



Cesar Augusto Diaz Mendoza

**Síntese e caracterização estrutural do grafeno
sobre Ge(100) obtido por deposição química na
fase vapor**

Tese de Doutorado

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.

Orientador: Prof. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa

Rio de Janeiro
março de 2018



Cesar Augusto Diaz Mendoza

**Síntese e caracterização estrutural do grafeno
sobre Ge(100) obtido por deposição química na
fase vapor**

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. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa

Orientador

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Andre Santarosa Ferlauto

Universidade Federal do ABC

Prof. Luiz Fernando Zagonel

UNICAMP

Prof. Cláudio Radtke

UFRGS

Prof. Rodrigo Prioli Menezes

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do
Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 5 de março de 2018

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

Cesar Augusto Diaz Mendoza

Graduou-se em Física na Universidade do Atlântico (Barranquilla, Colômbia) em 2011, e fez mestrado em produção e caracterização de nanotubos de carbono de parede simples com incorporação de átomos de fósforos no Departamento de Física na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro em 2014.

Ficha Catalográfica

Diaz Mendoza, Cesar Augusto

Síntese e caracterização estrutural do grafeno sobre Ge(100) obtido por deposição química na fase vapor / Cesar Augusto Diaz Mendoza; orientador: Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa . – Rio de Janeiro: PUC-Rio, Departamento de Física , 2018.

v., 90 f: il. color. ; 30 cm

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

Inclui bibliografia

1. Física – Teses. 2. Grafeno;. 3. Germânio;. 4. Espectroscopia Raman;. 5. STM/STS;. 6. MEV;. 7. AFM. I. Huguenin Maia da Costa , Marcelo Eduardo. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física . III. Título.

CDD: 530

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a meu orientador Prof. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa, por todo o apoio, preocupação e dedicação durante o desenvolvimento desta tese, que além de orientador nestes últimos seis anos, foi um amigo que sempre me motivou nesta longa jornada.

Ao Prof. Fernando Lázaro pela contribuição significativa dada em cada conversa para esta tese.

Aos professores do Departamento de Física da PUC-Rio, pelos cursos ministrados desde o mestrado, indispensáveis para minha formação. Especialmente ao Prof. Rodrigo Prioli pelo tempo empregado com minhas dúvidas sobre a microscopia de varredura por tunelamento.

À Dra. Paula Galvão pelas medidas de microscopia de força atômica, e pelas discussões iniciais desta tese.

Aos colegas de trabalho que estão e que passaram pelo Laboratório de Revestimentos protetores, André do Nascimento, Dunieskys González, Erika Ochoa, Eric Cardona, Gil Capote, Igor Califrer, Neileth Stand e Stefania Nardecchia, e aos colegas do Laboratório Van de Graaff que ajudaram levantando questões e com conversas para a criação de um ambiente agradável de trabalho.

Aos técnicos e funcionários Carlos Augusto, Edson, Nilton, ao engenheiro Sérgio e à química Cassia, que mantêm os equipamentos do laboratório sempre funcionando e estão sempre dispostos a ajudar.

À minha mãe, Araceli Mendoza pelo apoio e amor fornecido desde a distância.

À minha mulher, Neileth Stand por toda a paciência, compreensão e amor nos momentos mais difíceis.

À PUC-Rio, CNPq, CAPES e FAPERJ pelo apoio financeiro sem o qual esse trabalho não seria possível.

E a todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Diaz Mendoza, Cesar Augusto; Huguenin Maia da Costa, Marcelo Eduardo. **Síntese e caracterização estrutural do grafeno sobre Ge(100) obtido por deposição química na fase vapor.** Rio de Janeiro, 2018. 90p. Tese de Doutorado – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A integração do grafeno nos dispositivos nanoeletrônicos depende da disponibilidade de processos de deposição de forma direta sobre o substrato. A deposição direta pode fornecer grafeno uniforme, com alta qualidade e em grande área sobre substratos semicondutores como silício ou germânio. Nesta tese, foi sintetizado grafeno diretamente sobre germânio dopado tipo p e com uma orientação cristalina (100) empregando a deposição química na fase vapor. Foi estudada a influência da relação de fluxo entre os gases CH₄ e H₂ no crescimento de grafeno. As técnicas empregadas para verificar a qualidade das amostras e o tipo de crescimento obtido foram a espectroscopia Raman, microscopia de varredura eletrônica, de tunelamento e de força atômica, e a espectroscopia de tunelamento. Determinamos que para as condições empregadas, o crescimento de grafeno sobre germânio é autolimitado, com a deposição de apenas uma única camada, com poucos defeitos na sua rede cristalina e com o nível de Fermi característico de um material com dopagem tipo n.

Palavras-chave

Grafeno; Germânio; Espectroscopia Raman; STM/STS; MEV; AFM

Abstract

Diaz Mendoza, Cesar Augusto; Huguenin Maia da Costa , Marcelo Eduardo (Advisor). **Synthesis and structural characterization of graphene on Ge(100) by chemical vapour deposition** . Rio de Janeiro, 2018. 90p. Tese de doutorado – Departamento de Física , Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The integration of graphene into nanoelectronic devices is dependent on the availability of direct deposition processes, which can provide uniform, large-area and high-quality graphene on semiconductor substrates such as Ge or Si. In this dissertation, we synthesized graphene directly on p-type Ge(100) substrates by chemical vapor deposition. The influence of the CH₄:H₂ flow ratio on the graphene growth was investigated. Raman Spectroscopy, Raman mapping, Scanning Electron Microscopy, Atomic Force Microscopy and Scanning Tunnelling Microscopy/Scanning Tunnelling Spectroscopy were the techniques employed to verify the quality of the samples and the type of growth. We determined that for the conditions employed, the growth of graphene is self-limited, with only a single layer deposition, with few defects in its crystalline lattice and with Fermi level characteristic of a material with doping type n.

Keywords

Graphene; Germanium; Raman Spectroscopy; STM/STS; SEM; AFM.

Sumário

1	Introdução	15
2	O grafeno e suas propriedades físicas	19
2.1	O grafeno	19
2.1.1	Estrutura cristalina	20
2.1.2	Estrutura eletrônica	22
3	Métodos de obtenção do grafeno	25
3.1	Esfoliação mecânica	25
3.2	Sublimação de carvão	26
3.3	Deposição química na fase vapor	28
3.3.1	Substratos	29
3.3.2	O mecanismo de crescimento do grafeno	30
4	Síntese do grafeno sobre germânio (100)	34
4.1	Montagem experimental	34
4.1.1	Substrato	35
4.1.2	Preparação das amostras	36
5	Resultados e discussões	38
5.1	Espectroscopia Raman	38
5.1.1	O espectro Raman em grafeno	41
5.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	57
5.3	Microscopia de varredura por ponta de prova (SPM)	59
5.3.1	Microscopia de força atômica (AFM)	61
5.3.2	Microscopia de varredura por tunelamento/Espectroscopia de varredura por tunelamento (STM/STS)	65
6	Conclusões e perspectivas	75
	Referências bibliográficas	78
7	Apêndices	85
7.1	Apêndice A	85
7.2	Apêndice B	86
7.3	Apêndice C	88

Lista de figuras

- Figura 2.1 O grafeno é a fonte de todas as formas gráficas. Ele é o bloco de construção dos outros polimorfos de carbono com diferente dimensionalidade e mesma hibridização sp^2 (1). 20
- Figura 2.2 (a) A rede do grafeno, é o resultado da interpenetração das redes triangulares A e B. A distância entre os primeiros átomos vizinhos é $a = 1,42 \text{ \AA}$ e a constante de rede é $\sqrt{3}a = 2,46 \text{ \AA}$. Os vetores bases da rede triangular são \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , e a subredes estão ligadas por $\vec{\delta}_1, \vec{\delta}_2$ e $\vec{\delta}_3$. (b) A zona de Brillouin para o grafeno é hexagonal e os pontos de destaque são Γ , M , K e K' . Onde Γ é o centro do hexágono, M (é a metade dos vetores da rede recíproca \vec{b}_1 e \vec{b}_2), e seu valor é $\frac{2\pi}{3a}$. Para os pontos K onde estão localizados os vértices dos cones de Dirac estão à distância da origem de $\frac{4\pi}{3\sqrt{3}a}$. Como as bandas de condução e de valência tocam-se precisamente em K, nós temos que $k_f = |\vec{K}|$ e o comprimento de onda de Fermi $\lambda_f = \frac{2\pi}{k_f} = \frac{3\sqrt{3}a}{2} = 3,69 \text{ \AA}$ (32). 21
- Figura 2.3 Dispersão de energia na rede do grafeno. Na esquerda temos o espectro de energia (em unidades de t) para valores finitos de t e t' , com $t = 2,7 \text{ eV}$ e $t' = -0,2t$. Na direita, uma imagem ampliada da banda de energia perto do ponto de Dirac (forma cônica) (35). 23
- Figura 3.1 (a) Esquema ilustrativo da esfoliação com uma fita adesiva. (b) imagem ótica de uma monocamada de grafeno/(SiO_2/Si) e (c) imagem de AFM de um grafeno (31, 33). 26
- Figura 3.2 (a) Imagens de AFM, a imagem da direita, a escala em “z” foi ajustada de tal forma que o plano elevado esteja na mesma altura. (b) O perfil mostrado em (a), o perfil mostra uma depressão de 4 e 8 \AA em altura que existe na borda do degrau devido a segunda e terceira camada de nucleação. (c) Imagem feita por LEEM (do inglês *Low-Energy Electron Microscopy*, LEEM) na amostra crescida sobre SiC(0001) com espessura nominal de uma ou duas (1-2) monocamadas. O contraste da imagem localmente é devido à diferença de espessura da camada (41). 27
- Figura 3.3 Esquema típico do sistema de CVD usado no crescimento de grafeno (37). 28
- Figura 3.4 Diagrama esquemático da possível distribuição dos isótopos de carbono nos filmes de grafeno baseado em diferentes mecanismos de crescimento para entradas de isótopos de C em forma sequencial. (a) Grafeno com uma mistura aleatória de isótopos tal como pode acontecer desde a segregação da superfície e/ou a precipitação da superfície. (b) Grafeno com separados isótopos tal como pode acontecer pela adsorção da superfície (45). 31

- Figura 3.5 Diagramas de fase binária para (a) Ni-C e (b) Cu-C, tomados da referência (55). 32
- Figura 4.1 (a) O sistema CVD empregado para a preparação das amostras de grafeno sobre Ge. (b) O sistema de gases e seus controladores. (c) Peça de latão com vedação dinâmica. 34
- Figura 4.2 Diagramas de fase binária para Ge-C tomado da referência (17). 35
- Figura 4.3 Esquema ilustrativo do processo da síntese do grafeno sobre o Ge por CVD. Os tempos, t_1 : liberação do CH_4 no sistema e t_2 : fim do crescimento. 37
- Figura 5.1 Espectros Raman pontuais de vários polimorfos de carbono nanoestruturados com hibridização sp^2 , sintetizados no laboratório de Revestimento Protetores da PUC-Rio. De cima para baixo: Carbono amorfo, nanotubos de carbono de parede simples, grafeno monocamada com defeitos e grafeno monocamada sem defeitos. As bandas características do material de carbono são mostradas. 39
- Figura 5.2 Espectro Raman pontual da amostra de grafeno puro. As bandas características do grafeno são mostradas e assinaladas (D, G, e 2D). 41
- Figura 5.3 Relação de dispersão dos fônons para o grafeno (Frequência dos fônons *vs* Vetor de onda dos fônons). Onde temos seis modos normais; três ópticos e três acústicos, tanto no plano como fora do plano. No plano temos os modos ópticos: longitudinal (*LO* do inglês *Longitudinal Optical*) e transversal (*TO* do inglês *Transversal optical*), e acústicos: longitudinal (*LA* do inglês *Longitudinal Acoustic*) e transversal (*TA* do inglês *Transversal Acoustic*). Fora do plano temos os modos transversais: óptico (*oTO* do inglês *out – TO*) e acústico (*oTA* do inglês *out – TA*) (51). 42
- Figura 5.4 De cima para baixo: Os espectros Raman pontuais do HOPG, grafeno de duas camadas (ou bicamada) e o grafeno monocamada. As bandas características do material de carbono são mostradas. 44
- Figura 5.5 Espectros Raman pontuais das amostras de grafeno crescidas sobre o substrato de Ge usando uma relação de fluxo de 0,03, uma temperatura de 1183 K e diferentes tempos de crescimento. Os espectros preto, azul, verde e vermelho são de 30 minutos, 90 minutos, 120 minutos e 180 minutos, respectivamente. 46

- Figura 5.6 Crescimento de grafeno sobre Ge(100) com um tempo de 120 minutos e uma temperatura de 1183 K. (a) Os espectros Raman do grafeno sintetizado sobre Ge usando diferentes relações ($\text{CH}_4:\text{H}_2$) dos fluxos de gases, na ordem de cima para baixo: grafeno de poucas camadas (espectro preto), grafeno de duas camadas (espectro vermelho) e grafeno monocamada (espectro azul). (b) A FWHM da banda 2D e a relação das intensidades das bandas 2D e G em função da relação dos fluxos $\text{CH}_4:\text{H}_2$. (c) A FWHM da banda 2D e a relação das intensidade das bandas D e G em função da relação dos fluxos $\text{CH}_4:\text{H}_2$. Em (b) e (c) a curva vermelha (linha tracejada) representa a FWHM e a curva azul (linha contínua) representa a relação das bandas. 48
- Figura 5.7 Mapas Raman bidimensionais tomados da amostra sintetizada com a relação de fluxo $\text{CH}_4:\text{H}_2$ de 0,01 e um tempo de 120 minutos: (a) FWHM da banda 2D. (b) a relação das intensidade das bandas 2D e G. 50
- Figura 5.8 Mapas Raman bidimensionais de FWHM da banda 2D tomados das amostras sintetizadas com a relação de fluxo $\text{CH}_4:\text{H}_2$ de 0,01 e um tempo: (a) 120 minutos e (b) 180 minutos. 51
- Figura 5.9 Histogramas tomados dos mapas Raman bidimensionais da FWHM da banda 2D das amostras crescidas com uma relação dos fluxos de 0,01 e tempos de crescimentos de 120 minutos, e 180 minutos, respectivamente. Os valores devido a estatística foram: (a) $(34,2 \pm 4,4) \text{ cm}^{-1}$ com 120 minutos e (b) $(33,9 \pm 6,5) \text{ cm}^{-1}$ com 180 minutos. 52
- Figura 5.10 Mapas Raman bidimensionais de FWHM da banda 2D tomados das amostras sintetizadas com a relação de fluxo $\text{CH}_4:\text{H}_2$ de 0,03 e um tempo: (a) 120 minutos e (b) 180 minutos. 53
- Figura 5.11 Gráfico da posição da banda 2D *vs* a posição da banda G para os filmes de grafeno sobre (a) Ge(100), (b) Cu e (c) SiO_2/Si . As linhas coloridas indicam a principal relação entre E_{2D} e E_G para o grafeno deformado mas não dopado (deformação biaxial, a curva preta e a deformação uniaxial, a curva azul), e o grafeno dopado tipo p mas não deformado ($\varepsilon = 0\%$, curva vermelha). O ponto de neutralidade (ponto zero) foi tomado da referência (52, 53), e corresponde à posição esperada de 2D e G para o grafeno monocamada não suportado por substrato. 55
- Figura 5.12 Imagens feitas por MEV das amostras preparadas com uma relação dos fluxos de 0,03: (a) com tempo de crescimento de 90 minutos e (b) com 180 minutos. (c) A relação dos fluxos foi 0,01 e o tempo de crescimento 180 minutos. As imagens (a) e (b) tem a mesma barra de escala de $10\mu\text{m}$, enquanto a imagen (c) tem uma barra de escala de $1\mu\text{m}$. 58

- Figura 5.13 Configuração básica de um STM. A corrente de tunelamento é usada para controlar a distância z via um circuito de controle (*feedback*). A distância z é armazenada por um computador como uma função das coordenadas de varreduras x e y . Um amplificador de alta tensão (HV do inglês *high-voltage*) é necessário para movimentar a cerâmica piezoelétrica. Um bom isolamento vibracional do experimento é necessário para obter imagens com resolução atômica (57). 60
- Figura 5.14 Diagrama esquemático da deflexão do feixe de luz no AFM. O sinal A-B é proporcional à força normal e o sinal C-D é proporcional à força de torção. 61
- Figura 5.15 Topografia do Ge em diferentes etapas do processo de crescimento: (a) antes de iniciar o aquecimento, sua rugosidade ($1,9 \pm 0,2$) nm. (b) exatamente antes de liberar o gás precursor, metano e sua rugosidade ($5,3 \pm 0,4$) nm. (c) e (d) depois de ter simulado o processo de crescimento sem a presença do metano, sua rugosidade ($71,0 \pm 8,4$) nm. Os substratos foram preparados como foi especificado na Figura 4.1, em uma atmosfera de Ar:H₂, sem CH₄. 63
- Figura 5.16 Imagem topografia do grafeno sobre Ge: (a) sem grafeno. (b) Grafeno monocamada com uma relação de fluxo de 0,01, cuja rugosidade foi ($37,8 \pm 3,8$) nm. (c) Grafeno de poucas camadas com uma relação de fluxo de 0,1, sua rugosidade ($15,8 \pm 0,8$) nm. Os tempos de crescimentos para (b) e (c) foram de 120 minutos. 64
- Figura 5.17 Imagens topográficas da estrutura do grafeno sobre Ge são mostradas em (a) e (b). Em (a) as condições de tunelamento foram $V = -25$ mV, $I = 0,75$ nA. (b) Resolução atômica do grafeno, as condições de tunelamento foram $V = 50$ mV, $I = 0,35$ nA. Em (c) tem-se a transformada de Fourier da imagem em (a), mostrando assim a periodicidade da imagem. 66
- Figura 5.18 Imagens topográficas da estrutura atômica do grafeno sobre o substrato de Ge tomadas em diferentes regiões da amostra. Em (a) e (d) as condições de tunelamento foram $V = 50$ mV, $I = 0,35$ nA, em (b) $V = 25$ mV, $I = 0,35$ nA e em (c) $V = 50$ mV, $I = 0,35$ nA. (d) é a mesma imagem mostrada em (a) com uma rotação de 180° . A linha roxa indica a orientação dos *ripples* (*zig-zag*) enquanto a linha vermelha indica a direção *armchair* do grafeno. 67

- Figura 5.19 Típico espectro de STS do grafeno monocamada crescido sobre Ge(100). A curva em (a) é a relação de $I(v)$ vs V , onde foram indicadas as linhas de zero volt e zero corrente. (b) é a curva que representa a derivada de (a) ($dI(v)/dV$ vs V), em (c) tem-se a curva que representa a densidade de estados local (LDOS) da amostra do grafeno sobre o substrato de Ge, ($dI(v)/dV)/(I(v)/V)$ vs V e em (d) tem-se um aumento na região de zero volt do espectro em (c). Nos espectros (b),(c) e (d) especifica-se o zero volt (nível de Fermi) e a seta vermelha indica o ponto de Dirac. 69
- Figura 5.20 Imagens topográficas da estrutura atômica do grafeno sobre o substrato de Ge tomadas na mesma região da amostra são mostradas em (a) e (b), as condições de tunelamento foram $V = 25$ mV, $I = 0,35$ nA. Em (a) tem-se uma varredura feita paralelamente à orientação *armchair* e em (b) tem-se uma varredura feita a 45° da orientação *armchair*. Imagens topográficas da estrutura atômica do grafite (HOPG) tomadas na mesma regiões da amostra são mostradas em (c) e (d), as condições de tunelamento foram $V = 50$ mV, $I = 0,35$ nA. Entre (c) e (d) tem-se uma diferença de orientação de 30° . 71
- Figura 5.21 Imagem topográfica de dois tipos de defeitos do grafeno sobre o substrato de Ge. As condições de tunelamento foram $V = 25$ mV, $I = 0,75$ nA. Em (a) mostra-se a topografia do grafeno, em (b) os defeitos do tipo discordância na região sinalizada pelas setas de cor branca, e a seta de cor verde indica possivelmente uma fronteira de grão, e em (c) tem-se o perfil feito segundo a linha verde na imagem (a). 73
- Figura 5.22 Imagem topográfica do grafeno sobre o substrato de Ge, associada a um degrau atômico. As condições de tunelamento foram $V = 25$ mV, $I = 0,35$ nA. As setas brancas e verdes indicam a orientação da folha de grafeno no degrau e a linha vermelha indica o degrau. A seta verde é *armchair*, a branca é *zig – zag*. Na imagem temos uma estrutura na forma favo de mel representativa para ajudar na visualização da orientação. 74
- Figura 6.1 Espectros Raman pontuais das amostras de grafeno crescidas sobre o substrato de Ge usando uma relação de fluxo de 0,03, uma temperatura de 1183 K e diferentes tempos de crescimento. Os espectros pretos e azuis são de 90 minutos e 120 minutos respectivamente. (a) Estes espectros foram feitos depois de um ano de terem sido sintetizadas as amostras. (b) os espectros logo depois da síntese. 77
- Figura 7.1 Sistema de preparação das pontas de W para as medidas de STM/STS. Os componentes básicos são mostrados na imagem: fonte DC (20 V), fio de W e contraeletrodo de Pt, e o multímetro. Sistema desenvolvido no laboratório de Revestimentos Protetores da PUC-Rio. 86

- Figura 7.2 Imagens morfológicas das pontas de W feitas com o sistema mostrados na figura 7.1, caracterizada mediante MEV. Esta ponta mostrada foi feita com os seguintes parâmetros: tensão de 5 V, solução NaOH (4 M). A figura inserida é um aumento da ponta de W. 87
- Figura 7.3 Imagens morfológicas das pontas de W feitas com o sistema mostrados na figura 7.1, caracterizada mediante MEV. Esta ponta mostrada foi feita com os seguintes parâmetros: tensão de 5 V, solução NaOH (4 M). (a) e (b) são imagens referentes à caracterização do formato da ponta de W. Estas imagens não foram tomadas da mesma ponta mostrada na Figura 7.2. 88
- Figura 7.4 Imagens topográficas da estrutura do grafeno sobre Cu são mostradas em (a), (b) e (c). Em (a) as condições de tunelamento foram $V = 20$ mV, $I = 1,0$ nA, e se mostra a resolução atômica do grafeno, em (b) se mostra o Moiré entre a estrutura de grafeno e o Cu, as condições de tunelamento foram $V = 150$ mV, $I = 1,0$ nA, e em (c) mostramos um defeito devido a um degrau atômico e as condições foram $V = -250$ mV, $I = 0,5$ nA. 89
- Figura 7.5 Típico espectro de STS do grafeno monocamada crescido sobre Cu. A curva em (a) é a relação de $I(v)$ vs V , onde indicamos as linhas de zero volt e zero corrente. (b) é a curva que representa a derivada de (a) ($dI(v)/dV$ vs V), em (c) temos a curva que representa a densidade local de estados (LDOS) da amostra do grafeno sobre o substrato de Cu, $(dI(v)/dV)/(I(v)/V)$ vs V e em (d) temos um aumento na região de zero volt do espectro em (c). Nos espectros (b),(c) e (d) especificamos o zero volt (nível de Fermi) e em (d) a seta vermelha indica o ponto de Dirac. 90

Lista de tabelas

Tabela 3.1	Energia de adsorção do carbono sobre o Cu e Ni, tomados desde a referência (46).	32
Tabela 5.1	Informação referente ao tipo de grafeno obtido com as diferentes relações de fluxo dos gases CH ₄ e H ₂ .	49

1

Introdução

O grafeno tem potencial para desempenhar um papel importante na indústria dos dispositivos nanoeletrônicos devido às suas notáveis propriedades, incluindo a mobilidade de seus portadores, transparência e espessura de uma camada atômica (1, 2). No entanto, para esse fim, o grafeno deve ter sua rede cristalina o mais próxima do ideal, com pouca ou nenhuma densidade defeito, deve ter uma área compatível com a dimensão do dispositivo e seu custo em valores viáveis (3, 4, 5).

Vários métodos foram implementados para atingir esse objetivo. A esfoliação mecânica (6), a grafitização da superfície do carvão de silício (7, 8), e a deposição química na fase vapor (em inglês - *chemical vapor deposition*, CVD) sobre metais (9, 10, 11). Em particular, o método CVD empregando o cobre (Cu) como material catalisador permite a síntese do grafeno com poucos defeitos em grande área e também pode ser transferido para outras superfícies (9).

A integração do grafeno nos dispositivos tem duas rotas diferentes: a primeira é a transferência do grafeno para a superfície do dispositivo, e a segunda é a síntese de forma direta sobre a superfície desejada. O método atual de transferência introduz alguns defeitos e deixa resíduos devido ao polímero empregado no processo. Estes fatos podem diminuir ou inviabilizar o desempenho do dispositivo baseado em grafeno, (12, 13); em contraste, o método de crescimento de forma direta tem a vantagem de fornecer uma melhor integração entre o substrato e a folha de grafeno. Esta integração é essencial para os dispositivos nanoeletrônicos.

O crescimento de grafeno sobre silício (Si) permitiria melhor compatibilidade com a tecnologia dominante hoje. O maior desafio para o crescimento do grafeno sobre silício é a formação de carvão devido à baixa difusividade e a alta solubilidade do carbono no silício, tornando o crescimento do grafeno de forma direta sobre o substrato de silício muito difícil (14). Diferente do silício, o germânio (Ge) tem como característica não formar fase de carvão estável e ser um material semicondutor intrínseco com maior mobilidade de portadores que o silício. A sua integração com a folha de grafeno é de alto interesse tanto para a ciência dos materiais como para aplicações em dispositivos eletrônicos

(15, 16).

Recentemente, o crescimento de grafeno de forma direta sobre a superfície semicondutora do germânio foi obtido (17, 18, 19, 20, 21, 22, 23). Este é um grande avanço para aplicações na eletrônica baseadas em grafeno. Wang et al. sintetizaram pela primeira vez grafeno monocamada sobre Ge de forma direta, empregando o CVD a pressão atmosférica (do inglês *atmospheric pressure CVD* - APCVD) (17). Estes autores mostraram que, em condições de equilíbrio, a deposição de grafeno sobre Ge é autolimitada e um processo mediado pela superfície acontece em vez de um processo de precipitação, como o observado no caso do substrato de Ni (24).

Lee et al. (18), empregando o CVD a baixa pressão (do inglês *low pressure CVD* - LPCVD), usaram a assimetria da superfície cristalina do Ge e sua passivação com hidrogênio para controlar a orientação do grafeno, até ter um grafeno orientado epitaxialmente. De fato, o crescimento de grafeno sobre a superfície de Ge depende da orientação da superfície do substrato (Ge). Um grafeno monocristalino foi obtido sobre a superfície de Ge(110) e um grafeno policristalino foi obtido sobre a superfície de Ge(111).

Kiraly et al. (19) identificaram condições de crescimento para o grafeno epitaxial sobre três diferentes orientações do Ge empregando o APCVD. A estrutura e propriedades da interface entre o grafeno e o substrato foram estudadas, em escala atômica. Neste trabalho, os espectros Raman indicavam que o grafeno sobre Ge é consideravelmente tensionado depois do crescimento, e esta tensão varia dependendo da orientação do substrato.

Dois recentes estudos sobre o processo e o mecanismo de crescimento do grafeno sobre a superfície de Ge(100)/Si(100) foram feitos por I. Pasternak et al. usando um sistema de CVD com pressão aproximadamente de $0,78 \times 10^5$ Pa, e por J. Dabrowski et al. usando tanto um LPCVD quanto um MBE (do inglês *molecular beam epitaxy*) (21, 22). Seus principais resultados mostraram que um simples modelo estocástico com poucos parâmetros poderia descrever o crescimento do grafeno sobre Ge, a principal relação entre o tamanho dos flocos e a banda D, o papel das vacâncias, o tipo de dímero sobre a superfície do Ge nos pontos de nucleação e suas orientações. Para este modelo estocástico os parâmetros foram P_N e P_C .

A. M. Scaparro et al. (23) estudaram o processo em diferentes etapas de crescimento do grafeno sobre Ge(100) por LPCVD. Eles mostraram um método controlável de crescimento de nanofitas de grafeno, grafeno em uma camada e em poucas-camadas, sugerindo que a deposição por LPCVD sobre Ge(100) não é auto limitada e sim um processo camada por camada.

Até agora, estes poucos resultados segundo nossa revisão bibliográfica

sobre o crescimento de grafeno monocamada com poucos defeitos sobre o germânio (Ge) usando a deposição química na fase vapor têm variado de laboratório para laboratório sob condições presumidamente similares. No entanto, esta variação poderia ser associada com o fato dos parâmetros cruciais da síntese do grafeno permanecerem desconhecidos ou incontroláveis. Uma situação similar foi observada na síntese do grafeno sobre o cobre (Cu) (25). No caso do Cu, várias aproximações foram feitas para sintetizar grafeno sem defeito em sua rede cristalina. Alguns parâmetros importantes estudados são; o ajuste da relação C:H (26) no precursor ou a passivação da superfície do cobre para diminuir a densidade de nucleação do grafeno e promover o crescimento de um monocristal de grafeno de tamanho desejado (25), o emprego de diferentes precursores de carbono (27), a mudança na pressão do reator pelo incremento do fluxo de H_2 ou da relação de fluxo $Ar:H_2$ (26, 28), tratamento da superfície de cobre antes da síntese (com pre-recozimento e/ou ataque eletroquímico) para remover o óxido da superfície e contaminantes (29, 30), entre outros parâmetros.

Segundo nossa revisão bibliográfica referente ao mecanismo de crescimento do grafeno sobre Ge, não existe ainda um modelo definido para isto. Por exemplo, as referências 21, 23 mostram a presença de flocos de bicamadas de grafeno e multicamadas de grafeno sobre o topo de uma monocamada de grafeno pré-existente sobre o substrato. Já a referência 17, teve um crescimento autolimitado pela superfície, similar à apresentada pelo substrato de cobre.

Os autores das referências 21 e 23 concordam parcialmente com esta declaração. De fato, na referência 21 a formação da segunda camada tem um requisito mínimo no fluxo de metano e na referência 23 os autores não puderam concluir como a segunda camada de grafeno é formada sobre a monocamada já formada.

Nesta tese, apresentamos um processo para o crescimento homogêneo de grafeno monocamada em grande área sobre um substrato de Ge(100), com dopagem tipo p com átomos de gálio (Ga) usando um sistema CVD. Os resultados da espectroscopia Raman sugerem que a monocamada de grafeno é levemente tensionada, enquanto os resultados de espectroscopia de varredura por tunelamento mostraram o grafeno próximo à região de neutralidade de carga.

A estrutura da tese está dividida em 6 capítulos, as referências bibliográficas e três apêndices. No primeiro capítulo tem-se uma breve introdução sobre o grafeno, suas propriedades, seu potencial na indústria nanoeletrônica e um breve resumo do estado da arte do crescimento de grafeno sobre o germânio.

No segundo capítulo serão apresentados os conceitos básicos sobre o gra-

feno, sua estrutura cristalina e eletrônica. O terceiro capítulo é referente a alguns métodos de obtenção de grafeno como a esfoliação mecânica, a grafitação da superfície do carvão de silício e a deposição química na fase vapor (CVD), também são apresentados alguns dos substratos implementados para a síntese de grafeno como o níquel e o cobre. Além disso, os conceitos básicos sobre o mecanismo de crescimento do grafeno são apresentados brevemente.

No quarto capítulo descreve-se o método de crescimento do grafeno sobre Ge(100), partindo da montagem experimental do sistema CVD usado no laboratório de Revestimentos Protetores do Departamento de Física da PUC-Rio, passando pelo tipo de substrato utilizado, os cuidados de limpeza no substrato e no reator, e finalizando com o passo a passo da síntese.

No quinto capítulo tem-se os resultados e discussão relativos à caracterização feita mediante a implementação das técnicas de espectroscopia Raman, microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microscopia de varredura por tunelamento/espectroscopia de varredura por tunelamento (STM/STS).

As conclusões e perspectivas futuras de novos trabalhos são descritas no capítulo seis. No final da tese estão as referências bibliográficas e três apêndices, o primeiro referente ao crescimento de grafeno sobre o cobre, no segundo sobre a preparação das pontas de W usadas na caracterização das amostras de grafeno pelo STM/STS e no terceiro apêndice a caracterização feita com STM/STS sobre as amostras de grafeno crescidas sobre os substrato de cobre.

Neste capítulo serão apresentados os conceitos básicos sobre o grafeno, sua estrutura cristalina e eletrônica, as quais serão pertinentes para os resultados discutidos nesta tese.

2.1

O grafeno

Grafeno é o nome dado a uma monocamada de átomos de carbono em um arranjo bidimensional (2D) com simetria hexagonal e hibridização sp^2 conhecida como “favo de mel”, e é o bloco de construção para os outros polimorfos de carbono com hibridização sp^2 (ver figura 2.1). Ou seja, ele pode ser embrulhado em forma de uma esfera oca para formar o fulereno (0D), enrolado em forma cilíndrica para formar os nanotubos de carbono de parede simples (1D) ou empilhado com outras camadas de grafeno para formar o grafite (3D) (1).

O início do estudo do grafeno se deu na parte teórica há mais de 80 anos, e é amplamente usado para descrever vários materiais à base de carbono. Algumas destas previsões teóricas também fornecem uma excelente perspectiva para a matéria condensada, análoga à eletrodinâmica quântica (2+1)-dimensional (1). Assim como veremos nas duas seções seguintes, os elétrons no grafeno mostram propriedades similares aos fótons, nunca antes vistas na matéria condensada (1, 31, 32).

Entretanto, a parte experimental teve um marco inicial no ano de 2004, quando os pesquisadores Geim e Novoselov conseguiram isolar o grafeno pela primeira vez (31). Desde então, o grafeno surgiu como um potencial material para aplicações tecnológicas. Além do avanço científico, o grafeno é o primeiro exemplo da nova classe de cristais bidimensionais. Esta é uma surpresa de muitas maneiras que oferece novas oportunidades, especialmente na eletrônica (31, 32, 33).

Pelos fatos antes descritos, foi entregue o prêmio Nobel em física de 2010 à pesquisa em grafeno dos pesquisadores Geim e Novoselov (31).

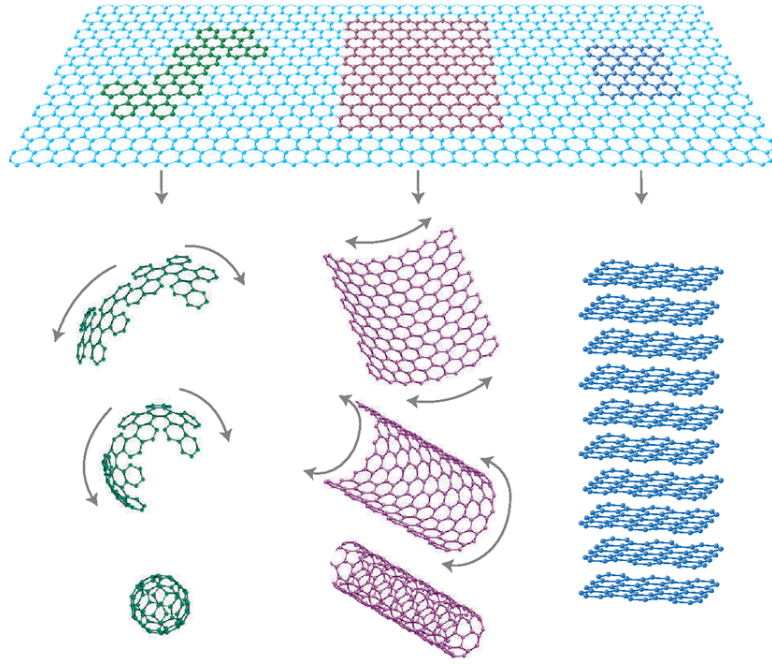


Figura 2.1: O grafeno é a fonte de todas as formas gráficas. Ele é o bloco de construção dos outros polimorfos de carbono com diferente dimensionalidade e mesma hibridização sp^2 (1).

2.1.1

Estrutura cristalina

Um cristal ideal é um arranjo periódico de unidades idênticas com longo alcance (34). No grafeno, estas unidades idênticas são átomos de carbonos com uma simetria hexagonal. Mas, como a base desta rede hexagonal são dois átomos de carbono, sua simetria é na verdade triangular, onde são fundamentalmente duas redes triangulares interpenetradas, conhecidas como subrede A e subrede B. Os átomos dos primeiros vizinhos permanecem na subrede oposta, com profunda consequência na estrutura de banda eletrônica do grafeno (32).

A rede do grafeno é uma rede triangular com dois átomos por célula unitária (ver Figura 2.2(a)). Os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 da rede no espaço real podem ser escritos como:

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

Onde $a = 1,42 \text{ \AA}$ é a distância entre átomos de carbono (C-C). Os vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 da rede recíproca são dados por:

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

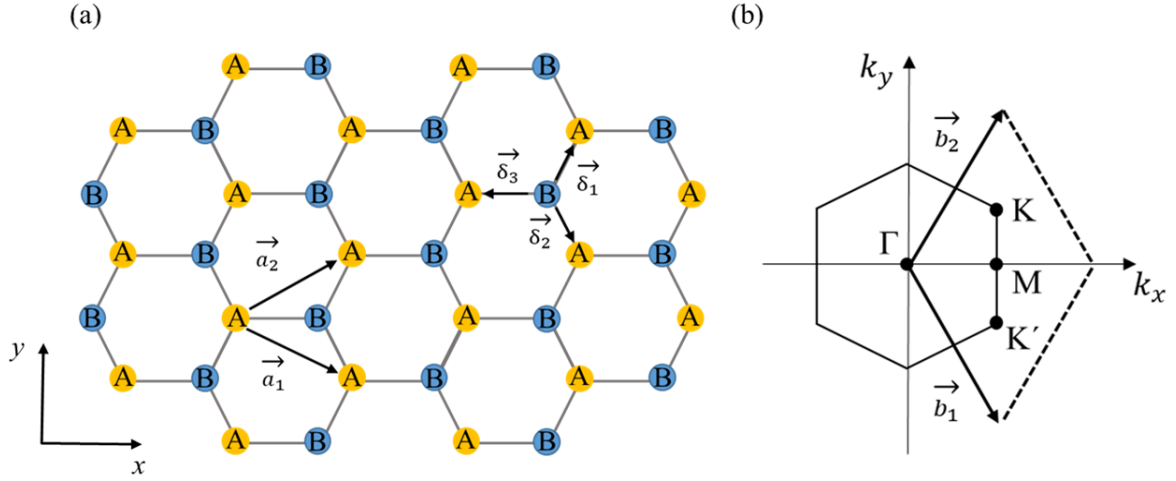


Figura 2.2: (a) A rede do grafeno, é o resultado da interpenetração das redes triangulares A e B. A distância entre os primeiros átomos vizinhos é $a = 1,42 \text{ \AA}$ e a constante de rede é $\sqrt{3}a = 2,46 \text{ \AA}$. Os vetores bases da rede triangular são \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , e a subredes estão ligadas por $\vec{\delta}_1$, $\vec{\delta}_2$ e $\vec{\delta}_3$. (b) A zona de Brillouin para o grafeno é hexagonal e os pontos de destaque são Γ , M , K e K' . Onde Γ é o centro do hexágono, M (é a metade dos vetores da rede recíproca \vec{b}_1 e \vec{b}_2), e seu valor é $\frac{2\pi}{3a}$. Para os pontos K onde estão localizados os vértices dos cones de Dirac estão à distância da origem de $\frac{4\pi}{3\sqrt{3}a}$. Como as bandas de condução e de valência tocam-se precisamente em K , nós temos que $k_f = |\vec{K}|$ e o comprimento de onda de Fermi $\lambda_f = \frac{2\pi}{k_f} = \frac{3\sqrt{3}a}{2} = 3,69 \text{ \AA}$ (32).

Na primeira zona de Brillouin os pontos de alta simetria são nomeados como: Γ , M , K e K' , ver Figura 2.2 (b), estes últimos de particular importância para a física do grafeno. Os pontos K também são conhecidos como os pontos de Dirac por razões que ficarão claras na seção seguinte. As suas posições no espaço dos momentos são:

$$\vec{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \quad \vec{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{-\pi}{3\sqrt{3}a} \right). \quad (2-3)$$

Os primeiros vizinhos no espaço real estão dados pelos vetores:

$$\vec{\delta}_1 = \left(\frac{1}{2\sqrt{3}}, \frac{1}{2} \right) a, \quad \vec{\delta}_2 = \left(\frac{1}{2\sqrt{3}}, -\frac{1}{2} \right) a, \quad \vec{\delta}_3 = \left(-\frac{1}{\sqrt{3}}, 0 \right) a. \quad (2-4)$$

2.1.2

Estrutura eletrônica

As propriedades eletrônicas observadas no grafeno são utilmente previstas pela física do estado sólido. Em princípio, a estrutura eletrônica de um cristal ideal é determinada pela sua simetria no espaço real (34). São de extrema importância as duas subredes geradas pelos dois átomos da célula unitária do grafeno, já que elas representam dois grupos separados de estados permitidos ou bandas. Um portador de carga neste sistema pode ser descrito por um dos dois componentes da função de onda, convenientemente como se houvesse um “pseudo spin” semi-inteiro que não é relacionado com o spin físico do elétron (32, 35).

As bandas eletrônicas no grafeno foram corretamente previstas por Wallace em 1947 (36), como uma primeira aproximação para o grafite. Ele usou o modelo *tight – binding*. Como está descrito em diversos livros para tratar a banda de energia formada pelos elétrons $2p_z$ do carbono no grafeno e encontrou o incomum comportamento linear da dispersão de energia $E(\vec{k})$ perto do ponto E_f (energia de Fermi), isto significa uma velocidade de portadores constante, com velocidade efetiva c^* , e portadores com massa zero (35). Wallace também pontuou que dos quatro elétrons do número quântico principal $n(=2)$, três estão envolvidos na ligação trigonal sp^2 e não contribuem na banda de condução. Assim, considerando unicamente a banda que surge a partir de um elétron $2p_z$ por átomo, descrito pelo orbital $\varphi(\vec{r} - \vec{r}_j)$ (36).

Wallace supôs uma função de onda na forma de Bloch, onde N é o número de átomos e a soma é feita sobre todos os pontos da rede:

$$\psi_k(\vec{r}) = N^{-1} \sum_j \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_j) \varphi(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (2-5)$$

O hamiltoniano é dado por

$$H = -t \sum (a_{\sigma,i}^\dagger b_{\sigma,j} + H.C.) - t' \sum [(a_{\sigma,i}^\dagger a_{\sigma,j} + b_{\sigma,i}^\dagger b_{\sigma,j}) + H.C.], \quad (2-6)$$

Onde a_i^\dagger (a_i) é o operador de criação (aniquilação) de um elétron com spin σ ($\sigma = \uparrow \downarrow$) no ponto \mathbf{R}_i na subrede A (uma definição equivalente é usada

para a subrede B), t é a energia de interação dos primeiros vizinhos (interação entre diferentes subredes) e tem valor 2,8 eV, t' é a energia de interação dos segundos vizinhos (interação entre a mesma subrede) e tem valor de 0,1 eV, e H.C. é o conjugado hermitiano (35). A banda de energia derivada a partir deste hamiltoniano tem a forma de

$$E_{\vec{k}} = E_{\pm}(\vec{k}) = \pm t[3 + f(\vec{k})]^{\frac{1}{2}} - t'f(\vec{k}) \quad (2-7)$$

E $f(\vec{k})$ tem a forma

$$f(\vec{k}) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{3k_x a}{2}\right) \quad (2-8)$$

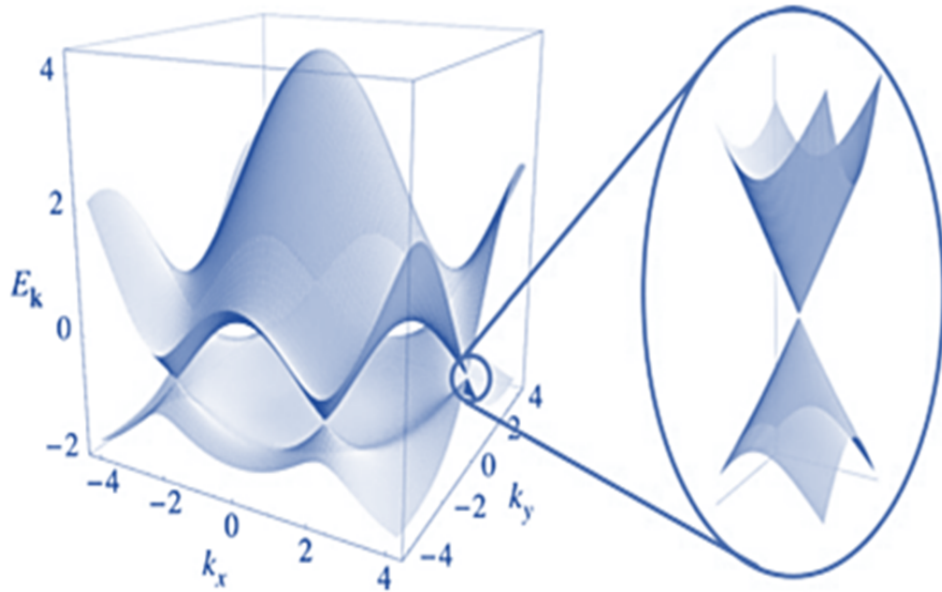


Figura 2.3: Dispersão de energia na rede do grafeno. Na esquerda temos o espectro de energia (em unidades de t) para valores finitos de t e t' , com $t = 2,7$ eV e $t' = -0,2t$. Na direita, uma imagem ampliada da banda de energia perto do ponto de Dirac (forma cônica) (35).

Onde “+” denota a banda superior (π^* , banda de condução) e “-” a banda inferior (π , banda de valência). A partir da equação (2-7) temos que

o espectro é simétrico na vizinhança da energia zero se $t' = 0$. Para valores finitos de t' , a simetria elétron-buraco é quebrada e as bandas π e π^* se tornam assimétricas. Na Figura 2.3 mostra-se a dispersão de energia do grafeno com t e t' . Na mesma figura também mostra-se uma imagem ampliada perto de um dos pontos de Dirac (no ponto K ou K' na zona de Brillouin) (35).

Esta dispersão de energia possui um espectro de semicondutor de *band gap* zero, exceto pela dispersão linear (Wallace, 1947) (36). Isto contrasta com o Si e arseneto de gálio (GaAs), onde a estrutura de banda tem um mínimo parabólico, com massa efetiva dada por $m^* = \hbar/(d^2 E/dk^2)$, resultando em uma variação linear com o *momentum* do portador, $k = p/\hbar$ (34). No grafeno, a velocidade dos portadores é constante e tem um comportamento como a luz, $E = "pc" = c^* \hbar |\mathbf{k} - \mathbf{K}|$, e é válida próximo ao ponto de Dirac. Usando a equação de *Schrödinger* e o método de *tight binding* onde t com energia de 2,8 eV é a interação entre os primeiros vizinhos e a distância entre os primeiros vizinhos é 1,42 Å. Temos que $c^* = v_f = 0,91 \times 10^6 m/s$ ou aproximadamente $c/300$, onde c é a velocidade da luz. A conexão entre a dispersão linear e o termo férmions sem massa vem da fórmula da energia total da relatividade especial, $E = [(pc)^2 + (mc^2)^2]^{1/2}$, e é onde a dependência linear surge quando $m = 0$ (32, 35) como ocorre com os fótons.

A estrutura cônica da banda do grafeno prediz uma condutividade zero para o grafeno “neutro” com nível de Fermi no ponto de Dirac, onde a densidade de portadores desaparece. A 0 K “grafeno não-dopado não tem elétrons livres” (32).

Por outro lado, podemos simplificar o hamiltoniano da equação 2-6 e mapear o análogo a forma de Dirac, que pode explicar a helicidade ou quiralidade perto do nível de Fermi (35). A helicidade é a projeção do spin $\vec{\sigma}$ (na verdade é o pseudo spin) em direção do movimento \vec{k} e é positivo (negativo) para elétrons (buracos) definida como:

$$h = \left(\frac{1}{2}\right) \vec{\sigma} \cdot \frac{\vec{p}}{|\vec{p}|} \quad (2-9)$$

3

Métodos de obtenção do grafeno

Neste capítulo serão apresentados alguns métodos de obtenção de grafeno como a esfoliação mecânica, grafitização da superfície do carvão de silício e a deposição química na fase vapor (CVD), neste último apresentando alguns dos substratos implementados para a síntese de grafeno e os conceitos básicos sobre o mecanismo de crescimento do grafeno.

3.1

Esfoliação mecânica

A esfoliação mecânica é o primeiro método reconhecido de obtenção do grafeno (31). Esta é uma técnica *top – down* em nanotecnologia, pela qual um tensão longitudinal ou transversal é gerado sobre a superfície de um material com estrutura lamelar, é dizer em forma de camadas, como por exemplo, o grafite (3). Assim, usando uma simples fita adesiva ou uma ponta de AFM (do inglês *atomic force microscope*) pode-se fatiar em camadas o grafite e transportá-lo para um substrato (31, 39). A distância entre camadas e a energia de ligação (do tipo *Van der Waals*) no grafite é de $3,34 \text{ \AA}$ e 2 eV/nm^2 , respectivamente. Sendo $300 \text{ nN}/\mu\text{m}^2$ a força externa necessária para separá-lo em camadas (37).

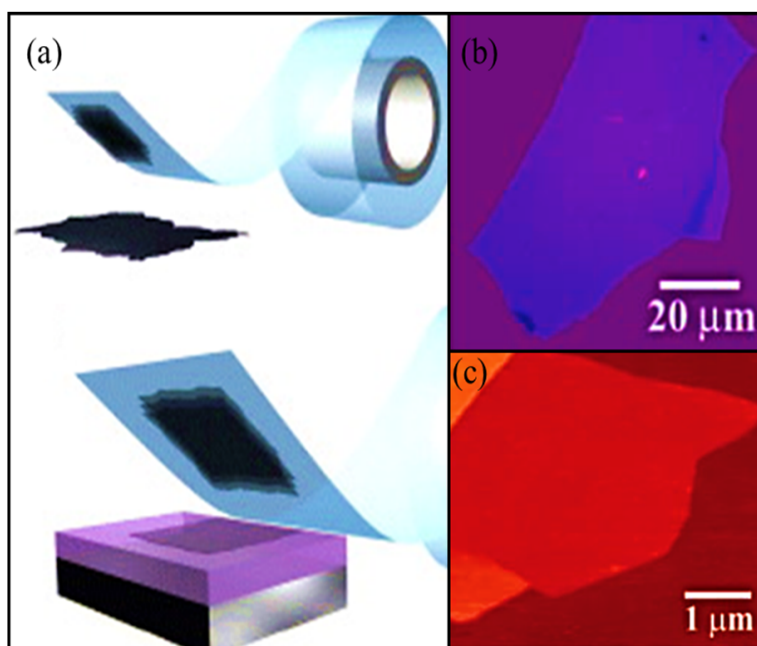


Figura 3.1: (a) Esquema ilustrativo da esfoliação com uma fita adesiva. (b) imagem ótica de uma monocamada de grafeno/ (SiO_2/Si) e (c) imagem de AFM de um grafeno (31, 33).

No ano de 1999, Ruoff et al.(39) foram os primeiros a propor a técnica de esfoliação mecânica do HOPG (do inglês *highly oriented pyrolytic graphic*-HOPG) usando uma ponta de AFM para obter grafeno. A espessura obtida foi de 200 nm, isto consiste em 500-600 camadas de grafeno. Mais tarde, Novoselov e Geim reportaram pela primeira vez o isolamento de uma monocamada de grafeno sobre um substrato de SiO_2/Si e identificaram suas propriedades eletrônicas (ver Figura 3.1) (31, 33). Eles usaram uma fita adesiva para produzir uma monocamada de grafeno, clivando mecanicamente o HOPG (37).

3.2

Sublimação de carvão

O crescimento de grafeno sobre a superfície do carvão de silício (SiC) é conhecido como um crescimento heteroepitaxial. Este método é usado na síntese de grafeno e foi explorado nos últimos 15 anos extensivamente (37).

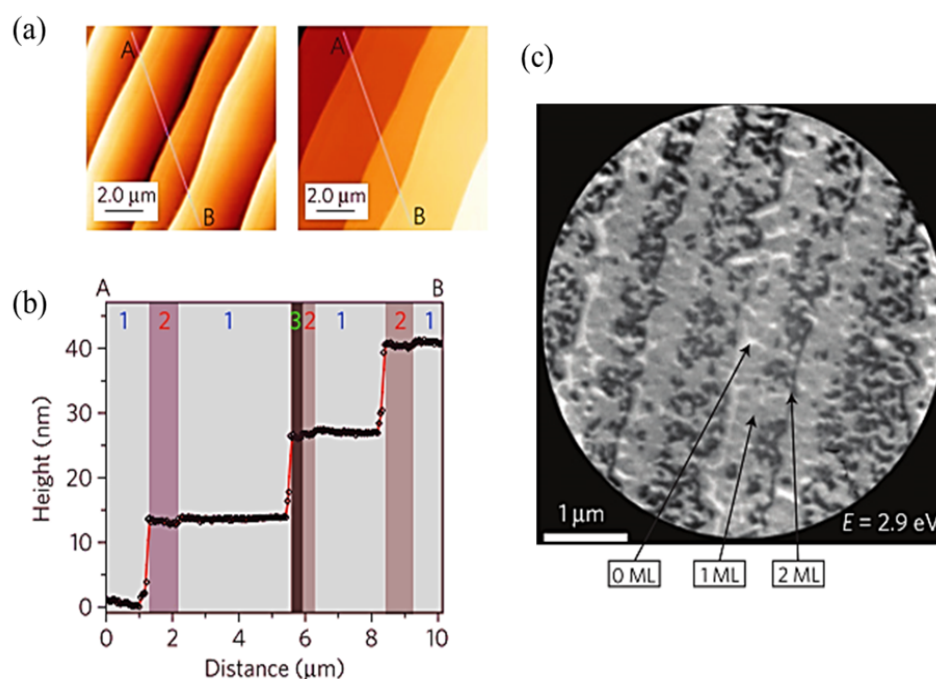


Figura 3.2: (a) Imagens de AFM, a imagem da direita, a escala em “z” foi ajustada de tal forma que o plano elevado esteja na mesma altura. (b) O perfil mostrado em (a), o perfil mostra uma depressão de 4 e 8 Å em altura que existe na borda do degrau devido a segunda e terceira camada de nucleação. (c) Imagem feita por LEEM (do inglês *Low – Energy Electron Microscopy*, LEEM) na amostra crescida sobre SiC(0001) com espessura nominal de uma ou duas (1-2) monocamadas. O contraste da imagem localmente é devido à diferença de espessura da camada (41).

O primeiro trabalho referente à grafitação do carvão de silício foi publicado em 1975. Bommel et al. (40) precipitaram átomos de carbono e formaram muitas camadas de grafeno sobre ambas faces da superfície do 6H-SiC(0001). Este trabalho mostrou que o tratamento térmico na faixa de 1273 - 1773 K em um ambiente de ultra alto vácuo ($10^{-8} Pa$) produz camadas de grafeno nas duas faces do carvão. Mais tarde, os trabalhos de Heer et al. (41) e Konstantin V. Emtsev et al. (42) sintetizaram grafeno de uma até três camadas sobre a superfície do carvão de silício (6H-SiC) usando o método de decomposição térmica. Este método consiste basicamente em promover o crescimento de uma camada de grafeno devido à sublimação do silício enquanto o carbono que fica se rearranja na forma de um cristal hexagonal. O crescimento apresenta-se em

ambas as faces do substrato, com características próprias em cada uma das faces. Embora este método permita obter grafeno com poucos defeitos na sua rede cristalina e em grande área, ainda é necessário aprimorar a técnica para se obter amostras homogêneas de uma camada ou mais camadas de grafeno, de forma controlada e sem defeitos.

3.3

Deposição química na fase vapor

A deposição química na fase vapor (CVD) é um processo químico no qual um substrato é exposto a um precursor decomposto termicamente e o produto desejado é depositado na superfície do substrato. A figura 3.3 mostra o esquema típico do CVD para o crescimento de grafeno (37).

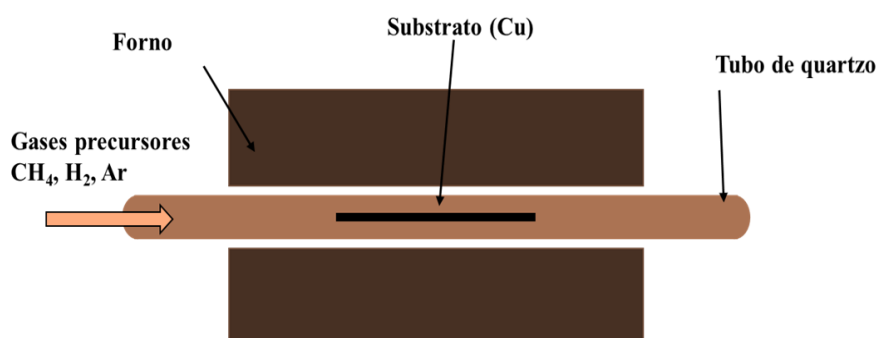


Figura 3.3: Esquema típico do sistema de CVD usado no crescimento de grafeno (37).

O processo CVD tem numerosas vantagens, já que produz um produto final com poucos defeitos bastante limpo e em grande escala. Além disso, pelo controle dos parâmetros no processo CVD, é possível controlar a morfologia, cristalinidade, forma e tamanho do produto em estudo. Os materiais aplicáveis como precursor para grafeno têm uma ampla variedade entre sólidos, líquidos, e gases. Uma grande variedade de nanomateriais e filmes finos são produzidos com este processo. Entretanto, ajustar com alta precisão as propriedades a nível atômico usando CVD está ainda sob estudo (37).

A deposição química na fase vapor é industrialmente o mais factível e escalável processo, permitindo obter várias morfologias de grafeno sobre uma ampla gama de substratos. No entanto, o processo exige temperaturas de trabalho na ordem de 1273 K, não são todos os substratos que são compatíveis e deve-se ter atenção com a solubilidade do carbono no substrato, pois, para o crescimento de grafeno, isto é um dificultador ou um impedor do processo (37).

3.3.1

Substratos

Um dos pontos em alta do CVD é a possibilidade de usar diferentes substratos para o crescimento de grafeno, por exemplo, temos substratos metálico como o Níquel (Ni), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Paládio (Pd), Rutenio (Ru) e Irídio (Ir). A qualidade do grafeno, entre outras coisas, depende da morfologia, pureza e solubilidade do carbono depositado sobre a superfície do substrato.

O primeiro metal usado como substrato para sintetizar o grafeno foi o Ni (38). Desde o início as amostras obtidas neste substrato apresentavam pouca homogeneidade, característica policristalina e dificuldade para obter uma única camada de grafeno. Mais tarde, o grupo de Ruoff (9) descobriu que a deposição catalítica de grafeno sobre Cu acontece a temperaturas elevadas, pela decomposição do gás de hidrocarboneto (metano, CH_4). Eles mostraram crescimento de uma monocamada uniforme de grafeno sobre uma folha de Cu em grande escala (1 cm^2). O processo de crescimento envolve o aquecimento do tubo de quartzo no forno a 1273 K em uma atmosfera de hidrogênio (2 sccm) sob uma pressão de 5,3 Pa. O recozimento da folha de cobre a 1273 K, e a liberação de 35 sccm do gás metano em um ambiente com 42 Pa de pressão. Adicionalmente, neste trabalho eles desenvolveram um método de transferência, que consiste em uma solução que ataca quimicamente o Cu e a transferência do grafeno flutuante pode ser feita para o substrato desejado.

O processo proposto pelo grupo de Ruoff produz tanto grafeno monocamada até grafeno de poucas camadas. A explicação para o crescimento de grafeno sobre a superfície do cobre é devida ao processo catalítico da superfície associado com a limitada solubilidade do carbono no Cu (9). Portanto, o mecanismo de precipitação do grafeno na superfície do Cu é diferente da superfície do Ni. A importância desta descoberta esta relacionada com a escalabilidade da síntese do grafeno para grande escala, como foi mostrado por S. Bae et al.(3), onde o tamanho atingido com este método foi de aproximadamente $80 \times 80 \text{ cm}^2$.

Poucos trabalhos foram encontrados na literatura utilizando substratos não metálicos para a síntese de grafeno (43, 44, 17), mas cabe ressaltar o uso de um filme fino de Cu que atua como camada de sacrifício para a síntese do grafeno sobre substratos isolantes (44), e mais recentemente a síntese de grafeno sobre o germânio (Ge)(17) que é um semicondutor e é o interesse de estudo desta tese.

3.3.2

O mecanismo de crescimento do grafeno

A decomposição química na fase vapor é um dos processos mais comuns de fabricação de grafeno, que consiste na deposição de carbono sobre a superfície metálica mediante a decomposição dos hidrocarbonetos a uma temperatura de 1273 K sob certas condições de pressão. Nesta temperatura, o hidrocarboneto é decomposto e na superfície do substrato os átomos de carbono se ligam quimicamente formando mono- ou poucas-camadas de grafeno. Sabemos que o substrato tem parâmetros que podem ser importantes na formação do grafeno. Como o tipo de catalisador empregado, sua cristalinidade (monocristal ou policristalino) já que afeta a formação e o tamanho de grão do grafeno, e a rugosidade da sua superfície que está relacionada com a homogeneidade do grafeno (37).

O mecanismo de crescimento proposto por Li et al. explica os dois processos de formação do grafeno (ver Figura 3.4 (45)): (1) segregação e precipitação, e (2) adsorção da superfície ou crescimento mediado pela superfície. O primeiro é referente ao processo de crescimento sobre Ni e o segundo é referente ao processo sobre o Cu. Neste último, quando a superfície é totalmente coberta com grafeno, o processo de crescimento é finalizado, isto significa que este processo é autolimitado pela superfície do substrato.

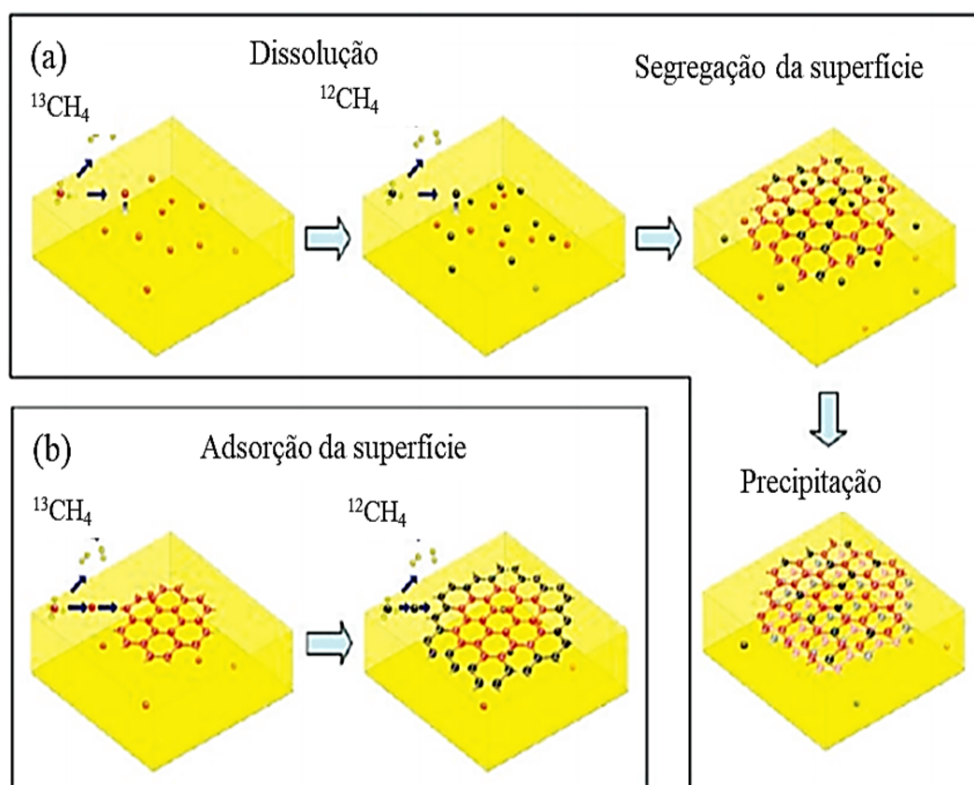


Figura 3.4: Diagrama esquemático da possível distribuição dos isótopos de carbono nos filmes de grafeno baseado em diferentes mecanismos de crescimento para entradas de isótopos de C em forma sequencial. (a) Grafeno com uma mistura aleatória de isótopos tal como pode acontecer desde a segregação da superfície e/ou a precipitação da superfície. (b) Grafeno com separados isótopos tal como pode acontecer pela adsorção da superfície (45).

Comparando o mecanismo de crescimento do grafeno sobre Ni e Cu, tem-se que o Cu difere do Ni onde o processo de deposição acontece devido à segregação ou à precipitação do carbono. De acordo com o diagrama de fase binária do Ni-C e Cu-C (ver Figura 3.5), o carbono tem maior solubilidade no Ni que no Cu. Por isso, a altas temperaturas, o Ni pode dissociar mais carbono em uma solução sólida que o Cu. Obter um grafeno monocamada uniforme sobre Ni é difícil devido à falta de controle na precipitação de alguns átomos de carbono sobre a superfície de Ni. Qual é a diferença destes dois metais, já que os dois têm a mesma estrutura cristalina (FCC), mesmo número de coordenação e eletronegatividade semelhante? A diferença básica deve estar na estrutura eletrônica. O Cu tem a banda 3d completamente preenchida e o Ni exibe uma banda 3d parcialmente preenchida. Cálculos de DFT baseados nestas propriedades determinaram que para os dois metais: (1) a orientação

(100) apresenta os sítios mais estáveis para átomos de carbono, (2) a orientação (111) apresenta menor barreira de difusão para os átomos de carbono e (3) a energia de adsorção do carbono sobre Ni é 2 eV mais alta que a do Cu, como mostrado na tabela 3.1 tomada desde a referência (46).

Sítio de adsorção	E_{ads} (eV) sobre o Cu	E_{ads} (eV) sobre o Ni
100 (H)	-6,42	-8,48
110 (H)	-5,57	-7,74
111 (hcp)	-4,88	-7,74
111 (fcc)	-4,89	-7,14
111 (ponte)	-4,88	

Tabela 3.1: Energia de adsorção do carbono sobre o Cu e Ni, tomados desde a referência (46).

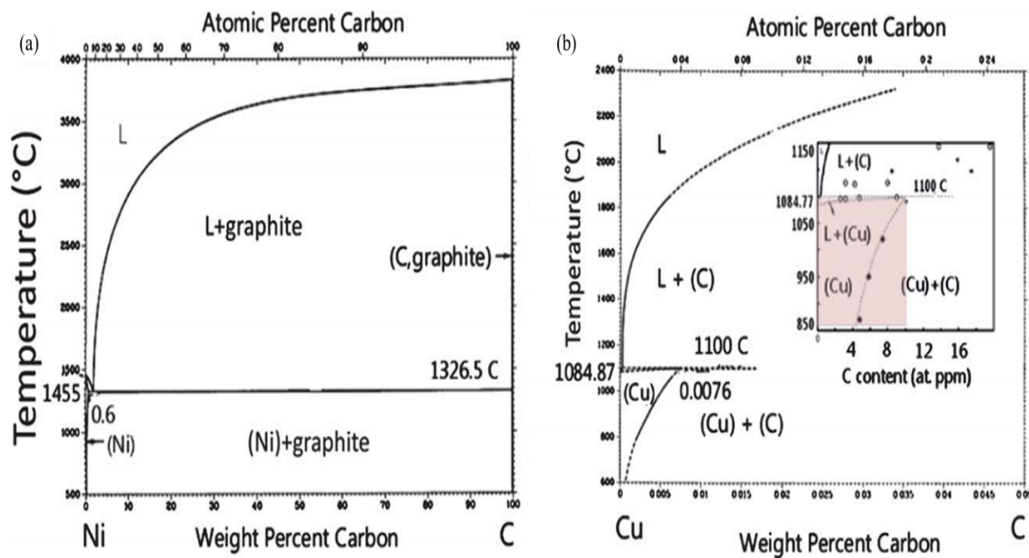


Figura 3.5: Diagramas de fase binária para (a) Ni-C e (b) Cu-C, tomados da referência (55).

O crescimento de grafeno no CVD pode acontecer em diferentes regimes de pressão: pressão atmosférica (do inglês *atmospheric – pressure- APCVD*)

e baixa pressão (do inglês *low – pressure-* LPCVD). A cinética do crescimento em função da razão de fluxo dos gases foi estudada e comparada nestes dois regimes de pressão antes descritos. Os fatores cinéticos têm um papel importante nas variações de uniformidade, espessura e densidade de defeito do crescimento de grafeno em grande área. Os principais resultados da pesquisa feita na referência (26) foram: (1) A termodinâmica do processo de crescimento é independente da pressão e da razão de fluxos, (2) os processos cinéticos são dependentes da pressão ambiente e da razão dos fluxos dos gases (26).

4

Síntese do grafeno sobre germânio (100)

Neste capítulo será apresentado o método de crescimento do grafeno sobre Ge(100), partindo da montagem experimental do sistema CVD usado no laboratório de Revestimentos Protetores do Departamento de Física da PUC-Rio, passando pelo tipo de substrato utilizado, os cuidados de limpeza no substrato e no reator, e finalizando com o passo a passo da síntese do grafeno que foi estudado nesta tese.

4.1

Montagem experimental

O sistema empregado nesta tese para a síntese das amostras de grafeno foi a deposição química na fase vapor, como mostra-se na figura 4.1.

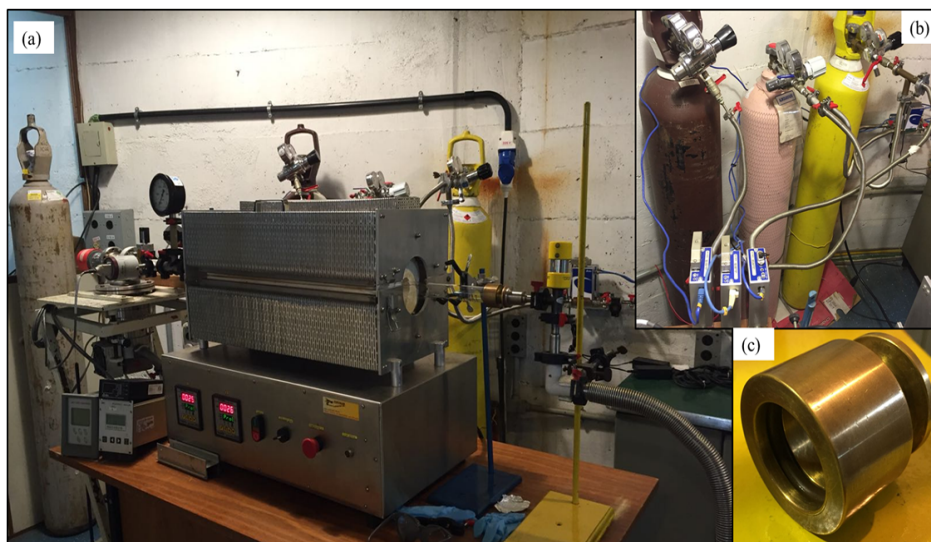


Figura 4.1: (a) O sistema CVD empregado para a preparação das amostras de grafeno sobre Ge. (b) O sistema de gases e seus controladores. (c) Peça de latão com vedação dinâmica.

Esse sistema consiste de um reator (tubo de quartzo, $\phi = 34$ mm) aquecido por um forno tubular que pode atingir temperaturas próximas a 1473 K. O sistema de vácuo do sistema permite ter uma pressão de base na zona de reação de 0,13 mPa. O reator é conectado a um sistema de gases (H_2 , Ar e CH_4), que é comandado por controladores de fluxos por massa (do inglês *mass flow controller* MFC) e um computador (ver Figura 4.1 (b)). No sistema empregado tem-se a flexibilidade de remover, limpar e reusar o tubo de quartzo após cada crescimento, este tipo de flexibilidade é possível pelo conector de latão com vedação dinâmica como é mostrado na figura 4.1 (c).

4.1.1

Substrato

O substrato utilizado nesta tese foi o germânio cristalino fornecido pela *Umicore*, um semicondutor com maior mobilidade de portadores que o silício e uma temperatura de fusão de 1211 K. O substrato de germânio tem uma orientação cristalina de (100) e uma dopagem tipo p com átomos de gálio (Ga), uma resistividade de $0,005 \Omega \cdot cm$, um único lado polido e nenhuma fase estável com os átomos de carbono segundo o diagrama de fase binária mostrado na figura 4.2. A preparação dos substratos antes do crescimento seguiram os passos a seguir:

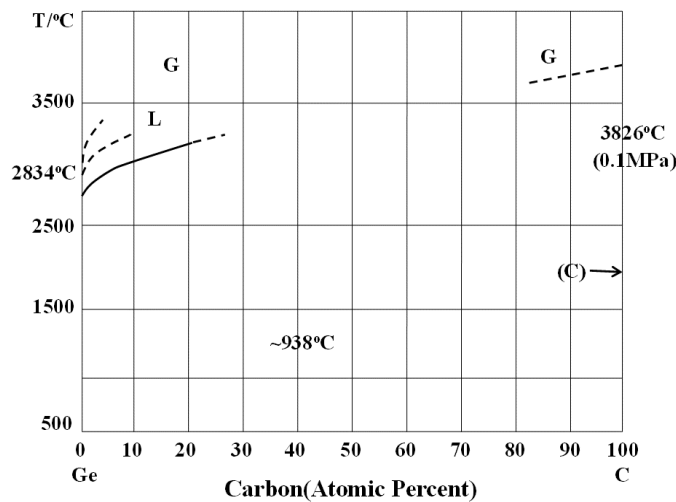


Figura 4.2: Diagramas de fase binária para Ge-C tomado da referência (17).

- ▷ Foram cortados em peças com tamanhos de $0,5 \times 0,5 \text{ cm}^2$.
- ▷ As peças foram colocadas em um banho de acetona com sonificação por 15 minutos a temperatura ambiente.

- ▷ As peças foram colocadas em um banho de álcool isopropílico com sonificação por 15 minutos a temperatura ambiente.
- ▷ Foi usada água deionizada para lavar os substratos por 15 minutos a temperatura ambiente.
- ▷ Foram secos mediante um fluxo de argônio.

4.1.2

Preparação das amostras

Os filmes de grafeno foram sintetizados sobre substratos de Ge(100) por deposição química na fase vapor. Antes de iniciar o processo de síntese, o tubo de quartzo sempre foi limpo seguindo os seguintes passos na ordem:

- ▷ Lavagem com água e sabão neutro.
- ▷ Lavagem com álcool isopropílico.
- ▷ Lavagem com acetona.
- ▷ Aquecer o tubo a 1323 K por 15 min (a rampa de aquecimento foi 30 K/min).
- ▷ Aguardar o resfriamento até temperatura ambiente.

Depois disto, os substratos foram colocados dentro do tubo de quartzo, o sistema foi evacuado até aproximadamente 1,0 mPa (a pressão base com a bomba mecânica antes de abrir a turbo molecular foi de 2 Pa) e então a mistura dos gases argônio (Ar, 100 sccm e uma pureza de 99,999 %) e hidrogênio (H₂, 50 sccm e uma pureza 99,999 %) foi liberada até a câmara de crescimento atingir a pressão de trabalho.

O conjunto das amostras foi preparado como está resumido na Figura 4.3. Uma vez que a temperatura de crescimento foi atingida, o precursor de carbono foi introduzido na câmara, neste caso, o gás de metano teve fluxos variáveis entre 0,5 sccm e 5,0 sccm. O crescimento foi realizado a 1183 K, com uma pressão de 5×10^4 Pa por um tempo de 120 minutos. O tempo de crescimento também foi variável entre 30 minutos e 180 minutos. Depois da deposição do grafeno o sistema foi resfriado até temperatura ambiente, a uma taxa de 300 K/min, sob a mesma atmosfera usada na síntese. Esta taxa de resfriamento foi obtida simplesmente com abertura do forno de forma direta.

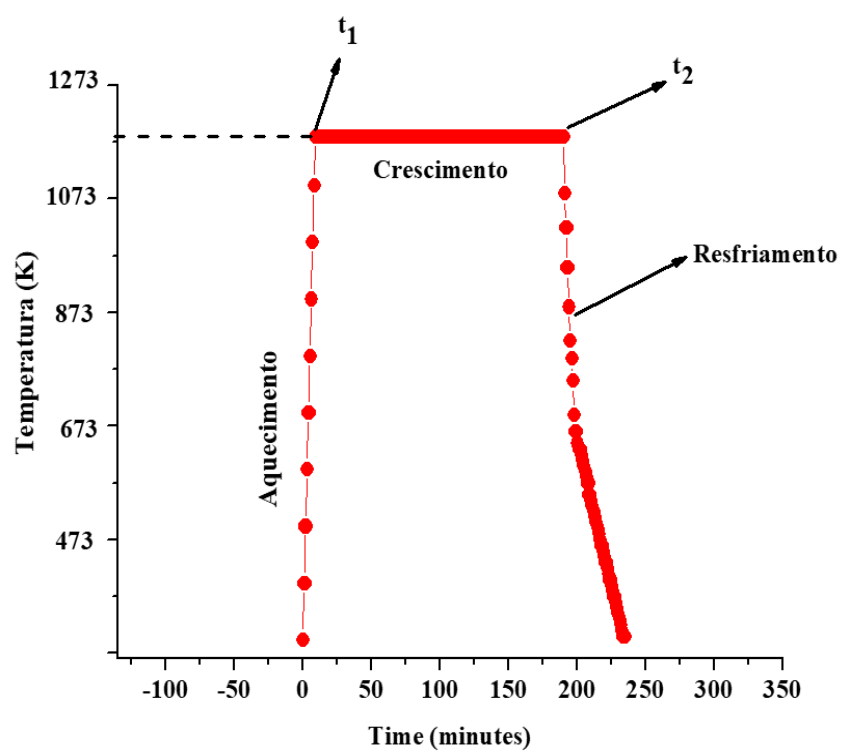


Figura 4.3: Esquema ilustrativo do processo da síntese do grafeno sobre o Ge por CVD. Os tempos, t_1 : liberação do CH_4 no sistema e t_2 : fim do crescimento.

5

Resultados e discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados relativos à caracterização feita sobre o grafeno. Antes de apresentar os resultados obtidos, cada técnica empregada será brevemente descrita para facilitar a leitura dos mesmos. A ordem aqui apresentada para os resultados não correspondem à metodologia real empregada, já que a microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi a última técnica empregada para evitar danos devido ao feixe de elétrons.

5.1

Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman é uma ferramenta de caracterização não destrutiva, e é aplicável tanto no laboratório como na produção em escala industrial. A espectroscopia Raman tornou-se uma das mais populares técnicas para caracterização de materiais de carbono. No grafeno, esta técnica é particularmente útil. Devido à ausência de *band gap* para o grafeno, tem-se que todos os comprimentos de radiação incidentes são ressonantes, assim o espectro Raman contém informação sobre as propriedades eletrônicas e da estrutura atômica (47, 48). O primeiro espectro Raman no grafeno foi feito em 2006 (49).

Os espectros Raman de todos os materiais de carbono têm assinaturas características (picos ou bandas), indiferentemente da estrutura final (48). No entanto, a forma, intensidade e posições dos picos (ou bandas) possuem uma considerável quantidade de informação comparável frequentemente com aquelas obtidas por técnicas que são mais complicadas e destrutivas (50). Por exemplo, a espectroscopia Raman pode distinguir entre um nanotubo de carbono metálico, semicondutor, amostras de grafeno dopadas, desordem na estrutura, tipo de borda (*zig – zag* e *armchair*), deformação e tensão, oxidação, amorfização, número de camadas e acoplamento entre camadas. Então, o processo Raman é o ponto de partida para entender qualquer tipo de mudança nos picos (ou banda) do espectro Raman das amostras com carbono na sua estrutura. Alguns destes exemplos são mostrados na Figura 5.1.

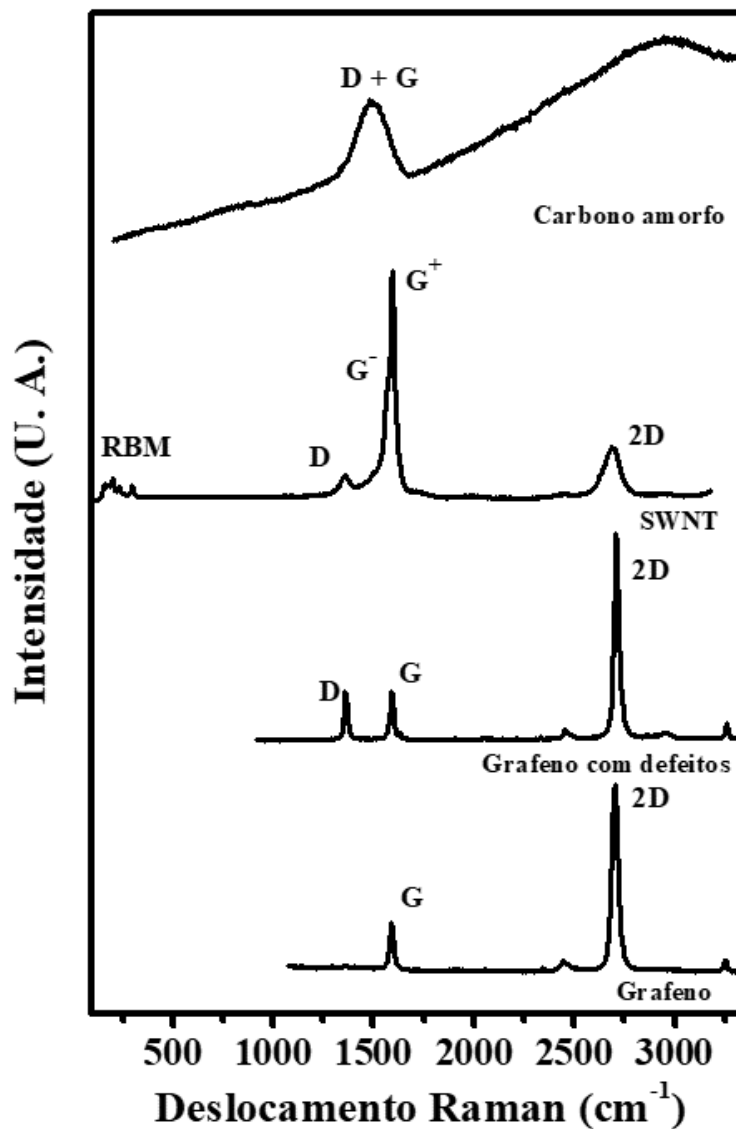


Figura 5.1: Espectros Raman pontuais de vários polimorfos de carbono nanoestruturados com hibridização sp^2 , sintetizados no laboratório de Revestimento Protetores da PUC-Rio. De cima para baixo: Carbono amorfo, nanotubos de carbono de parede simples, grafeno monocamada com defeitos e grafeno monocamada sem defeitos. As bandas características do material de carbono são mostradas.

A interação da luz com a matéria é basicamente uma interação dos fótons com a nuvem de elétrons. Os fótons que incidem sobre a amostra podem ser espalhados elasticamente (espalhamento Rayleigh) e/ou espalhados inelasticamente (espalhamento Raman), o espalhamento Raman é muito menos provável que o espalhamento *Rayleigh*, mas no processo de interação dos fótons com a

amostra podemos ter a existência de dois processos inelásticos conhecidos como processo *Stokes* (mais provável) e *Anti-Stokes* (menos provável). Quando no processo de interação o fóton perde parte de sua energia para a criação de um fônon temos o processo *Stokes* (neste processo a amostra tem que retornar a um estado fundamental) e se o fóton aumenta sua energia absorvendo um fônon temos o processo *Anti-Stokes* (amostra tem que estar em um estado vibracional excitado antes da interação e depois da interação retornar ao estado de menor energia) (47, 48).

Na literatura, a maioria dos espectros Raman são medidas do processo Stokes, graficando a intensidade da luz espalhada em função do deslocamento Raman (do inglês *Raman Shift*), que simplesmente é a diferença entre a energia do fóton incidente e o fóton espalhado. As unidades deste deslocamento é cm^{-1} ($1 \text{ meV} = 8,0655447 \text{ cm}^{-1}$). Para muitos materiais, o espalhamento Raman é não-ressonante, a energia do fóton incidente não corresponde a um estado estacionário da amostra em estudo (47).

5.1.1

O espectro Raman em grafeno

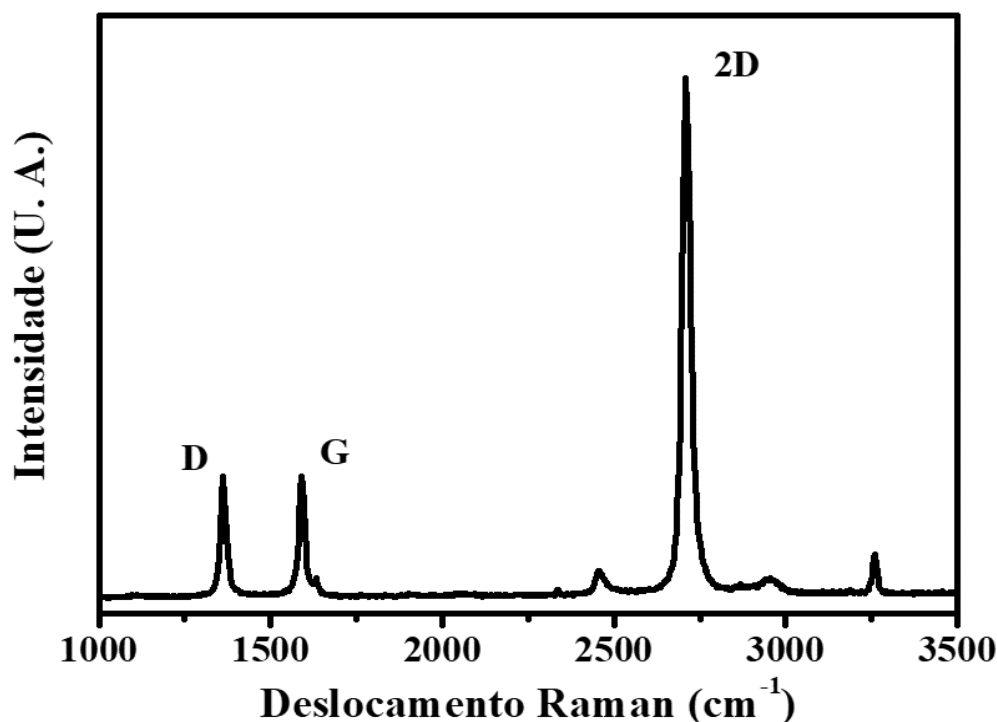


Figura 5.2: Espectro Raman pontual da amostra de grafeno puro. As bandas características do grafeno são mostradas e assinaladas (D, G, e 2D).

O espectro Raman no grafeno monocamada consiste em bandas distintas, como mostra-se na Figura 5.2. As bandas identificadas D, G e 2D serão o foco de análise nesta tese. Para entender a origem destas bandas temos na Figura 5.3 a dispersão de fônons para o grafeno monocamada, que é relevante para a interpretação do espectro Raman. Baseados nesta dispersão de fônons e no fato que a energia do laser empregado nesta tese está perto do ponto Γ , temos que os modos ópticos são os responsáveis pelo espectro Raman no grafeno. Onde o pico G corresponde à alta frequência do fônem E_{2g} , (ver Figura 5.3) no ponto Γ e se deve à vibração no plano da ligação carbono-carbono. O pico D por outro lado se deve ao modo de respiração dos seis átomos de carbono no anel e para ser ativo precisa que a simetria seja quebrada, ou seja, que exista deformação no anel de átomos de carbono (defeitos). Este pico vem do modo TO (do inglês *transversal optic*) nas vizinhanças do ponto K na primeira zona

de *Brillouin*. A banda D é ativa pela dupla ressonância, além de ser fortemente dispersiva com a energia de excitação e normalmente sua intensidade é usada para quantificar a densidade de defeitos na amostra. O pico 2D é o *overtone* do pico D. O pico 2D surge no processo onde a conservação do momento é satisfeita por dois fônons com vetores de onda opostos (Regra de seleção Raman), este pico está sempre presente independentemente da existência da banda D associada aos defeitos (47, 48, 51).

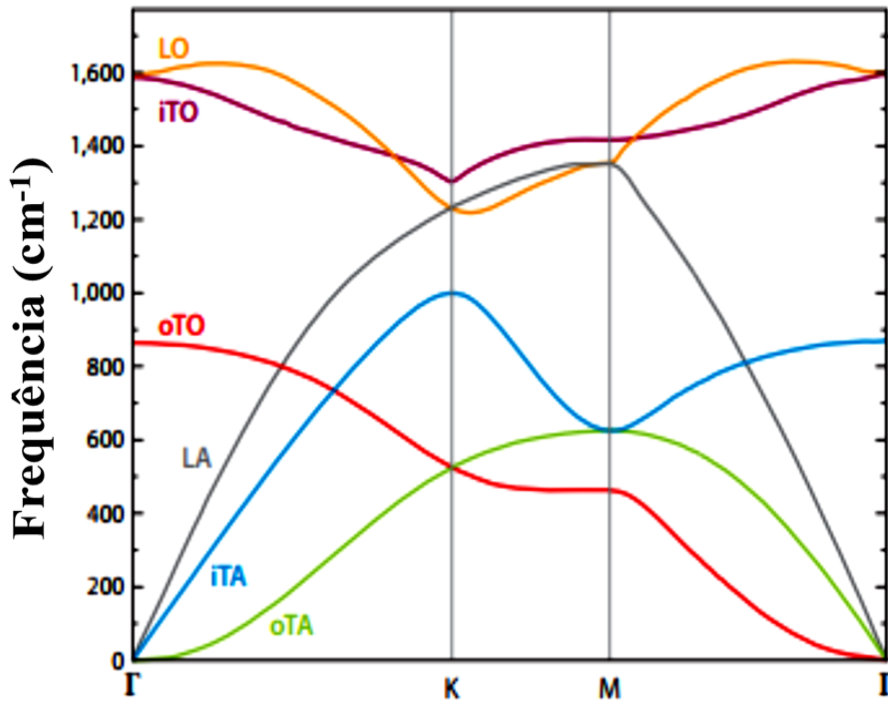


Figura 5.3: Relação de dispersão dos fônons para o grafeno (Frequência dos fônons *vs* Vetor de onda dos fônons). Onde temos seis modos normais; três ópticos e três acústicos, tanto no plano como fora do plano. No plano temos os modos ópticos: longitudinal (*LO* do inglês *Longitudinal Optical*) e transversal (*TO* do inglês *Transversal optical*), e acústicos: longitudinal (*LA* do inglês *Longitudinal Acoustic*) e transversal (*TA* do inglês *Transversal Acoustic*). Fora do plano temos os modos transversais: óptico (*oTO* do inglês *out – TO*) e acústico (*oTA* do inglês *out – TA*) (51).

A alta sensibilidade da banda 2D com a estrutura eletrônica pode ser usada para diferenciar entre um grafeno monocamada, bicamada e de muitas camadas como o grafite (ver Figura 5.4)(48). Nesta Figura 5.4 podemos notar certas características em relação à banda 2D: 1) sua intensidade decresce

(enquanto na banda G aumenta), 2) sua forma vai de simétrica até assimétrica e 3) sua largura a meia altura (do inglês *full width at half maximum* -FWHM) aumenta com respeito ao número de camadas respectivamente. A notação usual em espectroscopia Raman (47, 48, 51) usam alguns critérios para classificar as amostras de grafeno: 1) Quando a banda 2D é simétrica e ajustada com uma única Lorentziana com uma FWHM $\leq 35\text{cm}^{-1}$, e a relação de intensidade entre as bandas 2D e G (I_{2D}/I_G) é > 2 , o grafeno é monocamada. 2) Quando a banda 2D é simétrica e ajustada com uma Lorentziana de FWHM entre $45\text{--}50\text{ cm}^{-1}$, e a relação de intensidade entre as bandas 2D e G (I_{2D}/I_G) é aproximadamente 1, o grafeno é bicamada. 3) Quando a banda 2D é assimétrica e ajustada com mais de duas curvas com forma Lorentziana, e a relação de intensidade entre as bandas 2D e G (I_{2D}/I_G) é < 1 , o grafeno é multicamada (dependendo do número de camadas pode ser grafite). A densidade de defeitos nas amostras de grafeno é quantificada e comparada usando a relação entre as bandas D e G (I_D/I_G). Estes critérios antes descritos são usados simplesmente como referência, já que podemos ter variações neles dependendo do tipo de substrato empregado assim como de sua rugosidade, além de que a FWHM da banda 2D pode aumentar pela presença da densidade de defeitos.

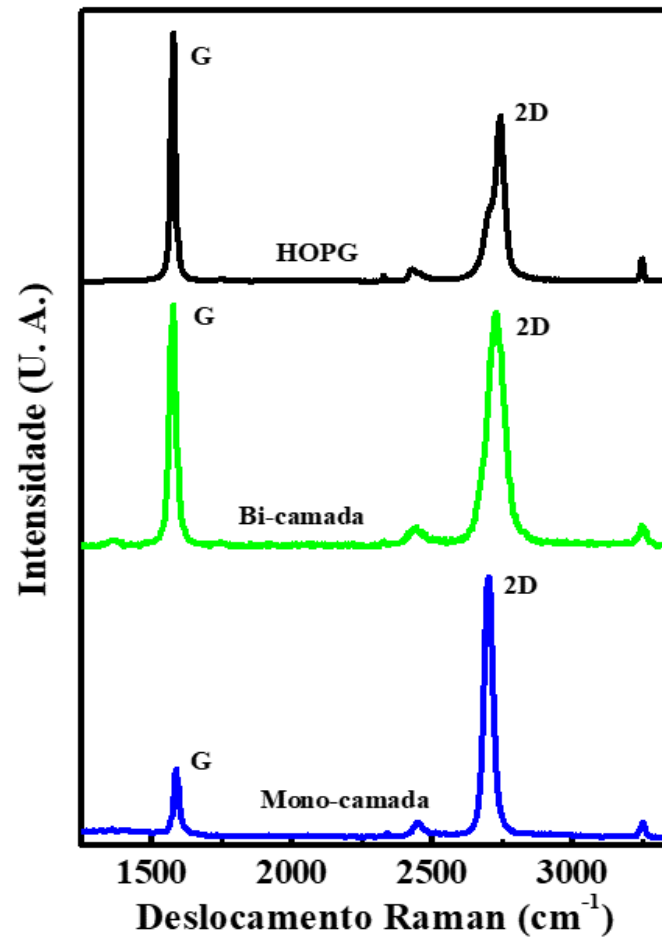


Figura 5.4: De cima para baixo: Os espectros Raman pontuais do HOPG, grafeno de duas camadas (ou bicamada) e o grafeno monocamada. As bandas características do material de carbono são mostradas.

A espectroscopia Raman foi realizada usando um espectrômetro micro-Raman (NT-MDT, NTEGRA SPECTRA) equipado com um detector CCD (do inglês *Charge – Coupled Device*) e um laser de estado sólido, com comprimento de onda de 473 nm (2,62 eV). Teve-se o cuidado de evitar danos nas amostras e várias medidas foram realizadas com diferentes potências do laser (com o uso de filtros) para descartar qualquer dispersão na banda devido ao aquecimento induzido pelo laser. A lente objetiva usada tem uma magnificação de 100× podendo focalizar o laser em um diâmetro da ordem de 1,0 μm e uma abertura numérica de 0,7. O espectrômetro foi equipado com uma cerâmica piezoelétrica com toda a eletrônica de um microscópio

de força atômica que permitiu fazer mapas Raman sobre uma área de $30 \times 30 \mu m^2$, com um *spot* de $1,0 \mu m$. Depois da subtração do ruído de fundo, os espectros Raman foram analisados usando um único ajuste com forma Lorentziana para as bandas D, G e 2D. Os erros na posição e intensidade de cada banda Raman foram estimados levando em conta a contribuição da subtração do fundo e o processo de ajuste. Cada ponto referente a uma medida corresponde a uma integração de todos os pontos em uma região de $4 cm^{-1}$ com a grade utilizada (de 600/600 nm/mm). As relações de intensidades D:G e 2D:G foram calculadas utilizando as alturas dos picos (47).

Para determinar e entender a síntese do grafeno sobre a superfície do substrato de Ge(100), investigou-se a influência da relação entre os fluxos dos gases metano e hidrogênio ($CH_4:H_2$) durante o crescimento. Mas, para otimizar as condições de crescimento, primeiro realizou-se a síntese das amostras em diferentes tempos de crescimento desde 30 minutos até 180 minutos, mantendo fixa a relação dos fluxos de $CH_4:H_2$ em 0,03 e a temperatura de crescimento em 1183 K. Determinando-se que desde 90 minutos até 180 minutos os espectros Raman pontuais foram idênticos, como pode ser visto na Figura 5.5. Nesta Figura podemos observar as características típicas do grafeno, como as bandas 2D, G e D localizadas em $2700 cm^{-1}$, $1600 cm^{-1}$ e $1350 cm^{-1}$, respectivamente. O tipo de grafeno crescido nessa condição foi determinado pela largura a meia altura (FWHM) da banda 2D e o resultado obtido é tipicamente observado em grafeno de duas camadas. Cabe destacar que o espectro Raman do grafeno crescido com um tempo de 30 minutos mostra uma banda de defeitos (D) bem considerável, esta banda foi diminuindo à medida que o tempo de crescimento foi aumentando. Isto pode se dever à necessidade de um tempo maior de deposição para se formar grafeno em toda a superfície do substrato, como mostraremos na próxima seção deste capítulo. A presença dos picos de nitrogênio e oxigênio molecular nos espectros Raman são devidos ao ambiente e podem estar relacionados com uma má focalização do laser na superfície da amostra e/ou ao tempo de aquisição dos espectros Raman. As medidas Raman desta tese foram feitas com o foco do laser na superfície da amostra, mas o tempo de aquisição foram longos (100 s).

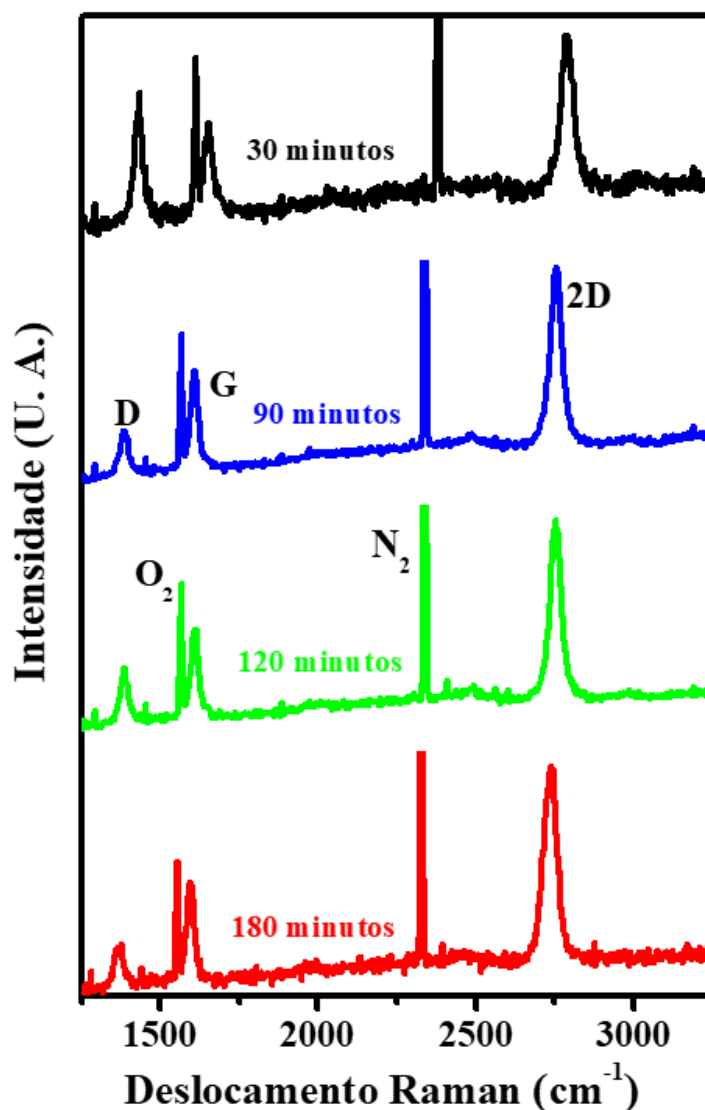


Figura 5.5: Espectros Raman pontuais das amostras de grafeno crescidas sobre o substrato de Ge usando uma relação de fluxo de 0,03, uma temperatura de 1183 K e diferentes tempos de crescimento. Os espectros preto, azul, verde e vermelho são de 30 minutos, 90 minutos, 120 minutos e 180 minutos, respectivamente.

Depois de ter determinado que os espectros Raman pontuais do grafeno crescidos a 120 e 180 minutos foram idênticos, partimos a sintetizar as amostras variando o fluxo de metano enquanto o fluxo de hidrogênio foi fixado, o tempo de crescimento também foi fixado em 120 minutos. Na figura 5.6 mostra-se os espectros Raman das amostras depositadas com diferentes relações dos fluxos de $\text{CH}_4:\text{H}_2$ e suas respectivas análises. Os espectros exibem as bandas características do grafeno (2D, G e D). As amostras de grafeno nesta figura

mostraram uma redução da banda D quando a relação de fluxos $\text{CH}_4:\text{H}_2$ foi variada desde 0,10 até 0,01, ver Figura 5.6 (a). Nesta figura o grafeno também evolui desde um grafeno com poucas camadas até um grafeno com uma única camada, isto baseado no critério antes descrito sobre a classificação do grafeno. Simultaneamente, tem-se que quando a intensidade da banda D decresce rapidamente, a FWHM da banda 2D também decresce desde $(62 \pm 4 \text{ cm}^{-1})$ até $(34 \pm 4 \text{ cm}^{-1})$. No entanto, para relações de fluxos dos gases ($\text{CH}_4:\text{H}_2$) menores que 0,01, exatamente 0,005 não foi observado o crescimento de grafeno sobre o substrato de Ge.

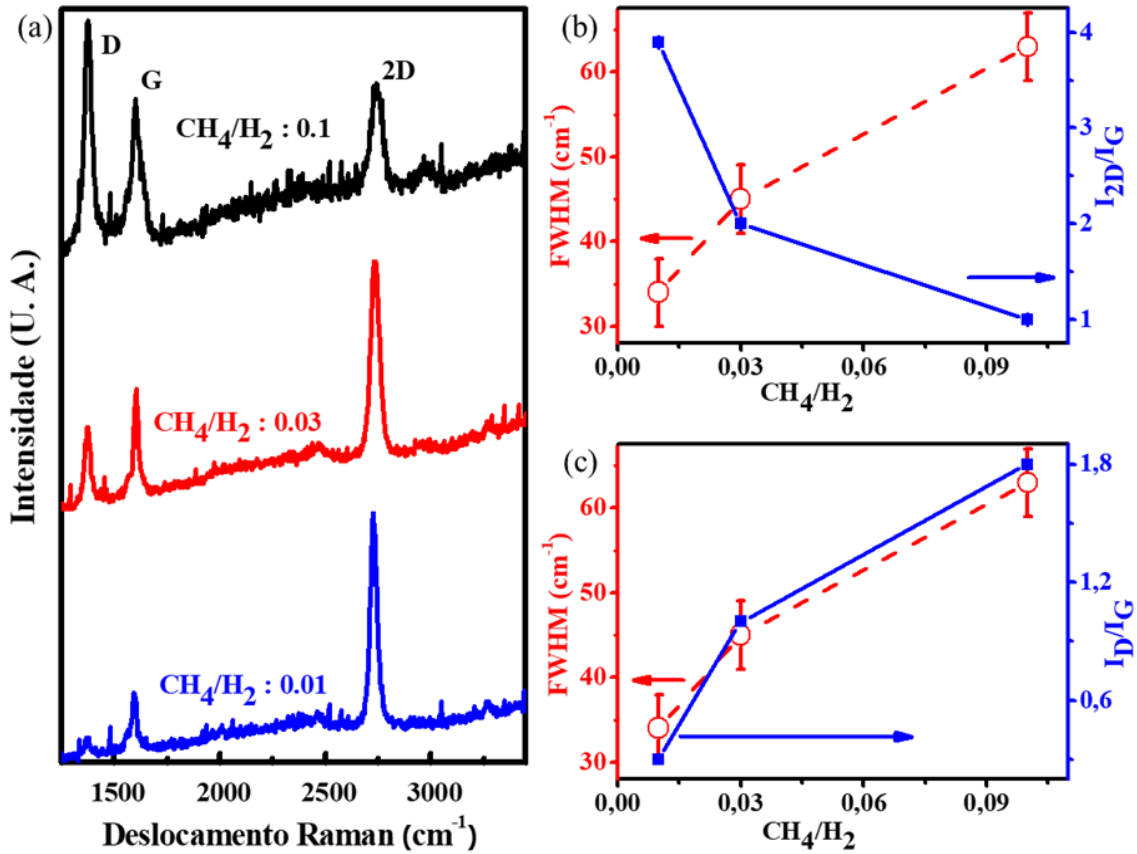


Figura 5.6: Crescimento de grafeno sobre Ge(100) com um tempo de 120 minutos e uma temperatura de 1183 K. (a) Os espectros Raman do grafeno sintetizado sobre Ge usando diferentes relações ($\text{CH}_4:\text{H}_2$) dos fluxos de gases, na ordem de cima para baixo: grafeno de poucas camadas (espectro preto), grafeno de duas camadas (espectro vermelho) e grafeno monocamada (espectro azul). (b) A FWHM da banda 2D e a relação das intensidades das bandas 2D e G em função da relação dos fluxos $\text{CH}_4:\text{H}_2$. (c) A FWHM da banda 2D e a relação das intensidade das bandas D e G em função da relação dos fluxos $\text{CH}_4:\text{H}_2$. Em (b) e (c) a curva vermelha (linha tracejada) representa a FWHM e a curva azul (linha contínua) representa a relação das bandas.

A relação de intensidade das bandas 2D e G (ver Figura 5.6 (b)) está inversamente relacionada à largura da banda 2D (FWHM), enquanto a relação de intensidade das bandas D e G (ver Figura 5.6 (c)) está diretamente relacionada à largura da banda 2D (FWHM). Isto quer dizer que a diminuição na razão $\text{CH}_4:\text{H}_2$ não faz simplesmente um grafeno com menos camadas, mas também produz um grafeno com menor densidade de defeito. As impressões digitais da estrutura eletrônica do grafeno são registradas em seu espectro

Raman. De fato, as características do espectro Raman evoluem com o número de camadas, refletindo em mudanças na estrutura eletrônica e no acoplamento elétron-fônon (49). Assim, para determinar o tipo de grafeno sintetizado (como por exemplo o número de camadas), considerou-se tanto a simetria e a largura da banda 2D, a qual foi tipicamente de grafeno monocamada (um ajuste com única curva Lorentziana e FWHM de $(32 \pm 4)\text{cm}^{-1}$) para a relação de fluxo de 0,01, para as outras condições ver Tabela 5.1). Nestas amostras cabe ressaltar que o critério da relação de intensidade das bandas 2D e G também acompanhou os critérios antes especificados (ver também a Tabela 5.1).

$\text{CH}_4:\text{H}_2$	FWHM da banda 2D (cm^{-1})	I_{2D}/I_G	I_D/I_G
0,01	32 ± 4	3,7	0,3
0,03	44 ± 4	1,8	1,1
0,10	60 ± 4	1,0	1,8

Tabela 5.1: Informação referente ao tipo de grafeno obtido com as diferentes relações de fluxo dos gases CH_4 e H_2 .

Nesta mesma condição de 0,01, temos que a banda D ainda está presente. Esta banda, como foi discutido anteriormente, está diretamente relacionada com a densidade de defeitos da amostra, os quais podem ser pontuais e/ou devido ao caráter policristalino da amostra (contorno de grão) como foi mostrado por (18).

Para determinar a uniformidade, a espessura e a qualidade dos filmes de grafeno depositados sobre Ge, mapas Raman foram feitos sobre as amostras em uma área de $30 \times 30 \mu\text{m}^2$. Na Figura 5.7 mostra-se os mapas Raman da FWHM da banda 2D em (a), e a relação de intensidade da banda 2D e G (I_{2D}/I_G) em (b) da amostra sintetizada com a relação de fluxos $\text{CH}_4:\text{H}_2$ de 0,01 e um tempo de crescimento de 120 min. Embora as amostras crescidas com um tempo de 90 minutos apresentassem espectros Raman pontuais similares aos de 120 minutos, não foram utilizadas pois esse tempo produz crescimentos incompletos sobre o substrato de Ge, como discutiremos na próxima seção deste capítulo.

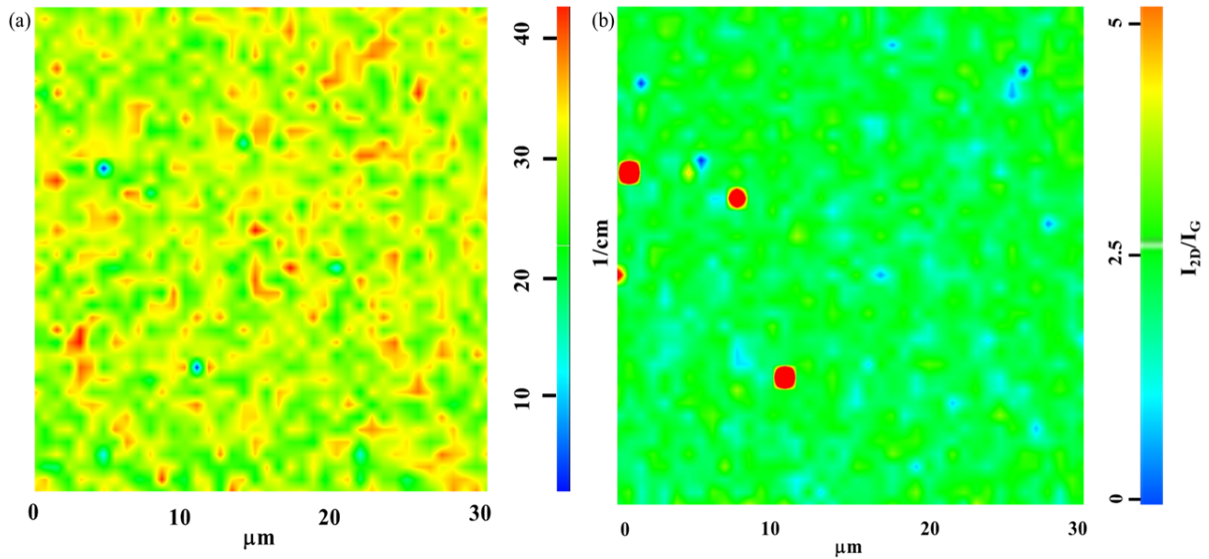


Figura 5.7: Mapas Raman bidimensionais tomados da amostra sintetizada com a relação de fluxo $\text{CH}_4:\text{H}_2$ de 0,01 e um tempo de 120 minutos: (a) FWHM da banda 2D. (b) a relação das intensidade das bandas 2D e G.

Os mapas Raman apresentados na Figura 5.7 mostraram a FWHM da banda 2D (imagem (a)) e a relação de intensidades das bandas 2D e G (imagem (b)). Nesta região analisada a amostra foi um grafeno monocamada que cobre a área total varrida da amostra. Os pontos vermelhos na imagem (b) são *spikes* devido possivelmente a raios cósmicos incidentes na CCD e/ou ruído eletrônico. Na imagem (a) temos presença de regiões com diferentes cores que podem ser relacionadas com a não-uniformidade do grafeno, mas não com a existência de flocos de grafeno de várias camadas já que a largura da banda 2D dos espectros pontuais da imagem foram menores que 45 cm^{-1} . Estas pequenas variações na largura da banda 2D podem estar relacionadas com a incerteza intrínseca da medida que foi de 4 cm^{-1} e/ou a variações na densidade de defeitos na amostra de grafeno.

Anteriormente especificamos que os espectros Raman pontuais nos tempos de 90 minutos, 120 minutos e 180 minutos foram bem similares. Mas para saber que tanto os são, comparamos as amostras crescidas a 120 minutos e 180 minutos com a relação nos fluxos de 0,01, como mostra a Figura 5.8. Nesta temos os mapas Raman bidimensionais das amostras em uma área de

$30 \times 30 \mu m^2$. Estes mapas Raman em (a) e (b) mostram que as amostras foram idênticas. A estatística destas imagens foram feitas como mostram os histogramas na Figura 5.9, corroborando a afirmação anterior. Os valores deste processo estatístico foram $(34,2 \pm 4,4) cm^{-1}$ para 120 minutos e $(33,9 \pm 6,5) cm^{-1}$ para 180 minutos.

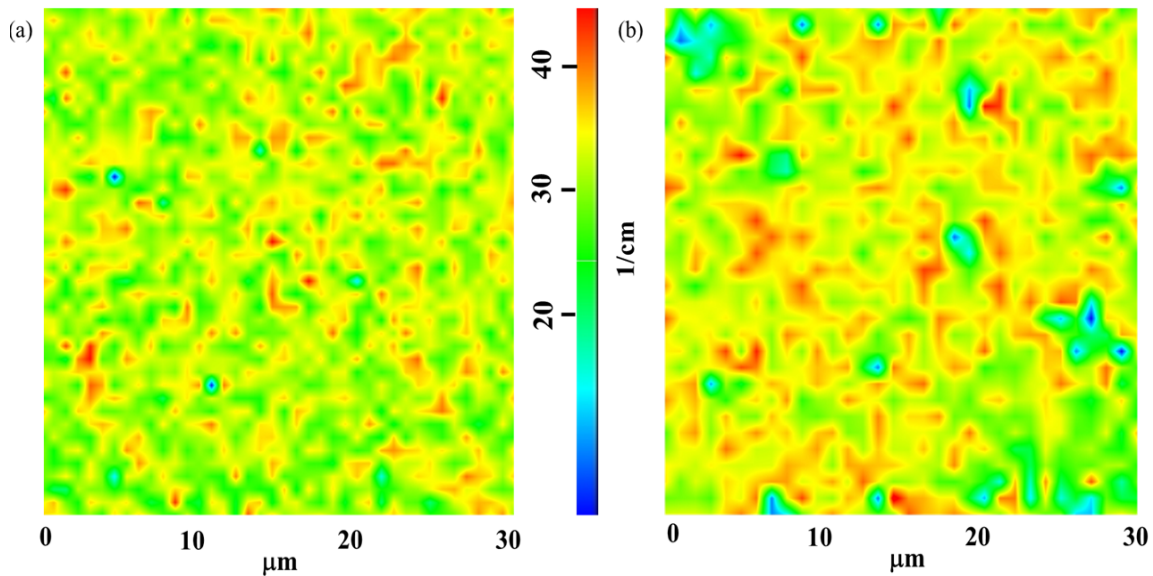


Figura 5.8: Mapas Raman bidimensionais de FWHM da banda 2D tomados das amostras sintetizadas com a relação de fluxo $CH_4:H_2$ de 0,01 e um tempo: (a) 120 minutos e (b) 180 minutos.

Este mesmo procedimento foi feito para a relação dos fluxos de 0,03 e os tempos de crescimentos de 120 minutos, e 180 minutos, obtendo resultados similares, com a diferença que o grafeno produzido nesta condição foi de duas camadas, ver Figura 5.10. Os valores devido à estatística foram $(44,5 \pm 4,2) cm^{-1}$ para 120 minutos e $(46,1 \pm 5,1) cm^{-1}$ para 180 minutos, respectivamente.

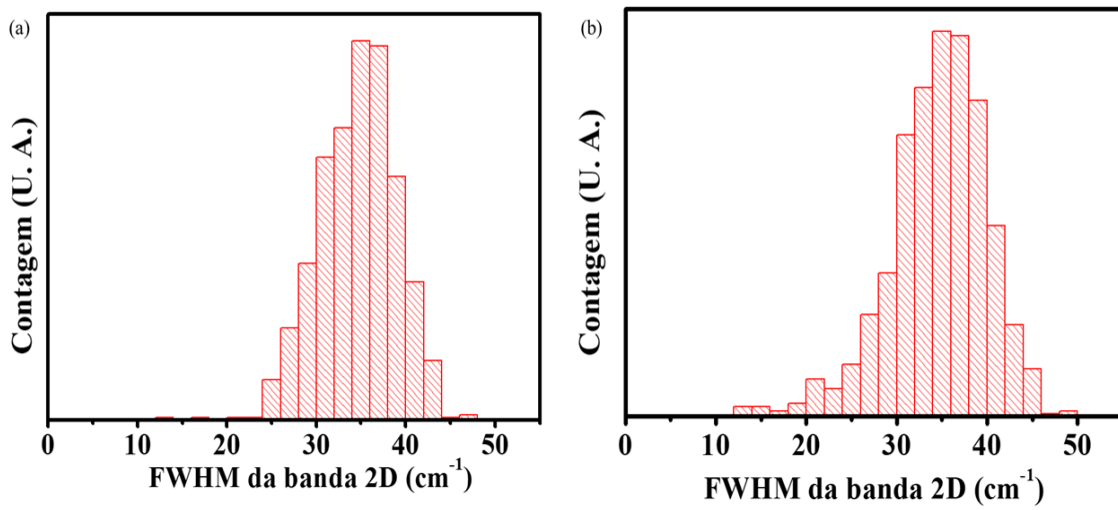


Figura 5.9: Histogramas tomados dos mapas Raman bidimensionais da FWHM da banda 2D das amostras crescidas com uma relação dos fluxos de 0,01 e tempos de crescimentos de 120 minutos, e 180 minutos, respectivamente. Os valores devido a estatística foram: (a) $(34,2 \pm 4,4) \text{ cm}^{-1}$ com 120 minutos e (b) $(33,9 \pm 6,5) \text{ cm}^{-1}$ com 180 minutos.

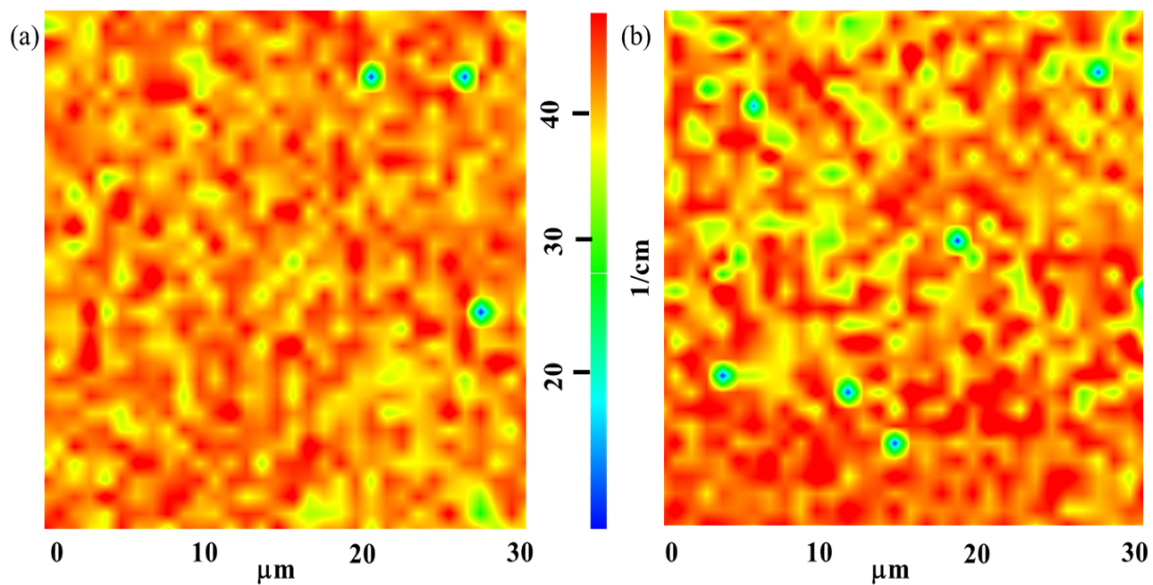


Figura 5.10: Mapas Raman bidimensionais de FWHM da banda 2D tomados das amostras sintetizadas com a relação de fluxo $\text{CH}_4:\text{H}_2$ de 0,03 e um tempo: (a) 120 minutos e (b) 180 minutos.

Baseados nestes resultados temos que, quando o substrato de germânio é coberto completamente com grafeno, o crescimento de grafeno sobre ele para. Depois de ter crescido uma camada de grafeno sobre toda a superfície do substrato de Ge, uma segunda camada não cresce sobre a camada existente. Isto implica que a síntese de grafeno sobre o Ge com a configuração empregada nesta tese é similar à síntese sobre o substrato de Cu, ou seja, ele é auto-limitado pela superfície do substrato e este mecanismo de crescimento é conhecido como um processo mediado pela superfície em vez de um processo de precipitação como o apresentado pelo substrato de Ni. Este resultado está em bom acordo com as referências (17, 18) e difere das referências (21, 23). Mas ainda com este resultado referente ao mecanismo de crescimento não podemos explicar qual é o papel do Ge na síntese do grafeno, já que no caso do Cu é de forma catalítica com as espécies de carbono. Além disso não sabemos se a síntese do grafeno se dá sobre o Ge ou óxido de germânio, bem como se o gálio entrou ou não na síntese.

Por outro lado, a espectroscopia Raman pode também ser usada para estimar o nível de dopagem, assim como o incremento na deformação no grafeno pela análise das posições das bandas 2D e G. Na Figura 5.11 (a) mostra-

se as posições das bandas 2D em função da posição da banda G tomadas em diferentes pontos da amostra crescida com uma relação de fluxo $\text{CH}_4:\text{H}_2$ de 0,01 e um tempo de crescimento de 120 minutos. Seguindo o procedimento descrito na literatura (52, 53, 54), pode-se estimar o tipo de deformação (uniaxial ou biaxial) da amostra. As curvas preta e azul são referentes ao grafeno deformado biaxial e uniaxial, respectivamente. Estas curvas estão baseadas teoricamente em um grafeno não dopado. A curva vermelha se refere a um grafeno não deformado, mas dopado do tipo p. O ponto de convergência das curvas é a referência zero, a qual é tomada a partir do grafeno não suportado por nenhum substrato (experimentalmente suportado por uma grade) como foi especificado pela referência (52, 53).

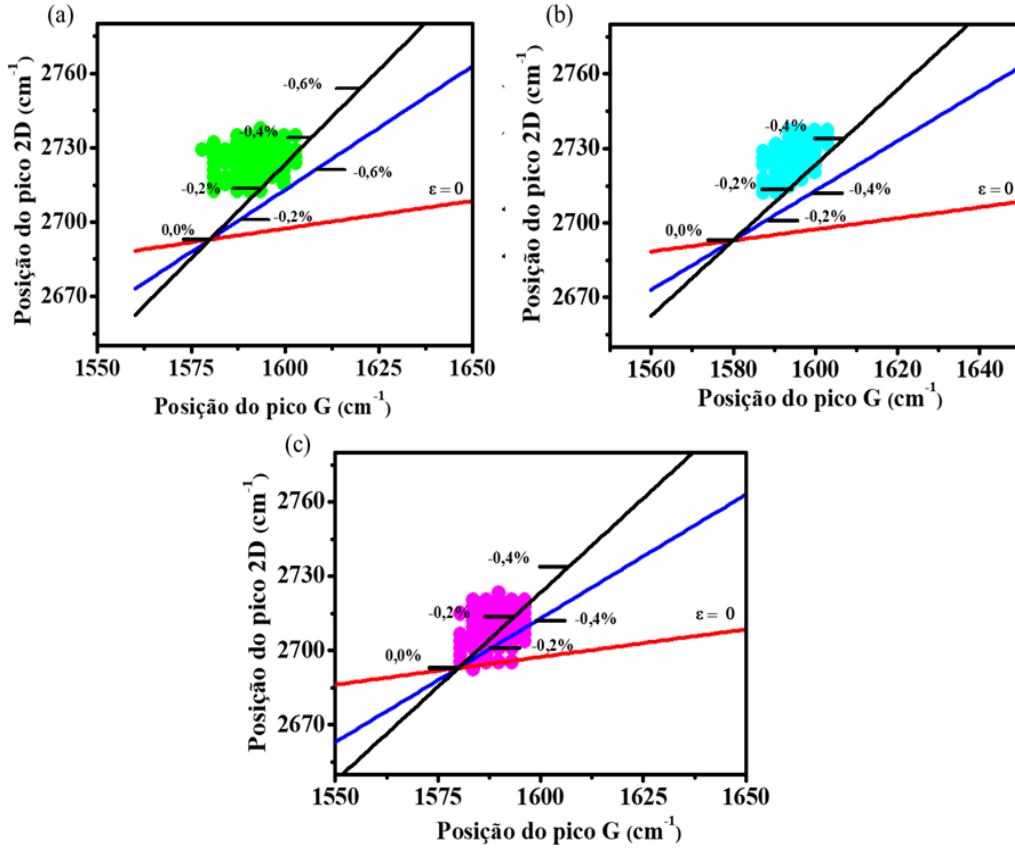


Figura 5.11: Gráfico da posição da banda 2D *vs* a posição da banda G para os filmes de grafeno sobre (a) Ge(100), (b) Cu e (c) SiO₂/Si. As linhas coloridas indicam a principal relação entre E_{2D} e E_G para o grafeno deformado mas não dopado (deformação biaxial, a curva preta e a deformação uniaxial, a curva azul), e o grafeno dopado tipo p mas não deformado ($\varepsilon = 0\%$, curva vermelha). O ponto de neutralidade (ponto zero) foi tomado da referência (52, 53), e corresponde à posição esperada de 2D e G para o grafeno monocamada não suportado por substrato.

Na Figura 5.11 (a) observamos que muitos dos dados experimentais para esta condição de crescimento estão posicionados na região de neutralidade (curvas preta e azul). Nesta mesma ordem temos que a deformação apresentada pelo grafeno foi quase em sua totalidade do tipo biaxial compressivo na faixa entre $-0,2\%$ e $-0,4\%$, mas não podemos descartar a presença de deformação do tipo uniaxial compressivo. Estes resultados foram similares aos obtidos nas referências (19, 23) sobre substratos de Ge.

Ainda com estes resultados referente a deformação do grafeno, a pergunta que surge é qual será a origem destes estados de tensão no grafeno sobre Ge?

Sim uma amostra de grafeno pode se adaptar ou não a forma do substrato vai depender da força de interação entre a folha de grafeno e a superfície do substrato. Por exemplo, se o crescimento de grafeno for epitaxial com o substrato de Ge (uma interação não fraca), idealmente provocaria uma tensão trativa devido a diferença entre os parâmetros de rede entre os materiais (o Ge tem 5,66 Å, e o grafeno tem 2,46 Å, respectivamente) (15, 32, 65). No caso que o substrato e a folha de grafeno apresentem uma interação fraca do tipo *Van der Waals*, sabemos que esta interação influencia na formação de *ripples* e *wrinkles*. O grafeno crescido sobre superfícies metálicas apresenta uma alta densidade de *wrinkles* devido à polaridade oposta dos coeficientes de expansão térmica do grafeno e do metal (da mesma forma que ocorre com o Ge) (64). Isto se dá porque o coeficiente do grafeno é negativo, e atribuído ao deslocamento horizontal da folha do grafeno devido aos modos de fônon flexural (do inglês *flexural phonon modes*)(32, 64). Como no crescimento de grafeno por CVD o último passo é o resfriamento, o número de modos flexural é reduzido, incrementando assim o comprimento horizontal da folha de grafeno (no caso do substrato o comprimento se retrai). A tensão gerada por esta diferença na polaridade dos coeficientes de expansão térmica é de forma compressiva (64).

No entanto, qual seria a diferença de ter o grafeno suportado por outros substratos diferentes do germânio? Na Figura 5.11 (b) e (c) têm-se tanto o grafeno monocamada sobre o substrato de Cu (crescido diretamente) e o grafeno monocamada sobre o substrato de SiO₂/Si (de forma indireta), respectivamente. Neste último foi preciso empregar o processo de transferência do grafeno do substrato de Cu para o substrato de SiO₂/Si conforme explicado em (9). Da Figura 5.11 tem-se que a deformação apresentada pelo grafeno no Cu e no Ge foram da mesma forma e bastante similares em valor, e a deformação apresentada pelo SiO₂/Si foi uma clara mistura em forma (uniaxial e biaxial) e levemente diferente em valor do Ge e o Cu. Ademais a Figura 5.11 (c) indica a presença de dopagem do tipo p no grafeno, isto é esperado devido ao processo de transferência que introduz impurezas não desejadas na amostra. O crescimento do grafeno sobre o substrato de Cu é explicado no apêndice A.

Segundo os resultados Raman até agora mostrados e o explicado anteriormente, o crescimento de grafeno sobre Ge tem muito em comum com a superfície metálica do Cu. A origem destes estados de tensão podem ser associados a diferença dos coeficientes de expansão térmica, que estão relacionados com a formação de *ripples* e *wrinkles*. A orientação destes *wrinkles* pode ser controlada pela morfologia e topografia do substrato, por exemplo, superfícies rugosas adicionam tensão na adesão, e devido a isto o número de *wrinkles*

pode aumentar (64).

5.2

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é baseada na interação de um 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 coletados por detectores posicionados dentro da câmara principal e posteriormente amplificados fornecendo um sinal elétrico. Os elétrons retroespalhados trazem informação da variação de composição química (número atômico) enquanto que os secundários da morfologia da amostra. Este aumento pode ser conseguido alterando a voltagem de trabalho do equipamento (56). Um bom desempenho da lente objetiva e um diâmetro reduzido do feixe proporciona a obtenção de imagens com alta resolução. O MEV do qual dispomos em nosso laboratório utiliza um canhão de elétrons por emissão de campo (FEG) que produz um feixe com diâmetros menores que 10 nm possibilitando obter imagens com alta resolução (56).

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 e corrente de 2 nA até 200 nA. Permitindo obter aumentos até - 650.000 \times . A imagem é visualizada em um monitor simultaneamente à 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(do inglês *Scanning Transmission Electron Microscopy*) acoplado na lateral do equipamento que permite obter imagens em campo claro e escuro a 30 kV sobre uma grade de transmissão.

A morfologia das amostras foram investigadas mediante a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na Figura 5.12 mostra-se as imagens das amostras sintetizadas com relação de fluxo de 0,03 e 0,01, respectivamente. As imagens (a) e (b) correspondem a relação de 0,03 e os tempos de crescimento foram de 90 minutos e 180 minutos, respectivamente. Enquanto a imagem (c) é referente à relação de fluxos de 0,01 e um tempo de crescimento de 180 minutos. Na Figura 5.12 (a) observa-se os flocos de grafeno (regiões mais escuras da imagem), o tempo de 90 minutos produz crescimento incompleto sobre o substrato de Ge. Diferentemente, para os tempos de 120 minutos e 180

minutos tem-se um crescimento completo e uma imagem sem presença de flocos de grafeno, isto é confirmado pelo mapa Raman mostrado na Figura 5.10 (b). Na imagem (c) temos também a ausência de flocos de grafeno e um crescimento completo, como foi referido anteriormente e pode ser confirmado pelo mapa Raman da Figura 5.10 (b). Cabe ressaltar que esta imagem é representativa tanto para o tempo de 120 minutos como para 180 minutos.

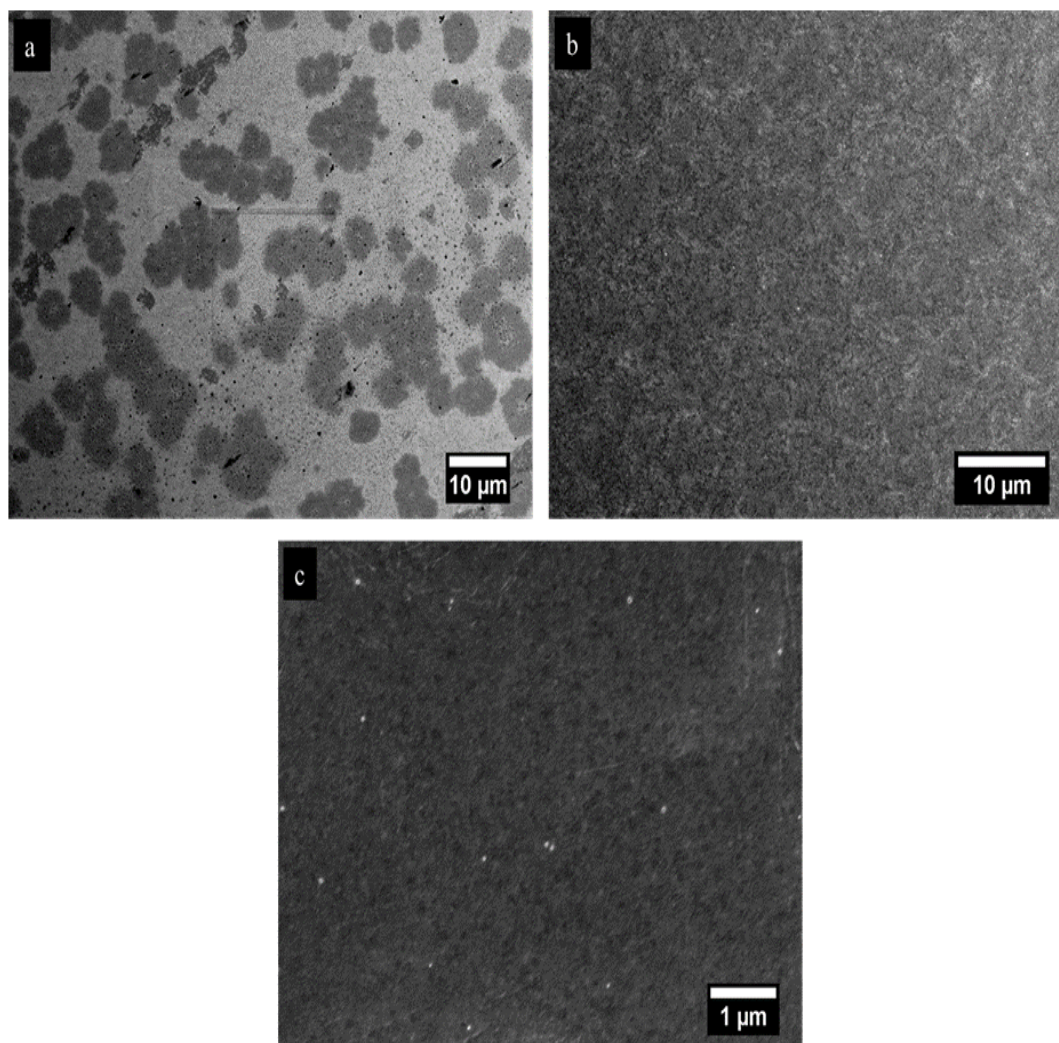


Figura 5.12: Imagens feitas por MEV das amostras preparadas com uma relação dos fluxos de 0,03: (a) com tempo de crescimento de 90 minutos e (b) com 180 minutos. (c) A relação dos fluxos foi 0,01 e o tempo de crescimento 180 minutos. As imagens (a) e (b) tem a mesma barra de escala de $10\mu m$, enquanto a imagem (c) tem uma barra de escala de $1\mu m$.

Na Figura 5.12 (a) as regiões claras são áreas onde não se teve crescimento de grafeno, isto é, áreas do substrato de Ge unicamente. As áreas referentes

aos flocos de crescimento de grafeno têm Ge sob o grafeno. O formato destes flocos são em forma arredondadas muito similar ao apresentado pelo substrato de cobre (9, 25) no crescimento de grafeno e é bem diferente do crescimento de nanofitas, como foi especificado pela referência (23). A área coberta pelos flocos de grafeno na imagem (a) da Figura 5.12 foi de 42%. A densidade de nucleação foi aproximadamente de $1,52 \times 10^4 \text{ mm}^{-2}$. O tamanho médio dos flocos foi de $28 \mu\text{m}^2$. As Figuras (b) e (c) mostram a superfície do substrato de Ge totalmente preenchidas com grafeno.

Todos os dados mostrados nesta seção foram calculados mediante a análise da imagem 5.12 (a) usando como ferramenta o programa de computador *FIJI*. O processamento consistiu na remoção do fundo, segmentação e *watershed* para a separação dos objetos que foram identificados com o comando *analyze particles* (63).

5.3

Microscopia de varredura por ponta de prova (SPM)

A superfície dos sólidos pode ser mapeada com resolução atômica, mediante o emprego de um SPM, mostrando não unicamente a estrutura de uma superfície cristalina perfeita senão também a distribuição de defeitos pontuais, absorbatos, e defeitos estruturais como degraus. Esta técnica tornou-se uma ferramenta essencial no campo da nanociência, na qual experimentos com átomos únicos ou moléculas podem ser desenvolvidos (57).

O ponto de partida do SPM foi a invenção em 1982 do microscópio de varredura por tunelamento (STM) por G. Binnig e H. Rohrer (58, 59), que receberam o prêmio Nobel de física em 1986. No STM, uma ponta metálica varre uma superfície a uma distância menor que 1 nm. Isto é controlado pela corrente de tunelamento entre a ponta e a superfície condutora. A corrente de tunelamento é um efeito da mecânica quântica, com duas propriedades importantes para o STM: 1) ela flui entre dois eletrodos, mesmo que estes estejam separados por isolante ou o vácuo, e 2) ela decai em uma ordem de grandeza com o aumento da distância da ordem do raio atômico.

Após a invenção do STM, se desenvolveu a mais importante extensão chamada microscópio de força atômica (AFM), inventado em 1986 por Binnig, Quate, e Gerber (60). Este instrumento é baseado na interação de forças entre a ponta e a amostra. A altura da ponta é controlada mantendo a força entre a ponta e amostra constante. O STM é adequado para operar apenas para superfícies condutoras e semicondutoras, o AFM é a princípio capaz de determinar a topografia de qualquer superfície, condutora ou não.

Uma configuração padrão pode ser observada na Figura 5.13 (57). A

amostra é movida em três dimensões por atuadores piezoelétricos fazendo um movimento entre a ponta e a amostra. Um controlador eletrônico mantém a ponta a uma distância constante predeterminada. Esta distância é armazenada em uma matriz bidimensional, onde cada ponto da matriz corresponde a localização da medida na amostra, e o valor armazenado é a distância medida. A estabilidade mecânica do experimento torna-se um pré-requisito para o sucesso da medida em escala atômica.

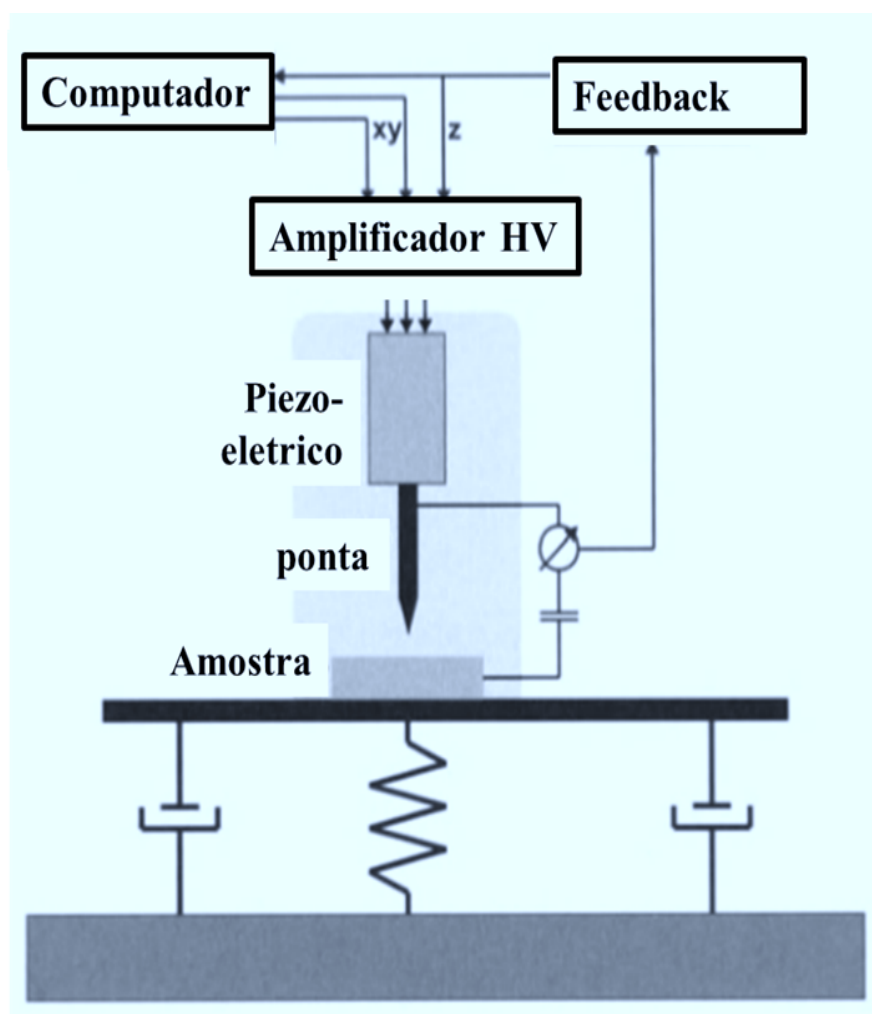


Figura 5.13: Configuração básica de um STM. A corrente de tunelamento é usada para controlar a distância z via um circuito de controle (*feedback*). A distância z é armazenada por um computador como uma função das coordenadas de varreduras x e y . Um amplificador de alta tensão (HV do inglês *high-voltage*) é necessário para movimentar a cerâmica piezoelétrica. Um bom isolamento vibracional do experimento é necessário para obter imagens com resolução atômica (57).

5.3.1

Microscopia de força atômica (AFM)

No AFM, uma ponta encontra-se sobre uma haste chamada *cantilever*. No momento da varredura, devido à interação ponta-amostra, esta haste é defletida e monitorada pela reflexão de um laser na sua extremidade que incide sobre um fotodetector sensível à posição, ver Figura 5.14.

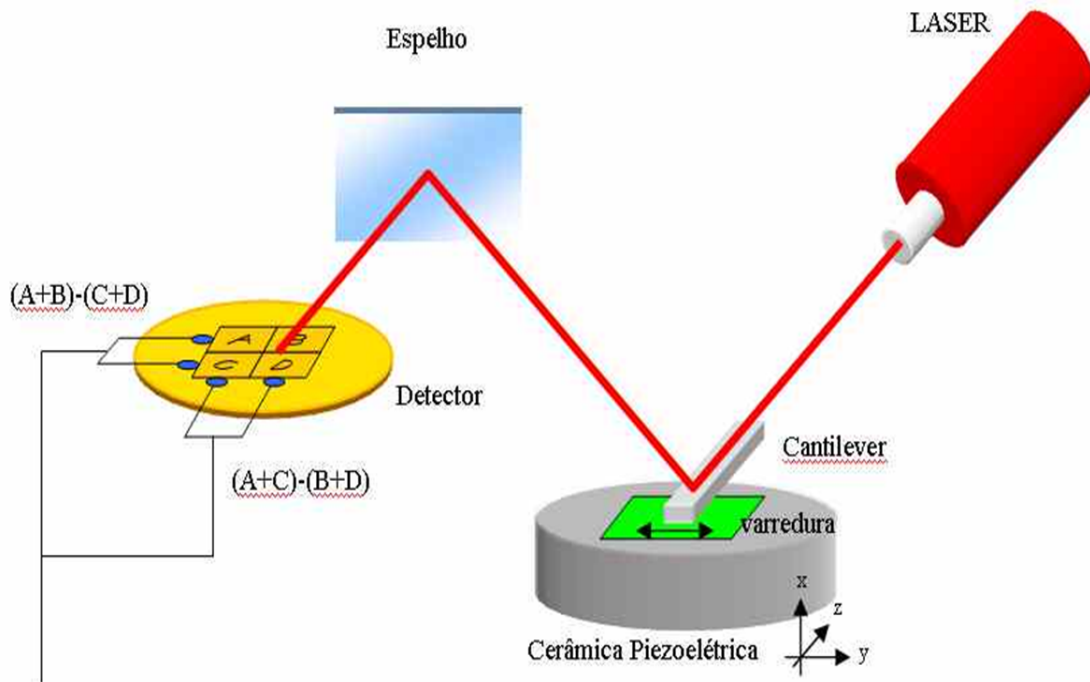


Figura 5.14: Diagrama esquemático da deflexão do feixe de luz no AFM. O sinal A-B é proporcional à força normal e o sinal C-D é proporcional à força de torção.

As amostras foram caracterizadas por AFM no modo contato usando o microscópio NX10 da *Park System* e uma ponta comercial de Si (*Nanosensors CONTR*) com um raio de 8,0 nm. Para eliminar a inclinação entre a ponta e o microscópio, as imagens topográficas foram processadas com um filtro de primeira ordem no plano. Antes da aquisição das imagens, teve-se o cuidado de alinhar o plano de clivagem da amostra paralelo ao eixo principal do cantilever. Estas medidas de AFM foram feitas pela Dra. Paula Galvão Caldas.

As amostras de grafeno produzidas sobre o germânio e o próprio substrato foram medidos por AFM para investigar a sua morfologia. Primeiro investigou-se se o substrato de Ge apresentava algum tipo de processo cinético na superfície devido ao processo de crescimento, já que a temperatura de trabalho esteve próxima ao ponto de fusão do substrato de germânio (61). Na Figura 5.15 mostra-se a morfologia do substrato de Ge após diferentes etapas da síntese. A imagem (a) mostra a morfologia do Ge antes de iniciar o processo de aquecimento, enquanto a imagem (b) mostra a morfologia do Ge exatamente antes de liberar o gás precursor, metano, e as imagens (c) e (d) mostram a morfologia do Ge depois do processo de crescimento sem a presença do gás precursor. As imagens (c) e (d) foram tomadas na mesma amostra, mas em diferentes regiões.

Então, como pode ser visto na Figura 5.15 o substrato de Ge apresenta um processo cinético na morfologia e textura da sua superfície, onde sua rugosidade aumenta desde $(1,9 \pm 0,2)$ nm até $(71,0 \pm 8,4)$ nm. Estas rugosidades foram calculadas para uma área de $40 \times 40 \mu m^2$. A imagem (d) na Figura 5.15 apresenta algum tipo de processo na superfície que pode ser interpretado como uma faceta da superfície do Ge, mas que segundo a imagem (c) não acontece em todo o substrato (19, 61).

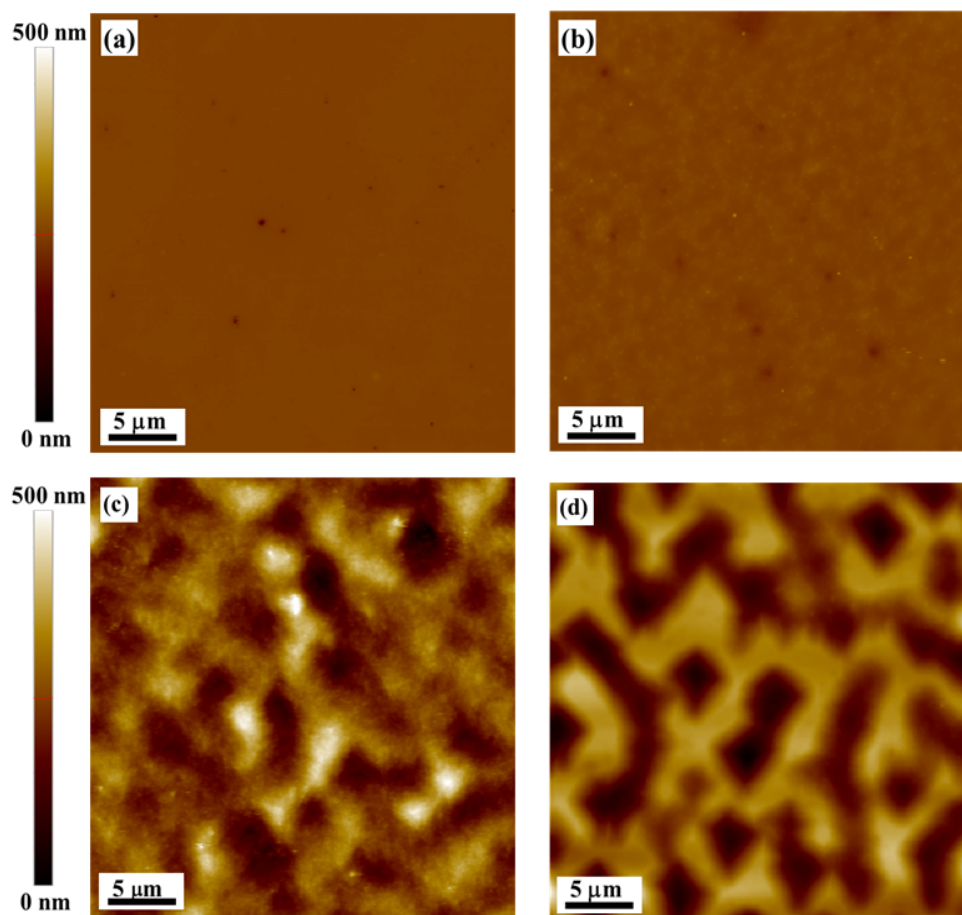


Figura 5.15: Topografia do Ge em diferentes etapas do processo de crescimento: (a) antes de iniciar o aquecimento, sua rugosidade $(1,9 \pm 0,2)$ nm. (b) exatamente antes de liberar o gás precursor, metano e sua rugosidade $(5,3 \pm 0,4)$ nm. (c) e (d) depois de ter simulado o processo de crescimento sem a presença do metano, sua rugosidade $(71,0 \pm 8,4)$ nm. Os substratos foram preparados como foi especificado na Figura 4.1, em uma atmosfera de Ar:H_2 , sem CH_4 .

O segundo passo foi saber como era a morfologia do grafeno sobre este tipo de superfície acidentada e como o fluxo de metano influencia sobre este processo cinético sofrido pela superfície de Ge. Na Figura 5.16 (a) mostra-se a morfologia do substrato de Ge como na imagem 5.15 (a), em (b) tem-se a imagem do grafeno monocamada crescido sobre Ge com uma relação de fluxo de 0,01, e em (c) tem-se a imagem do grafeno de poucas camadas crescido sobre Ge com uma relação de fluxo de 0,1. O tempo de crescimento destes grafenos foi 120 minutos. A rugosidade desta superfície sofre modificação com a mudança no fluxo de metano, já que para 0,01 temos uma rugosidade de $(37,8 \pm 3,8)$ nm

e para 0,1 temos $(15,8 \pm 0,8)$ nm. Estas rugosidades foram determinadas em uma área de $40 \times 40 \mu m^2$. Também é notado que as facetas do substrato de Ge na presença do grafeno estiveram ausentes nestas imagens. ou seja, o grafeno não segue exatamente a morfologia da superfície do substrato, a interação entre o grafeno e o substrato de Ge é bem fraca e do tipo *Van der Waals*.

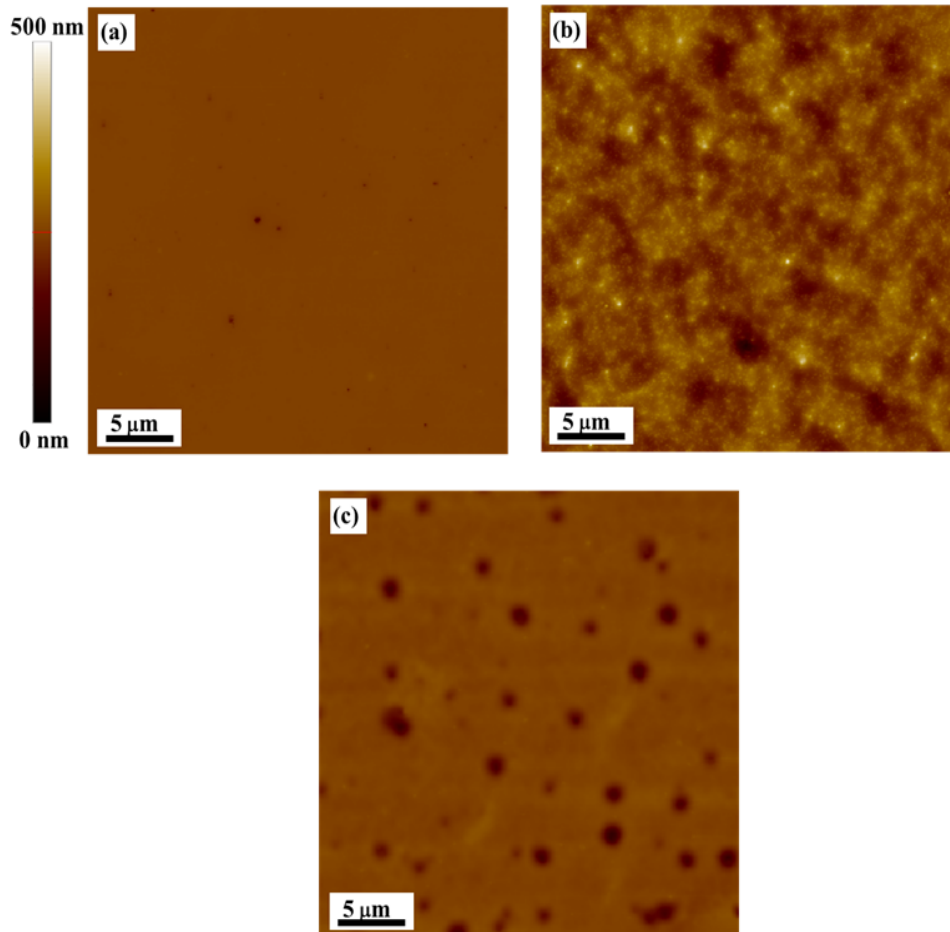


Figura 5.16: Imagem topografia do grafeno sobre Ge: (a) sem grafeno. (b) Grafeno monocamada com uma relação de fluxo de 0,01, cuja rugosidade foi $(37,8 \pm 3,8)$ nm. (c) Grafeno de poucas camadas com uma relação de fluxo de 0,1, sua rugosidade $(15,8 \pm 0,8)$ nm. Os tempos de crescimentos para (b) e (c) foram de 120 minutos.

O fluxo de metano afeta o processo cinético da superfície do Ge. Então, os valores na rugosidade para o crescimento de grafeno sobre Ge podem ser associados ao processo cinético devido ao substrato de Ge. O grafeno pode estar atuando como um passivador do processo apresentado pela superfície do substrato.

5.3.2

Microscopia de varredura por tunelamento/Espectroscopia de varredura por tunelamento (STM/STS)

No STM, o termo topografia refere-se na realidade ao mapa da densidade de estados constante da superfície e é bem diferente da topografia geométrica em alguns casos. A estrutura eletrônica da superfície pode ser estudada no STM usando o modo de espectroscopia STS. Neste modo, a ponta é parada em uma posição sobre a superfície e a corrente de tunelamento é armazenada em função da tensão entre a ponta e amostra. A densidade de estados eletrônicos em diferentes distâncias energéticas ao nível de Fermi podem ser derivadas a partir da curva $I(V)$, onde I é a corrente de tunelamento e V é a diferença de potencial elétrico aplicada entre a ponta e a superfície.

Na parte instrumental as pontas de tunelamento foram preparadas por ataque eletroquímico em um fio de tungstênio (W) com um diâmetro de 0,25 mm em uma solução de NaOH (4 M). O esquema implementado e o formato das pontas é mostrado no apêndice B.

As amostras de grafeno sobre Ge(100) foram crescidas, depois foram inseridas na câmara de análise do STM *Omicron Scala* UHV AFM/STS, em ultra alto vácuo (UHV, 10^{-8} Pa). A estrutura física e eletrônica do grafeno foram caracterizadas por STM/STS. Estas medidas foram feitas simultaneamente à temperatura ambiente usando as pontas de W produzidas conforme o apêndice B.

A visualização direta da estrutura do grafeno monocamada sobre este tipo de topografia acidentada foi feita com o STM como é mostrado na Figura 5.17. A imagem de STM na Figura 5.17 (a) mostra uma camada de grafeno que indica o sucesso do crescimento direto sobre o substrato de Ge(100). A imagem (b) mostra o arranjo dos átomos de carbono no grafeno sobre o substrato de Ge. Esta imagem não foi feita na mesma região da imagem (a). No entanto a imagem em (c) mostra a periodicidade da imagem em (a), que tem uma simetria hexagonal e um parâmetro aproximadamente de $4,1 \text{ nm}^{-1}$, que corresponde a $2,46 \text{ Å}$, no espaço real. Isto foi determinado mediante transformada de Fourier da imagem em (a).

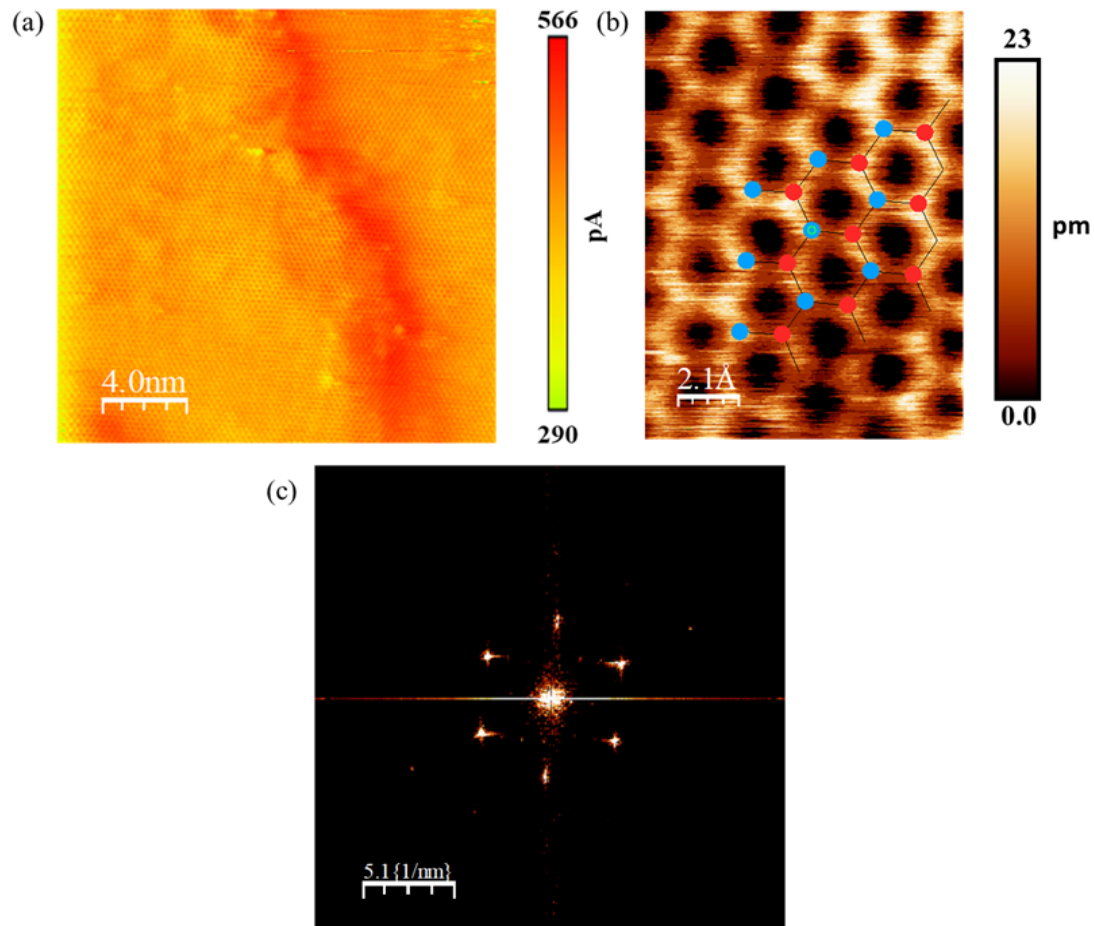


Figura 5.17: Imagens topográficas da estrutura do grafeno sobre Ge são mostradas em (a) e (b). Em (a) as condições de tunelamento foram $V = -25$ mV, $I = 0,75$ nA. (b) Resolução atômica do grafeno, as condições de tunelamento foram $V = 50$ mV, $I = 0,35$ nA. Em (c) tem-se a transformada de Fourier da imagem em (a), mostrando assim a periodicidade da imagem.

Imagens topográficas foram feitas em áreas diferentes da amostra como pode ser visto na Figura 5.18, onde mostra-se três imagens do grafeno monocamada sobre o substrato de Ge. Nas imagens (a) e (b) tem-se a presença de *ripples* na região analisada. Estes *ripples* estão orientados perpendicularmente à direção *armchair* do grafeno tanto na imagem (a) como na (b). A imagem (d) mostra com maior detalhe os *ripples* da imagem (a) (a imagem mostrada em (d) está rotada 180°). A linha roxa indica a orientação dos *ripples* (*zig-zag*) enquanto a linha vermelha indica a direção *armchair* do grafeno. A formação destes *ripples* está relacionada com a estabilidade termodinâmica do grafeno, e a origem pode se dever a estados de tensões presentes no grafeno, o qual aju-

daria e suportaria os resultados Raman antes discutidos sobre a deformação do grafeno sobre Ge. Além disso estes *ripples* apresentam uma periodicidade de aproximadamente 1,23 nm que equivalem a cinco vezes o parâmetro de rede do grafeno e a duas vezes os parâmetros de redes do Ge, sua amplitude está na ordem de 20 pm. A deformação do grafeno se dá na direção *zig – zag* que mecanicamente apresenta menor oposição à deformação em comparação com a direção *armchair*.

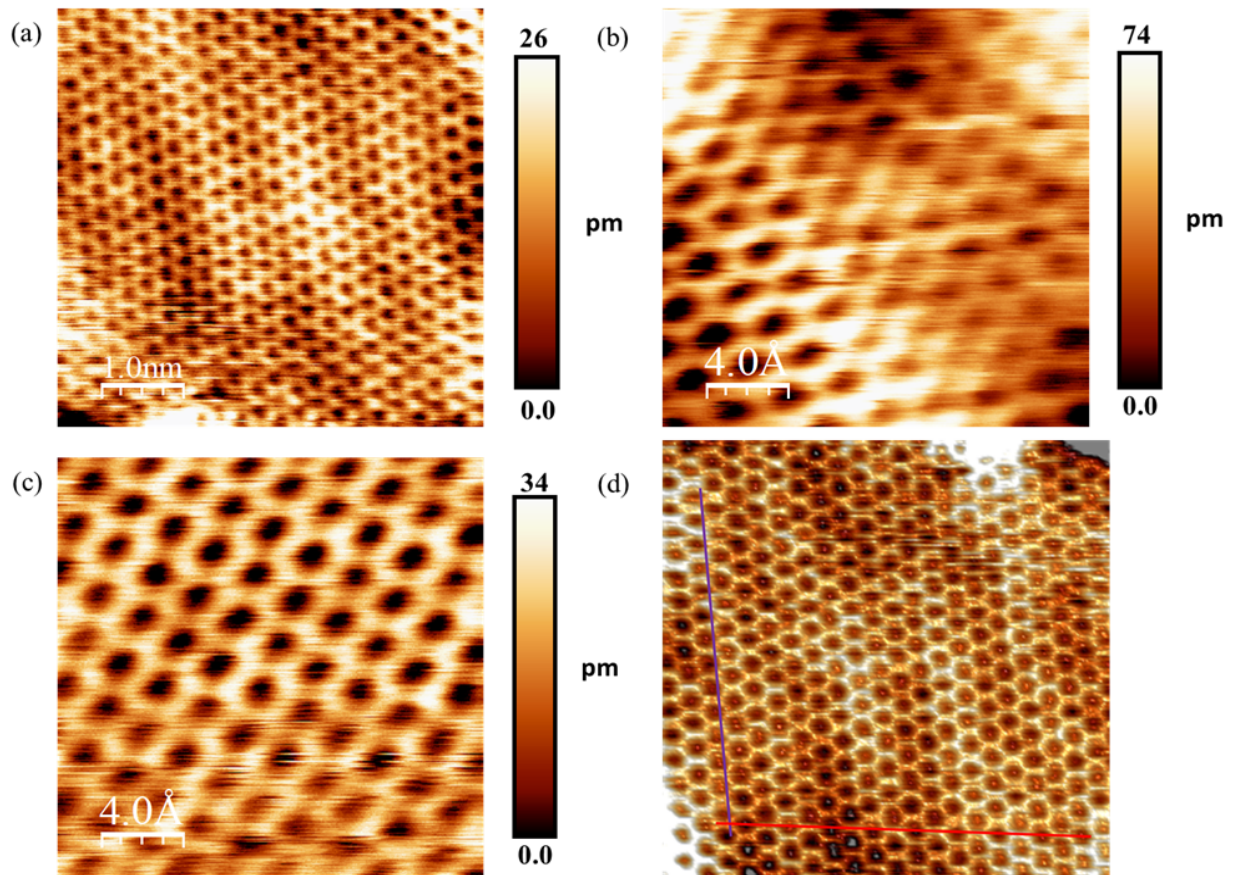


Figura 5.18: Imagens topográficas da estrutura atômica do grafeno sobre o substrato de Ge tomadas em diferentes regiões da amostra. Em (a) e (d) as condições de tunelamento foram $V = 50$ mV, $I = 0,35$ nA, em (b) $V = 25$ mV, $I = 0,35$ nA e em (c) $V = 50$ mV, $I = 0,35$ nA. (d) é a mesma imagem mostrada em (a) com uma rotação de 180° . A linha roxa indica a orientação dos *ripples* (*zig – zag*) enquanto a linha vermelha indica a direção *armchair* do grafeno.

A Figura 5.19 mostra curvas típicas de STS do grafeno monocamada sobre Ge(100), esta medida foi tomada na imagem (a) da Figura 5.17, e refere-se à densidade local de estados (LDOS) do grafeno/Ge, onde o ponto de Dirac

(E_D) é deslocado 45,0 meV para a esquerda do nível de Fermi (E_F). Idealmente a banda de energia do grafeno forma o conhecido cone de Dirac no ponto K, da primeira zona de Brillouin. Neste ponto K, a energia de Fermi, E_F e a energia de Dirac, E_D coincidem. No entanto, no caso onde o nível de Fermi esteja localizado acima ou abaixo do ponto de Dirac, isto é um indicativo de que o grafeno está dopado tipo n ou tipo p.

Os resultados mostrados pelos dados de STS, mostraram que a E_F está 45,0 meV acima do E_D , isso corresponde a uma concentração de elétrons de aproximadamente $1,3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Este resultado está em acordo com os resultados Raman mostrados na Figura 5.11 (a) e com os resultados prévios de STM (22). O grafeno está próximo à zona de neutralidade de cargas. Para determinar esta concentração foi empregada a formula $n_e = E_D^2 / \pi (\hbar v_F)^2$ tomada de (32), a velocidade de Fermi usada foi $c/300$, onde c é a velocidade da luz no vácuo.

Então, de onde vem esta pequena dopagem? Segundo a literatura, o grafeno (não dopado e não suportado) a 0 K tem ausência de portadores de carga. Mas realmente sabe-se que em condições ambiente o grafeno apresenta uma dopagem tipo p, associado às espécies adsorvidas na sua superfície e/ou a sua interação com o substrato. Nesta ordem, por exemplo, foi mostrado pelos autores de (62) que o grafeno sobre o substrato de Cu apresenta uma dopagem tipo n, e que esta dopagem pode sofrer mudanças dependendo do tipo de oxidação apresentada pelo substrato de Cu. Esta análise foi feita mediante as medidas de ARPES (do inglês *angle resolved photon electron spectroscopy*) e consistem em medir o deslocamento em energia entre o ponto de Dirac e o nível de Fermi, mostrando que para substratos de Cu com menor concentração de óxido a interação entre o grafeno e o substrato aumenta. No apêndice C, mostra-se a caracterização feita sobre amostras de grafeno crescidas sobre o substrato de Cu mediante o STM/STS, onde obtivemos resultados sobre uma dopagem tipo n, comparável ao obtido pela referência (62) para o grafeno crescido por CVD.

Ainda com este resultado indicando uma possível interação com o substrato, temos que nossas medidas de STS no grafeno sobre Ge foram feitas a temperatura ambiente onde a flutuação térmica é da ordem de 25 meV, a qual pode mudar o nível de Fermi do grafeno, afetando assim a estimativa da dopagem.

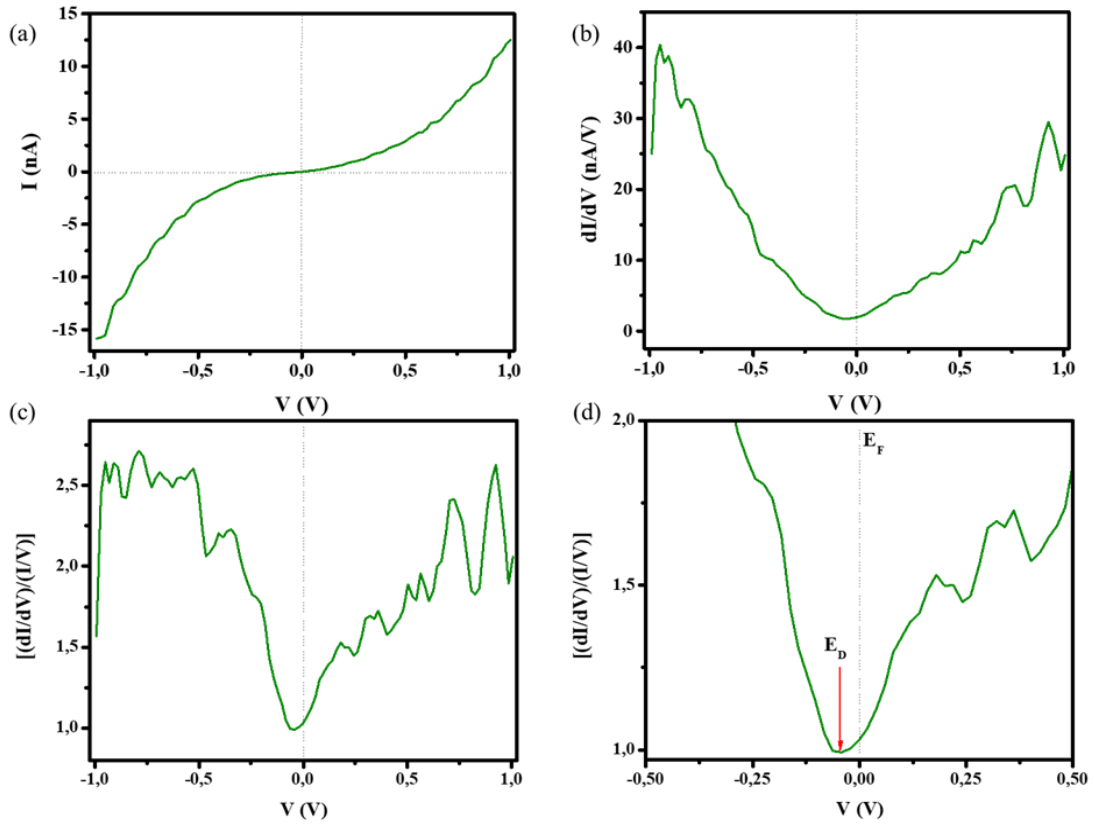


Figura 5.19: Típico espectro de STS do grafeno monocamada crescido sobre Ge(100). A curva em (a) é a relação de $I(v)$ vs V , onde foram indicadas as linhas de zero volt e zero corrente. (b) é a curva que representa a derivada de (a) ($dI(v)/dV$ vs V), em (c) tem-se a curva que representa a densidade de estados local (LDOS) da amostra do grafeno sobre o substrato de Ge, $(dI(v)/dV)/(I(v)/V)$ vs V e em (d) tem-se um aumento na região de zero volt do espectro em (c). Nos espectros (b),(c) e (d) especifica-se o zero volt (nível de Fermi) e a seta vermelha indica o ponto de Dirac.

Na Figura 5.20 (a) e (b) mostra-se imagens topográficas na mesma região do grafeno varrida em diferentes direções. A partir destas figuras verificamos que a mudança na direção de varredura muda a percepção do grafeno analisado. A imagem 5.20 (a) foi obtida com uma varredura paralela à direção *armchair* do grafeno monocamada, e a imagem (b) foi obtida com uma varredura de mais 45° com relação à varredura feita em (a). Nestas duas imagens temos o mesmo grafeno sobre Ge e a mesma ponta de varredura, uma simples mudança na direção de varredura não implicaria numa imagem diferente do grafeno, exceto se nosso grafeno não é do todo planar, já que a presença de *ripples* são dobras que diminuem a interação com o substrato e dependem totalmente das

propriedades mecânicas do grafeno. Varrer no topo ou na vizinhança de um *ripple*, pode ser diferente ao fato de varrer uma amostra totalmente planar. Podemos ver também que no hipotético caso que a varredura tivesse sido feita no topo de um *ripple*, a direção na qual foi feita a imagem (a) da Figura 5.20 (*armchair*) coincide com a direção de propagação do *ripple*, e a imagem (b) no caso foi feita uma varredura a 45° da direção de propagação e da orientação do *ripple*, ou seja na orientação *zig – zag* do grafeno. Mas além disso, deveria existir alguma força externa aplicada pela ponta para existir essas distorções? A ponta de tunelamento e a amostra estão a uma distância suficiente para que essa força exista?

As imagens (c) e (d) são referentes a uma amostra de grafite (HOPG), que pode ser usada para comparar com o procedimento realizado anteriormente com o grafeno. Estas imagens do HOPG são feitas sempre antes de iniciar qualquer análise sobre a amostra em estudo. As imagens (c) e (d) estão defasadas em 30° com respeito à varredura, nestas imagens a percepção do grafite foi a mesma com uma pequena diferença só no tamanho das imagens.

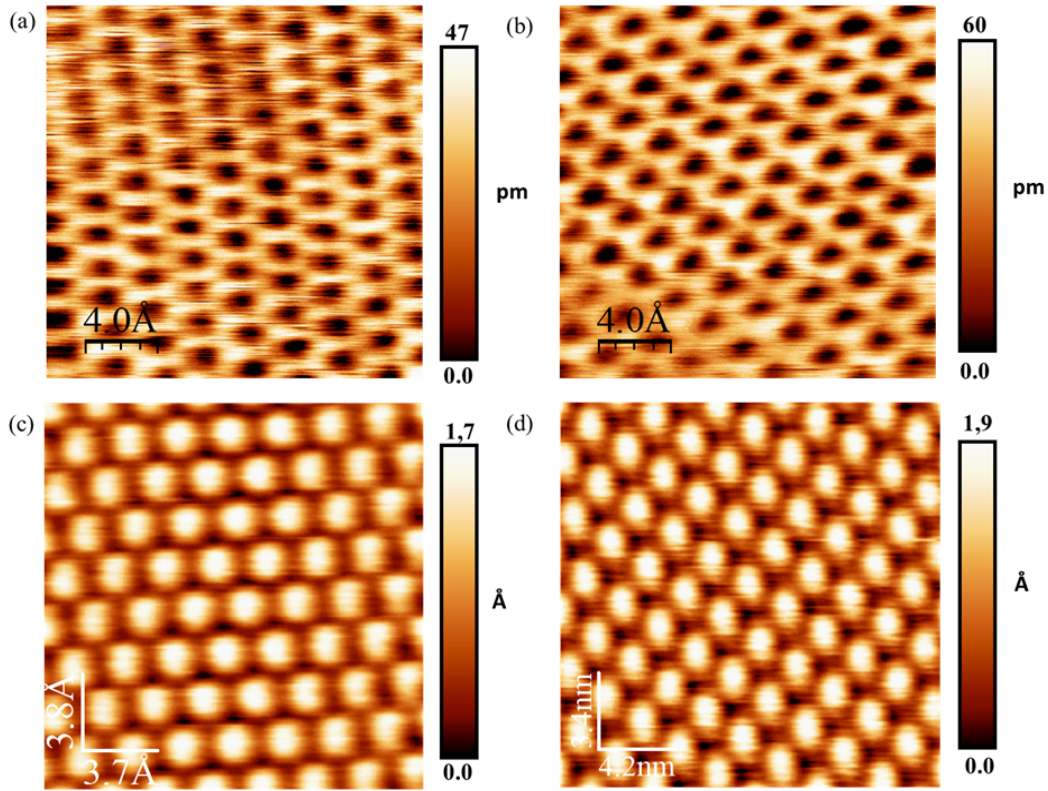


Figura 5.20: Imagens topográficas da estrutura atômica do grafeno sobre o substrato de Ge tomadas na mesma região da amostra são mostradas em (a) e (b), as condições de tunelamento foram $V = 25$ mV, $I = 0,35$ nA. Em (a) tem-se uma varredura feita paralelamente à orientação *armchair* e em (b) tem-se uma varredura feita a 45° da orientação *armchair*. Imagens topográficas da estrutura atômica do grafite (HOPG) tomadas na mesma regiões da amostra são mostradas em (c) e (d), as condições de tunelamento foram $V = 50$ mV, $I = 0,35$ nA. Entre (c) e (d) tem-se uma diferença de orientação de 30° .

Na Figura 5.21 mostram-se *ripples* com diferentes orientações no grafeno monocamada sobre Ge. A imagem (a) mostra a topografia do grafeno, onde a parte preta pode ser associada a algum tipo de defeito devido à ausência de crescimento ou a uma fronteira de grão. Na imagem (b) temos uma imagem de corrente na qual as regiões sinalizadas pelas setas de cor brancas indicam *ripples* orientados de forma perpendicular ao possível defeito, enquanto a seta de cor verde indica um *ripple* orientado de forma paralela ao defeito (ou fronteira de grão), e na imagem (c) temos o perfil feito segundo a linha verde na imagem em (a). Nesta imagem observa-se que a mesma região onde se apresentam as variações de altura associadas a uma pequena ondulação do grafeno (*ripples*), temos variações na densidade de estados que podem ser

associadas a uma situação real no grafeno e/ou a um efeito de interação entre a ponta e o grafeno devido à ondulação. Os *ripples* indicados pelas setas brancas são orientados perpendicularmente a direção *armchair* do grafeno (direção *zig – zag*) e sua propagação se dá na direção *armchair*, a periodicidade devido ao perfil mostrado em (c) foi determinada como 3 nm, que corresponde a aproximadamente a 12 vezes o parâmetro de rede do grafeno e a 5 vezes o parâmetro de rede do Ge. A amplitude foi de 0,1 nm. No entanto, no *ripple* indicado pela seta verde não foi possível determinar sua orientação com respeito às direções de simetria do grafeno.

Se a parte preta da imagem (a) é devida à superfície do Ge temos que a morfologia e os defeitos do substrato podem afetar na distribuição e na orientação dos *ripples*, já que os estados de tensão podem ser afetados pela mudança destas características do substrato.

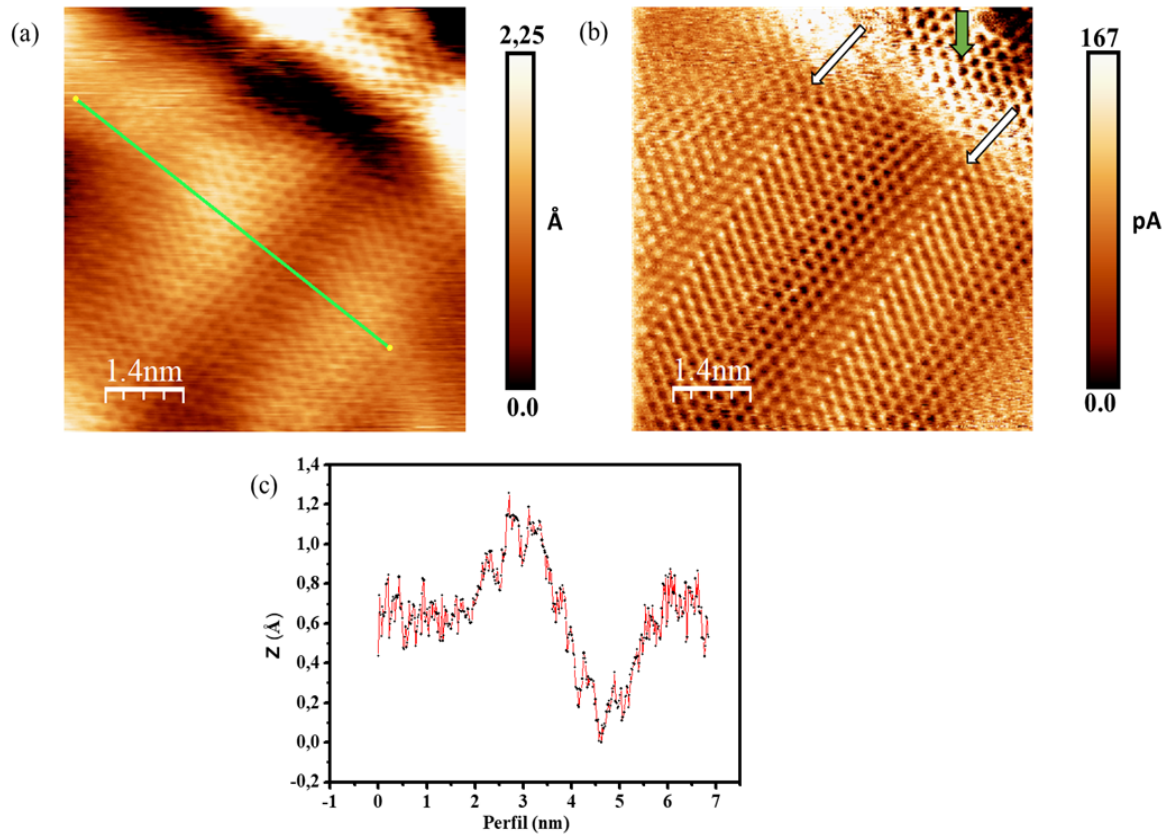


Figura 5.21: Imagem topográfica de dois tipos de defeitos do grafeno sobre o substrato de Ge. As condições de tunelamento foram $V = 25$ mV, $I = 0,75$ nA. Em (a) mostra-se a topografia do grafeno, em (b) os defeitos do tipo discordância na região sinalizada pelas setas de cor branca, e a seta de cor verde indica possivelmente uma fronteira de grão, e em (c) tem-se o perfil feito segundo a linha verde na imagem (a).

A Figura 5.22 mostra um defeito devido a um degrau atômico. As setas verdes na imagem indicam a orientação da folha de grafeno com o defeito que foi paralelo a orientação *armchair* e as setas brancas indicam a orientação da folha com a direção *zig-zag*, isto foi confirmado pela medida do ângulo entre estas duas orientações, que foi aproximadamente 30° . As linhas vermelhas indicam aproximadamente o degrau atômico.

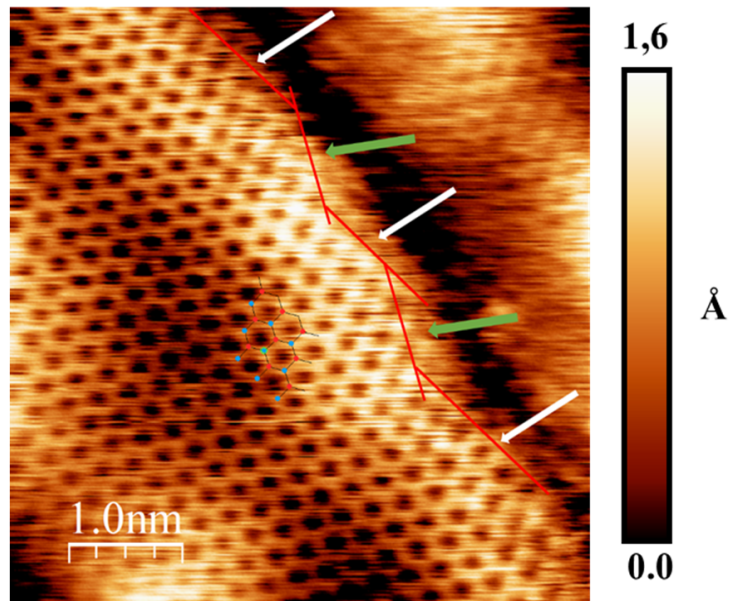


Figura 5.22: Imagem topográfica do grafeno sobre o substrato de Ge, associada a um degrau atômico. As condições de tunelamento foram $V = 25$ mV, $I = 0,35$ nA. As setas brancas e verdes indicam a orientação da folha de grafeno no degrau e a linha vermelha indica o degrau. A seta verde é *armchair*, a branca é *zig – zag*. Na imagem temos uma estrutura na forma favo de mel representativa para ajudar na visualização da orientação.

A influência da relação dos fluxos CH_4 e H_2 sobre a taxa de crescimento, uniformidade e qualidade estrutural foram investigadas. O grafeno monocamada com poucos defeitos foi sintetizado sobre o substrato de Ge(100) dopado tipo p com átomos de gálio (Ga), confirmado pelos resultados da espectroscopia e mapas Raman. Os resultados de espectroscopia Raman indicam que o crescimento de grafeno com uma relação de fluxo de 0,01 apresentam a mais baixa relação I_D/I_G , uma clara indicação do baixo nível de defeitos no grafeno. A relação I_{2D}/I_G e a FWHM da banda 2D mostrou que uma monocamada de grafeno foi obtida sobre o Ge(100). Os mapas Raman mostram que sob as condições de 120 minutos de crescimento, uma temperatura de 1183 K e uma relação de fluxo de 0,01 dos gases CH_4 e H_2 , obteve-se uma monocamada homogênea do grafeno, como foi confirmado pelos resultados de STM.

Por outro lado, os resultados Raman e as imagens de STM mostram que o grafeno está levemente tensionado. No entanto, os resultados de STS mostram que a monocamada de grafeno obtida está próxima da zona de neutralidade de cargas.

Os resultados desta tese fornecem informações sobre o mecanismo de crescimento do grafeno sobre o substrato de germânio. Os autores das referências (21) e (23) argumentaram que um mecanismo camada por camada é responsável pelo crescimento do grafeno sobre Ge(100). Em ambos os casos eles tinham um sistema APCVD operando a similares temperatura, pressão e fluxos de gases usados nesta tese. A caracterização feita por estes autores sobre suas amostras foi feita por espectroscopia Raman, AFM e MEV, revelaram a presença de flocos de bi- ou multi-camadas de grafeno sobre um substrato completamente coberto com uma monocamada de grafeno. Nossos resultados contradizem a existência de um mecanismo de crescimento camada por camada para a síntese do grafeno sobre o substrato de Ge(100). Nas Figuras 5.8, e 5.10, mostramos mapas de espectros Raman das amostras de grafeno preparadas em um tempo maior de crescimento (180 minutos) para as relações de fluxos de 0,01 e 0,03, e as suas imagens de MEV da figura 5.12 (b) e (c) respectivamente. Os mapas Raman da banda 2D da figura 5.7 mostram um grafeno monocamada cobrindo completamente o substrato de Ge. O trata-

mento estatístico dos dados indica que a FWHM para 120 minutos foi $(34,2 \pm 4,4) \text{ cm}^{-1}$ e para 180 minutos foi $(33,9 \pm 6,5) \text{ cm}^{-1}$, (ver Figura 5.8 e 5.9). As imagens feitas por MEV também mostraram uma superfície sem a presença de flocos de segunda ou mais camadas sobre o topo de uma monocamada de grafeno. Assim, nossos resultados mostram um tipo de processo autolimitado para o crescimento sobre Ge, como previamente indicado na referência (17). O mecanismo autolimitado é apresentado também pelo substrato de cobre. Além é necessária uma investigação mais completa que leve em conta o papel da orientação e a dopagem do substrato de germânio.

Na Figura 6.1 (a), mostra-se o espectro Raman pontual para as amostras de grafeno sobre Ge depois de um ano de terem sido sintetizadas com uma relação de fluxo de 0,03, e tempos de 90 minutos e 120 minutos respectivamente. Estes espectros mostram ser grafeno monocamada. Entretanto ao serem comparados aos espectros Raman feitos logo após o crescimento (ver Figura 6.1 (b)) nota-se uma evolução temporal. Esta evolução não significa que nossas amostras de grafeno estejam mudando com o tempo, mas podemos especular sobre a existência de uma interação ou acoplamento com o substrato de Ge que pode ter uma dependência temporal. Mais estudos precisam ser feitos para confirmar esta hipótese.

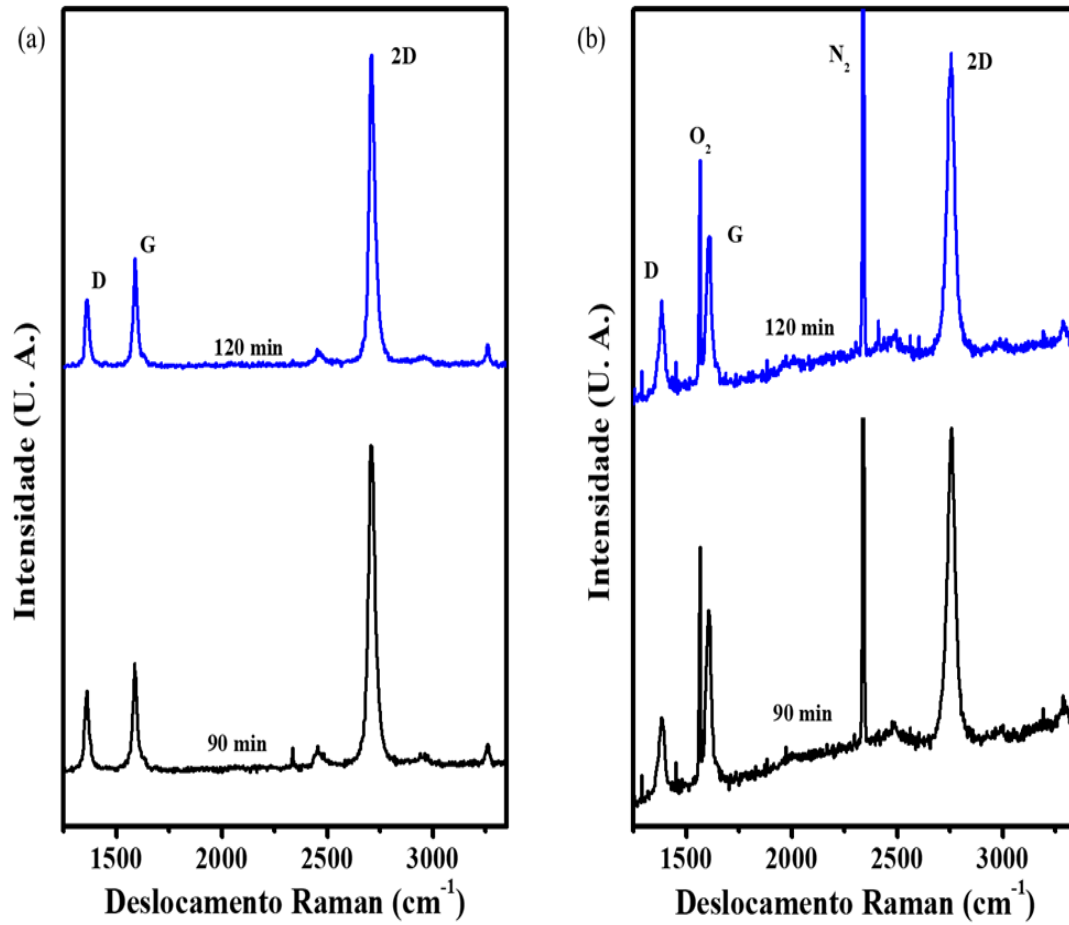


Figura 6.1: Espectros Raman pontuais das amostras de grafeno crescidas sobre o substrato de Ge usando uma relação de fluxo de 0,03, uma temperatura de 1183 K e diferentes tempos de crescimento. Os espectros pretos e azuis são de 90 minutos e 120 minutos respectivamente. (a) Estes espectros foram feitos depois de um ano de terem sido sintetizadas as amostras. (b) os espectros logo depois da síntese.

Referências bibliográficas

- [1] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S.. The rise of graphene. *Nature materials*, 6(3):183–191, 2007.
- [2] GEIM, A. K.. Graphene: status and prospects. *science*, 324(5934):1530–1534, 2009.
- [3] BAE, S.; KIM, H.; LEE, Y.; XU, X.; PARK, J.-S.; ZHENG, Y.; BALAKRISHNAN, J.; LEI, T.; KIM, H. R.; SONG, Y. I. ; OTHERS. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature nanotechnology*, 5(8):574–578, 2010.
- [4] BONACCORSO, F.; LOMBARDO, A.; HASAN, T.; SUN, Z.; COLOMBO, L. ; FERRARI, A. C.. Production and processing of graphene and 2d crystals. *Materials today*, 15(12):564–589, 2012.
- [5] NOVOSELOV, K. S.; FAL, V.; COLOMBO, L.; GELLERT, P.; SCHWAB, M.; KIM, K. ; OTHERS. A roadmap for graphene. *Nature*, 490(7419):192–200, 2012.
- [6] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V. ; FIRSOV, A. A.. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [7] EMTSEV, K. V.; BOSTWICK, A.; HORN, K.; JOBST, J.; KELLOGG, G. L.; LEY, L.; MCCHESENEY, J. L.; OHTA, T.; RESHANOV, S. A.; RÖHRL, J. ; OTHERS. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nature materials*, 8(3):203–207, 2009.
- [8] BERGER, C.; SONG, Z.; LI, X.; WU, X.; BROWN, N.; NAUD, C.; MAYOU, D.; LI, T.; HASS, J.; MARCHENKOV, A. N. ; OTHERS. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 312(5777):1191–1196, 2006.
- [9] LI, X.; CAI, W.; AN, J.; KIM, S.; NAH, J.; YANG, D.; PINER, R.; VELAMAKANNI, A.; JUNG, I.; TUTUC, E. ; OTHERS. Large-area synthesis of

- high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324(5932):1312–1314, 2009.
- [10] KIM, K. S.; ZHAO, Y.; JANG, H.; LEE, S. Y.; KIM, J. M.; KIM, K. S.; AHN, J.-H.; KIM, P.; CHOI, J.-Y. ; HONG, B. H.. **Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes.** *nature*, 457(7230):706–710, 2009.
- [11] BARTELT, N.; MCCARTY, K.. **Graphene growth on metal surfaces.** *MRS bulletin*, 37(12):1158–1165, 2012.
- [12] AMBROSI, A.; PUMERA, M.. **The cvd graphene transfer procedure introduces metallic impurities which alter the graphene electrochemical properties.** *Nanoscale*, 6(1):472–476, 2014.
- [13] LUPINA, G.; KITZMANN, J.; COSTINA, I.; LUKOSIUS, M.; WENGER, C.; WOLFF, A.; VAZIRI, S.; OSTLING, M.; PASTERNAK, I.; KRAJEWSKA, A. ; OTHERS. **Residual metallic contamination of transferred chemical vapor deposited graphene.** *ACS nano*, 9(5):4776–4785, 2015.
- [14] THANH TRUNG, P.; JOUCKEN, F.; CAMPOS-DELGADO, J.; RASKIN, J.-P.; HACKENS, B. ; SPORKEN, R.. **Direct growth of graphitic carbon on si (111).** *Applied Physics Letters*, 102(1):013118, 2013.
- [15] CLAEYS, C.; SIMOEN, E.. **Germanium-based technologies: from materials to devices.** Elsevier, 2011.
- [16] BUWEN, C.; CHENG, L.; ZHI, L. ; CHUNLAI, X.. **Research progress of si-based germanium materials and devices.** *Journal of Semiconductors*, 37(8):081001, 2016.
- [17] WANG, G.; ZHANG, M.; ZHU, Y.; DING, G.; JIANG, D.; GUO, Q.; LIU, S.; XIE, X.; CHU, P. K.; DI, Z. ; OTHERS. **Direct growth of graphene film on germanium substrate.** *Scientific reports*, 3, 2013.
- [18] LEE, J.-H.; LEE, E. K.; JOO, W.-J.; JANG, Y.; KIM, B.-S.; LIM, J. Y.; CHOI, S.-H.; AHN, S. J.; AHN, J. R.; PARK, M.-H. ; OTHERS. **Wafer-scale growth of single-crystal monolayer graphene on reusable hydrogen-terminated germanium.** *Science*, 344(6181):286–289, 2014.
- [19] KIRALY, B.; JACOBBERGER, R. M.; MANNIX, A. J.; CAMPBELL, G. P.; BEDZYK, M. J.; ARNOLD, M. S.; HERSAM, M. C. ; GUISSINGER, N. P.. **Electronic and mechanical properties of graphene–germanium**

- interfaces grown by chemical vapor deposition. *Nano letters*, 15(11):7414–7420, 2015.
- [20] LIPPERT, G.; DĄBROWSKI, J.; SCHROEDER, T.; SCHUBERT, M. A.; YAMAMOTO, Y.; HERZIGER, F.; MAULTZSCH, J.; BARINGHAUS, J.; TEGENKAMP, C.; ASENSIO, M. C. ; OTHERS. **Graphene grown on ge (001) from atomic source**. *Carbon*, 75:104–112, 2014.
- [21] PASTERNAK, I.; WESOŁOWSKI, M.; JOZWIK, I.; LUKOSIUS, M.; LUPINA, G.; DABROWSKI, P.; BARANOWSKI, J. M. ; STRUPINSKI, W.. **Graphene growth on ge (100)/si (100) substrates by cvd method**. *Scientific reports*, 6:21773, 2016.
- [22] DABROWSKI, J.; LIPPERT, G.; AVILA, J.; BARINGHAUS, J.; COLAMBO, I.; DEDKOV, Y. S.; HERZIGER, F.; LUPINA, G.; MAULTZSCH, J.; SCHAF-FUS, T. ; OTHERS. **Understanding the growth mechanism of graphene on ge/si (001) surfaces**. *Scientific reports*, 6, 2016.
- [23] SCAPARRO, A.; MISEIKIS, V.; COLETTI, C.; NOTARGIACOMO, A.; PEA, M.; DE SETA, M. ; DI GASPARRE, L.. **Investigating the cvd synthesis of graphene on ge (100): toward layer-by-layer growth**. *ACS applied materials & interfaces*, 8(48):33083–33090, 2016.
- [24] YU, Q.; LIAN, J.; SIRIPONGLERT, S.; LI, H.; CHEN, Y. P. ; PEI, S.-S.. **Graphene segregated on ni surfaces and transferred to insulators**. *Applied Physics Letters*, 93(11):113103, 2008.
- [25] HAO, Y.; BHARATHI, M.; WANG, L.; LIU, Y.; CHEN, H.; NIE, S.; WANG, X.; CHOU, H.; TAN, C.; FALLAHAZAD, B. ; OTHERS. **The role of surface oxygen in the growth of large single-crystal graphene on copper**. *Science*, 342(6159):720–723, 2013.
- [26] BHAVIRIPUDI, S.; JIA, X.; DRESSELHAUS, M. S. ; KONG, J.. **Role of kinetic factors in chemical vapor deposition synthesis of uniform large area graphene using copper catalyst**. *Nano letters*, 10(10):4128–4133, 2010.
- [27] VLASSIOUK, I.; REGMI, M.; FULVIO, P.; DAI, S.; DATSKOS, P.; ERES, G. ; SMIRNOV, S.. **Role of hydrogen in chemical vapor deposition growth of large single-crystal graphene**. *ACS nano*, 5(7):6069–6076, 2011.

- [28] YAN, Z.; LIN, J.; PENG, Z.; SUN, Z.; ZHU, Y.; LI, L.; XIANG, C.; SAMUEL, E. L.; KITTRELL, C. ; TOUR, J. M.. **Toward the synthesis of wafer-scale single-crystal graphene on copper foils.** *ACS nano*, 6(10):9110–9117, 2012.
- [29] WANG, H.; WANG, G.; BAO, P.; YANG, S.; ZHU, W.; XIE, X. ; ZHANG, W.-J.. **Controllable synthesis of submillimeter single-crystal monolayer graphene domains on copper foils by suppressing nucleation.** *Journal of the American Chemical Society*, 134(8):3627–3630, 2012.
- [30] LEE, K.; YE, J.. **Significantly improved thickness uniformity of graphene monolayers grown by chemical vapor deposition by texture and morphology control of the copper foil substrate.** *Carbon*, 100:441–449, 2016.
- [31] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V. ; FIRSOV, A. A.. **Electric field effect in atomically thin carbon films.** *science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [32] WOLF, E. L.. **Graphene: a new paradigm in condensed matter and device physics.** OUP Oxford, 2013.
- [33] GEIM, A. K.; MACDONALD, A. H.. **Graphene: Exploring carbon flatland.** *Physics today*, 60(8), 2007.
- [34] SIMON, S. H.. **The Oxford solid state basics.** OUP Oxford, 2013.
- [35] NETO, A. C.; GUINEA, F.; PERES, N. M.; NOVOSELOV, K. S. ; GEIM, A. K.. **The electronic properties of graphene.** *Reviews of modern physics*, 81(1):109, 2009.
- [36] WALLACE, P. R.. **The band theory of graphite.** *Physical Review*, 71(9):622, 1947.
- [37] CHOI, W.; LEE, J.-W.. **Graphene: Synthesis and applications.** CRC press, 2011.
- [38] SOMANI, P. R.; SOMANI, S. P. ; UMENO, M.. **Planer nano-graphenes from camphor by cvd.** *Chemical Physics Letters*, 430(1):56–59, 2006.
- [39] LU, X.; YU, M.; HUANG, H. ; RUOFF, R. S.. **Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets.** *Nanotechnology*, 10(3):269, 1999.

- [40] VAN BOMMEL, A.; CROMBEEN, J. ; VAN TOOREN, A.. **Leed and auger electron observations of the sic (0001) surface.** Surface Science, 48(2):463–472, 1975.
- [41] BERGER, C.; SONG, Z.; LI, X.; WU, X.; BROWN, N.; NAUD, C.; MAYOU, D.; LI, T.; HASS, J.; MARCHENKOV, A. N. ; OTHERS. **Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene.** Science, 312(5777):1191–1196, 2006.
- [42] EMTSEV, K. V.; BOSTWICK, A.; HORN, K.; JOBST, J.; KELLOGG, G. L.; LEY, L.; MCCHESENEY, J. L.; OHTA, T.; RESHANOV, S. A.; RÖHRL, J. ; OTHERS. **Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide.** Nature materials, 8(3):203–207, 2009.
- [43] ISMACH, A.; DRUZGALSKI, C.; PENWELL, S.; SCHWARTZBERG, A.; ZHENG, M.; JAVEY, A.; BOKOR, J. ; ZHANG, Y.. **Direct chemical vapor deposition of graphene on dielectric surfaces.** Nano letters, 10(5):1542–1548, 2010.
- [44] LIU, Q.; GONG, Y.; WANG, T.; CHAN, W.-L. ; WU, J.. **Metal-catalyst-free and controllable growth of high-quality monolayer and ab-stacked bilayer graphene on silicon dioxide.** Carbon, 96:203–211, 2016.
- [45] LI, X.; CAI, W.; COLOMBO, L. ; RUOFF, R. S.. **Evolution of graphene growth on ni and cu by carbon isotope labeling.** Nano letters, 9(12):4268–4272, 2009.
- [46] HU, T.; ZHANG, Q.; WELLS, J. C.; GONG, X. ; ZHANG, Z.. **A comparative first-principles study of the adsorption of a carbon atom on copper and nickel surfaces.** Physics Letters A, 374(44):4563–4567, 2010.
- [47] FERRARI, A. C.; BASKO, D. M.. **Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene.** Nature nanotechnology, 8(4):235, 2013.
- [48] JORIO, A.; DRESSELHAUS, M.; SAITO, R. ; DRESSELHAUS, G.. **Raman spectroscopy in graphene related systems.** 2011.
- [49] FERRARI, A. C.; MEYER, J.; SCARDACI, V.; CASIRAGHI, C.; LAZZERI, M.; MAURI, F.; PISCANEC, S.; JIANG, D.; NOVOSELOV, K.; ROTH, S.

- ; OTHERS. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical review letters*, 97(18):187401, 2006.
- [50] FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J.. Raman spectroscopy in carbons: from nanotubes to diamond. *Royal Soc.*, 2004.
- [51] DRESSELHAUS, M.; JORIO, A. ; SAITO, R.. Characterizing graphene, graphite, and carbon nanotubes by raman spectroscopy. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 1(1):89–108, 2010.
- [52] BERCIAUD, S.; LI, X.; HTOON, H.; BRUS, L. E.; DOORN, S. K. ; HEINZ, T. F.. Intrinsic line shape of the raman 2d-mode in freestanding graphene monolayers. *Nano letters*, 13(8):3517–3523, 2013.
- [53] LEE, J. E.; AHN, G.; SHIM, J.; LEE, Y. S. ; RYU, S.. Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene. *Nature communications*, 3:1024, 2012.
- [54] METZGER, C.; RÉMI, S.; LIU, M.; KUSMINSKIY, S. V.; CASTRO NETO, A. H.; SWAN, A. K. ; GOLDBERG, B. B.. Biaxial strain in graphene adhered to shallow depressions. *Nano letters*, 10(1):6–10, 2009.
- [55] MATTEVI, C.; KIM, H. ; CHHOWALLA, M.. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *Journal of Materials Chemistry*, 21(10):3324–3334, 2011.
- [56] GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; MICHAEL, J. R.; RITCHIE, N. W.; SCOTT, J. H. J. ; JOY, D. C.. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 2017.
- [57] MEYER, E.; HUG, H. J. ; BENNEWITZ, R.. *Scanning probe microscopy: the lab on a tip*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [58] BINNIG, G.; ROHRER, H.. *Scanning tunneling microscopy*. *Helvetica Physica Acta*, 55:726–735, 1982.
- [59] BINNIG, G.; ROHRER, H.; GERBER, C. ; WEIBEL, E.. 7×7 reconstruction on si (111) resolved in real space. *Physical review letters*, 50(2):120, 1983.
- [60] BINNIG, G.; QUATE, C. F. ; GERBER, C.. Atomic force microscope. *Physical review letters*, 56(9):930, 1986.
- [61] MCELHINNY, K. M.; JACOBBERGER, R. M.; ZAUG, A. J.; ARNOLD, M. S. ; EVANS, P. G.. Graphene-induced ge (001) surface faceting. *Surface Science*, 647:90–95, 2016.

- [62] GOTTARDI, S.; MULLER, K.; BIGNARDI, L.; MORENO-LOPEZ, J. C.; PHAM, T. A.; IVASHENKO, O.; YABLONSKIKH, M.; BARINOV, A.; BJORK, J.; RUDOLF, P. ; OTHERS. **Comparing graphene growth on cu (111) versus oxidized cu (111)**. *Nano letters*, 15(2):917–922, 2015.
- [63] SCHINDELIN, J.; ARGANDA-CARRERAS, I.; FRISE, E.; KAYNIG, V.; LONGAIR, M.; PIETZSCH, T.; PREIBISCH, S.; RUEDEN, C.; SAALFELD, S.; SCHMID, B. ; OTHERS. **Fiji: an open-source platform for biological-image analysis**. *Nature methods*, 9(7):676, 2012.
- [64] DENG, S.; BERRY, V.. **Wrinkled, rippled and crumpled graphene: an overview of formation mechanism, electronic properties, and applications**. *Materials Today*, 19(4):197–212, 2016.
- [65] DEVILLE, J.-P.; HANBÜCKEN, M.. **Stress and Strain in Epitaxy: Theoretical Concepts, Measurements and Applications**. Elsevier, 2001.

7

Apêndices

7.1

Apêndice A

O crescimento de grafeno sobre o substrato de cobre foi feito no mesmo sistema CVD descrito nesta tese com a diferença que a pressão de trabalho foi aproximadamente 133 Pa. Neste experimento foram usadas como catalisador folhas de cobre de 25 μm de espessura fornecidas pela *Alfa Cesar* com uma pureza de 99.8%. A preparação do substrato foi similar à especificada para o Ge (sem o uso da água, penúltimo passo-página 33 desta tese).

A preparação das amostras foi feita em 1323 K. Desde a temperatura ambiente até a temperatura de trabalho, a atmosfera foi de H_2 (50 sccm de fluxo), em 1323 K onde a superfície do substrato de Cu foi preparada por meia hora (*annealing*) antes da liberação do gás de metano (CH_4 , 3,5 sccm de fluxo). Depois disto o crescimento foi feito por meia hora em uma atmosfera feita da mistura entre os gases de H_2 e CH_4 .

Para os espectros Raman feitos sobre as amostras de grafeno sobre SiO_2/Si foi necessário empregar o processo de transferência em meio úmido similar ao proposto pela referência (9). Entretanto, no nosso caso foi empregando um polímero diferente (PU), esta parte do processo faz parte da tese de doutorado do colega de laboratório Gil Capote, ainda em andamento.

7.2

Apêndice B

As medidas feitas por STM/STS fizeram-se usando as pontas de W produzidas pelo sistema desenvolvido no laboratório de Revestimento Protetores da PUC-Rio, o qual é mostrado na figura 7.1. Este sistema está baseado no capítulo 2 da referência (57).

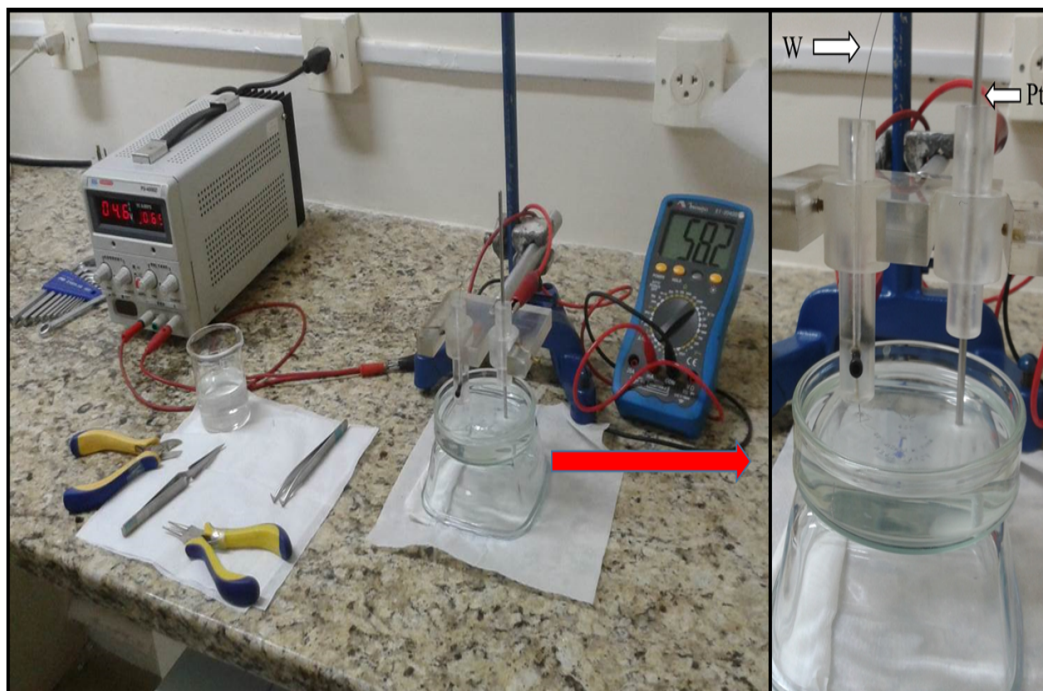


Figura 7.1: Sistema de preparação das pontas de W para as medidas de STM/STS. Os componentes básicos são mostrados na imagem: fonte DC (20 V), fio de W e contraeletrodo de Pt, e o multímetro. Sistema desenvolvido no laboratório de Revestimentos Protetores da PUC-Rio.

Na parte instrumental, as pontas de tunelamento foram preparadas por ataque eletroquímico em um fio de tungstênio (W) com um diâmetro de 0,25 mm em uma solução de NaOH (4 M) e o contraeletrodo usado foi de Pt como mostrado na figura anterior. A fonte usada foi do tipo DC e a tensão de trabalho neste caso específico foi de 5 V. O formato das pontas foi caracterizado mediante o MEV e é mostrado na figura 7.2 e 7.3.

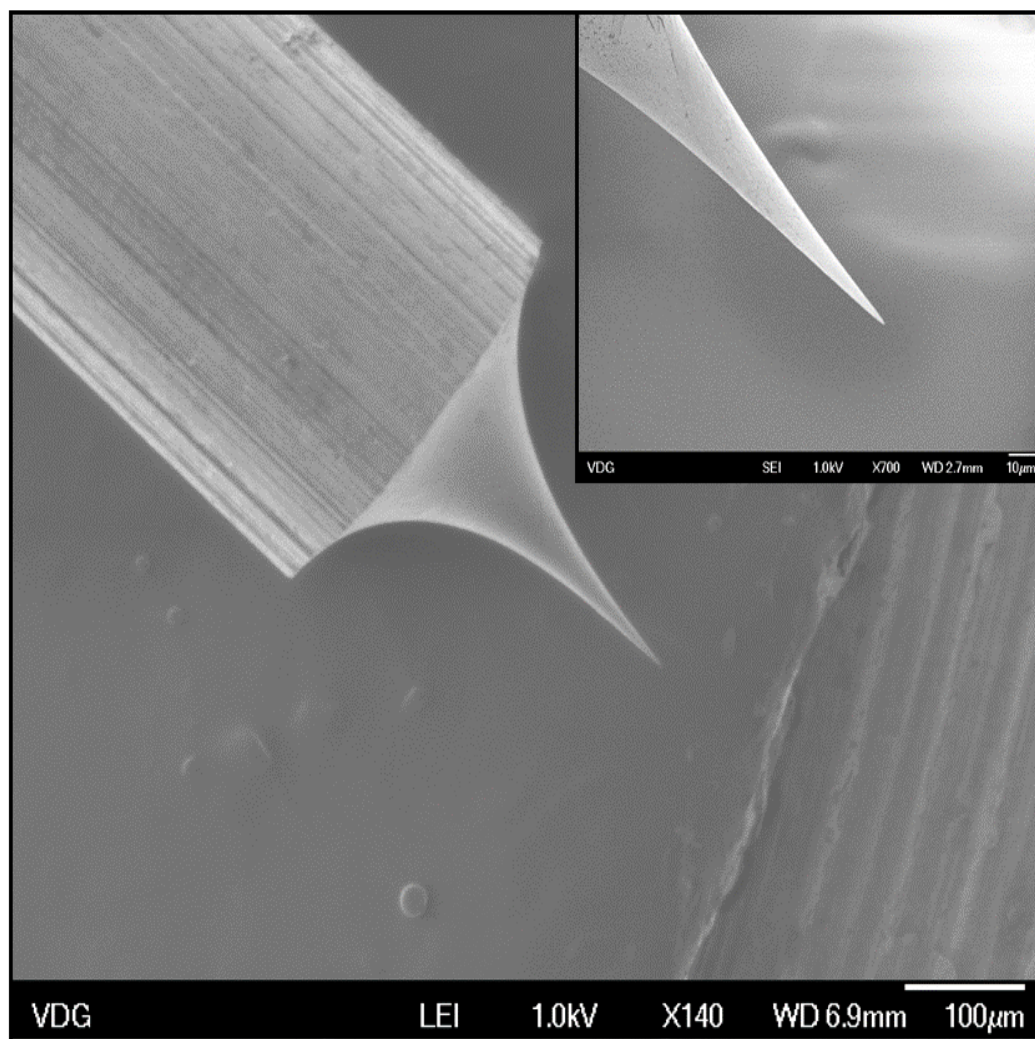


Figura 7.2: Imagens morfológicas das pontas de W feitas com o sistema mostrados na figura 7.1, caracterizada mediante MEV. Esta ponta mostrada foi feita com os seguintes parâmetros: tensão de 5 V, solução NaOH (4 M). A figura inserida é um aumento da ponta de W.

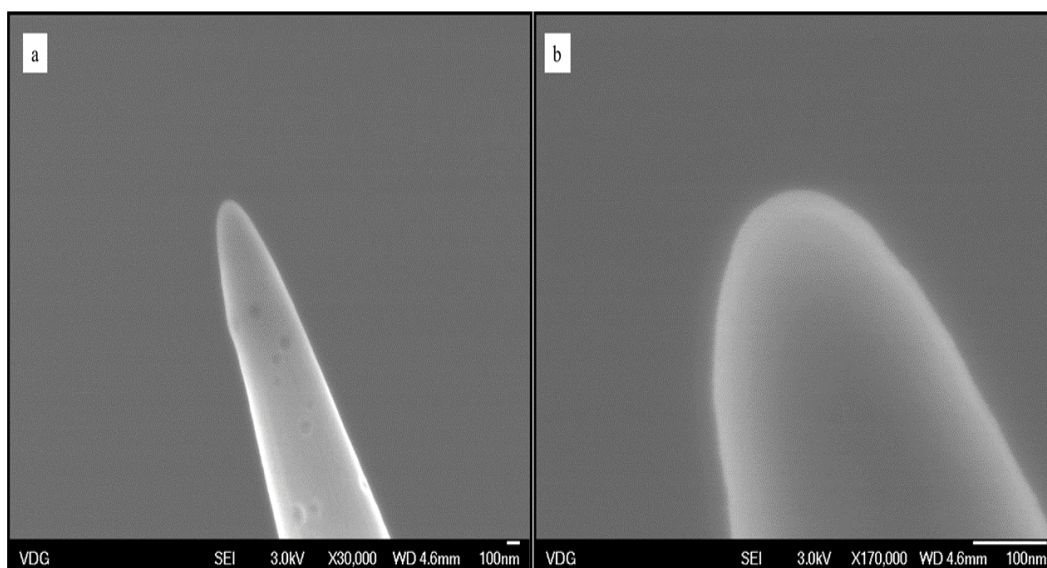


Figura 7.3: Imagens morfológicas das pontas de W feitas com o sistema mostrados na figura 7.1, caracterizada mediante MEV. Esta ponta mostrada foi feita com os seguintes parâmetros: tensão de 5 V, solução NaOH (4 M). (a) e (b) são imagens referentes à caraterização do formato da ponta de W. Estas imagens não foram tomadas da mesma ponta mostrada na Figura 7.2.

7.3 Apêndice C

Estas amostras de grafeno sobre Cu foram caraterizadas tanto pelo STM quanto pelo STS como é mostrado nas Figuras 7.3 e 7.4.

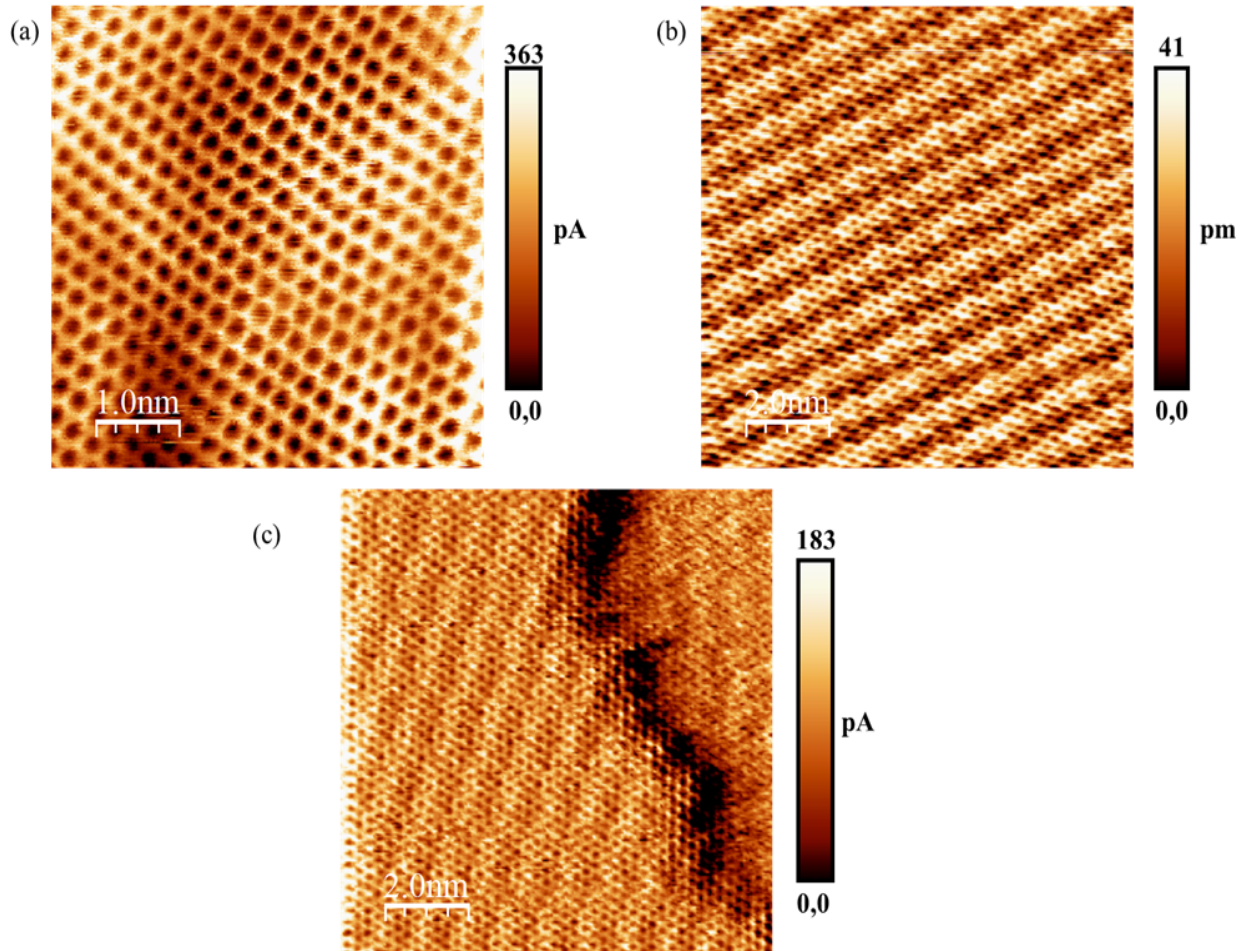


Figura 7.4: Imagens topográficas da estrutura do grafeno sobre Cu são mostradas em (a), (b) e (c). Em (a) as condições de tunelamento foram $V = 20$ mV, $I = 1,0$ nA, e se mostra a resolução atômica do grafeno, em (b) se mostra o Moiré entre a estrutura de grafeno e o Cu, as condições de tunelamento foram $V = 150$ mV, $I = 1,0$ nA, e em (c) mostramos um defeito devido a um degrau atômico e as condições foram $V = -250$ mV, $I = 0,5$ nA.

Os resultados mostrados pelos dados de STS, mostraram que a E_F está 110,0 meV acima do E_D , isso corresponde a uma concentração de elétrons de aproximadamente $8,0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

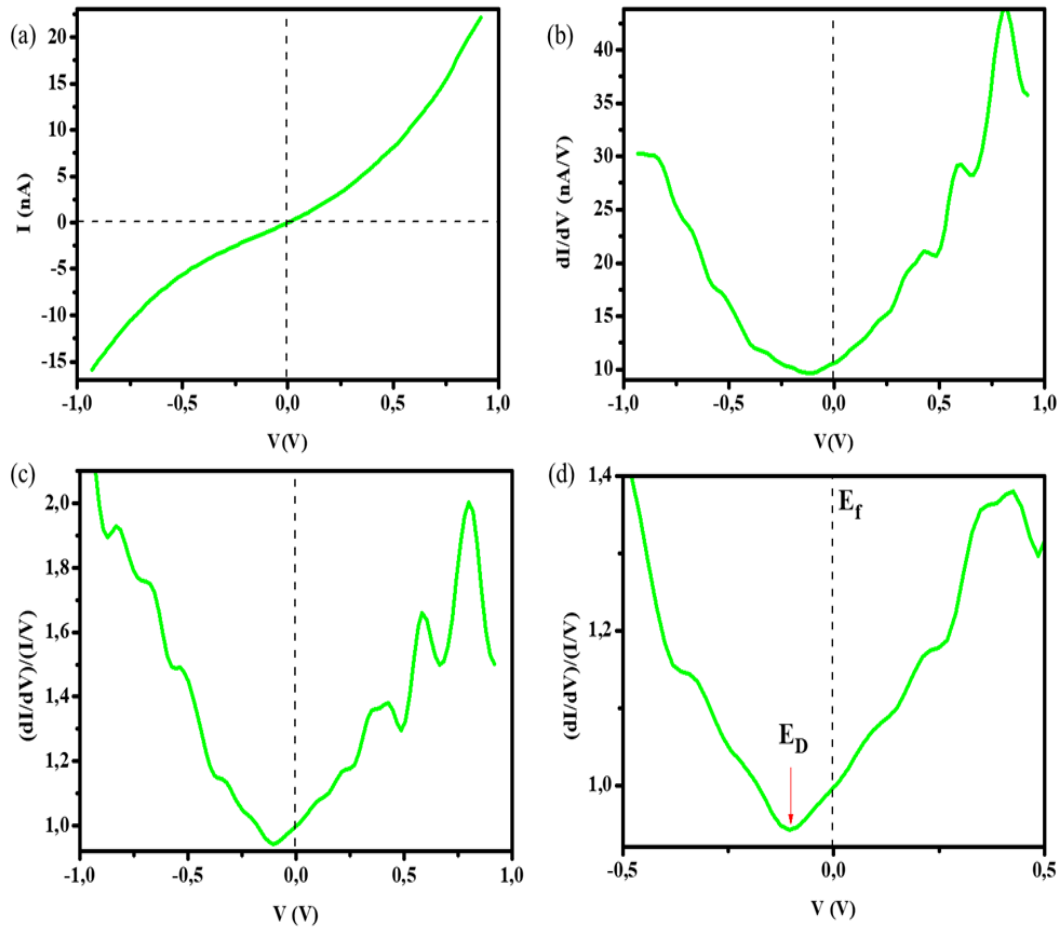


Figura 7.5: Típico espectro de STS do grafeno monocamada crescido sobre Cu. A curva em (a) é a relação de $I(V)$ vs V , onde indicamos as linhas de zero volt e zero corrente. (b) é a curva que representa a derivada de (a) ($dI(V)/dV$ vs V), em (c) temos a curva que representa a densidade local de estados (LDOS) da amostra do grafeno sobre o substrato de Cu, $(dI(V)/dV)/(I(V)/V)$ vs V e em (d) temos um aumento na região de zero volt do espectro em (c). Nos espectros (b),(c) e (d) especificamos o zero volt (nível de Fermi) e em (d) a seta vermelha indica o ponto de Dirac.