

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

DOUGLAS LAERTES DE FREITAS



**CRESCIMENTO DE GRAFENO VIA DEPOSIÇÃO QUÍMICA POR FASE
VAPOR (CVD) SOBRE DIÓXIDO DE SILÍCIO**

CAMPO GRANDE - MS

2018

DOUGLAS LAERTES DE FREITAS

**CRESCIMENTO DE GRAFENO EPITAXIAL VIA DEPOSIÇÃO QUÍMICA
POR FASE VAPOR (CVD) SOBRE DIÓXIDO DE SILÍCIO**

Projeto de pesquisa apresentado ao
Programa de Mestrado em Ciência dos
Materiais da Universidade Federal do Mato
Grosso do Sul sob a orientação do Prof. Dr.
Diogo Duarte dos Reis.

CAMPO GRANDE - MS

2018

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelas oportunidades concedidas e principalmente pelas pessoas que Ele tem colocado em minha volta, que, de alguma forma, tornam minhas batalhas mais brandas.

Quando enfrentamos um desafio e temos apoio da família e amigos, isso se torna algo menos cansativo e desgastante. Tenho muito a agradecer ao pessoal da minha casa, minha mãe Cleide que sempre busco a orgulhar. De vez em quando ela entrava no meu quarto de madrugada e via-me estudando e estipulava um prazo para dormir porque tinha que trabalhar no outro dia cedo, depois ela voltava e encontrava-me na mesma condição, então começava os sermões e ameaças que desligaria o computador.

Tive um grande apoio também do meu primo Paulo Ricardo e do meu irmão Érick Fellipe que abraçaram esse curso comigo, pois não mediram esforços para tomar conta de casa e dos negócios, muitas vezes resolvendo tarefas minhas para que eu pudesse ficar no laboratório realizando as pesquisas, então sou muito grato a esses meninos, não só por causa da força nesse mestrado, mas sim pela grande equipe que formamos.

Dentro ainda dos agradecimentos ao pessoal de casa, tenho que citar meu grande amigo Thiago Quevedo, uma pessoa incrível, dedicado e com um potencial fenomenal, sempre correndo atrás de se capacitar e com isso me incentivando a acompanhá-lo, praticamente devo a ele este curso.

Para finalizar os agradecimentos às pessoas da minha casa, não posso deixar de citar uma que lutou comigo esse tempo todo, minha namorada Claudiane Higa, tadinha como ela sofreu com esse curso, privando-se de muitas coisas, aguentando cada stress, mas sempre se mostrando muito parceira e incentivadora, enchendo-me de forças cada vez que apresentava uma dificuldade.

Uma das maiores aquisições que obtive nesse mestrado, além do conhecimento adquirido, foi estar perto da equipe de professores que nos despertam admiração por suas habilidades e conhecimentos. Primeiramente tenho que citar meu orientador, Diogo Reis, que à primeira vista tive o pressentimento que seria um professor fechado, sem muita comunicação, porém isso foi só um pressentimento

errôneo, pois vi que é uma pessoa incrível, mostrando-se um excelente profissional, com conhecimentos fantásticos e técnicas de aulas que admirei muito.

Tive muita sorte em tê-lo como orientador, sua preocupação com o caminho que se levava a pesquisa e desdobrando-se em mil para conseguir parcerias e viagens para caracterização das amostras. Sua orientação, não só me incentivou como também me fez cobrar mais de mim para apresentar trabalho com bons resultados para que veja que todo seu esforço não foi em vão. Então Professor, agradeço-te muito por ter me orientado e, com certeza, fizemos uma grande amizade.

Devo mencionar meus agradecimentos também ao meu co-orientador, Alémmar, uma figura que causa inveja pela capacidade de resolver problemas e pela criatividade de fazer suas invenções com materiais reciclados para ajudar nas pesquisas dos alunos. Agradeço-te por ter compartilhado seu conhecimento que me ajudou muito na área da pesquisa desse trabalho.

Aos outros professores que fizeram parte desse curso, deixo meus agradecimentos por ter partilhado um pouco de seus conhecimentos. Alguns tive mais contato e pude conversar um pouco mais, como o Professor Cícero, uma pessoa muito legal, animado, o Professor Diego, que no começo achei que era um “*play boy*” que estava no lugar errado, mas depois vi o quanto é um “crânio” e muito gente boa também.

Agradecer grandemente a Professora Dorotéia que permitiu o uso do Laboratório de Catálise da UFMS, onde foi desenvolvido a maior parte dessa pesquisa. Aos professores Rafael da Silva e Ricardo Henrique do DQI (Departamento de Química) da Universidade Estadual de Maringá (UEM) os quais, não só abriu as portas do laboratório, como nos ajudou na caracterização de algumas amostras. Isso nos rendeu dados de grande valia para este trabalho.

E por final agradecer a todos dessa turma de mestrado, que unimos forças e trocamos conhecimentos para que todos conseguissem bons resultados, em especial agradecer o Paulo Renato, que me ajudou muito nos primeiros dias no laboratório e em boa parte das caracterizações.

Agradeço também o CNPQ, a CAPES e o INFI, que colaboraram para a realização desse curso.

RESUMO

O presente trabalho reporta os resultados obtidos no crescimento epitaxial de grafeno diretamente sobre o substrato de SiO_2 através do método de deposição química em fase vapor (CVD), utilizando vapor catalítico provindo de uma folha de Cu. A maneira empregada objetivou depositar um material livre de impurezas, preservando a qualidade ao evitar os processos de transferências que ocorrem nos métodos regulares. As caracterizações das amostras foram realizadas utilizando Microscópio Óptico, Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) e Espectroscopia Raman, as quais possibilitaram verificar a presença de grafeno em pequenos domínios e livre de impurezas. Amostras de controle foram realizadas para compreender o papel dos agentes envolvidos no processo. Contudo, através disso, foi possível verificar formações interessantes de materiais, como nanofios, estruturas nanométricas cúbicas e outras tipos de formações que estarão expostas no decorrer do trabalho.

ABSTRACT

In this work will be reported the results obtained in the epitaxial growth of graphene directly on the SiO₂ substrate through the chemical vapor deposition (CVD) method, using catalytic steam coming from a Cu sheet. The methodology used was to deposit a material free of impurities, preserving quality by avoiding the transfer processes that occur in regular methods. The characterization of the samples was performed using Optical Microscope, Scanning Electron Microscope (SEM), Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and Raman Spectroscopy, which allowed to verify the presence of graphene in small domains and free of impurities. Control samples were obtained to understand the role of the agents involved in the process of graphene growing. However, through this, it was possible to verify interesting formations of materials, such as nanowires, cubic nanometric structures and other types of formations that will be exposed further.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 GRAFENO.....	6
2.1 APLICABILIDADE.....	8
2.2 PROPRIEDADES DO GRAFENO	11
2.3 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO GRAFENO.....	12
2.3.1 MICROCLIVAGEM MECÂNICA.....	12
2.3.2 SUBLIMAÇÃO DE CARBETOS.....	13
2.3.3 DEPOSIÇÃO QUÍMICA NA FASE VAPOR (CVD).....	14
3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	15
3.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	15
3.1.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN NO GRAFENO.....	17
3.2 MICROSCOPIA ÓPTICA	19
3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	20
4 CRESCIMENTO DE GRAFENO SOBRE SiO ₂ E CARACTERIZAÇÃO	23
4.1 ETAPAS.....	23
4.2 CRESCIMENTO DE GRAFENO POR LPCVD	24
5 CRITÉRIOS PARA CARACTERIZAÇÃO	28
5.1 RESULTADOS OBTIDOS	29
5.1 RESULTADOS INESPERADOS.....	44
6 CONCLUSÃO.....	50

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS51

1 INTRODUÇÃO

O modo de vida moderno é moldado pelo grande acesso a dispositivos eletrônicos, sendo isso possível graças à invenção do transistor, um dispositivo eletrônico criado a partir do descobrimento dos materiais semicondutores. Ou seja, fundamentalmente, a sociedade se apresenta hoje dessa forma graças a descoberta e desenvolvimento de uma classe de materiais, os semicondutores [1]. Por si só, isso demonstra a grande importância no desenvolvimento de novos materiais para o avanço da humanidade.

Atualmente, uma classe de materiais que apresenta potencialidades para revolucionar nosso modo de vida são os materiais de carbono de baixa dimensionalidade, como os fulerenos, nanotubos e o grafeno [2][3].

Mas o interesse pelas pesquisas envolvendo materiais de carbono existe há muito tempo devido às propriedades químicas, ópticas e eletrônicas que esses materiais apresentam [4]. Por exemplo, o grafite, o alótropo mais abundante do carbono, é utilizado desde a pré-história como pigmento para pinturas e foi o primeiro material a base de carbono a ser largamente investigado do ponto de vista científico. Essa investigação do grafite abriu as portas para a investigação de outros materiais formados pelo carbono [5].

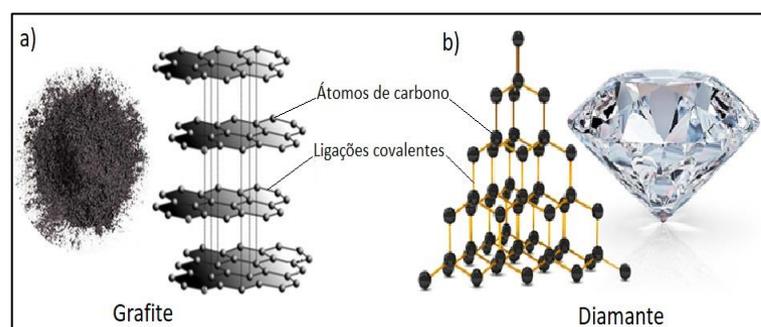


Figura 1: (a) Grafite [6] e (b) diamante [7] com suas estruturas cristalina, respectivamente.

Até pouco tempo se conhecia apenas o grafite e o diamante como sendo materiais compostos exclusivamente de carbono, a diferença entre eles se dá apenas

pelo modo que esses átomos fazem suas ligações nesses materiais. A Figura 1 ilustra esses dois materiais com seus arranjos atômicos.

O surgimento da mecânica quântica na primeira metade do século XX proporcionou informações que ajudaram a compreender comportamentos, até então, inexplicáveis de diversos tipos de materiais, como condutividade e viscosidade. Isso também acarretou grandes avanços em relação aos elementos alópticos do carbono, como métodos de análises e descobrimento de novas estruturas [8].

Em 1985 foi descoberto uma molécula tridimensional possuindo arranjo atômico de 60 átomos de carbono, formando um poliedro com hexágonos e pentágonos semelhante a uma bola de futebol, denominada fulereno, ou C_{60} [10], ou C_{60} , cuja estrutura está representada na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** seguir.

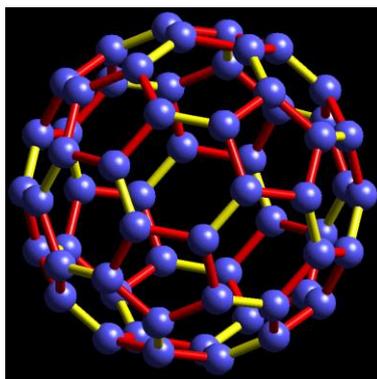


Figura 2: Representação de uma molécula de fulereno [11]

O fulereno possui propriedades físicas e químicas únicas devido ao formato, o modo de ligação e a sua estrutura eletrônica.

Áreas da medicina e da bioquímica mostraram interesse por esse elemento, principalmente, pelo seu formato que possibilita armazenar em seu interior outro elemento ou molécula. Essas características possibilitam o uso dessa molécula para o transporte de medicamentos de alta toxicidade até locais específicos, combatendo diretamente as células alvos, diminuindo os efeitos colaterais [12].

O desafio encontrado para a utilização do fulereno é sua insolubilidade em água [14][15]. Compostos com outros elementos, como carboidratos, piridinas, tetrazóis e

oxadiazol, vêm sendo formados com o fulereno para ajudar na solubilidade e investigação de aplicações [13].

Houve um aumento na investigação para descobrir novos elementos com a modificação do arranjo dos átomos de carbono ao ver que o fulereno poderia ser obtido a partir de uma rede plana desses átomos.

Anos mais tarde, em 1991, foi apresentado uma nova classe de materiais alotrópico ao carbono que eram dispostos de maneira a formar um tubo em escala nanométrica, Sumio Iijima causou uma grande revolução ao apresentar um material com propriedades superiores a qualquer outro daquela época, os nanotubos de carbono (NTC) [17].

Os nanotubos podem se apresentar de duas formas, com parede simples ou com paredes múltiplas, conforme mostrado na Figura 3, ambos detêm a característica de possuir alta resistência mecânica. Os NTC de paredes múltiplas são nanotubos com dois ou mais NTC concêntricos no seu interior, como pode ser visto na Figura 3b abaixo. As propriedades desse material dependem da maneira como são formados, por exemplo, o diâmetro e o ângulo de enrolamento determinam se o material apresentará características de um condutor ou de um semicondutor [18].

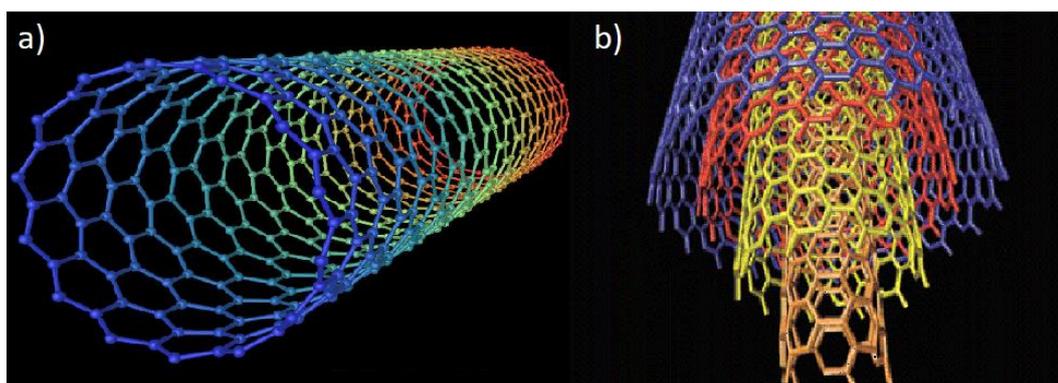


Figura 3: a) Nanotubo carbono de parede única e b) Nanotubo carbono de múltiplas paredes [21].

As diferentes propriedades presentes nos nanotubos de carbono tornam-no excelente material para diversas aplicações. Possui elevada resistência à ruptura sob tração, superior ao aço, em torno de duzentas vezes. Quando condutores, tem

excelente condução térmica e elétrica. Seus portadores de cargas chegam a ser até mil vezes mais rápidos que o cobre (Cu) [19].

As características condutoras somado a sua dimensão fazem dos NTC um excelente material a ser empregado na fabricação de telas de dispositivos [23]. Como semicondutor, ele pode ser empregado em circuitos eletrônicos para diminuir as dimensões de dispositivos. Possui excelente propriedade mecânica, em torno de cem vezes mais resistente que o aço no quesito de ruptura sob tração [24], logo, pode ser aplicado na fabricação de compósitos para melhorar a qualidade de outros materiais [25].

Pesquisas envolvendo átomos de carbono foram potencializadas na década de 90 com a descoberta desses dois materiais, fulereno e nanotubos de carbono. O material que será discutido a diante é resultado dessa investigação e, assim como ocorreu em 1991 com a descoberta de Sumio Iijima, promete realizar significativos avanços na sociedade.

Tido como base para formação do fulereno e de nanotubos, esse material apresenta características interessantes que vêm sendo estudados há um bom tempo, porém somente em 2004 conseguiram isolá-lo, quando os pesquisadores Geim e Novoselov [26] realizavam microclivagem mecânica.

Ao esfoliar uma fita adesiva sobre uma placa de grafite, verificou-se que um pouco do material havia aderido na fita. O excesso desse material aderido foi retirado aos poucos com auxílio de outra fita, até que restou apenas uma única camada de átomos de carbono, ordenados em uma rede hexagonal bidimensional (2D). Nesta façanha, Geim e Novoselov obtiveram êxito de isolar o grafeno, isso lhes rendeu o prêmio Nobel de Física em 2010 [27].

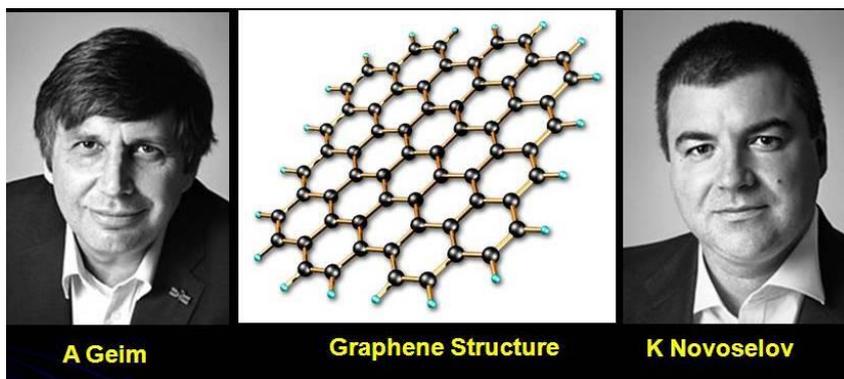


Figura 4: Imagem dos pesquisadores A Geim e K Novoselov e ao centro mostra a estrutura do grafeno [20].

Detentor de característica de energia peculiar, o grafeno se mostra um material interessante para emprego tecnológico, especialmente na eletrônica. Ele se comporta como um metal, provendo excelente condução elétrica, mas o que o torna especial é a possibilidade de controlar a condução através de um campo elétrico, conforme acontece nos semicondutores [28].

Este material possibilitará, entre diversas aplicações, a construção de dispositivos eletrônicos de alto desempenho, chips com velocidade de processamento fantástico e construções de dispositivos condutores transparentes [29].

O presente trabalho discorrerá sobre características, modos de obtenção, caracterização e peculiaridades do grafeno. Apresentando as conclusões da comparação dos resultados das diferentes receitas utilizadas nos processos de crescimento do grafeno via deposição por fase vapor, que objetivava depositar o material diretamente sobre o dióxido de silício com qualidade e livre de resíduos.

Foi analisada a maneira empregada nesse processo, onde o metal catalisador, que era utilizado no processo tradicional, foi substituído por uma folha de Cobre para fornecer vapor catalítico remotamente. Dessa maneira, o grafeno seria crescido diretamente sobre um substrato dielétrico livre de contaminação por metal residual [15].

No processo convencional, o grafeno é crescido sobre uma superfície metálica, normalmente utiliza o Cobre, para então ser realizado o processo de transferência para o substrato dielétrico. Nesse processo o filme é passado para um polímero e

depois para o substrato final. Esse processo deprecia a qualidade do filme e ainda o deixa com impureza [15].

A caracterização do material sintetizado ocorreu através da Espectroscopia Raman, o qual mostrou se o material crescido estava em boa qualidade e em mono camada.

A análise realizada, através da Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia mostrou se o grafeno crescido utilizando de vapor catalítico realmente ficou livre de impurezas de materiais residuais.

2 GRAFENO

Grafeno é um cristal atômico bidimensional de átomos de carbono hibridizados dispostos de maneira que formam uma camada única de átomos [30].

Os átomos de carbono possuem 6 elétrons na camada de valência ocupando o estado de energia $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$. A hibridização do carbono ocorre quando um elétron do subnível $2s$ recebe energia suficiente para subir ao subnível $2p$, os dois no mesmo nível poderão se combinar de três maneiras. De acordo com essa combinação formará átomos hibridizados do tipo sp , sp^2 ou sp^3 [31].

No grafeno esses elétrons estão no estado de hibridização sp^2 formando uma rede hexagonal bidimensional, pelo seu formato esse tipo de estrutura também é conhecido como favo de mel [32], como exposto na Figura 5:



Figura 5: Representação da estrutura atômica (cristalina) do grafeno: uma única folha de átomos de carbono ligados entre si. Imagem retirada de [33]

O átomo de carbono no estado sp^2 possui três orbitais hibridizados e um puro. Nessa rede hexagonal o carbono faz ligações covalentes, sendo três ligações sigma (σ) em um mesmo plano e o orbital que permanece com o elétron puro (P_z) realiza ligação pi (π) perpendicular ao plano das ligações sigma.

As ligações sigma são realizadas com ângulo de 120° uma da outra. A principal característica que esse tipo de ligação é de dar à rede grande resistência mecânica, pois são bastante fortes devido à sobreposição dos orbitais [34].

Já a ligação Pi (π) é formada no eixo Z entre os elétrons puros que restaram do processo de hibridização dos átomos envolvidos. Essa ligação é formada pela aproximação lateral do elétron puro com o do seu vizinho mais próximo. Esse tipo de ligação permite a migração de elétrons, os quais ficam livres para percorrerem por toda a superfície da rede cristalina, isso proporciona ao grafeno outra de suas principais características, a condução térmica e eletrônica [35].

A Figura 6 mostra como são realizadas as ligações entre os átomos hibridizados no estado sp^2 .

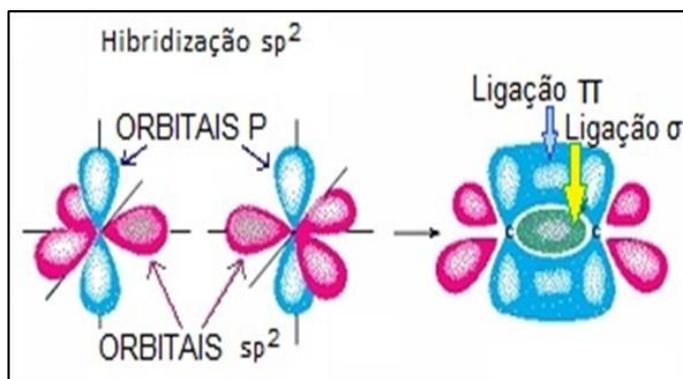


Figura 6: Ligações dos átomos hibridizados de carbono presente na estrutura cristalina do grafeno [34].

O modo e as características dessas ligações fazem o grafeno exibir uma série de propriedades peculiares que tem sido denominado até como o “material milagroso” do Século 21 [37].

Entre várias particularidades, essas ligações fazem o grafeno apresentar excelentes propriedades mecânica e eletrônica, além de ser flexível, transparente, permite a passagem de mais de 97% da luz e é impermeável, bloqueia até a passagem de um átomo de hélio [38][39].

Suas propriedades alotrópicas com atributos superiores despertam o interesse de sua aplicação em vastos campos da tecnologia, principalmente aqueles que necessitam do emprego de estruturas em escala nanométrica [40].

2.1 APLICABILIDADE

O grafeno é o material mais versátil já descoberto. Diferencia-se por ser finíssimo e extremamente forte, capaz de conduzir calor e eletricidade melhor que qualquer outro material já descoberto. Essas características somado a possibilidade de ser utilizado em diferentes formatos, como cilíndrico (nanotubo de carbono) e esférico (fulereno) [41], torna-o um material de grande importância para integrar vastos números de aplicações.

Primeiramente poderia ser atribuído para o aperfeiçoamento dos dispositivos já existentes e compor dispositivos em conjunto com outros materiais 2D para formação de aparelhos menores e mais eficientes.

O potencial desse material é visto ao compará-lo com o silício, que é o material mais utilizado atualmente em dispositivos. Testes preliminares mostraram que o grafeno suspenso e em baixa temperatura superou em torno de quinhentas vezes a velocidade dos portadores de carga em relação aos do silício. Essa velocidade é reduzida consideravelmente quando o filme está sobre o óxido de silício, mesmo assim permanece sendo superior a qualquer outro semicondutor [42].

Há uma gama área de aplicação para o grafeno, uma revolução principalmente nas áreas da nanotecnologia, bioengenharia, setores da eletrônica, fotônica, aeroespacial, armazenamento de energia, telecomunicação, petróleo, transmissão de dados e compostos de materiais, promete ser ocasionado com o domínio desse material [43][44].

Por exemplo, na área da bioengenharia o grafeno possibilitará a criação de dispositivos sensoriais ultrarrápidos e eficientes para monitorar glicose e colesterol. Na área de nanotecnologia possibilitará criar dispositivos de alta performance, sensores de gás ultrasensíveis e foto sensores mais eficientes e de baixo custo, uma vez que células foto voltaicas atuais são confeccionadas utilizando normalmente silício, que, além de encarecer a produção, é menos eficiente, pois este material libera um elétron por vez ao receber a luz e para cada elétron liberado libera um fóton, acarretando perda potencial de energia em forma de calor.

Diferentemente do silício, o grafeno libera vários elétrons por cada fóton absorvido e ainda não perde energia em forma de calor. Isso já bastaria para mostrar que o grafeno deixaria o sistema mais hábil, porém ele ainda trabalha com todas as comprimentos de onda da luz, ao contrário daquele que é restrito apenas a um certo comprimento.

Sua característica de baixa absorção de luz –apenas 2,7% por camada– e sua alta mobilidade de elétrons faz dele um forte candidato para substituir o Índio na fabricação das telas de cristal líquido e das telas *touch screen*. O Índio é um elemento raro e de difícil reciclagem [45], sua substituição ocasionará telas com menores custos

de produção e inquebráveis, a Figura 7 ilustra o conceito de dispositivo fabricado com grafeno.

Outro grande avanço com o grafeno será no campo de processamento de dados. A frequência de operação dos transistores e microprocessadores atuais são determinados pelo tamanho e pela velocidade dos portadores de cargas. O grafeno possui altíssima velocidade dos portadores de carga e sua frequência de operação aumenta com a diminuição do seu tamanho [46], possibilitando a fabricação de microprocessadores menores com processamento na casa dos Terahertz [47].



Figura 7: Conceito de dispositivos fabricados com grafeno [48]

Essas características mostram que o grafeno é um forte candidato para substituição dos materiais atualmente utilizados na indústria eletrônica [49].

O que restringe sua aplicação é a dificuldade de reprodução em larga escala e com qualidade, sendo uma exigência estar nesse padrão para ser empregado em dispositivos, surge aí outro problema, nessas condições ele conduz elétrons tão bem que torna um semicondutor com banda proibida zero, o que significa que não é possível desligá-lo, por isso que hoje estão associando o grafeno com um substrato dielétrico, geralmente o óxido de silício, para criar esse mecanismo.

Como para o emprego em indústrias o grafeno precisa se apresentar em ótima qualidade, pesquisas vêm sendo desenvolvidas buscando métodos para obter filme com essa condição diretamente sob um substrato dielétrico e dessa forma ficar pronto para o uso em dispositivos, cancelando a etapa de transferência dos processos convencionais, preservando assim sua qualidade [50][51][52].

2.2 PROPRIEDADES DO GRAFENO

Considerado o mais forte já observado, o grafeno é um material ultraduro, possui um módulo de Young da ordem de 1000 GPa [53][54], significa ser 200 vezes mais forte que o aço [37] e até mesmo que o diamante dentro de suas proporções. Dessa forma, compósitos com grafeno terão propriedades mecânicas superiores.

Outro diferencial é a leveza, aproximadamente 0,77 miligramas por metro quadrado, próximo de cem vezes mais leve que o metro de papel [57].

As propriedades elétricas do grafeno se destacam pelo comportamento dos portadores de carga que agem como se não tivessem massa [58], isso faz com que ele tenha excelente condutividade térmica e elétrica [57][59].

A condutividade elétrica (até $2 \cdot 10^4$ S/cm) e a mobilidade eletrônica ($2 \cdot 10^5$ cm²/V.s, o que representa ser superior ao silício em mais de cem vezes [60]. Seus portadores de carga são mais rápidos que os do cobre e do silício por causa de sua estrutura de banda [61], pois o grafeno não possui gap de banda, por conta disso ocorrem mínimas alterações de resistividade [60].

A excelente propriedade eletrônica é devido às características dos portadores de carga, os quais se movimentam tão rápido chegando a um centésimo da velocidade da luz [62] e em apenas duas dimensões, exibindo o efeito Hall quântico (QHE) [63].

O efeito Hall quântico apresenta a qualidade eletrônica dos materiais, no grafeno esse efeito se apresenta em temperatura ambiente, diferentemente dos metais que necessitam estar em baixas temperaturas [62][64][65].

O comportamento eletrônico do grafeno é resultado da forte ligação anisotrópica e da baixa massa do átomo de carbono, que conseqüentemente, influencia diretamente nas propriedades térmica e termoelétrica desse material [66]. O efeito termoelétrico relaciona campo elétrico com gradiente de temperatura, ou seja, ele é gerado na conversão entre energia elétrica e energia térmica [67].

Essas características são obtidas pela maneira que os fônons viajam sobre a estrutura do material (fônons são excitações mecânicas dos átomos que se propagam por um material).

Ao propagar calor, na maioria dos materiais tridimensionais, o fônon viaja encontrando diversas barreiras originadas por uma série de colisões, acarretando em divisões e uniões, isso prejudica a propagação do calor ao longo do caminho. Entretanto é possível observar uma propagação quase sem perda, a qual ocorre no formato de uma onda, para isso a temperatura deverá estar próxima ao zero absoluto [68].

Em alguns materiais bidimensionais essa maneira de propagação do calor pode ser encontrada em temperaturas ambientes, assim como ocorre com o grafeno. Os fônons viajam juntos pelo material sem colisões, propagando o calor por um longo caminho rapidamente [68][69]

Para ter uma base, a condutividade térmica em uma camada única de grafeno é em torno de $3000\text{--}5300\text{ Wm}^{-1}\text{ K}^{-1}$ [70] superior à condução do silício ($148\text{ Wm}^{-1}\text{ K}^{-1}$) e do cobre ($\sim 400\text{ Wm}^{-1}\text{ K}^{-1}$) [60][71]. A velocidade da condução depende das características do grafeno, como largura, arestas e rugosidade [72]. Além da rápida velocidade dos portadores de carga, o grafeno conta ainda com a alta temperatura de fusão, superior a 3000°C em atmosfera inerte [73][74].

Essas propriedades são influenciadas pela qualidade do filme e isto está diretamente ligado às formas de obtenção.

2.3 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO GRAFENO

Não há uma maneira específica para a obtenção do grafeno, a seguir será exposto as principais técnicas e suas características.

2.3.1 MICROCLIVAGEM MECÂNICA

Há registros que o grafeno vem sendo estudado desde 1859, quando o pesquisador D.C. Brodie descobre a estrutura do óxido de grafite obtido através do tratamento do grafite com uma mistura de clorato de potássio e ácido nítrico [79], mas

apenas em 2004 que pesquisadores mostraram como isolar folhas de grafeno individuais [57].

A descoberta desse método de isolar o grafeno foi de maneira simples, realizaram microclivagem mecânica em uma placa grafite e perceberam que uma estrutura em camadas havia se fixado na fita que foi utilizada nesse procedimento, então colocaram essa fita com esse material sobre substrato de silício [12]. Ao retirar a fita, perceberam que um pouco das camadas havia permanecido no substrato. Utilizando de outra fita fizeram novamente esta operação para retirar as camadas em excesso e assim repetindo até que permanecesse apenas uma camada no substrato [57]. Este método pode ser visto logo adiante na Figura 8.

Este processo produz grafeno de forma não uniforme e não pode ser produzido em larga escala, o que o torna inviável, pois para usufruir de suas propriedades é necessário que cubra totalmente a superfície de um substrato.

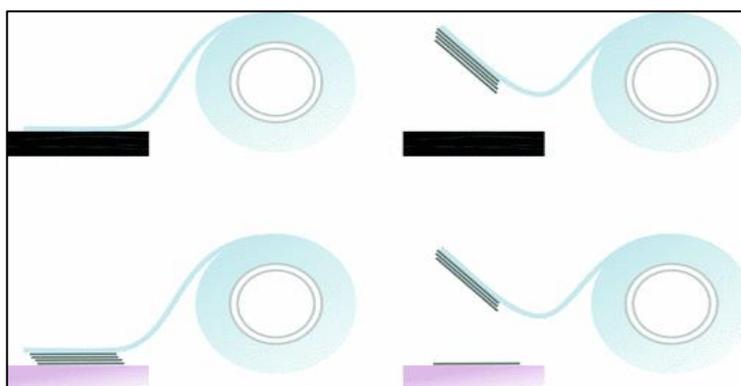


Figura 8: A técnica de clivagem micromecânica (método "Scotch-tape") para a produção de grafeno. Fileira superior: A fita adesiva é usada para clivar as camadas superiores de grafite de um cristal em massa do material. Parte inferior esquerda: A fita com flocos [79]

2.3.2 SUBLIMAÇÃO DE CARBETOS

Nesta técnica o grafeno é formado a partir da sublimação de um elemento químico do carbeto diferente do carbono. O carbono originado na sublimação se

reorganiza formando a rede hexagonal do grafeno. Normalmente utiliza o carvão de silício (SiC) sob vácuo [62].

2.3.3 DEPOSIÇÃO QUÍMICA NA FASE VAPOR (CVD)

Considerado a mais confiável e com resultados em melhores escalas, a técnica CVD (*chemical vapor deposition*) é largamente empregada especialmente para o grafeno voltado à eletrônica, fotônica e optoeletrônica [42][81][82]. O processo utiliza precursores na fase vapor para obter uma reação química para formar um filme fino sólido através da deposição atômica ou molecular.

A amostra é posta no interior de um tubo de quartzo e então colocado dentro de um forno. Normalmente se utiliza do cobre como amostra, por causa da sua baixa solubilidade de carbono que facilita a análise da cinética do crescimento. O processo pode ser realizado sob vácuo (LPCVD- *Low Pressure Chemical Vapor deposition*) [84] ou em pressão ambiente (APCVD- *Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition*) [85].

Em certa temperatura é realizado um tratamento térmico com o intuito de aumentar os grãos do material catalisador, isso ajuda a ter uma deposição mais uniforme [83], após isso, é liberado o fluxo de um gás carbonáceo que tem suas moléculas quebradas com a temperatura. Essas moléculas fixam no substrato realizando ligações e outras reações químicas resultando no crescimento do grafeno.

As vantagens desse processo é a formação de grafeno com alta qualidade e a possibilidade de reprodução em maior escala. Sendo isso um dos requisitos para o grafeno ser empregado na fabricação de dispositivos eletrônicos, necessitando ainda que ele esteja sobre um substrato dielétrico. Na Figura 9 abaixo mostra o esquema básico de um processo CVD.

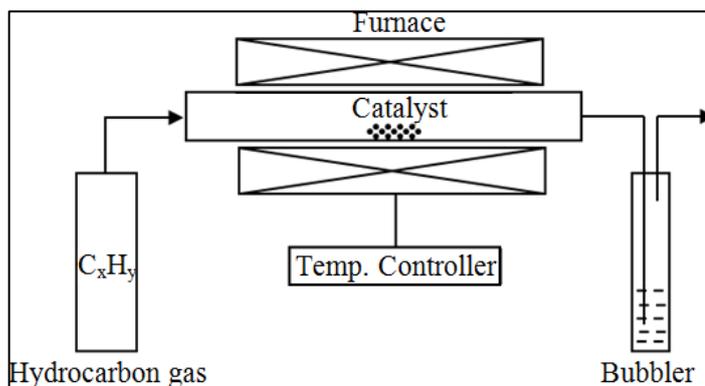


Figura 9: Esquema básico do processo CVD [86].

Procedimentos regulares crescem o filme de grafeno em um certo substrato, para então transferi-lo para o substrato necessário para sua aplicação na indústria, normalmente utiliza o Si ou SiO_2 [87], porém pesquisas recentes estão mostrando que é possível crescer grafeno diretamente sobre um substrato dielétrico com o método CVD.

3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Há grande variedade de modos de caracterização para o grafeno na literatura, que são empregados de acordo com o que se pretende analisar, como quantidade de camadas, qualidade do filme e outras propriedades. A diante serão apresentados um breve contexto falando sobre algumas das técnicas de caracterização utilizadas nesse trabalho.

3.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Quando uma luz monocromática atinge a superfície de um material a luz se divide em duas parcelas, uma parcela é transmitida e a outra absorvida pelo material. A luz absorvida é reemitida com dois tipos de frequências, uma com a mesma intensidade da luz incidente e a outra com intensidade diferente devido a interação com os modos vibracionais dos átomos do material. Esta fornece dados para este

método de caracterização e é denominada espalhamento inelástico, ou Espalhamento Raman [88].

A Espectroscopia Raman decodifica esse espalhamento inelástico e provê informações químicas, estruturais, modos vibracionais, rotacionais e outros modos de baixa frequência, possibilitando desvendar não só as informações vibracionais como eletrônica do sistema [93].

Mas o que seria esse espalhamento inelástico da luz?

Observada primeiramente em 1928 pelo cientista indiano Chandrasekhara Venkata Raman [89], Raman percebeu que uma parcela da radiação espalhada quando um material recebe um feixe de luz monocromática tinha frequência diferente da incidida. Para a parcela que não houve diferença é denominada Espalhamento Elástico, ou Espalhamento de Rayleigh, já essa que Raman observou, é denominada Espalhamento Inelástico, ou Efeito Raman [91].

A Figura abaixo mostra o conceito básico de funcionamento do aparelho Espectroscopia Raman. Basicamente um filtro capta e separa a luz dispersada ao incidir uma luz monocromática sobre a amostra. Esse filtro permite a passagem apenas da fração do espalhamento inelástico dessa luz para uma grade de difração que o direciona para os decodificadores realizarem a leitura do material [92].

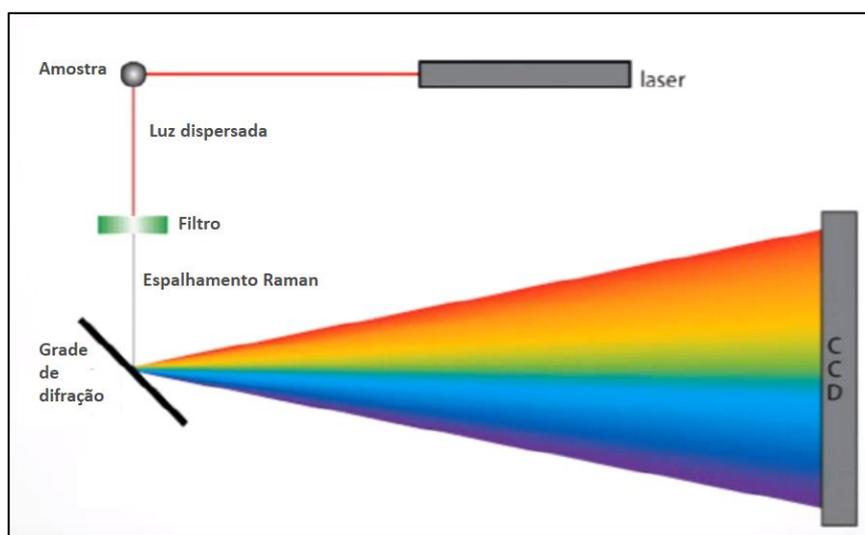


Figura 10: Conceito de funcionamento do aparelho de Espectroscopia Raman [92]

Raman concluiu que o espalhamento era formado de acordo com a interação da radiação eletromagnética com os modos normais de vibração de cada material, a correta interpretação desse sistema forneceria dados que possibilitaria a caracterização de praticamente qualquer material [90].

3.1.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN NO GRAFENO

Essa técnica permite fornecer informações sobre a relação de dispersão de fônons que é uma das propriedades físicas mais fundamentais de um sólido [94][95][96], permitindo coletar importantes características estruturais e eletrônicas dos materiais provindo do carbono [97][98].

Informações sobre desordem e defeitos na estrutura do cristal podem ser verificados a partir da intensidade dos picos das bandas.

A banda D mostra o grau de desordem da estrutura cristalina ao longo do material [99][100][101], isso é determinada pela relação de intensidade entre a banda D e banda G (I_D/I_G). A banda G é comum em todos os sistemas em materiais carbonosos com hibridização sp^2 [102] é originado por um processo de espalhamento Raman de primeira ordem e revela a situação da camada de grafeno e mostra se há dopagem ou cargas superficiais[31]. As bandas G', ou 2D, mostra a ordem de empilhamento das folhas de grafeno, como ilustrado na Figura 11 (b). Essa técnica foi classificada como a melhor ferramenta para se verificar a ordem de empilhamento [103][104][105].

A Figura 11 (a) mostra um Espectro Raman típico de uma amostra de grafeno com todas essas bandas.

Auxiliado por um espectrômetro para a identificação das frequências da luz remitidas pelo material, o Efeito Raman emite informações através de gráfico que gera dados de cada substância do qual o material analisado é composto, originando uma espécie de código para a identificação.

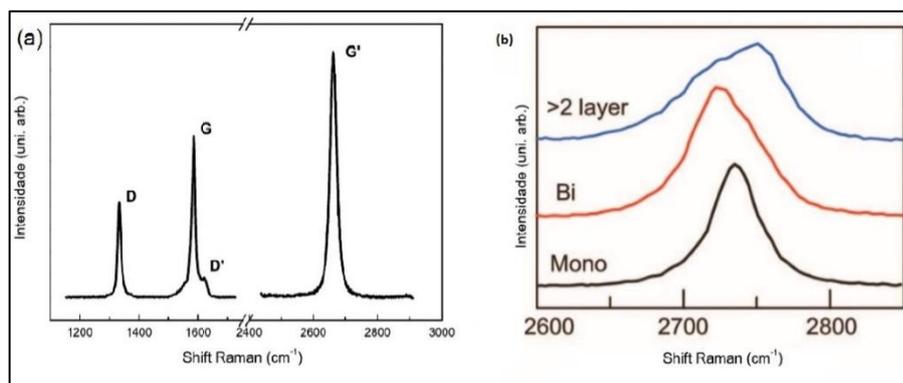


Figura 11: (a) Espectro Raman típico de uma amostra de grafeno [93], (b) Espectro Raman do Pico 2D do grafeno mono, bi e multicamadas [107].

O grafeno deve se apresentar com excelente qualidade estrutural para prover de todas as propriedades que o torna especial, dessa forma a espectroscopia Raman é uma das principais ferramentas para a este tipo de verificação [108], pois, conforme foi visto, essa técnica fornece dados sobre a qualidade do material, número de camadas, nível de dopagem, condutividade térmica, impurezas, presença de desordem e processos anarmônicos são obtidos por essa técnica, além de revelar fenômenos físicos tais como a anomalia Kohn (um comportamento anômalo na dispersão de fônons do grafeno) e a quebra da aproximação de Born-Oppenheimer (desacoplamento dos movimentos eletrônicos e nucleares) [106][108].

A Figura 12 mostra o espectro Raman do grafite, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido, sendo vista a banda G a 1597cm^{-1} , 1607cm^{-1} , e 1595cm^{-1} , e a banda D em 1365cm^{-1} , 1364cm^{-1} , e 1355cm^{-1} respectivamente[109].

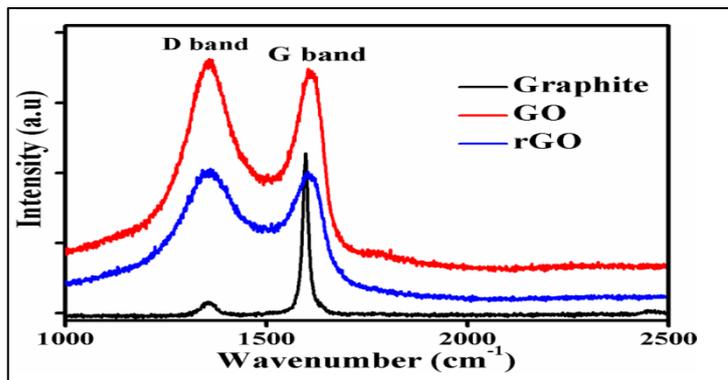


Figura 12: Espectro Raman do grafite, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido [109].

3.2 MICROSCOPIA ÓPTICA

A microscopia óptica é basicamente formado por conjunto de lentes e por uma fonte de luz que permite a visualização da superfície da amostra para análise de sua microestrutura.

Esse sistema limita-se a uma ampliação de até duas mil vezes o tamanho da amostra, dependendo do aparelho. Exemplo de uma amostra vista pelo microscópio óptico de dureza com ampliação de sessenta vezes pode ser vista na Figura 13 abaixo.

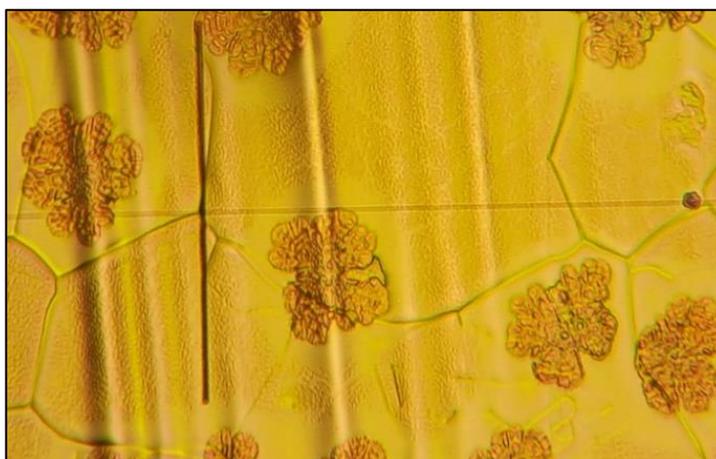


Figura 13: Superfície da amostra de cobre após passar pelo processo CVD. Ampliado em 60 vezes utilizando o microscópio óptico de dureza da UFMS.

Caso haja necessidade de análises mais profundas, com maior ampliação, é necessário o emprego de outros equipamentos, como o caso do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) que pode obter uma ampliação em torno de novecentos mil vezes.

3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura funciona basicamente através de emissão termiônica ou por aquecimento de um filamento de Tungstênio, que são utilizados para emitir um feixe de elétrons em direção à superfície de uma amostra.

Esse feixe inicia um trajeto passando primeiramente por um ânodo e então por lentes condensadoras utilizadas para focalizar uma pequena área na amostra em análise, em torno de 0,4 a 0,5nm. Prosseguindo o trajeto, o feixe passa por pares de bobinas de varredura e por lentes eletromagnéticas para então interagir com a superfície do material.

Com a interação na superfície do material, uma série de radiações são captadas e decodificadas, originando informações gerais da amostra [110]. O equipamento e o desenho esquemático podem ser vistos na Figura 14 abaixo.

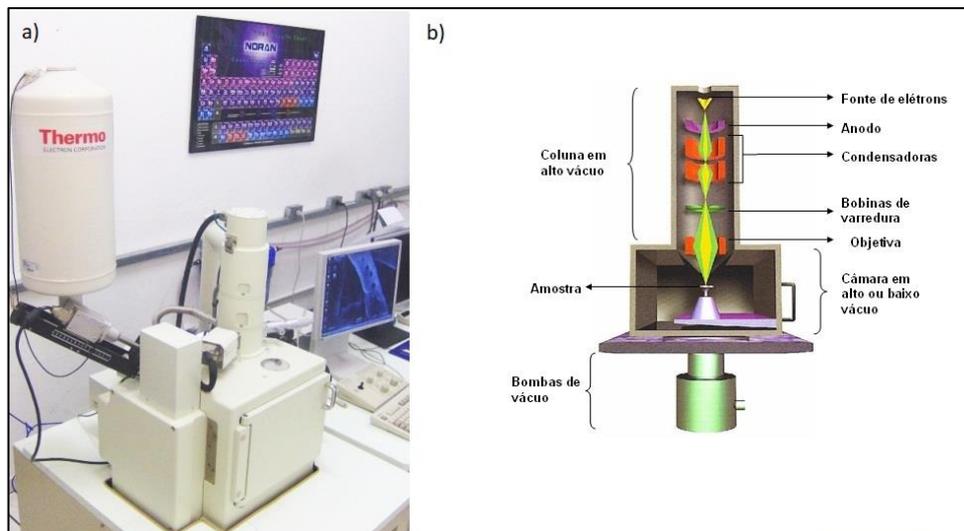


Figura 14: a) Microscópio óptico de varredura. b) Desenho esquemático da coluna do MEV [112].

A utilização desse equipamento permite realizar alta ampliação com excelente resolução não só de uma face, mas também em 3 dimensões dos materiais, pois seu sistema não foca apenas em um plano, permitindo analisar a topografia da superfície, composição e cristalografia do material.

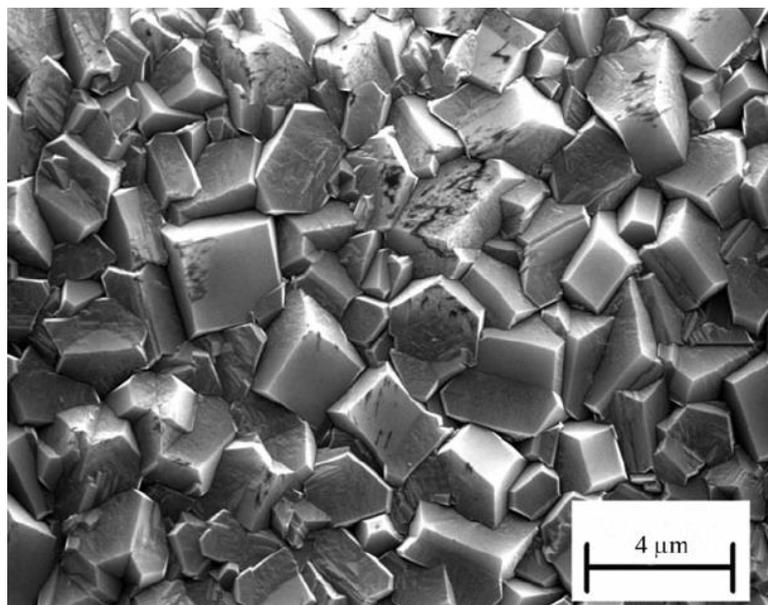


Figura 15: Imagem obtida pelo MEV da formação de nano diamantes na superfície de um substrato de Si 60[111].

Diferentemente do microscópio óptico que se utiliza de fótons para análise da superfície de um material, o MEV se utiliza do feixe de pequeno diâmetro de elétrons focado através de três lentes eletromagnéticas que ao incidir sobre o material resulta em diferentes tipos de radiação, mas apenas a de elétrons retro espalhados e de elétrons secundários servem de dados para os detectores coletarem e converterem em vídeo.

O feixe varre a superfície da amostra ponto a ponto para originar a imagem, percorrendo segundo uma malha retangular, enviando, de forma simultânea, sinais da localização e intensidade para um display em coordenadas x,y , gerando a imagem do material com a ajuda dos detectores de elétron secundário e de retro espalhados [116].

Há possibilidade de equipar o MEV com o sistema EDS (*energy dispersive x-ray detector*, EDS ou EDX). Esse sistema colhe informações de raios X qualitativo para realizar microanálises para fornecer informações químicas do material.

Os raios X que são utilizados para fornecer informações para esse sistema é resultante da interação dos átomos de uma certa amostra com os elétrons de um feixe projetado pelo MEV. Cada átomo tem sua energia específica ao ser excitado pelo elétron, o átomo ganha força para sair do seu lugar e ao retornar ele libera essa energia recebida, essa energia liberada é captada pelo sistema EDX que a interpreta, gerando dados sobre o material.

Com esse sistema é possível verificar os tipos de elementos que compõe um certo tipo de material.

4 CRESCIMENTO DE GRAFENO SOBRE SiO₂ E CARACTERIZAÇÃO

Os experimentos de crescimento do grafeno epitaxial via CVD sobre o dióxido de silício foram realizados no Laboratório de Catálise e Materiais Funcionais da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS).

Os resultados alcançados serão apresentados e discutidos nas próximas seções.

4.1 ETAPAS

Neste trabalho foi utilizada a técnica LPCVD (*low pressure chemical vapor deposition*), crescimento de filmes por CVD à baixa pressão em português. O objetivo foi obter grafeno de alta qualidade, e em escala, sobre o dióxido de silício.

Todas as etapas para o crescimento das amostras foram realizadas no Laboratório de Catálise da UFMS, onde se encontra o forno necessário para realizar o procedimento através da técnica CVD e os demais equipamentos utilizados o processo de crescimento.

A primeira etapa consistiu na preparação do substrato. Dentro de um béquer foram colocados os substratos de silício e folhas de cobre imergidos em acetona e então realizado uma limpeza ultrassônica por 10 min à 20 °C, o modelo do aparelho de ultrassom utilizado foi o SB 120DT. Após esse banho as amostras foram colocadas em outro béquer contendo álcool isopropílico e repetido o processo anterior. Após a limpeza, as amostras foram secadas com argônio e colocadas no interior do tubo de quartzo e então disposto no forno para realizar o processo de crescimento.

Ao findar esse processo, iniciava-se o processo de caracterização para verificar se houve formação de materiais. A sequência consistia em, primeiramente, analisar a amostra utilizando o microscópio óptico com o intuito de encontrar deposições de materiais formando geometrias hexagonais similares às formações de grafeno. Após essa etapa, encaminhava a amostra para a análise no MEV e então finalizava com o Espectro Raman. Essas três técnicas são suficientes para o processo de

caracterização. A Figura 16 abaixo mostra exemplos dos resultados obtidos por essas técnicas.

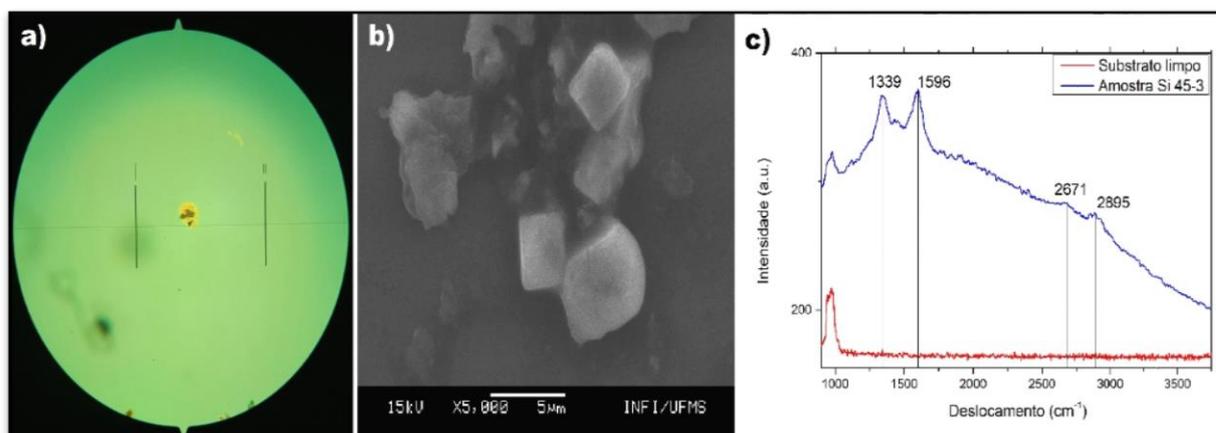


Figura 16: Exemplo de resultados obtidos nas etapas de caracterização. a) Imagem obtida com o emprego do microscópio óptico; b) Imagem obtida pelo MEV e c) Espectroscopia Raman.

4.2 CRESCIMENTO DE GRAFENO POR LPCVD

Diferentemente da maneira empregada no processo regular de crescimento de grafeno, que deposita o filme sobre o cobre e então é transferido para um substrato dielétrico, este trabalho utilizou de uma folha de cobre arranjada acima da amostra de SiO_2 em uma distância mínima, em torno de 1 mm, sempre preservando o não contato entre ambas. Desse modo, essa folha de Cobre forneceria vapor catalítico para o sistema.

A maneira empregada excluiria o processo de transferência que acontece no método regular, resguardando a qualidade do filme, pois cresceria grafeno diretamente sobre a amostra dielétrica, ficando pronto para a aplicação em dispositivos.

As amostras de SiO_2 tinham em torno de 25 mm^2 e a folha de Cobre em torno de 100 mm^2 .

Tal método foi realizado pelos pesquisadores TENG *et al.* [117] e KIM *et al.* [15] e seus artigos serviram de referências principais para o desenvolver deste trabalho, buscando formar grafeno com melhor qualidade.

Para o presente trabalho, utilizou-se de um tubo de quartzo de $\frac{1}{2}$ " por 3,5 cm de comprimento como suporte para acomodar a amostra no interior do tubo de quartzo principal, cujas dimensões são de 1" por 1 metro de comprimento.

A amostra de SiO₂ era arranjada dentro do tubo menor e logo acima dela era colocado a folha de Cobre, conforme ilustrado na Figura 17. Note que não havia contato físico entre a amostra e a folha de Cobre, permanecendo dessa maneira durante todo o processo de crescimento.

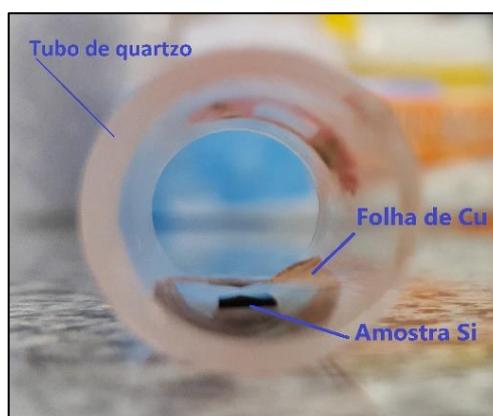


Figura 17: Disposição da maneira que a amostra de Si ficava em relação a folha de Cobre ao entrar no forno.

O pequeno tubo de quartzo com a amostra era arranjado ao centro do tubo de quartzo principal e então colocado dentro do forno de modo que a amostra permanecesse no centro do equipamento. Uma das extremidades do tubo principal era ligado à bomba de vácuo e a outra extremidade era ligada no controlador de gás.

O sistema utilizado conta apenas com dois controladores de fluxo de gases MFC (*Mass Flow Controller*), um capaz de liberar um fluxo de até 1000 sccm (*Standard Cubic Centimeters per Minute*), sccm é uma medida de fluxo, e o outro até 200 sccm. Como era necessário utilizar três tipos de gases, a porta do MFC que regulava o fluxo até de 1000 sccm foi alimentado com a mangueira que recebia gases dos cilindros de argônio (Ar) e hidrogênio (H₂), dessa forma não era possível controlar separadamente o fluxo desses dois gases, já a outra porta era abastecida apenas por metano (CH₄).

A Figura 18 ilustra o esquema básico de funcionamento do forno utilizado no experimento do laboratório de catálise da UFMS e a Figura 19 mostra imagem desse forno.

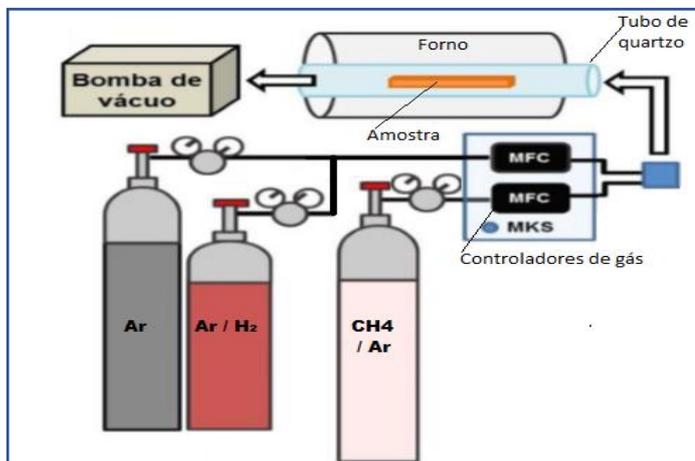


Figura 18: Esquema do sistema do processo CVD da UFMS. Imagem adaptada de [114].

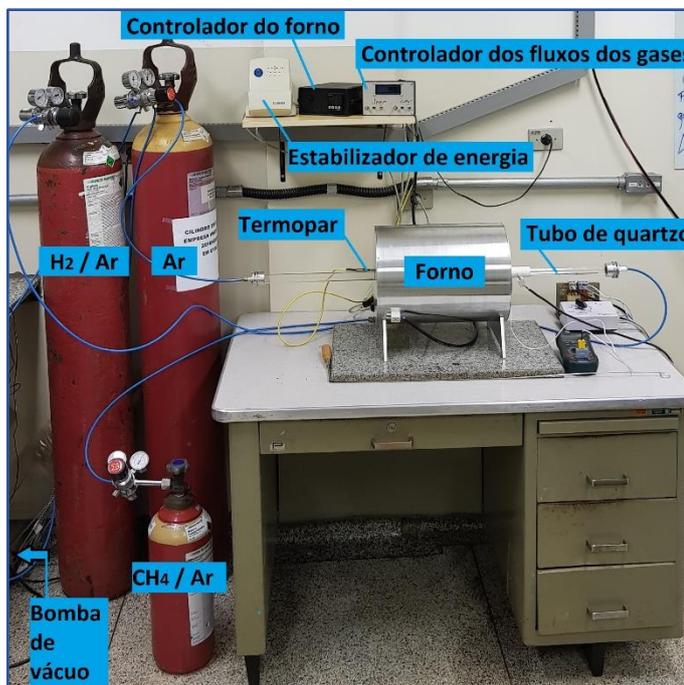


Figura 19: Imagem do forno da UFMS juntamente com os componentes necessários para realizar o processo CVD.

Para iniciar o processo, a bomba de vácuo era ligada e então liberava os fluxos dos gases para a limpeza do sistema.

A limpeza consistia normalmente em deixar por 10 minutos o sistema funcionando com fluxo de 200 sccm de CH₄ e 300 sccm de Ar + H₂.

O fluxo de CH₄ era interrompido após o término da limpeza. O fluxo de Ar + H₂ era regulado conforme a receita planejada para o dia e então iniciava o processo de aquecimento do forno.

Assim que chegasse na temperatura estipulada, normalmente em torno de 1000 a 1025 °C, mantinha essa temperatura por um período, em torno de 30 min, apenas com os gases que fizeram parte do processo de aquecimento, isso facilitaria a deposição de grafeno, pois expandiria o tamanho dos grãos dos substratos e aumentaria a taxa de vapor de Cobre.

Os gases diluentes inertes (argônio e hidrogênio) difundem até a superfície do substrato de Si. Ao findar o tempo estipulado com a temperatura estabilizada de acordo com a receita elaborada para o dia, o gás precursor (CH₄) é liberado por um certo período.

Por causa da alta temperatura a molécula de metano é dissociada e reagrupada com o vapor de Cobre [15]. Isso também acontece com o gás precursor que havia sido absorvido na superfície do substrato, uma reação química se realiza para nuclear a formação do filme de grafeno.

Após essa reação os subprodutos são liberados e removidos do sistema pela bomba de vácuo, então o fluxo de CH₄ é fechado e então inicia o processo de resfriamento do forno.

A taxa de difusão de átomos de carbono na superfície do substrato determina o número de camadas e a taxa de crescimento do grafeno, isso pode ser controlado através da temperatura em relação a pressão parcial do CH₄. Encontrado na literatura melhores resultados à taxa de 1 sccm de metano para cada 122,5 °C para temperatura de crescimentos, dado retirado de um experimento realizado à 980 °C [118].

5 CRITÉRIOS PARA CARACTERIZAÇÃO

Algumas amostras das sessenta e seis crescidas apresentaram deposição de materiais formando diferentes tipos de manchas em suas superfícies, umas circulares, outras com linhas retas, em alguns casos isoladas e em outros formando espécie de colônias. As amostras mais relevantes foram encaminhadas para a caracterização.

Primeiramente, buscou-se na literatura as diferentes formas que o grafeno crescia nos materiais. A Figura 20 expõe dois tipos de manchas que podem apresentar com o crescimento de grafeno.

A imagem "a" da figura abaixo mostram detalhes onde apresentam mono e multicamadas de grafeno (SLG – *Single Layer Graphene* e MLG- *Multi Layer Graphene*, respectivamente), a imagem "b" está enumerado para mostrar que os tons das manchas estão agregados com a quantidade de camadas.

Essas imagens são exemplos de algumas das manchas que foram utilizadas como base para o critério de seleção das amostras para serem caracterizadas.

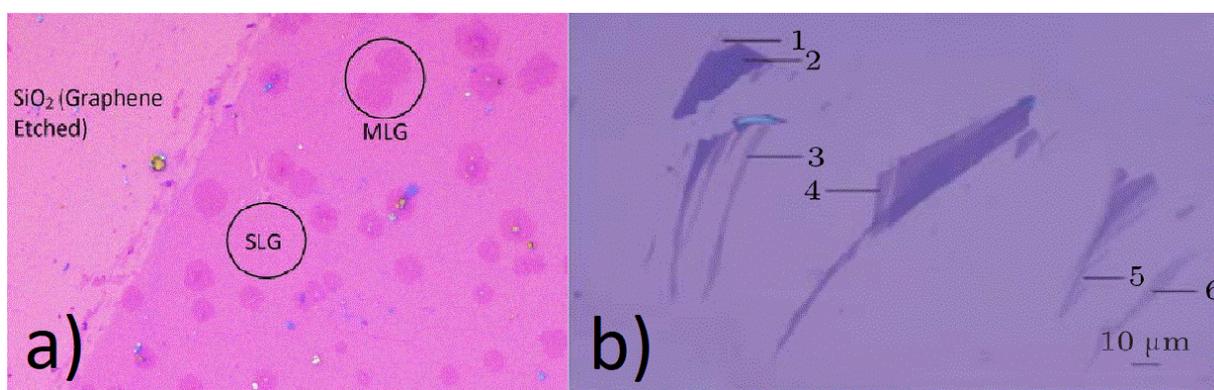


Figura 20: Diferentes formatos originados pelo de grafeno. A imagem "a" mostra manchas circulares [119] e a imagem "b" mostra manchas com linhas mais retas [120].

Caso a amostra apresentasse formações similares, era encaminhada para o MEV para averiguar sua formação e então para o aparelho de Espectroscopia Raman para obter os picos, os quais seriam comparados com o espectro característico do grafeno. Com isso obteria a informações para saber se houvera êxito em crescer grafeno ou não.

O espectro característico do grafeno foi adquirido através de pesquisas na literatura. Verificou-se que a caracterização do grafeno ocorre através de uma faixa de valores para cada banda, não havendo um valor fixo. Por exemplo, foram encontrados valores para a banda D entre 1340 a 1364 e para a banda G foi encontrado valores de 1580 a 1619 [124][109][120][125]. Há outras bandas no grafeno, porém essas duas são suficientes para confirmar sua presença.

O aparelho de Espectroscopia Raman modelo Witec UHTS300 pertencente à UEM (Universidade Estadual de Maringá) foi utilizado para obter medidas de micro-Raman.

No próximo item (5.1) serão expostas as principais amostras que apresentaram deposição de materiais após o processo de crescimento, acompanhadas de suas receitas, as quais informam como foram realizados cada experiência. Essas amostras foram separadas de acordo com as características apresentadas, porém houve outras amostras que apresentaram resultados parecidos, entretanto foram suprimidas para evitar repetições de dados e receitas.

Informações relativo às amostras de controle também serão apresentados, exemplificando como foram realizados os testes. A comparação dessas amostras com as que apresentaram deposição de grafeno ajudou a esclarecer algumas conclusões expostas no final desse trabalho.

5.1 RESULTADOS OBTIDOS

As amostras estarão dispostas com suas receitas em tabelas divididas em duas seções principais. A primeira fica do lado esquerdo da tabela e possui informações a respeito da limpeza do sistema, e do lado direito expõe informações a respeito do processo de crescimento da amostra.

O termo “Ar+H₂” presente em algumas células da tabela indica que um dos canais do controlador de fluxo de gás estava sendo alimentado pelos cilindros com Argônio (Ar) e outro com Hidrogênio (H₂) ao mesmo tempo, não sendo possível controlar o fluxo separado para cada um desses dois gases.

Amostra 36						
Limpeza			Crescimento			
Gás	Fluxo (sccm)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Gás	Fluxo (sccm)	Tempo (min)
Ar+H ₂	1000	10	68-1030	Ar+H ₂	1000	
CH ₄	200		1030-1030	Ar+H ₂	1000	30
Repetições		7x	1030-1030	Ar+H ₂	1000	30
Pressão mínima		0,67 Torr		CH ₄	200	
Pressão de trabalho		1 Torr	1030-300	Ar+H ₂	1000	

Tabela 1: Receita da amostra 36, sendo Argônio (Ar), Hidrogênio (H₂) e Metano (CH₄).

Para melhor compreensão das receitas, a primeira tabela será explicada detalhadamente para servir de referência para as próximas receitas.

Como foi dito, o lado esquerdo refere ao modo de limpeza do sistema antes do processo de aquecimento. Esse processo é realizado com o forno desligado. A porta do controlador de gás que está alimentado com os gases Ar e H₂ é liberado com fluxo de 1000 sccm e a outra porta que é alimentado com CH₄ com fluxo de 200 sccm. As repetições que consta no campo de limpeza mostra a quantidade que o sistema foi “bombardeado”.

O bombardeamento é basicamente o fechamento da válvula de vácuo até que o mostrador da bomba estabilize em uma pressão mínima, que neste caso foi de 0,67 Torr, e então a válvula é aberta novamente. A pressão de trabalho refere-se a pressão em que a bomba de vácuo estabilizou com a válvula aberta, que foi de 1 Torr.

Já a seção do lado direito da tabela refere-se ao modo de como foi crescido a amostra, na receita em questão pode-se verificar que o sistema foi alimentado com Ar + H₂, sob um fluxo de 1000 sccm até que o forno alcançasse 1030 °C, permanecendo dessa maneira por trinta minutos e então liberado o fluxo de 200 sccm de CH₄ pelo mesmo período (trinta minutos). Após esse tempo o fluxo de CH₄ foi fechado e iniciado o resfriamento do forno com apenas Ar e H₂ a 1000 sccm.

Após o resfriamento, a amostra foi retirada do tubo e enviada para fazer a caracterização.

A primeira etapa da caracterização consiste na visualização da superfície utilizando o microscópio óptico para verificar se houve indícios de deposição de grafeno.

A amostra em questão apresentou formações que podem ser visualizadas na Figura 21 abaixo.

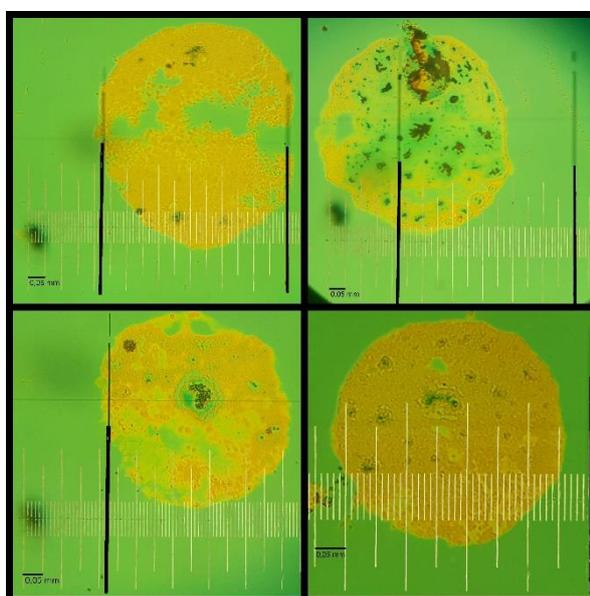


Figura 21: Resultado da microscopia óptica da amostra 36 de silício.

A Figura 21 mostra a superfície do substrato de SiO_2 com ampliação em dez vezes. Foi possível visualizar manchas circulares amareladas com algumas partículas escuras.

Essa amostra foi selecionada para fazer o Micro Raman na Universidade Estadual de Maringá (UEM) pelo fato dela conter formações razoavelmente grandes, comparada com as formações das demais amostras que serão apresentadas adiante. O resultado dessa etapa na UEM pode ser verificado na Figura 22 abaixo.

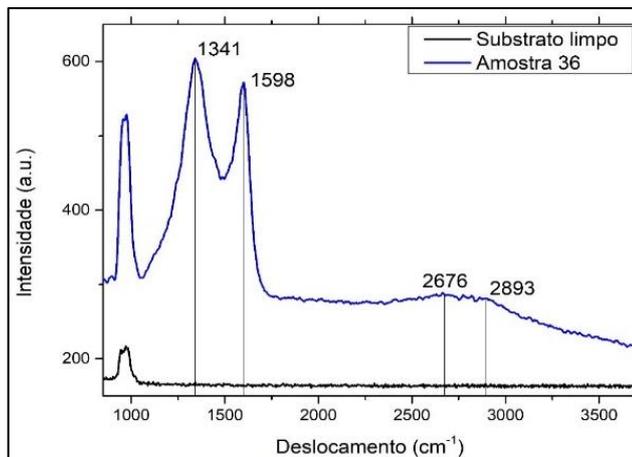


Figura 22: Gráfico do Espectro Raman da amostra 36 Si comparado com substrato limpo.

O gráfico contido nessa figura compara o espectro resultante da amostra 36 com o espectro da amostra de um substrato de silício limpo. Os picos apresentados na amostra 36 confirmam a presença de grafeno no material, pois os picos ficam dentro da faixa de valores descritos no início deste capítulo e valores muito próximo de outras referências na literatura onde mostram a banda D com intensidade em 1343 [122], a banda G em 1597 e para a banda 2D em 2673 [123].

A maneira que os picos foram apresentados, pode se deduzir alguns aspectos do grafeno crescido. A alta intensidade da banda D, em 1341, revela o alto grau de defeito do material depositado, a banda G', que mostra o grau de empilhamento, nesse espectro se apresentou com a base larga e baixa intensidade, em 2676, isso mostra que o material depositado está em três dimensões. O espectro de um filme mono camada o pico G' tem a base estreita e alta intensidade [75].

A Figura 23 exhibe o resultado do Espectro Raman em outro ponto da amostra. Nesse ponto também apresentou os picos similares aos mostrados na Figura 22, permitindo inferir que houve crescimento de grafeno também nessa região.

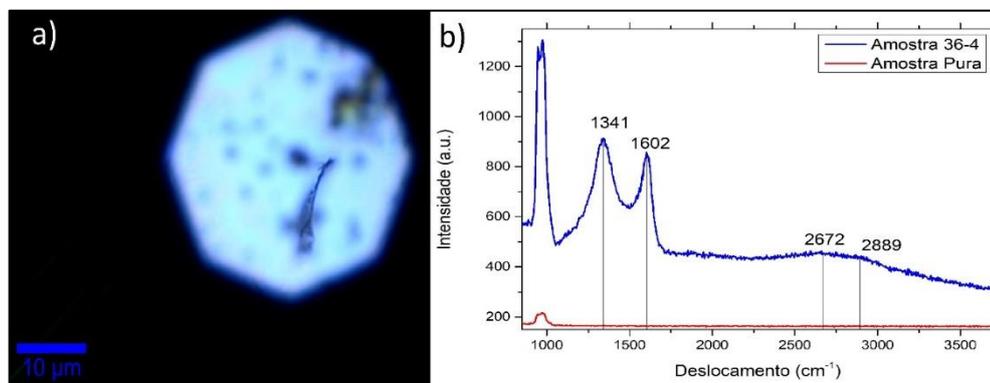


Figura 23: Micro Raman realizado em outro ponto da amostra. Imagem do ponto analisado (a) e gráfico do Espectro Raman correspondente (b).

Com os espectros dessa amostra, conclui-se que houve crescimento de grafeno, porém em multicamadas e com alto grau de defeitos.

A amostra seguinte, de número 51, também apresentou deposição material e foi crescida conforme a receita da Tabela 2.

Amostra 51						
Limpeza			Crescimento			
Gás	Fluxo (sccm)	Tempo (min.)	Temperatura (°C)	Gás	Fluxo (sccm)	Tempo (min.)
H ₂	300	10	82-1025	H ₂	300	
CH ₄	200		1025-1025	H ₂	300	40
Pressão mínima	0,64 Torr		1025-1025	H ₂	300	50
Pressão de trabalho	1 Torr			CH ₄	200	
			1025-700	H ₂	300	

Tabela 2: Receita do crescimento da amostra 51, sendo Argônio (Ar), Hidrogênio (H₂) e Metano (CH₄).

A receita da Tabela 2 descreve como foi crescida uma das amostras de controle, a qual no sistema não houve a alimentação de argônio. O argônio presente no processo foi proveniente das misturas no interior dos cilindros. Sendo que o cilindro de hidrogênio contém 95% de Ar e 5% de H₂.

Essa amostra apresentou formação de manchas circulares. O que chamou a atenção foi a periodicidade delas.

Essa periodicidade pode ser vista na imagem “a” da Figura 24 que foi ampliada em dez vezes a superfície da amostra, e ao lado, a imagem “b” mostra uma dessas formações com ampliação em sessenta vezes.

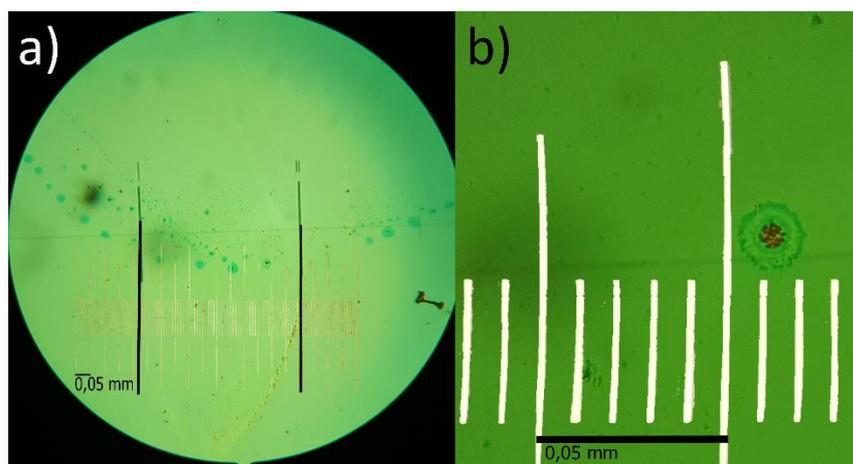


Figura 24: Imagem originada pelo microscópio óptico da superfície do substrato de Si da amostra 51 após o crescimento. (a) ampliado em 10 vezes e (b) ampliado 40 vezes.

Julgou-se interessante realizar o Espectro Raman nessa amostra pela quantidade e periodicidade das manchas.

O resultado do espectro pode ser conferido na Figura 25, o qual exhibe informações de picos característico de grafeno, porém em baixa intensidade, fato este ligado a menor quantidade de argônio no processo.

Não foi possível realizar o Espectro Raman pegando apenas um ponto dentro das manchas. O espectro pegou toda uma área, essa região onde foram coletados os espectros podem ser vistos na primeira coluna da Figura 25, já a coluna da direita mostra os espectros correspondentes dessas áreas.

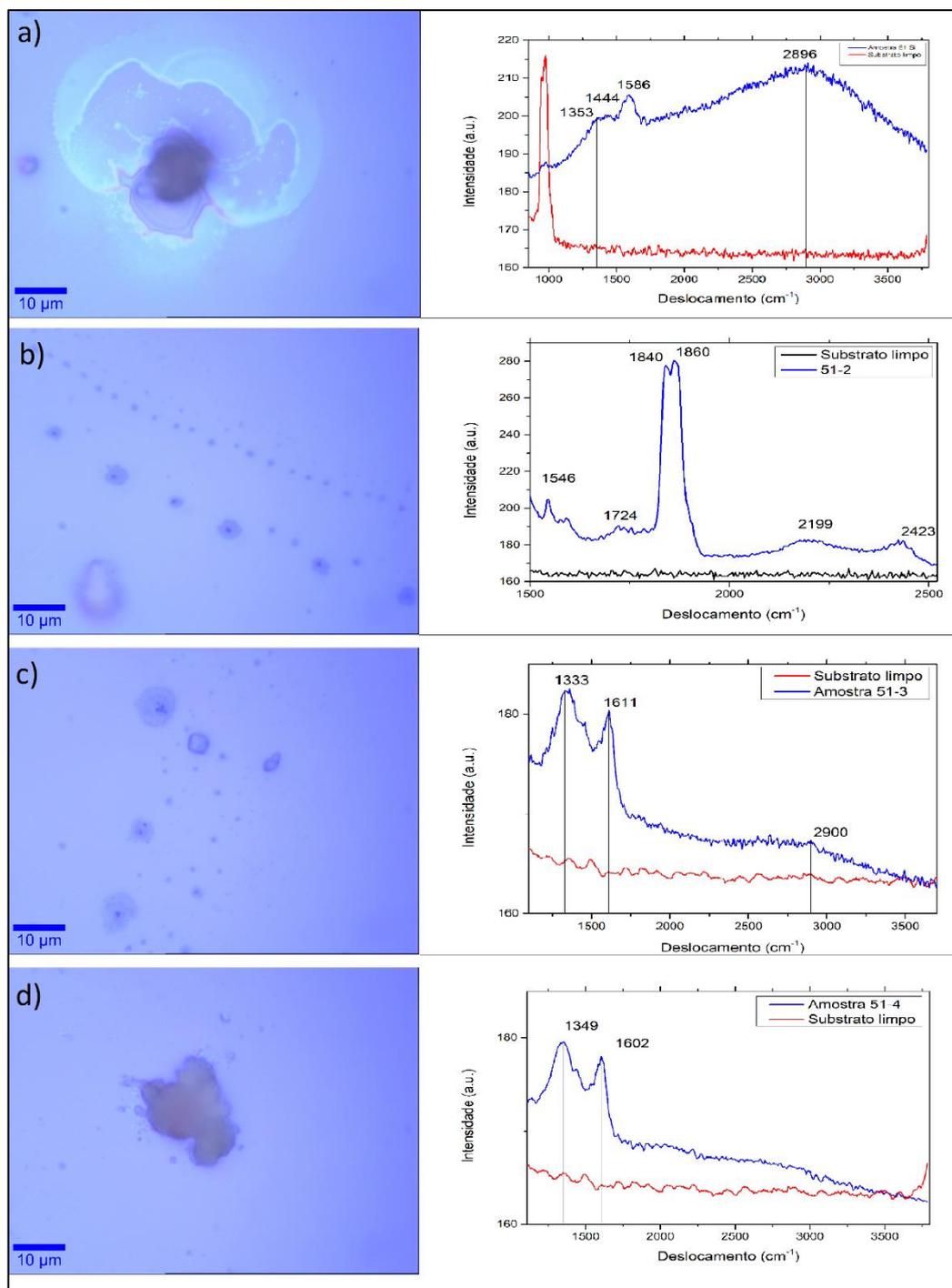


Figura 25: Imagens do lado esquerdo mostram as áreas da amostra 51 que foram realizadas o micro Raman e ao lado seus respectivos espectros. Nota-se que o espectro resultante é fruto da análise de toda a região mostrada nas figuras da primeira coluna.

O primeiro gráfico (a) mostra, além dos picos característicos do grafeno, uma curva com alta intensidade, isso corresponde à fluorescência adquirida pelo material na hora da análise.

A Figura 25 (b) mostra picos em 1840 e 1860 que estão sendo investigados. Já na Figura 25 (c) e (d) mostram picos característicos do grafeno, porém em baixa intensidade.

Deduziu-se, com os resultados obtidos nessa amostra, que a taxa de argônio influenciava na qualidade do grafeno, então outras amostras de controle foram crescidas variando a quantidade de argônio e o seu uso, as conclusões obtidas serão apresentadas no final dessa pesquisa.

Amostra 25						
Limpeza			Crescimento			
Gás	Fluxo (sccm)	Tempo (min.)	Temperatura (°C)	Gás	Fluxo (sccm)	Tempo (min.)
Ar+H ₂	500	10	390-1035	Ar+H ₂	200	35
CH ₄	100		1035-1035	Ar+H ₂	200	
	Temperatura 390°C		1035-10350	Ar+H ₂	200	15
				CH ₄	60	
			1035-1035	Ar+H ₂	190	15
				CH ₄	165	
			1035-1000	Ar+H ₂	190	
				CH ₄	500	
			1000-1000	Ar+H ₂	190	10
				CH ₄	500	
			1000-695	Ar+H ₂	190	
				CH ₄	150	
			695-695	Ar+H ₂	190	
				CH ₄	150	
			695-500	H ₂	80	

Tabela 3: Receita do crescimento da amostra 25, sendo Argônio (Ar), Hidrogênio (H₂) e Metano (CH₄).

A Tabela 3 refere-se a receita da amostra 25. Nessa receita foi realizado a limpeza em 390 °C e mantido CH₄ na fase de resfriamento.

Uma série de manchas com tons amarelados foram verificados no substrato após o crescimento, ilustrado na Figura 26. Picos em 1340, 1585 e 2896 foram encontrados nessa amostra com a Espectroscopia Raman, confirmando a presença de grafeno.

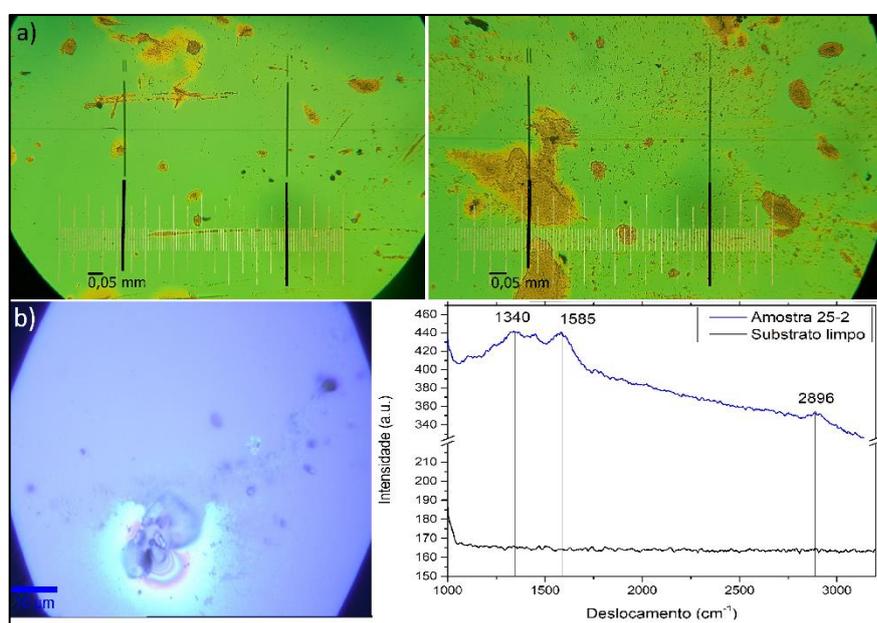


Figura 26: Imagem da superfície da amostra 25 de Si ampliada em 10x utilizando o microscópio óptico (a) e abaixo a área focada da amostra ao fazer a Espectroscopia Raman (b) e logo ao lado o Espectro resultante.

A tabela abaixo descreve a receita da amostra 45, a qual possibilitou o crescimento de diferentes formações sobre o substrato.

Amostra 45						
Limpeza			Crescimento			
Gás	Fluxo (sccm)	Tempo (min.)	Temperatura (°C)	Gás	Fluxo (sccm)	Tempo
Ar+H ₂	300	10	20-1025	Ar+H ₂	1000	
CH ₄	200		1025-1030	Ar+H ₂	1000	30
Pressão mínima 0.63Torr			1030-1030	Ar+H ₂	1000	15

Feito 6x	Temperatura 20°C			CH ₄		
			1030-1030	Ar+H ₂	900	15
				CH ₄	200	
			1030-1030	Ar+H ₂	800	15
				CH ₄	200	
			1030-1030	Ar+H ₂	700	15
				CH ₄	200	
			1030-1030	Ar+H ₂	600	15
				CH ₄	200	
			1030-1030	Ar+H ₂	500	15
				CH ₄	200	
			1030-750	Ar+H ₂	500	

Tabela 4: Receita de crescimento da amostra 45, sendo Argônio (Ar), Hidrogênio (H₂) e Metano (CH₄).

Diferentemente das outras amostras que apresentaram grandes quantidades de manchas ao serem visualizadas pelo microscópio óptico, essa amostra apresentou uma quantidade bem menor, limitando em menos de dez por toda superfície.

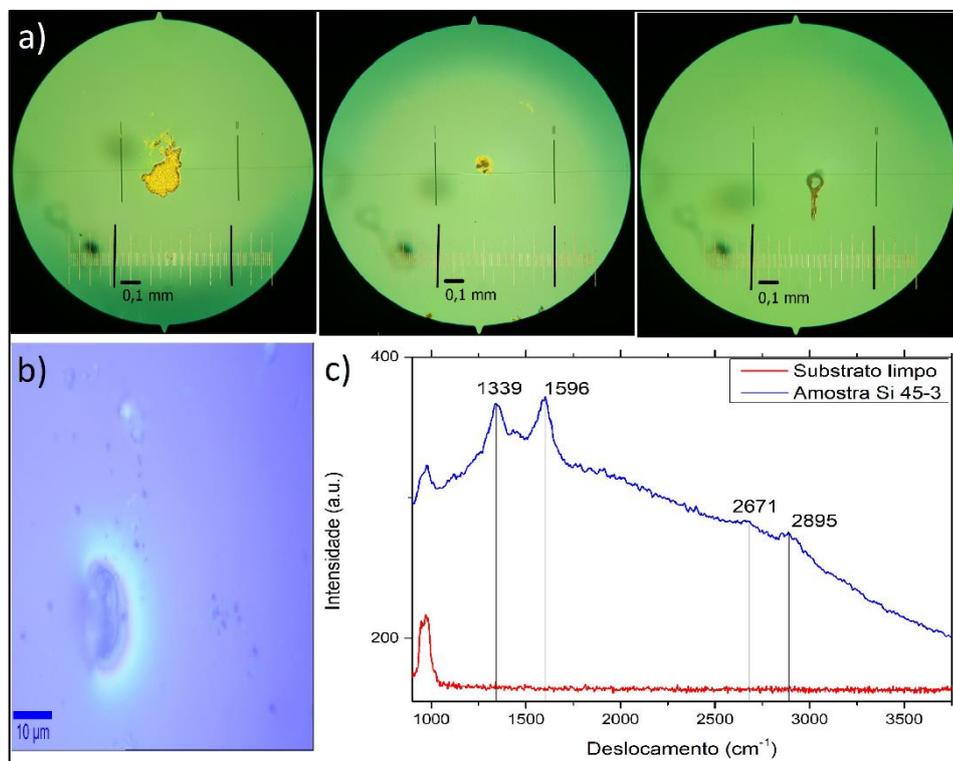


Figura 27: Superfície da amostra após o crescimento (a), imagem da área focada ao fazer a Espectroscopia Raman (b) e o espectro Raman resultante (c).

O item “a” da Figura 27 exhibe algumas das formações sobre o substrato com ampliação de dez vezes. A imagem “b” mostra o local focado para realizar a espectroscopia Raman e a imagem “c” mostra o Espectro Raman comparando os picos da amostra 45 (em azul) e de um substrato limpo (em vermelho).

Através da interpretação do Espectro Raman dessa amostra, foi possível obter a confirmação da presença de grafeno, porém com pouca intensidade e alto grau de defeitos.

Interessantes resultados foram obtidos dessa amostra após a análise pelo MEV que revelou vários tipos de formações, ilustrado na Figura 28, que estão sendo investigadas.

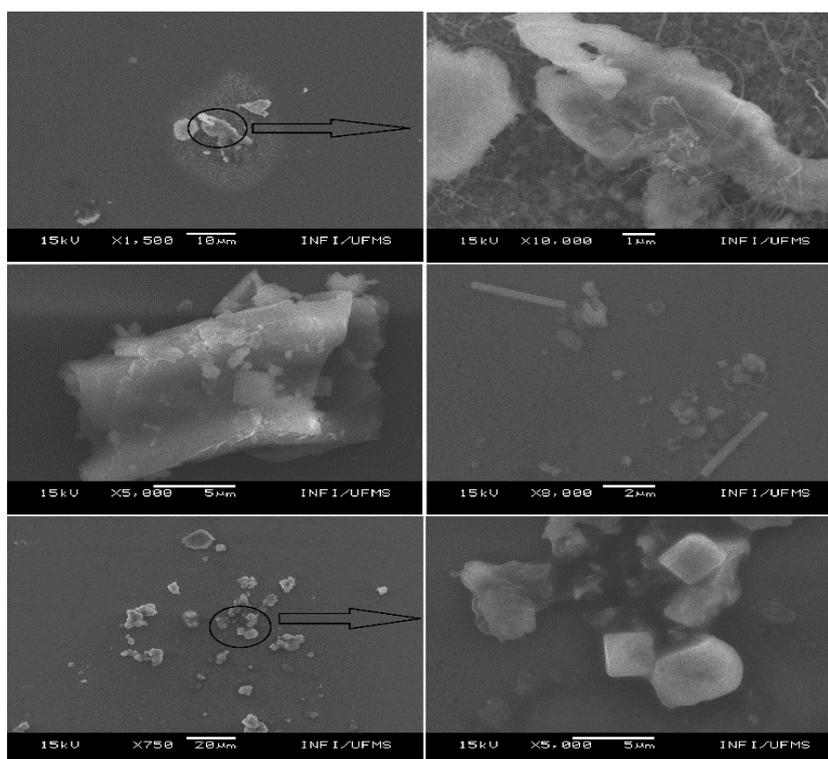


Figura 28: Imagens obtidas pelo MEV da amostra 45.

As duas primeiras imagens superiores da Figura 28 mostram o possível crescimento de nano fios, já as duas imagens centrais mostram o possível crescimento de nano tubos e por último, as duas imagens de baixo, mostram a orientação do crescimento de cristais que provavelmente são nano diamantes pela

característica da formação cristalina cúbica [108], porém essa amostra será futuramente analisada para melhores resultados.

A não contaminação por resíduos de cobre foram verificados através da caracterização utilizando o sistema EDX, abaixo está exposto os resultados para as amostras 36, 51 e 45 que foram apresentadas anteriormente.

Amostra 36	Live Time: 80.0 sec. Acc.Voltage: 20.0 kV Take Off Angle: 33.2 deg. Detector: Pioneer			
	Quantitative Results AMOSTRA 36 Si			
	Element Line	Weight %	Weight % Error	Atom % Error
	<i>C K</i>	10.43	+/- 1.65	29.04 +/- 4.58
	<i>Si K</i>	54.62	+/- 0.17	65.02 +/- 0.20
	<i>Au M</i>	34.95	+/- 0.43	5.93 +/- 0.07
	Total	100.00	100.00	
Amostra 51	Live Time: 80.0 sec. Acc.Voltage: 20.0 kV Take Off Angle: 33.2 deg. Detector: Pioneer			
	Quantitative Results AMOSTRA 51 Si			
	Element Line	Weight %	Weight % Error	Atom % Error
	<i>C K</i>	17.00	+/- 1.39	32.60 +/- 2.67
	<i>N K</i>	19.03	+/- 1.71	31.29 +/- 2.81
	<i>Si K</i>	40.72	+/- 0.12	33.39 +/- 0.10
	<i>Au M</i>	23.24	+/- 0.29	2.72 +/- 0.03
	Total	100.00	100.00	
Amostra 45	Live Time: 80.0 sec. Acc.Voltage: 20.0 kV Take Off Angle: 33.2 deg. Detector: Pioneer			
	Quantitative Results AMOSTRA 45 Si			
	Element Line	Weight %	Weight % Error	Atom % Error
	<i>C K</i>	17.28	+/- 1.41	31.89 +/- 2.60
	<i>N K</i>	21.95	+/- 1.82	34.75 +/- 2.88
	<i>Si K</i>	39.18	+/- 0.12	30.93 +/- 0.09
	<i>Au M</i>	21.59	+/- 0.27	2.43 +/- 0.03
	Total	100.00	100.00	

Tabela 5: Resultados da caracterização via EDX das amostras 36, 51 e 45 de Si.

A Tabela 5 acima mostra na coluna da esquerda as amostras que foram caracterizadas pelo sistema EDX. Essa etapa foi realizada para verificar se houve contaminação de cobre nos resultados finais dessas amostras.

Verifica-se na coluna da direita dessa tabela os resultados fornecidos pelo EDX. Essa segunda coluna mostra alguns dados do equipamento na hora da caracterização, como potência utilizada, tempo, o ângulo, tipo de detector e por último mostra o principal resultado, os elementos que compõe a amostra.

Com os resultados dos elementos que compõe essas amostras caracterizadas foi possível verificar que as amostras ficaram livres da contaminação do cobre, mostrando que a técnica utilizada de se obter o vapor catalítico através de uma folha de Cu suspensa é um método confiável.

O ouro (Au) apresentado nos resultados provém de um banho desse material realizado nas amostras de Si antes dessa caracterização para facilitar na visualização das formações vistas pelo MEV.

Outras amostras de controle foram realizadas para comparação de resultados com essa amostra 45.

As amostras de controle se resumem em repetir a receita de uma amostra com a ausência de um dos insumos envolvidos no crescimento. Por exemplo, primeiramente as amostras eram crescidas utilizando os três tipos de gases (Ar, H₂ e CH₄) e a folha de Cobre, caso a receita utilizada apresentasse algum tipo de deposição, amostras de controle eram crescidas, com receitas parecidas, retirando apenas alguns dos insumos envolvidos.

As três amostras seguintes exemplificam esse procedimento. A Tabela 6 mostra receitas de três amostras de controle, note que a primeira a ser descrita na tabela -Amostra 28- não foi utilizado CH₄ em seu procedimento, já a próxima amostra -Amostra 29- a receita foi repetida, porém suprimindo o uso da folha de Cobre, e a última amostra -Amostra 32- foram utilizados todos os insumos, logo após a tabela seguinte, será exposto as imagens dessas amostras.

Limpeza			Crescimento			
Gás	Fluxo (sccm)	Tempo (min.)	Temperatura (°C)	Gás	Fluxo (sccm)	Tempo
AMOSTRA 28 (com folha Cu e sem CH ₄)						
Ar	400	10	60-1010	Ar+H ₂	400	
Feito 11x			1010-1010	Ar+H ₂	400	1h
Pressão mínima 0.8 Torr			1010-600	Ar+H ₂	400	
AMOSTRA 29 (sem folha Cu e sem CH ₄)						
Ar	400	10	76-1010	Ar+H ₂	400	
Feito 11x			1010-1010	Ar+H ₂	400	1h
Pressão mínima 0.6 Torr			1010-600	Ar+H ₂	400	
AMOSTRA 32 (com folha Cu e com CH ₄)						
Ar	400	10	68-1010	Ar+H ₂	400	1h
CH ₄	100		1010-1010	Ar+H ₂	300	
Feito 9x				CH ₄	100	
Pressão mínima 0.6 Torr			1010-600	Ar+H ₂	400	

Tabela 6: Receitas das amostras de controle 28, 29 e 32, sendo Cobre (Cu), Argônio (Ar), Hidrogênio (H₂) e Metano (CH₄).

Foram visualizadas as superfícies dessas amostras com a ajuda do microscópio óptico, verificou-se diferenças entre elas, como pode ser visto na 29, porém, através do Espectro Raman, foi apurado que não houve deposição de material em nenhuma delas.

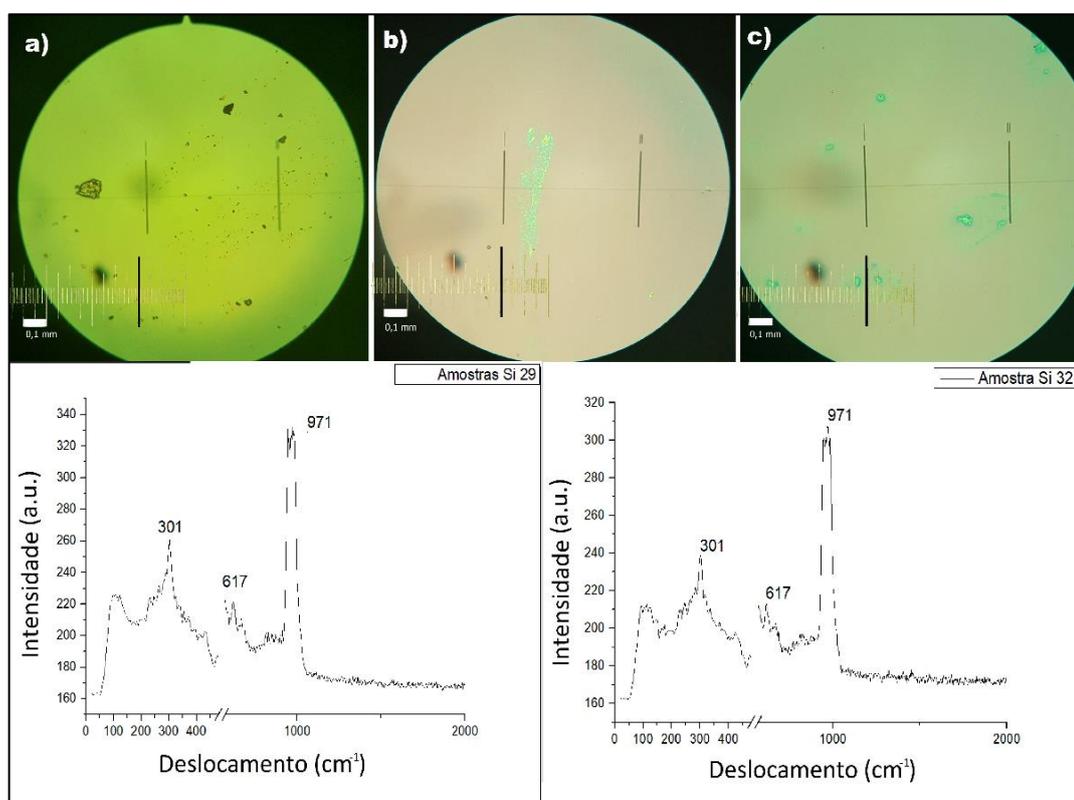


Figura 29: Imagens “a”, “b” e “c” mostra a superfície das amostras 28, 29 e 32, respectivamente, visualizadas através do microscópio óptico, logo abaixo o espectro Raman das amostras 29 e 32.

Estas amostras foram expostas apenas para exemplificar a maneira que eram realizadas as amostras de controle.

Elas foram crescidas baseadas na Amostra 28, pois esta apresentou partículas gerando suspeita de formação de grafeno, como o aparelho de Espectroscopia Raman estava indisponível e para adiantar o desenvolver do trabalho, outras amostras foram crescidas utilizando a receita dessa amostra como referência, posteriormente com o acesso ao aparelho de Espectroscopia Raman foi possível a caracterização.

Os resultados das amostras de controle foram importantes para realizar a comparação com as amostras que apresentaram grafeno, assim, avaliar quais insumos eram necessários para a deposição do material e o que mudaria com a alteração do fluxo dos gases.

5.1 RESULTADOS INESPERADOS

Algumas amostras apresentaram formações de materiais inclusive na folha de Cobre que eram dispostas acima do substrato de Si. Foi utilizado o MEV para obter imagens da superfície dessas amostras, permitindo, com isso, levantar suspeita do tipo de material depositado, uma vez que não foi possível a completa caracterização pela limitação dos aparelhos de Espectroscopia Raman da UFMS e da UEM de Maringá.

A Figura 30 mostra a folha de Cobre da amostra 45, cuja receita foi apresentada anteriormente.

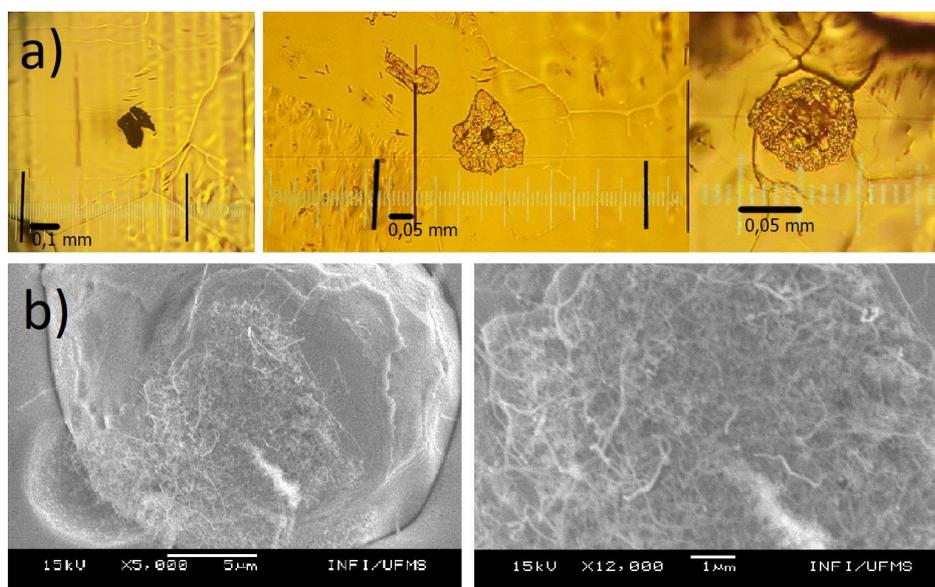


Figura 30: Imagem da superfície da folha de Cobre da amostra 45 (a) e a imagem realizada pelo MEV dessa amostra (b).

As imagens superiores da figura acima mostram a superfície da folha de Cobre após o processo de crescimento, as duas inferiores mostram a imagem obtida através do MEV, a qual se pode verificar o crescimento de fios.

A folha de Cobre utilizada para crescer a amostra 44 também apresentou em sua superfície a deposição de material e a receita dessa amostra pode ser visto na Tabela 7.

Limpeza			Crescimento			
Gás	Fluxo (sccm)	Tempo (min.)	Temperatura (°C)	Tempo (min.)	Temperatura (°C)	Tempo (min.)
Ar+H2	300	10	380-1025	Ar+H2	1000	
CH4	200		1025-1025	Ar+H2	1000	1h
Pressão mínima 0.73Torr			1025-1025	Ar+H2	1000	15
Feito 6x				CH4	50	
Temperatura 25-380 °C			1025-1025	Ar+H2	900	15
				CH4	50	
			1025-1025	Ar+H2	800	15
				CH4	50	
			1025-1025	Ar+H2	700	15
				CH4	50	
			1025-1025	Ar+H2	600	15
				CH4	50	
			1025-1025	Ar+H2	500	15
				CH4	50	
			1025-350	Ar+H2	400	

Tabela 7: Receita da amostra 44, sendo Argônio (Ar), Hidrogênio (H₂) e Metano (CH₄).

Nesta receita a bomba iniciou o processo com pressão de 1.5 Torr e encerrou com 1.3Torr.

O forno foi ligado enquanto iniciava o processo de limpeza, começando a 25 °C e encerrando com 380 °C. Outra peculiaridade dessa receita foi a variação da quantidade de Ar + H₂ durante a fase de crescimento. O forno chegou a 1025 °C sob fluxo de 1000 sccm de Ar + H₂, permanecendo por uma hora com esse fluxo antes da liberação do CH₄, com taxa de 50 sccm.

O fluxo de CH₄ foi mantido até o início do resfriamento, já o fluxo do Ar + H₂ foi sendo diminuído 100 sccm a cada 15 minutos até chegar em 500 sccm, passados 15 minutos o fluxo de CH₄ foi desligado e deu início ao processo de resfriamento sob atmosfera de Ar + H₂ a 400 sccm.

O item “a” da Figura 31 expõe a maneira que ficou a superfície da folha de Cobre que foi utilizada na receita anterior, o item “b” dessa figura mostra as imagens obtidas pelo MEV dessa amostra.

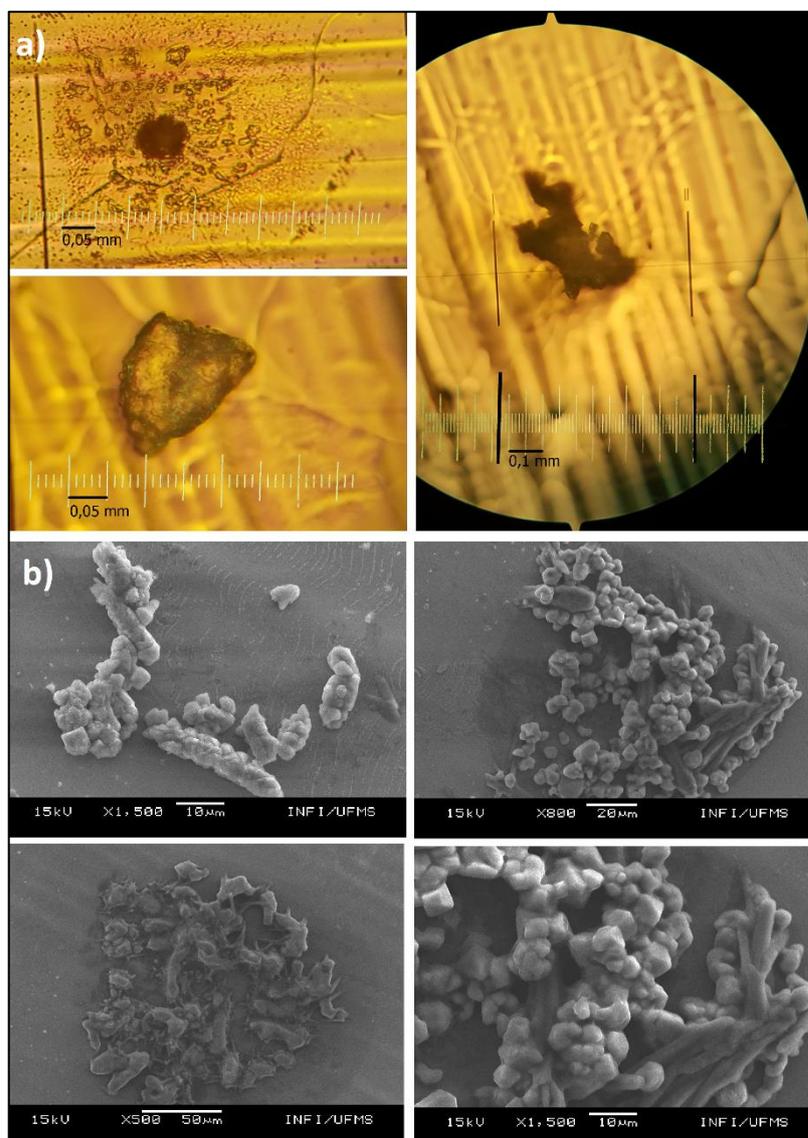


Figura 31: Imagem da superfície da folha de Cu (a) da amostra 44 e suas imagens obtidas pelo MEV.

Acredita-se que houve crescimento de nano partículas de diamante sobre o substrato pelas características de formação cúbica do material, porém essa amostra será fruto de estudos futuros para melhores elucidações.

Uma formação interessante cresceu na folha de Cobre da amostra 50, onde possibilitou a formação de nano fios. A receita utilizada é apresentada na Tabela 8 a seguir.

Limpeza			Crescimento			
Gás	Fluxo (sccm)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Tempo (min.)	Temperatura (°C)	Tempo (min.)
H2	300	10	400-1025	H2	300	
			1025-1025	H2	300	40
Pressão mínima 0.59Torr			1025-1025	H2	300	50
Feito 6x	Temperatura 24-400		1025-700	H2	300	

Tabela 8: Receita de crescimento da amostra 50, sendo Argônio (Ar), Hidrogênio (H₂) e Metano (CH₄).

Na receita da tabela acima não foi utilizado metano, o argônio que entrou no processo foi somente o da mistura do interior do cilindro de hidrogênio (o qual contém apenas 5% de H₂ e o restante de Ar).

A Figura 32 abaixo mostra imagens obtidas pelo MEV da folha de Cobre do processo descrito. Nota-se que cresceu uma grande quantidade de fios que provavelmente são fios de Cobre, porém também está sob análise.

Uma curiosidade que chamou a atenção para essa formação é a ausência na literatura de formação de nano fios pela maneira apresentada.

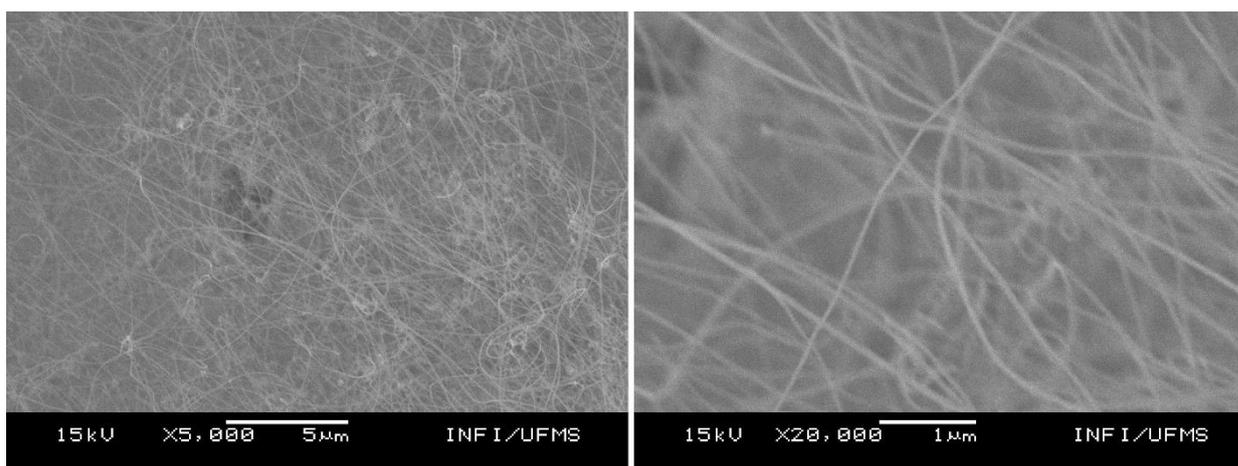


Figura 32: Imagens do MEV de suposto crescimento de nano fios de Cobre sobre a folha de Cobre da amostra 50.

As amostras apresentadas nessa pesquisa foram selecionadas pelo grau de informações que elas forneceram. Foram crescidas no total sessenta e seis amostras,

não sendo viável expô-las todas, porém, de certa forma, cada uma delas contribuíram para as conclusões obtidas por esse trabalho.

Em geral, o presente trabalho apresentou a investigação de crescimento epitaxial de grafeno sobre um substrato dielétrico por deposição química na fase vapor sob vácuo em atmosfera de argônio e hidrogênio.

O estudo foi direcionado a encontrar uma receita que desenvolvesse um filme de grafeno de qualidade e livre de impurezas diretamente sobre um substrato de Si. Para isso foi atribuído uma folha de Cobre acima do substrato para fornecer vapor catalítico.

Diferentes receitas foram utilizadas variando temperatura, taxas e tipos de insumos. As variações da temperatura e dos gases eram estabelecidas em três níveis: Baixo, médio e alto. Dessa forma, os resultados obtidos forneceram diferentes dados que foram comparados.

Das mais de sessenta amostras crescidas, as que apresentaram no microscópio óptico formações interessantes, como quantidade e periodicidade de manchas, foram submetidas posteriormente a outras etapas de caracterização, sendo o MEV e Espectroscopia Raman.

Foram comparados os resultados das amostras crescidas com três fluxos distintos. Estabeleceu-se fluxo de Ar + H₂ com 1000, 500 e 300 sccm. A intensidade dos picos da banda G (que diz que quanto menor a intensidade, melhor é a qualidade do material) foram comparados resultando em uma média em torno de 900 a 1000 a.u. para o fluxo de 1000 sccm, 450 a.u. para o fluxo de 500 sccm e 360 a.u. para o fluxo de 300 sccm, porém os melhores resultados foram alcançados utilizando apenas o argônio encontrado na mistura dos cilindros.

O cilindro de H₂ possui 5% de H₂ e 95% de Ar, as amostras crescidas apenas com o argônio provido por esse cilindro se mostraram com melhores qualidades, sendo que o comparativo foi realizado com amostras crescidas apenas com fluxo de 300 sccm desse cilindro de H₂, a intensidade da banda G ficou em torno de 200 a.u.

Houve tentativa de crescer grafeno a partir de 600 °C, aumentando gradativamente após verificar o resultado das amostras, contudo não foi obtido êxito em depositar algum tipo de material para amostras com temperaturas de crescimento

menores que 1025 °C, sendo que os melhores resultados ocorreram com receitas entre 1025 a 1035 °C.

Em alguns casos houve o derretimento da folha de Cobre, mesmo estando abaixo de sua temperatura de fusão, 1082 °C [126], acarretando a perda da amostra. Verificou-se que esse fato acontece quando há contato entre a folha de Cobre e o substrato de Si. Isso também ajudou a confirmar que não houve contato entre a folha de Cobre e o substrato nas amostras que ocorreram o crescimento.

6 CONCLUSÃO

Análises por microscopia óptica e espectroscopia Raman revelaram que o grafeno foi depositado em algumas amostras, entretanto não houve uma periodicidade. A ratificação do crescimento foi realizada através de comparação do espectro Raman resultante das amostras com os picos característico do grafeno encontrados na literatura.

De acordo com as características apresentadas nos picos da banda G' e D, verificou-se que o grafeno foi depositado tridimensionalmente e com grande quantidade de defeitos em todas as amostras.

Com as comparações realizadas entre as amostras com grafeno e as amostras de controle, possibilitou concluir que para crescer materiais carbonáceo com átomos hibridizados SP₂, que é o caso do grafeno, é necessário realizar o processo com Ar, H₂, CH₄ e a folha de Cobre.

Constatou-se que a quantidade de argônio no processo de crescimento influenciava na qualidade do material depositado, isso foi visto através da intensidade da Banda G dos espectros das amostras com grafeno. Como foi dito no início do presente trabalho, a banda G mostra o grau de qualidade da amostra, de maneira que quanto menor a intensidade dessa banda, melhor a qualidade do material.

Outra informação obtida foi a necessidade de alta temperatura para haver formação de grafeno.

Concluiu-se também que o método CVD com a obtenção do vapor catalítico através da folha de Cobre suspensa acima do substrato, é uma maneira eficiente, que permite fornecer o vapor necessário para o processo, deixando o material depositado livre de contaminação de Cobre. Fato este ratificado através de resultados obtidos por análises do EDX.

Com o método utilizado de ir alterando temperatura e as concentrações dos gases foi possível identificar outros tipos de materiais crescidos que estão sob investigação, possivelmente nano fios, nanotubos de carbono e nano diamantes. As receitas desses resultados foram dispostas nesse trabalho a fim de agregar informações para futuras investigações sobre o assunto.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ALFEROV, Z. I. The history and future of semiconductor heterostructures. *Fiz. Tekh. Poluprovodn*, 1-18, Petersburg, 1997.
- [2] HIRSCH, A. The Era of Carbon Allotropes. *Nature Materials*. 9, 868-871, 2010.
- [3] TANAKA, K.; YAMABE, T.; FUKUI, K. The Science and Technology of Carbon Nanotubes. *Elsevier Science Ltd*. 750p., Nova York, 1999.
- [4] JIRAWALA D., SANGWAN V. K.; LAUHON L. J.; MARKS T. J.; HERSAM M. C. Carbon Nanomaterials for Electronics, Optoelectronics, Photovoltaics, and Sensing. *Chem. Soc Rev.* u, 42, 2824, 2013.
- [5] MONHANTY S.; NAYAK S. K.; KAITH B. S.; KALIA S., Polymer Nanocomposites based on Inorganic and Organic Nanomaterials, *John Wiley & Sons*, 2015.
- [6] Imagem disponível em < <http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/por-que-grafite-conduz-corrente-eletrica-diamante-nao.htm>> acesso em 14/11/2017.
- [7] ROCHA, J. Alotropia do Carbono. Imagem disponível em < <http://manualdaquimica.uol.com.br/quimica-geral/alotropia-carbono.htm>> acesso em 14/11/2017.
- [8] ALVES C. G., Síntese e Caracterização de Fullerenos e Fulleróis Visando Aplicações Biológicas. Dissertação de Mestrado UFMG, 2006.
- [9] Imagem disponível em <<https://www.youtube.com/watch?v=fuinLNKkknI>> acesso em 26 de outubro de 2017.
- [10] KROTO, H.W. et al. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, v. 318, n. 6042, p. 162-163, 1985. Disponível em <<http://dx.doi.org/10.1038/318162a0>> acesso em 06 de outubro de 2017.
- [11] Imagem disponível em < <https://www.popsci.com/technology/article/2010-03/buckyballs-could-put-fast-spreading-cancer-cells-suspended-animation>> acesso em 14 de julho de 2017.

- [12] SOUZA A. G. Nosso futuro em nanopartículas. *Jornal o Povo*, Fortaleza-CE, 14 jan. 2007.
- [13] SANTOS J.S. Síntese de derivados do fullereno-C₆₀. Tese de doutorado UFMG, 2010.
- [14] TALYZIN, A.V. Phase Transition C₆₀-C₆₀*4C₆H₆ in Liquid Benzene. *Journal of Physical Chemistry B*. 101, 47, 9679-9681, 1997.
- [15] KIM, H.; SONG, I.; PARK, C.; SON, M.; HONG, M.; KIM, Y.; KIM, J. S.; SHIN, H. J.; BAIK, J.; CHOI, H. C.; Copper-Vapor-Assisted Chemical Vapor Deposition for High-Quality and Metal-Free Single-Layer Graphene on Amorphous SiO₂ Substrate.- *ACS Nano* 7 (8), 6575-6582 DOI: 10.1021/nn402847w - 2013.
- [16] LITVINOVA, L.S.; IVANOV, V.G.; MONKEEV, M.V.; ZGONNIK, V.N.; Water-Soluble [60] Fullerene Compositions with Carbohydrates. *Mendeleev Commun*, 5, 11, 193-194, 2001.
- [17] IJIMA S. et al., Helical Microtubules of graphitic carbono, *Nature*, V. 354, n 6348, p. 56-58, nov. 1991. ISSN 0028-0836.
- [18] FOGAÇA J. R. V., "Nanotubos de carbono"; Brasil Escola. Disponível em <<http://brasilecola.uol.com.br/quimica/nanotubos-carbono.htm>>. Acesso em 27 de outubro de 2017.
- [19] NAEEMI A.; MEINDI J. D., Design and Performance Modeling for Single-Walled Carbon Nanotubes as Local, Semiglobal, and Global Interconnects in Gigascale Integrated Systems. *IEEE Transactions on Electron Devices*, V. 54, p. 26-37, Janeiro 2007.
- [20] Imagem disponível em < <http://www.iitbmonash.org/story-55/>> acesso em 22 de Janeiro de 2018.
- [21] Imagem disponível em <<https://nanotubosdecarbono.wordpress.com/2012/11/19/tipos-de-nanotubos/>> acesso em 27 de outubro de 2017.
- [22] HEER W. A. de; TELAIN A. C.; UGARTE D. A; Carbon Nanotube field-emission electron source. *Science*, v. 270, n. 5239, p. 1179-1180, nov. 1995. ISSN 0036-8075.

- [23] MAUGER M. et al. Freestanding vertically aligned arrays of individual carbon nanotubes on metallic substrates for field emission cathodes. *Applied Physics Letters*, v. 85, n. 2, p. 305, 2004. ISSN 00036951.
- [24] ARAÚJO A. O.; OSORIO A.G.; BERGMANN A.P. Síntese de “florestas” de Nanotubos de Carbono. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - LACER/UFRGS. 2011.
- [25] COLEMAN J. N.; KHAN U.; BLAU W. J.; GUN'KO Y. K. Small But Strong: A Review of the Mechanical Properties of Carbon Nanotube-Polymer Composites. *Elsevier*, Issue 9, pag. 1624-1652, agosto 2006.
- [26] 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, 2004.
- [27] HANCOCK Y. The 2010 Nobel Prize in physics- ground breaking experiments on graphene. *J. Phys. D.*, The University of York, UK, 44, 4 de outubro de 2011.
- [28] NOGUEIRA, N. P. Transporte de Cargas em Grafenos Via Tunelamento Quântico. 120 . Dissertação – Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF) Juazeiro –BA, 2012.
- [29] OBENG Y.; SRINIVASAN P. Graphene: Is It the Future for Semiconductors? An Overview of the Material, Devices, and Applications. *The Electrochemical Society Interface*, 1(20):47, 2011.
- [30] HEER W.A.; BERGER C.; FIRST P. N., Patterned Thin Film Graphite Devices and Methods for Making Same., US 7015142 B2, *Georgia Tech Research Corporation*, Atlanta, US, 2004.
- [31] ZICA A. S. Esfoliação eletroquímica, deposição eletroforética e caracterização de nanofolhas de óxido de grafite. Dissertação de pós-graduação em Física Aplicada. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2013.
- [32] ALLEN M. J.; TUNG V. C.; KANER R. B, Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *American Chemical Society*, Los Angeles, California, 17 July 2009.
- [33] Imagem disponível em <<http://www.theguardian.com/science/2011/nov/13/graphene-researchnovoselov-geim-manchester>> acesso em 06 de março de 2017.

- [34] BARBOSA L. C. Introdução à Química Orgânica. São Paulo: *Prentice Hall*, 2004.
- [35] CANÇADO L. G. Raman Spectroscopy of Nanographites. Tese de PhD, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte -MG, 2006.
- [36] Imagem disponível <<https://johanfo.wordpress.com/2010/04/11/las-formas-alotropicas-del-carbono/>> acesso em 20 de setembro de 2017.
- [37] KUMAR S. A. Graphene: Synthesis, Properties and Application. Institute of Minerals and Materials Tecnology, Odisha, Índia. 2015.
- [38] AVOURIS P. Graphene: Eletronic and Photonic Properties and Devices. *Nano Lett.*, 10, 4285, 2010.
- [39] NIYOGI S.; BEKYAROVA E.; HONG J.; KHIZROEV S.; BERGER S.; HEER W.; HADDON R. C., Covalent Chemistry for Grafene Electronics. *J. Phys. Chem. Lett.* 2, 2487-2498, 2011.
- [40] FONSECA A. F. Minicurso: Introdução às propriedades físicas e estruturais do grafeno e dos nanotubos de carbono. *Depto. de Física do ICEx-UFF*, Niterói-RJ, 2011.
- [41] AMIN N.A.; JOHARI Z.; AHMADI M. T.; ISMAIL R.; CHEK D. C. Y.; NG E. H. X., Nonparabolic Band Structure Effect on Carrier Transport in Semiconducting Graphene Nanoribbons. *IEEE International Conference on Semiconductor Electronics (ICSE)*, 214-218, 2010.
- [42] GEIM A. K. Graphene: status and prospects. *Science* 324, p 1530-1534, 2009.
- [43] BAO Q.; LOH K. P., Graphene Photonics, Plasmonics, and Broadband Optoelectronic Devices. *ACS Nano*, 5, 3677-3694, 2012.
- [44] AMO H. Y.; LAURENT S.; CHEN W.; AKHAVAN O.; IMANI M.; ASHKARRAN A. A.; MAHMOUDI M., Graphene: Promises, Facts, Opportunities, and Challenges in Nanomedicine. *Chem. Rev.*, 113, 3407-3424, 2013.
- [45] SAMADZAMINU K.; FROUNCHI J.; Veladi H., A High Otical Transmittance and Low Cost Touch Screen without Patterning, *Advances in Electrical and Computer Engineering*, Vol. 17, pp. 109–114. (2017)

- [46] LIN Y. M.; JENKINS K. A.; GARCIA A. V.; SMALL J. J.; FARMER D. B.; AVOURIS P., Operation of Graphene Transistors at Gigahertz Frequencies. *Nano Lett.* 9, 422–426, 2009.
- [47] LIAO L.; LIN Y. C.; BAO M.; CHENG R.; BAI J.; LIU Y.; QU Y.; WANG K. L.; HUANG Y.; DUAN X., High-Speed Graphene Transistors With a Self-Aligned Nanowire Gate. *Nature* 467, 305-308, 2010
- [48] Imagem disponível em <<http://appleinsider.com/articles/14/05/15/atom-sized-bendable-graphene-touchscreen-tech-seen-as-potential-key-for-future-apple-devices>> acesso em 02 de outubro 2017.
- [49] ULSTRUP S.; JOHANNSEN J. C.; CILENTO F.; MIWA J. A.; CREPALDI A.; ZACCHIGNA M.; CACHO C.; CHAPMAN R.; SPRINGATE E.; MAMMADOV S.; FROMM F.; RAIDEL C.; SEYLLER T.; PARMIGIANI F.; GRIONI M.; KING P. D. C.; HOFMANN P., Ultrafast Dynamics of Massive Dirac Fermions in Bilayer Graphene, *Phys. Rev. Lett.* 112, 257401, 2014.
- [50] SUN J.; LINDVALL N.; COLE M. T.; WANG T.; BOOTH T. J. et al., Controllable Chemical Vapor Deposition of Large Area Uniform Nanocrystalline Graphene Directly on Silicon Dioxide, *J. Appl. Phys.* 111, 044103, 2012.
- [51] HONG G.; WU Q. H.; REN J.; LEE S. T., Mechanism of Non-Metal Catalytic Growth of Graphene on Silicon, *Appl. Phys. Lett.* 100, 231604, 2012.
- [52] WEI D. P.; XU X. F., Laser Direct Growth of Graphene on Silicon Substrate, *Appl. Phys. Lett.* 100, 023110, 2012.
- [53] LEE J.; YOON D.; CHEPNG H., Estimation of Young's Modulus of Graphene by Raman Spectroscopy, *NanoLett.* 12, 4444_4448, 2012.
- [54] JIANG J.; WANG J.; LI B., Young's Modulus of Graphene: A molecular Dynamics Study, *Phys. Rev. B* 80, 113405, 2009.
- [55] ZHU Y.; MURALI S.; CAI W.; LI X.; SUK J.W.; POTTS J.R.; RUOFF R.S., Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.*, 22, 3906, 2010.

- [56] CHEN H.; MULLER M. B.; GILMORE K. J.; WALLACE G.G.; LI D., Mechanically Strong, Electrically Conductive, and Biocompatible Graphene, *Adv. Mater.*, 20, 3557, 2008.
- [57] GEIM A. K.; NOVOSELOV K. S., The Rise of Graphene, *Nature*; vol 6, 2007.
- [58] CHEN J.-H.; JANG C.; XIAO S.; ISHIGAMI M.; FUHRER M.S., Intrinsic and Extrinsic Performance Limits of Graphene Devices on SiO₂. *Nat. Nanotechnol.*, 3, 206, 2008.
- [59] DEAN C. R.; YOUNG A. F.; MERIC I.; LEE C.; WANG L.; SORGENFREI S.; WATANABE K.; TANIGUCHI T.; KIM P.; SHEPARD K. L.; et al., Boron Nitride Substrates for High-Quality Graphene Electronics, *Nat. Nanotechnol.* 5, 722–726, 2010.
- [60] VIEIRA SEGUNDO, J. E. D.; VILAR, E. O.; Grafeno: Uma Revisão sobre Propriedades, Mecanismos de Produção e Potenciais Aplicações em Sistemas Energéticos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 11, n. 2, 54-57, Campina Grande, PB – 2016.
- [61] SCHOENENBERGER C. Band Structure of Graphene and Carbon Nanotubes: An Exercise In Condensed Matter Physics, *MIT OpenCourseWare*, 2013.
- [62] NETO A. C; GUINEA F.; PERES N.; NOVOSELOV K.; GEIM A. The Electronic Properties of Graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81, 109-155, 2009.
- [63] OSTROVSKY, P.M.; GORNYI, I.V.; MIRLIN, A.D. Conductivity of Disordered Graphene at Half Filling. *The European Physical Journal*, 148, 63-72, 2007.
- [64] NOVOSELOV K. S.; GEIM A. K.; MOROZOV S.V.; JIANG D.; KATSNELSON, M.I.; GRIGORIEVA, I.V.; DUBONOS, S.V.; FIRSOV, A.A. Two-dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene, *Nature*, 438, 197-200, 2005.
- [65] NOVOSELOV K. S.; JIANG NOVOSELOV K. S.; ZHANG, Y.; MOROZOV, S.V.; STORMER, H.L.; ZEITLER, U. Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene; *Science*, 315, 5817, 1379, 2007.
- [66] POP, E.; VARSHNEY, V.; ROY, A. K. Thermal Properties of Graphene: Fundamentals and Applications. *MRS Bulletin*. 37, 1273-1281, 2012.

- [67] RIERA J, A. T., Efeito Termoelétricos em Sistemas Nanoscópicos. Tese de doutorado em Ciências. Instituto de Física, Depto. De Física dos Materiais e Mecânica. Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2013.
- [68] CEPELLOTTI, A.; FUGALLO, G.; PAULATTO, L.; LAZZERI, M.; FRANCESCO, M.; MARZARI, N. Phonon Hydrodynamics in Two-Dimensional Materials. *Nature Communication*, 6, 6400, 2015.
- [69] BALANDIN, A.A.; GHOSH, S.; NIKA, D.L.; POKATILOV, E.P. Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostructure, *Taylor and Francis Journal*, 18, 474, 2010
- [70] CAI, Q.; MOORE, A.L.; ZHU, Y., Li, X.; CHEN, S.; SHI, L.; RUOFF, R.L. Thermal Transport in Suspended and Supported Monolayer Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*, 10, 1645, 2010.
- [71] Haynes W. M., Handbook of Chemistry and Physics. A Ready-Reference Book of Chemical and Physical 93 ed. *Boca Raton: CRC Press*. p. 209. 2012-2013.
- [72] NIKA, D.L.; POKATILOV, E.P.; ASKEROV, A.S.; BALANDIN, A.A.; Phonon thermal Conduction in Graphene: Role of Umklapp and Edge Roughness Scattering. *Physical Review. B*, 79, 155413, 2009.
- [73] CALLISTER, W.D.JR.; RETHWISCH, D.G. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, *LTC*, 5a. edição, Rio de Janeiro- RJ, 2002.
- [74] BRIAN, A.R.; SHUAI, W.; LALANI, K. W.; BEN W.; KIAN, P. L. e ZHAO, H. Department of Physics and Astronomy, The University of Kansas, Lawrence, Kansas 66045, USA, 2010.
- [75] SHEN, H.; ZHANG, L.; LIU, M.; ZHANG, Z. Biomedical Applications of Graphene. *Theranostics*, 2(3):283-294. Disponível em <<http://www.thno.org/v02p0283.htm>, 2012> acesso em 14 de julho 2017.
- [76] YAVARI, F.; KORATKAR, N. Graphene-Based Chemical Sensors. *J. Phys. Chem. Lett.* 3, 1746, 2012.
- [77] KAMAT, P.V. Graphene-Based Nanoassemblies for Energy Conversion. *J. Phys. Chem. Lett.* 2, 242, 2011.
- [78] JIANG, H. S. Chemical Preparation Of Graphene-Based Nanomaterials And Their Applications In Chemical And Biological Sensors. 7, 2413, 2011.

- [79] BARROS, N. G. de; Valera, T. S. Novo Protocolo de Obtenção de Óxido de Grafite. *CBECiMat*, 22, São Paulo- SP, 2016
- [80] NOVOSELOV, K. S. s.l.; Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland, *Reviews of Modern Physics*, 83, 837, 2011.
- [81] ROGERS, G.W.; LIU, J.Z. Graphene Actuators: Quantum-Mechanical And Electronic Double-Layer Effects, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 28, 10858-10863, 2011.
- [82] WU, Z.S.; YANG, S.B.; SUN, Y.; PARVEZ, K.; FENG, X.L.; MULLEN, X.L. 3D Nitrogen-Doped Graphene Aerogel-Supported Fe₃O₄ Nanoparticles As Eficiente Eletrocatalysts For The Oxygen Reduction Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 134, 22, 9082-9085, 2012.
- [83] ZHANG, Y.; JIANG, Z.; SMALL, J.; PUREWAL, M.; TAN, Y.-W.; FAZLOLLAHI, M.; CHUDOW, J.JASZCZAK, J.; STORMER, H.; KIM, P. Landau-Level Splitting in Graphene in High Magnetic Fields. *Phys. Rev. Lett.* 96, 13-96, 2006.
- [84] LI, X.; MAGNUSON, C.W.; VENUGOPAL, A.; TROMP, R.M.; HANNON, J.B.; VOGEL, E.M.; COLOMBO, L.; RUO, R.S. Large-Area Graphene Single Crystals Grown By Low-Pressure Chemical Vapor Deposition Of Methane On Copper. *Journal of the American Chemical Society*, 133, 9, 2816, 2011.
- [85] GAO, L.; REN, W.; ZHAO, J.; MA, L.P.; CHEN, Z.; CHENG, H.M. Efficient Growth Of Highquality Graphene Films On CU Foils By Ambient Pressure Chemical Vapor Deposition. *Applied Physics Letters*, 97,18, 2010.
- [86] KUMAR, M. Carbon Nanotube Synthesis and Growth Mechanism, Nanotechnology and Nanomaterials, *Intech*, 2011.
- [87] LEE, Y.; BAE, S.; JANG, H.; JANG, S.; ZHU, S.E.; SIM, S.H.; SONG, Y.I.; HONG, B. H.; AHN, J.H. Wafer-Scale Synthesis And Transfer Of Graphene Films. *Nano Letters*, 10, 2, 2010.
- [88] RODRIGUES A. G., GALZERANI J. C. Espectroscopias De Infravermelho, Raman E De Fotoluminescência: Potencialidades E Complementaridades, Departamento De Física, *Ver. Bras, Ensino Fís.*, 34, 4, São Paulo, 2012.
- [89] DALTERIOT R. A.; OWENST, F. The Raman Spectra of Co₃O₄, *J., Phys. C: Solid State Phys.*, 21, 6177-618 (1988).

- [90] LOBO, A. O. et al. Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, 24, 2, 98-103, 2005.
- [91] DIAS, J.J.C.T.; Espectroscopia Molecular, *Fundação Calouste Gulbenkian*, Lisboa, 1986.
- [92] Imagem retirada de <https://www.youtube.com/watch?v=l-TujmerV7k> acesso em 08.04.2018.
- [93] MAFRA, D.L. Dispersão de Fônons na Vizinhança do Ponto de Dirac do Grafeno por Espalhamento Raman. 2008. 67f. Dissertação (Mestrado em Ciência Física) Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, MG, 2008.
- [94] ANDO, T. Anomaly of Optical Phonon in Monolayer Graphene. *Journal of the Physical Society of Japan*. 75:124701, 2006.
- [95] LAZZERI, M.; PISCANEC, S.; MAURI, F.; FERRARI, A.C.; ROBERTSON, J. Phonon Linewidths and Electron-phonon Coupling in Graphite and Nanotubes. et al. *Phys. Rev. B*, 73:155426, 2006.
- [96] PISANA, S.; LAZZERI, M.; CASIRAGHI, C.; NOVOSELOV, K.S.; GEIM, A.K.; FERRARI, A.C.; MAURI, F. Breakdown of the Adiabatic Born–Oppenheimer Approximation in Graphene. *Nature Materials*, 6:198, 2007.
- [97] DRESSELHAUS, G.; SAITO, R.; DRESSELHAUS, M.S. Physical Properties of Carbon Nanotubes. *Imperial College Press*, Londres, 1998.
- [98] SUGIHARA, K.; SPAIN, I.L.; DRESSELHAUS, M.S.; DRESSELHAUS, G.; GOLDBERG, H.A. Graphite Fibers and Filaments, *Materials Science*, 5, Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- [99] TUINSTRA, F.; KOENIG, J.L. Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 53:1126, 1970.
- [100] TUINSTRA, F.; KOENIG, J.L. Characterization of Graphite Fiber Surfaces with Raman Spectroscopy, *Journal of Composite Materials*, 4:492-499, 1970.
- [101] LESPAGE, P.; MARCHAND, A.; COUZI, M.; CRUEGE, F.; Caracterisation de Materiaux Carbones par Microspectrometrie Raman. *Elsevier:Carbon*, 22, 375-385, 1984.

- [102] GOMES, M.L.M.; MATSUSHIMA, J.T.; BALDAN, M.R.; Síntese e Caracterização de Óxido de Grafeno e/ou Grafeno Pelo Método de Oxidação Química da Grafite Visando Suas Aplicações Como Materiais Nanoestruturados em Capacitores Eletroquímicos. Relatório final de iniciação científica, *PIBIC/CNPq/INPE*, 39, 2016.
- [103] A. C. FERRARI, A.C.; MEYER, J.C.; SCARDACI, V.; CASIRAGHI, C.; LAZZERI, M.; MAURI, F.; PISCANEC, S.; JIANG, D.; NOVOSELOV, K.S.; ROTH, S.; GEIM, A.K. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.*, 97:187401, 2006.
- [104] GUPTA, A.; CHEN, G.; JOSHI, P.; TADIGADAPA, S.; EKLUND, P.C. Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported n -Graphene Layer Films. *Nano Letters*, 6:2667, 2006.
- [105] GRAF, D.; MOLITOR, F.; ENSSLIN, K.; STAMPFER, C.; JUNGEN, A.; HIEROLD, C.; WIRTZ, L. Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Single- and Few-Layer Graphene. *Nano Lett.*, 7:238, 2007.
- [106] COIMBRA A.O.O. Estudo de Grafeno Mono e Bicamada sob Deformação Uniaxial por Espalhamento Raman Ressonante, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, 97f, Belo Horizonte, MG, 2013.
- [107] LEE, D.S.; RIEDL, C.; KRAUSS, B.; KLITZING, K.V.; STARKE, U.; SMET, J.H. Raman Spectra of Epitaxial Graphene on SiC and of Epitaxial Graphene Transferred to SiO₂, *Nano Letters*. 8 ,4320-4325, 2008.
- [108] MALARD, L. M. et. al. Raman Spectroscopy in Graphene. *Physics Reports*, v. 473, 2009.
- [109] PERUMBILAVIL, S.; SANKAR, P.; ROSE, T. P.; PHILIP, R. White light Z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400–700 nm region. *Applied Physics Letters* 107, 051104, 2015.
- [110] EDINGTON, J. W., Practical Electron Microscopy In Materials Science. *Van Nostrand Reinhold Co.*, 344,1976.
- [111] SEDOV, V.S.; VLASOV, I.I.; RACHENKO, V.G.; KHOMICH, A.A.; KONOVOV, V.I.; KONOVOV, V.I.; FABBRI, A.G.; CONTE, G., Gas-Phase Growth of Silicon-Doped

- Luminescent Diamond Films and Isolated Nanocrystals. *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, Vol-38, Nikishov, Russia, 2011.
- [112] Imagem disponível em <<http://fap.if.usp.br/~lff/mev.html>> acesso em 25 de outubro de 2017.
- [113] JORIO, A. et al. Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems. *WILEY-VCH*, 368, 2011.
- [114] BARCELOS I.D. Estudo De Propriedades Estruturais E Óticas De Heteroestruturas Formadas Com Materiais Bidimensionais. Dissertação (Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física) Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, MG, 138, 2015.
- [115] GASCHO, J. L. S.; COSTA, J. L. S.; HOEPFNER J. C.; PEZZIN, S. H. Estudo Do Filme De Grafeno/Óxido De Grafeno Obtido Por Redução Química Parcial Do Óxido De Grafite. Dissertação (Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade do Estado de Santa Catarina, UDESC, Joinville, 8 2014.
- [116] DEDAVID B. A., Microscopia Eletronica de Varredura, Aplicacoes e Preparacao de Amostras. *EDIPUCRS*, 2007.
- [117] TENG, P.-Y.; LU, C.-C.; AKIYAMA-HASEGAWA, K.; LIN, Y.-C.; YEH, C.-H.; SUENAGA, K.; CHIU, P.-W. Remote Catalyzation for Direct Formation of Graphene Layers on Oxides. *Nano Lett.*, 12, 1379–1384, 2012.
- [118] LIU, W., LI, H., XU, C., KHATAMI, Y., BANERJEE, K. Synthesis of High-Quality Monolayer and Bilayer Graphene on Copper using Chemical Vapor Deposition, *Carbon*, 2011.
- [119] PRASAD, N.; KUMARI, A.; BHATNAGAR, P.; MATHUR, P.C.; BHATIA, C.S. Current Induced Annealing and Electrical Characterization of Single Layer Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition for Future Interconnects in VLSI Circuits. *Applied Physics Letters*. 105. 113513-113513. 10.1063/1.4895802, 2014.
- [120] JIAN, Z.; JIE, L.; SHENG-XIA, Z.; PENG-FEI, Z.; HUI-JUN, Y.; JING-LAI, D.; HANG, G.; MING-DONG, H.; YOU-MEI, S.; Irradiation Effects of Graphene and

- Thin Layer Graphite Induced by Swift Heavy Ions. *Chinese Physics B*, 24(8): 086103, 2015.
- [121] Zeng Jian, Liu Jie†, Zhang Sheng-Xia, Zhai Peng-Fei, Yao Hui-Jun, Duan Jing-Lai, Guo Hang, Hou Ming-Dong, Sun You-Mei. Irradiation effects of graphene and thin layer graphite induced by swift heavy ions. *Chinese Physics B*, 24(8): 086103
- [122] FUERTES, V.; MARISCAL, A.; SERNA, R.; MOMPEÁN, F. J.; GARCÍA-HERNÁNDEZ, M.; FERNÁNDEZ, J. F.; ENRÍQUEZ, E. Multifunctional ZNO/Fe-O and Graphene Oxide Nanocomposites: Enhancement of Optical and Magnetic Properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016.
- [123] NI, Z. H.; CHEN, W.; FAN, X. F.; KUO, J. L.; YU, T.; WEE, A. T. S.; SHEN, Z. X. Raman Spectroscopy of Epitaxial Graphene on n SiC Substrate. *National University of Singapore*, Singapore, 20, 2008.
- [124] ANINDYA, D.; CHAKRABORTY, B.; SOOD, A.K. Raman Spectroscopy Of Graphene On Different Substrates And Influence Of Defects. *National Review and Coordination Meeting on Nanoscience and Nanotechnology*, Hyderabad, India, 2007.
- [125] TIRANOV, M.S.; KOLESOV, E.A.; PRANEUSKI, A.G.; KOROLIK, O.V.; SAAD, A.M.; KOMISSAROV, I.V.; KOVALCHUK, N.G. Significant G Peak Temperature Shift In Raman Spectra of Graphene on Copper. *J. Mater Sci: Mater Electron*, New York, EUA, 2016.
- [126] GROMOV, D.G.; GAVRILOV, S.; REDICHEV, E.N.; KLIMOVITSKAYA, A.V.; AMMOSOV, R.M.; The Factors that Determine the Temperature of Fusion of Cu and Ni Thin Films on Inert Surfaces. *Russian Journal of Physical Chemistry*, Vol. 80, No. 10, pp. 1650–1655, Moscow, Rússia, 2006.