas D e G traz informação se uma amostra é mais defeituosa ou não. A banda G' conhecida também como 2D localizada em torno de 2733 cm^{-1} representa o modo Raman de segunda ordem [54] e sua intensidade será útil na avaliação da qualidade do grafeno produzido. A banda 2D é originada a partir do espalhamento por dois fônons de momentos opostos na vizinhança do ponto K. A banda 2D corresponde a um “*overtone*” da banda D porém não necessita de um defeito para ser ativada [54]. A banda 2D traz a informação se o grafeno tem uma ou mais camadas atômicas e o formato dessa banda muda com diferentes camadas além de sofrer deslocamento para o azul conforme aumentamos o número de camadas do grafeno [54]. A intensidade da banda 2D reduz quando a amostra possui defeitos ou impurezas introduzidas na rede. Veremos nos resultados desta tese a evolução da banda 2D com o aumento de defeitos provocados pelo aumento na pressão de crescimento.

Outras bandas (D' , D'' e $2D'$) associadas a processos de segunda ordem podem ser vistas nos espectros da figura 16. A banda D' surge como um “ombro” do lado direito da banda G e em geral aparece em amostras defeituosas ou com impurezas incorporadas. A banda D' se origina a partir da dupla ressonância no processo de espalhamento de segunda ordem no mesmo cone em torno do ponto K [56]. Ativada por defeitos e observada em torno de 1620 cm^{-1} , a banda D' pode ser utilizada para calcular a razão de intensidades $I_{D'}/I_D$ que traz informação se o defeito é associado a uma vacância ou a dopagem substitucional. Quando esta razão for 7 estamos diante de um buraco ou lacuna. Quando este valor se aproxima de 13 dizemos que o defeito está associado a um sítio sp^3 tridimensional. Para valores próximos de 3,5 teremos defeitos de borda (valores típicos para um laser de 2,41 eV) [57]. A banda de segunda ordem $2D'$ em torno de (aproximadamente 3300 cm^{-1}) é ativada na presença de dois fônons de momentos opostos no mesmo cone de Dirac. Nunca visualizada em um espectro Raman, a banda D'' em torno de 1100 cm^{-1} está relacionada a um modo acústico do ramo LA em amostras com defeitos [58]. Existem outras bandas que são combinações de bandas conhecidas como, por exemplo, $D + D'$ situada em torno de 3000 cm^{-1} , que é ativada por defeitos e surge com a combinação de fônons com

diferentes momentos em torno de K e Γ [59]. Na figura 17 podemos ver a maioria dos processos Raman conhecidos discutidos acima:

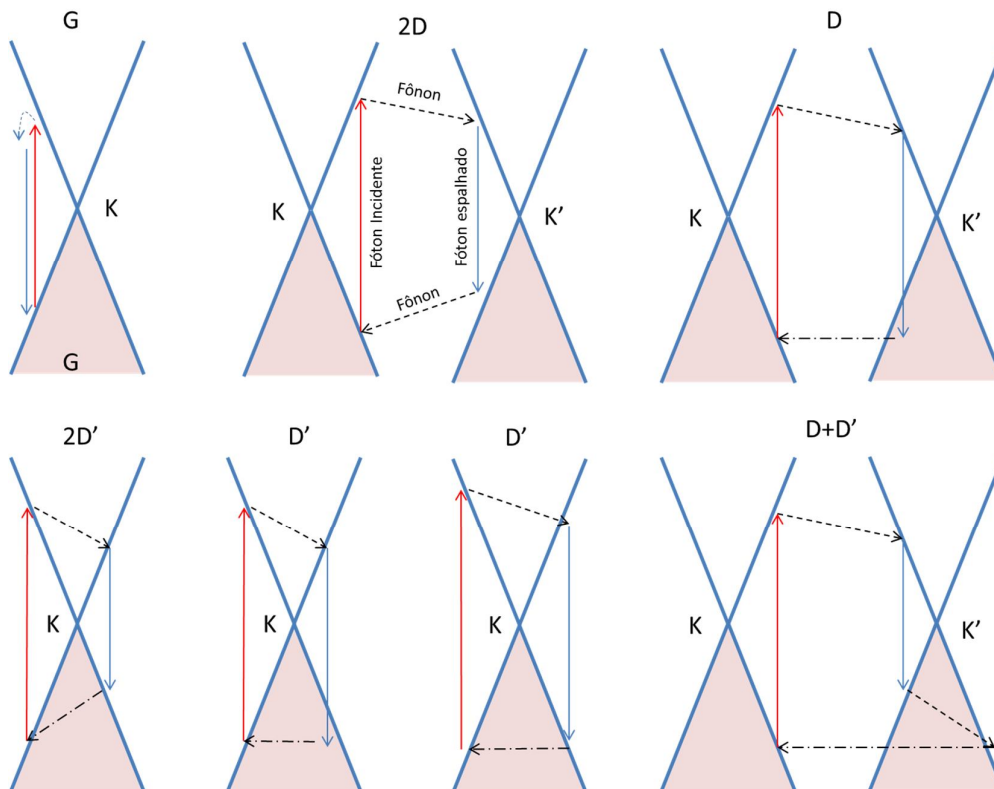


Figura 17. Processos Raman de 1º ordem e 2º ordem, em um mesmo cone ou envolvendo dois cones. Os fótons incidentes e espalhados são representados por setas vermelhas e azuis respectivamente. Setas com traço representam espalhamento por um fônon e seta (traço+ponto) horizontais representam elétrons sendo espalhado por defeitos.

4.2.

Espectroscopia de fotoelétrons induzidas por raios x (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X é uma técnica de análise de superfícies utilizada para analisar diferentes materiais. Esta técnica foi desenvolvida por Kai Siegbahn por volta dos anos cinquenta e baseia-se no efeito fotoelétrico [61]. O efeito fotoelétrico é um fenômeno no qual elétrons são arrancados da amostra (fotoelétrons) após a interação com a radiação eletromagnética, esta podendo ser raios x, visível ou outra faixa de comprimento de onda. As fontes de raios x utilizadas em geral são de magnésio $MgK\alpha$ (1.253,6 eV) e alumínio $AlK\alpha$ (1.486,3 eV). Quando um fóton interage com um elétron ele pode passar toda energia para o elétron através da absorção levando à ionização

do átomo. Este processo de interação também gera um íon com uma vacância em uma de suas camadas o que faz com que haja um rearranjo dos elétrons no átomo para que a vacância deixada seja ocupada por um elétron de uma camada mais externa do átomo. O excesso de energia é devolvido como um fóton de raios x (raios x característicos) ou como um elétron. Neste último caso, o processo é chamada de emissão Auger. Ambos, raios x e elétron trazem a informação do átomo emissor, pois a energia da radiação característica depende da energia de ligação dos elétrons com o núcleo do átomo.

As interações fotoeletrônicas só podem ocorrer quando a energia de ligação do elétron é menor que a energia do fóton. Parte da energia do fóton é usada para remover o elétron do átomo e a outra parte é transferida para o elétron como energia cinética. A distribuição de energias cinéticas dos fotoelétrons pode ser medida por um analisador de elétrons e assim, um espectro é obtido. A função do analisador é coletar os elétrons emitidos e medir suas energias cinéticas. Do ponto de vista da lei da conservação da energia podemos dizer que:

$$E(A) + h\nu = E(A^+) + E(e^-) \quad (4.7)$$

Onde $E(A)$ e $E(A^+)$ representam as energias do átomo neutro e excitado respectivamente. $E(e^-)$ representa a energia do elétron e $h\nu$ a energia do feixe incidente.

Reagrupando os termos, teremos que:

$$h\nu - (E(A^+) - E(A)) = E(e^-) \quad (4.8)$$

$$KE = h\nu - (E(A^+) - E(A)) \quad (4.9)$$

Onde KE representa a energia cinética do elétron.

O termo entre parênteses que representa a diferença de energia entre o átomo neutro e excitado é chamado de “energia de ligação” *binding energy* (BE) do elétron. Assim, obteremos a equação de Einstein.

$$KE = h\nu - BE \quad (4.10)$$

Desta forma podemos obter a energia de ligação a partir da energia cinética medida pelo analisador. A equação acima é válida tomando o vácuo como referência para as energias. Mas na realidade estaremos trabalhando com sólidos e neste caso usa-se o nível de Fermi como referência para as energias. Desta forma uma correção na equação 4.10 torna-se necessário para que possamos incluir a função trabalho do espectrômetro que é também uma barreira para o elétron emissor. Assim a equação mais geral fica:

$$BE = h\nu - KE - \Phi_E$$

Onde $\Phi_E = E_{\text{vácuo}} - E_{\text{fermi}}$ é a função trabalho do espectrômetro [60] [61]

Um equipamento XPS conta com uma câmara de ultra alto vácuo a onde as amostras são irradiadas por raios x e um analisador. Se a energia do feixe incidente ($h\nu$) for maior ou igual que a energia de ligação (BE) de um elétron do nível de caroço de um átomo, estes serão emitidos da superfície e separados de acordo a sua energia cinética por um analisador eletrostático e coletados por um detector.

O XPS utilizado neste trabalho pode ser visto na figura 18 e conta com um analisador hemisférico modelo *Alpha 110*, da *VG Thermo* a onde os fotoelétrons são separados em energia, e em seguida captados por sete detectores chamados “*channeltron*” capazes de transformar os elétrons em corrente amplificada que é processada posteriormente por um sistema multicanal capaz de melhorar a relação sinal-ruído. Finalmente, o espectro é registrado como intensidade (contagens por segundos) vs. energia cinética dos fotoelétrons ou de sua energia de ligação [61]. A fonte de raios-X utilizada neste trabalho foi de Magnésio $Mg\alpha$, porque evita a superposição de picos de interesse daqueles que tem como origem elétrons Auger..

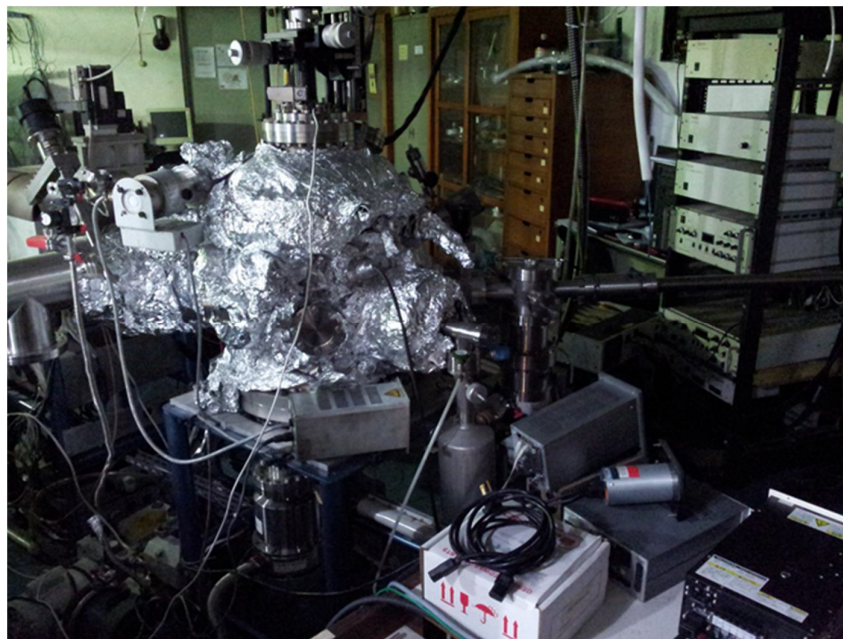


Figura 18. Fotografia do equipamento XPS do laboratório de materiais nanoestruturados do departamento de física da PUC-Rio.

O espectro completo (*survey*) obtido revela todos os elementos presentes nas amostras e para isso utilizou-se uma energia de passagem de 50 eV. Para os espectros de alta resolução do C1s, B1s e O1s utilizou-se uma energia de passagem de 20 eV. Estes valores foram escolhidos com o objetivo de otimizar a relação sinal-ruído. Os dados foram analisados utilizando o programa CasaXPS (da Casa Software Ltd.). Durante a análise foi utilizado como referência as energias de ligação o pico do carbono em 284,6 eV. O Ajuste do pico de carbono é aplicado a todos os espectros coletados, B1s, O1s e etc.

4.3. Técnicas de Microscopia

4.3.1. Microscopia Óptica

A microscopia óptica foi empregada com o objetivo de observar amostras de grafeno transferidas para diferentes substratos, principalmente o óxido de silício. A microscopia óptica consiste em uma técnica de observação de amostras com ampliações tipicamente de 5X a 1500X. A estrutura do microscópio óptico consiste basicamente de duas lentes, uma objetiva e outra ocular, armadas em uma

estrutura contendo um porta amostra. Um sistema de engrenagem permite alterar a distância entre as lentes e a amostras, permitindo o ajuste do foco pelo usuário. Além disso, o equipamento conta ainda com um sistema de iluminação gerado por uma fonte de luz branca, 4 filtros diferentes e colimadores, com o objetivo de otimizar a qualidade da imagem gerada. Existem diversas variações de modelos, no modo de luz refletida (materiais opacos), luz transmitida (materiais translúcidos), imagem por fluorescência, dentre outras.

A ampliação do microscópio será o resultado do produto obtido pela ampliação da lente ocular pela objetiva. As ampliações das lentes objetivas do nosso microscópio situam-se na faixa de 5X a 100X. Desta forma, as ampliações situam-se na faixa de ~50X a ~1000X. Nesta faixa não é possível observar os domínios do grafeno, rachaduras e passos atômicos, porém é possível observar e quantificar o tamanho dos grãos do cobre como também inferir as regiões de maior ou menor acúmulo de carbono. Na figura 19 podemos observar uma fotografia do microscópio óptico presente em nosso laboratório utilizado para analisar as amostras de grafeno puro e dopadas.



Figura 19. Microscópio Óptico da Zeiss integrado com o programa da Axion Vision utilizado para observar as amostras crescidas no cobre e transferidas para outros substratos.

O microscópio óptico é integrado com um computador que permite extrair e analisar as imagens geradas através de um programa da *Axion Vision*.

4.3.2.

Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG-SEM)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM) permite obter imagens da superfície de uma amostra com alta resolução e com uma boa profundidade de foco possibilitando assim obter imagens com aparência tridimensional viabilizando a caracterização morfológica da superfície de amostra. É importante ressaltar que esta técnica de microscopia não gera imagens tridimensionais e sim bidimensionais. Porém as imagens podem ter aparência tridimensional.

A microscopia eletrônica de varredura é baseada na interação do feixe de elétrons com a amostra. O feixe é emitido por um canhão de elétrons e controlado por lentes magnéticas responsáveis pela focalização que possibilitam obter um feixe bem colimado e de alta energia. A interação do feixe incidente com a amostra gera elétrons secundários e retroespalhados, que são captados por detectores posicionados dentro da câmara principal e posteriormente amplificados fornecendo um sinal elétrico. Os elétrons retroespalhados trazem informação da variação de composição enquanto que os secundários da topografia da amostra. A variação da distância de trabalho no equipamento permite variar o aumento da imagem e o aumento da penetração do feixe na amostra permite observar objetos muito pequenos (nm). Este aumento pode ser conseguido alterando a voltagem de trabalho do equipamento [62]. Um bom desempenho da lente objetiva e um diâmetro reduzido do feixe proporciona a obtenção de imagens com alta resolução. O MEV que dispomos em nosso laboratório utiliza um canhão de elétrons por emissão de campo (FEG) que produz um feixe com diâmetros entre 5-10 nm possibilitando obter imagens com alta resolução.

O microscópio FEG-SEM utilizado na pesquisa foi o (JEOL JSM 6701F) operando em alto vácuo. O microscópio possui dois detectores de elétrons secundários (SEI e LEI) fornecendo resoluções de 1,0 nm a 15 kV e 2,2 nm a 1 kV. A voltagem máxima atingida pelo equipamento é de 30 kV permitindo obter aumentos entre 140x - 650.000x. A imagem é visualizada em um monitor simultaneamente a varredura do feixe de elétrons. O microscópio conta com um sistema de microanálise por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS, Noran) e um módulo STEM acoplado na lateral do equipamento que

permite obter imagens em campo claro e escuro a 30 kV sobre uma grade de transmissão.

Na figura 20 pode-se observar uma foto do microscópio utilizado em nosso laboratório.

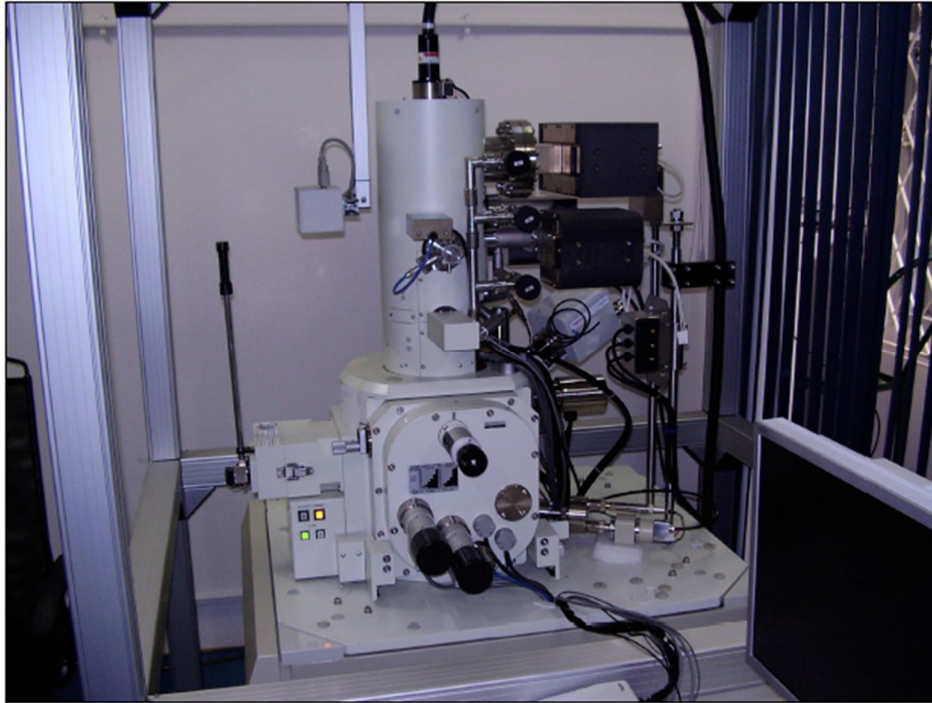


Figura 20. Fotografia do microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons com emissão por efeito de campo, modelo JSM-6701F da JEOL.

As imagens geradas pelo microscópio podem apresentar ruídos típicos, que surgem devido a problemas associados ao meio no qual o microscópio se encontra (informação aleatória indesejada, gerada pelo detector e pelo circuito eletrônico do equipamento, vibrações sonoras, vibrações mecânicas e etc...). Para minimizar este problema foi instalado ao redor do microscópio um compensador de campo magnético (MK4 EMI – integrated dynamics engineering) em conjunto com uma gaiola de bobinas capazes de gerar um campo magnético que anule os ruídos eletromagnéticos externos ao microscópio.

5 Resultados e Discussão

5.1. Montagem Experimental

O esquema do sistema de deposição química de fase vapor a baixa pressão LPCVD pode ser visto na figura 21 e é o sistema de crescimento utilizado nesta tese para a produção de amostras de grafeno puro e dopadas com boro levando em conta trabalhos anteriores utilizando CVD para obtenção de amostras puras [47] e dopadas. Uma foto do sistema pode ser vista na figura 22.a O sistema de crescimento consiste em um tubo de quartzo (reator) montado em um forno tubular que pode atingir temperaturas próximas de 1200°C (Figura.22.a miniatura). O tubo é evacuado por uma bomba turbomolecular que produz pressões de base em torno de 10^{-6} Torr. Esse tubo é também conectado a uma ampola onde é colocado um líquido precursor de carbono (ou com dopantes) com pressão de vapor tal que ao ser exposto a um ambiente com pressões entre 10^{-3} - 10^{-4} Torr, o líquido se vaporize (Figura 22.c). Este vapor é então arrastado por uma bomba rotativa conectada à extremidade oposta do tubo (Figura 21). O mesmo mecanismo ocorre no caso da utilização do metano como precursor diferindo do fato de que o fluxo de metano que atravessa o tubo de quartzo é acionado e controlado através de um *controlador de fluxo de massa (modelo - MKS)*(Figura 22.d). O controlador de fluxo também é utilizado para controlar a injeção de H_2 antes e durante o crescimento. Existem modelos de controladores de fluxo de massa para fontes líquidas no mercado, porém estes são bem mais caros que os controladores para gases. Desta forma, optamos pela utilização somente do controlador para gases. Assim, as pressões de crescimento utilizando metano são mais estáveis que utilizando fontes líquidas. Veremos adiante os resultados da espectroscopia Raman obtido em nosso laboratório que confirmaram este argumento. O tubo de quartzo utilizado no crescimento é conectado com as duas partes do sistema utilizando um conector de latão com anel de vedação dinâmico (figura 22.b) que possibilita reutilizar os tubos para outros crescimentos após a sua

limpeza para remoção de resíduos. Para obtenção do grafeno utilizamos o gás metano e as seguintes fontes líquidas: etanol, isopropanol e metanol. Para folhas de grafeno dopadas com boro utilizaremos triisopropil borato. O controle da pressão de crescimento de grafeno puro e dopado com boro utilizando fontes líquidas foi realizado através da abertura de uma válvula agulha. É importante manter a pressão de crescimento constante com o objetivo de obter uma amostra com boa uniformidade.

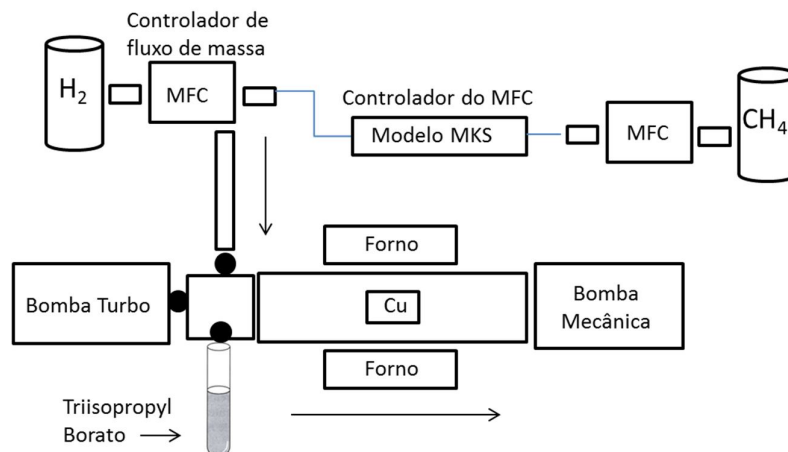


Figura 21. Setup experimental do sistema de crescimento LPCVD utilizado para produzir as amostras de grafeno puro e dopadas.



Figura 22. Fotografia do sistema de crescimento LPCVD (a), conector do tubo de quartzo (b), controlador de fluxo de massa (d) e o arranjo para fontes líquidas (c).

ESTÁGIOS DO CRESCIMENTO

As amostras de grafeno foram crescidas sobre folhas de cobre com $25\mu\text{m}$ de espessura comprada na empresa *Sigma Aldrich e Alfa Cesar*. O tamanho padrão das amostras crescidas é de 2 cm x 2 cm. A limitação no tamanho das amostras produzidas em largura é dada pelo diâmetro do tubo de quartzo e em comprimento pela área exposta ao calor durante o crescimento. Abaixo os estágios de crescimento para amostras puras e dopadas com boro.

1 ° Estágio - Limpeza das amostras (35 minutos):

Antes de inserir as amostras no tubo, as folhas de cobre passam por um processo de limpeza seguindo os seguintes passos:

- 1) Acetona no banho de ultra som por 10 min
- 2) Álcool isopropílico no banho de ultra som por 10 min

As amostras são secas utilizando nitrogênio ou argônio comprimido para evitar a presença de bolhas de álcool na amostra. A Figura 23 exemplifica o processo entre os estágios 4 e 7 que serão descritos a seguir.

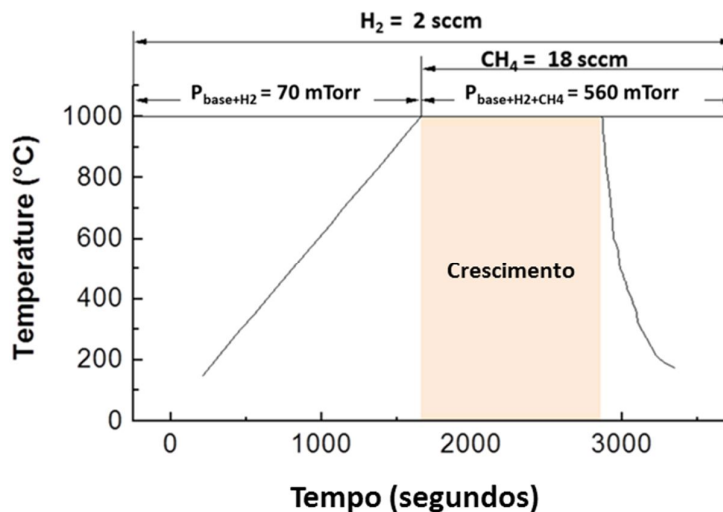


Figura 23. Gráfico da temperatura em função do tempo das etapas de crescimento que vão do estágio 4 ao 7.

2º Estágio - (Vácuo primário – 3 minutos)

Uma vez fechado o sistema com as amostras dentro do tubo de quartzo, uma bomba mecânica estabelece o vácuo primário levando a uma pressão base (P_{base}) de 60 mTorr.

3º Estágio - (Vácuo secundário - 5 minutos)

Com a válvula da bomba mecânica fechada, aciona-se a bomba turbo com o objetivo de deixar o sistema bem limpo, e pronto para o crescimento alcançando-se um vácuo melhor que 1×10^{-5} Torr. Após 5 minutos fecha-se a válvula da bomba turbo e o vácuo no sistema volta para o valor base menor ou igual a 60 mTorr.

4º Estágio - (Preparação do sistema – 28 minutos)

Um fluxo de 2 sccm (*standard centimeter cubic per minute*) de hidrogênio é liberado para dentro do tubo de quartzo fazendo a pressão total do sistema ($P_{base} + P_{H_2}$) ficar em torno de 70 mTorr. O fluxo administrado pelo *controlador de fluxo de massa* é mantido durante todas as fases do crescimento. Nesta etapa, liga-se o forno programado para alcançar a temperatura de 1000 °C utilizando uma rampa com duração de 28 minutos.

5º Estágio - (Redução dos óxidos – 20 minutos)

Com a temperatura estabilizada em 1000 °C, o fluxo de hidrogênio é mantido por 20 minutos com objetivo de retirar eventuais óxidos formados na superfície do substrato de cobre. Nesta etapa, ocorre a formação de grãos com áreas da ordem de micrometros. Utilizando o microscópio ótico da Zeiss que dispomos em nosso laboratório foi possível identificar a presença dos grãos no cobre após o crescimento (figura 24).

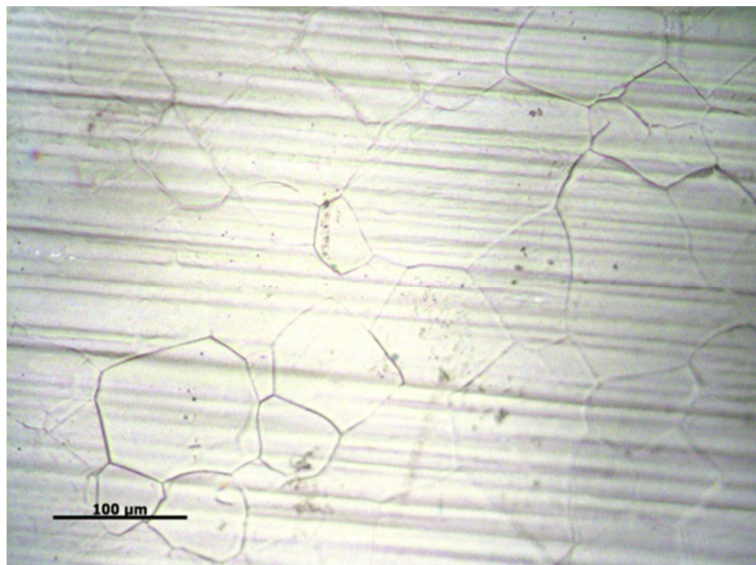


Figura 24. Imagem de microscopia óptica dos grãos formados no cobre. Imagem obtida após o crescimento das amostras produzidas utilizando metano (escala = 100μm).

6° Estágio - (Crescimento do grafeno puro – 30 minutos)

Um fluxo de 18 sccm de Metano é liberado para dentro do tubo de quartzo fazendo a pressão total do sistema ($P_{\text{base}} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{CH}_4}$) ficar em torno de 560 mTorr. O fluxo de metano administrado pelo *controlador de fluxo de massa* é mantido durante 30 minutos a 1000°C.

7° Estágio - (Resfriamento do grafeno – 3 hr)

Nesta etapa final o sistema é resfriado a uma taxa de 300°C/min mantendo os fluxos de H_2 e de CH_4 para o caso do grafeno puro. No caso do crescimento utilizando fonte líquida, interrompe-se o fluxo de vapor mantendo somente o fluxo de hidrogênio acionado.

Para o caso do crescimento usando fontes líquidas o estágio 6 é modificado:

6º Estágio para fontes líquidas (Crescimento do grafeno puro e dopado ~ 5-50 minutos)

O vapor do álcool é liberado para dentro do tubo de quartzo fazendo a pressão total do sistema ($P_{\text{base}} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{fonte-líquida}}$) ficar em torno de 420 mTorr para grafeno de camada simples e 520 mTorr e 820 mTorr para camada dupla e multicamada respectivamente. Para o caso das amostras com dopantes, as pressões de trabalho vão desde 400 mTorr a 25 mTorr. A redução da pressão pode ser obtida através do controle da abertura da válvula tipo agulha. O fluxo de vapor é interrompido após os 5 minutos de crescimento e o sistema passa para o estágio 7. O vapor é liberado através de uma válvula tipo agulha sendo controlado manualmente (Figura 22.c). O operador da válvula agulha deve manter a pressão estabilizada o máximo possível a fim de obter de forma reprodutível um grafeno com boa uniformidade.

Parâmetros muito precisos devem ser utilizados para que a dopagem substitucional ocorra. No caso do crescimento usando precursor líquido contendo boro, utilizamos o estágio 6 modificado para fontes líquidas. Nesta tese foram realizados crescimentos variando pressão, temperatura e tempo com o objetivo de encontrar as melhores condições para os crescimentos de amostras com boa qualidade. Na figura 25 podemos ver um esquema mostrando as etapas do crescimento de amostras dopadas de camada simples usando triisopropil borato como precursor a pressões de vapor entre 25 – 75 mTorr.

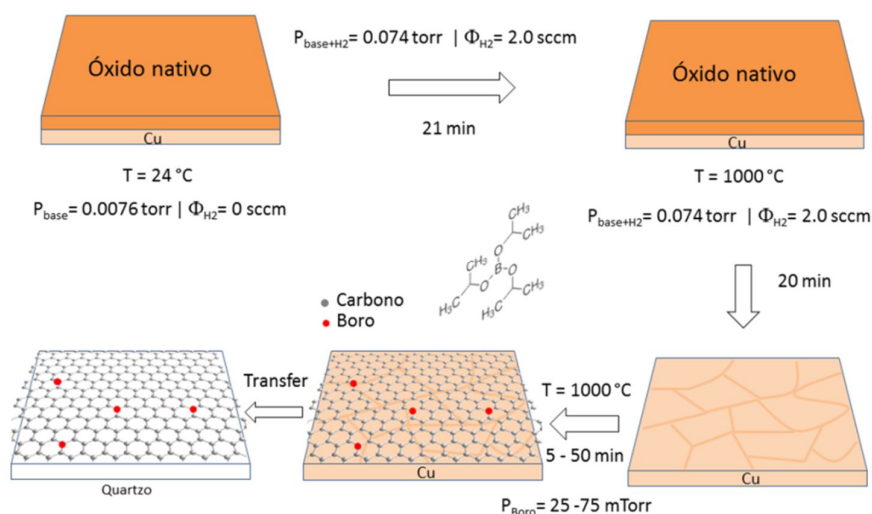


Figura 25. Esquema ilustrando as etapas do crescimento do grafeno dopado com boro até o processo final de transferência para o substrato de quartzo.

5.2. Substrato e Precursor

Foi discutido na seção 3.3.2 que a qualidade do substrato é um fator importante para obtenção do grafeno de boa qualidade. Durante o desenvolvimento desta tese, utilizaram-se folhas de cobre compradas em duas empresas multinacionais, Sigma Aldrich e Alfa Cesar, e com graus de pureza diferentes (99,999% e 99,8%). Na figura 26 podemos observar espectros Raman dos substratos de cobres (99,8%) comprados na empresa Sigma Aldrich no ano de 2012 e no ano de 2014. Vemos a presença de carbono amorfo no cobre comprado em 2014 na empresa Sigma-Aldrich nos dois lotes adquiridos pelo nosso laboratório com as mesmas características que o lote comprado em 2012.

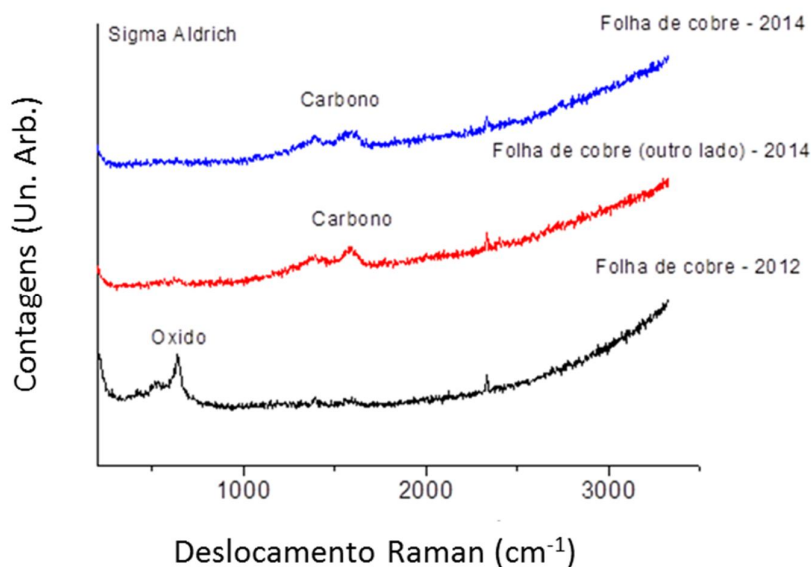


Figura 26. Espectro Raman dos cobres comprados nos anos de 2012 (preto) e em 2014 em ambos os lados (vermelho e azul) na empresa sigma aldrich.

Na figura 27 vemos os espectros Raman dos crescimentos utilizando ambos os cobres o que confirma a qualidade do cobre comprado em 2012 em relação ao atual. O pico de óxido na curva em preto do espectro da figura 26 está relacionado a camada de óxido nativa na superfície e que é removida durante o processo de crescimento.

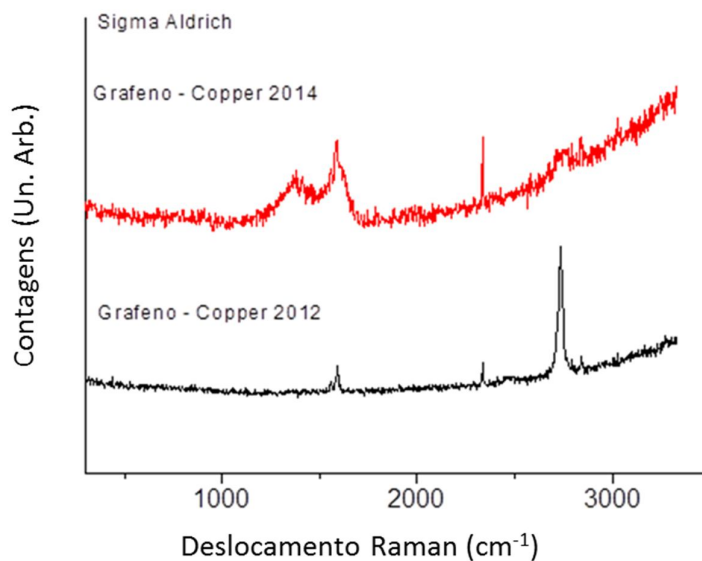


Figura 27. Espectro Raman do grafeno crescido em um substrato sem resíduo de carbono amorfo (preto) e com resíduos de carbono amorfo (vermelho).

Desta forma passou-se a utilizar cobre de alta pureza 99,999% comprado na empresa Alfa Cesar. Na figura 28 podemos ver a ausência de carbono amorfo em torno de 1600 cm⁻¹ o que confirma a qualidade do cobre do lote comprado na Alfa Cesar. Os picos em torno de 600 cm⁻¹ são assinaturas de óxidos nativos na superfície que são removidos durante as etapas de crescimento.

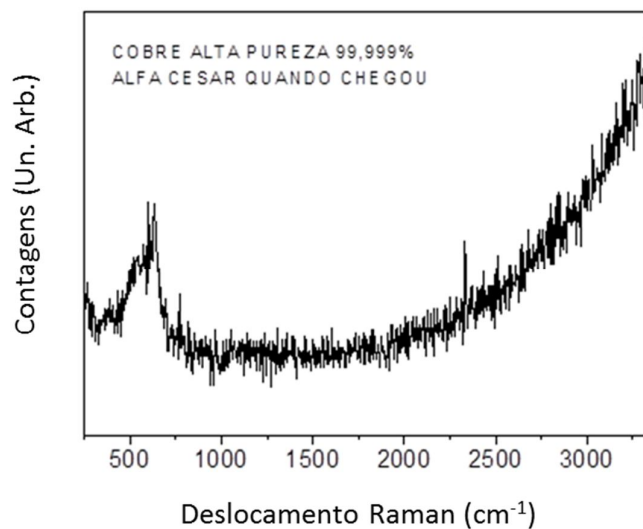


Figura 28. Espectro Raman do cobre de alta pureza (99,999%) comprado na empresa Alfa Cesar.

Precursor:

Um diferencial desta tese com respeito ao crescimento de grafeno dopado com boro em relação aos trabalhos relatados anteriormente na bibliografia é a escolha do precursor utilizado no crescimento. Uma abordagem seguida anteriormente utilizava duas etapas para o crescimento dopado com boro. A primeira consiste em crescer o grafeno puro utilizando metano enquanto a segunda etapa se trata da liberação do precursor contendo boro como, por exemplo, a diborana [18]. Na presente tese utilizou-se um único precursor responsável tanto pelo crescimento do grafeno quanto pela incorporação das impurezas facilitando o processo de crescimento. Desta forma três opções surgiram: Triisopropil borato, Trietil borato e Trimetil borato. Na figura 29 podemos observar as três moléculas e sua relação carbono-boro em cada caso:

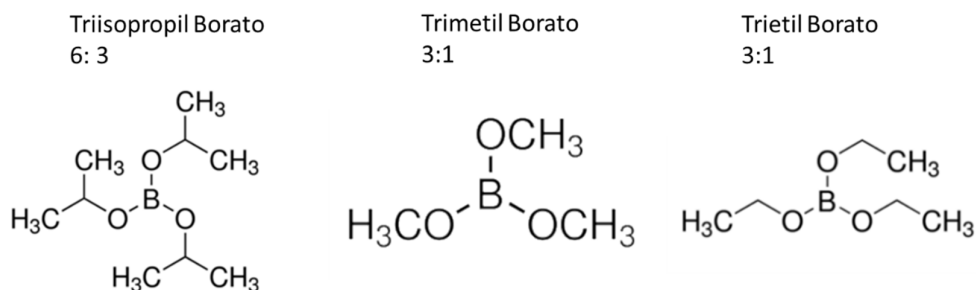


Figura 29. Precursores contendo boro com suas respectivas relações C-B, triisopropil borato, trietil borato e trimetil borato.

Vemos que o precursor que contém uma relação carbono-boro maior é o triisopropil borato (6:3). A escolha por um precursor com relação C-B menor se trata do fato de ser possível controlar com mais precisão a incorporação do boro que é menor nestes casos. Além disso, ele apresenta uma menor quantidade relativa de oxigênio com o carbono. Foram produzidas amostras utilizando triisopropil borato a diferentes pressões de crescimento (400, 200, 100, 75, 50, 25 mTorr), com diferentes tempos de crescimento (5, 10, 15, 25 e 50 minutos) e a diferentes temperaturas (1000 °C, 900 °C e 850 °C).

5.3. Transferência do Grafeno

Para a maioria das aplicações é importante que o grafeno não esteja sobre o cobre e sim sobre um substrato específico como, por exemplo, SiO₂, matrizes vítreas, polímeros dentre outros. Com isto, métodos de transferência têm sido propostos com o objetivo de superar esta barreira. O processo de transferência para outros substratos é uma fase crítica e delicada na produção de dispositivos, pois resíduos químicos podem diminuir a eficiência destes dispositivos.

PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA

O método de transferência utilizado neste trabalho é semelhante ao proposto por Ji Won Suk e colaboradores [63]. O processo de transferência segue os seguintes passos. Inicialmente prepara-se uma solução utilizando 80 mg de PMMA (*Sigma Aldrich* ; peso molecular – 2.000) diluídos em 3 ml do solvente Anisole (*Sigma Aldrich*) para produzir a solução que será utilizada na transferência. A figura 30 mostra um esquema do processo de transferência que será descrito adiante. Após 40 minutos de ultra som pinga-se de 2 a 3 gotas da solução obtida na superfície da amostra de cobre contendo o grafeno durante 30 segundos a 2500 rpm no equipamento Spin Coater. Antes de serem levadas ao Spin Coater, as amostras foram posicionadas e presas em substratos de vidro (Soda-lime) com uma fita em um pequeno pedaço da borda da amostra de tal forma não deformar o substrato de cobre de 25µm de espessura. A espessura da camada de PMMA foi de 300 nm. As amostras ficam 10 minutos secando a temperatura ambiente. Após a secagem, as amostras são atacadas com uma solução de 13,5 g de Cloreto de Ferro III (*Sigma Aldrich*) diluído em 100 ml de água, ver Figura 31, para corrosão do cobre. Antes do ataque principal realiza-se um pré-ataque por 10 minutos utilizando Cloreto de Ferro III com o objetivo de remover o grafeno crescido na parte de baixo do cobre. Em seguida realiza-se o ataque principal que dura aproximadamente 30 minutos. Após o desaparecimento visual do substrato de cobre (Figura 31.b), troca-se a solução de Cloreto por água utilizando-se de uma seringa com capacidade para 50 ml. Alguns pesquisadores preferem transferir do cloreto para água, pescando com algum substrato liso,

como por exemplo, SiO_2/Si . Optamos pela seringa, pois evita possíveis danos estruturais durante esta transferência para água. Nesta etapa o grafeno é visto como uma película (Grafeno + PMMA) transparente flutuando na água (inset Figura 31.b). Com o substrato desejado posicionado abaixo da película, ergue-se o substrato e ao mesmo tempo prende-se com a ponta da seringa uma das extremidades da película com o objetivo de não deixar as forças de cisalhamento levar a película para longe do substrato.

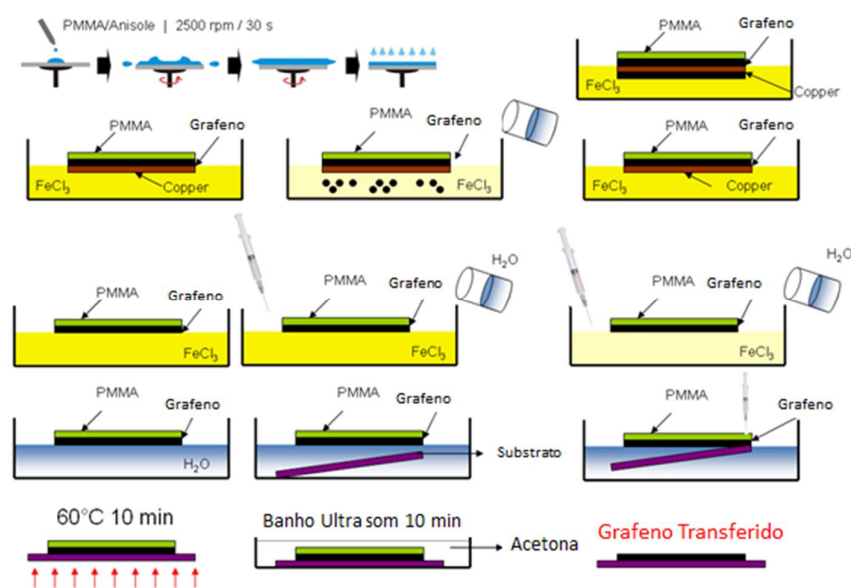


Figura 30. Esquema do processo de transferência utilizando PMMA como camada de sacrifício.

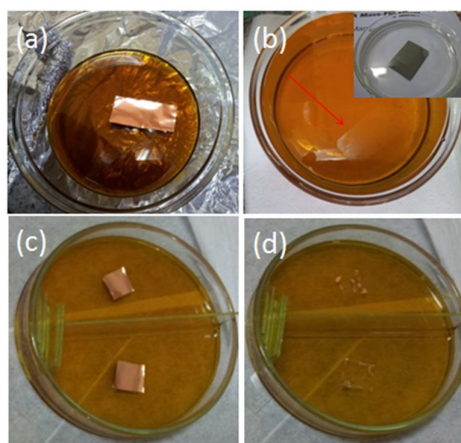


Figura 31. Ataque químico utilizando cloreto de ferro III nas amostras de grafeno sobre o cobre de dois tamanhos diferentes (a) e (c). Desaparecimento parcial do cobre em (d), e o desaparecimento total do cobre em (b). Todo o processo leva em torno de 30 minutos.

Após a “pescagem” da película, o substrato com o grafeno + PMMA é submetido a 60° C por 10 min com o objetivo de fixar melhor a película no substrato. Finalmente as amostras ficam expostas a acetona por 24 horas com o objetivo de remover o PMMA presente na amostra. A remoção do PMMA não é completa de modo a deixar resíduos de polímero sobre o substrato.

5.3.1.

Transferência para o óxido de silício (SiO₂/Si)

Algumas amostras desta tese foram transferidas para o óxido de silício para serem analisadas por espectroscopia Raman. Além disso, a utilização de tais substratos permite identificar qualitativamente o número de camadas de grafeno através do contraste gerado pelas interferências construtivas na camada de óxido de 300 nm de espessura [1]. Na figura 32.b podemos observar uma imagem obtida pela microscopia óptica da amostra transferida para óxido de silício. As setas azuis indicam a presença de resíduos de PMMA enquanto que as setas vermelhas revelam a morfologia de linhas herdadas do cobre devido ao fato do PMMA tomar a forma do substrato durante sua deposição.

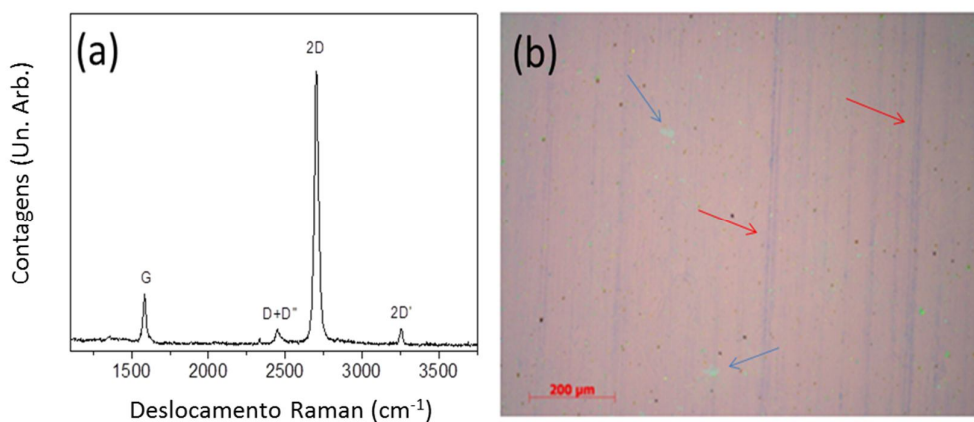


Figura 32. Espectro Raman do grafeno puro transferido para o substrato de óxido de silício (a), e a imagem de microscopia óptica do grafeno transferido para o óxido de silício (b). As setas azuis revelam a presença de PMMA residual e as setas vermelhas indicam a presença das linhas de laminação herdadas do cobre.

Na figura 32.a o espectro Raman da amostra transferida para óxido de silício. A razão de intensidades entre as bandas 2D e G (I_{2D}/I_G) de 4.3 e a largura a meia altura da banda (FWHM) 2D de $\sim 37 \text{ cm}^{-1}$ indicam que o espectro é de grafeno de camada simples, resultados estes que estão de acordo com a literatura [54].

O crescimento do grafeno dentro do tubo de quartzo ocorre dos dois lados da folha de cobre devido ao fato do cobre ser retangular e o tubo cilíndrico. Assim, durante a deposição das gotas da solução de PMMA, parte dela pode escorrer por baixo da amostra durante a rotação acionada pelo Spin Coater. Após o ataque químico, observam-se regiões com duas camadas de PMMA que quando transferidas para um substrato e analisadas por Raman revelam a formação de grafeno de dupla camada. Na figura 33 podemos observar a comparação entre os espectros sem o pré-ataque do cobre (a) e com o pré-ataque do cobre (b) para remoção do grafeno inferior. A razão de intensidades entre as bandas 2D, G e D são diferentes mostrando que esta etapa durante a transferência é de fundamental importância para a obtenção de um grafeno de boa qualidade como mostrado na figura 33.b.

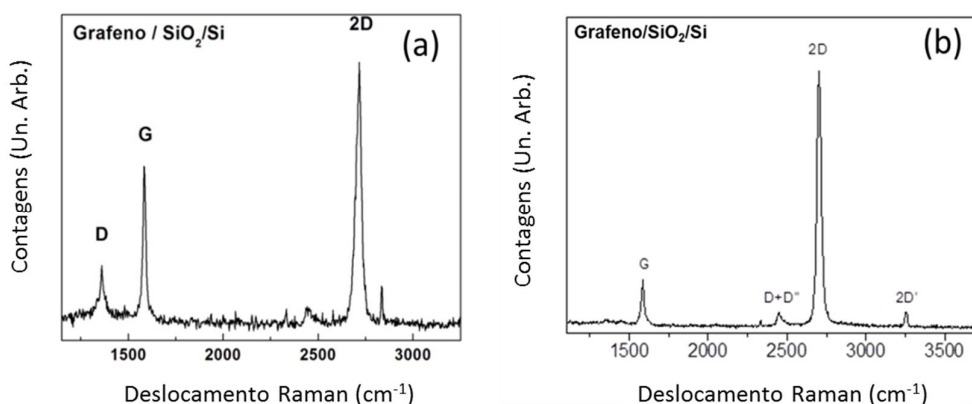


Figura 33. Espectros Raman da amostra que não passou pelo pré-ataque (a) e que passou pelo pré-ataque do cloreto de ferro III durante 10 minutos.

Com o objetivo de avaliar a qualidade das amostras transferidas para o SiO₂/Si, compraram-se amostras de uma e mais camadas de grafeno transferidas para o SiO₂/Si em uma empresa comercial. Comparando a figura 34.A e 34.B podemos ver que os espectros Raman referentes as amostras compradas e

produzidas em nosso laboratório são bem similares. Vemos a presença de uma pequena banda D e da banda D' no espectro da amostra produzida pela empresa indicando a presença de uma maior concentração de defeitos nessa amostra. Na figura 34.D e 34.C podemos observar as imagens obtidas por microscopia óptica das amostras produzidas em laboratório e pela empresa que revelaram em ambos os casos a presença de PMMA residual.

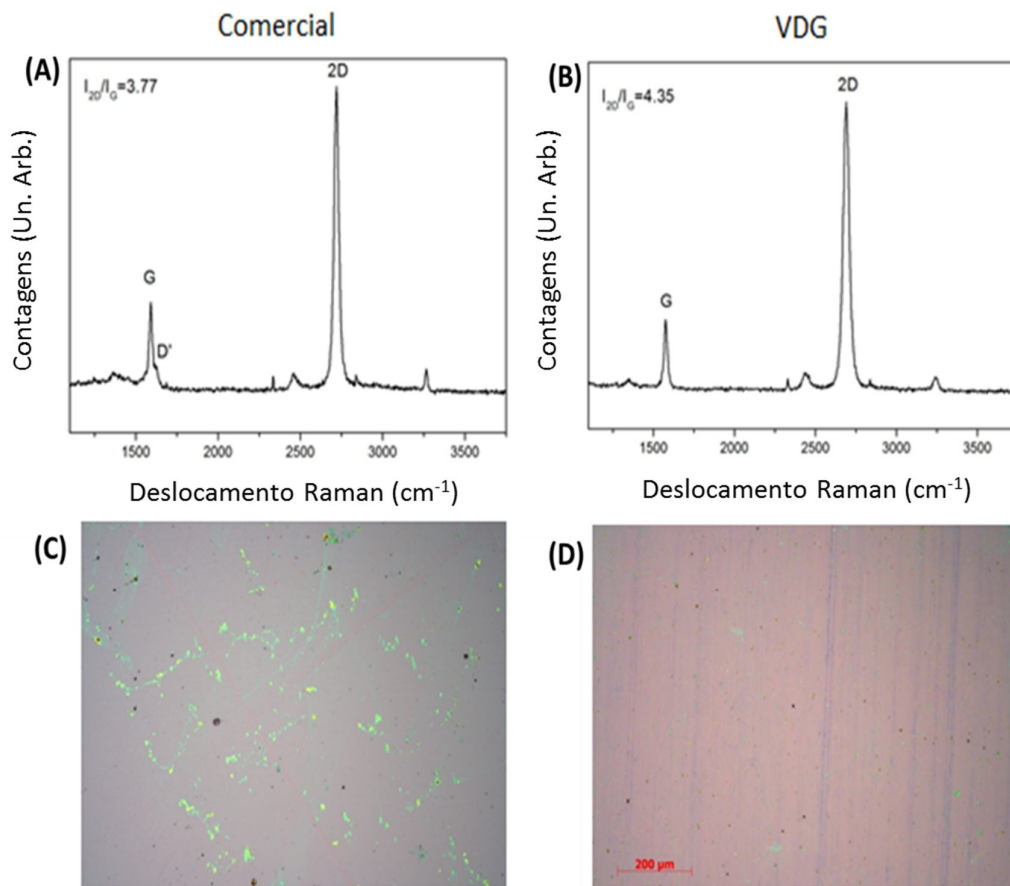


Figura 34. Espectros Raman das amostras compradas na Supermarket (A) e produzidas em laboratório (B). Em (C) imagem obtida pelo microscópio óptico da amostra transferida para o SiO₂/Si comprada na Supermarket e em (D) produzida em nosso laboratório. Escalas das imagens foram de 200 μm.

5.3.2.

Transferência para substratos vítreos

Transferência para o quartzo e soda-lime

É de fundamental importância a transferência do grafeno para substratos vítreos como, por exemplo, soda-lime, sílica, quartzo e fibras ópticas. A transferência para estes substratos abre portas para as aplicações nas áreas de sensoriamento à fibra, fotônica e dispositivos orgânicos OLEDs (Organic Light-Emitting Diode). Além disso, algumas amostras dopadas com boro foram transferidas para substratos de quartzo devido ao fato destes não possuírem boro em sua composição permitindo que seja possível analisar quantitativamente essas amostras no XPS.

Na figura 35 o espectro Raman da amostra de grafeno transferida para um substrato de quartzo. O valor para $(FWHM)_{2D}$ foi de 42 cm^{-1} , mais larga que antes da transferência (aproximadamente 38 cm^{-1}). A razão I_{2D}/I_G de 3.4 e a ausência da banda D confirmam a boa qualidade do grafeno transferido.

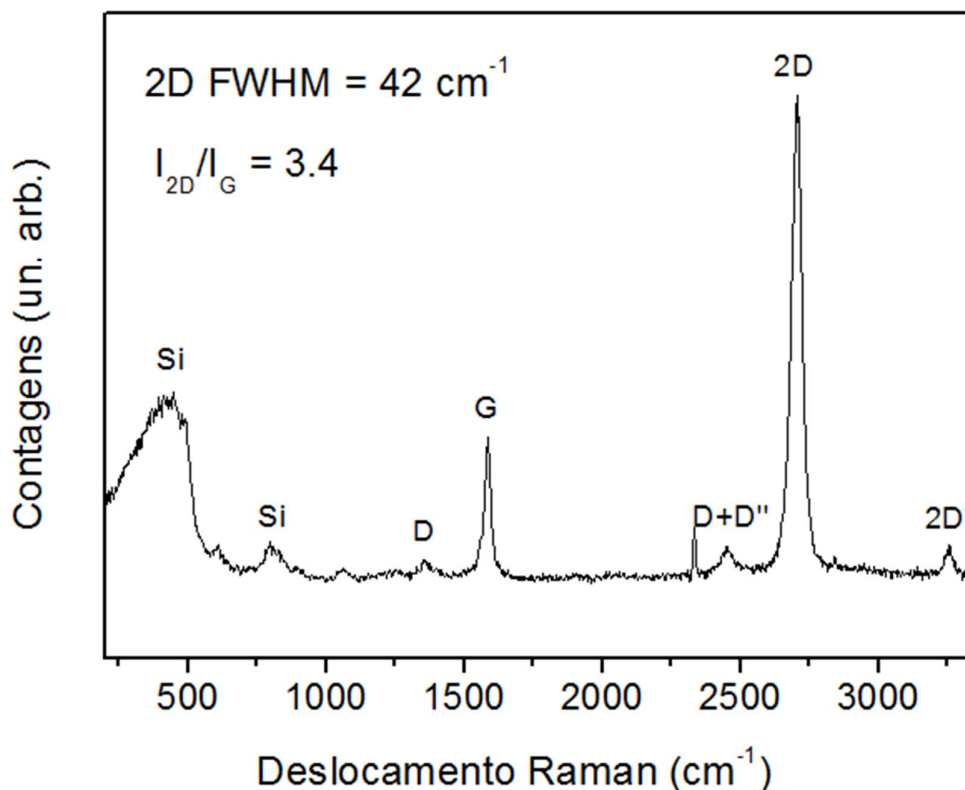


Figura 35. Espectro Raman da amostra transferida para o quartzo.

Para servir de base na compreensão dos fenômenos da interação da luz visível com o grafeno depositado sobre pontas de fibras ópticas, realizou-se a transferência do grafeno para lâminas de soda-lime. Na figura 36 podemos observar um espectro Raman de uma destas amostras. O espectro Raman de boa qualidade da amostra transferida para a soda-lime apresentou uma razão I_{2D}/I_G de 4.1 e o valor para $(FWHM)_{2D}$ de 31 cm^{-1} . O pico em 1088 cm^{-1} é associado ao substrato de soda-lime e esteve presente em todas as amostras analisadas.

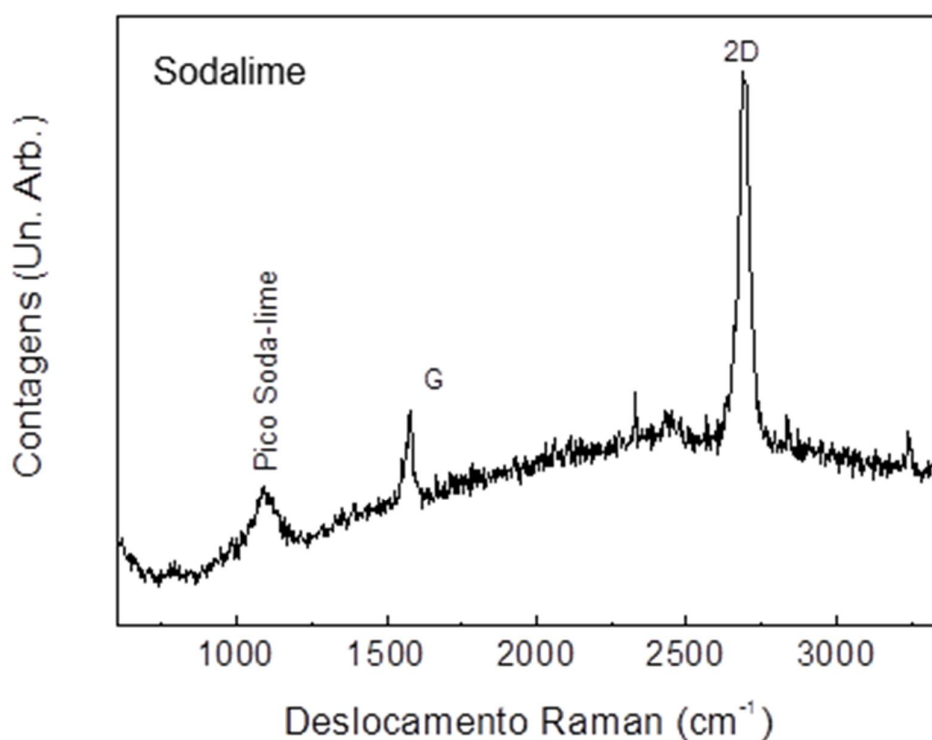


Figura 36. Espectro Raman da amostra transferida para o substrato de soda-lime.

Transferência para Fibras Ópticas

A transferência do grafeno para fibras ópticas possibilita a criação de componentes vítreos baseados em grafeno. Além do mais, o uso de fibras ópticas permite uma produção de dispositivos em larga escala e baixo custo, uma vez que tanto a deposição do grafeno, quanto o processo de transferência podem ser realizados em várias fibras ao mesmo tempo. O processo de transferência para fibras se baseia no mesmo método utilizado anteriormente em que uma camada

polimérica de PMMA é utilizada como camada de sacrifício. A diferença é que após o ataque total do cobre pela solução de Cloreto de Ferro III, transfere-se a película PMMA+grafeno para um Becker de 1L. Nestas condições é possível pescar com a fibra a película PMMA+grafeno de baixo para cima de forma bem controlada. As medidas de espectroscopia Raman revelaram grafeno de camada simples com uma razão $I_{2D}/I_G = 3$ e um valor para $(FWHM)_{2D}$ de 32 cm^{-1} (Figura 37). A pequena banda D surge devido às etapas de transferência que podem criar defeitos durante o processo. O processo de transferência para fibras possibilitou realizar um estudo de ablação a laser no grafeno na ponta da fibra óptica [64].

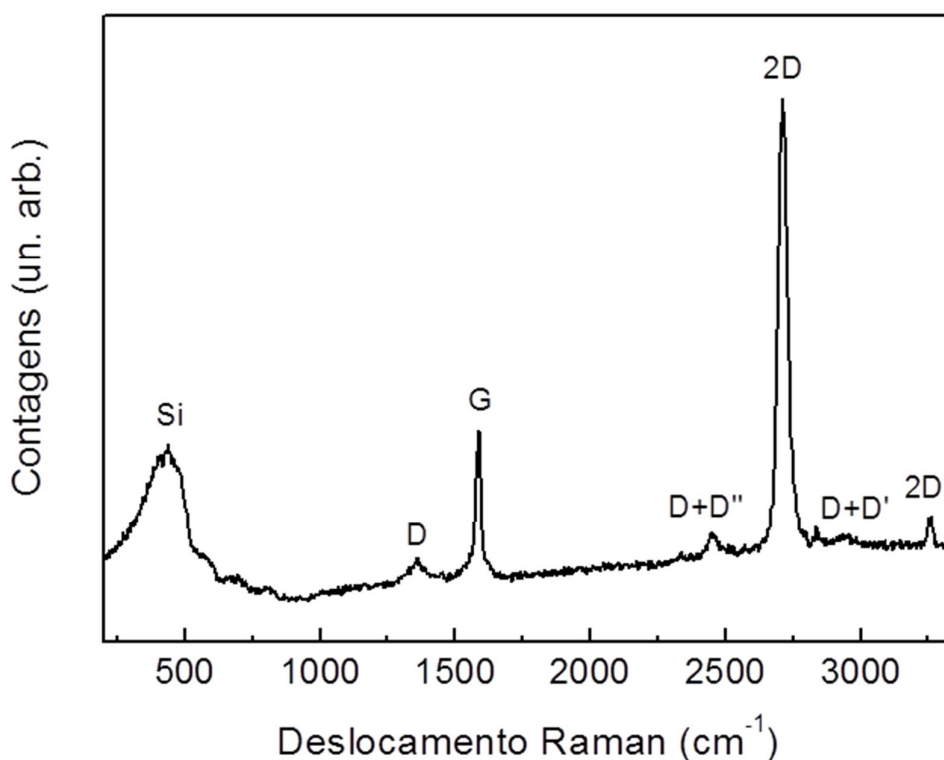


Figura 37. Espectro Raman da amostra transferida para a ponta da fibra.

5.3.3. Transferência para polímero (PU)

Nesta seção abordamos a transferência do grafeno para um polímero específico elastomérico e transparente, o poliuretano (PU) em forma de membranas. Membranas polímero-grafeno podem ser utilizadas em aplicações envolvendo permeação de gases [65] e sensores. O processo através de membranas propõe o uso dos filmes de grafeno como “uma barreira seletiva, que separa duas fases, restringindo a passagem total ou parcial de uma ou várias espécies presentes nas fases” dependendo do tamanho relativo da molécula em relação o tamanho da vacância no grafeno presente na membrana [66] [67]. O grafeno funcionalizado com nitrogênio (e talvez com boro) transferido para o PU permitirá o aumento da seletividade e a estabilidade do sistema com membranas. O filme de grafeno puro (“livre de defeitos”) sobre a membrana de PU é impermeável para qualquer tipo de gás. Desta forma, se utiliza o grafeno dopado com nitrogênio (e talvez o boro), pois os defeitos gerados pela incorporação geram vacâncias na rede do grafeno facilitando assim os possíveis transportes de moléculas através dele [67].

A utilização de membranas poliméricas contendo grafeno pode ter utilidade em outras áreas como, por exemplo, em telecomunicações. Em colaboração com o professor Dr. Marbey do Grupo de Sistemas Ópticos e Microondas do CETUC da PUC-Rio, foi desenvolvida uma aplicação que utiliza o grafeno puro transferido para membranas de PU (poliuretano) como absorvedor de micro-ondas [68]. O processo de transferência do grafeno para o PU pode ser observado no esquema da figura 38.

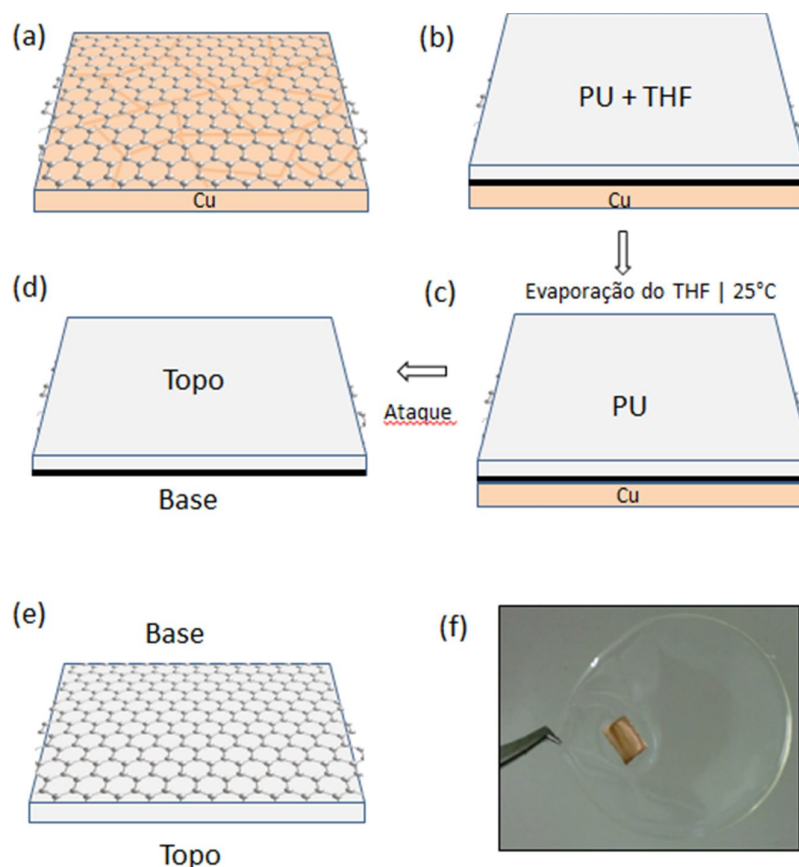


Figura 38. Esquema ilustrativo das etapas de transferência para o PU. Em (a) grafeno crescido sobre o substrato de cobre. Uma solução de PU + THF é depositada sobre o grafeno crescido no cobre (b). Após a evaporação do THF (c) a amostra é atacada no cloreto de ferro III removendo a camada de cobre (d). Após limpeza em água deionizada o grafeno fica depositado em uma membrana transparente de PU (e). Em (f) uma fotografia da etapa (c).

Em (a) o grafeno crescido sobre o cobre produzido por LPCVD. Inicialmente prepara-se uma solução polimérica dissolvendo 10 % (w/w) de PU comercial em forma de “pellets” (BASF) em um solvente chamado Tetrahydrofuran (THF ; VETEC-SIGMA). Posteriormente, o líquido PU/THF foi derramado em cima do filme de cobre com grafeno (b). Rapidamente a amostra foi colocada dentro de uma câmara hermeticamente fechada para a evaporação completa do solvente, à temperatura ambiente. Em (c) o filme de PU formado sobre a amostra de cobre+grafeno. Finalmente, o “sandwich” cobre+grafeno+PU foi colocado em uma solução de cloreto de ferro III (1M) para eliminar

completamente o cobre. A membrana PU/Grafeno (d) foi lavada várias vezes em água deionizada e seca com nitrogênio comprimido.

Desta forma, o grafeno foi transferido para o polímero PU (poliuretano) no tamanho da seção interna do guia de ondas (banda X) (2.286 cm x 1.016 cm). Os resultados mostraram que a absorção de micro-ondas foi maior com a presença do grafeno (Figura 39.b). Além disso, amostras de duas ou mais camadas foram transferidas para o PU com o objetivo de investigar a eficiência da blindagem eletromagnética sem, contudo impedir a passagem de luz. O resultado de transmitância para o grafeno de uma camada pode ser observado na figura 39.a.

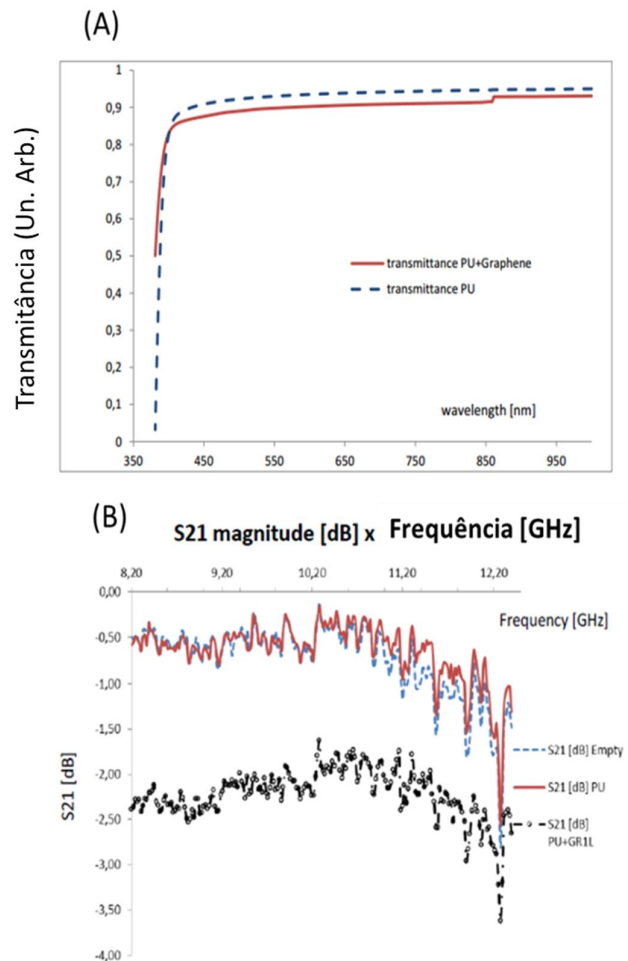


Figura 39. Em (a) espectro de transmitância do PU (azul tracejado) e com grafeno (linha vermelha) da amostra de uma camada. Em (b) curvas S21 referentes à absorção de micro-ondas associadas ao ar (azul), PU puro (vermelho) e PU+grafeno (preto). A descontinuidade da curva em vermelho da figura A em torno de 850 nm é devido a troca de cristal no espectrômetro durante a medida.

Na figura 40 o espectro Raman de uma amostra de uma camada de grafeno transferida para o PU com uma razão I_{2D}/I_G de 3.7 e um valor $(FWHM)_{2D}$ de 33 cm^{-1} . Como podemos observar na figura 40, a banda G no grafeno coincide com um pico do PU que no caso da amostra de uma camada é mais intenso que a banda G.

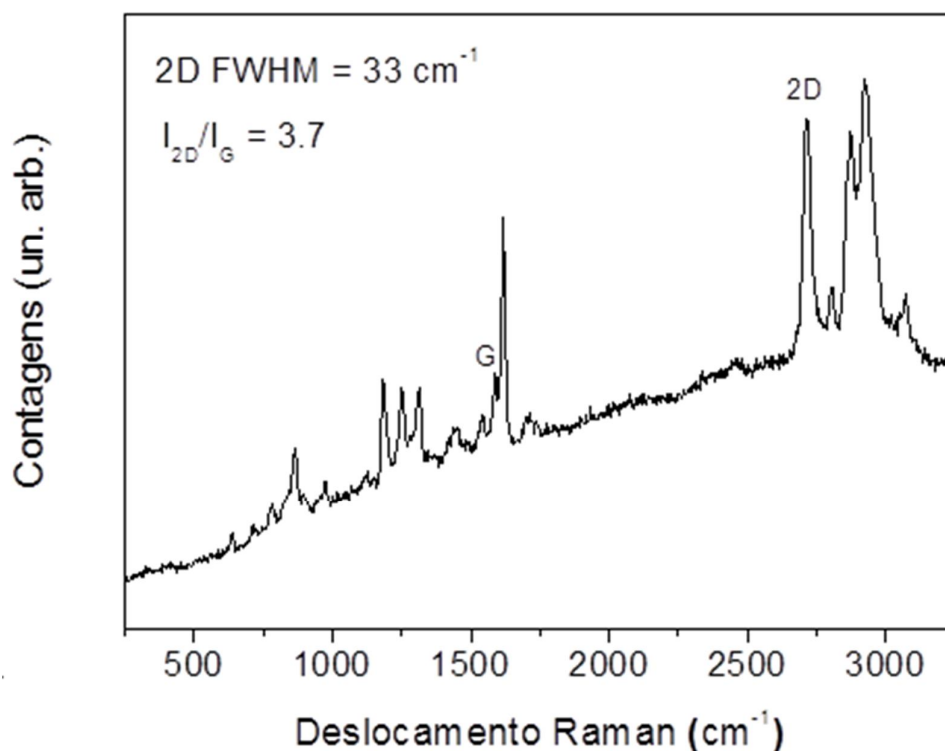


Figura 40. Espectro Raman da amostra de grafeno de uma camada transferida para o PU.

As amostras de duas ou mais camadas foram crescidas utilizando Etanol como precursor e foram transferidas para o PU seguindo o mesmo procedimento utilizado para amostra de uma camada de grafeno. No caso das amostras de duas ou mais camadas (figura 41) podemos ver o aumento da intensidade da banda G em relação ao pico do PU e uma redução da banda 2D como também um aumento da largura a meia altura da mesma (ver tabela 2).

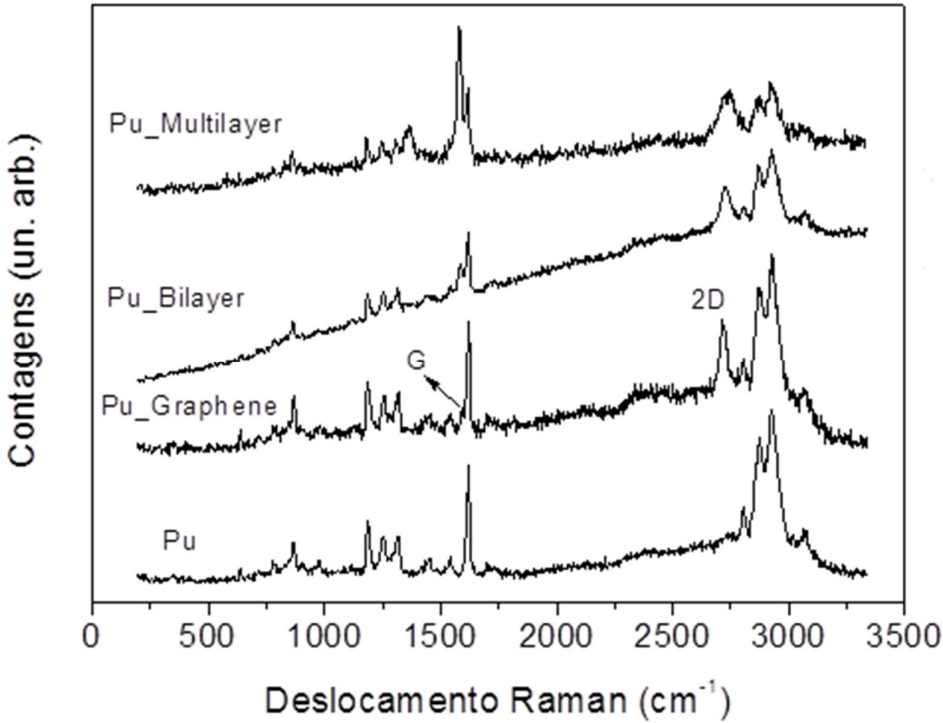


Figura 41. Espectro Raman das amostras de grafeno de uma camada, duas e de multicamadas transferidas para o PU além do espectro Raman referente o PU puro sem grafeno.

Grafeno	I_{2D}/I_G	2D FWHM	2D	G	D
PU/Monocamada	2.90	36 cm^{-1}	2716 cm^{-1}	1590 cm^{-1}	x
PU/Bicamada	1.40	45 cm^{-1}	2725 cm^{-1}	1590 cm^{-1}	x
PU/Multicamada	0.41	81 cm^{-1}	2734 cm^{-1}	1584 cm^{-1}	1366 cm^{-1}

Tabela 2. Características Raman das amostras de uma, duas e várias camadas de grafeno transferidas para o PU.

As membranas de PU foram produzidas em colaboração com a prof. Cecília Vilani do departamento de engenharia química da PUC-Rio.

5.4

Caracterização morfológica do grafeno dopado com boro

Com o objetivo de entender melhor o processo de crescimento de amostras de grafeno dopadas com boro, realizou-se uma caracterização morfológica utilizando microscopia eletrônica de varredura.

5.4.1.

Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM)

Com o objetivo de obter imagens mais fidedignas com a realidade do crescimento, realizaram-se imageamentos das amostras dopadas com boro no cobre imediatamente após o crescimento utilizando o microscópio eletrônico de varredura, operando a uma tensão de 1KV. Todas as imagens revelam a presença de um filme sobre a superfície do substrato de cobre. Na figura 42 podemos observar a imagem da amostra de referência de grafeno puro obtido utilizando metano como precursor. Na imagem são visíveis regiões com tonalidade mais escuras que são atribuídas a regiões de nucleação de grafeno multicamada geradas no crescimento de grafeno.

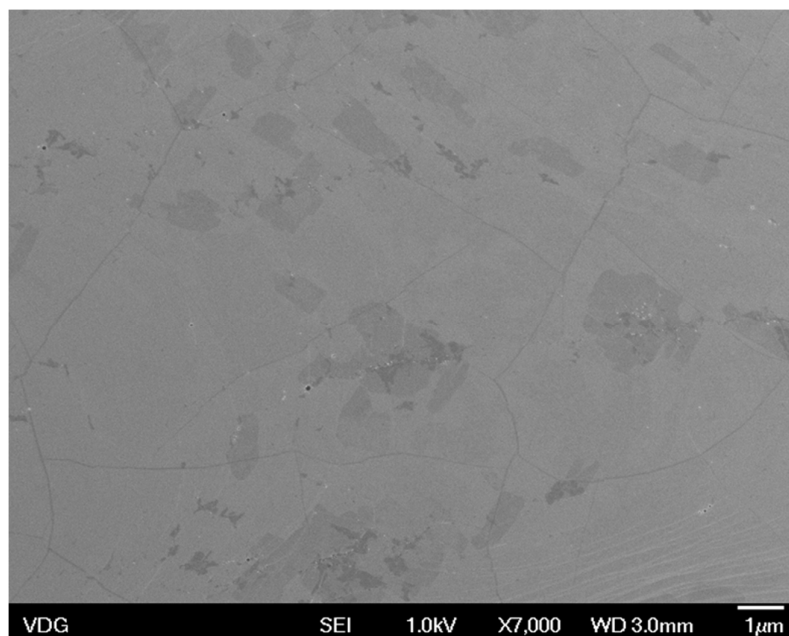


Figura 42. Imagem obtida pelo microscópio eletrônico de varredura da amostra de grafeno puro utilizada como referência para comparação com os crescimentos utilizando triisopropil borato como precursor.

Na figura 43 podemos ver uma sequência de imagens com aumentos cada vez maiores. Em (a) uma imagem com aumento de 140x podemos observar os domínios formados no cobre. A imagem (b) é uma ampliação da imagem (a) que mostra uma região de dentro de um dos domínios formados que após a uma maior ampliação em (c) com um aumento de 7.000x revela a presença de regiões de uma camada ou mais camadas. Na figura (d) com um aumento de 20.000x podemos ver a presença de rachaduras “*Wrinkles*” associadas às diferenças entre os coeficientes de expansão térmica do cobre e do filme [43]. Durante o processo de pré-tratamento antes da deposição do grafeno o substrato de cobre se reorganiza aumentando o tamanho dos grãos e introduzindo degraus atômicos “*steps*” [50] e eliminando defeitos estruturais do cobre. Podemos observar na imagem (d) a presença de degraus [50].

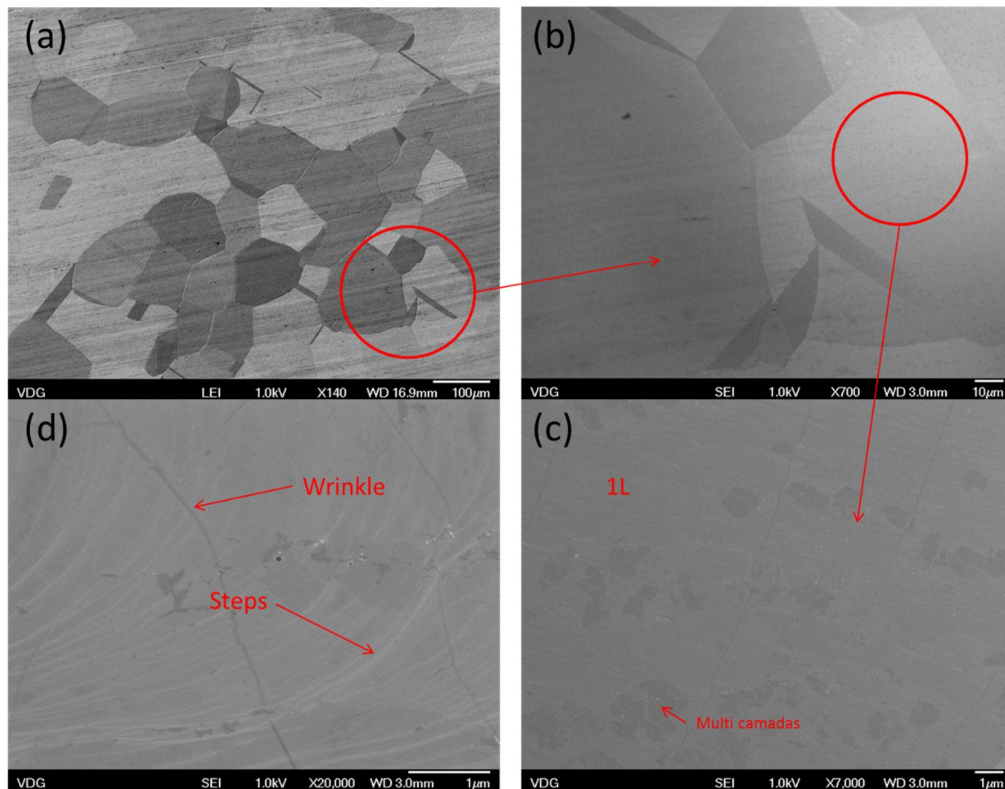


Figura 43. Imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura que revelaram a presença de grãos no cobre (a) que quando amplificada em (b) observa-se regiões com domínios claros e outros mais escuros (c). Em (d) imagem que revela a presença de degraus “*steps*” e rachaduras “*wrinkles*”.

As imagens das amostras crescidas utilizando triisopropil borato como precursor foram obtidas com respeito à variação de pressão, tempo e temperatura de crescimento. Na figura 44 são mostradas as imagens correspondentes a variação de pressão no crescimento por 5 minutos a 1000 °C.

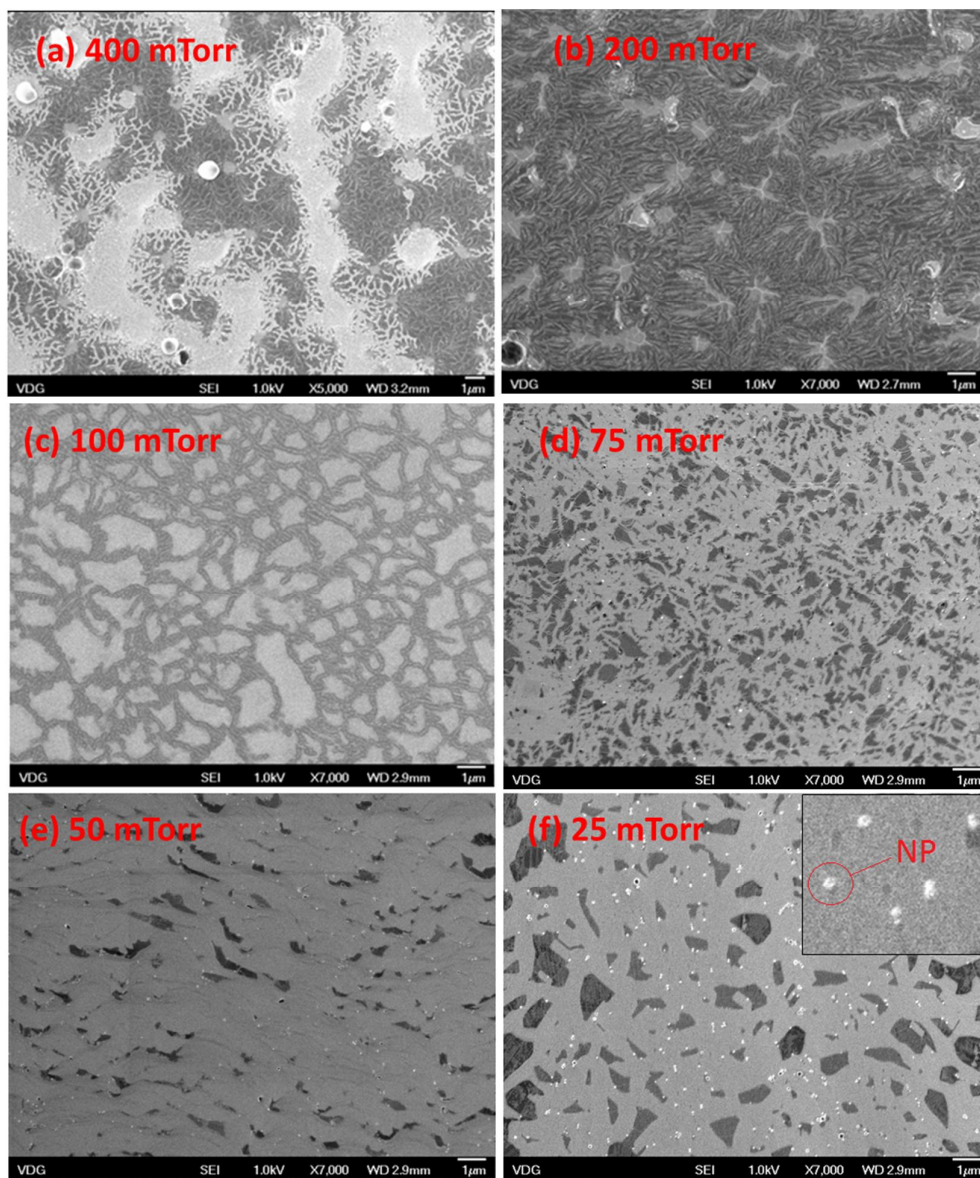


Figura 44. Imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura das amostras crescidas por 5 minutos a 1000 °C variando a pressão de crescimento de 400 mTorr – 25 mTorr (a-f).

No regime de pressões altas (400, 200 e 100 mTorr) temos a formação de grafite nanocristalino como veremos nos resultados obtidos por espectroscopia

Raman adiante. Na figura 44.a podemos ver estruturas claras que acreditamos estar associadas à formação de estruturas e nanopartículas de carbeto de boro [18] (Figura 44f - miniatura) que também aparecem nas imagens associadas aos crescimentos a baixa pressão (75-25 mTorr) porém em quantidade bem reduzidas. Para os crescimentos utilizando pressões baixas vemos a formação de domínios (placas) escuras ao longo da superfície do cobre e distribuídas ao longo de toda a amostra.

Na figura 45 podemos ver uma imagem da amostra crescida a uma pressão de vapor de 25 mTorr durante 25 minutos a 1000 °C revelando que dentro das placas surgem regiões com tonalidades mais escuras que pode estar associadas a grafeno multicamada. Os resultados de mapa Raman revelam que há grafeno por todos os lados, porém de forma não homogênea em alguns casos como veremos adiante. Na mesma figura podemos ver também nanopartículas que podem ser de carbeto de boro distribuídas por todos os lados. Alguns autores dizem que as nanopartículas de carbeto de boro ficam posicionadas preferencialmente sobre as fronteiras de grãos [18].

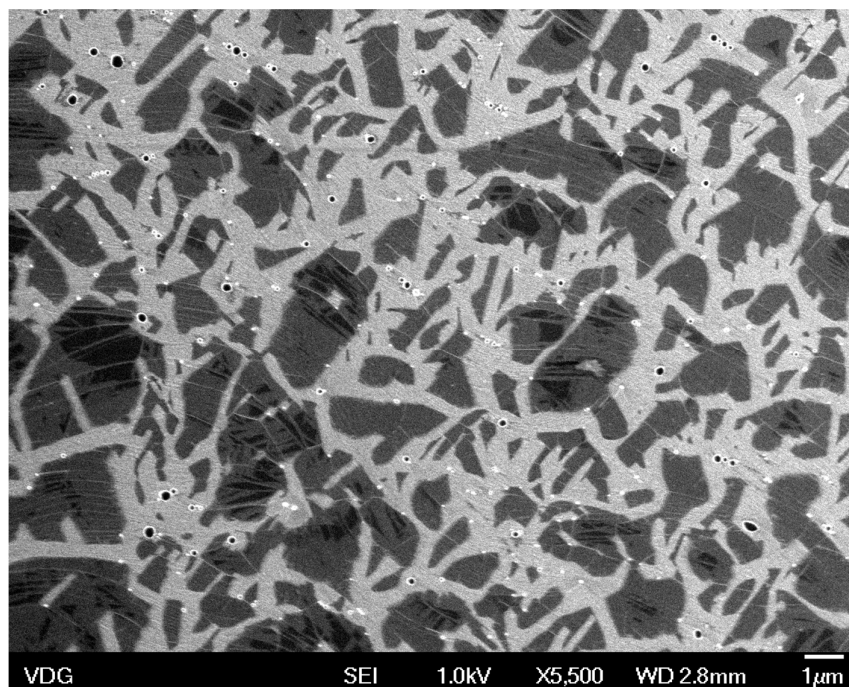


Figura 45. Imagem obtida pelo microscópio óptico da amostra crescida a 25 mTorr por 25 minutos a 1000 °C revelando a presença de regiões com tonalidades diferentes.

Com o objetivo de estudar a mudança da morfologia com o tempo de crescimento, foi obtido imagens através do FEG-SEM das amostras de 75, 50 e 25 mTorr por 5, 10, 15, 25 e 50 minutos. Tempos menores que 5 minutos não formaram grafeno. Na figura 46 vemos a sequência de imagens referente às amostras crescidas a 75 mTorr com diferentes tempos, 5 minutos (A), 10 minutos (B) e 15 minutos (C). Observando as três imagens podemos perceber um preenchimento maior das placas quanto maior for o tempo de crescimento. Porém vemos que para 15 minutos de crescimento já vemos a formações de estruturas esbranquiçadas similares as que apareceram na amostra crescida a 400 mTorr por 5 minutos a 1000 °C e que estão associadas a estruturas de carbeto de boro [18] .

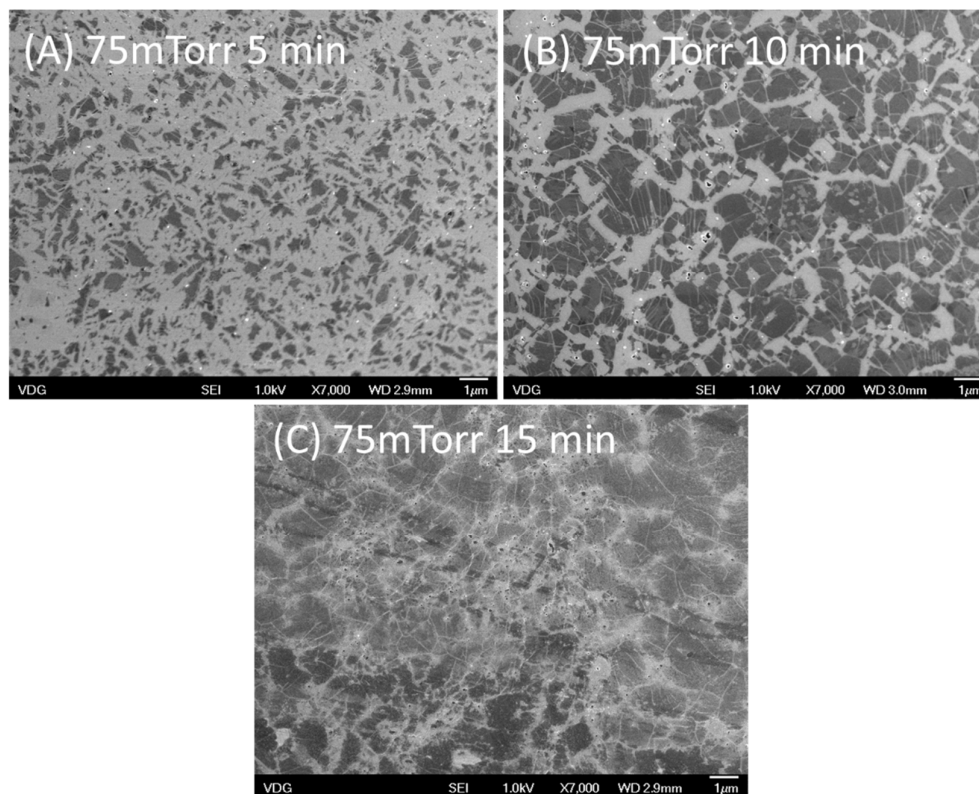


Figura 46. Sequência de imagens referente as amostras crescidas a 75 mTorr com diferentes tempos, 5 minutos (A), 10 minutos (B) e 15 minutos (C).

Observamos o mesmo comportamento de preenchimento nas sequências referentes aos crescimentos de 50 mTorr por 5, 15 e 25 minutos (figura 47) e 25 mTorr por 5, 25 e 50 minutos (Figura 48).

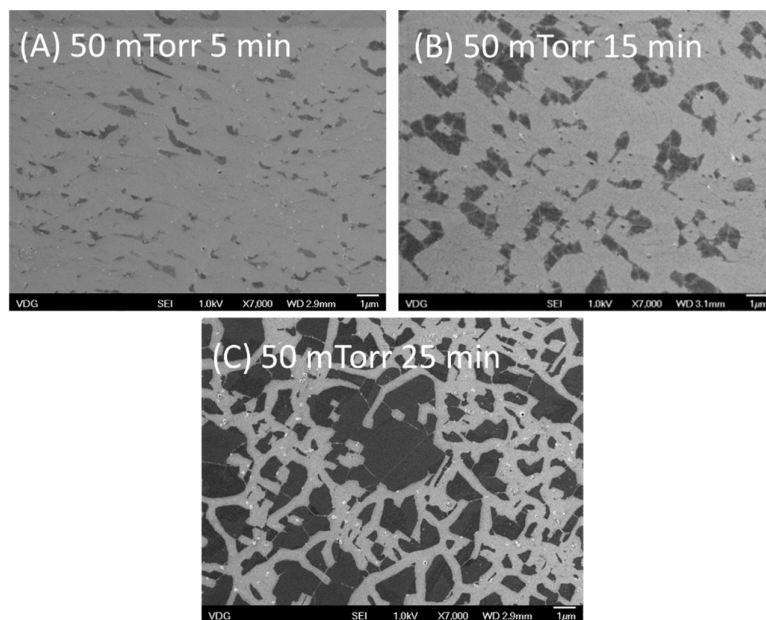


Figura 47. Sequência de imagens referente as amostras crescidas a 50 mTorr com diferentes tempos, 5 minutos (A), 15 minutos (B) e 25 minutos (C).

É possível observar também que as morfologias para estes dois regimes de pressões são bem similares, como por exemplo, a morfologia da amostra de 50 mTorr por 25 min se parece com a morfologia da amostra crescida a 25 mTorr por 25 min.

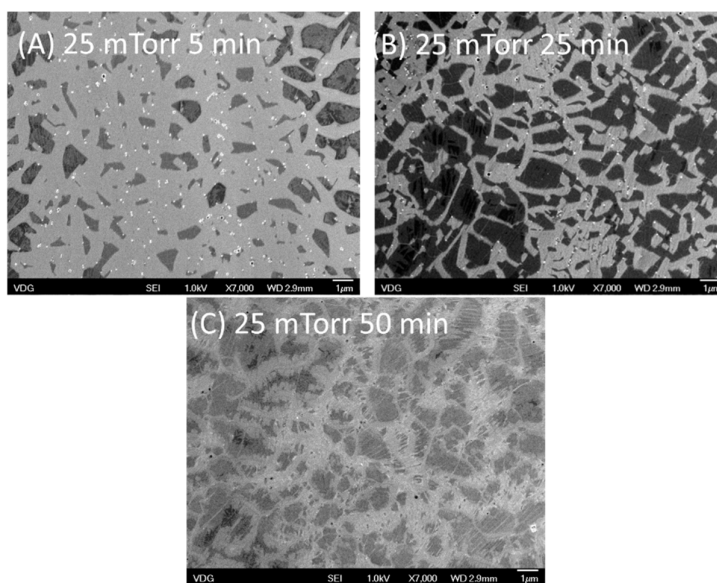


Figura 48. Sequência de imagens referente as amostras crescidas a 25 mTorr com diferentes tempos, 5 minutos (A), 25 minutos (B) e 50 minutos (C).

A metodologia para os crescimentos realizados nesta tese se inicia com a escolha da melhor temperatura de crescimento, isto é, aquela que nos fornece a morfologia menos irregular possível. A questão da escolha da temperatura de crescimento é de fundamental importância devido a interação do boro com o substrato de cobre e também com relação à dissociação da molécula de triisopropil borato. Desta forma, realizaram-se imageamentos de amostras crescidas a diferentes temperaturas, 1000 °C, 950 °C e 900 °C com o objetivo de ver qual destas promove uma morfologia menos irregular.

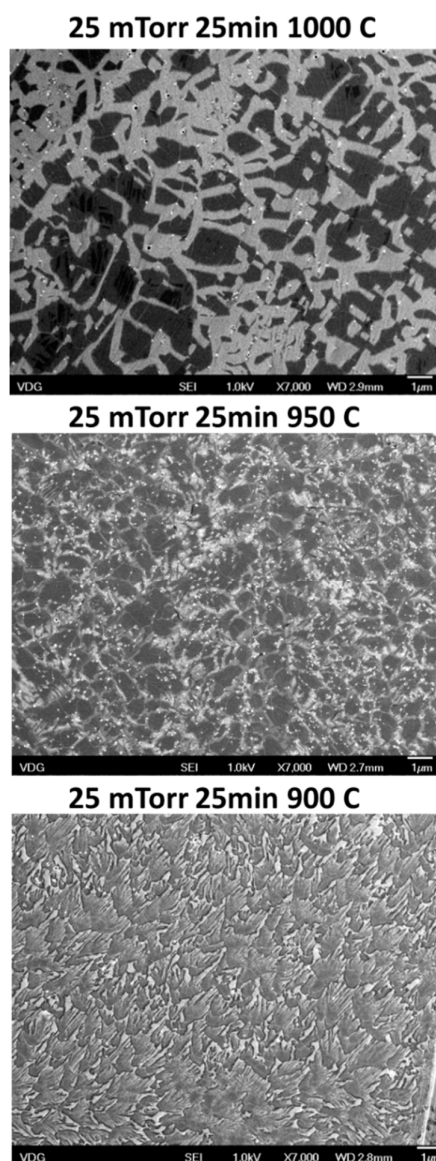


Figura 49. Sequência de imagens referente as amostras crescidas a 25 mTorr por 25 minutos a 1000 °C (A), 950 °C (B) e 900 °C (C).

Ao observar a figura 49 acima vemos que as imagens são bem diferentes para diferentes temperaturas de crescimento. As amostras crescidas a 900 °C (C) não revelaram estruturas de placas (domínios) como é visto na amostra de 1000 °C (A). A presença de estruturas brancas na imagem referente a 950 °C (B) indica a formação de nanopartículas de carbeto de boro na amostra. Desta forma, o crescimento a 1000 °C promove uma morfologia menos irregular e com aparência bidimensional em comparação com o crescimento a temperaturas menores.

5.5.

Caracterização por espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada como uma impressão digital para detecção do grafeno sobre o cobre e outros substratos. A qualidade das folhas de grafeno produzidos foi avaliada pela razão I_{2D}/I_G e a partir do deslocamento dos picos G e 2D e das razões de intensidades (I_D/I_G) e ($I_D/I_{D'}$), obteremos informações sobre defeitos e dopagem.

5.5.1.

Espectro Raman do grafeno

Na figura 50 podemos ver o espectro Raman da amostra crescida sobre o cobre utilizando metano como precursor. A razão I_{2D}/I_G foi de 4.0 e a largura a meia altura do pico 2D foi de 33 cm^{-1} mostrando assim uma boa qualidade estrutural do grafeno produzido.

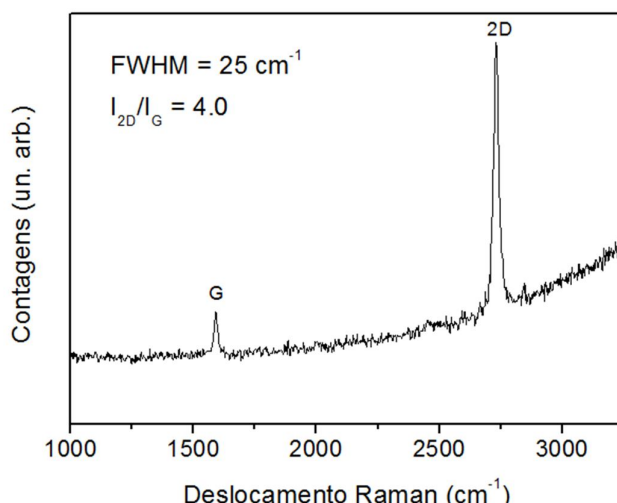


Figura 50. Espectro Raman referente a amostra de grafeno puro sobre o cobre crescida utilizando metano como precursor.

A comparação dos espectros das amostras crescidas utilizando etanol, propanol e metanol como precursores pode ser visualizada na figura 51. Os resultados mostrados na figura 51 estão de acordo com o relatado na literatura [47]. Os espectros Raman das amostras crescidas utilizando fontes líquidas como precursores, apresentaram razões $I_{2D}/I_G \geq 2$ em todos os casos mostrando ainda um grafeno de boa qualidade. Não foi observada a presença da banda D em nenhum caso mostrando assim a ausência de defeitos. A pressão de crescimento para as amostras de camada simples crescidas a 1000 °C por 5 minutos utilizando etanol, metanol e propanol como precursores foi em torno de 420 mTorr em todos os casos.

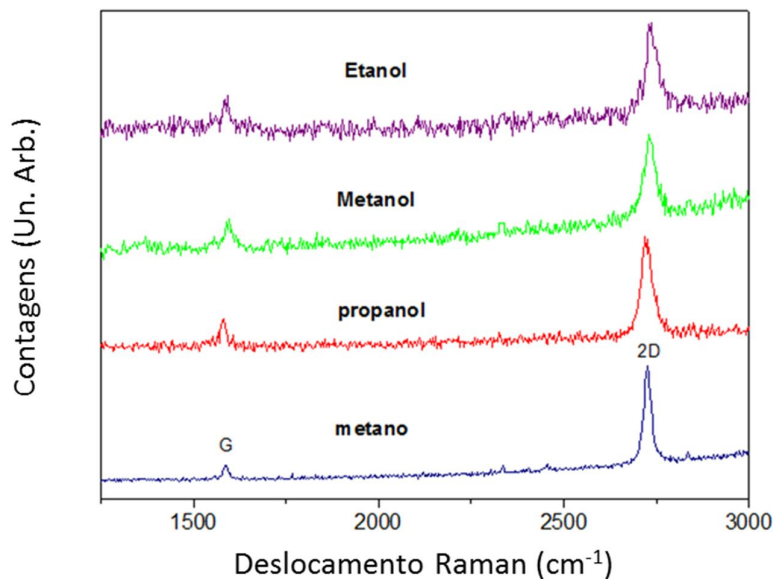


Figura 51. Comparação dos espectros Raman das amostras de grafeno crescidas sobre o cobre utilizando metano (azul), propanol (vermelha), metanol (verde) e etanol (roxo).

Na tabela 3 podemos ver as características Raman das amostras crescidas usando fontes líquidas como precursoras. Vemos que o crescimento utilizando metano como precursor apresenta uma maior razão I_{2D}/I_G do que utilizando outras fontes. Os valores para $(FWHM)_{2D}$ no três casos das fontes líquidas foram próximos.

Grafeno	I_{2D}/I_G	2D FWHM (cm^{-1})
Metano	4.0	25
Etanol	3.0	33
Propanol	3.7	33
Metanol	3.0	37

Tabela 3. Características Raman das amostras de grafeno puro crescidas utilizando as fontes líquidas.

Utilizando fontes líquidas carbonáceas como precursoras realizaram-se uma série de crescimentos com o objetivo de determinar as condições para a produção de duas ou mais camadas de grafeno de forma reprodutível [69]. Estes crescimentos foram realizados a 1000 °C por 5 minutos. O parâmetro utilizado para mudar a amostra de camada simples para dupla camada ou multicamada foi a pressão, e os seus valores foram, 420 mTorr, 520 mTorr e 820 mTorr respectivamente. Na figura 52 é possível observar a comparação entre os três espectros, camada simples, dupla camada e multicamada. Como já estabelecido na literatura, amostras de duas camadas de grafeno possuem uma razão I_{2D}/I_G igual a 1 e amostras com múltiplas camadas valores abaixo de 1. Para grafeno puro de camada simples esta relação tem que ser maior ou igual a 2. Amostras de múltiplas camadas de grafeno em geral apresentam banda D devido à presença de defeitos. Já é conhecido também que uma largura a meia altura do pico 2D acima de 40 cm^{-1} é um indicativo da formação de duas camadas de grafeno.

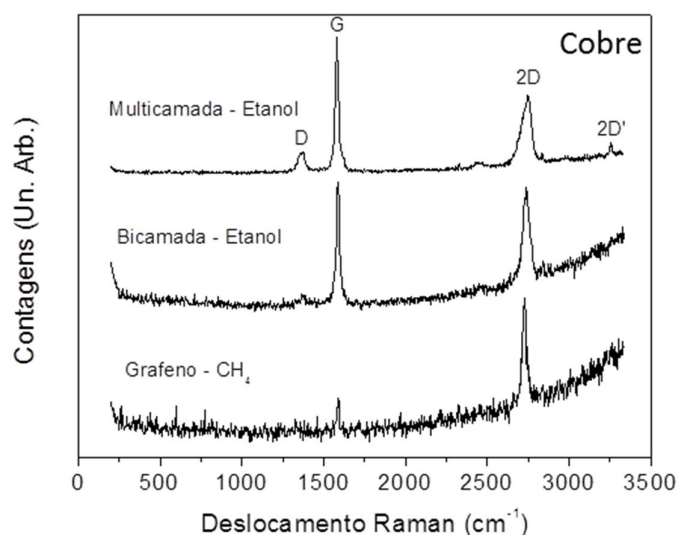


Figura 52. Espectros Raman do grafeno puro de uma, duas e várias camadas no cobre utilizando etanol como precursor.

A tabela 4 mostra as características Raman das amostras de uma, duas ou várias camadas de grafeno.

Grafeno	I_{2D}/I_G	2D FWHM	2D	G	D
Cobre/Monocamada	4.0	25 cm^{-1}	2724 cm^{-1}	1584 cm^{-1}	x
Cobre/Bicamada	0.8	36 cm^{-1}	2739 cm^{-1}	1587 cm^{-1}	x
Cobre/Multicamada	0.5	63 cm^{-1}	2745 cm^{-1}	1582 cm^{-1}	1363 cm^{-1}

Tabela 4. Características Raman referente às amostras de grafeno puro de uma, duas e várias camadas de grafeno no cobre.

Ao olhar a tabela 4 vemos uma redução na razão I_{2D}/I_G e um aumento no valor do $(FWHM)_{2D}$ com o aumento do número de camadas. Além disso, vemos um deslocamento da banda 2D para direita e da banda G para esquerda com o aumento do número de camadas. Estes deslocamentos devem ser considerados com cuidado, pois para análise de deslocamentos das bandas G e 2D é preciso ter as amostras transferidas para um substrato liso e uma análise cuidadosa levando em conta a calibração dos picos de N e O e efeitos da potência do laser como será visto adiante.

5.5.2.

Espectro Raman do grafeno dopado variando temperatura

Com o objetivo de encontrar os melhores parâmetros de crescimentos para as amostras dopadas, foram feitos crescimentos para diferentes temperaturas, 1000 °C, 950 °C e 900 °C visto que trabalhos reportados na literatura indicam que crescimentos sobre o cobre a temperaturas abaixo de 900 °C geram amostras com mais defeitos. Na figura 53 podemos ver a comparação dos espectros das amostras crescidas a 1000 °C, 950 °C e 900 °C por 25 minutos a uma pressão de vapor de 25 mTorr transferidas para o substrato de quartzo.

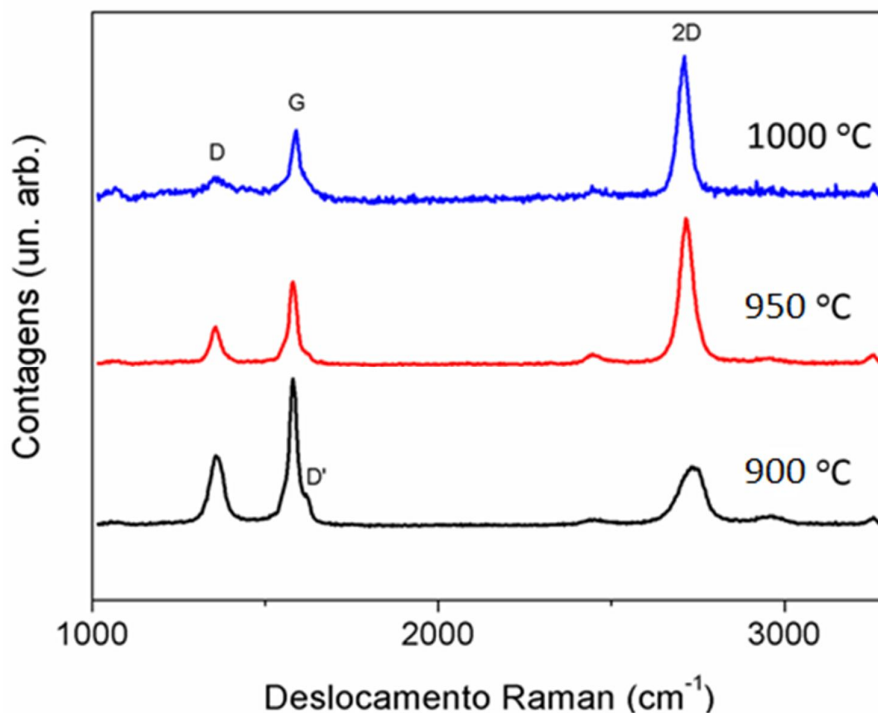


Figura 53. Espectro Raman referente as amostras transferidas para o quartzo crescidas a 25 mTorr por 25 minutos a 1000 °C (azul), 950 °C (vermelho) e 900 °C (azul).

Ao observar os gráficos da figura 53 podemos ressaltar um aumento da largura a meia altura (FWHM) da banda 2D, um aumento da banda D e uma redução na razão I_{2D}/I_G com a redução da temperatura. Estes resultados estão de acordo com trabalhos reportados na literatura [47]. Desta forma os crescimentos a 1000 °C revelam espectros com boa qualidade em comparação com os crescimentos a temperaturas abaixo de 950 °C. Na seção de microscopia eletrônica vimos que a redução da temperatura faz com que sejam formadas nanoestruturas na superfície deixando o grafeno mais defeituoso como foi verificado nos espectros acima.

5.5.3.

Espectro Raman do grafeno dopado variando a pressão

As amostras crescidas a 1000 °C por 5 minutos variando a pressão de vapor foram transferidas para SiO₂/Si utilizando o método descrito na seção de transferências como também a amostra padrão (“*pristine*”) crescida utilizando metano. Na figura 54 são mostrados a comparação dos espectros obtidos para todas as pressões estudadas nesta tese (400, 200, 100, 75, 50 e 25 mTorr) utilizando um laser de 473 nm (2.62 eV de energia).

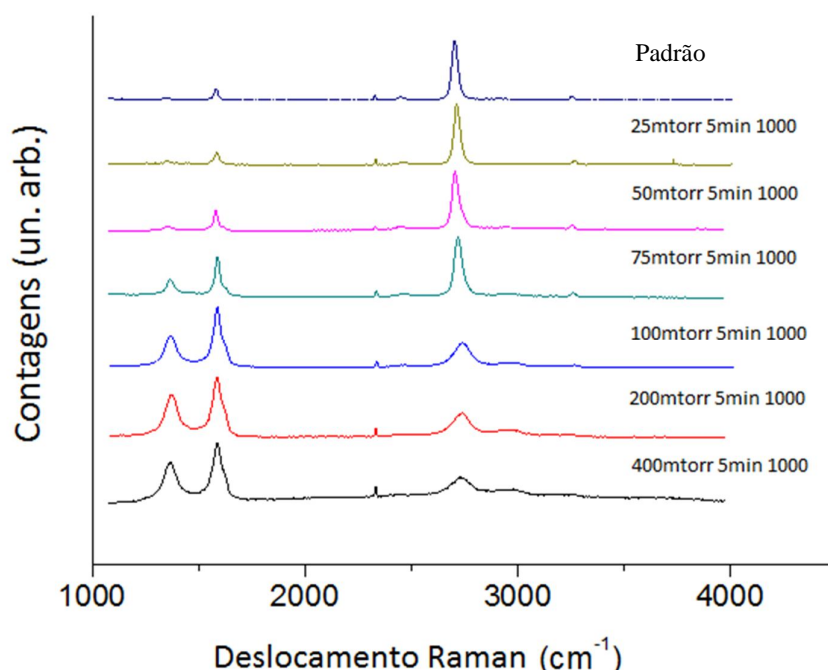


Figura 54. Espectro Raman das amostras de grafeno dopadas com boro transferidas para substratos de SiO₂/Si crescidas durante 5 minutos a 1000°C variando a pressão de 400 mTorr a 25 mTorr além do espectro referente a amostra de grafeno puro crescida utilizando metano como precursor.

Observou-se que para a amostra padrão e para as dopadas utilizando altas pressões de vapor (400, 200 e 100 mTorr) os espectros obtidos em diferentes pontos escolhidos aleatoriamente são todos iguais. Para crescimentos utilizando altas pressões temos a formação de grafite nanocristalino constatado a partir das intensidades e larguras das bandas principais (D, G e 2D) como também a baixa fluorescência destas amostras no cobre, o que indica que as amostras não são finas. Para crescimentos a baixas pressões (75, 50 e 25 mTorr) observou-se a

formação do grafeno de uma ou duas camadas através das razões I_{2D}/I_G e da largura a meia altura da banda (FWHM) 2D que podem ser vistos na tabela 5.

	400mtorr	200mtorr	100mtorr	75mtorr	50mtorr	25mtorr
I_{2D}/I_G	0.3	0.4	0.4	1.4	2.6	4.8
I_D/I_G	0.6	0.6	0.4	0.3	0.2	0.2
2D FWHM	94 cm ⁻¹	89 cm ⁻¹	85 cm ⁻¹	44 cm ⁻¹	40 cm ⁻¹	35 cm ⁻¹
Tamanho de Grão	20 nm	20 nm	30 nm	-	-	-

Tabela 5. Característica Raman das amostras de grafeno dopado com boro crescidas a 1000 °C por 5 minutos variando a pressão de 400 mTorr a 25 mTorr.

Ao analisar os dados da tabela 5 vemos que a razão de intensidades entre as bandas D e G diminui com a redução da pressão de vapor indicando uma redução de defeitos presente na amostra. Observamos o comportamento oposto quando analisamos a razão I_{2D}/I_G que sofre um aumento com a redução da pressão indicando que quanto menor a pressão mais o espectro se aproxima do espectro de um grafeno puro. Outro fato importante é a variação da largura a meia altura (FWHM) com a pressão de crescimento. Ao observar a tabela 5 vemos um aumento deste parâmetro com o aumento da pressão de crescimento. Acreditamos que o aumento da pressão pode gerar grafeno de duas ou mais camadas e consequentemente alterar a largura a meia altura da banda 2D como já é estabelecido na literatura. A partir da equação que relaciona a razão de intensidades entre as bandas D e G e o inverso do tamanho do cristalito [70] foi possível obter o valor para o tamanho dos grãos para as amostras crescidas a 400 mTorr, 200 mTorr e 100 mTorr a 1000 °C por 5 minutos (tabela 5).

Os valores dos picos G e 2D em função da pressão de crescimento também foram registrados em duas grades, uma de baixa resolução (resolução de 3 cm⁻¹) e outra em alta resolução (resolução de 1 cm⁻¹). Utilizou-se uma potência de 0,13 mW nas medidas, o suficiente para evitar o efeito térmico no deslocamento das bandas. As posições dos picos G e 2D foram encontradas tomando os picos do oxigênio (1555 cm⁻¹) e nitrogênio (2331 cm⁻¹) como referência para calibração visto que tais picos não mudam sua posição com respeito a energia do laser ou por

qualquer outro fator externo [71]. Foi utilizado ajustes Lorentzianos para os picos do ar como também para os picos do grafeno. O valor encontrado para as bandas G e 2D no grafeno puro crescido utilizando metano e transferido para o SiO₂/Si foram 1583 cm⁻¹ e 2704 cm⁻¹ respectivamente. Este valor foi usado como padrão para analisar o deslocamento das bandas G e 2D das amostras de grafeno dopado com boro crescidas variando a pressão.

Na figura 55 pode-se observar os espectros comparativos em alta resolução na região das bandas G e D da amostra de grafeno puro, em alta pressão (400 mTorr) e baixa pressão (25 mTorr) de crescimento transferidas para o SiO₂/Si.

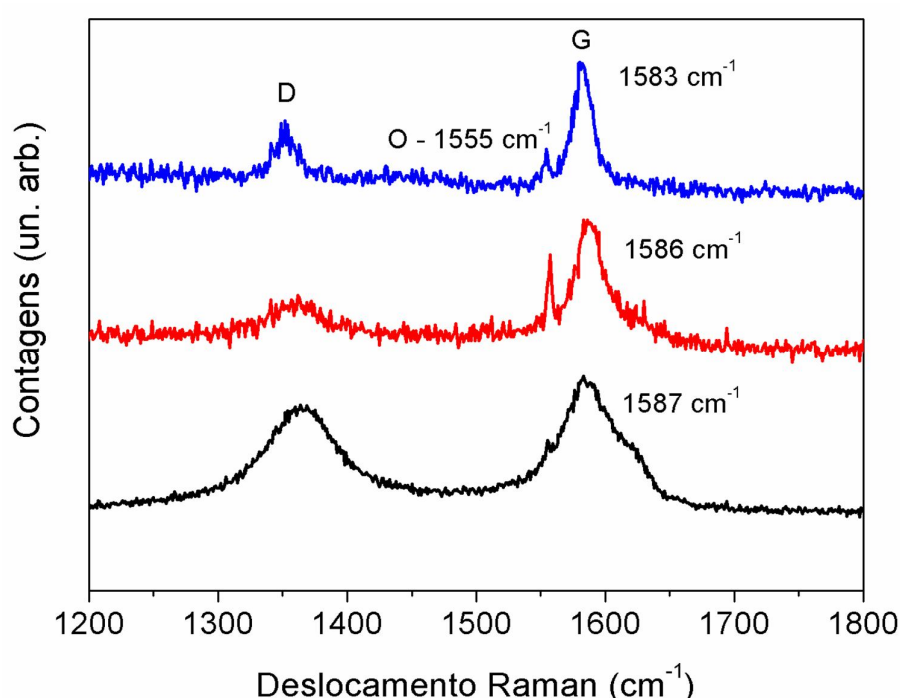


Figura 55. Espectros Raman em alta resolução referente as amostras crescidas a 400 mTorr (preta), 25 mTorr (vermelha). Em azul espectro referente ao grafeno puro.

A tabela 6 mostra os resultados de deslocamento das bandas G e 2D para as amostras crescidas variando a pressão de crescimento mantendo o tempo em 5 minutos e a temperatura em 1000 °C.

Pressão de vapor (5min a 1000 C)	G	2D	G Shift ⁻¹ cm	2D Shift ⁻¹ cm
Puro (490 mTorr 1000 C 30 min)	1583 cm ⁻¹	2704 cm ⁻¹	-	-
25 mTorr	1586 cm ⁻¹	2710 cm ⁻¹	3	6
50 mTorr	1583 cm ⁻¹	2709 cm ⁻¹	0	5
75 mTorr	1586 cm ⁻¹	2714 cm ⁻¹	3	10
100 mTorr	1584 cm ⁻¹	2728 cm ⁻¹	1	24
200 mTorr	1586 cm ⁻¹	2728 cm ⁻¹	3	24
400 mTorr	1587 cm ⁻¹	2730 cm ⁻¹	4	26

Tabela 6. Valores das bandas G e 2D e seus respectivos deslocamentos com respeito aos valores da amostra de referência variando a pressão de crescimento e mantendo o tempo em 5 minutos e a temperatura em 1000 °C. Erros típicos para os valores das bandas G e 2D ficaram em torno de ± 0.9 .

Ao observar a tabela 6 podemos ver que os maiores deslocamentos da banda G para o vermelho foram de 4 cm⁻¹ e 3 cm⁻¹ para as amostras crescidas a 400 mTorr, 200 mTorr e 75 mTorr respectivamente. Para a amostra crescida a 100 mTorr observamos um deslocamento de 1 cm⁻¹. Nenhum deslocamento para a banda G foi observado na amostra crescida a 50 mTorr. Em todos os casos observou-se deslocamentos da banda 2D com respeito ao valor de referência do grafeno puro, porém houve um decréscimo do deslocamento desta banda com a redução da pressão de crescimento.

5.5.4.

Espectro Raman do grafeno dopado variando o tempo

Com o objetivo de estudar as amostras crescidas a 1000 °C a baixas pressões realizaram-se crescimentos variando o tempo de 5 minutos para 10, 15, 25 e 50 minutos. Na figura 56 podemos observar três espectros Raman referente às amostras crescidas a 75 mTorr a 1000 °C por 5, 10 e 15 minutos. Na tabela 7 podemos ver as características Raman de cada amostra.

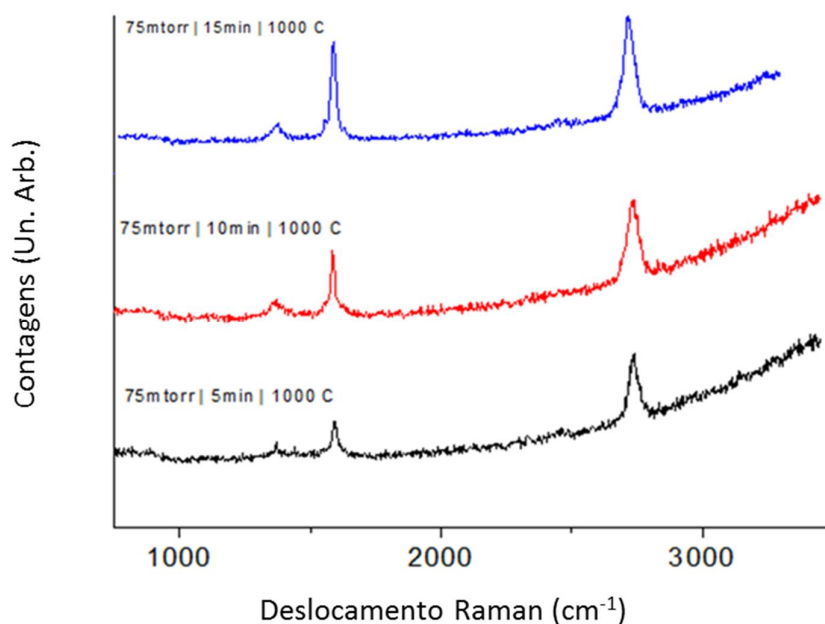


Figura 56. Espectros Raman das amostras de grafeno crescidas a 75 mTorr a 1000 °C por 5 minutos (preto), 10 minutos (vermelho) e 15 minutos (azul).

75mtorr 1000 C	I_{2D}/I_G	I_D/I_G	2D FWHM	G FWHM	2D	G	D
Puro	4.0	-	25 cm^{-1}	13 cm^{-1}	2724 cm^{-1}	1584 cm^{-1}	-
5min	2.0	0.3	39 cm^{-1}	21 cm^{-1}	2735 cm^{-1}	1587 cm^{-1}	1367 cm^{-1}
10min	1.3	0.2	42 cm^{-1}	17 cm^{-1}	2737 cm^{-1}	1584 cm^{-1}	1372 cm^{-1}
15min	1.0	0.1	54 cm^{-1}	21 cm^{-1}	2733 cm^{-1}	1588 cm^{-1}	1372 cm^{-1}

Tabela 7. Características Raman das amostras crescidas a 75 mTorr por 5, 10 e 15 minutos a 1000 °C. Na primeira linha da tabela, os dados referente a amostra de grafeno puro de referência. A amostra pura foi crescida a uma pressão de vapor de 490 mTorr a 1000 graus célsius por 30 minutos.

Ao observar a tabela 7 vemos que a razão de intensidades I_{2D}/I_G e I_D/I_G decresce e aumenta respectivamente com o aumento do tempo de crescimento. É possível observar a evolução do espectro até ele se tornar grafeno de duas ou mais camadas no crescimento por 15 minutos. Paralelamente, vemos um aumento da largura a meia altura (FWHM) da banda 2D com o aumento do tempo de crescimento. Não foi observada nenhuma variação considerável na largura a meia altura da banda G para as três configurações de tempo diferentes. Vale lembrar que os valores expostos na tabela 8 são referentes a espectros obtidos de amostra

ainda sobre o cobre. Observou-se o deslocamento das bandas G e 2D para o vermelho nas amostras crescidas a 75 mTorr a 1000 °C por tempos diferentes. Os deslocamentos para maiores frequências relativos à banda 2D encontrados para as amostras crescidas por 5, 10 e 15 minutos foram 11 cm^{-1} , 13 cm^{-1} e 9 cm^{-1} respectivamente, um indicativo de dopagem no grafeno[18]. Para os deslocamentos para maiores frequências relativos a banda G, obtiveram-se valores de 3 cm^{-1} e 4 cm^{-1} para as amostras crescidas por 5 e 15 minutos respectivamente.

Já observamos nas imagens de microscopia eletrônica de varredura na seção 5.4.1 de que a morfologia nestas condições já começa a revelar nanopartículas de carbeto de boro e uma leve expansão destas estruturas. Desta forma, foi interrompido o aumento do tempo para valores acima de 15 minutos devido a possibilidade de gerar multicamadas. Com isto, realizou-se uma sequência de crescimentos a 50 e a 25 mTorr a 1000 °C. Na figura 57 podemos ver a sequência de espectros crescidas a 50 mTorr a 1000 °C por 5 minutos (A), 15 minutos (B), 25 minutos (C). Todos os espectros foram obtidos de regiões escolhidas aleatoriamente.

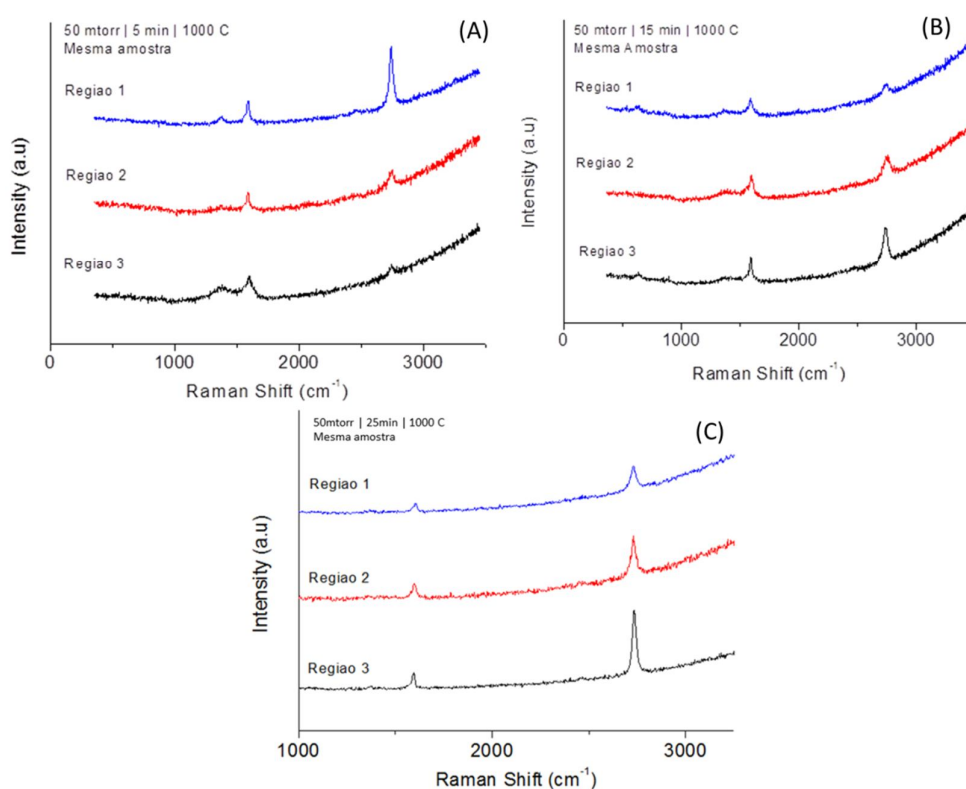


Figura 57. Sequência de espectros Raman das amostras crescidas a 50 mTorr a 1000 °C por 5 minutos (A), 15 minutos (B) e por 25 minutos (C).

Observando os espectros referente à amostra crescida a 50 mTorr a 1000 °C por 5 (A) e 15 (B) minutos, vemos que algumas regiões revelam a presença de carbono amorfo, apesar de outras regiões apresentarem grafeno de alta qualidade. Na amostra crescida a 25 minutos temos a região 3 que é típica de camada simples e a região 1 e 2 típicas de múltiplas camadas. Podemos dizer então que nestas condições os crescimentos resultaram em amostras não homogêneas. Na tabela 8 podemos ver os valores das razões de intensidades entre as bandas 2D e G e as medidas da largura a meia altura da banda 2D para as amostras crescidas a 50 mTorr usando três tempos diferentes.

Tempo	Regiões	I_{2D}/I_G	2D FWHM	G (cm^{-1})	2D (cm^{-1})
5 min	1	2.6	32 cm^{-1}	1590	2738
	2	Amorfo	Amorfo	Amorfo	Amorfo
	3	Amorfo	Amorfo	Amorfo	Amorfo
15 min	1	Amorfo	Amorfo	Amorfo	Amorfo
	2	Amorfo	Amorfo	Amorfo	Amorfo
	3	1.3	47 cm^{-1}	1593	2740
25 min	1	2.4	35 cm^{-1}	1605	2729
	2	3.0	27 cm^{-1}	1599	2729
	3	4.0	24 cm^{-1}	1594	2735

Tabela 8. Características Raman das amostras crescidas a 50 mTorr a 1000 °C por 5, 15 e 25 minutos.

Ao olhar a tabela 8 vemos que a melhor condição de crescimento para a amostra crescida a 50 mTorr a 1000 °C foi a crescida durante 25 minutos, pois em todos os casos, a relação I_{2D}/I_G foi maior que 2 além de terem apresentado deslocamentos das bandas G e 2D com valores entre $9 - 21 \text{ cm}^{-1}$ e $5 - 16 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente. Nos outros casos, podemos observar a presença de carbono amorfo ou nanocristalino em algumas regiões.

Na figura 58 mostramos os espectros Raman referente às amostras crescidas a 25 mTorr a 1000 °C por 5 minutos (A), 25 minutos (B) e por 50 minutos (C).

Em nenhum dos casos foi observado a presença de carbono amorfo ou grafeno de múltiplas camadas.

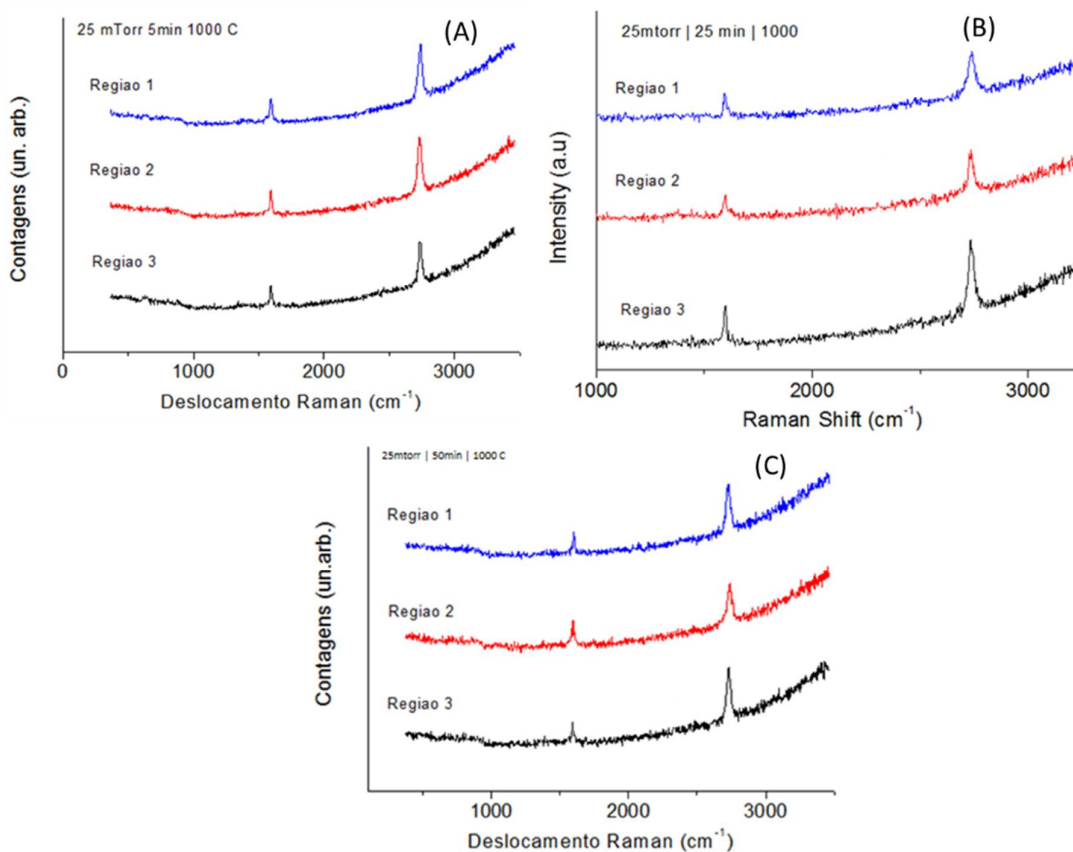


Figura 58. Sequência de espectros das amostras crescidas a 25 mTorr a 1000 °C por 5 minutos (A), 25 minutos (B), 50 minutos (C).

Na tabela 9 podemos ver os valores das razões de intensidades entre as bandas 2D e G e a medida da largura a meia altura da banda 2D para as amostras crescidas a 25 mTorr usando três tempos diferentes. Praticamente em todas as regiões houve a formação de grafeno de camada simples. A melhor condição de crescimento para a amostra crescida a 25 mTorr a 1000 °C foi a por 50 minutos, pois apresentou valores para I_{2D}/I_G maiores do que 2 além da presença de um indicativo de dopagem devido aos deslocamentos das bandas 2D e G para maiores frequências [18].

	Regiões	I_{2D}/I_G	2D FWHM	G (cm^{-1})	2D (cm^{-1})
5 min	1	1.9	29 cm^{-1}	1596	2740
	2	2.1	28 cm^{-1}	1593	2732
	3	1.9	28 cm^{-1}	1593	2738
25 min	1	1.6	30 cm^{-1}	1596	2735
	2	1.7	24 cm^{-1}	1599	2735
	3	1.8	30 cm^{-1}	1596	2735
50 min	1	2.4	36 cm^{-1}	1602	2729
	2	2.2	37 cm^{-1}	1596	2738
	3	3.0	36 cm^{-1}	1590	2732

Tabela 9. Características Raman das amostras crescidas a 25 mTorr a 1000 °C por 5, 25 e 50 minutos.

5.5.5. Mapa Raman

Com o objetivo de analisar a homogeneidade de algumas amostras crescidas a pressões e tempos distintos, foram feitas medidas de mapa Raman em forma de linha (unidimensional) com 90 pontos a um passo de $1\mu\text{m}$. Na figura 59.A podemos observar o mapa referente a amostra crescida a 75 mTorr por 5 minutos transferida para o quartzo. Podemos observar 9 linhas espectrais cuja intensidade de cada ponto é proporcional ao brilho na imagem. Desta forma pontos escuros indicam ausência de espectros enquanto que pontos brilhosos representam a presença de espectro. As duas primeiras linhas da esquerda para direita, uma em $\sim 438 \text{ cm}^{-1}$ e a outra em $\sim 810 \text{ cm}^{-1}$ representam linhas do silício proveniente do substrato de quartzo. Além das linhas do silício é possível observar 5 linhas referente ao grafeno, 2D, G, D, 2D', D+D'', e duas ao ar, N e O. Ao comparar as linhas referentes as banda G e 2D vemos uma não homogeneidade na razão I_{2D}/I_G indicando que o crescimento nestas condições é não homogêneo. Na figura 59.B podemos observar 3 espectros Raman associados a 3 regiões selecionadas do mapa da Figura 59.B. A região 3 revela a presença de grafeno de camada simples com razão I_{2D}/I_G de 2.5 e largura a meia altura da banda 2D de 37 cm^{-1} . As regiões 2 e 3 representam grafeno de camada dupla e

múltiplas camadas respectivamente com valores para as razões razão I_{2D}/I_G de 0.9 e 0.3 respectivamente. A banda D representada a esquerda da banda O apresentou uma intensidade relativamente homogênea.

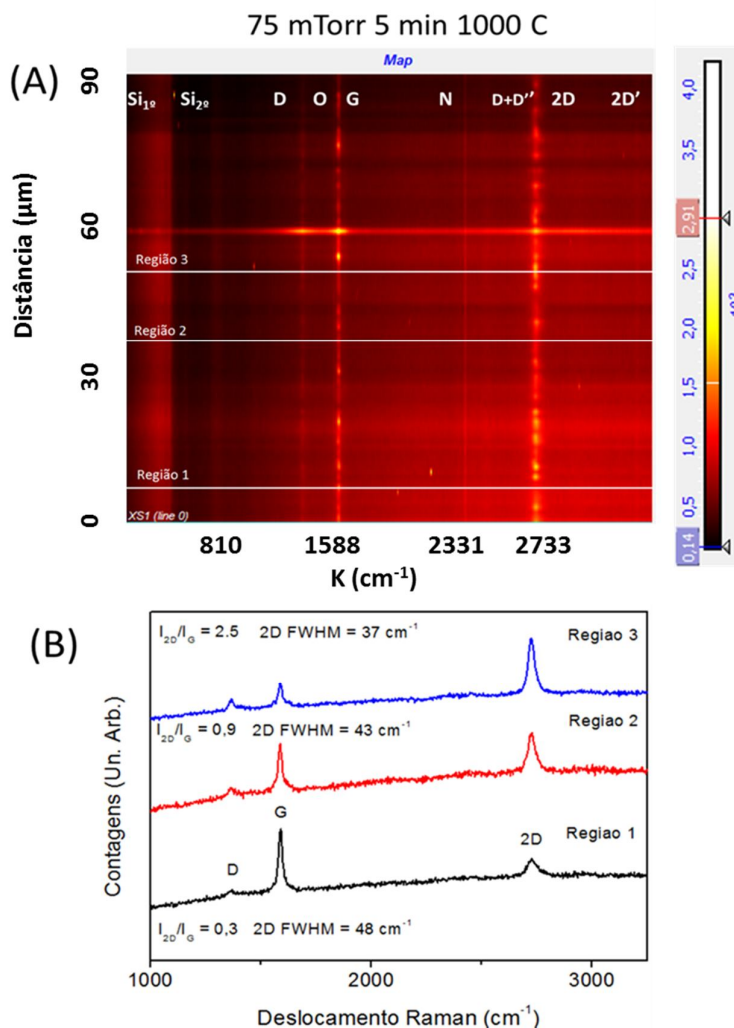


Figura 59. (A) Mapa Raman 1D de 90 μm referente a amostra crescida a 75 mTorr por 5 minutos a 1000 °C. (B) Espectros Raman de 3 regiões diferentes do mapa, multicamada para região 1, bicamada para região 2 e monocamada para região 3.

Na figura 60.A podemos ver o mapa referente a amostra crescida a 75 mTorr por 15 minutos a 1000 °C. Diferente do mapa referente ao crescimento por 5 minutos, o mapa abaixo apresenta uma maior regularidade com respeito a linha G e com relação a razão I_{2D}/I_G que em vários pontos da varredura apresentaram valores próximos de um. Na figura 60.B podemos observar espectros Raman associados a 3 regiões selecionadas do mapa da figura 60.A. Encontraram-se

valores para a razão I_{2D}/I_G ao redor de 1 e largura a meia altura em torno de 49 cm^{-1} . Majoritariamente os espectros da amostra crescida por 15 minutos apresentam comportamento de duas ou mais camadas de grafeno com uma suave banda D. Estes resultados nesta pressão de crescimento de 75 mTorr indicam que o aumento do tempo de crescimento pode deixar a amostra mais homogênea e neste caso podendo ter a formação de duas camadas de grafeno..

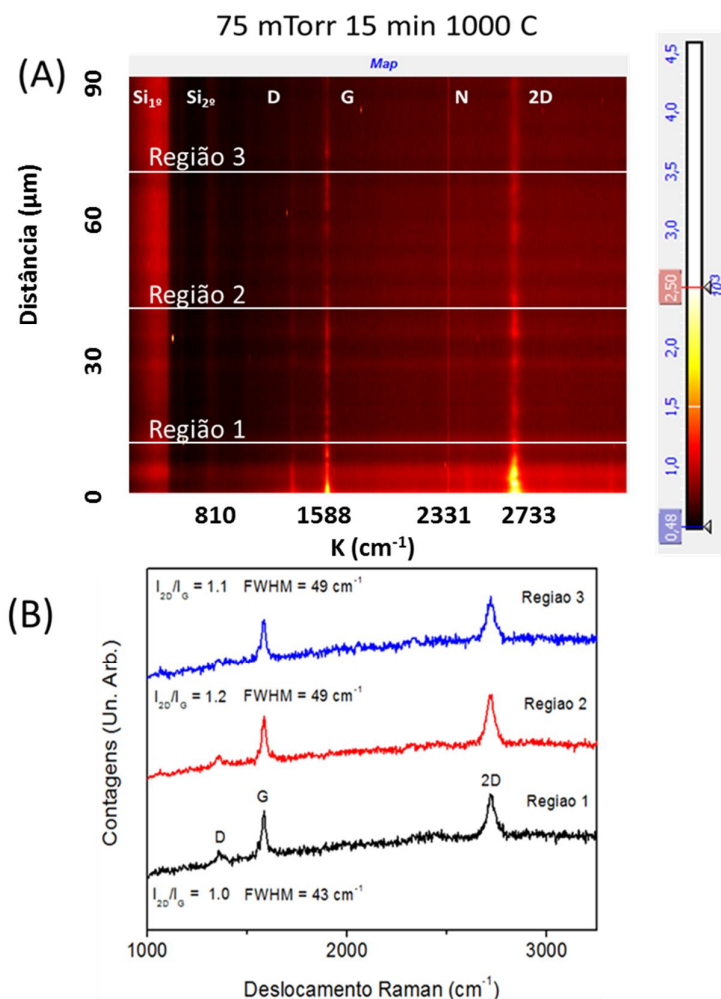


Figura 60. Mapa Raman 1D de 90 μm referente a amostra crescida a 75 mTorr por 15 minutos a 1000 °C. (B) Espectros Raman de 3 regiões diferentes do mapa, ambas as regiões revelando a presença de bicamada.

Na figura 61.A podemos ver o mapa referente ao crescimento a 50 mTorr por 25 minutos a 1000 °C. Este mapa revelou a natureza não homogênea do grafeno nestas condições visto que as linhas referentes as bandas G e 2D possuem diferentes intensidades para diferentes pontos. Pontos da banda G com a mesma

intensidade ou com uma maior intensidade que a banda 2D indicam a formação de duas ou mais camadas de grafeno. Na figura 61.B podemos observar 3 espectros Raman associados a 3 regiões selecionadas do mapa da Figura 61.A. A região 1 revela a presença de grafeno de camada simples com razão I_{2D}/I_G de 3 e largura a meia altura da banda 2D de 30 cm^{-1} . As regiões 2 e 3 representam grafeno de camada dupla e múltiplas camadas respectivamente com valores para as razões I_{2D}/I_G de 1 e 0.4 respectivamente.

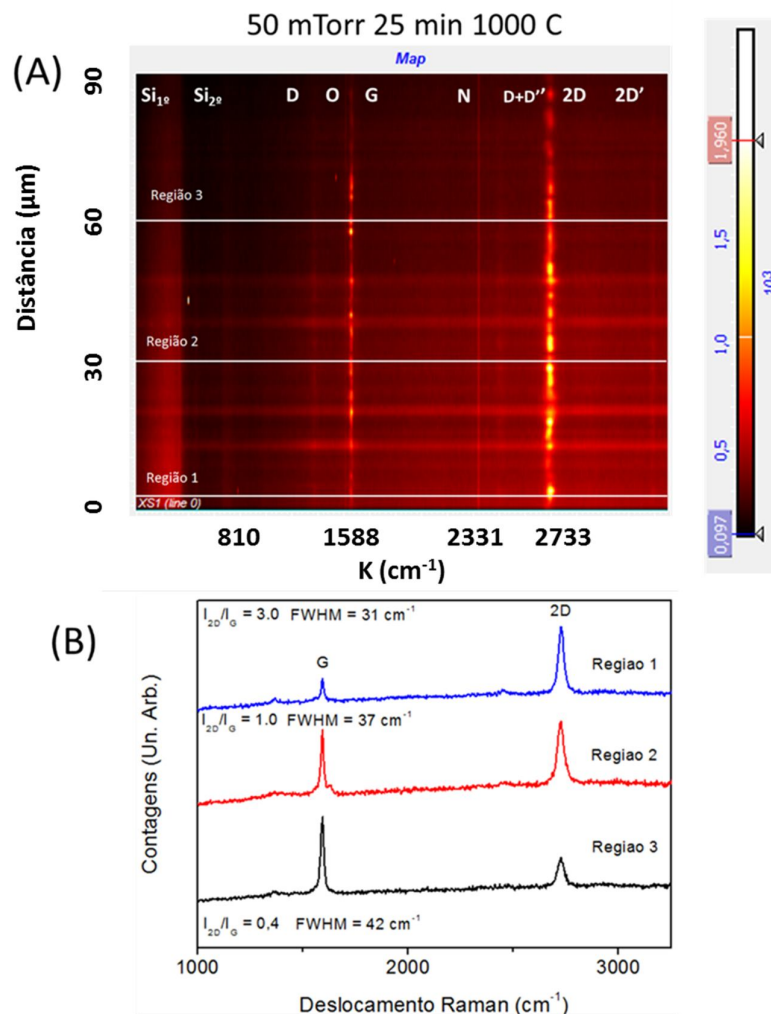


Figura 61. Mapa Raman 1D de $90\text{ }\mu\text{m}$ referente a amostra crescida a 50 mTorr por 25 minutos a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. (B) Espectros Raman de 3 regiões diferentes do mapa, multicamada para região 3, bicamada para região 2 e monocamada para região 1.

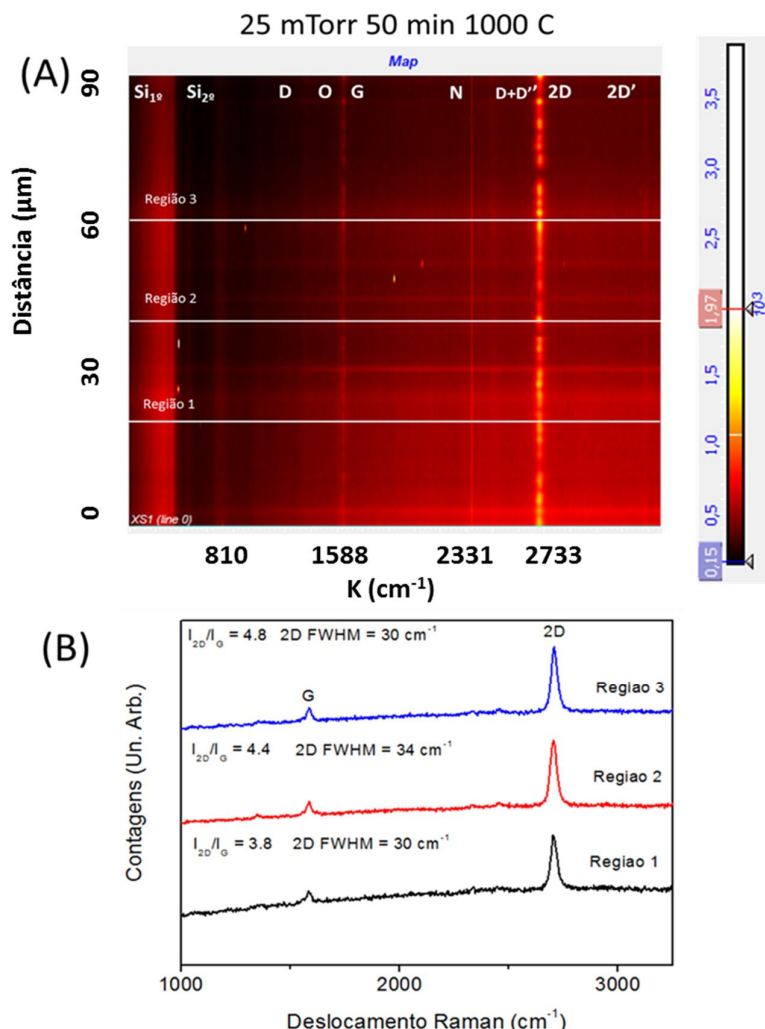


Figura 62. Mapa Raman 1D de 90 μm referente a amostra crescida a 25 mTorr por 50 minutos a 1000 $^{\circ}\text{C}$. (B) Espectros Raman de 3 regiões diferentes do mapa, ambas revelando a presença de grafeno monocamada.

Na figura 62.A podemos observar o mapa referente a amostra crescida a 25 mTorr por 50 minutos a 1000 $^{\circ}\text{C}$. Foi observada uma homogeneidade no padrão de intensidades como também na razão I_{2D}/I_G . A linha D é bem tênue indicando a presença de poucos defeitos. Na figura 62.B podemos observar 3 espectros Raman associados a 3 regiões selecionadas do mapa da Figura 62.A. Todas as 3 regiões revelaram a presença de grafeno de camada simples com razões I_{2D}/I_G de 3.8, 4.4 e 4.8. Os valores para as largura a meia altura da banda 2D ficaram ao redor de 30 cm^{-1} .

A condição de crescimento que apresentou maior homogeneidade foi a de 25 mTorr por 50 minutos a 1000 $^{\circ}\text{C}$. Em todos os pontos do mapa da figura 62

vemos uma maior intensidade da banda 2D em relação a banda G além de não apresentar grandes intensidade para banda D sendo quase nulas. A amostra apresentou somente espectros de grafeno de camada simples e com baixa densidade de defeitos.

Desta forma, concluímos que o crescimento de grafeno dopado com boro por mais tempo deixa a amostra mais homogênea com poucas variações nos espectros. Na seção seguinte veremos os resultados de deslocamento Raman das amostras crescidas a baixas pressões transferidas para o quartzo.

5.5.6

Análise do deslocamento Raman das amostras variando tempo

Seguindo o mesmo procedimento realizado nas amostras transferidas para SiO₂/Si, as amostras de 75, 50 e 25 mTorr transferidas para substratos de quartzo foram analisadas por espectroscopia Raman utilizando a grade de alta resolução (1 cm⁻¹).

Para a amostra de grafeno puro o valor da banda G foi 1583 cm⁻¹ e para banda 2D 2704 cm⁻¹, os mesmos encontrados na amostra de grafeno puro transferida para SiO₂/Si, aquela utilizada como amostra padrão na análise dos deslocamentos das bandas G e 2D relativas as amostras dopados com boro variando a pressão. O valor para a banda G está de acordo com os reportados na literatura [18]. Vimos que a maioria das amostras apresentaram uma não homogeneidade com exceção da amostra crescida a 25 mTorr por 50 minutos a 1000 °C como foi mostrado nos resultados de mapa Raman. Dependendo do local de análise, o deslocamento da banda G como também da banda 2D foram diferentes. Para as amostras crescidas a 75 mTorr por 5 minutos observou-se um deslocamento da banda G variado entre 1 cm⁻¹ – 5 cm⁻¹. Para o crescimento por 10 minutos observou-se uma menor variação do deslocamento da banda G com uma variação entre 1 cm⁻¹ – 3 cm⁻¹. E finalmente para o crescimento por 15 minutos, não foi observado nenhum deslocamento para a banda G. Na seção seguinte será mostrado que nesta condição de crescimento o XPS não detectou a presença de boro na amostra estando de acordo com o resultado do não deslocamento da banda G. Para as amostras crescidas a 50 mTorr por 15 minutos

e por 25 minutos observou-se pequenos deslocamentos da banda G variando entre 1 cm^{-1} – 3 cm^{-1} em ambos os casos. As amostras crescidas a 25 mTorr por 5, 25 e 50 minutos apresentaram deslocamentos para banda G com variações entre 3 cm^{-1} – 6 cm^{-1} . Devido a homogeneidade da amostra crescida a 25 mTorr por 50 minutos, os valores de deslocamento da banda G para esta condição ficaram majoritariamente em 4 cm^{-1} . Com relação aos deslocamentos referentes a banda 2D, em todos os casos foi possível observar deslocamentos para maiores frequências com uma variação que vai desde 2 cm^{-1} a 22 cm^{-1} . Não foi encontrado nenhuma relação entre as características Raman (razão de intensidades e FWHM) e os deslocamentos da banda 2D que pudessem explicar porque em certos casos temos grandes deslocamentos desta banda e em outros casos pequenos deslocamentos. Pode estar havendo acoplamento entre o grafeno e o substrato de quartzo e que não foi verificado no presente trabalho.

Na tabela 10 podemos observar os resultados para os deslocamentos das bandas G e 2D para as configurações analisadas nesta seção.

	G(cm^{-1})	Deslocamento G (cm^{-1})	2D (cm^{-1})	Deslocamento 2D (cm^{-1})
Puro	1583	-	2704	-
75 mTorr 5min	1588	5	2708	4
75 mTorr 10min	1586	3	2713	9
75 mTorr 15min	1583	0	2712	8
50 mTorr 15min	1585	2	2722	16
50 mTorr 25min	1585	2	2707	3
25 mTorr 5min	1586	3	2706	2
25 mTorr 25min	1586	3	2720	16
25 mTorr 50min	1587	4	2726	22

Tabela 10. Resultados de deslocamento das bandas G e 2D variando a pressão (400 mTorr – 25 mTorr) com respeito a amostra de referência.

Os deslocamentos das bandas G e 2D para maiores frequências esteve presente em praticamente todas as amostras, e estão associados a uma mudança no nível de Fermi. Esta mudança no nível de Fermi é um indicativo de dopagem.

Para corroborar com os resultados obtidos pelo Raman, algumas das amostras mencionadas na tabela 10 foram submetidas à análise por XPS e em praticamente todas as amostras encontrou-se a presença de boro ligado de diferentes formas, mas principalmente através da ligação BC_3 que é a ligação relacionada à dopagem substitucional. Na seção seguinte serão mostrados os resultados obtidos pelo XPS que irão confirmar a dopagem com boro no grafeno.

5.6.

Caracterização por espectroscopia de fotoelétrons (XPS)

As amostras de grafeno dopadas com boro crescidas sobre o substrato de cobre foram analisadas por XPS para identificar a presença de boro ou não na amostra. As amostras mais homogêneas em espectro Raman transferidas para o quartzo também foram analisadas. Para as medidas de XPS utilizou-se uma fonte de magnésio $K\alpha$ (1253.6 eV) e um analisador comercial hemisférico de elétrons VG Thermo Alpha 110. Todas as amostras foram medidas em um ângulo rasante de 80° em relação ao detector dentro da câmara principal. Na figura 63 podemos ver o espectro de baixa resolução com uma contagem de 15 scans do *survey* da amostra crescida a 25 mTorr por 5 minutos a 1000°C transferida para o substrato de quartzo. O espectro *survey* traz informação dos elementos presentes na amostra.

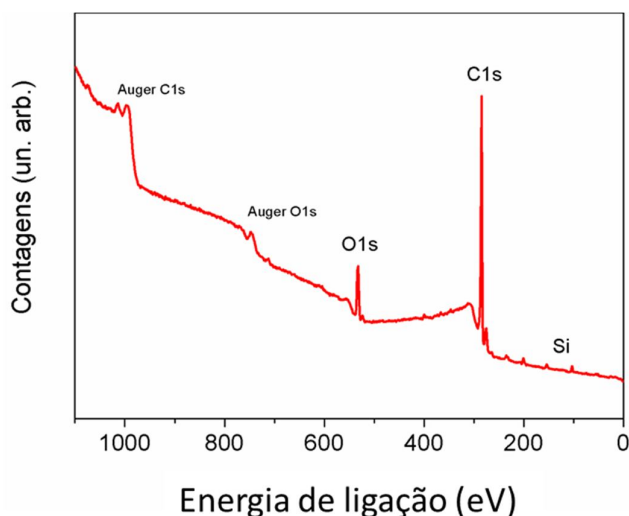


Figura 63. Espectro completo (survey) do grafeno dopado com boro crescido a 25 mTorr por 5 minutos a 1000°C transferido para o substrato de quartzo.

Outros picos podem ser observados no espectro survey como, por exemplo, os picos Auger do carbono a 990 eV e Auger do oxigênio a 750 eV aproximadamente. É possível observar também os picos do silício devido ao substrato de quartzo nas posições 102 eV e 154 eV aproximadamente. Para analisar as bandas utilizou-se o software casaXPS [72] [73][74]. Para os ajustes utilizaram-se curvas do tipo Voight [75] e para o cálculo do fundo, curvas Shirley. Foi tomado como referência o pico do carbono C1s no valor de 284.6 eV. Na tabela 11 podemos observar o número de scans e a energia de passagem para cada elemento utilizado nas varreduras e que foram mantidos em todas as medidas.

	Scans	Energia/passagem
Survey	15	50 eV
Carbono	20	20 eV
Oxigênio	80	20 eV
Cobre	100	20 eV
Boro	2000 - 4000	20 eV
Silício	100	20 eV

Tabela 11. Parâmetros do XPS (Número de varreduras e energia de passagem) para os elementos analisados.

A figura 64 mostra um espectro de XPS associado ao pico de carbono C1s da amostra crescida a 25 mTorr por 5 minutos a 1000 °C transferida para o substrato de quartzo.

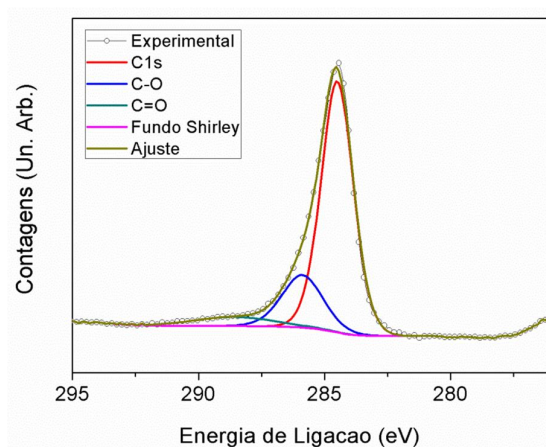


Figura 64. Espectro XPS do C1s da amostra de 25 mTorr por 5 min transferida para o substrato de quartzo.

A deconvolução do pico referente ao carbono nos fornece três contribuições. A principal associada ao C1s em 284.5 eV e outras duas associadas as ligações com o oxigênio em ligação única (285.8 eV) ou fazendo dupla ligação (288.5 eV). Apesar de existir a contribuição C-B, esta não foi encontrada para fazer correspondência com o pico do B1s. Isto se deve a baixa concentração de boro medida na amostra. Resíduos de PMMA remanescentes do processo de transferência podem contribuir para a contagem das ligações do carbono com o oxigênio [76].

As medidas por XPS associadas à região do boro (184 eV – 193 eV) foram realizadas em amostras crescidas no cobre variando a pressão de 400 mTorr a 50 mTorr e transferidas para o quartzo para as amostras de 25 mTorr por 5 e 50 minutos a 1000 °C. A opção por analisar as amostras transferidas para o quartzo crescidas a 25 mTorr se deve ao fato destas serem as amostras mais homogêneas e com aparência de grafeno de camada simples. Além disso, estas amostras podem ser candidatas a aplicações que exijam a transparência do material.

A figura 65 mostra um espectro medido para o boro (B1s) em 190 eV da amostra crescida a 25 mTorr por 5 minutos a 1000 °C. A deconvolução do pico nos fornece quatro componentes. Os picos centrados em 187,3 eV e 189,4 eV podem ser atribuídos a B₄C e ligações BC₃, respectivamente. O pico em 191,0 eV revela que os átomos de boro são cercados por átomos de carbono e de oxigênio (BCO₂), indicando a presença de átomos de boro oxidados nesta amostra. O pico em 192.4 eV está associado a dois átomos de boro ligados a três de oxigênio e podem ser formados nas fronteiras do grafeno B₂O₃ [77]. A posição destes picos está de acordo com trabalhos prévios sobre dopagem do grafeno com átomos de boro [18].

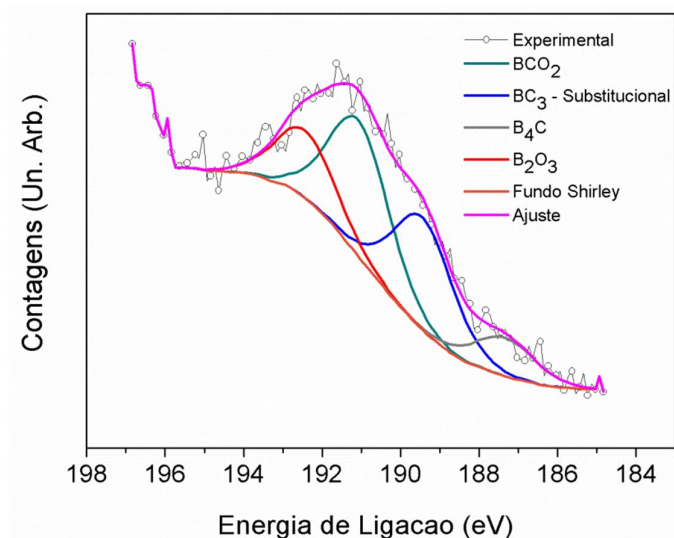


Figura 65. Espectro XPS do B1s referente a amostra crescida a 25 mTorr por 5 minutos a 1000°C.

A figura 66 mostra um espectro medido para o boro (B1s) em 190 eV da amostra crescida a 25 mTorr por 50 minutos a 1000 °C. A deconvolução do pico nos fornece 3 componentes, BCO_2 , B_4C e BC_3 centrados em 191.4 eV, 187 eV, e 189.4 eV respectivamente. O pico centrado em 189.4 eV está associado a incorporação substitucional de átomos de boro na rede do grafeno

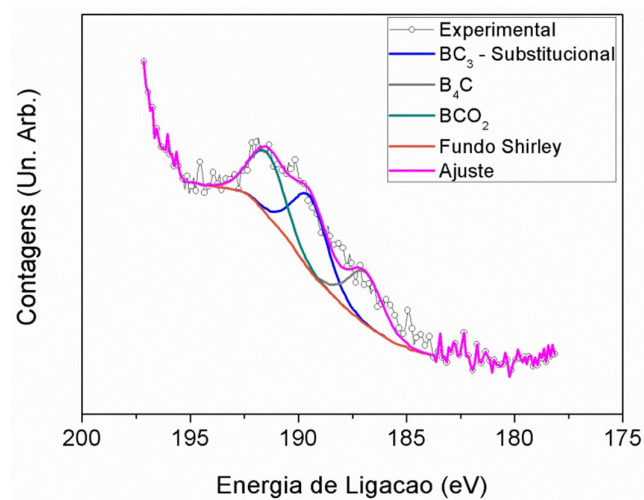


Figura 66. Espectro XPS do B1s referente a amostra crescida a 25 mTorr por 50 minutos a 1000°C.

A concentração relativa de boro na amostra foi obtida pela relação entre a soma da área total de boro com a soma das áreas referentes ao pico de carbono

C1s e ao boro. Abaixo a equação utilizada para estimar os percentuais de dopagem substitucional e de outros ambientes químicos.

$$Boro_total = \frac{Area(B1s) / RSF_{boro}}{Area(C1s) / RSF_{carbono} + Area(B1s) / RSF_{boro}} \quad (5.1)$$

$$Boro_BC3 = \frac{Area(BC3) / RSF_{boro}}{Area(C1s) / RSF_{carbono} + Area(BC3) / RSF_{boro}} \quad (5.2)$$

Onde RSF é a eficiência de detecção para cada elemento.

Analogamente para se determinar o percentual referente às diferentes ligações formadas na amostra utilizou-se a mesma fórmula, porém trocando a área (B1s) pela área correspondente a contribuição que está sendo analisada como, por exemplo, a contribuição substitucional no grafeno BC₃ calculada a partir da equação 2.5. Na tabela 12 são mostrados os valores calculados para a amostra crescida a 25 mTorr a 1000 °C por 5 e 50 minutos.

25mTorr	Total Boro	BC ₃ (%)	BCO ₂ (%)	B ₂ O ₃ (%)	B ₄ C (%)
5 min	1%	189.4 (0,3%)	191.0 (0,4%)	192.4 (0,2%)	187.3(0,1%)
50 min	0.7%	189.4 (0,3%)	191.4 (0,2%)	-	187.0 (0.2%)

Tabela 12. Posição dois picos e os percentuais correspondentes do boro total e referente às contribuições substitucional, BCO₂, B₂O₃ e B₄C das amostras crescidas a 25 mTorr por 5 e 50 minutos a 1000 °C.

Ao comparar os dados referentes às amostras crescidas a 25 mTorr por 5 minutos e por 50 minutos, vemos um decréscimo em 0.3% do boro total quando o tempo foi aumentado em 45 minutos no crescimento. O percentual referente as ligações do boro substitucional (BC₃) se mantiveram em 0.3%. Apesar de mais átomos de boro terem chegado na amostra na configuração por 50 minutos, não observamos um aumento no percentual neste tipo de ligação. Foi observado também um aumento em 0.1% nas ligações do tipo B₄C e uma redução em 0.2% nas ligações BCO₂ na configuração de maior tempo. Não foi observado contribuições do boro ligado ao oxigênio na amostra crescida por 50 minutos.

Na figura 67 podemos observar os cinco espectros B1s referentes aos crescimentos de grafeno com boro no cobre utilizando 400 mTorr (A), 200 mTorr (B), 100 mTorr (C), 75 mTorr (D) e 50 mTorr (E) com percentuais de boro total na amostra variando entre 2.5 – 0.8 % . Somente as amostras crescidas a 400, 200, 75 e 50 mTorr apresentaram a contribuição referente a dopagem substitucional com percentuais de 0.2%, 0.4%, 0.4% e 0.6% respectivamente sugerindo um aumento da dopagem substitucional com o decréscimo da pressão de crescimento. A tabela 13 mostra os valores dos picos e seus respectivos percentuais para todos os casos.

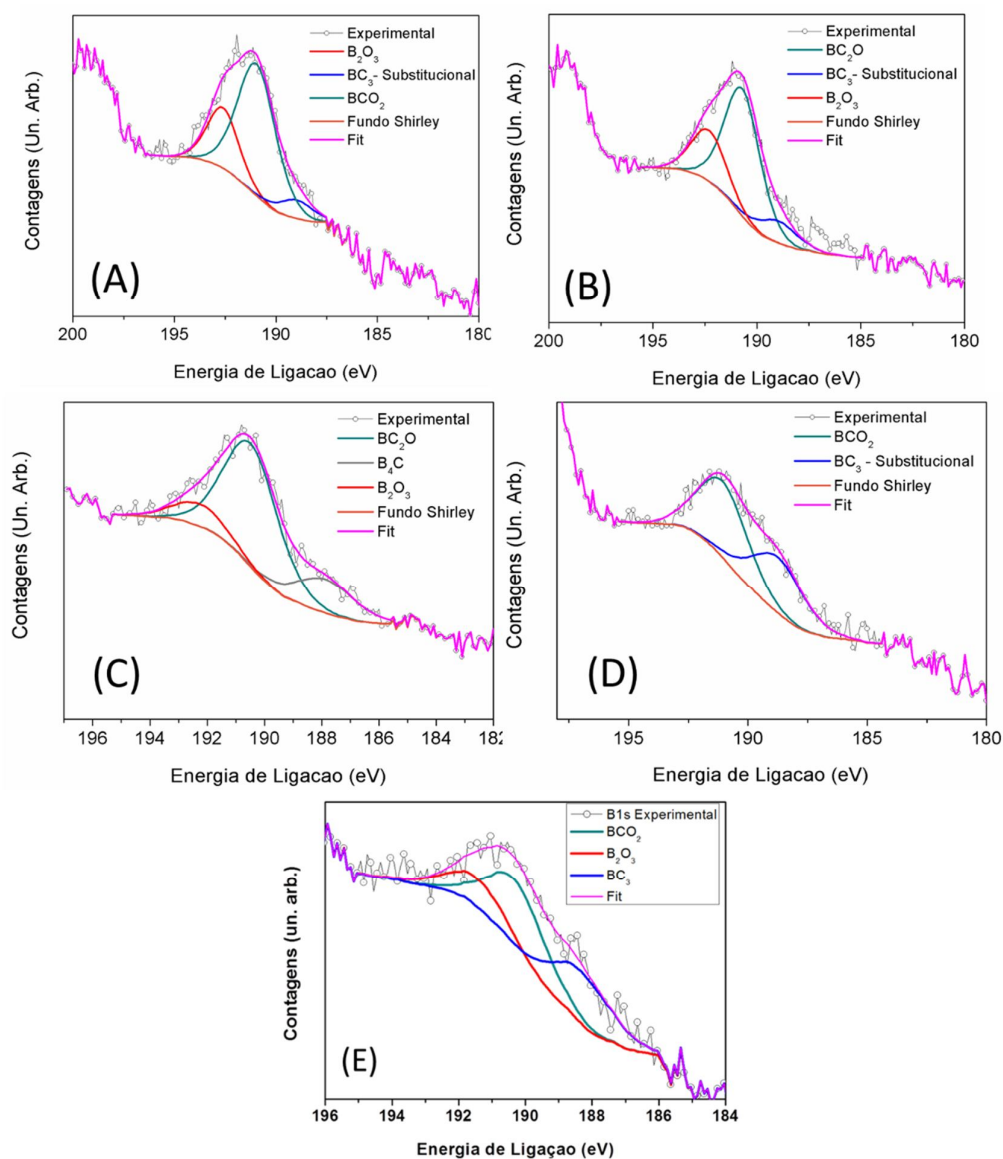


Figura 67. Espectros XPS do B1s referente as amostras crescidas variando a pressão (400 mTorr – 50 mTorr) (A - E) por 5 minutos 1000°C.

5min/1000°C	BC ₃	%	BCO ₂	%	BC ₂ O	%	B ₂ O ₃	%	B ₄ C	%
A - 400mTorr (1.8%)	189.0	0.2	191.0	1.2	-	-	192.6	0.4	-	-
B - 200mTorr (2.5%)	189.0	0.4	-	-	190.7	1.5	192.3	0.6	-	-
C - 100mTorr (2.2%)	-	-	-	-	190.4	1.4	192.2	0.3	188.0	0.5
D - 75 m Torr (0.8%)	189.0	0.4	191.0	0.5	-	-	-	-	-	-
E - 50 mTorr (1.4%)	190.0	0.6	191.4	0.3			192.0	0.5		

Tabela 13. Posições das bandas e os percentuais correspondentes do boro total e referente às contribuições boro substitucional, BCO₂, BC₂O, B₂O₃ e B₄C das amostras variando a pressão (400 mTorr – 50 mTorr).

As medidas revelaram que na maioria dos casos houve a incorporação de boro na rede do grafeno através da ligação BC₃ além de apresentar outros tipos de ambientes químicos. Todos os valores estão de acordo com a literatura [18].

6 Conclusões

Na presente tese foi desenvolvido um método para obtenção de grafeno de camada simples dopado com boro utilizando um sistema LPCVD visando futuras aplicações na nanoeletrônica e em sensores. Inicialmente, grafeno puro de alta qualidade em grandes áreas foi sintetizado em folhas de cobre usando metano e fontes líquidas carbonáceas como precursores em um forno tubular. Utilizando Etanol como precursor foi possível controlar o número de camadas através da variação da pressão de crescimento, viabilizando aplicações utilizando grafeno de dupla camada ou de múltiplas camadas. Para os crescimentos com boro, triisopropil borato foi utilizado como precursor devido à alta relação carbono/boro e carbono/oxigênio em comparação com outras fontes líquidas disponíveis e pelo fato de ser uma fonte simultânea de carbono e boro para o crescimento. O seu manuseio é também mais seguro que o uso de gases como a diborana.

Para o grafeno puro de camada simples obtido a partir do metano, a espectroscopia Raman indicou uma relação I_{2D}/I_G variando entre 2 - 5 e com FWHM da banda 2D variando entre 24 - 38 cm^{-1} mostrando que o grafeno puro produzido foi de alta qualidade. Além disso, a espectroscopia Raman mostrou que a qualidade (razão de intensidades entre as bandas 2D e G) do grafeno puro produzido utilizando fontes líquidas não é tão boa quanto ao do grafeno produzido por metano, sugerindo uma maior densidade de defeitos. É possível que a presença de oxigênio nesses precursores seja em parte responsável por esse resultado.

As amostras de grafeno puro foram transferidas para substratos de óxido de silício, vidros, fibras ópticas e polímeros viabilizando a investigação para aplicações na nanoeletrônica, optoeletrônica, fotônica e em compósitos. Um novo método de transferência para o polímero PU desenvolvido em nosso laboratório viabilizará aplicações em permeação de gases, absorvedores de radiofrequência e outros. Além disso, o método não utiliza uma camada de sacrifício como é o caso

do método tradicional utilizando PMMA, gerando assim uma transferência direta para o polímero PU sem resíduos.

O crescimento controlado de grafeno dopado com átomos de boro usando tritisopropil borato foi realizado variando a pressão (25 mTorr – 400 mTorr), tempo de síntese (5 – 50 minutos) e temperatura (900 °C, 950 °C e 1000 °C).

Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras crescidas a 25 mTorr por 25 minutos a 900 °C, 950 °C e 1000°C revelaram uma mudança drástica na morfologia quando se reduz a temperatura de crescimento. O crescimento a 1000 °C foi o que revelou uma morfologia com menos irregularidades e um espectro Raman de grafeno de camada simples. Para temperaturas a baixo de 1000 °C os espectros Raman se tornam característicos de grafeno de dupla camada e múltiplas camadas. As imagens obtidas pelo FEG-SEM das amostras crescidas a 400 mTorr, 200 mTorr e 100 mTorr revelaram uma morfologia irregular com a formação de estruturas tridimensionais, possivelmente nanocristais, enquanto que para pressões inferiores a 100 mTorr vimos a formação de domínios (placas) escuras distribuídas por toda amostra. Foi observado também para estas pressões abaixo de 100 mTorr, que quanto maior o tempo de crescimento maior será o preenchimento da superfície do cobre com estes domínios escuros mostrando que para maiores tempos a amostra se torna mais homogênea, fato que foi confirmado através dos resultados de mapa Raman.

Para o caso das amostras crescidas com boro, a espectroscopia Raman revelou que a razão I_{2D}/I_G decresceu e a razão I_D/I_G aumentou com o aumento de pressão, mostrando assim que é possível sintonizar o número de camadas e a quantidade de defeitos variando a pressão de crescimento. Foi possível observar também um aumento da largura a meia altura da banda 2D (FWHM) com o aumento da pressão o que era de se esperar visto que o aumento da pressão aumenta o número de camadas do grafeno, alterando assim as medidas de FWHM para a banda 2D.

Visando confirmar a natureza semicondutora tipo-p do grafeno dopado com boro, análises do deslocamento das bandas G e 2D foram realizados tomando os picos do nitrogênio (2331 cm^{-1}) e do oxigênio (1555 cm^{-1}) como referência. No caso da amostra de grafeno puro de camada simples transferida para o SiO_2/Si e quartzo encontrou-se um valor de 1583 cm^{-1} e 2704 cm^{-1} para as bandas G e 2D respectivamente. Os valores para os deslocamentos da banda G para maiores

frequências em relação ao grafeno puro tiveram uma variação entre $1 - 4 \text{ cm}^{-1}$ e para a banda 2D uma variação entre $5 - 16 \text{ cm}^{-1}$ em todas as amostras crescidas por 5 minutos a 1000°C variando a pressão. O mesmo procedimento de análise foi utilizado nas amostras crescidas a 25 mTorr (5, 25 e 50 minutos), 50 mTorr (15 e 25 minutos) e 75 mTorr (5, 10 e 15 minutos) transferidas para o quartzo com deslocamentos para as bandas G e 2D variando entre $2 - 5 \text{ cm}^{-1}$ e $4 - 22 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente. Estes resultados sugerem uma mudança no nível de Fermi para estas amostras. Visto que praticamente em todos os casos houve deslocamentos para as bandas 2D e G, os próximos passos foram verificar a homogeneidade dos espectros ao longo da amostra através de mapas unidimensionais e através da utilização da técnica XPS, quantificar a dopagem nessas amostras.

Medidas de mapa 1D utilizando o Raman foram realizadas nas amostras de maior tempo (25 mTorr por 50 minutos, 50 mTorr por 25 minutos e 75 mTorr por 15 minutos) além da amostra de menor tempo crescida por 75 mTorr por 5 minutos para servir de comparação. Através das medidas de mapa foi possível constatar que a amostra crescida a 25 mTorr por 50 minutos foi a que apresentou maior homogeneidade com respeito aos espectros medidos ao longo de $90\mu\text{m}$ com um passo de $1\mu\text{m}$. Para corroborar com os resultados obtidos por espectroscopia Raman as amostras crescidas variando a pressão (400 mTorr – 50 mTorr) por 5 min a 1000°C no cobre foram analisadas por XPS. Os resultados de XPS indicaram que houve a dopagem substitucional em quase todos os casos com percentuais variando entre $0.2 - 0.6\%$ além de outras ligações presentes.

As amostras que apresentaram espectros típicos de grafeno de camada simples, e deslocamentos nas bandas G e 2D para maiores frequências (25 mTorr por 5 e 50 minutos) foram transferidas para o quartzo e em seguida analisadas por XPS. Estas amostras revelaram apresentar dopagem substitucional em torno de 189 eV com percentuais de 0.3% nas duas condições de crescimento. Desta forma, na presente tese, foram produzidas amostras de grafeno de camadas simples dopadas com boro utilizando um precursor líquido chamado triisopropil borato.

Para perspectivas futuras utilizaremos microscopia de tunelamento para tentar identificar a presença dos defeitos gerados pela incorporação de boro no grafeno de camada simples. Além disso, pretende-se analisar as amostras com boro no XPS e no ARPES do Laboratório de Luz Síncrotron- LNLS em São Paulo, objetivando obter uma melhor resolução em energia para os espectros e para

identificar novas ligações que possam existir na amostra, além de medir a posição do nível de Fermi.

7

Referências Bibliográficas

- [1]- K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* 306, (2004), 666.
- [2] - K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab & K. Kim. A roadmap for graphene, *Nature* 490, (2012), 192–200.
- [3] - A.H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. The electronic properties of graphene, *Reviews of Modern Physics* 81, (2009), 109.
- [4] - Jonghyun Choi, Michael Cai Wang, Ronald Young S. Cha, Won Il Park, SungWoo Nam. Graphene bioelectronics, *Biomed Eng Lett.*, (2013), 3:201-208.
- [5] - Yuyan Shao, Jun Wang, Hong Wu, Jun Liu, Ilhan A. Aksay, Yuehe Lin. Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review, *Electroanalysis* 22, No. 10, (2010) 1027 – 1036.
- [6] - Z Tehrani, G Burwell, M A Mohd Azmi, A Castaing, R Rickman, J Almarashi, P Dunstan, A Miran Beigi, S H Doak, O J Guy. Generic epitaxial graphene biosensors for ultrasensitive detection of cancer risk biomarker, *2D Materials* 1, (2014), 025004.
- [7] - Lu Y, Huang Y, Zhang M, Chen Y. Nitrogen-doped graphene materials for supercapacitor applications, *J Nanosci Nanotechnol.* 14(2), 2014, 1134-44.
- [8] - Hongtao Liu, Yunqi Liu and Daoben Zhua. Chemical doping of graphene, *J. Mater. Chem.*, 21, (2011), 3335-3345.
- [9] - Yung-Chang Lin, Chih-Yueh Lin, and Po-Wen Chiu. Controllable graphene N-doping with ammonia plasma, *Applied Physics Letters*, 96, (2010), 133110.
- [10] - Liuyan Zhao, Rui He, Kwang Taeg Rim, Theanne Schiros, Keun Soo Kim, Hui Zhou, Christopher Gutiérrez, S. P. Chockalingam, Carlos J. Arguello, Lucia Pálová, Dennis Nordlund, Mark S. Hybertsen, David R. Reichman, Tony F. Heinz, Philip Kim, Aron Pinczuk, George W. Flynn, Abhay N. Pasupathy. Visualizing Individual Nitrogen Dopants in Monolayer Graphene, *Science* 333, (2011), 999.

- [11] - D. Usachov, O. Vilkov, A. Grigineis, D. Haberer, A. Fedorov, V. K. Adamchuk, A. B. Preobrajenski, P. Dudin, A. Barinov, M. Oehzelt, C. Laubschat and D. V. Vyalikh. Nitrogen-Doped Graphene: Efficient Growth, Structure, and Electronic Properties, *Nano Letters*, 11, (2011), 5401–5407.
- [12] - Dacheng Wei, Yunqi Liu, Yu Wang, Hongliang Zhang, Liping Huang and Gui Yu. Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties, *Nano Letters*, 9, (2009).
- [13] - Tianquan Lin, Fuqiang Huang, Jun Liang, Yingxia Wang. A facile preparation route for boron-doped graphene, and its CdTe solar cell application, *Energy Environ. Sci.*, 4, (2011), 862-865.
- [14] - Wataru Norimatsu, Koichiro Hirata, Yuta Yamamoto, Shigeo Arai and Michiko Kusunoki. Epitaxial growth of boron-doped graphene by thermal decomposition of B₄C, *J. Phys. Condens. Matter* 24, (2012), 314207.
- [15] - Zhen-Huan Sheng, Hong-Li Gao, Wen-Jing Bao, Feng-Bin Wang, Xing-Hua Xia. Synthesis of boron doped graphene for oxygen reduction reaction in fuel cells, *J. Mater. Chem.*, 22, (2012), 390-395.
- [16] - Tianru Wu, Honglie Shen, Lei Sun, Bin Cheng, Bin Liua and Jiancang Shenc. Nitrogen and boron doped monolayer graphene by chemical vapor deposition using polystyrene, urea and boric acid, *New J. Chem.*, 36 (2012) 1385–1391.
- [17] - Huan Wang, Yu Zhou, Di Wu, Lei Liao, Shuli Zhao, Hailin Peng and Zhongfan Liu. Synthesis of Boron-Doped Graphene Monolayers Using the Sole Solid Feedstock by Chemical Vapor Deposition, *Small*, 9, no.8, (2013), 1316-1320.
- [18] - Mattia Cattelan, Stefano Agnoli, Marco Favaro, Denis Garoli, Filippo Romanato, Moreno Meneghetti, Alexei Barinov, Pavel Dudin, and Gaetano Granozzi. Microscopic View on a Chemical Vapor Deposition Route to Boron-Doped Graphene Nanostructures, *Chem. Mater.*, 25, (2013), 1490-1495.
- [19] - Tsung-Wu Lin¹, Ching-Yuan Su, Xin-Quan Zhang, Wenjing Zhang, Yi-Hsien Lee, Chih-Wei Chu, Hsin-Yu Lin, Mu-Tung Chang, Fu-Rong Chen and Lain-Jong Li. Converting Graphene Oxide Monolayers into Boron Carbonitride Nanosheets by Substitutional Doping, *Small*, 8, (2012), 1384.
- [20] - Xiao Li, Lili Fan, Zhen Li, Kunlin Wang, Minlin Zhong, Jinquan Wei, Dehai Wu and Hongwei Zhu¹. Boron Doping of Graphene for Graphene–Silicon p–n Junction Solar Cells, *Adv. Energy Mater.*, 2, 2012, 425.
- [21] - J. Gebhardt, R. J. Koch, W. Zhao, O. Höfert, K. Gotterbarm, S. Mammadov, C. Papp, A. Görling, H.-P. Steinrück, and Th. Seyller. Growth and electronic structure of boron-doped graphene, *Physical Review B* 87, (2013), 155437.

[22] - Monteiro FH, Larrude DG, Costa, M. E. H. M. da, Javier, T., Capaz, R. ; Freire Junior, F. L. . Production and characterization of boron doped single wall carbon nanotubes, *Journal of physical chemistry. C*, v. 116, (2012), p. 3281-3285.

[23] - Barbosa, Gelza M. ; Mosso, Marbey M. ; Vilani, Cecilia ; Larrudé, Dunieskys R. G. ; Romani, Eric C. ; Junior, Fernando L. F. . Graphene microwave absorber: Transparent, lightweight, flexible, and cost-effective. *Microwave and Optical Technology Letters*, v. 56, p. 560-563, 2014.

[24] - Romani, E. C. ; Freire Junior, F. L. ; Costa, M. M. ; Larrude, D. G. ; Vilane, C.. Transfer of Large Area Monolayer Graphene onto SiO₂, Soda-Lime Glass and Optical Fibers. In: *Graphene Brazil 2013*, 2013, Búzios. *Graphene Brazil 2013*, 2013.

[25] - Vilane, C. ; Romani, E. C. ; Freire Junior, F. L. ; Larrude, D. G. ; Barbosa, G. Transfer of Large-Area Monolayer, Bilayer and Multilayer Graphene Films to Polyurethane Substrate. In: *Graphene Brazil 2013*, 2013, Búzios. *Graphene Brazil 2013*, 2013.

[26] Wallace, P. R. (1947). "The Band Structure of Graphite". *Physical Review* 71: 622–634.

[27] - M. Terrones, A. G. Souza Filho, and A. Rao, *Doped Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Applications*, Springer, Heidelberg, (2008), 531. | R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus., *Physical properties of carbon nanotubes*. London : Imperial College Press: London, 1998.

[28] - Jun Yao, Yu Sun, Mei Yang, Yixiang. *Chemistry, physics and biology of graphene-based nanomaterials: new horizons for sensing, imaging and medicine*, *J. Mater. Chem.*, 22, (2012), 14313-14329.

[29] - N. Camara, A. Tiberj, B. Jouault, A. Caboni, B. Jabakhnji, N. MEstres, P. Godignon, J. Camassel, Current status of self-organized epitaxial graphene ribbons on the C face of 6H-SiC substrates, *Journal of Physics D: Applied Physics* 43 (2010) 374011.

[30] H. Tetlow, J. Posthuma de Boer, I. J. Ford, D. D. Vvedensky, J. Coraux, L. Kantorovich, Growth of epitaxial graphene: Theory and experiment. *Physics Reports* 542 (2014) 195–295.

[31] - X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff, Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils, *Science* 324 (2009) 1312.

[32] - A.K. Geim and K.S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature materials*, 6(3):183191, 2007.

[33] - NT-MDT Co. Comprehensive Characterization and Analysis of Graphene Flakes Using NTEGRA Instruments from, Azonano, 2238, (2013), <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=2238>.

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

[35] - J. Tedesco, G. Jernigan, J. Culbertson, J. Hite, Y. Yang, K. Daniels, R. Myers-Ward, C. Eddy Jr, J. Robinson, K. Trumbull, et al. Morphology characterization of argon-mediated epitaxial graphene on C-face SiC, *Applied Physics Letters*, 96: 222103, 2010.

[36] - H. J. Park, J. Meyer, S. Roth, and V. Skákalová, "Growth and properties of few-layer graphene prepared by chemical vapor deposition," *Carbon*, vol. 48, no. 4, pp. 1088–1094, 2010.

[37] - Miao, Congqin ; Bo-chao Huang ; Jing Zhu ; Liu, Wei ; Youngju Park ; Xie, Ya-Hong ; Woo, J.C.S.. Scalable Synthesis of Graphene on Patterned Ni and Transfer, *IEEE Trans. Electron Devices*, vol.57 (2010) p. 3472 - 3476.

[38] - Alfonso Reina, Xiaoting Jia, John Ho, Daniel Nezhich, Hyungbin Son, Vladimir Bulovic, Mildred S. Dresselhaus, Jing Kong. Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition , *Nano Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 30-5, jan. 2009.

[39] - P. W. Sutter, J. I. Flege, and E. A. Sutter, "Epitaxial graphene on ruthenium," *Nature Materials*, vol. 7, no. 5, pp. 406–411, 2008.

[40] - Johann Coraux, Alpha T N'Diaye, Martin Engler, Carsten Busse, Dirk Wall, Niemma Buckanie, Frank-J Meyer Zu Heringdorf , Raoul Van Gastel, Bene Poelsema, Thomas Michely. Growth Of Graphene On Ir(111), *New Journal of Physics*, Vol. 11, Issue 3, (2009), p. 039801.

[41] - Kwon SY, Ciobanu CV, Petrova V, Shenoy VB, Bareño J, Gambin V, Petrov I, Kodambaka S. Growth of semiconducting graphene on palladium, *Nano Lett.*, vol. 9, no. 12, (2009), pp. 3985-90.

[42] - Ivan Vlassiouk, Pasquale Fulvio, Harry Meyer, Nick Lavrik, Sheng Dai, Panos Datskosa, Sergei Smirnov. Large scale atmospheric pressure chemical vapor deposition of graphene, *Carbon N. Y.*, vol. 54, pp. 58-67, Apr. 2013.

[43] - Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, Piner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E, Banerjee SK, Colombo L, Ruoff. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils., *Science*, vol. 324, no. 5932, pp. 1312-4, Jun. 2009.

[44] - Wassei JK, Mecklenburg M, Torres JA, Fowler JD, Regan BC, Kaner RB, Weiller BH. Chemical vapor deposition of graphene on copper from methane, ethane and propane: evidence for bilayer selectivity., *Small*, vol. 8, no. 9, pp. 1415-22, May 2012.

[45] - Q. Yu, L. a Jauregui, W. Wu, R. Colby, J. Tian, Z. Su, H. Cao, Z. Liu, D. Pandey, D. wei, T. F. Chung, P. Peng, N. P. Guisinger, E. a Stach, J. Bao, S.-S. Pei, and Y.P. Chen, "Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapor depositon.," Nat. Mater., vol.10, no.6, pp. 443-9, Jun. 2011.

[46] - Xuesong Li, Carl W. Magnuson, Archana Venugopal, Rudolf M. Tromp, James B. Hannon, Eric M. Vogel, Luigi Colombo and Rodney S. Ruoff . "Large-Area Graphene Single Crystals Grown by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of Methane on Copper, J. Am. Chem. Soc., 2011, 133 (9), pp 2816–2819 1.

[47] - Abdeladim Guermoune, Tarun Chari, Filip Popescu, Shadi S. Sabri, Jonathan Guillemette, Helgi S. Skulason, Thomas Szkopek, Mohamed Siaj. Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors, Carbon 49 (2011) 4204–4210.

[48] - Zhengzong Sun, Zheng Yan, Jun Yao, Elvira Beitler, Yu Zhu & James M. Tour. Growth of graphene from solid carbon sources, Nature 468 (2010) 549.

[49] - Hengxing Ji, Yufeng Hao, Yujie Ren, Matthew Charlton, Wi Hyoung Lee, Qingzhi Wu, Huifeng Li, Yanwu Zhu, Yaping Wu, Richard Piner, and Rodney S. Ruoff. Graphene Growth Using a Solid Carbon Feedstock and Hydrogen, ACS nano 5 (2011) 7656–7661.

[50] - Cecilia Mattevi, Hokwon Kim, and Manish Chhowalla. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. J. Mater. Chem., 21(10):3324, 2011.

[51] - Milton Ohring. Materials Science Of Thin Films. Academic Press, second edition, 2001.

[52] - Andrea C. Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, Solid state commun., vol. 143, no. 1-2, pp. 47-57, jul. 2007.

[53] - M.S. Dresselhaus, A. Jorio, and R.Saito. Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy, Annu. Ver. Condens. Matter Phys., vol. 1, no. 1, pp. 89-108, Aug. 2010.

[54] - A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth and A. K. Geim. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. Physical Review Letters, 97 (2006) 187401.

[55] - L. G. Cançado, A. Jorio, E. H. Martins Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala and A. C. Ferrari. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies, Nano Letters, 11 (2011) 3190–3196.

[56] - Andrea C. Ferrari and Denis M. Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, *Nature nanotechnology* vol. 8 april (2013).

[57] - Axel Eckmann, Alexandre Felten, Ivan Verzhbitskiy, Rebecca Davey, and Cinzia Casiraghi. Raman study on defective graphene: Effect of the excitation energy, type, and amount of defects. *Phys. Rev. B*, 88(3):035426, July 2013.

[58] - Patrick May, Michele Lazzeri, Pedro Venezuela, Felix Herziger, Gordon Callsen, Juan S. Reparaz, Axel Hoffmann, Francesco Mauri, and Janina Maultzsch. Signature of the two-dimensional phonon dispersion in graphene probed by double-resonant Raman scattering, *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 075402, 2013.

[59] - L G Cançado, a Jorio, E H Martins Ferreira, F Stavale, C a Achete, R B Capaz, M V O Moutinho, a Lombardo, T S Kulmala, and a C Ferrari. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano Lett.*, 11(8):3190–6, August 2011.

[60] - S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy: principles and applications*, Springer- Verlag, Berlin, (2003).

[61] - D. Briggs, M. P. Seah, *Practical surface analysis*, Vol. 1: Auger and X-ray Photoelectron spectroscopy, 2nd ed., Wiley: Chichester, 1990.

[62] - JEOL Ltd., *Scanning Electron Microscope A to Z – Basic Knowledge for Using the SEM*, Copyright, JEOL Ltd. 2009.

[63] - Ji Won Suk, Alexander Kitt, Carl W. Magnuson, Yufeng Hao, Samir Ahmed, Jinho An, Anna K. Swan, Bennett B. Goldberg, and Rodney S. Ruoff. Transfer of CVD-Grown Monolayer Graphene onto Arbitrary Substrates, *ACS Nano*, 5 (2011) 6916–6924.

[64] - De Matos, C. J. S. ; Lopes Cortes, D. ; Romani, E. C. ; Larrudé, D. G. ; Carvalho, I C S ; Ribeiro, H. B. ; Pimenta, M. A. ; Freire JR., F. L. Graphene ablation by an optical fiber delivered laser. In: *Graphene 2014*, 2014, Toulouse. *Graphene 2014*, 2014.

[65] - Vikas Berry. Impermeability of graphene and its applications. *Carbon* Volume 62, October (2013), Pages 1–10.

[66] - Habert, A. C.; NOBREGA, R. E BORGES, C.; “Processos de separação com membranas”, *Serie Escola Piloto*, COPPE/UFRJ, Editora e-papers, Rio de Janeiro, 2006.

[67] - De-en Jiang, Valentino R. Cooper and Sheng Dai. Porous Graphene as the Ultimate Membrane for Gas Separation, *Nano Lett.*, 2009, 9 (12), pp 4019–4024.

[68] - Barbosa, Gelza M.; Mosso, Marbey M. ; Vilani, Cecilia ; Larrudé, Dunieskys R. G. ; Romani, Eric C. ; Junior, Fernando L. F. . Graphene microwave

absorber: Transparent, lightweight, flexible, and cost-effective. *Microwave and Optical Technology Letters*, v. 56, p. 560-563, 2014.

[69] - Controlling Growth Monolayer and Bilayer Graphene obtained by CVD using liquid sources. In: *Graphene Brazil 2013*, 2013, Búzios. *Graphene Brazil 2013*, 2013.

[70] L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, and M. A. Pimenta. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 78, 715 (2001).

[71] - ERCOFTAC SUMMER SCHOOL, March 2002, Zurich.

[72] - K. Axis, "Peak Fitting in XPS," *Bioengineering*, pp. 1-29, 2006.

[73] - Mark C. Biesinger, Brad P. Payne, Andrew P. Grosvenor, Leo W. M. Lau, Andrea R. Gerson, Roger St. C. Smart. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 7, pp. 2717-2730, jan. 2011.

[74] - J. Yan, T. Wei, W. Qiao, B. Shao, Q. Zhao, L. Zhang, and Z. Fan, "Rapid Microwave-assisted synthesis of graphene nanosheet/CoO₄ composite for supercapacitors, *Electrochimica Acta*, vol. 55. pp. 6973-6978, 2010.

[75] - I Nacional, D. I. Nucleares, A. P. No, and C. Escandón. An expression for an approximation of the Voigt profile $I Y_{\nu}$, vol. 300, pp. 159-163, 1991.

[76] - J. W. Suk, W. H. Lee, H. Chou, R. D. Piner, Y. Hao, D. Akinwande, and R. S. Ruoff, . Enhancement of the electrical properties of graphene grown by chemical vapor deposition via controlling the effects of polymer residue, 2013.

[77] - Jacobsohn, L.; Schulze, R.; da Costa, M.; Nastasi. X-ray photoelectron spectroscopy investigation of boron carbide films deposited by sputtering, *M. Surf. Sci.* 2004, 572, 418-424.