

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MICROELETRÔNICA

GUILHERME KOSZENIEWSKI ROLIM

**Processamento Térmico de Grafeno e sua Síntese pela Técnica  
de Epitaxia por Feixes Moleculares**

Tese apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Doutor em  
Microeletrônica.

Prof. Dr. Claudio Radtke  
Orientador

Porto Alegre, julho de 2018.

## CIP – CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO

Rolim, Guilherme Koszeniewski

Processamento Térmico de Grafeno e sua Síntese pela Técnica de Epitaxia por Feixes Moleculares / Guilherme Koszeniewski Rolim. -- 2018.

101 f.

Orientador: Claudio Radtke.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica, Porto Alegre, BR-RS, 2018.

1. Grafeno. 2. Processamento Térmico. 3. Síntese por MBE. 4. Análise por Feixes de Íons. 5. Espectroscopia de Fotoelétrons. I. Radtke, Claudio, orient. II. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Prof. Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitora: Prof. Jane Tutikian

Pró-Reitor de Pós-Graduação: Prof. Celso Loureiro Chaves

Diretora do Instituto de Informática: Profª. Carla Maria Dal Sasso Freitas

Coordenadora do PGMICRO: Prof. Fernanda Gusmão de Lima Kastensmidt

Bibliotecária-Chefe do Instituto de Informática: Beatriz Regina Bastos Haro

*“Ou os estudantes se identificam com o destino do seu povo, com ele sofrendo a mesma luta, ou se dissociam do seu povo, e nesse caso, serão aliados daqueles que exploram o povo.”*

Florestan Fernandes

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço ao meu orientador. O Claudião possui uma capacidade ímpar em tornar a energia de um estudante em trabalho concreto. Devo a ele o desenvolvimento de minhas capacidades como cientista e a amizade criada no processo.

Aos meus pais, obrigado pela atenção, paciência e carinho que sempre me deram. Sem vocês seria impossível chegar até aqui.

Ao meu irmão, que é meu verdadeiro parceiro para qualquer aventura, “deixo o meu boa noite”.

À Adriana, meu amor. Teu exemplo de pessoa é admirável. Ajudou em muito a desenvolver esse trabalho.

Aos companheiros de laboratório, muito obrigado por tudo. Do trabalho duro aos momentos de confraternização, aprendi muito com vocês. Agradeço também ao João Marcelo e demais companheiros do Instituto Paul Drude. Embora tenha sido pouco tempo de convivência, desenvolvi muitas habilidades graças a eles.

A todos os técnicos e professores que tornaram a realização desse trabalho possível, agradeço cada minuto de paciência.

Aos meus camaradas, com quem ando lado a lado diariamente no combate à opressão, meu sincero agradecimento. Vocês me dão esperanças de que um futuro melhor é possível.

E a você leitor, obrigado por ler meu trabalho.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Oito estruturas dos alótropos do carbono: (a) diamante, (b) grafite, (c) londasleíta, os fulerenos (d) C60, (e) C540, (f) C70, (g) carbono amorfo e (h) nanotubo de carbono.....	16
Figura 2 – Ilustração representativa de uma estrutura hexagonal de carbono. Os “balões” $\sigma$ representam orbitais atômicos hibridizados $sp^2$ enquanto os balões $\pi$ são referentes ao orbital atômico puro p.....	17
Figura 3 – Dispersão eletrônica da banda $\pi$ de uma monocamada grafeno (CASTRO NETO et al., 2009). .....	18
Figura 4 – Efeito de campo ambipolar no grafeno. ....	19
Figura 5 – Efeito dopagem química no grafeno. ....	21
Figura 6 – Ilustração dos contornos de grão no grafeno e seus defeitos: Vacâncias (a) simples, (b) dupla e (c) defeito de Stone-Wales (adaptado de BIRÓ, 2013 e JING et al., 2012). ....	22
Figura 7 – Esquema ilustrativo das etapas de transferência úmida do grafeno. ....	23
Figura 8 – Ilustração esquemática de diferentes tipos de MOSFET à base de grafeno. À esquerda, temos o back-gated, e à direita o top-gated. Ambos dispositivos podem ser fabricados a partir da esfoliação mecânica do grafeno ou pela técnica de CVD (SCHWIERZ, 2010). ....	29
Figura 9 – Ilustração esquemática das diferentes abordagens e suas barreiras tecnológicas na produção de dispositivos do tipo MOSFET utilizando o grafeno como canal. ....	30
Figura 10 – Esquema do reator de atmosfera estática utilizado. ....	32
Figura 11 – Esquema ilustrativo da metodologia utilizada para determinar as quantidades de D e $^{18}O$ incorporadas pelos tratamentos térmicos devido à presença do grafeno (a). Em (b) temos o esquema experimental da análise por reação nuclear a 730 keV. Nessa análise, apenas o $^{18}O$ é quantificado. Detalhes sobre essa análise serão explicados mais adiante. ....	33
Figura 12- Esquema dos experimentos realizados. ....	34
Figura 13 – Esquema simplificado de um equipamento de MBE. À direita, temos a representação dos fenômenos envolvidos no crescimento epitaxial sobre a superfície do substrato cristalino (adaptado de HERMAN, 1989) ....	35
Figura 14 - Curva da seção de choque diferencial da reação nuclear $^{18}O(p,\alpha)^{15}N$ . ....	38
Figura 15 - Curva da seção de choque diferencial da reação nuclear $D(^3He,p)^4He$ . Adaptado de [MOLLER, 1980].....	39
Figura 16 - Curva da seção de choque diferencial da reação nuclear $N(p,\alpha)^{12}C$ (SAWICKI, 1986). ....	40
Figura 17 - Fenômeno de absorção fotoelétrica. Exemplo mostra a borda K de um elemento genérico....	41
Figura 18- A ilustração mostra as transições de estados eletrônicos em um digrama de energia potencial e sua relação com o espectro da borda K de um elemento genérico (retirado de HÄHNER, 2006). ....	42
Figura 19- Representação esquemática da dependência angular do espectro de XANES (retirado de HÄHNER, 2006). ....	43
Figura 20- Dois espectros de XANES de uma estrutura de benzeno. Acima, análise foi realizada a angulo rasante, intensificando os sinais provenientes da transição $\pi^*$ . Abaixo, a análise foi realizada com o feixe normal à amostra, intensificando os sinais provenientes da transição $\sigma^*$ (retirado de HÄHNER, 2006)...	43
Figura 21- Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Abaixo, esquema experimental da linha de luz utilizada para realizar medidas de XANES .....	44
Figura 22– Métodos de detecção de medidas de XANES .....	45
Figura 23– Esquema do efeito fotoelétrico, adaptado de (WATTS, 2005). ....	47
Figura 24– Curva universal do livre caminho médio dos elétrons. ....	48
Figura 25– Diagrama ilustrativo do processo de espalhamento Raman e a construção do espectro. O espalhamento Rayleigh ( $v_{in} = v_{out}$ ) está ilustrado na linha vermelha. O espalhamento Raman pode ser um processo Stokes ( $v_{in} > v_{st}$ ) ou anti Stokes ( $v_{in} < v_{as}$ ). ....	51
Figura 26– Exemplo ilustrativo da medida de Van Der Pauw. ....	53
Figura 27– Esquema ilustrativo de um experimento de AFM. À direita temos o princípio de operação: conforme a ponta é arrastada sobre a superfície de um material, a topografia do mesmo leva a oscilação da alavanca. Tal oscilação é medida a partir da deflexão do laser posicionado sobre a alavanca. À esquerda, três modos de operação do AFM: (a) modo contato, (b) modo de não contato e (c) modo de contato intermitente. ....	55
Figura 28 – Espectros de XPS na região do C 1s das amostras padrão de polimetilmetacrilato (PMMA, à esquerda) e de grafite pirolítico altamente orientado (em inglês, HOPG, à direita). ....	57

Figura 29 - Espectros de XPS na região do C 1s. O espectro da amostra tratada em vácuo, por 30min a 200°C apresenta-se no canto superior esquerdo. As demais amostras foram tratadas em 10mbar de D <sub>2</sub> <sup>18</sup> O por 1h nas diferentes temperaturas indicadas na figura. Os pontos representam as contagens e a linha em preto a soma das componentes. ....	58
Figura 30 – Esquema ilustrativo do efeito do tratamento em vácuo e da adsorção de oxigênio do ambiente. (a) Tratamentos em vácuo removem impurezas e tornam reativos os defeitos no grafeno. (b) A exposição ao ar leva à formação de diversos compostos oxigenados. ....	59
Figura 31 – Área sob as componentes versus a temperatura de processamento. ....	59
Figura 32 – Espectro de XPS na região do C 1s da amostra tratada em 10 mbar de D <sub>2</sub> <sup>18</sup> O por 1 h a 1000°C. Os pontos representam as contagens e a linha em preto a soma das componentes. ....	60
Figura 33 – XANES das amostras de HOPG e PMMA. ....	61
Figura 34 – XANES resolvido em ângulo, na borda K do C, para amostra tratada a 200°C por 1 h em 10 mbar de D <sub>2</sub> <sup>18</sup> O. Quando a superfície da amostra está perpendicular ao feixe de fótons incidente, temos o ângulo de 90°. A seta indica a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da ligação C-C e os números o deslocamento dos sinais observados em relação a essa transição. ....	62
Figura 35 – Espectro de XANES das amostras submetidas a tratamentos em 300 e 600°C. ....	63
Figura 36 – Índice de microísmo em função da temperatura de tratamento. ....	64
Figura 37 - Quantidade de D em função da temperatura de tratamento para as amostras tratadas a 300°C (esquerda) e 600°C (direita). As linhas sólidas representam a quantidade mensurada para as amostras como tratadas. As linhas que ligam os pontos são apenas para guiar os olhos. ....	66
Figura 38 – Exemplo de espectros dos produtos de reação obtidas para diferentes amostras. Em (a) temos a curva de excitação do <sup>18</sup> O para o padrão de Si <sup>18</sup> O <sub>2</sub> e, em (b), para a amostra de grafeno tratada a 300 e 600°C. ....	67
Figura 39 – Amostra de grafeno supermarket. ....	68
Figura 40 – Mapas construídos a partir de espectroscopia Raman. Os mapas mostram os valores da razão A(G)/A(2D). ....	69
Figura 41 – Decomposição do gráfico $\omega_G \times \omega_{2D}$ no espaço $\epsilon \times \eta$ . O círculo preto representa o ponto ( $\omega_G^\circ$ , $\omega_{2D}^\circ$ ). ....	71
Figura 42 – Espectro de Raman obtido para as amostras da empresa Supermarket e Graphenea. ....	73
Figura 43 – Espectro de Raman obtido para as amostras da empresa Supermarket (à esquerda) e das amostras da empresa Graphenea (à direita) tratadas em 300 mbar de <sup>15</sup> NO por 30 min. ....	74
Figura 44 – Curva de excitação de uma amostra padrão de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> que contém 1.3x10 <sup>16</sup> átomos de <sup>15</sup> N (pontos pretos) e as curvas de excitação obtidas para as amostras da empresa Supermarket tratadas em 300 mbar de <sup>15</sup> NO por 30 min (cores indicadas na legenda). O gráfico inserido no canto superior direito representa a ampliação da região em cinza. ....	74
Figura 45– Espectro de Raman obtido para as amostras da empresa Supermarket (inferior esquerdo) e das amostras da empresa Graphenea (superior esquerdo) tratadas em 300 mbar de <sup>14</sup> NO por 30 min. À direita, microscopia ótica das amostras da empresa Supermarket (inferior direito) e das amostras da empresa Graphenea (superior direito) tratadas a 400°C. ....	75
Figura 46 – Espectros de XPS na região do C 1s das amostras da empresa Supermarket, à esquerda. À direita, espectros de XPS na região do N 1s. ....	77
Figura 47 – Resultados obtidos para as amostras crescidas em Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> à 640°C. As flechas indicam a assimetria do pico 2D. ....	80
Figura 48 – Rugosidade e espessura determinadas a partir de AFM para as amostras crescidas sobre Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> a 640°C por (a) 60min, (b) 30min e (c) 15min. ....	81
Figura 49 – Resultados obtidos para as amostras crescidas sobre Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> a 840°C. ....	83
Figura 50 – Imagens de AFM obtidas para as amostras crescidas por (a) 60 min e (b) 15 min sobre Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> a 840°C. ....	84
Figura 51 – Resultados obtidos para as amostras crescidas sobre AlN por 60 min em diferentes temperaturas. A flecha vermelha indica no espectro o aparecimento de banda larga, associada à formação de C amorfo. ....	86
Figura 52 – Resultados obtidos para as amostras crescidas a 950°C sobre AlN tratado previamente com plasma de O <sub>2</sub> . ....	87
Figura 53 – Imagens obtidas por AFM das amostras crescidas por 15 (a), 30 (b), 45 (c) e 60 min (d) a 950°C sobre AlN tratado previamente com plasma de O <sub>2</sub> . Os respectivos valores de rugosidade estão escritos sobre as imagens. ....	88
Figura 54 – Resultados obtidos para as amostras crescidas a 950°C sobre AlN aquecido previamente a 1150°C por 1 h em vácuo. ....	89

Figura 55 – Imagens obtidas por AFM do substrato logo após o pré-tratamento em vácuo (a) e das amostras crescidas 20 (b), 40 (c) e 60 min (d) a 950°C sobre AlN. Os respectivos valores de rugosidade estão escritos sobre as imagens. .... 89

Figura 56 – Resumo ilustrado das conclusões obtidas no processamento térmico do grafeno em vapor de água e óxido nítrico (superior) e na síntese de nanografeno pela técnica de MBE (inferior). .... 93

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas e químicas do grafeno .....	17
Tabela 2 – FWHM do pico $4f_{7/2}$ do Au de acordo com a energia incidente e a energia de passagem. ....	49
Tabela 3 - Valores de $I(D)/I(G)$ , quantidade de defeitos ( $n_D$ ) e distância entre defeitos ( $L_D$ ). ....	70
Tabela 4 – Resultados obtidos através da técnica de van der Pauw para as amostras da empresa graphenea processadas em $^{14}NO$ .....	76
Tabela 5 – Energias de Adsorção ( $E_A$ ) e transferência de carga de diferentes moléculas para o grafeno ( $\Delta Q$ ).....	78
Tabela 6 – Resultados obtidos através da técnica de van der Pauw para as amostras crescidas por 60 min sobre $Si_3N_4$ . ....	85
Tabela 7 – Resultados obtidos através da técnica de van der Pauw para as amostras de grafeno crescidas sobre AlN a $950^\circ C$ . Todas as amostras são do tipo p. Utilizou-se, para todas as análises, a corrente de $10 \mu A$ . ....	90

## LISTA DE EQUAÇÕES

$^{18}\text{O} + p \rightarrow ^{19}\text{F} \rightarrow ^{15}\text{N} + \alpha$ (1).....	37
$NX/NY = (AXCX)/(AYCY)$ (2).....	38
$D + ^3\text{He} \rightarrow ^4\text{He} + p$ (3).....	38
$^{15}\text{N} + p \rightarrow \alpha + ^{12}\text{C}$ (4).....	39
$\frac{s}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$ (5).....	44
$N > (10^{-3})^{-2} = 10^6$ fótons absorvidos (6).....	44
$E_C = h\nu - E_L - \phi$ (7).....	46
$I = I_0 e^{(-d/\lambda \cos\theta)}$ (8).....	48
$R_{AB,CD} = (V_C - V_D)/i_{AB}$ e, analogamente, $R_{BC,DA} = (V_A - V_D)/i_{BC}$ (9).....	52
$\text{Exp}[-\pi (R_{AB,CD})^d/\rho] + \text{Exp}[-\pi (R_{BC,AD})^d/\rho] = 1$ (10).....	52
$\rho = (\pi d/\ln 2) * (R_{AB,CD})$ (11).....	53
$\rho = (\pi d/\ln 2) * (R_{AB,CD} + R_{BC,AD})f$ (12).....	53
$R_H = \Delta V/Bi$ (13).....	53
$\mu =  R_H /\rho$ (14).....	53
$\eta = i/(q\Delta V)$ (15).....	53
$\mathbf{TD} = (\mathbf{I} \perp - \mathbf{I}  )/(\mathbf{I} \perp + \mathbf{I}  )$ (16).....	64

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>5</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>8</b>
<b>LISTA DE EQUAÇÕES</b> .....	<b>9</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>12</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>13</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
1.1 Carbono.....	14
1.2 Grafeno.....	16
1.3 Síntese de grafeno a partir de crescimento por vapor químico .....	19
1.4 Síntese de grafeno diretamente sobre substratos semicondutores ou dielétricos.....	25
1.5 Dispositivos eletrônicos à base de grafeno.....	28
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>31</b>
<b>3. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS</b> .....	<b>32</b>
3.1 Processamento do grafeno em vapor de água .....	32
3.2 Processamento do grafeno em óxido nítrico.....	34
3.4 Crescimento do grafeno pela técnica de MBE .....	35
<b>4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO</b> .....	<b>37</b>
4.1 Análises por Reações Nucleares .....	37
4.2 Análises por Raios X .....	40
4.3 Espectroscopia Raman.....	50
4.4 Medidas Elétricas – van der Pauw.....	52
4.5 Microscopia de Força Atômica.....	54
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>56</b>

5.1	Adsorção física e química do vapor de água .....	56
5.2	Dopagem e etching do grafeno processado em NO.....	72
5.3	Síntese de nano-grafeno pelo método de MBE sobre nitretos .....	79
6.	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....</b>	<b>91</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>94</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>100</b>

## **Thermal Processing of Graphene and its Synthesis by the Molecular Beam Epitaxy Technique**

### **ABSTRACT**

Graphene is a material which presents physical and chemical properties superior than the materials traditionally used in different devices. In order to use graphene rather than those materials, it is necessary to understand and control the adsorption process and incorporation of different compounds on graphene, grown or transferred, on different substrates. The scientific community has made efforts to control the physicochemical and electrical properties of graphene films. The objective of this thesis is to investigate the physicochemical modifications of graphene induced by annealing in water vapor and nitric oxide and to grow graphene by MBE. Resulting structures were characterized by ion beam analysis, x-ray spectroscopy and Raman spectroscopy. Concerning samples treated in water vapor, annealings were performed at temperatures ranging from 200 to 1000°C. Results evidence three different regimes with respect to annealing temperature. In the low temperature range (200–400°C), no prominent modification of graphene itself is observed. At higher temperatures (400–500°C), to accommodate newly formed oxygen functionalities, the flat and continuous  $sp^2$  bonding network of graphene is disrupted, giving rise to a puckered layer. For 600°C and above, shrinking of graphene domains and a higher doping level take place. Regarding graphene processing in NO, results show N incorporation in graphene crystal network and etching of graphene at higher temperatures. Concerning graphene synthesis on  $Si_3N_4$  and AlN(0001) by MBE, this work demonstrates the feasibility of growing nanographene with a growth rate of one monolayer per minute. In addition, the crystal quality of the films and their thickness depends on growing time.

**Keywords: Graphene, MBE, ion beam analysis, x-ray spectroscopy.**



## RESUMO

O grafeno é um material que apresenta propriedades físicas e químicas superiores aos materiais tradicionalmente utilizados na fabricação de diferentes dispositivos. Porém, para substituir tais materiais, é imprescindível o conhecimento e controle de processos de adsorção e incorporação de diferentes compostos na superfície do grafeno, crescido ou transferido, sobre diferentes substratos. A investigação da síntese e caracterização de filmes de grafeno com a finalidade de controlar as propriedades físico-químicas e elétricas é um esforço da comunidade científica atualmente. Nesse trabalho, tivemos o objetivo de investigar o processamento térmico do grafeno em vapor de água e em óxido nítrico e sua síntese pela técnica de MBE, caracterizando as estruturas resultantes através de técnicas de análise por feixes de íons, espectroscopia de fotoelétrons e espectroscopia Raman. No caso do processamento em vapor de água, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos em ampla faixa de temperatura (200-1000°C), sendo possível distinguir três diferentes regimes de interação do grafeno com a água. A baixas temperaturas de processamento (200-400°C), nenhuma modificação considerável é observada. Na faixa entre 400-500°C, a estrutura plana do grafeno é corrugada para acomodar os novos grupamentos funcionais formados. A partir de 600°C, os domínios cristalinos diminuem e observa-se alto nível de dopagem oxidativa. Já no processamento em NO, evidenciou-se a introdução de N na rede cristalina e *etching* do grafeno em altas temperaturas. Quanto ao crescimento de grafeno sobre substratos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e AlN(0001) por MBE, este trabalho mostrou a viabilidade de se obter filmes de nanografeno com uma taxa de crescimento de 1 monocamada por minuto, onde a qualidade cristalina do filme formado e a espessura dependem do tempo de crescimento.

**Palavras-Chave: Grafeno, MBE, análise por feixes de íons, espectroscopia de fotoelétrons.**

# 1. INTRODUÇÃO

O grafeno é um material que tem atraído em muito o interesse da comunidade científica. As incríveis propriedades físicas e químicas possibilitam seu uso na fabricação de diversos dispositivos, como veremos mais adiante. Em parte, o interesse científico tem sido muito estimulado pela indústria, dado que tal material pode substituir o ITO (óxido de índio e estanho) na fabricação de telas *touch screen*. O índio é um metal raro e escasso em nosso planeta e a possibilidade de substituição desse elemento pelo grafeno na fabricação de celulares, tablets e monitores tem sido alvo de estudos. O grafeno é uma substância constituída de carbono, que merece um enfoque histórico para entendermos o avanço da utilização desse elemento na produção tecnológica de nossos dias.

## 1.1 Carbono

*Carbo*, que em latim designa madeira queimada, é a raiz da palavra carbono, utilizada hoje para nomear o elemento da tabela periódica de que possui 12 prótons. Tal elemento apresenta-se na natureza em suas formas alotrópicas<sup>1</sup> mais recorrentes: o carbono amorfo (carvão e cinzas, por exemplo), o grafite e o diamante. Substâncias compostas por tal elemento são utilizadas pela humanidade desde muito tempo, destacando-se o uso de cinzas na manufatura do bronze ou mesmo na adsorção de maus odores pelos egípcios antigos (~3750 AC). Por séculos, utilizaram-se diferentes substâncias a base de carbono na manufatura de utensílios de ferro ou mesmo na produção de joias (University of Kentucky, 2002).

Em 1772, Antoine Lavoisier, divulga em sua publicação “Tratado de Química”, que os diamantes e o carvão são formados do mesmo elemento. Após realizar a combustão de

---

<sup>1</sup> Alótropos são substâncias que possuem diferentes propriedades físico-químicas, porém são constituídas do mesmo elemento.

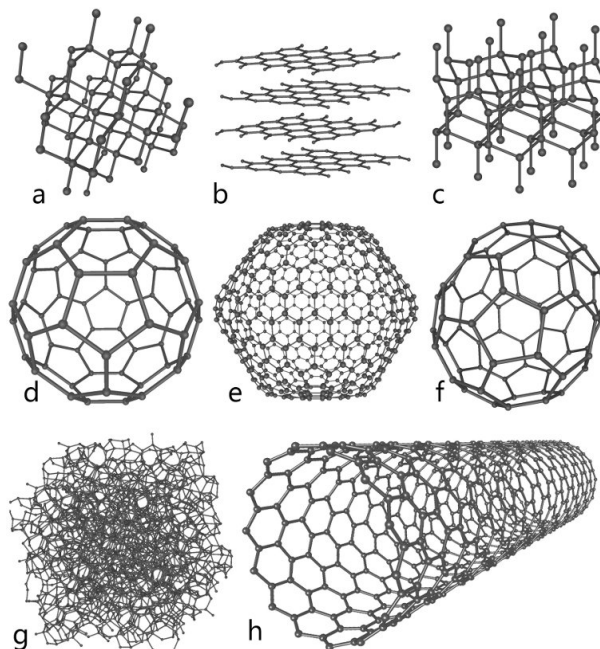
certa quantidade de amostras de carvão e diamantes, provou-se que tal reação produz a mesma quantidade de dióxido de carbono por grama de material. Logo em 1779, Carl Scheele provou que o grafite também produzia a mesma quantidade de dióxido de carbono por grama. Até então, tinha-se a ideia de que o grafite era constituído de chumbo [Senese, 2015].

Durante o século 20, o desenvolvimento científico e tecnológico permitiu a investigação da estrutura dos materiais sólidos e sua relação com as diferentes propriedades físico-químicas. Durante esse período, intensificaram-se as investigações em estado sólido, observando-se que a formação de micro e nano estruturas resultavam em substâncias com características físicas e químicas intermediárias entre molécula e sólido. Tal observação abria portas para inovações tecnológicas em diversos ramos da produção, como em catálise industrial e em micro e nano eletrônica. Nesse sentido, em 1985, durante a realização de experimentos que buscavam compreender a formação de compostos de carbono de cadeia longa, descobriu-se uma nova forma do carbono, chamada de “Fulereo” (KROTO et al., 1985). Os fulerenos consistem de uma molécula composta de 60 átomos de carbono arranjados em um *cluster*<sup>2</sup> estável, em forma de um icosaedro (Fig. 1 d). A síntese de tais estruturas estimulou a busca por novas formas de carbono. Em 1991, (IIJIMA et al., 1991) observou-se pela primeira vez “folhas gráficas enroladas” (nanotubos de carbono), aumentando o número de alótropos de carbono conhecidos pelo homem. Abaixo, temos uma figura ilustrando as oito estruturas conhecidas.

Dessas estruturas, podemos separá-las de acordo com o número de ligações que o carbono realiza. De um lado, temos o diamante, o lonsdaleíta e o carbono amorfo. Nessas estruturas, um átomo de carbono encontra-se ligado a outros quatro átomos de carbono. Do outro lado, grafite, fulerenos e nanotubos são estruturas onde o carbono encontra-se ligado apenas a três outros átomos de carbono. Essa diferença estrutural dá origem a diferentes propriedades físicas e químicas.

---

<sup>2</sup> *Cluster* pode ser traduzido, do inglês, como aglomerado ou agregado. *Clusters* são agregados de átomos com características físicas e químicas intermediárias entre molécula e sólido.



**Figura 1 – Oito estruturas dos alótropos do carbono: (a) diamante, (b) grafite, (c) londasleíta, os fulerenos (d) C60, (e) C540, (f) C70, (g) carbono amorfo e (h) nanotubo de carbono (WIKIMEDIA COMMONS).**

Logo, previa-se teoricamente uma “estrutura 2D de carbono” (uma monocamada de grafite) como base para explicar as propriedades diferenciadas observadas para os fulerenos e nanotubos de carbono. Afinal, os nanotubos podem ser pensados como uma folha do grafite enrolada. Inclusive, as características eletrônicas e mecânicas de um nanotubo podem ser previstas de acordo com a geometria do enrolamento (E.T. THOSTENSON et al., 2001). As propriedades elétricas e mecânicas previstas para essa estrutura de carbono de duas dimensões eram inacreditáveis. Em 2004, foi reportada a observação de uma nanoestrutura de 2D a base de carbono: o grafeno (NOVOSOLEV et al., 2004).

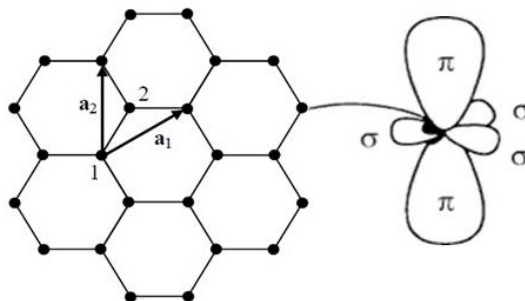
## **1.2 Grafeno**

O grafeno é um material que possui diversas propriedades químicas e físicas diferenciadas (Tab. 1). Logo, é um material desejado a inúmeras aplicações, como em painéis solares, eletrodos flexíveis e transparentes, sensores químicos, transistores de alta velocidade, etc.

**Tabela 1 – Propriedades físicas e químicas do grafeno**

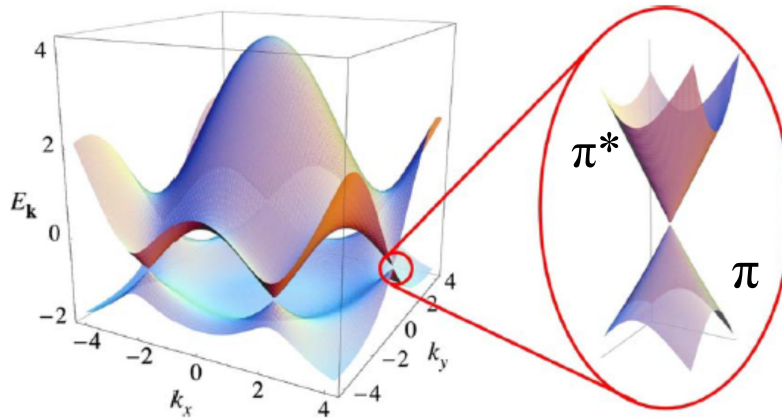
Propriedades Mecânicas	
Resistência Intrínseca	130 GPa (TSOUKLERI et al., 2009)
Módulo de Young	1 TPa (TSOUKLERI et al., 2009)
Tensão de superfície	54,8 m.N/m <sup>2</sup>
Condutividade Térmica	2 a 4 kW/m.K (EFTEKHARI et al., 2013)
Distância entre duas monocamadas de grafeno em um grafite	3,4 Å (POP et al., 2012)
Propriedades Químicas	
Área de superfície específica	1168 m <sup>2</sup> /g (BUNCH, 2008)
Propriedades Elétricas	
Banda Proibida	0 eV (grafeno monocamada) (CASTRO NETO et al., 2009) ~3.8 eV (nanofitas de grafeno) (CASTRO NETO et al., 2009)
Mobilidade dos portadores de carga	~2.10 <sup>5</sup> cm <sup>2</sup> /V.s (limite intrínseco) (CHEN et al., 2008) ~4.10 <sup>4</sup> cm <sup>2</sup> /V.s (sobre SiO <sub>2</sub> ) (CHEN et al., 2008)
Densidade de portadores de carga	10 <sup>12</sup> cm <sup>-2</sup> (WOLTORNIST et al., 2013)
Propriedades óticas	
Absorção de luz branca	2,3 % (FALKOVSKY, 2008)
Transmissão de luz branca	97,70%

O grafeno é definido como uma estrutura cristalina bidimensional formada a partir de uma rede de Bravais hexagonal (ou triangular) e uma base de dois átomos, um na origem em zero e outro em  $\frac{1}{3}(a_1+a_2)$  como mostra a figura 2. Nessa estrutura, os átomos de carbono apresentam hibridização  $sp^2$ , ou seja, cada átomo de carbono está ligado a outros três átomos de carbono por uma ligação simples (ligação  $\sigma$ ), separados por 120° no mesmo plano. Essas ligações  $\sigma$  são extremamente estáveis e dão origem às fortes propriedades mecânicas. Os orbitais p restantes, perpendiculares a esse plano das ligações simples, possuem mesma simetria e energia, possibilitando a formação de ligações  $\pi$ .



**Figura 2 – Ilustração representativa de uma estrutura hexagonal de carbono. Os “balões”  $\sigma$  representam orbitais atômicos hibridizados  $sp^2$  enquanto os balões  $\pi$  são referentes ao orbital atômico puro p.**

Expandindo essa configuração eletrônica  $sp^2$  para todo o sólido, podemos pensar analogamente que o compartilhamento de dois elétrons pelas ligações  $\sigma$  leva à formação de uma vasta banda preenchida. Porém, as ligações realizadas pelos orbitais  $p$ , que contém apenas um elétron, dão origem a uma banda de ligações  $\pi$  semipreenchida.



**Figura 3 – Dispersão eletrônica da banda  $\pi$  de uma monocamada grafeno (CASTRO NETO et al., 2009).**

A distribuição eletrônica em energia, ou seja, a “forma” dessa banda semi preenchida, pode ser calculada de acordo com o modelo de *tight-binding* e está ilustrada no gráfico da figura 3. Como podemos observar, a distribuição em energia dos elétrons é simétrica e possui uma banda proibida (*bandgap*) praticamente nula, podendo ser dito que a banda de condução ( $\pi^*$ ) e a banda de valência ( $\pi$ ) distribuem-se simetricamente a partir de um ponto. Devido a isso, elétrons e lacunas comportam-se como férmions de Dirac, dando origem a altíssimos valores de mobilidade de carga à temperatura ambiente. Entretanto, quando adicionamos limites finitos ao modelo físico de *tight-binding*, é possível verificar a abertura do *bandgap* do grafeno (na prática, isso se observa em nanofitas de grafeno). Essa modificação na estrutura de bandas do grafeno também é observada quando se empilham camadas de grafeno e se aplica um campo elétrico (CASTRO NETO et al., 2009). Quando submetemos o grafeno a campos elétricos, seu comportamento é semelhante ao efeito ambipolar de semicondutores tradicionais (Fig. 4). No caso, os portadores de carga podem ser ajustados entre lacunas e elétrons de acordo com a voltagem aplicada (GEIM, 2004).

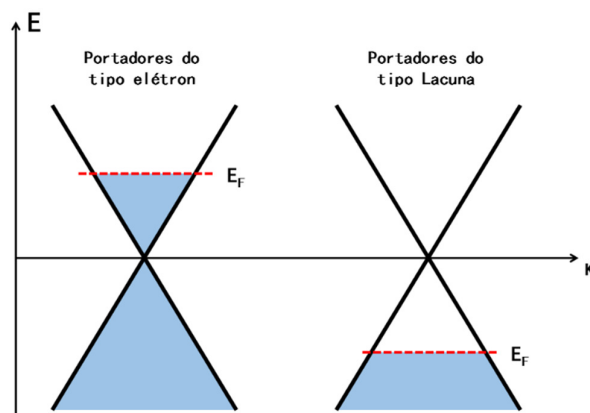


Figura 4 – Efeito de campo ambipolar no grafeno.

Alterações na composição do material podem levar a modificações na distribuição em energia dos elétrons. Lherbier e co-autores realizaram cálculos *ab initio* e verificaram a possibilidade de alterar a dopagem eletrônica sem afetar as propriedades de transporte (LHERBIER et al., 2008), mesmo quando se introduzia até 4% de dopantes de B e N na rede do grafeno. Ou seja, assim como a produção de nanofitas de grafeno ou empilhamento de camadas, a dopagem química pode abrir o *bandgap* e modificar a energia de Fermi. As diferentes rotas de síntese do material podem levar à introdução de defeitos, sejam eles controlados ou não.

A principal técnica de síntese do grafeno, para estudos em laboratório, era a esfoliação mecânica. A fabricação de dispositivos necessita que o grafeno seja uniformemente produzido em grandes áreas e em larga escala. Diversos métodos foram desenvolvidos, como a síntese por decomposição térmica do SiC, a dispersão em solução e a esfoliação eletroquímica, e as técnicas de crescimento por vapor químico (em inglês, CVD) (NOVOSELOV, 2012).

### 1.3 Síntese de grafeno a partir de crescimento por vapor químico

A síntese por CVD em substratos metálicos encontra-se como uma alternativa para a indústria (COLOMBO, 2013). Nessa rota sintética, a utilização de cobre apresenta-se como a melhor alternativa (XUESONG LI et al., 2009a; MATTEVI, 2011), as folhas de cobre policristalino são carregadas em tubos de quartzo. Admite-se um determinado fluxo de  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$  e aquece-se o tubo a altas temperaturas ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ).

O processo de decomposição do  $\text{CH}_4$  sobre a superfície do Cu depende da pressão utilizada durante processo de CVD (BHAVIRIPUDI et al., 2010). Quando se utiliza baixa pressão, a síntese sobre Cu garante o crescimento de monocamadas de grafeno, a partir de um processo de crescimento autolimitado. Isso porque é a atividade catalítica do Cu que decompõe o metano em sua superfície, formando o grafeno. Uma investigação conduzida com diferentes isótopos de C mostrou que a proporção isotópica do gás foi mantida no filme, diferentemente do caso do Ni, onde a formação do grafeno ocorre por precipitação do C dissolvido no substrato de níquel (XUESONG LI et al., 2009b). O grafeno cresce a partir de diferentes centros de nucleação e os contornos de grão são formados ou dentro do próprio centro de nucleação ou no momento em que cristais provenientes de centros de nucleação diferentes se encontram. Já os chamados wrinkles (dobraduras), são defeitos macroscópicos formados no momento do resfriamento do material, pois existe diferença no coeficiente de expansão térmica entre o Cu e o grafeno. Mesmo assim, essa técnica produz domínios cristalinos da ordem de micrometros, ideal para a aplicação em dispositivos.

Esforços foram realizados no sentido de inserir heteroátomos na rede do grafeno durante a etapa de síntese. Ci et al. (2010) utilizaram  $\text{NH}_3$  juntamente ao fluxo de  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$ , observando experimentalmente a substituição de átomos de N na rede do grafeno, o qual passou a comportar-se como um semicondutor dopado do tipo n. Porém, o N pode criar diversos tipos de ligação com o grafeno, conforme ilustra a figura 5. Cálculos teóricos mostraram que a dopagem eletrostática do grafeno varia de acordo com essas diferentes ligações. Enquanto a formação de ligações do tipo piridina e pirrol levam a dopagem do tipo p, o “N grafitico” (um átomo de N substituindo um átomo de carbono na rede do cristal) leva a dopagem do tipo n (JALILI et al., 2011; LHERBIER et al., 2008).



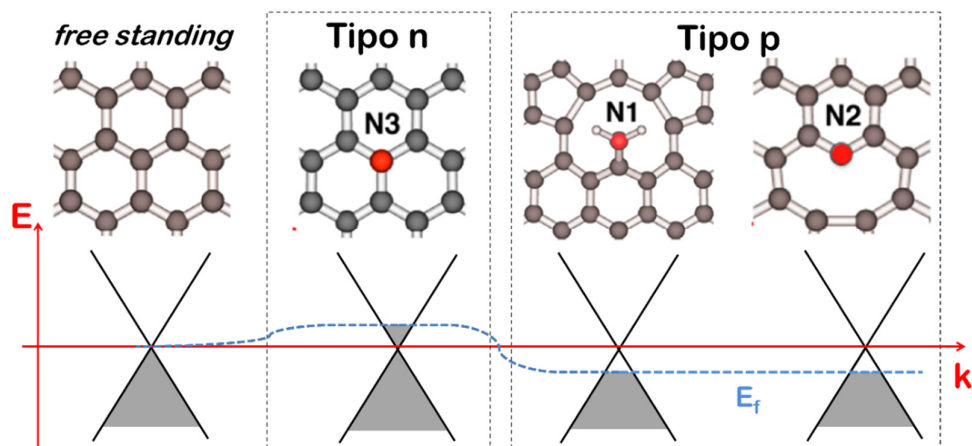
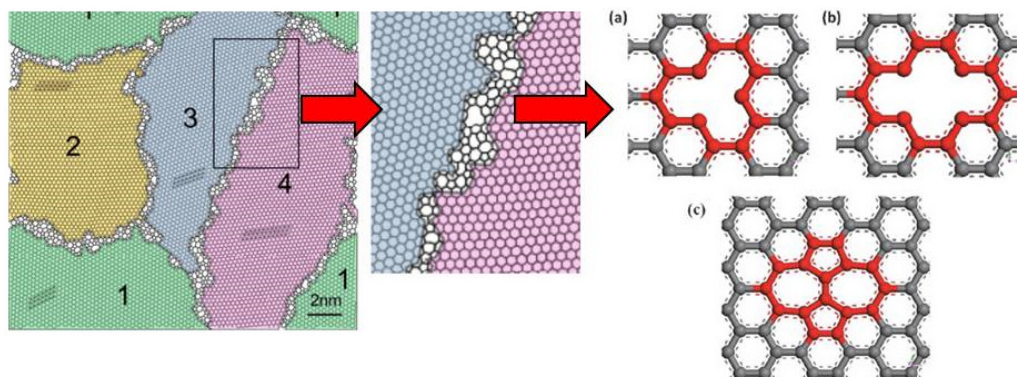


Figura 5 – Efeito dopagem química no grafeno.

Nesse sentido, destacam-se ainda a utilização de outros compostos nitrogenados como  $\text{H}_3\text{NBH}_3$  (WEI et al., 2009), a triazina ( $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3$ ) (USACHOV et al., 2011) e a pirimidina ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ ) (XU et al., 2013). O trabalho desenvolvido por Usachov e colaboradores diferencia-se pela possibilidade de conversão de N pirimidínico para gráfitico, que é possível após a intercalação de Au e tratamento térmico.

Em todos os casos acima, têm-se obtido camadas de grafeno com heteroátomos em largas áreas e com reduzida quantidade de defeitos. Porém, todos esses processos envolvem precursores gasosos caros e perigosos, aumentando em muito a razão custo/benefício. Uma alternativa é utilizar tratamentos térmicos pós-crescimento (*post-growth annealings*) para dopar o grafeno e passivar os defeitos intrínsecos do processo de obtenção.

Os defeitos intrínsecos do crescimento por CVD, suas origens e efeitos no material são bem descritos no artigo de Biró e Lambin (2013). Os defeitos, que são ilustrados na figura 6, delimitam os contornos de grão do grafeno e apresentam-se em três tipos: vacâncias simples, dupla e defeito de Stone-Wales.



**Figura 6 – Ilustração dos contornos de grão no grafeno e seus defeitos: Vacâncias (a) simples, (b) dupla e (c) defeito de Stone-Wales (adaptado de BIRÓ, 2013 e JING et al., 2012).**

É a partir desses defeitos de vacância que se espera a incorporação de diferentes heteroátomos quando *post-growth annealings* são realizados em diferentes atmosferas. As simulações realizadas na investigação de B. Wang e S.T. Pantelides (2011) mostram que as vacâncias podem ser passivadas de forma controlada utilizando gases como CO e NO. Ainda, demonstram que a utilização de NH<sub>3</sub> para esse propósito leva à formação de aminas e à incorporação de H, produzindo centros de espalhamento de elétrons, diminuindo a mobilidade de cargas (WEHLING et al., 2010; ROBINSON et al., 2008; LOPEZ-BEZANILLA et al., 2009).

Após esses processos descritos, o grafeno encontra-se sobre a superfície do Cu. A arquitetura de diferentes dispositivos requer que o grafeno seja transferido para a superfície de um material dielétrico, como veremos mais adiante. Os annealings também são utilizados para a remoção de resíduos da etapa de transferência do grafeno sobre Cu para SiO<sub>2</sub>. Tais resíduos advêm do uso de um polímero de sustentação na rota de transferência por via úmida.

A transferência de nanotubos de carbono para diferentes substratos através do uso de polímeros já vinha sendo estudada (JIAO et al., 2008; HER et al., 2013), e levou, a partir de adaptações, a rotas de transferência do grafeno sobre Cu para outros substratos. Diversos métodos de transferência foram estudados (KANG et al., 2014; GORANTLA et al., 2014), sendo a mais utilizada a transferência por via úmida. Nessa rota, utilizando-se o polimetilmetacrilato (PMMA) como polímero de sustentação, realizaram-se etapas de corrosão do substrato de Cu. Ao final, o grafeno é “pescado” (*fishing*) com o auxílio de pinças para a superfície do substrato de interesse (Fig. 7).

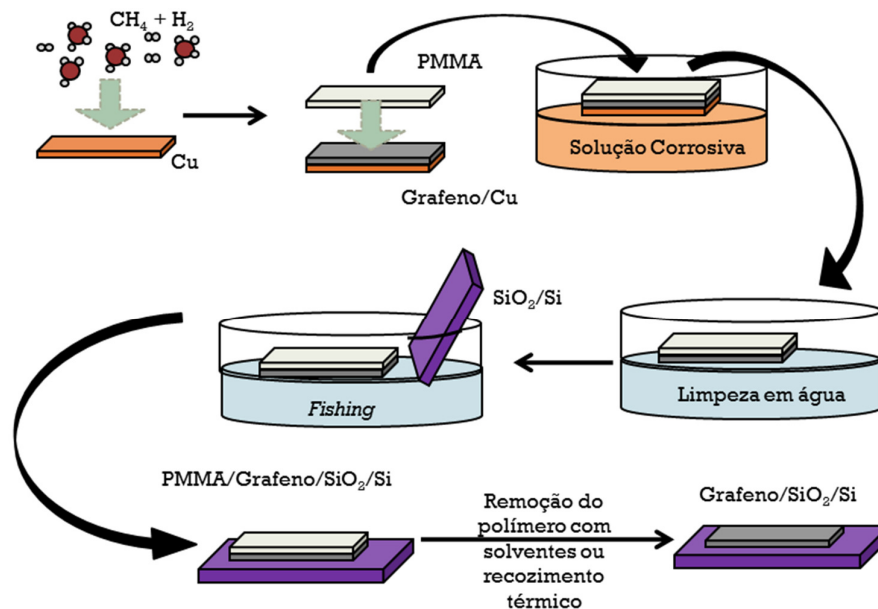


Figura 7 – Esquema ilustrativo das etapas de transferência úmida do grafeno.

A remoção do PMMA, na última etapa desse processo, pode ser realizada de diferentes formas. Os efeitos de superfície induzidos pelos contaminantes de PMMA possuem influência direta nas propriedades elétricas e podem impedir o uso do grafeno em fabricação de dispositivos. Dentre as alternativas de eliminação desses contaminantes encontram-se a dissolução por solventes orgânicos (acetona (LIANG et al., 2011), álcool (PIRKLE et al., 2011) ou ácido acético (KANG et al., 2012)), o uso de plasma de baixa densidade (CUNGE et al., 2015) ou tratamentos térmicos (em diferentes gases (JAKUB et al., 2009; ISHIGAMI et al., 2007) ou em vácuo (XIE et al., 2015)). Os tratamentos térmicos tradicionalmente utilizados na indústria microeletrônica já eram utilizados para eliminação do polímero de sustentação no processo de transferência dos nanotubos. Assim, tornou-se o procedimento usual para eliminação de contaminantes no grafeno.

Muitos esforços têm sido feitos com o objetivo de entender as modificações físico-químicas (defeitos) induzidas por esses tratamentos térmicos. Ryu et al. (2010) demonstraram a dopagem por lacunas de amostras de grafeno submetidas a tratamentos térmicos em diferentes atmosferas. Tais resultados apontam que a dopagem por lacunas é regulada pelo grau de acoplamento do grafeno com o substrato e a exposição dessa estrutura a  $O_2$  e umidade. De fato, é plausível que a presença de umidade promova dopagem causada pelo  $O_2$  devido à reação redox entre a  $H_2O$  e o grafeno (HUA XU, et al., 2012). O acoplamento entre o  $SiO_2$  e o grafeno também foi reportado por Cheng et

al. (2011), que observam a degradação da mobilidade de dispositivos a base de grafeno submetidos a tratamentos em vácuo. O acoplamento entre o grafeno e o SiO<sub>2</sub> tem origem na interação química entre as pontes de peróxido da superfície do SiO<sub>2</sub> (Si-O-O) com o grafeno, perturbando a estrutura eletrônica da banda  $\pi$  (FAN, 2012). Suzuki et al. (2013) comprovam essa mesma observação, em experimentos que visavam à remoção de PMMA através de tratamentos térmicos. Foi sugerido naquele trabalho que a formação de defeitos poderia ser causada por reações entre o grafeno e gases de O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O adsorvidos entre o grafeno e o substrato. Embora os trabalhos teóricos de adsorção de gases em HOPG (CABRERA-SANFELIX, 2007) e em grafeno (LEENARTS et al., 2008) demonstrem a dificuldade de adsorção na superfície do grafeno, não havia comprovação efetiva que os gases adsorvidos na interface causariam os defeitos no grafeno. Entretanto, Lee et al. (2014) investigaram a difusão de H<sub>2</sub>O líquida na interface grafeno/SiO<sub>2</sub> após ter submetido essas amostras a tratamentos térmicos em O<sub>2</sub>. A partir de espectroscopia Raman, foram determinados os valores de densidade de carga e tensão mecânica (LEE et al., 2012) do grafeno. As amostras de grafeno/SiO<sub>2</sub> tratadas em O<sub>2</sub> apresentavam dopagem por lacunas e elevavam a tensão mecânica (deformavam-se). Porém, depois de mergulhadas em água, revertiam-se os efeitos do tratamento térmico, conforme a água difundia-se pela interface. Tal investigação não pode descartar a fisiossorção de O<sub>2</sub> na superfície do grafeno, porém demonstra que é o O<sub>2</sub> interfacial que causa as modificações estruturais e elétricas no grafeno. Nessa linha de raciocínio, Bom et al. (2016) investigaram a incorporação de D<sub>2</sub><sup>18</sup>O em amostras de grafeno sobre SiO<sub>2</sub> submetidas a tratamentos térmicos em amplas faixas de temperatura (100 a 1000°C). Seus dados de NRA demonstraram que a incorporação de D e <sup>18</sup>O depende da temperatura, e, com auxílio dos dados de Raman, foi possível observar que existem dois mecanismos distintos de adsorção naquela faixa de temperatura. Afirmou-se que tratamentos abaixo de 400°C levam ao aumento da dopagem p, que foi associado à adsorção física de D<sub>2</sub><sup>18</sup>O. Acima dessa temperatura, observa-se considerável alteração do espectro Raman no que tange a inserção de defeitos na rede cristalina do grafeno, sugerindo a adsorção química de O, e, para maiores temperaturas, formação de compostos voláteis que levam ao *etching* do grafeno.

Assim, o processamento térmico é uma etapa incontornável na fabricação de dispositivos a base de grafeno. Ainda que sejam evitadas as etapas referentes à eliminação de PMMA, outras etapas na produção (deposição de dielétrico, por exemplo) exigiriam

submeter estruturas de grafeno/SiO<sub>2</sub> ao aquecimento. Investigar a alteração da composição e a estrutura físico-química do grafeno são questões relevantes para utilização desse material na indústria. Nesse trabalho, tratamentos térmicos foram realizados com o objetivo de simular etapas do processamento do material na indústria, caracterizando as estruturas resultantes através de técnicas de análise por feixes de íons, espectroscopia de fotoelétrons e espectroscopia Raman.

#### **1.4 Síntese de grafeno diretamente sobre substratos semicondutores ou dielétricos**

Ainda que em muito a técnica de obtenção de grafeno por CVD tenha avançado nos últimos anos, a epitaxia por feixe molecular (em inglês, *Molecular Beam Epitaxy* – MBE) tem se apresentado como uma alternativa para obtenção de grafeno.

MBE é uma técnica que permite o crescimento de filmes finos monocristalinos de composição, espessura e estrutura desejadas. Tal técnica foi inventada na década de 1960 nos laboratórios da *Bell Telephone* por J. R. Arthur e A. Y. Cho (1975). É considerada a melhor técnica na obtenção de monocristais, poços quânticos, *nanowires* e cristais de superestruturas (*superlattice crystals*). Hoje, tal técnica já soma uma grande variedade de processos de obtenção de óxidos, semicondutores e metais bem estabelecidos, sendo assim utilizada massivamente na fabricação de dispositivos eletrônicos, opto eletrônicos e fotônicos (HENINI, 2012; ARTHUR, 2001). Para o caso do grafeno, MBE oferece grandes vantagens como o controle do número de camadas e o crescimento de camadas de grafeno diretamente sobre o substrato de interesse, além do ambiente de crescimento em ultra alto vácuo e caracterização *in situ*. No crescimento de grafeno por MBE, o feixe molecular já cumpre o papel de fornecer átomos de C sobre a superfície da amostra. Logo, o crescimento não depende da atividade catalítica da superfície de metais, sendo possível crescer mais de uma camada de grafeno sobre substratos semicondutores ou dielétricos.

O crescimento de grafeno sobre SiC pela técnica de MBE foi reportado por Moreau et al (2010), que observaram o crescimento de grafeno sobre a superfície de ambas as faces do SiC, em temperaturas menores que no caso da grafitação e sem a reconstrução cristalina típica da buffer layer (ainda que esta camada intermediária seja formada). Essa metodologia foi refinada por Park (2010), que observou uma grande melhoria na

cobertura de degrau ao utilizar um feixe de  $C_{60}$  na produção de grafeno sobre SiC. Nesses casos, o grafeno nucleia nos degraus do SiC e segue crescendo lateralmente, recobrando a superfície homogeneamente. Tal metodologia permite controlar a quantidade de camadas a partir do fluxo de  $C_{60}$  e a ordem de empilhamento das camadas de grafeno (e por sua vez a estrutura eletrônica), escolhendo o tipo da fonte.

Substratos dielétricos também foram testados, conforme relatado para o crescimento em vidro, mica e safira. No caso do crescimento sobre  $SiO_2$ , foi observado o crescimento de pequenos cristaltos de grafeno (“ilhas”) sobre a superfície de vidro (LEE, 2011). Naquela investigação relatou-se ainda que a utilização de filmes metálicos depositados sobre o filme de grafeno crescido por MBE auxilia no crescimento do tamanho dos cristaltos de grafeno durante o tratamento térmico pós-deposição. Assim, demonstrou-se a possibilidade de crescer grafeno diretamente sobre um dielétrico e controlar o tamanho do cristal posteriormente.

Nesse sentido, Lippert et al. (2011) observaram o crescimento de ilhas de grafeno de alta qualidade sobre mica. O interessante dessa investigação é que se estabelece, a partir de resultados experimentais e simulações computacionais, um modelo para o crescimento do grafeno. Foi sugerido que o grafeno cresce a partir dos defeitos da superfície, ou seja, os átomos de carbono nucleiam sobre os degraus presentes na superfície da mica. Nesses locais, os átomos de carbono ficam imobilizados e surgem as “ilhas” compostas de algumas camadas de nanocristais de grafeno. Sugerem ainda que ao atingir uma parte plana da superfície, uma fração dos átomos de C pode ser imobilizado ao substituir um oxigênio do substrato. Se esse for o estágio inicial, as moléculas formadas podem ser liberadas pela energia térmica do substrato, deslocando-se sobre a superfície livremente até encontrar um degrau do substrato ou um terraço de grafeno (degrau onde já existem camadas de nanocristais – gerando assim um grafeno de melhor qualidade). Por outro lado, essas moléculas podem não ser liberadas pela energia térmica do substrato. Imobilizadas, coalescem, levando à diminuição da qualidade do grafeno (formação de diversas ilhas e contornos de grão). Assim sendo, o grafeno formado na superfície dos degraus de mica apresenta defeitos devido à dificuldade de consumir completamente essas ilhas menores previamente formadas. A esse mecanismo como um todo se dá o nome de “epitaxia van der Waals” (LIPPERT et al., 2013).

Lippert et al. ainda sugerem que temperaturas em torno de  $900^\circ C$  seriam suficientes para que os clusters de C formados pela imobilização possam tornar-se móveis. De fato,

é provável que esse mecanismo de imobilização estivesse acontecendo quando Lee et al. realizaram o crescimento sobre a superfície de vidro a 750°C. Essas investigações demonstram que, além dos parâmetros fluxo do feixe de moléculas, tempo de crescimento e temperatura do substrato, a natureza do substrato também influencia no crescimento. Essa afirmação é reforçada pelos cálculos teóricos, que preveem o mesmo mecanismo de “epitaxia van der Waals” em substratos como hBN e safira (LIPPERT et al., 2011; LIPPERT et al., 2013).

No caso da safira, foi observada a dependência do tempo de crescimento e da face do cristal em relação à qualidade do grafeno obtido (JERNG et al., 2011). Naquele trabalho, Jerng e colaboradores testaram a síntese em uma ampla faixa de temperatura (200-1300°C), obtendo seu melhor grafeno a 1000°C, independente da face. O tamanho médio do domínio cristalino é independente da face cristalina, o que levou os autores a afirmar que a interação química entre o C e o substrato possui maior importância que a proximidade entre os parâmetros de rede dos dois materiais. O mecanismo proposto nesse estudo aponta para o mecanismo também proposto por Lippert e colaboradores. De fato, a investigação minuciosa do tempo e temperatura de crescimento realizado por Oliveira et al apontam nesse sentido. Ainda, esses autores obtêm camadas de grafeno com domínios cristalinos de cerca de 30 nm e mostram que essas múltiplas camadas de grafeno são empilhadas uma sobre as outras sem seguir o arranjo epitaxial do grafite (LIPPERT et al., 2013).

A presença de O no substrato implica forte ligação entre C e O nos primeiros momentos da nucleação, independente do substrato, como sugerem os resultados de simulação obtidos por Ryou (2013) para crescimento de grafeno sobre MgO. Nesse sentido, algumas investigações apontam com sucesso para a formação de heteroestruturas de grafeno com hBN (CHENG et al., 2016; PLAUT et al., 2017; WOFFORD 2017). Ainda que venham a ser uma alternativa para a produção de dispositivos baseados no empilhamento de diferentes materiais 2D (ou simplesmente heteroestruturas 2D), outros substratos clássicos também podem ser testados.

Neste trabalho, utilizou-se da expertise do departamento de epitaxia do Instituto Paul Drude para Eletrônica do Estado Sólido, em Berlim, para investigar os parâmetros de crescimento de grafeno sobre dois diferentes substratos, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sobre Si e AlN (0001) sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001).

## 1.5 Dispositivos eletrônicos à base de grafeno

O grafeno pode ser utilizado na fabricação de diversos dispositivos. Entre os dispositivos eletrônicos, o material pode ser aplicado em telas *touch screen*, diodos orgânicos emissores de luz (em inglês, OLED) flexíveis, transistores para aplicação em lógica digital ou em dispositivos de alta frequência, etc.

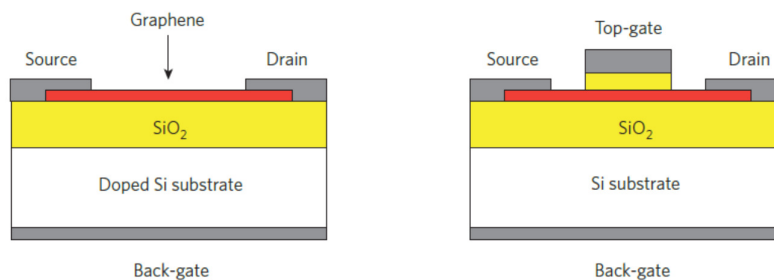
O grafeno apresenta alta mobilidade dos portadores de carga e possui alta velocidade de portadores de carga quando um forte campo elétrico é aplicado. Tais propriedades o tornam um ótimo candidato para a fabricação de transistores. A indústria microeletrônica está interessada em utilizar o grafeno como material semicondutor, considerando-o um material candidato para produção de “dispositivos pós-silício”<sup>3</sup> (*The International Technology Roadmap for Semiconductors*, 2013).

Um transistor (*transfer-resistor*) é um dispositivo que possibilita o controle da passagem de corrente entre dois terminais, a partir da aplicação de uma tensão num terceiro terminal. Tal dispositivo pode ser utilizado como amplificador ou comutador. O transistor de efeito de campo é composto de quatro terminais: fonte, porta, dreno e *bulk* (corpo). Em um transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (em inglês, MOSFET), a passagem de portadores de carga entre os terminais da fonte e dreno é controlada pelo campo elétrico formado ao aplicar-se uma tensão no eletrodo de porta, o qual deve ser separado do semicondutor por um óxido dielétrico. A figura 8 apresenta um exemplo de dois diferentes transistores de efeito de campo à base de grafeno que podem ser fabricados.

---

<sup>3</sup>Robert Dennard, baseando-se na contínua miniaturização dos dispositivos, investigou o funcionamento e fabricação do MOSFET de forma detalhada. Demonstrou, através de equações, como a voltagem, capacitância, potência e outras variáveis comportam-se conforme os avanços em litografia foram sendo alcançados (ou seja, conforme o dispositivo diminuía). Tal trabalho fundamenta fisicamente e permite o desenvolvimento da Lei de Moore. Porém, tais regras têm encontrado obstáculos científicos e/ou tecnológicos, inviabilizando a utilização do Si. Por isso, as indústrias têm interesse em novos materiais para substituir o Si e seguir a tendência da Lei.





**Figura 8 – Ilustração esquemática de diferentes tipos de MOSFET à base de grafeno. À esquerda, temos o *back-gated*, e à direita o *top-gated*. Ambos dispositivos podem ser fabricados a partir da esfoliação mecânica do grafeno ou pela técnica de CVD (SCHWIERZ, 2010).**

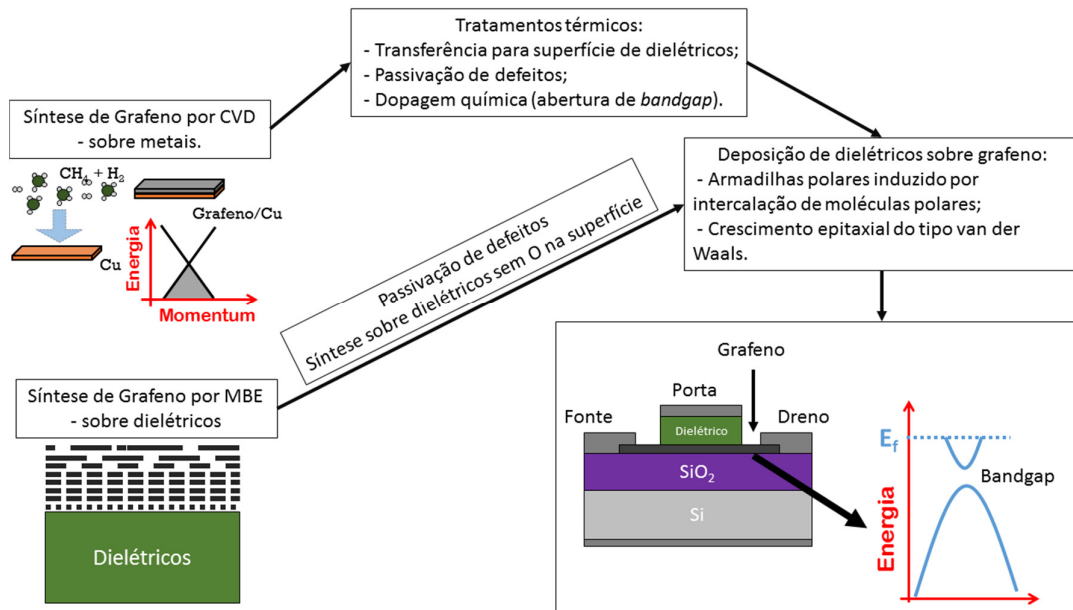
Os transistores do tipo *back-gated* são extremamente úteis para utilização em laboratório, quando é desejado provar conceitos ou estudar determinados fenômenos. Tais dispositivos apresentam altas capacitâncias parasíticas e não podem ser integrados a outros componentes. Os dispositivos *top-gated*, dispositivos reais a serem integrados, já apresentam protótipos fabricados com grafeno crescido por CVD. Entretanto, ainda não apresentam todas as características necessárias à fabricação em massa, sendo que uma das principais barreiras é a inexistência de *bandgap*, o que impossibilita o transistor comutar para o modo desligado (SCHWIERZ, 2010). Essa barreira pode ser contornada utilizando nanofitas de grafeno sobre SiO<sub>2</sub> ou introduzindo-se dopantes, conforme visto anteriormente (CASTRO NETO et al., 2009; MARTIN-FERNANDEZ et al., 2008; LHERBIER et al., 2008).

Mesmo que, conceitualmente, grande parte dos problemas referentes à produção de transistores à base de grafeno tenha resolução tecnológica prevista (de forma teórica ou prática), alguns entraves nas etapas de produção têm sido investigados. A deposição de dielétricos para a fabricação de transistores do tipo *top-gated* consiste em uma importante etapa. O filme depositado deve ter poucos nanômetros de espessura, deve possuir boa cobertura sobre o grafeno e não deve apresentar defeitos e irregularidades. Uma técnica capaz de atender a esses requisitos é a técnica de deposição por camada atômica (ALD, do inglês *atomic layer deposition*). Porém, o grafeno apresenta alta inércia química e não possui ligações pendentes, dificultando reações químicas de superfície, processo necessário para a técnica de ALD.

Dlubak et al. realizaram a deposição de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre grafeno em diferentes substratos, demonstrando a influência dos mesmos nesse processo. Os resultados apontam que substratos polares facilitam o processo úmido de nucleação, permitindo que filmes

ultrafinos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sejam crescidos sobre grafeno sem a necessidade de induzir defeitos sobre sua superfície ou sementes de nucleação (DUBLAK et al., 2012). Nesse sentido, a adsorção física de  $\text{H}_2\text{O}$  através de tratamentos térmicos pode auxiliar a deposição de dielétricos, induzindo uma polarização superficial. Mesmo o grafeno apresentando alta inércia química, as moléculas de água acomodam-se de forma estável entre ele e o substrato, uma vez que a interface grafeno/ $\text{SiO}_2$  age como uma Interface Janus (MCCORMICK, 2003; ZHANG et al., 2002), conforme observado por Lee et al. (2014). Essas constatações são coerentes com outra observação: submeter amostras de grafeno sobre  $\text{SiO}_2$  a pulsos de água previamente à deposição de  $\text{HfO}_2$  por ALD aumenta a qualidade do filme depositado (ZHENG et al., 2014).

Todas essas informações evidenciam que os tratamentos térmicos em  $\text{H}_2\text{O}$  têm um importante papel em induzir modificações estruturais no grafeno. Conforme vimos, as modificações estruturais podem levar à degradação ou reverter defeitos. Também podem preparar e/ou influenciar a superfície do grafeno para as etapas posteriores de deposição.



**Figura 9 – Ilustração esquemática das diferentes abordagens e suas barreiras tecnológicas na produção de dispositivos do tipo MOSFET utilizando o grafeno como canal.**

## 2. OBJETIVOS

Na presente tese, serão investigadas importantes etapas relacionadas à síntese e processamento do grafeno. Tais etapas constituem barreiras tecnológicas cuja transposição permitirá um maior uso do grafeno em diferentes aplicações. Três aspectos são investigados: processamento do grafeno em vapor de água, processamento do grafeno em óxido nítrico e, por fim, síntese de nanografeno pelo método de MBE.

No caso do processamento de grafeno em vapor de água pretende-se determinar os regimes de adsorção das moléculas de água, realizando a caracterização do material através de técnicas de análise por feixes de íons, espectroscopia de fotoelétrons e espectroscopia Raman. Tal estudo traz importantes consequências nos diferentes métodos de preparação de estruturas envolvendo grafeno.

Já no caso dos tratamentos em óxido nítrico, espera-se determinar os efeitos desse tratamento térmico sobre a densidade de defeitos e a dopagem do grafeno.

Finalmente, na investigação da síntese do grafeno pela técnica de MBE, o objetivo consiste em verificar a possibilidade de crescer o material sobre substratos de nitretos, como o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e  $\text{AlN}(0001)$ . Investigar-se-ão a influência da cristalinidade do substrato sobre o filme de grafeno formado bem como a cinética de crescimento sobre esses substratos.

### 3. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 3.1 Processamento do grafeno em vapor de água

No presente trabalho amostras de grafeno foram submetidas a tratamentos térmicos em vapor de água. Foram utilizadas amostras de grafeno da empresa Graphene Supermarket™. Tais amostras consistem em monocamadas de grafeno crescido sobre folhas de Cu policristalino, a partir da técnica de CVD, e transferidas para a superfície de um filme de 285 nm de espessura de SiO<sub>2</sub> crescido termicamente sobre Si.

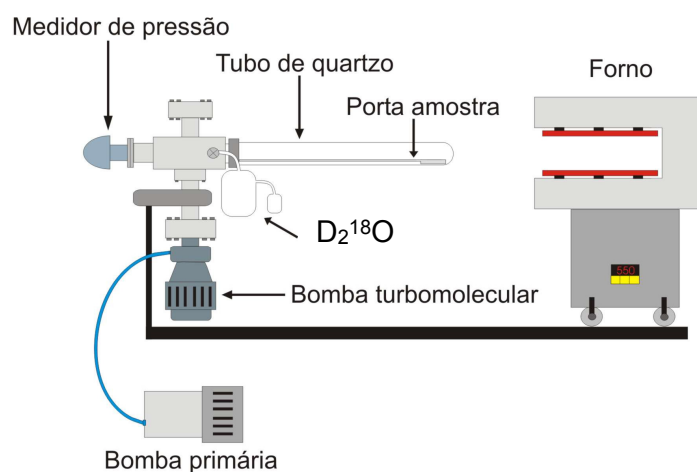
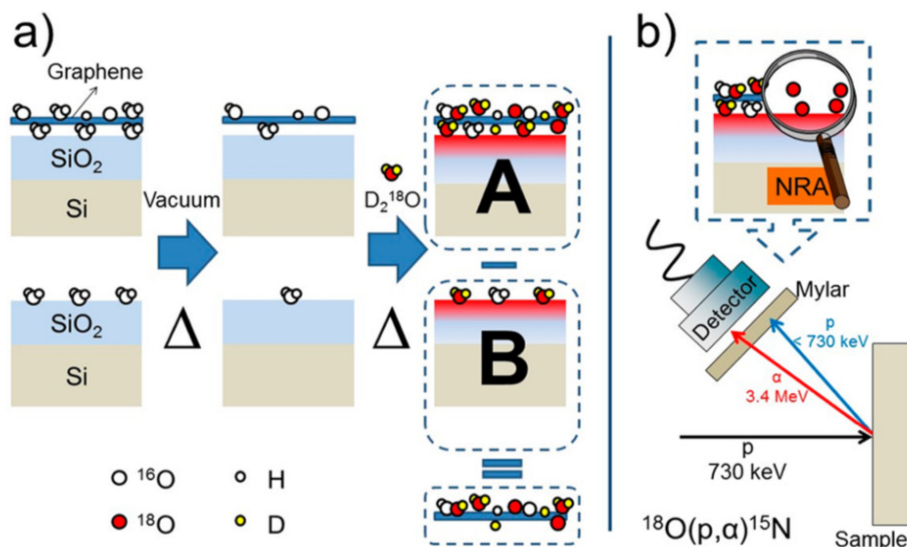


Figura 10 – Esquema do reator de atmosfera estática utilizado.

As amostras são introduzidas em um forno de atmosfera estática (figura 10), sendo carregadas para dentro do tubo de quartzo, através da haste de transferência. A seguir, bombeamos o sistema de modo a obter uma pressão próxima a  $10^{-7}$  mbar. As amostras são então submetidas a tratamentos térmicos nessa faixa de pressão, com o objetivo de eliminar quaisquer traços de PMMA e outros possíveis contaminantes adsorvidos. Após, pressuriza-se o sistema com D<sub>2</sub><sup>18</sup>O para realizar o tratamento térmico. O uso de tal gás permite distinguir átomos incorporados durante o tratamento em atmosfera enriquecida dos átomos já presentes nas amostras ou incorporados do ar (<sup>16</sup>O ou <sup>1</sup>H). Essa distinção é possível devido à baixa abundância natural desses isótopos (<sup>18</sup>O – 0,2% e D –  $4 \times 10^{-5}$ %). A utilização de um reator de atmosfera estática permite a recuperação do gás utilizado, o que é desejável, devido ao custo da água enriquecida isotopicamente. Utilizando-se a

técnica de Análise por Reação Nuclear (NRA), pode-se determinar a quantidade de D e  $^{18}\text{O}$  incorporados por esses tratamentos. Foram preparadas amostras de  $\text{SiO}_2$  crescido termicamente sobre Si, utilizadas como branco durante as etapas de incorporação. Determinando-se as quantidades de D e  $^{18}\text{O}$  incorporadas nas amostras com grafeno e nas amostras em branco, determina-se a quantidades de D e  $^{18}\text{O}$  incorporadas devido à presença do grafeno. A figura 11 mostra de forma ilustrativa a metodologia seguida.



**Figura 11 – Esquema ilustrativo da metodologia utilizada para determinar as quantidades de D e  $^{18}\text{O}$  incorporadas pelos tratamentos térmicos devido à presença do grafeno (a). Em (b) temos o esquema experimental da análise por reação nuclear a 730 keV. Nessa análise, apenas o  $^{18}\text{O}$  é quantificado. Detalhes sobre essa análise serão explicados mais adiante.**

Com o objetivo de verificar a dessorção das espécies incorporadas, as amostras foram submetidas a novos tratamentos em vácuo. Após, realiza-se novamente NRA para determinar a quantidade de isótopos que permanecem nas amostras.

Neste trabalho, foram realizados tratamentos sob uma pressão de 10 mbar de  $\text{D}_2^{18}\text{O}$ , por 1 h. Esta pressão de tratamento corresponde aproximadamente à pressão parcial de  $\text{H}_2\text{O}$  no ar, considerando umidade relativa de 30% a 25°C. A incorporação de  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  foi realizada em diferentes temperaturas, cobrindo um intervalo de 200 a 1000°C. As etapas de vácuo, anteriores e posteriores aos tratamentos térmicos foram realizadas por 30 min sob uma pressão de aproximadamente  $2 \times 10^{-7}$  mbar, em diferentes temperaturas. Tais tratamentos foram realizados no forno de atmosfera estática do Laboratório de Traçagem Isotópica do Instituto de Química.

### 3.2 Processamento do grafeno em óxido nítrico

Nesta etapa do trabalho, as amostras de grafeno foram submetidas a tratamentos térmicos em óxido nítrico, com o objetivo de observar a dopagem do grafeno e a redução dos defeitos na sua estrutura. As amostras utilizadas consistem, igualmente a etapa anterior, em monocamadas de grafeno crescido a partir da técnica de CVD e transferidas para a superfície de um filme de SiO<sub>2</sub> sobre Si. Porém, foram utilizadas amostras das empresas Graphenea™ e Graphene Supermarket™. O motivo da utilização de dois diferentes fornecedores foi o tamanho e qualidade das amostras, o que será abordado junto aos resultados e discussão. Nessa mesma linha de raciocínio foram utilizadas amostras crescidas por MBE em diferentes substratos, sendo o motivo também apresentado junto aos resultados e discussão.

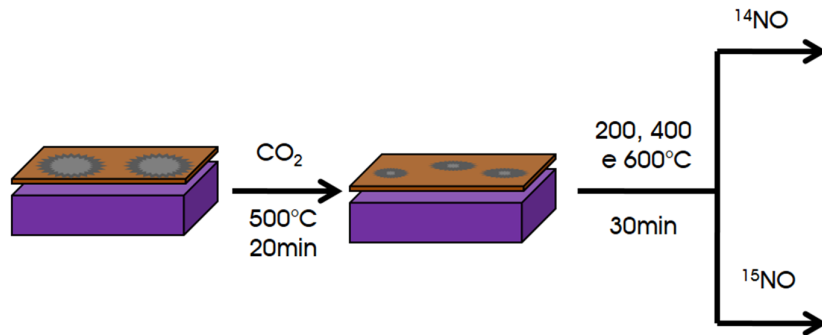
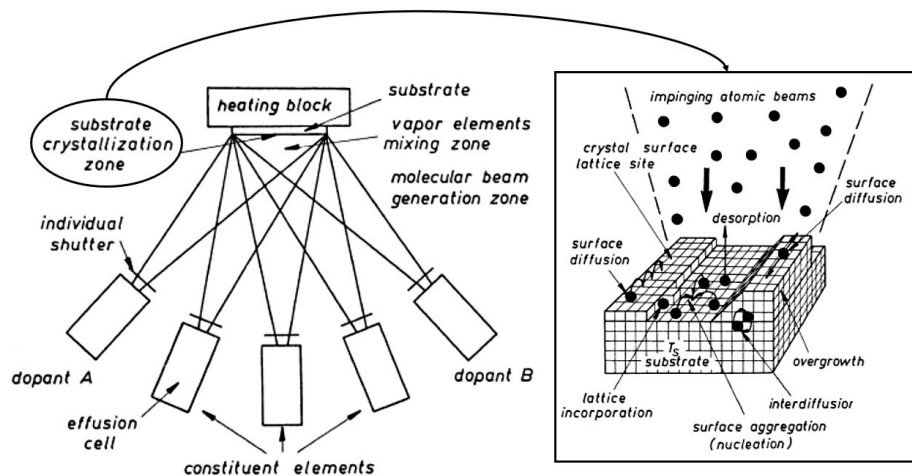


Figura 12- Esquema dos experimentos realizados.

A figura 12 resume o procedimento experimental: as amostras são carregadas para dentro do tubo de quartzo de um forno de atmosfera estática. Então, bombeamos o sistema, atingindo uma pressão de base de aproximadamente  $3 \times 10^{-7}$  mbar. As amostras são submetidas a tratamentos térmicos em 900 mbar de CO<sub>2</sub>, por 20 min a 500 °C, com o objetivo de eliminar traços de PMMA e provocar alguns danos ao cristal do grafeno (GONG et al., 2013). Em seguida, bombeia-se novamente o sistema até a pressão de base, introduz-se cerca de 300 mbar de NO e realizam-se os tratamentos térmicos por 30 min na faixa de 200 à 600°C. Utilizou-se a técnica de NRA a fim de determinar a quantidade de <sup>15</sup>N incorporada na amostra devido ao tratamento térmico em <sup>15</sup>NO. Também se realizaram análises de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios x e espectroscopia Raman. As duplicatas preparadas em <sup>14</sup>NO foram utilizadas para medidas elétricas.

### 3.4 Crescimento do grafeno pela técnica de MBE (HERMAN, 1989)



**Figura 13 – Esquema simplificado de um equipamento de MBE. À direita, temos a representação dos fenômenos envolvidos no crescimento epitaxial sobre a superfície do substrato cristalino (adaptado de HERMAN, 1989)**

A figura 13 mostra um esquema simplificado do funcionamento do MBE. Por fins didáticos podemos observar que esse esquema é dividido em três zonas: (i) a zona de geração dos feixes moleculares (compostos de células de efusão ou canhões de partículas), (ii) a zona de mistura dos elementos, onde os feixes moleculares encontram-se e (iii) a zona de crescimento epitaxial, sobre o substrato.

Os elementos (i) são constituídos do material a ser vaporizado e direcionado sobre o substrato. A uniformidade e espessura do filme crescido dependem da uniformidade do feixe molecular produzido pelos elementos. Em um experimento de MBE onde se deseja a composição de um cristal com mais de um elemento, os feixes de partículas são direcionados para a amostra e encontram-se, criando uma fase gasosa que entra em contato com o substrato (ii). Nessa região de fase gasosa o livre caminho médio das partículas é maior que o caminho que o feixe percorre até a amostra, não havendo praticamente nenhuma colisão entre as moléculas. Na superfície do cristal (iii) existem sítios onde as moléculas podem interagir com a rede (contornos de grão, discordâncias, vacâncias, ligações pendentes, etc.) e diferentes fenômenos ocorrem ao mesmo tempo, sendo descritos na figura 13. Durante o processo de crescimento, o substrato é aquecido,

tendo como objetivo fornecer energia suficiente para que as moléculas migrem e nucleiem na superfície do substrato. Ao mesmo tempo, manter o substrato aquecido impede a nucleação de elementos residuais presentes na câmara e a adsorção química de elementos que não seguem a epitaxia, ou seja, elementos não incorporados na rede cristalina. De forma simplificada, podemos dizer que o resultado líquido das interações é dado pela quantidade de átomos adsorvidos em relação à quantidade total de átomos que chegam à amostra.

Neste trabalho, utilizou-se um equipamento de MBE dedicado ao crescimento de grafeno e nitreto de boro hexagonal (hBN). Foram testados os parâmetros para o crescimento de grafeno (fluxo do feixe de moléculas, tempo de crescimento e a temperatura do substrato) sobre a superfície de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e  $\text{AlN}(0001)$ . Os substratos de  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(100)$  foram comprados da empresa MicroChemicals GmbH (crescidos pela técnica de *low-pressure chemical vapor deposition*, espessura de 520  $\mu\text{m}$ , tipo n) enquanto os substratos de  $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  foram obtidos pela técnica de *Metalorganic vapour phase epitaxy (MOVPE)*.

Os substratos foram previamente limpos em solventes orgânicos em ordem crescente de polaridade (butilacetato, acetona e isopropanol) e finalmente lavados em água deionizada. Depois de carregados no equipamento, na antecâmara, realiza-se um aquecimento de 320°C por 30 min à  $10^{-7}$  mbar, removendo assim impurezas e umidade adsorvida. Na câmara de crescimento, o porta-amostra é aquecido resistivamente e a temperatura é medida através de um pirômetro apontado para a superfície da amostra. A fonte de C consiste em um alvo de HOPG aquecido por um canhão de elétrons da empresa MBE Komponenten GmbH. O feixe de carbono é bloqueado por um *shutter*, permitindo assim o controle preciso do tempo de crescimento. Devido à investigação prévia (QURAT-UL-AIN, 2017), manteve-se a potência do canhão de elétrons constante à 750 W (ou seja, fluxo de C constantes) e testaram-se os parâmetros tempo de crescimento e temperatura do substrato.



## 4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A seguir, são descritas as principais técnicas de análise do presente trabalho.

### 4.1 Análises por Reações Nucleares (PEZZI, 2004; SALGADO, 1999)

Quando um íon incide sobre um determinado material, com energia suficiente para romper a barreira coulombiana dos núcleos atômicos, ele é capaz de desencadear reações nucleares. Detectando-se as partículas ou a radiação emitida, podemos determinar a quantidade de núcleos pai (átomos de interesse) na amostra. No presente trabalho, procura-se entender as modificações físico-químicas induzidas pelos tratamentos térmicos em H<sub>2</sub>O. Para tanto, quantificar a incorporação de O e H proveniente dos tratamentos pode ser a chave para tal desafio. Assim, utilizar atmosfera rica em D<sub>2</sub><sup>18</sup>O em tratamentos térmicos para posterior análise por reação nuclear é uma estratégia na determinação da incorporação desses átomos. Trataremos primeiro da reação nuclear do <sup>18</sup>O e logo depois da reação nuclear do D.

A reação nuclear do <sup>18</sup>O é bem conhecida e estudada na literatura. Na reação da equação 1, prótons incidem sobre os átomos de <sup>18</sup>O, gerando a espécie <sup>19</sup>F, que decai rapidamente para a espécie <sup>15</sup>N, liberando uma partícula alfa. A figura 14 mostra a seção de choque dessa reação em função da energia do próton.



Podemos observar que a curva de seção de choque apresenta um valor quase constante para o intervalo conhecido como platô (em torno de 730 keV). Nessa região, mesmo que exista perda de energia conforme o próton penetra na amostra, a seção de choque será praticamente constante. Assim, utilizando essa energia para o feixe de prótons, podemos determinar a concentração total de oxigênio presente em uma amostra, uma vez que a probabilidade da reação nuclear ocorrer é constante ao longo do material. A esta técnica é dada o nome de análise por reação nuclear (em inglês, NRA).

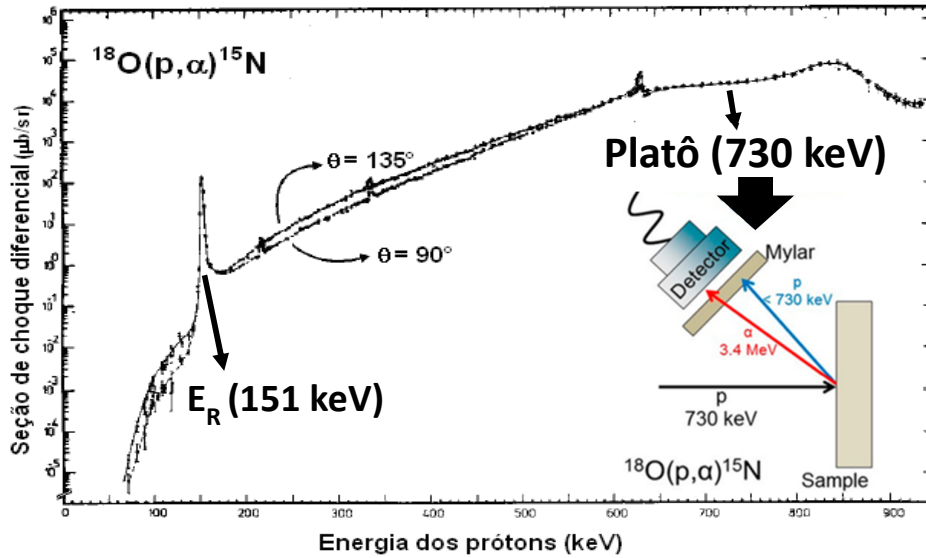


Figura 14 - Curva da seção de choque diferencial da reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ .

Sabendo que a área do espectro das partículas alfa produzidas é proporcional à quantidade de  $^{18}\text{O}$  no alvo, utiliza-se uma amostra de  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$  sobre Si, de espessura e quantidade de  $^{18}\text{O}$  conhecida como padrão. Assim, podemos calcular a quantidade de  $^{18}\text{O}$  presente nas amostras através da seguinte relação matemática:

$$\frac{N_X}{N_Y} = \frac{\left(\frac{A_X}{C_X}\right) N_X}{\left(\frac{A_Y}{C_Y}\right) N_Y} = \frac{\left(\frac{A_X}{C_X}\right) N_X}{\left(\frac{A_Y}{C_Y}\right) N_Y} = \frac{\left(\frac{A_X}{C_X}\right)}{\left(\frac{A_Y}{C_Y}\right)} \quad (2)$$

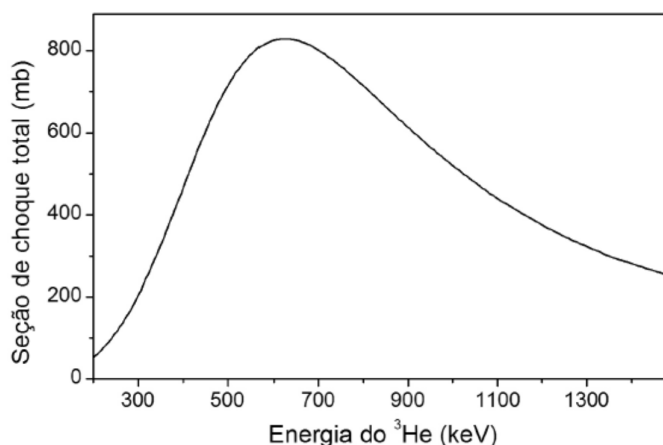
Ou seja, a razão entre as quantidades de  $^{18}\text{O}$  (N) presentes nas amostras X e Y é igual à razão das áreas dos espectros (A) normalizadas pelo número de prótons (C - carga) recebidos nas amostras X e Y.

A reação nuclear do D é descrita abaixo, onde um íon de  $^3\text{He}^+$  é incidido com uma energia de 700 keV sobre o deutério, resultando em  $^4\text{He}$  e um próton. Esse próton é emitido com uma energia de aproximadamente 13 MeV (equação 3).



Existe uma questão de ordem técnica para a aplicação dessa técnica em nossa universidade. O acelerador de partículas utilizado possui tensão máxima de operação de 500 kV. Assim, feixes de 700 keV só são alcançados se utilizarmos partículas constituídas de  $^3\text{He}^{+2}$ , o que levaria ao consumo cem vezes maior de  $^3\text{He}$  na fonte do acelerador. Para contornar esse problema, utilizam-se feixes de 400 keV. Observando a curva de seção de choque, abaixo, pode-se perceber que a seção de choque não é constante nessa faixa de

energia. Porém, o poder de frenamento,  $(\frac{dE}{dx})$ , de íons de  $^3\text{He}$  no  $\text{SiO}_2$ , acelerados à 400 keV, é de 0,036 keV/Å. Numa amostra de grafite,  $(\frac{dE}{dx}) = 0,046$  keV/Å. Considerando que o grafeno encontra-se na superfície do material e que filmes de  $\text{SiO}_2$  submetidos a tratamentos térmicos em água apresentam incorporação de D apenas nos primeiros 150 Å (SOARES et al., 2009), podemos considerar a secção de choque constante. De fato, de acordo com trabalhos anteriores, a variação do resultado da análise induzido pela variação da secção de choque com a perda de energia em um filme fino, nessa situação, encontra-se dentro da incerteza estatística de 10% inerente à técnica (DRIEMEIER, 2008). Para a quantificação do D presente na amostra, utiliza-se a mesma lógica descrita anteriormente para na equação 2. Nesse caso, utilizam-se padrão que foi fabricado implantando  $1 \times 10^{15}$  D/cm<sup>2</sup> a 15 keV em um substrato de Si.



**Figura 15 - Curva da seção de choque diferencial da reação nuclear  $\text{D}(^3\text{He},\text{p})^4\text{He}$ . Adaptado de [MOLLER, 1980]**

Similarmente aos tratamentos em vapor de água pesada, para os tratamentos em óxido nítrico utilizou-se gás enriquecido em  $^{15}\text{N}$ . A reação nuclear acontece quando incidimos um próton de 1 MeV sobre o  $^{15}\text{N}$ , que gera então a espécie  $^{12}\text{C}$ , uma partícula alfa e libera raios gama (equação 4).



Assim, utilizam-se as relações de proporcionalidade descritas anteriormente na equação 2 para determinar a quantidade de  $^{15}\text{N}$  incorporada no grafeno. Porém, diferentemente dos tratamentos em  $\text{D}_2^{18}\text{O}$ , não é necessária descontar a quantidade

incorporada pelo substrato, uma vez que a incorporação de N em SiO<sub>2</sub> só ocorre em altas temperaturas (GUSEV et al., 1999).

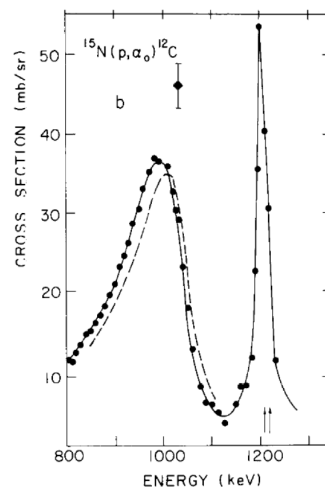


Figura 16 - Curva da seção de choque diferencial da reação nuclear  $\text{N}(p, \alpha)^{12}\text{C}$  (SAWICKI, 1986).

## 4.2 Análises por Raios X

Ao incidirmos raios X sobre um material, fenômenos como absorção, emissão de fotoelétrons, reflexão e difração podem ocorrer, dependendo da energia e características do mesmo. No presente trabalho, realizaram-se as seguintes análises: Espectroscopia de Absorção de Raios X Próxima à Borda de Absorção (em inglês XANES) e Espectroscopia de Fotoelétrons Emitidos por Raios X (em inglês XPS).

### (a) Espectroscopia de Absorção de Raios X próxima à borda de absorção (HÄHNER, 2006)

A utilização de técnicas de absorção de raios X pode fornecer importante informação quanto à estrutura e ambiente químico da superfície de um material. Tal técnica, desenvolvida no início dos anos 1980 (BIANCONI, 1980), consiste em estudar o comportamento do coeficiente de absorção de uma amostra como função da energia do feixe de fótons incidente. Esse comportamento pode ser dividido em três diferentes partes:

- (i) A borda de absorção, ou seja, a exata quantidade de energia suficiente para excitar o elétron dos primeiros níveis de energia permitidos (Fig. 17).

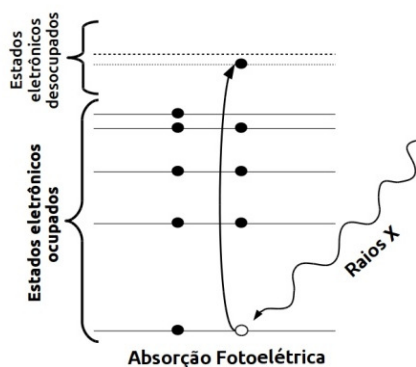
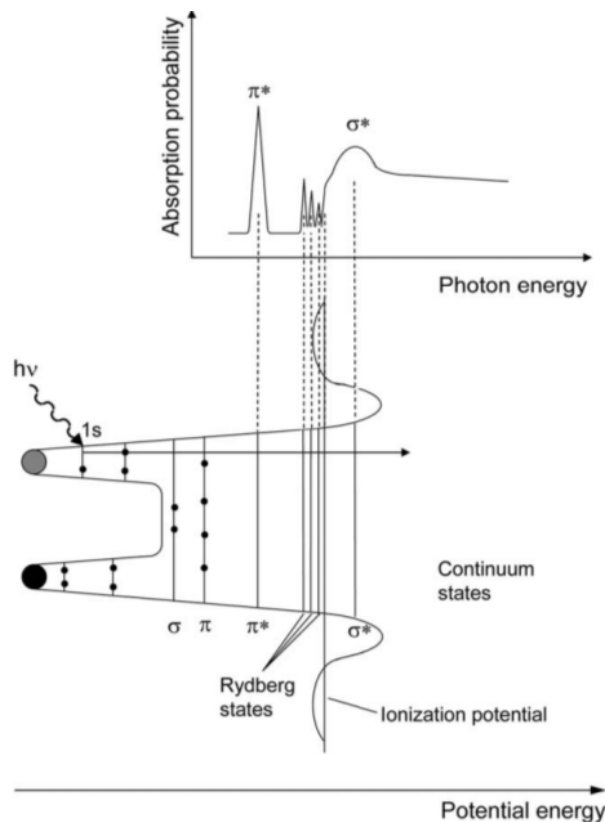


Figura 17 - Fenômeno de absorção fotoelétrica. Exemplo mostra a borda K de um elemento genérico.

- (ii) A região Próxima à Borda de Absorção, que se estende por um intervalo de cerca de 50 eV, acima e abaixo da borda de absorção, apresenta picos definidos com fina estrutura. Nesse intervalo de energia, o elétron excitado possui energia cinética suficiente para chegar ao continuum, porém seu comprimento de onda é maior que a distância inter-atômica entre o átomo central e os seus primeiros vizinhos. Assim, efeitos de vizinhança (deslocamento químico) são observados. O espectro de absorção próximo à borda depende da simetria da ligação e é independente da ordem do cristalito. Isso permite extrair informações sobre a simetria da ligação química e o ambiente químico de compostos desconhecidos e superfícies de moléculas complexas. À essa técnica de aquisição da região próxima à borda de absorção damos o nome de XANES ou NEXAFS.
- (iii) À técnica que analisa espectro da região que se estende cerca de 40 a 800 eV para além do limiar de absorção chama-se de EXAFS. Tal técnica está fora do escopo do trabalho, mas é interessante frisar que ela pode ser utilizada para medir distância inter-atômica e número de coordenação de complexos metálicos e diferentes óxidos. EXAFS fornece informações apenas sobre a estrutura local dos átomos distantes até cerca de 5 Å do átomo emissor do fotoelétron.

Neste trabalho, estamos interessados em analisar amostra de grafeno, com o objetivo de caracterizar a superfície desse material após processamento térmico. Para tanto, utilizamos a técnica de XANES. O espectro de XANES representa a dependência em energia da seção de choque de foto absorção atômica. Na prática, é a representação da excitação dos elétrons dos níveis mais internos para níveis moleculares desocupados (normalmente  $\pi^*$  ou  $\sigma^*$ ) ou para o continuum. A figura 18 ilustra esse processo para a borda K de uma amostra genérica.

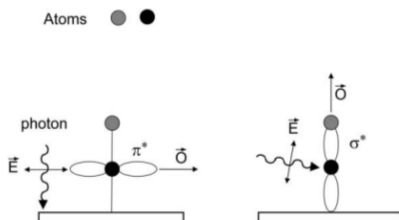


**Figura 18-** A ilustração mostra as transições de estados eletrônicos em um digrama de energia potencial e sua relação com o espectro da borda K de um elemento genérico (retirado de HÄHNER, 2006).

O orbital desocupado de menor energia de uma molécula diatômica é o  $\pi^*$ , usualmente. Esse estado encontra-se abaixo do potencial de ionização, devido às interações coulombianas elétron-lacuna. Já o nível  $\sigma^*$  é encontrado em mais altas energias, comumente encontra-se acima do nível de Fermi em moléculas neutras.

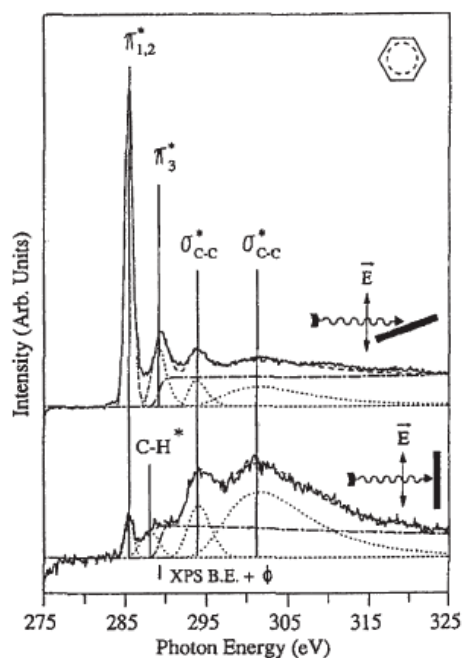
O espectro de absorção possui dependência angular, o que fornece uma informação precisa sobre a orientação molecular das amostras. Sabemos que os orbitais moleculares ( $\pi^*$  e  $\sigma^*$ ) possuem orientação espacial. As ligações químicas e os orbitais

moleculares associados a ela possuem orientação espacial, ou seja, uma direção em que a amplitude de um orbital no estado excitado é máxima. Isso determina a dependência angular do espectro da borda K.



**Figura 19- Representação esquemática da dependência angular do espectro de XANES (retirado de HÄHNER, 2006).**

Assim, a intensidade da transição eletrônica depende da orientação do vetor de campo elétrico do feixe em relação à orientação da molécula. Conforme podemos observar na figura 19, orbitais  $\sigma^*$  possuem amplitude máxima de orbital ao longo do eixo da ligação, enquanto que os orbitais  $\pi^*$  possuem amplitude máxima na orientação normal ao eixo da ligação. Logo, para podermos extrair a informação quanto à orientação das ligações químicas, é necessário realizar análises em diferentes ângulos. A figura 20 ilustra esse processo de forma muito clara.



**Figura 20- Dois espectros de XANES de uma estrutura de benzeno. Acima, análise foi realizada a angulo rasante, intensificando os sinais provenientes da transição  $\pi^*$ . Abaixo, a análise foi realizada com o feixe normal à amostra, intensificando os sinais provenientes da transição  $\sigma^*$  (retirado de HÄHNER, 2006).**

A absorção de raios X é descrita por uma distribuição de Poisson. Para um grande número de fótons absorvidos  $N$ , a distribuição de Poisson pode ser aproximada pela distribuição normal com média  $N$  e desvio padrão  $\sqrt{N}$ ; desse modo, a incerteza relativa associada a cada ponto em um espectro é:

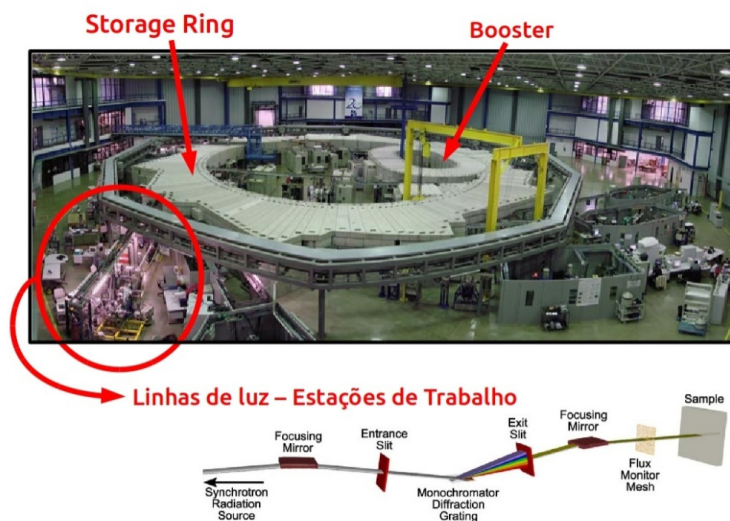
$$\frac{S}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (5)$$

Onde  $S$  é o erro estatístico. Desse modo, para que  $\frac{S}{N} < 0,1\%$ , temos:

$$N > (10^{-3})^{-2} = 10^6 \text{ fótons absorvidos} \quad (6)$$

Assim, são necessários cerca de  $10^6$  fótons absorvidos para cada ponto do espectro de XANES. Ou seja, o experimento deve ser realizado com radiação sincrotron como fonte, pois fontes convencionais de raios X não têm a intensidade necessária.

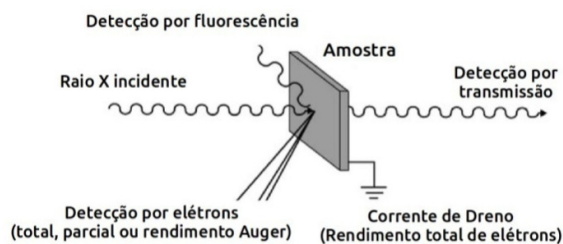
A radiação síncrotron, radiação gerada a partir da aceleração de cargas pontuais forçadas a se moverem em um caminho curvo, apresenta essas características, necessárias à técnica. A partir de um feixe de elétrons, utiliza-se um acelerador linear para chegar a energias da ordem de 250 MeV. Segue-se uma aceleração na ordem de GeV num pequeno acelerador circular conhecido por “booster”. Os elétrons são então ejetados desse pequeno anel para o anel principal (“storage ring”). Como podemos ver na imagem abaixo (Fig. 21), o anel consiste em uma série de segmentos lineares, onde em cada ângulo encontram-se potentes imãs, defletindo os elétrons. Nesse processo ocorre a emissão de radiação, sendo direcionada às linhas de luz (estações de trabalho) (WATTS et al., 2006).



**Figura 21- Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Abaixo, esquema experimental da linha de luz utilizada para realizar medidas de XANES**



A figura 22 representa o esquema das diferentes formas de operar uma medida de XANES. Quando incidimos fótons sobre um alvo, o processo de absorção eletrônica leva os átomos ao estado excitado; ao relaxarem, emitem elétrons Auger e fluorescência. Assim, podemos quantificar a absorção a partir de três diferentes métodos: (i) detecção por transmissão, (ii) detecção de elétrons e (iii) por fluorescência.



**Figura 22– Métodos de detecção de medidas de XANES**

A detecção por transmissão é empregada em filmes muito finos, normalmente não se aplica à maioria das amostras as quais se deseja medir elementos leves presentes na superfície da amostra. A detecção por elétrons, por outro lado, permite a análise da superfície de amostras com grande sensibilidade, independente da espessura das mesmas. Tal método pode ser realizado em diferentes modos: em detecção total, parcial ou por rendimento Auger. A detecção por rendimento total de elétrons, de grosso modo, trata-se de medir a corrente de dreno entre a amostra e o terra. Utilizando o modo de detecção parcial, aplica-se um potencial de retardo antes dos elétrons entrarem no "*channeltron*". Suprimindo os elétrons de baixa energia cinética, tornamos a técnica mais sensível à superfície, e ainda, esse modo apresenta uma melhor relação sinal/ruído. Já a detecção por elétrons Auger é muito mais eficiente para elementos leves e a mais sensível a superfície (uma vez que apenas os elétrons elasticamente espalhados são detectados).

As detecções pelo método parcial, Auger ou por fluorescência apresentam boa relação sinal/ruído e podem ser empregadas de acordo com as características da amostra. A fluorescência, ainda que não seja adequada para detecção em átomos leves, é normalmente utilizada em amostras líquidas e amostras gasosas onde a energia de excitação é menor que 1000 eV, devido ao limitado livre caminho médio dos elétrons nesses casos.

Nesse trabalho, realizamos as análises na linha SGM (*Spherical Grating Monochromator* – tipo de grade de difração utilizada no monocromador) do LNLS, que conta com um sistema de detecção por rendimento total de elétrons (Keithley electrometer, model 6514). Esse modo de detecção atende satisfatoriamente as necessidades desse trabalho, pois o tempo de aquisição de um espectro é menor que no modo de detecção por fluorescência. Ainda, a instrumentação permite a utilização de outras técnicas na mesma câmara experimental, como a Espectroscopia de Fotoelétrons Emitidos por Raios X.

**(b) Espectroscopia de Fotoelétrons Emitidos por Raios X (WATTS, 2005; Vickerman, 2009)**

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (em inglês, XPS) segue o princípio fotoelétrico: quando se incide um fóton com certa energia sobre a amostra, excitamos os elétrons, que podem ser emitidos do material. Tal princípio foi proposto por Einstein, em 1905, em decorrência dos experimentos de Hertz, anos antes. Einstein, então, percebe que a energia cinética do elétron ( $E_C$ ) emitido é igual à energia incidente ( $h\nu$ ) menos a energia de ligação do elétron ao núcleo do átomo ( $E_L$ ), ou seja:

$$E_C = h\nu - E_L - \phi \quad (7)$$

Foi inserida, na equação 7, a função trabalho ( $\phi$ ), que é a barreira de potencial que o elétron deve vencer para abandonar o material, ou seja, a diferença de energia entre o nível de Fermi e o nível do vácuo. Como a amostra é aterrada ao aparelho, a dependência será relativa apenas à função trabalho do espectrômetro.

Irradiando a amostra com fótons de energia conhecida e determinando a energia cinética do elétron emitido, podemos determinar a energia de ligação do elétron ao núcleo do átomo. Essas energias de ligação, para determinadas camadas mais próximas ao núcleo, são características para cada elemento. Dessa forma, a partir do espectro de fotoelétrons emitido, podem-se identificar os elementos presentes na amostra.

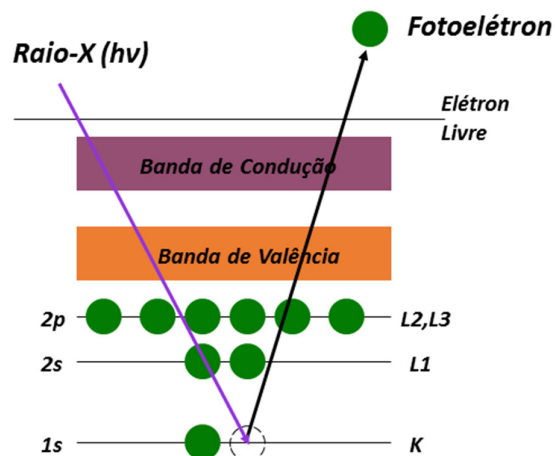


Figura 23– Esquema do efeito fotoelétrico, adaptado de (WATTS, 2005).

Para analisar os dados de um espectro de XPS, devemos estar atentos para os fenômenos de deslocamento químico, acoplamento spin-órbita, shake-up e sinais satélites.

O deslocamento químico é o efeito que permite diferenciar espécies oxidadas. Acontece quando um átomo encontra-se ligado ao elemento de interesse, alterando seu ambiente químico. Quando esse átomo é mais eletronegativo, observamos uma diminuição do efeito de blindagem eletrônica, ou seja, um aumento da energia de ligação. Caso o átomo ligado seja mais eletropositivo em relação ao elemento de interesse, o efeito contrário ocorre, diminuindo a energia de ligação.

Quando realizamos a análise, arrancamos os elétrons dos orbitais mais internos, que podem gerar estados finais com orbitais de configuração aberta. Nesse caso, campo magnético interno do átomo (gerado pela órbita do elétron em torno do núcleo) acopla com o momento de dipolo magnético do spin. Tal fenômeno é conhecido como acoplamento spin-órbita. Quando isso acontece, provoca-se mudanças nos níveis de energia atômica de elétrons, ou seja, teremos dois sinais de um mesmo elemento, que apresentam uma relação de área proporcional à razão das degenerescências observadas.

O shake-up se dá quando o elétron emitido transmite parte de sua energia cinética para promover outras transições eletrônicas (ex:  $\pi \rightarrow \pi^*$ ), alterando sua energia cinética. Já os sinais satélites são decorrentes da emissão de radiação pela fonte com energias diferentes do pico mais intenso de radiação utilizado. No caso de ânodos de Al, por exemplo, além da radiação  $K\alpha$  também é emitida (com menor intensidade) a radiação  $K\beta$ , a qual dá origem a sinais satélites.

Além desses fenômenos, devemos estar atentos para os efeitos do livre caminho médio dos elétrons e da geometria da análise. Os raios X penetram alguns micrometros na amostra. O livre caminho médio inelástico dos elétrons na matéria ( $\lambda$ ) é da ordem de um nanômetro. Tal fato resulta na sensibilidade da técnica apenas às primeiras camadas do material. A lei de Beer, após uma pequena modificação, relaciona a variação da corrente dos fotoelétrons em função da profundidade.

$$I = I_0 e^{-(d/\lambda \cos \theta)} \quad (8)$$

Onde  $I_0$  é a corrente do fotoelétron,  $I$  a corrente do fotoelétron após percorrido uma profundidade  $d$  na amostra e  $\theta$  o ângulo entre a direção de detecção e a normal à superfície da amostra. Usualmente, consideramos que a profundidade de análise (quando  $\theta = 0$ ) é  $3\lambda$ . Tal profundidade corresponde a 95% do sinal observado.

Porém, para uma mesma geometria de análise, podemos ter diferentes  $\lambda$ , dependendo da energia do fotoelétron. Abaixo, temos a curva universal do livre caminho médio dos fotoelétrons (Fig. 24). Como podemos ver,  $\lambda$  varia com a  $E_C$  do fotoelétron. Sabemos da equação 7 que quanto maior a  $E_L$  menor a  $E_C$  dos fotoelétrons. Logo, temos que  $\lambda$  é menor para elétrons oriundos dos orbitais mais internos (alta  $E_L$ ), ou seja, os fotoelétrons desses orbitais são mais sensíveis à superfície do material. No caso inverso, os fotoelétrons oriundos de orbitais mais externos (baixa  $E_L$ ) terão  $E_C$  maior, levando a um maior  $\lambda$ , o que permite que os fotoelétrons desse orbital sejam obtidos de uma camada um pouco mais profunda.

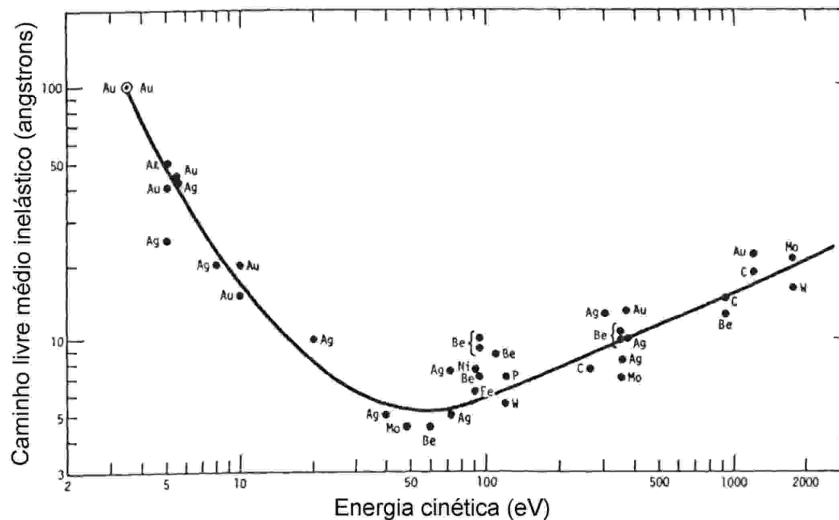


Figura 24– Curva universal do livre caminho médio dos elétrons.

A técnica de XPS deve ser realizada em uma câmara de ultra alto vácuo, o que aumenta o livre caminho médio dos elétrons e fótons, além de evitar a contaminação e modificação da superfície da amostra. Neste trabalho, as análises de XPS foram realizadas no LNLS, na mesma estação de trabalho em que se realizaram as análises de XANES. Assim, a energia dos fótons incidentes pode ser escolhida utilizando o monocromador (Fig. 21).

O sistema de detecção é dividido em três componentes: as lentes, o analisador hemisférico e o detector. As lentes são responsáveis por coletar os fotoelétrons, retardando-os ou acelerando-os. Esses fotoelétrons irão passar pelo analisador hemisférico, que consiste em duas calotas concêntricas que produzem um campo elétrico, a partir da diferença de potencial estabelecida entre elas. Assim, é possível selecionar os fotoelétrons de acordo com a energia de interesse, definindo-se a energia de passagem. O modo de operação CAE (*Constant Analyzer Energy*) permite fixar a energia de passagem, mantendo constante a resolução absoluta do analisador. Dessa forma, seleciona-se a energia dos fotoelétrons que chegarão ao detector. Varrendo-se tal energia construímos o espectro. Ainda, nesse modo de operação, quanto menor é a energia fixada, menor é a largura de linha dos picos e, conseqüentemente, menor é a relação sinal-ruído.

A energia incidente também influencia na largura de linha, comprometendo a relação sinal-ruído. Como a largura meia altura (em inglês, FWHM) do sinal de um elemento traz informações quanto ao ambiente químico, deve-se minimizar o alargamento do sinal devido à instrumentação, isto é, minimizar o efeito dos parâmetros no alargamento da largura de linha.

Com o objetivo de escolher o melhor compromisso, realizamos diversas medidas com um padrão de Au. Assim, mediu-se a largura da meia altura dos picos de acordo com a energia incidente e com a energia de passagem conforme mostra a tabela 2.

**Tabela 2 – FWHM do pico 4f<sub>7/2</sub> do Au de acordo com a energia incidente e a energia de passagem.**

hv (eV)	Energia de Passagem (eV)	FWHM
700	20	2,002
	10	1,920
500	20	1,285
	10	1,192
350	20	0,951
	10	0,832
320	20	0,885
	10	0,791

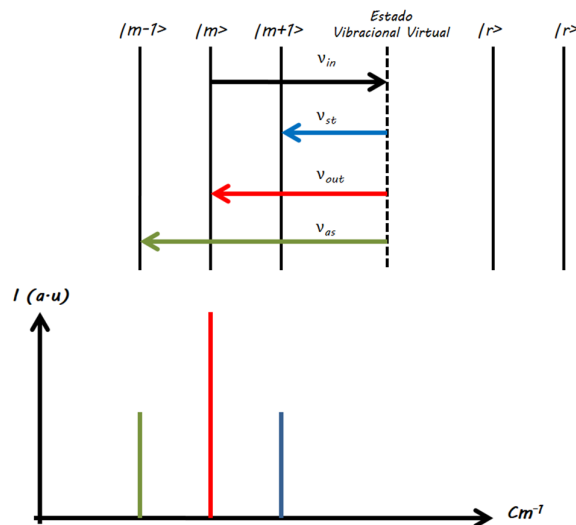
### 4.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman tem origem no fenômeno de espalhamento inelástico de fótons por fônons. Raman e Krishnan formularam a hipótese de que há transferência de energia em um processo de espalhamento de luz por átomos ou moléculas, baseando-se no observado por Compton, no que diz respeito ao espalhamento inelástico dos Raios X por elétrons (RAMAN, 1928).

Num experimento de Espectroscopia Raman, uma fonte de luz monocromática incide sobre um material. Diferentes tipos de materiais e diferentes tipos de porta amostra podem ser empregados, desde que o ângulo entre o detector e a fonte de luz seja um ângulo reto. Quando a luz é emitida, um quantum de luz incidente  $\nu_{in}$ , com energia  $h\nu_{in}$ , pode colidir com uma molécula e simplesmente ser espalhado elasticamente, sem alterar sua frequência. Esse fenômeno é conhecido como espalhamento Rayleigh (STRUTT, 1871). Nesse processo, um momento de dipolo é induzido na molécula, se o mesmo apresentar-se na direção do vetor do campo elétrico. Os elétrons dessa molécula começam a oscilar na mesma frequência da radiação incidente e então esse dipolo oscilante irradia energia em todas as direções ( $\nu_{in} = \nu_{out}$ ). Em um processo Raman, temos uma colisão inelástica. Um mesmo quantum de luz incidente  $\nu_{in}$  com energia  $h\nu_{in}$ , ao colidir com uma molécula em um determinado estado vibracional inicial, produz uma perturbação dependente do tempo (perturbação no Hamiltoniano), que se traduz na criação de um estado vibracional virtual. A molécula excita-se para esse estado e, ao decair, assume um estado acima ou abaixo do estado inicial. Quando  $\nu_{in} > \nu_{out}$  temos um processo anti-Stokes (as), e quando  $\nu_{in} < \nu_{out}$ , um processo Stokes (st), como está exemplificado na figura 25 (DRAGO, 1977). Assim, um espectro de Raman é o deslocamento da frequência incidida, em  $\text{cm}^{-1}$ , devido a uma determinada vibração.

Os espalhamentos Rayleigh e Raman são extremamente ineficientes. Apenas 0,1% da intensidade da frequência de excitação incidente sofre espalhamento Rayleigh, enquanto somente 0,0001% sofrerá espalhamento Raman. Devido a isso, é necessária a utilização de lasers como fontes de luz, pois possuem a intensidade necessária para produzir um espectro Raman (DRAGO, 1977).

Em um espectro Raman, nem todos os modos vibracionais estão presentes. Existem determinadas regras de seleção para que os modos vibracionais de uma molécula deem origem a determinadas bandas. Conforme explicado anteriormente, o campo elétrico da luz incidente leva à indução de um momento de dipolo na molécula. Para isso acontecer, a polarizabilidade<sup>4</sup> da molécula deve ser maior que zero. Essa é a regra de seleção do espalhamento Raman. Ou seja, se existem mudanças na polarizabilidade de toda a molécula durante determinado modo de vibração, esse modo é ativo. Existem, também, dois conceitos para determinar se os modos vibracionais são ativos ou degenerados na espectroscopia Raman: (1) a luz incidente pode não ser capaz de induzir transições entre determinados níveis vibracionais, por motivos de simetria. Esses modos vibracionais são inativos; (2) dois ou mais modos ativos podem possuir igual diferença de energia entre o estado fundamental e excitado (modos vibracionais degenerados). Tal fenômeno dá origem a espalhamentos Raman de igual frequência. Para determinar quais modos são vibracionais ou inativos, deve-se recorrer à Teoria de Grupos (LASERNA, 1996).



**Figura 25– Diagrama ilustrativo do processo de espalhamento Raman e a construção do espectro. O espalhamento Rayleigh( $v_{in} = v_{out}$ ) está ilustrado na linha vermelha. O espalhamento Raman pode ser um processo Stokes ( $v_{in} > v_{st}$ ) ou anti Stokes ( $v_{in} < v_{as}$ ).**

Estruturas de carbono, como o HOPG e os nanotubos, já estavam sendo extensamente estudados a partir de espectroscopia Raman. Tais dados contribuíram em muito na

<sup>4</sup>A polarizabilidade é uma propriedade da matéria, referente à capacidade de uma molécula de gerar, de forma instantânea, momento de dipolo.

caracterização do grafeno (TUINSTRA, 1970; FERRARI, 2000). Os trabalhos de Ferrari et al. (2013) e Malard et al. (2009) sintetizam as principais informações sobre a estrutura do grafeno que podem ser investigadas a partir da técnica de Raman, tais como o número e orientação de camadas, defeitos e desordem no material, efeitos de perturbações, diferenças observadas devido à forma de crescimento do grafeno e as principais características de um espectro de grafeno e grafite.

No presente trabalho, realizaram-se as análises utilizando o laser de Neodímio (Nd:YAG doubled) de 532 nm do equipamento Senterra, da empresa Bruker, do Laboratório de Materiais Dentários da UFRGS. Ainda, as análises realizadas no Instituto Paul Drude, em Berlim, foram realizadas com o laser de Kr<sup>+</sup> com o comprimento de onda de 482 nm. Ambos os equipamentos possuem resolução espacial de 1 µm.

#### 4.4 Medidas Elétricas – van der Pauw

As medidas elétricas foram realizadas no instituto Paul Drude, com o objetivo de medir a resistência de folha, densidade e a mobilidade dos portadores de carga das camadas de grafeno sintetizadas pela técnica de MBE. Na caracterização das amostras processadas em NO, utilizou-se o equipamento do Laboratório de Microeletrônica da UFRGS.

Para realizar as medidas, posicionam-se pequenos contatos próximos às bordas da amostra (conforme mostra a fig. 26). Aplicando-se corrente entre os terminais A e B e medindo a diferença de potencial (V) entre C e D, podemos definir a resistência (R) entre os contatos:

$$R_{AB,CD} = (V_C - V_D)/i_{AB} \text{ e, analogamente, } R_{BC,DA} = (V_A - V_D)/i_{BC} \quad (9)$$

Sendo a amostra homogênea, se sua superfície não apresentar partes isoladas ou buracos e a posição dos contatos garantirem a simetria cilíndrica das superfícies equipotenciais, a relação descrita abaixo é verdadeira:

$$\text{Exp}[-\pi (R_{AB,CD})^d/\rho] + \text{Exp}[-\pi (R_{BC,AD})^d/\rho] = 1 \quad (10)$$

Onde d é a espessura do material e ρ a resistividade. No caso do grafeno, o material é uma monocamada de espessura atômica, e, portanto, determina-se a resistência de folha (R<sub>S</sub>). Todavia, pode-se ainda expressar a resistividade da seguinte forma:



$$\rho = (\pi d / \ln 2) * (R_{AB,CD}) \quad (11)$$

Tal expressão é válida se a amostra apresenta simetria entre os contatos. Geralmente, não é possível garantir a expressão da resistividade de forma tão direta. Para tanto, pode-se expressá-la em função de f:

$$\rho = (\pi d / \ln 2) * (R_{AB,CD} + R_{BC,AD}) f \quad (12)$$

f é um fator que pode ser determinado através da relação  $(R_{AB,CD}) / (R_{BC,AD})$  e os detalhes que provam sua veracidade encontram-se na publicação de L. J. van der Pauw (1958).

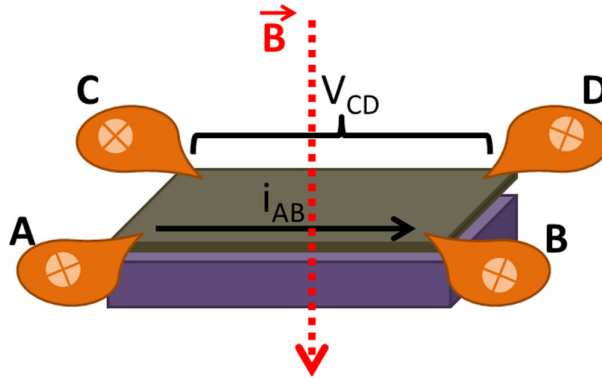


Figura 26– Exemplo ilustrativo da medida de Van Der Pauw.

Para extrair os dados de densidade e mobilidade dos portadores de carga, o coeficiente Hall ( $R_H$ ) deve ser determinado. Medindo a resistência entre os contatos antes e após aplicar o campo magnético, é possível expressar  $R_H$  da seguinte forma:

$$R_H = \Delta V / Bi \quad (13)$$

Onde B é o campo elétrico aplicado perpendicularmente à corrente, i. Novamente, os detalhes matemáticos estão descritos em (PAUW, 1958). O importante nessa expressão é que a polaridade de  $\Delta V$  determina se o material é tipo p ou n. A mobilidade ( $\mu$ ) pode ser extraída dividindo-se o coeficiente hall pela resistividade:

$$\mu = |R_H| / \rho \quad (14)$$

E a densidade dos portadores de carga ( $\eta$ ) é dada por:

$$\eta = i / (q \Delta V) \quad (15)$$

Sendo positivo em materiais do tipo p e negativo em materiais do tipo n.

## 4.5 Microscopia de Força Atômica (JALILI, 2004; BINNING, 1986)

A microscopia de força atômica (AFM, em inglês) é uma técnica que obtém imagens em escala micrométrica, patenteada em 1988 por Gerd K. Bining. Em um típico sistema de AFM, uma alavanca micrométrica que contém uma fina ponta é utilizada como sonda. A ponta é arrastada sobre a superfície da amostra, sofrendo interações com as forças de repulsão entre a superfície e a ponta. Um dispositivo piezoelétrico instalado sobre a alavanca mantém constante a força aplicada sobre a ponta. Conforme a ponta vai investigando lateralmente os contornos da superfície, a alavanca deflete o laser posicionado sobre ela, que é monitorado por um fotodetector sensível a posição. No modo contato, por exemplo, o transdutor piezoelétrico monitora o desvio da altura em tempo real, de acordo com a resposta enviada pelo fotodetector (figura 27). Assim, é possível obter imagens com resolução nanométrica.

Existem três modos de operação para medir a topografia da superfície de uma amostra: (a) modo contato, onde a ponta “encosta” sobre o material, (b) modo de não contato, onde a topografia é medida a partir das forças de van der Waals e (c) modo de contato intermitente, onde se utiliza a frequência de vibração da alavanca e a força de repulsão entre o substrato e a amostra.

Conforme mostra a figura 26, o modo de operação escolhido leva a diferentes resultados para uma mesma amostra. No caso do grafeno, o modo contato pode arranhar a superfície e causar artefatos na imagem. Ao utilizarmos o modo de contato intermitente, contornam-se os problemas de fricção e adesão. Nesse modo, o piezo elétrico faz a alavanca oscilar livremente na sua frequência natural. Ao aproximar-se da superfície, a amplitude da oscilação altera-se conforme a topografia do substrato. Além da amplitude, é possível observar a diferença de fase da sonda em relação ao oscilador. O sinal de fase é alterado quando a sonda passa por regiões que apresentam diferentes propriedades. Isso faz com que a imagem de fase informe a dureza/suavidade e a adesão entre a ponta e o substrato. Ou seja, é uma medida indireta para mapear a composição química do substrato (PEREIRA, 1995; PEREIRA, 2001). Nesse trabalho, utilizamos o equipamento de AFM da empresa Bruker, do Instituto Paul Drude, no modo de operação contato intermitente em ar ambiente.

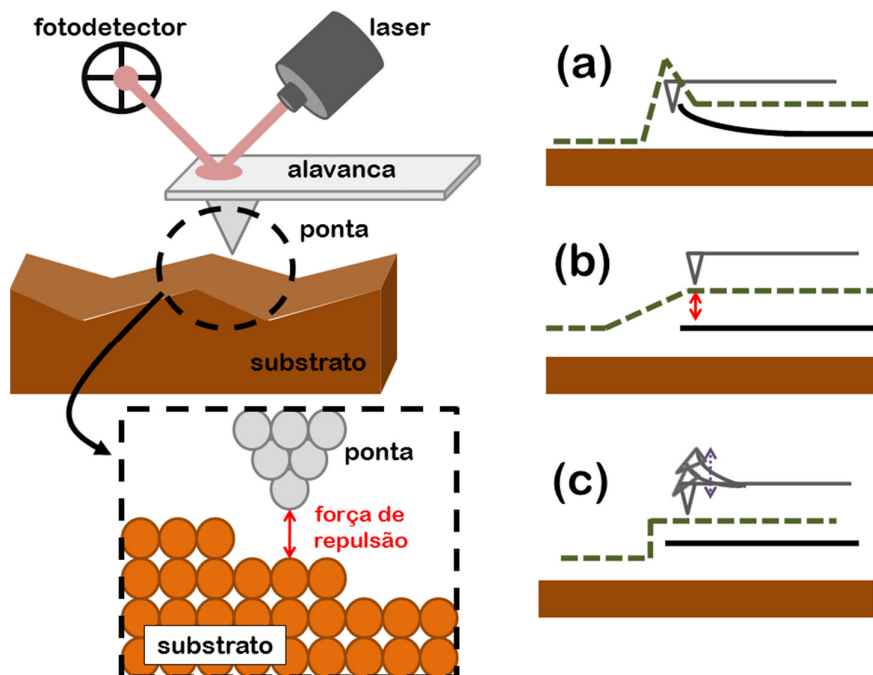


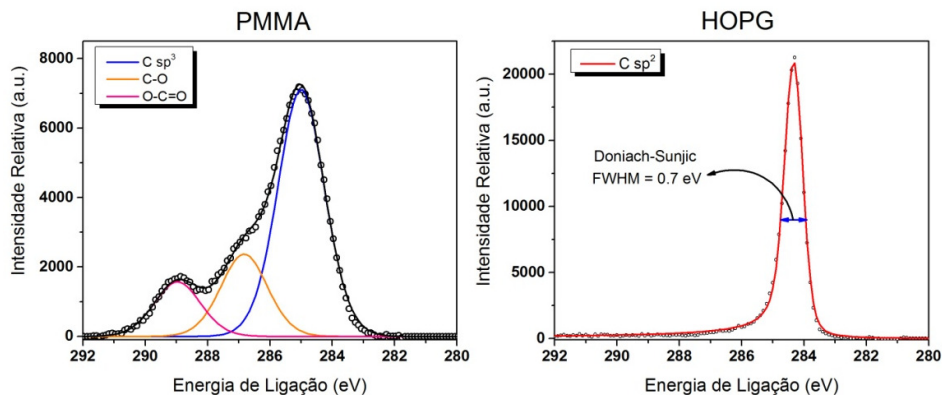
Figura 27– Esquema ilustrativo de um experimento de AFM. À direita temos o princípio de operação: conforme a ponta é arrastada sobre a superfície de um material, a topografia do mesmo leva a oscilação da alavanca. Tal oscilação é medida a partir da deflexão do laser posicionado sobre a alavanca. À esquerda, três modos de operação do AFM: (a) modo contato, (b) modo de não contato e (c) modo de contato intermitente.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Adsorção física e química do vapor de água

Neste trabalho, as amostras de grafeno foram processadas em ampla faixa de temperatura. Foram realizadas análises de XPS e de XANES com o objetivo de verificar as modificações estruturais induzidas por tais tratamentos. Estes foram realizados em atmosfera de  $D_2^{18}O$ , a fim de quantificar, através da técnica de NRA, o D e  $^{18}O$  incorporado, e, após submetidas aos tratamentos em vácuo (etapa de dessorção), quantificar a quantidade de isótopos remanescentes. Análises de Raman foram realizadas nas amostras, o que permite obter informações referentes ao tipo de defeitos, tamanho de grão e dopagem.

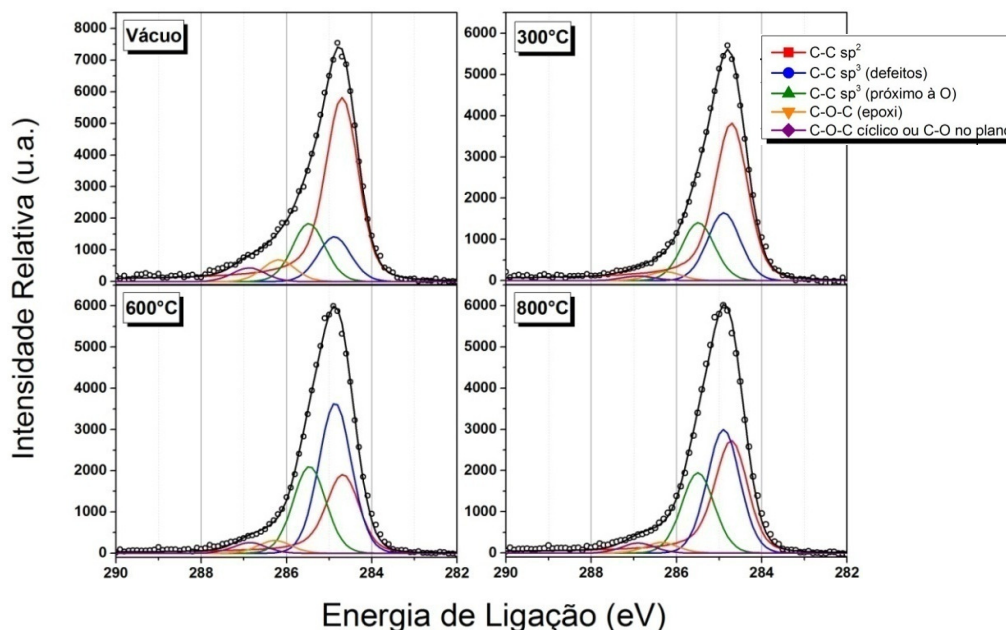
As análises de XPS na região do C 1s foram realizadas com energia incidente de 350 eV e *pass energy* de 10 eV. Tais parâmetros levam a uma largura de linha de 0,832 eV da componente  $4f_{7/2}$  do Au. A figura 28 apresenta o espectro de XPS das amostras padrão de polimetilmetacrilato (PMMA) e de grafite pirolítico altamente orientado (em inglês, HOPG). Tais amostras foram analisadas para servir de padrão de comparação e para definir os parâmetros das componentes de deconvolução dos espectros. No primeiro caso, o padrão de PMMA nos auxilia a identificar a presença de traços do polímero nas amostras de grafeno. Foram realizadas pré-etapas de limpeza em vácuo, de modo a eliminar contaminantes adsorvidos e a presença de traços de PMMA. Já o espectro de HOPG foi feito com o objetivo de escolher a melhor função matemática para simular o ambiente químico da ligação  $sp^2$ . Foram testadas duas funções: Doniach-Šunjić e uma função assimétrica que combina a função Doniach-Šunjić (LARCIPRETE et al., 2012) e uma gaussiana-lorentziana assimétrica (XIE et al., 2015). A figura abaixo mostra a função Doniach-Šunjić, que simulou satisfatoriamente o sinal, apresentando uma largura de linha de, aproximadamente, 0,7 eV. Foi utilizada, em todos os casos, a função Shirley para subtrair o fundo do espectro.



**Figura 28 – Espectros de XPS na região do C 1s das amostras padrão de polimetilmetacrilato (PMMA, à esquerda) e de grafite pirolítico altamente orientado (em inglês, HOPG, à direita).**

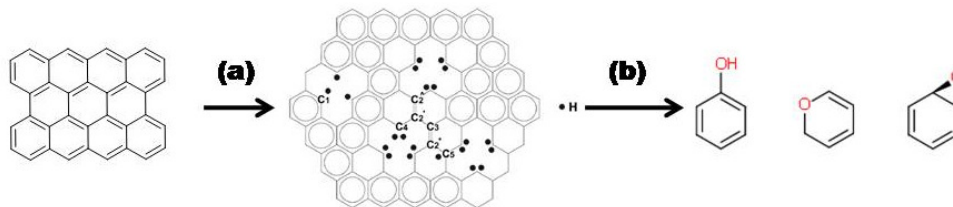
A figura 29 apresenta o espectro de XPS na região do C 1s das amostras tratadas a 300, 600 e 800°C, bem como uma amostra na qual apenas realizou-se a pré-etape de limpeza em vácuo. Primeiramente, foi simulada a componente C-C  $sp^2$  (284,7 eV) de acordo com os parâmetros obtidos na simulação do HOPG. As demais componentes foram simuladas utilizando uma função gaussiana-lorentziana. Durante o ajuste das componentes aos dados experimentais, variou-se a largura das componentes no intervalo de 0,7 a 0,9 eV, visando a um melhor ajuste. Este foi obtido com larguras de linha de 0,9 eV.

As componentes adicionais a já existente na amostra sem tratamento podem ser atribuídas a diferentes tipos de defeitos que o grafeno pode apresentar, relativas a ligações  $sp^3$  do C, sejam oxidadas ou oriundas de defeitos. A pré-etape em vácuo é realizada de modo a eliminar traços de PMMA. Como se pode observar, o espectro não apresenta a componente relativa ao grupamento éster (O-C=O, 289eV). Infere-se, então, que o tratamento é efetivo na eliminação do PMMA. A amostra apresenta duas componentes  $sp^3$ , uma em 284,9 eV e outra a 285,5 eV. Ambas são referentes à ligação do C a outros quatro carbonos, porém a última encontra-se na vizinhança de funções oxigenadas na estrutura do grafeno, tais como C-O-C de um anel epóxi (286,2 eV) ou uma ligação C-O no plano, seja num ligado dentro do anel ou um grupamento álcool (286,9 eV) (LARCIPRETE et al., 2015; XIE et al., 2015). Tais componentes, presentes na amostra tratada apenas em vácuo, apresentam-se em todas as amostras tratadas em  $D_2^{18}O$ . Suas intensidades, porém, variam conforme a temperatura de tratamento utilizada.



**Figura 29 - Espectros de XPS na região do C 1s. O espectro da amostra tratada em vácuo, por 30min a 200°C apresenta-se no canto superior esquerdo. As demais amostras foram tratadas em 10mbar de D<sub>2</sub><sup>18</sup>O por 1h nas diferentes temperaturas indicadas na figura. Os pontos representam as contagens e a linha em preto a soma das componentes.**

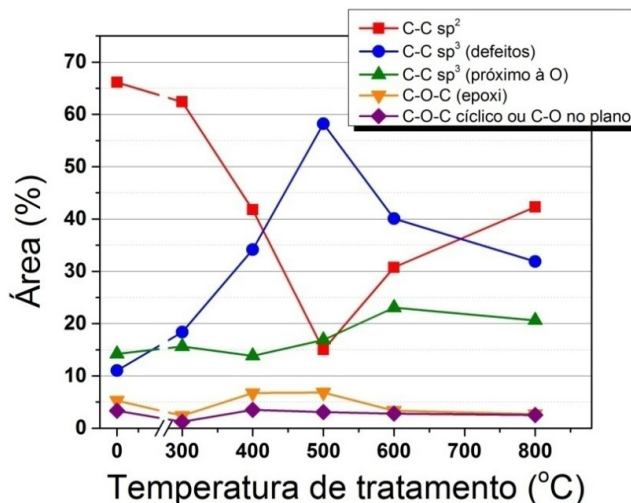
Mesmo não sendo exposta à atmosfera de água, a amostra tratada apenas em vácuo apresenta componentes referentes às ligações do C com o O. Possíveis funcionalidades do C que surgiriam em tal amostra de grafeno são apresentadas na figura 30. Tratamentos térmicos em vácuo possuem dupla função: (i) aproximam fisicamente o grafeno do substrato, aumentando a interação entre o grafeno e o SiO<sub>2</sub> e (ii) removem as moléculas adsorvidas e demais impurezas. Como resultado da maior proximidade da camada de grafeno com o substrato de SiO<sub>2</sub>, aumenta-se a dopagem e a rugosidade do grafeno. A remoção dos contaminantes, por sua vez, promove a exposição de defeitos anteriormente passivados pelos contaminantes. Tais defeitos, como na estrutura do grafeno tornam-se extremamente reativos (conformações sp<sup>3</sup> tensionadas de carbono ou mesmo a formação de ligações pendentes) e podem interagir com as moléculas do ar atmosférico, dando origem às funcionalidades observadas.



**Figura 30** – Esquema ilustrativo do efeito do tratamento em vácuo e da adsorção de oxigênio do ambiente. (a) Tratamentos em vácuo removem impurezas e tornam reativos os defeitos no grafeno. (b) A exposição ao ar leva à formação de diversos compostos oxigenados.

Com o intuito de se observar a mudança na intensidade das componentes do sinal do C 1s, construiu-se o gráfico da figura 31. Para tanto, a intensidade relativa de tais componentes é colocada como função da temperatura de tratamento da amostra em atmosfera de água. Pode-se observar que, conforme aumentamos a temperatura de tratamento, as intensidades relativas das componentes C-C sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup> variam inversamente, ou seja, enquanto uma diminui a outra aumenta, tornando majoritária a contribuição da componente C-C sp<sup>3</sup> quando a amostra é submetida a tratamentos em 500°C. Isso indica que a quantidade de defeitos induzidos pelo tratamento térmico cresce à medida que se aumenta a temperatura. Porém, acima de 500°C, a intensidade relativa da componente C-C sp<sup>3</sup> decresce progressivamente, ao contrário do comportamento da componente C-C sp<sup>2</sup>.

Logo, os tratamentos térmicos alteram significativamente a estrutura original do grafeno. É interessante que a inversão do comportamento sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> se dê logo após a temperatura que, segundo Bom et al. (2016), é o limiar entre a adsorção física e química das espécies sobre o grafeno.



**Figura 31** – Área sob as componentes versus a temperatura de processamento.

O tratamento a 1000°C apresentou diversas componentes (figura 32). Observa-se o aparecimento de uma componente em menor energia que a ligação C-C sp<sup>2</sup>, referente à ligação C-H, e de uma componente referente ao carbono de uma terminação carboxila (COOH). Esse resultado mostra a formação de estruturas altamente funcionalizadas. Devido à estrutura rígida do grafeno e efeitos de impedimento estérico, tais grupamentos funcionais só são possíveis em contornos de grão. Isso pode ser um indício da degradação do grafeno.

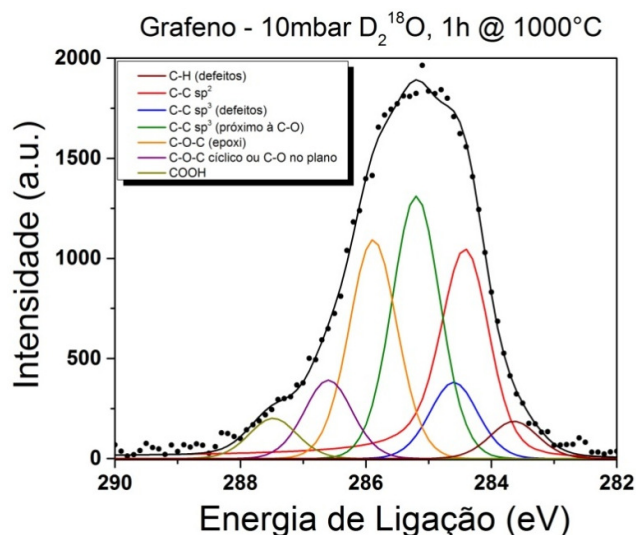


Figura 32 – Espectro de XPS na região do C 1s da amostra tratada em 10 mbar de D<sub>2</sub><sup>18</sup>O por 1 h a 1000°C. Os pontos representam as contagens e a linha em preto a soma das componentes.

Em 2008, Pacilé et al. demonstraram a utilidade da técnica de XANES na caracterização de uma, duas e múltiplas camadas de grafeno. A investigação demonstrou o espectro padrão de uma monocamada de grafeno e sua assinatura π\*, bem como a evolução da estrutura eletrônica conforme o número de folhas de grafeno empilhadas (PACILÉ et al., 2008). Essa técnica também pode evidenciar as modificações do grafeno. Lee et al. realizaram análises de XANES resolvido em ângulo em amostras de grafeno crescido por CVD em Ni e Cu, demonstrando que novos estados eletrônicos são criados devido à interação dos orbitais π do grafeno com os orbitais d dos metais. Também demonstraram que, após a transferência do grafeno para substrato de SiO<sub>2</sub>/Si, o espectro de XANES acusou corrugação e desalinhamento das estruturas (LEE et al., 2009). Também é importante frisar que a caracterização, através de XANES, das funcionalidades químicas induzidas por eletrodeposição em amostras de grafeno já foi reportada (LEE et



al., 2010). Logo, a técnica é apropriada para a determinação do ambiente químico e orientação das ligações na estrutura das amostras do presente estudo.

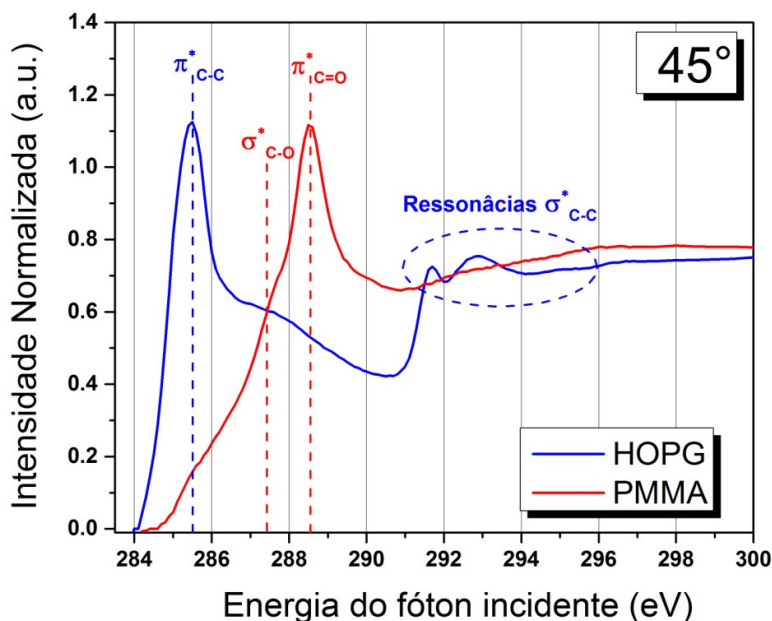


Figura 33 – XANES das amostras de HOPG e PMMA.

Foi realizada a análise de XANES para os padrões de HOPG e PMMA, a fim de obter padrões de comparação. A figura 33 apresenta esses espectros com a indicação das transições eletrônicas observadas em cada caso. O espectro de HOPG apresenta três principais sinais, referente às transições  $\pi^*_{C-C}$  e  $\sigma^*_{C-C}$ . Esta última transição dá origem aos dois sinais que se distanciam cerca de 6,26 e 7,43 eV da transição  $\pi^*_{C-C}$ . Isso é caracterizado na literatura como ressonâncias  $\sigma^*_{C-C}$ . Já o espectro do PMMA apresenta intensos sinais, referente às transições  $\sigma^*_{C-O}$ ,  $\pi^*_{O=C=O}$ . O espectro de PMMA também apresenta sinais referentes à transição  $\sigma^*_{C-C}$ , porém, observa-se de forma bem menos acentuada. É possível inferir, ao observarmos o espectro de PMMA, que o espectro apresentado é a soma das contribuições do sinal das transições. Similarmente ao XPS, é possível deconvoluir através de gaussianas. Tal abordagem não é necessária, pois as diferentes ligações entre o C e o O que se formam após o processamento térmico do grafeno dão origem a sinais muito próximos, e o interesse principal é verificar a orientação majoritária dessas ligações, uma vez que a técnica de XPS já esclareceu com precisão o ambiente químico.

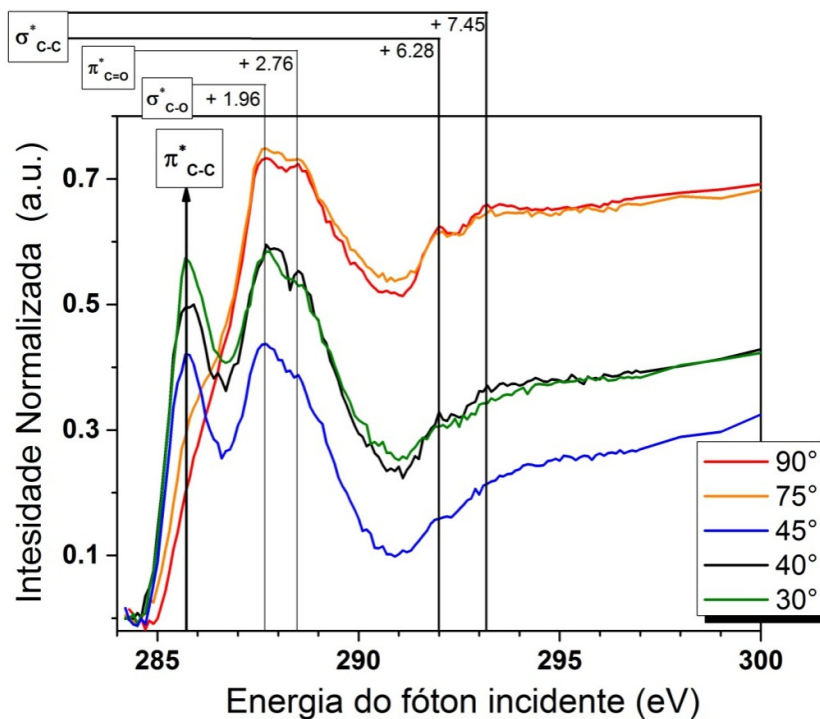


Figura 34 – XANES resolvido em ângulo, na borda K do C, para amostra tratada a 200°C por 1 h em 10 mbar de D<sub>2</sub><sup>18</sup>O. Quando a superfície da amostra está perpendicular ao feixe de fótons incidente, temos o ângulo de 90°. A seta indica a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  da ligação C-C e os números o deslocamento dos sinais observados em relação a essa transição.

Assim, foi realizada a varredura em ângulo na borda K do carbono, da amostra tratada a 200°C por 1 h em 10 mbar de D<sub>2</sub><sup>18</sup>O (figura 34). Pode-se chegar a importantes conclusões observando esse resultado:

- (i) As ligações  $\pi$  características do grafeno possuem maior intensidade a ângulos rasantes. Infere-se que o grafeno está preferencialmente orientado, apresentando-se em uma estrutura plana;
- (ii) São identificados cinco sinais no espectro, referentes às transições  $\pi^*_{C-C}$ ,  $\sigma^*_{C-O}$ ,  $\pi^*_{C=O}$ ,  $\sigma^*_{C-C}$  e  $\sigma^*_{C-C}$ . Tais transições encontram-se marcadas pelas linhas na figura 34, onde se apresenta o deslocamento em eV a partir da transição  $\pi^*_{C-C}$  (285,72 eV) – esses valores são muito próximos do observado em nossos padrões, embora diferenciem-se um pouco do esperado pela literatura;
- (iii) É possível que outros sinais, como a transição  $\pi^*_{C-OH}$  por exemplo, estejam presentes no espectro, apesar de não ser possível visualmente identificá-los como no caso dos outros sinais. Isso pode explicar a variação entre os valores em eV obtidos e os presentes na literatura, observados no ponto anterior.

(iv) As ligações do C com o O, presentes na estrutura, apresentam-se tanto no plano quanto fora do plano das ligações  $\sigma$ , embora se encontrem preferencialmente orientadas na última orientação.

Conforme explicado anteriormente, tratamentos em vácuo eliminam os contaminantes de PMMA. Porém, nesse processo, defeitos são induzidos na estrutura do grafeno, levando à incorporação do  $D_2^{18}O$ . Esses defeitos apresentam-se nos sinais referentes às transições  $\sigma^*_{C-O}$  e  $\pi^*_{C=O}$ . O fato dessas transições indicarem uma orientação preferencial fora do plano das ligações  $\pi$  nos leva a entender que a incorporação de  $D_2^{18}O$  altera a hibridização do C, levando à modificação da estrutura. Assim, espera-se que, conforme aumenta a temperatura de tratamento, aumenta a corrugação.

Com base no trabalho de Bom et al., temos a temperatura limiar de incorporação de  $400^\circ\text{C}$ , onde separam-se dois mecanismos distintos de adsorção. Assim, espera-se ver de forma acentuada a influência do ângulo de análise na intensidade dos sinais. A figura 35 apresenta o espectro de XANES das amostras submetidas a tratamentos em  $300^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$ , tratamentos realizados antes e após tal limiar.

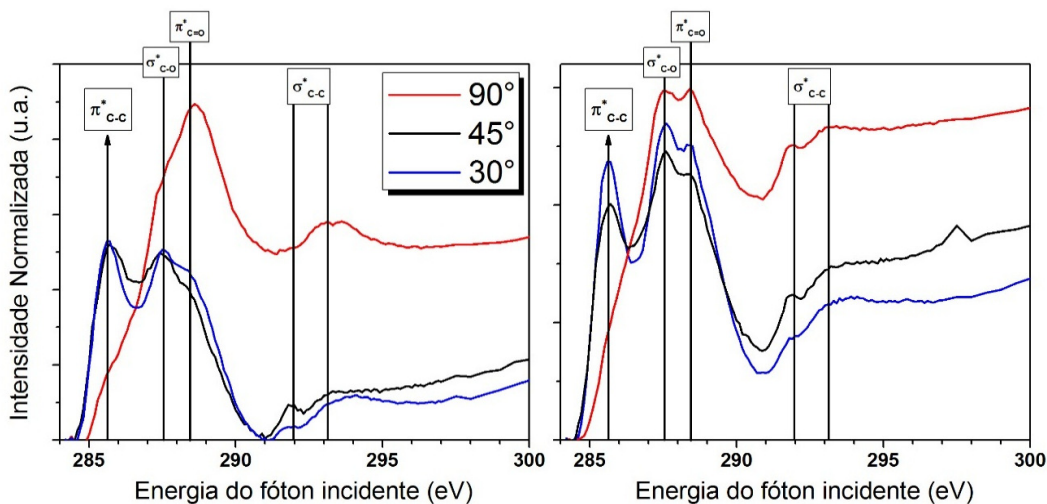


Figura 35 – Espectro de XANES das amostras submetidas a tratamentos em  $300^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$ .

É evidente que se apresentam os mesmos sinais referentes às transições  $\pi^*_{C-C}$ ,  $\sigma^*_{C-O}$ ,  $\pi^*_{C=O}$ ,  $\sigma^*_{C-C}$  e  $\sigma^*_{C-C'}$ . Porém, as intensidades desses sinais variam conforme o ângulo. Referente às transições  $\sigma^*_{C-O}$  e  $\pi^*_{C=O}$ , é possível inferir que, no tratamento a  $300^\circ\text{C}$ , encontram-se prioritariamente fora do plano das ligações  $\pi$ . Já a  $600^\circ\text{C}$ , pouca diferença é observada. Em ambos os casos nota-se a diminuição expressiva do sinal referente à

transição  $\pi_{C-C}^*$  com a diminuição do ângulo. Logo, os tratamentos térmicos induzem modificações estruturais que levam a modificação da hibridização dos átomos.

Uma forma de medir quantitativamente o alinhamento das ligações  $\pi$ , isto é, o quanto tais ligações estão alinhadas com a normal da superfície do substrato, é através da taxa de dicroísmo (TD) (LEE et al., 2009):

$$TD = \frac{(I_{\perp} - I_{\parallel})}{(I_{\perp} + I_{\parallel})} \quad (16)$$

onde  $I_{\perp}$  e  $I_{\parallel}$  representam a intensidade do sinal de determinada transição medida perpendicularmente e paralelamente ao feixe, respectivamente. Seguindo o procedimento de Lee et al. (2009; 2010), constrói-se um gráfico da intensidade da transição  $\pi_{C-C}^*$  em função de  $\cos^2(\theta)$ . Extrapolando a reta de ajuste linear, obtemos o valor de  $I_{\parallel}$ . Calculando o TD para todas as amostras, construímos um gráfico de TD em função da temperatura de tratamento, permitindo a sistematização do comportamento estrutural do grafeno perante os tratamentos térmicos (figura 36).

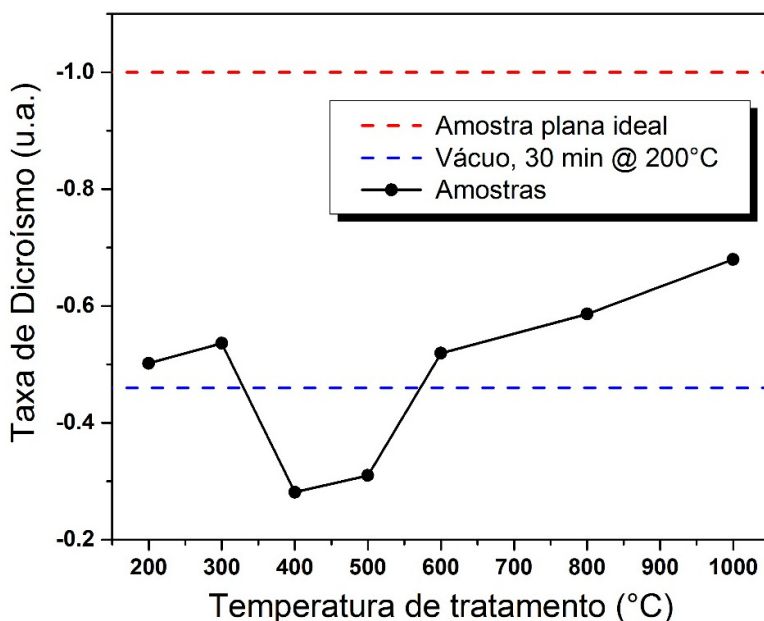


Figura 36 – Índice de dicroísmo em função da temperatura de tratamento.

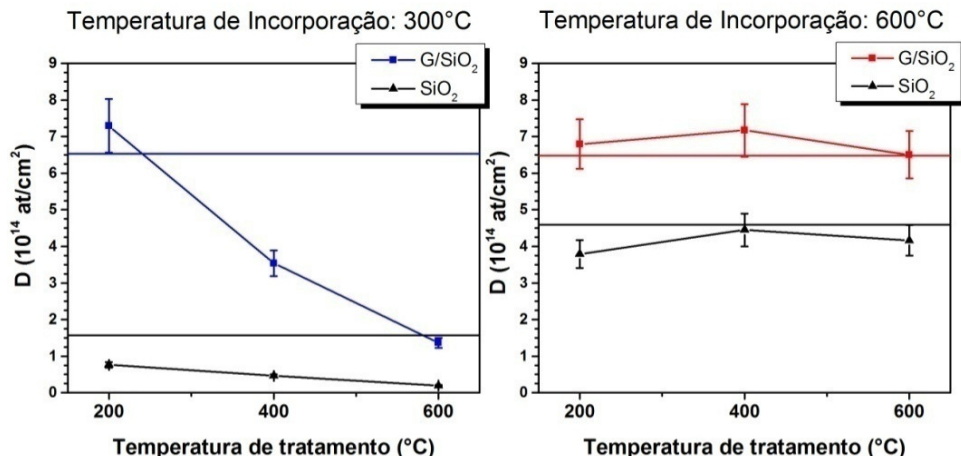
Olhando para a equação (1), quando TD é igual a -1, temos uma amostra extremamente plana, ou seja, com todas as ligações  $\pi$  orientadas paralelamente à normal da superfície do substrato. Se o valor for 0, não existe organização preferencial para a estrutura. Temos como exemplo o HOPG, que apresenta uma TD de, aproximadamente, -0.9 (BANERJEE et al., 2005). Observando a figura 36, é visível a influência dos tratamentos térmicos na orientação das ligações. No intervalo de 400 à 500°C, a amostra

sofre uma corrugação. Porém, tratamentos a partir de 600°C mostram que o grafeno está mais plano. Essa observação é concordante com o observado por XPS (figura 31), pois na faixa de temperatura onde se observa maior contribuição das componentes  $sp^3$ , observa-se também a maior corrugação do grafeno. Importante frisar que esse comportamento ocorre justamente no entorno da temperatura limiar de incorporação.

Uma forma de observar como essas moléculas de  $D_2^{18}O$  são incorporadas é submeter as amostras a tratamento térmico a diferentes temperaturas em vácuo. Assim, através de NRA pode-se quantificar a  $D_2^{18}O$  remanescente nas amostras de grafeno, podendo-se analisar se as espécies estão químio ou fisiossorvidas. Para essa experiência, utilizamos amostras submetidas a tratamentos em 300 e 600°C, uma vez que suas etapas de incorporação foram conduzidas antes e após o limiar de 400°C.

A figura 37 apresenta a quantidade de D em função da temperatura de tratamento. Conforme explicado anteriormente, a quantidade de D ou  $^{18}O$  é determinada a partir da diferença entre as quantidades incorporadas em amostras com e sem grafeno. As quantidades de deutério obtidas para as amostras G300 e G600 foram de  $4,96 \times 10^{14}$  e  $1,89 \times 10^{14}$  átomos/cm<sup>2</sup>, respectivamente (diferença entre as linhas sólidas coloridas e pretas). Essas amostras apresentaram diferentes comportamentos quando submetidas às etapas de tratamento em vácuo ( $\sim 10^{-7}$  mbar) a 200, 400 e 600°C.

A amostra G300, considerada uma amostra onde a incorporação se dá através de adsorção física, apresenta uma redução significativa de D quando submetida a tratamento de 400°C em vácuo (apenas  $1,97 \times 10^{14}$  átomos/cm<sup>2</sup> permanecem na amostra). Em seguida, perde todo D incorporado, quando submetida a 600°C em vácuo. Assim, verifica-se a reversibilidade do processo de incorporação, onde pode se inferir que cerca de  $3 \times 10^{14}$  átomos/cm<sup>2</sup> de D são dessorvidos. A amostra G600 não apresentou dessorção de D após as etapas de tratamento em vácuo. A quantidade de D manteve-se dentro do erro estatístico de 10% mesmo depois de realizadas todas as etapas em vácuo.

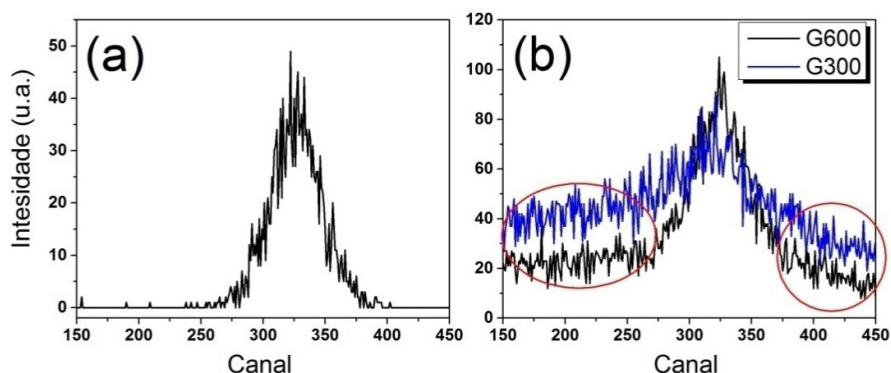


**Figura 37 - Quantidade de D em função da temperatura de tratamento para as amostras tratadas a 300°C (esquerda) e 600°C (direita). As linhas sólidas representam a quantidade mensurada para as amostras como tratadas. As linhas que ligam os pontos são apenas para guiar os olhos.**

Sabe-se que em uma célula unitária de grafeno existem 2 átomos de carbono em 0,052 nm<sup>2</sup>. Dessa forma, há 3,85x10<sup>15</sup> átomos/cm<sup>2</sup> de C em uma amostra de grafeno. Se essa amostra não apresentar nenhum defeito e recobrir toda a superfície de um substrato de 1 cm<sup>2</sup>, apresentará 2,82x10<sup>8</sup> átomos de H em suas bordas. Isso levaria a proporção C:H de, aproximadamente, 1.36x10<sup>7</sup>:6.<sup>5</sup> Temos que a proporção C:D na amostra G300 é de, aproximadamente, 39:5, e de 39:2 na amostra G600. É possível inferir que nosso grafeno apresenta muitas falhas, e que o D pode incorporar-se de duas formas: ou está presente nas moléculas de D<sub>2</sub><sup>18</sup>O que ficam presas (adsorção física) entre o grafeno e o substrato de SiO<sub>2</sub>, ou é incorporado através da dissociação em D e <sup>18</sup>OD, ligando-se quimicamente no grafeno.

As análises para <sup>18</sup>O podem auxiliar nessa discussão, mostrando o comportamento do <sup>18</sup>O frente a esses mesmos tratamentos. As análises de <sup>18</sup>O foram conduzidas conforme o procedimento usual. Porém, os espectros dos produtos de reação apresentaram um comportamento inesperado.

<sup>5</sup> Existe 1 átomo de H a cada 0,142 nm nas bordas desse quadrado de grafeno, independente se esse lado apresenta-se na configuração *armchair* ou *zigzag*.



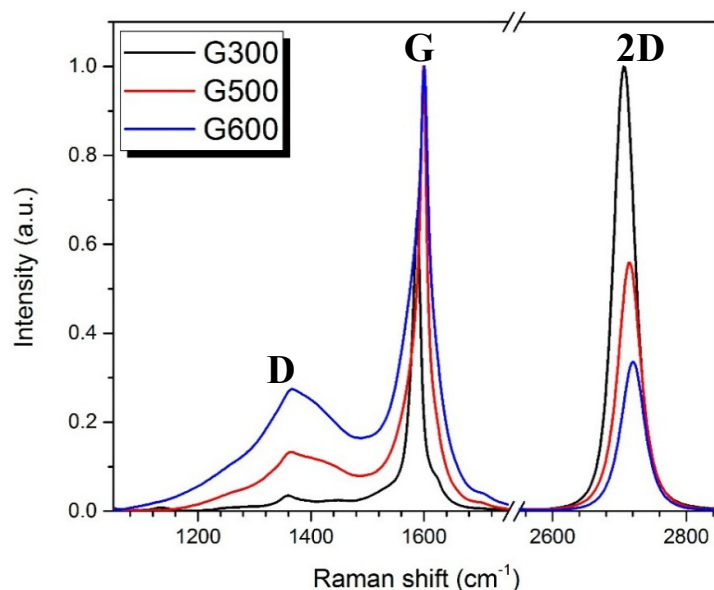
**Figura 38 – Exemplo de espectros dos produtos de reação obtidas para diferentes amostras. Em (a) temos a curva de excitação do <sup>18</sup>O para o padrão de Si<sup>18</sup>O<sub>2</sub> e, em (b), para a amostra de grafeno tratada a 300 e 600°C.**

A figura 38 apresenta a curva de excitação obtida para uma amostra padrão de Si<sup>18</sup>O<sub>2</sub> e as curvas das amostras G300 e G600. Os círculos em vermelhos destacam a presença de um “fundo”, que pode ter origem em partículas espalhadas. A presença desse fundo comprometeu a quantificação do <sup>18</sup>O incorporado, dado que os resultados obtidos a partir da subtração de uma linha de base não foram reproduzíveis.

Verificando a literatura (MAZONNI et al., 1998), o espalhamento C(p,p)C que ocorre no intervalo de 0.7 a 2 GeV pode estar ocasionando o “fundo” marcado em vermelho na figura 38. Conforme descrito no capítulo anterior, utiliza-se um filme de Mylar<sup>®</sup> para impedir que os prótons espalhados cheguem ao detector. Assim, utilizando um Mylar<sup>®</sup> de maior espessura, espera-se solucionar esse problema. Infelizmente, não foi possível realizar esse experimento até o término dessa investigação.

A espectroscopia Raman pode trazer mais informações para a compreensão das modificações induzidas pelos tratamentos em vapor de água. A figura 39 mostra o espectro representativo das amostras tratadas a 300, 500 e 600°C (chamadas daqui para frente de G300, G500 e G600). Foi escolhida essa faixa de temperatura pois é onde as modificações químicas e morfológicas no grafeno acontecem de forma mais pronunciada.

O pico D, que é um modo vibracional ativado por defeitos no caso do grafeno, é muito pequeno na amostra tratada a 300°C. Tal espectro é similar a amostra sem nenhum tratamento (chamada daqui para frente de SM).

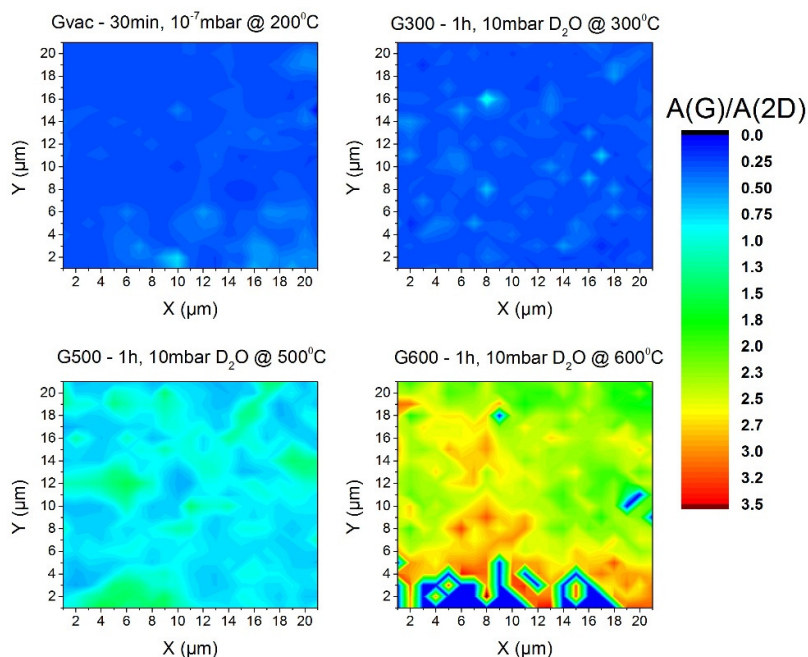


**Figura 39 – Amostra de grafeno supermarket.**

Já a amostra G500 apresenta um sinal D mais intenso, com o aparecimento da “banda larga” na região de, aproximadamente,  $1450\text{ cm}^{-1}$ . Esse tipo de banda já foi atribuído à amorfização (FERRARI, 2000) e a incorporação de oxigênio no grafeno (KUDIN, 2008). É notável que nessa mesma temperatura seja observado o corrugamento do grafeno por XANES e aumento de  $\text{C sp}^3$  e outras funcionalidades por XPS. O vapor de água começa a reagir com o grafeno, levando à modificação da morfologia para conformar as novas funcionalidades. A  $600^\circ\text{C}$ , o pico D e a banda larga tornam-se ainda mais intensos, sugerindo um grau ainda mais alto de amorfização. Essa última afirmação parece contradizer o observado por XPS e XANES. Nessa temperatura de processamento, observou-se aumento de ligações  $\text{C-C sp}^2$  e alto grau de planaridade da morfologia. Porém, como será visto com mais profundidade mais a frente, o pico D também significa a diminuição dos domínios cristalinos, ou seja, encolhimento das ilhas de grafeno.

Foi realizado o mapeamento dos sinais Raman em áreas de  $400\ \mu\text{m}^2$  das amostras. O mapeamento permite a extração de uma grande quantidade de dados, suficiente para extrapolar o comportamento desses  $400\ \mu\text{m}^2$  para toda a amostra de  $1\ \text{cm}^2$ . O passo utilizado foi de  $1\ \mu\text{m}$  gerando 441 espectros. Utilizando um procedimento matemático no programa Origin (MULLER), é possível rapidamente simular linhas de ajuste e extrair os parâmetros dos sinais. A figura 40 apresenta os mapas construídos a partir da razão  $A(\text{G})/A(2\text{D})$ .





**Figura 40 – Mapas construídos a partir de espectroscopia Raman. Os mapas mostram os valores da razão  $A(G)/A(2D)$ .**

Foi reportado que tratamentos em vácuo eliminam moléculas intercalantes, aproximando o grafeno do substrato (HUA XU et al., 2012). Como resultado, o grafeno apresenta-se dopado. Porém, a ligação do grafeno com o O é um fator que também leva a dopagem. Quando a dopagem oxidativa do grafeno aumenta, observa-se a diminuição da intensidade do pico 2D e, ao mesmo tempo, aumento da intensidade do pico G, que também passa a apresentar sua largura meia altura mais estreita. Assim, a relação entre as áreas dos picos G e 2D podem fornecer informações adicionais (CASIRAGHI, 2009; BASKO et al., 2009). Uma vez que a amostra tratada em vácuo (Gvac) apresentou os mesmos valores de  $A(G)/A(2D)$  que a amostra G300, podemos inferir que quanto maior o valor dessa razão maior é a adsorção de O. Os resultados apresentados corroboram as conclusões feitas anteriormente. Futuramente, as análises por reação nuclear do  $^{18}\text{O}$  nos permitirão concluir essa constatação com mais precisão.

Outro detalhe importante é a presença de valores igual a zero no mapa. A presença desses valores, apenas no caso da amostra tratada a  $600^\circ\text{C}$ , é devido a impossibilidade do software de ajustar componentes sobre a curva experimental. Isso acontece quando a existe a presença de picos com parâmetros muito diferentes do esperado. Nesse caso, devido à alta intensidade do pico D e da banda larga na região de  $1450\text{ cm}^{-1}$ . Isso é

coerente com o observado por Bom et al. (2016), ou seja, tratamentos térmicos a partir de 600°C levariam ao *etching* do grafeno e a desordem no material.

Sabe-se que a razão entre a intensidade do pico D e pico G é inversamente proporcional à distância média dos defeitos (CANÇADO et al., 2006). Ou seja, quanto maior essa razão, menor é a distância entre defeitos, indicando maior número de polícristais de grafeno (maior número de contornos de grão = maior concentração de defeitos). Utilizando-se da equação geral para determinação de tamanho de cristalitos e quantidade de defeitos (BRUNA et al., 2014), montou-se a tabela 3.

**Tabela 3 - Valores de I(D)/I(G), quantidade de defeitos ( $n_D$ ) e distância entre defeitos ( $L_D$ ).**

Amostra	I(D)/I(G)	$n_D(\text{cm}^{-2})$	$L_D^2 (\text{nm}^2)$	$L_D (\text{nm})$
SM	0,030	$6,45 \times 10^9$	4858,7	69,7
300	0,037	$7,96 \times 10^9$	3939,5	62,8
500	0,137	$2,95 \times 10^{10}$	1063,9	32,6
600	0,286	$6,15 \times 10^{10}$	509,7	22,6

A amostra SM apresenta defeitos remanescentes do processo de crescimentos ou induzidos pelos contaminantes do processo de transferência, entre eles o PMMA. A amostra G300 apresenta praticamente esses mesmos valores para quantidade de defeitos e distância média entre os defeitos. Assim, infere-se que poucas modificações são induzidas. Ao submeter as amostras a temperaturas maiores de tratamento, temos a incorporação através de adsorção química, aumentando o número de defeitos e diminuindo a distância média entre os mesmos. Essa observação está ligada com o efeito de *etching* das funcionalidades C=O previamente formadas. Além disso, a incorporação de deutério nas amostras G300 e G600 estão na ordem de  $10^{14}$  átoms/cm<sup>2</sup>. Assim, é possível afirmar que boa parte desses átomos liga-se ao grafeno nos sítios já defeituosos ou encontram-se adsorvidos fisicamente.

É possível quantificar os defeitos eletricamente ativos (dopagem) e tensão mecânica induzida sobre o grafeno a partir da posição dos picos 2D e G. Para tanto, construiu-se um gráfico de correlação  $\omega_G - \omega_{2D}$  (figura 41).

O ponto ( $\omega_G^\circ$ ,  $\omega_{2D}^\circ$ ) representa uma amostra de grafeno sem defeitos eletricamente ativos (dopagem) e sem tensionamento mecânico, ou seja, as frequências de deslocamento Raman para uma amostra de grafeno intrínseco (*free-standing graphene*). A partir desse ponto, temos a origem dos eixos de tensionamento mecânico, que nesse

caso é a contração mecânica no plano ou também stress compressivo ( $\epsilon$ ) e de dopagem por lacunas ( $\eta$ ). Qualquer ponto ( $\omega_G$ ,  $\omega_{2D}$ ) nesse espaço pode ser decomposto vetorialmente para seus respectivos valores de dopagem e de tensão mecânica (LEE et al., 2012). A figura 41 mostra um gráfico construído dessa forma, utilizando os valores de  $\omega_G$  e  $\omega_{2D}$  obtidos para as amostras.

Primeiro, é notável o fato que quanto maior a temperatura, maior é a dispersão dos pontos  $\omega_G$ ,  $\omega_{2D}$ . Esse comportamento já foi verificado em outros parâmetros, conforme podemos ver nos mapas. Ou seja, deve-se a dificuldade do software de ajustar curvas em espectros que apresentam sobreposição de diferentes efeitos. A amostra G600 apresenta uma maior dispersão dos valores. Tal observação é provavelmente resultado do processo de etching da camada de grafeno a qual gera cristalitos de diferentes tamanhos e propriedades.

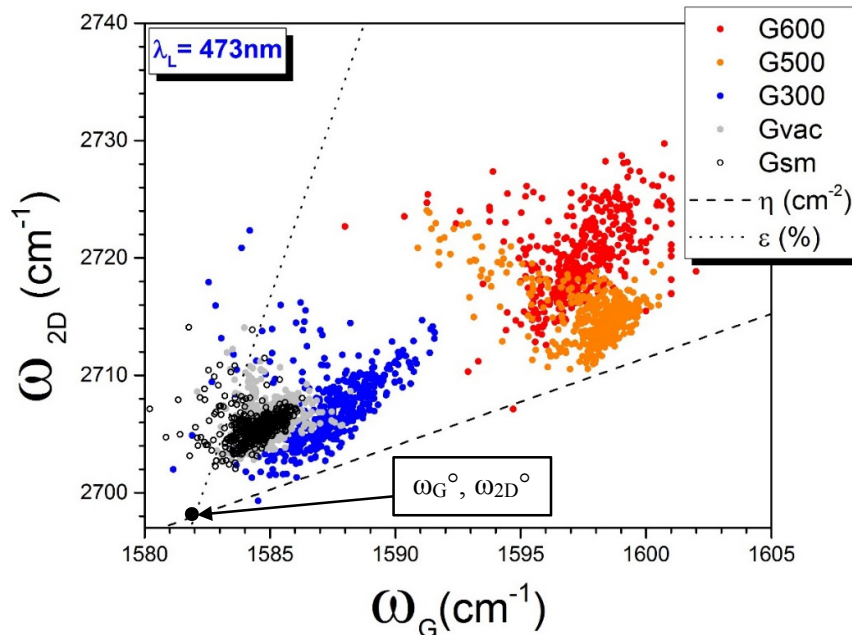


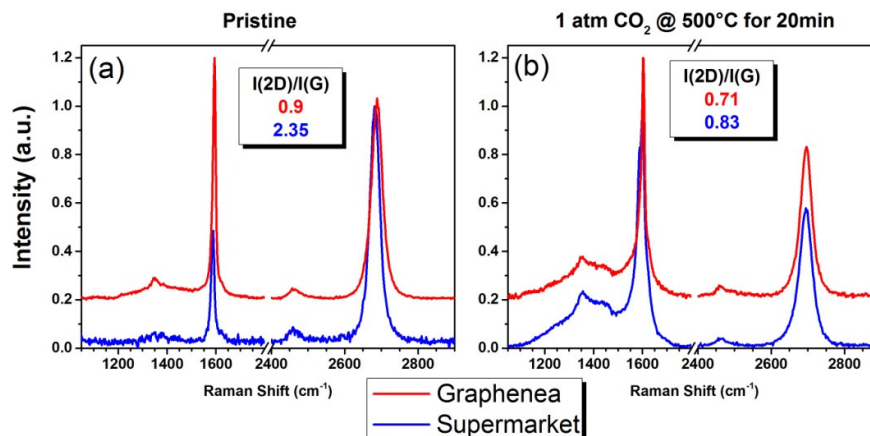
Figura 41 – Decomposição do gráfico  $\omega_G \times \omega_{2D}$  no espaço  $\epsilon \eta$ . O círculo preto representa o ponto  $(\omega_G^\circ, \omega_{2D}^\circ)$ .

Quanto maior a temperatura de tratamento, maior o stress compressivo e maior a dopagem oxidativa. A principal origem desses efeitos seria a ligação química do grafeno com o oxigênio. Lee et al. submeteram suas amostras a tratamentos térmicos em  $\text{O}_2$  a  $400^\circ\text{C}$  e posteriormente mergulharam suas amostras em  $\text{H}_2\text{O}$  (LEE et al., 2014). É interessante naquele trabalho que o tratamento térmico induz stress compressivo no plano (-0,35%) e dopagem por lacunas de  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Ao mergulhar em água por 70 dias, a

amostra diminuiu sua dopagem ao valor da amostra *pristine*, mantendo, porém, a contração mecânica no plano. Nosso trabalho mostra que tratamentos térmicos em vapor de água levam a dopagem por lacunas induzindo também o stress compressivo em altas temperaturas. Porém, para a amostra G300, essas observações reforçam a ideia de adsorção física – mesmo com amplo fornecimento de O e uma temperatura próxima do utilizado por Lee et al., temos um valor de dopagem maior que da amostra Gvac e quase nenhum stress compressivo. De fato, se observarmos a G500, a dopagem aumenta, e ainda, aliado à diminuição da distância média dos defeitos, reforça a ideia de termos o início do *etching* no grafeno e do intervalo de adsorção química.

## 5.2 Dopagem e etching do grafeno processado em NO

As amostras de grafeno, após processadas em NO, foram caracterizadas com o objetivo de verificar a passivação dos defeitos e a inserção de N na rede do cristal. A concentração de defeitos em uma monocamada de grafeno, crescido pela técnica de CVD, é da ordem de  $1 \times 10^{10}$  defeitos por  $\text{cm}^2$ . Ainda, temos a presença de contaminantes, sejam eles PMMA ou outros compostos adsorvidos. A etapa de limpeza em  $\text{CO}_2$  já foi empregada para a eliminação do polímero sobre o grafeno, ocasionando, nesse processo, aumento da concentração de defeitos (GONG et al., 2013). Assim, aumenta-se de forma controlada o número de sítios onde o N pode ser incorporado ao mesmo tempo em que se eliminam contaminantes. As amostras de grafeno das empresas Graphenea e Supermarket foram utilizadas, uma vez que apresentam diferentes características. Amostras virgens da Graphenea apresentam maior quantidade de defeitos e dopagem oxidativa em relação à Supermarket (observar a relação  $I(2D)/I(G)$  e a posição dos picos na figura 42-a). Se as suposições de B. Wang e S. T. Pantelides estão corretas, os tratamentos em NO não só seriam responsáveis por passivar defeitos, mas também por “remover” átomos de O ligados ao grafeno (WANG, 2011). Assim, devido às características específicas das amostras de cada empresa, poderemos verificar esse comportamento.



**Figura 42 – Espectro de Raman obtido para as amostras da empresa Supermarket e Graphenea.**

As amostras foram então tratadas em  $\text{CO}_2$ . Pode-se observar na figura 42-b o aparecimento de uma “banda larga” na região de, aproximadamente,  $1450\text{ cm}^{-1}$ , típico da formação de carbono amorfo a partir da decomposição do polímero (GONG et al., 2013, HONG et al., 2013). Também é possível observar leve aumento da dopagem oxidativa em ambas as amostras. Era esperada a eliminação dos compostos que dão origem a essa banda com o tratamento em  $\text{CO}_2$ . O surgimento dessa banda mesmo após o tratamento pode estar ligado a quantidade e a qualidade do PMMA que as empresas utilizaram, sendo, muito provavelmente, diferente da utilizada na investigação conduzida por C. Gong e co-autores (2013). Assim, seria necessário um aperfeiçoamento do tempo e temperatura de tratamento para obter uma amostra realmente limpa.

Porém, ao realizar os tratamentos em  $^{15}\text{NO}$ , observa-se o desaparecimento da banda larga na temperatura de processamento de  $600^\circ\text{C}$ , no caso da série de amostras da Supermarket. Ainda, o tratamento em  $^{15}\text{NO}$  não alterou significativamente a dopagem oxidativa do material, independente da temperatura. Os valores de  $I(2D)/I(G)$  variaram em torno de 10% dos obtidos para as amostras tratadas apenas em  $\text{CO}_2$ . A figura 43 mostra os espectros de Raman obtidos para cada temperatura de tratamento.

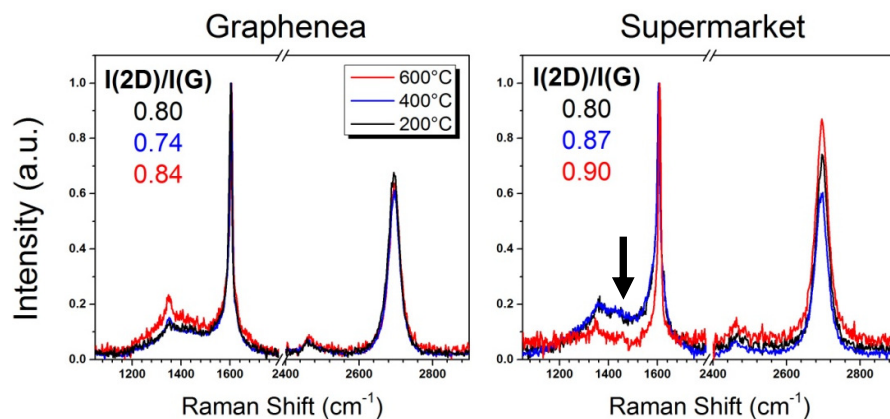


Figura 43 – Espectro de Raman obtido para as amostras da empresa Supermarket (à esquerda) e das amostras da empresa Graphenea (à direita) tratadas em 300 mbar de  $^{15}\text{NO}$  por 30 min.

Embora os espectros de Raman não tenham mostrado modificação significativa, realizou-se a Análise por Reação Nuclear do  $^{15}\text{N}$ . Infelizmente, não foi possível detectá-lo nas amostras, conforme podemos observar na fig. 44. O limite de detecção para a reação do  $^{15}\text{N}$  é da ordem de  $10^{13}$  átomos/ $\text{cm}^2$ , o que nos leva a afirmar que a incorporação de  $^{15}\text{N}$  está abaixo do limite de detecção. Isso é reforçado pelo fato do grafeno pristine apresentar, aproximadamente,  $1,6 \times 10^{10}$  defeitos por  $\text{cm}^2$ . Mesmo após tratamentos térmicos, esse valor usualmente sobe para  $1 \times 10^{13}$   $\text{cm}^{-2}$ . Esperava-se medir incorporação de  $^{15}\text{N}$  na ordem de  $10^{14}$  devido aos resultados com  $\text{D}_2\text{O}$ , caso no qual o gás fica preso entre o grafeno e o  $\text{SiO}_2$ .

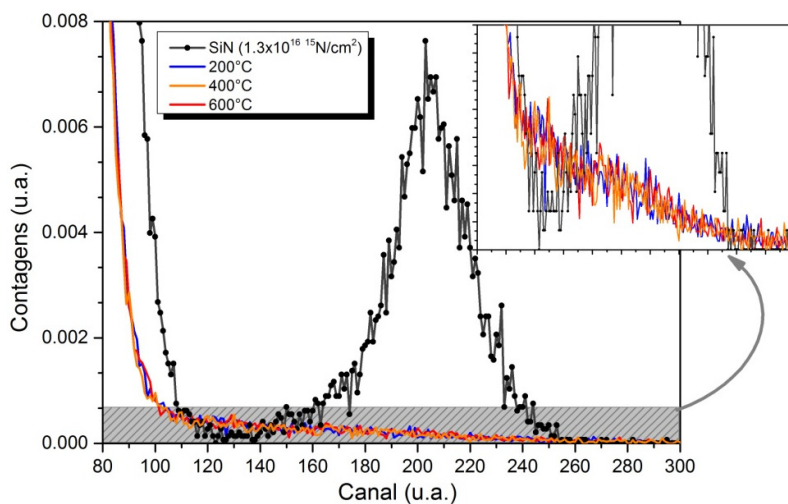
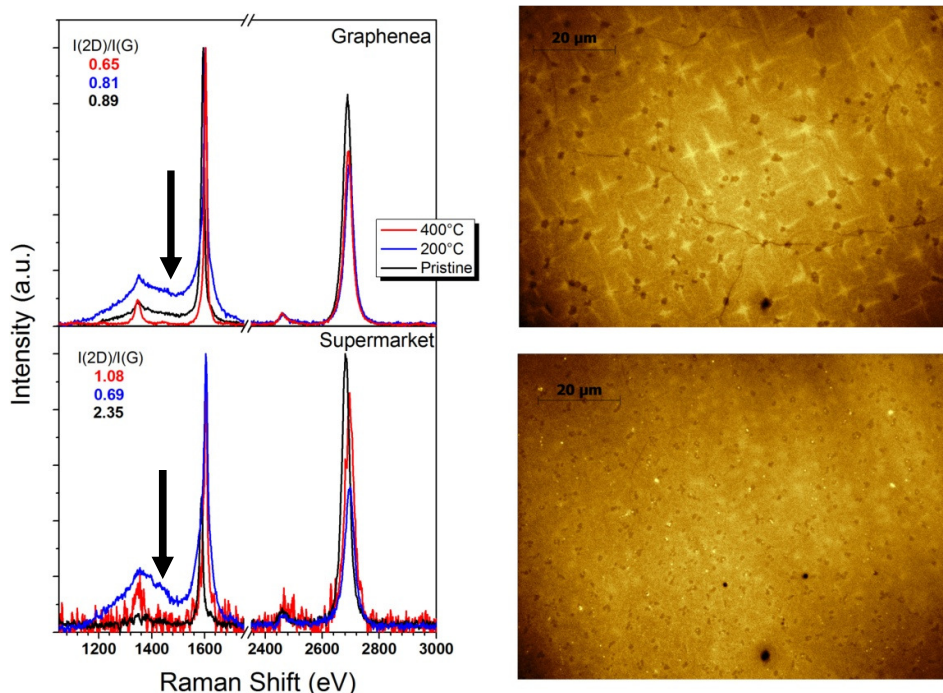


Figura 44 – Curva de excitação de uma amostra padrão de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  que contém  $1,3 \times 10^{16}$  átomos de  $^{15}\text{N}$  (pontos pretos) e as curvas de excitação obtidas para as amostras da empresa Supermarket tratadas em 300 mbar de  $^{15}\text{NO}$  por 30 min (cores indicadas na legenda). O gráfico inserido no canto superior direito representa a ampliação da região em cinza.



Uma vez que não é possível quantificar o  $^{15}\text{NO}$  por reação nuclear e tal reagente possui alto custo, passa-se a processar as amostras em  $^{14}\text{NO}$ . Ao realizar essa alteração no procedimento, os espectros Raman dessas amostras apresentam duas grandes alterações: (i) corrosão completa das amostras tratadas a  $600^\circ\text{C}$  e (ii) desaparecimento da banda larga na região do pico D nas amostras tratadas a  $400^\circ\text{C}$ . A figura 45 mostra os resultados de Raman obtidos e a microscopia das amostras. Tal efeito de corrosão da camada de grafeno foi observado e reportado na literatura (LIU et al., 2008; GONG et al., 2013; OBERHUBER et al., 2017), sendo esse fenômeno atribuído à atmosfera oxidativa. Nesse sentido, a leve coloração castanha do gás no interior do tubo de quartzo indica a interconversão de  $\text{NO}$  em  $\text{NO}_2$  (TSUKAHARA, 1999), conversão essa que é intensificada pela presença de  $\text{O}$  residual e pelo aumento da temperatura. Enquanto o  $\text{NO}$  é um fraco agente oxidante, o  $\text{NO}_2$  é um forte eletrófilo, que reage fortemente com alcenos e compostos aromáticos.



**Figura 45–** Espectro de Raman obtido para as amostras da empresa Supermarket (inferior esquerdo) e das amostras da empresa Graphenea (superior esquerdo) tratadas em 300 mbar de  $^{14}\text{NO}$  por 30 min. À direita, microscopia ótica das amostras da empresa Supermarket (inferior direito) e das amostras da empresa Graphenea (superior direito) tratadas a  $400^\circ\text{C}$ .

Se for a conversão do  $\text{NO}$  em  $\text{NO}_2$  responsável pelo etching observado, deveria ser observado o mesmo comportamento independente da proporção isotópica utilizada. A pureza do gás  $^{15}\text{NO}$  é de 99.9999% enquanto que o  $^{14}\text{NO}$  disponível apresenta uma pureza

de 99%. Além disso, a conversão é catalisada pela concentração de O residual, e a instalação do cilindro de  $^{14}\text{NO}$  apresenta mais pontos de vazamento em relação ao sistema do  $^{15}\text{NO}$ . Essas constatações explicariam tal resultado. É interessante que apenas durante o processamento em  $^{14}\text{NO}$  é que se observa a coloração castanha do tubo, característica do gás  $\text{NO}_2$ .

Ao observar esses dados, conclui-se que, durante o processamento em  $\text{NO}$ , é o  $\text{NO}_2$  formado que realiza a redução de resíduos de C e, quando em concentração maior, ataca o grafeno a partir de seus defeitos. As informações obtidas a partir da técnica de van der Pauw corroboram essa conclusão. A tabela 4 mostra os valores de resistência de folha ( $R_s$ ), densidade de portadores de carga (D) e mobilidade ( $\mu$ ) obtidos para cada amostra. A densidade de portadores de carga e a resistência de folha diminuem enquanto a mobilidade aumenta em cada etapa do processamento. Sabe-se que os resíduos de PMMA causam justamente o efeito contrário (PIRKLE et al., 2011).

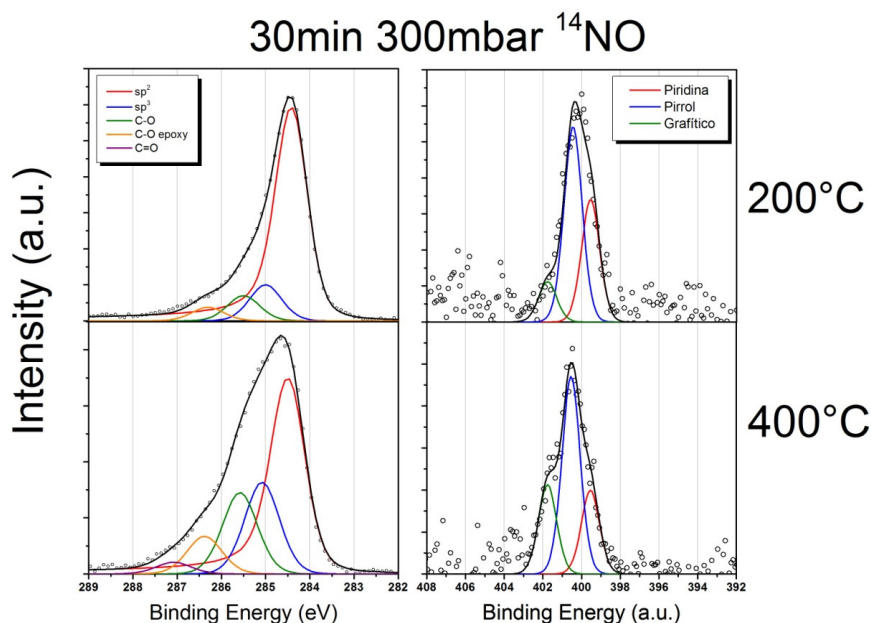
**Tabela 4 – Resultados obtidos através da técnica de van der Pauw para as amostras da empresa graphenea processadas em  $^{14}\text{NO}$ .**

<b>Amostras</b>	<b>Corrente (mA)</b>	<b><math>R_s</math> (<math>\Omega</math>)</b>	<b>D (<math>10^{13}\text{cm}^{-2}</math>)</b>	<b><math>\mu</math> (<math>\text{cm/V.s}</math>)</b>
<b>Pristine</b>	1	613	3,6	280
<b>20min, 1 atm <math>\text{CO}_2</math> @ 500°C</b>	1	657	2,2	435
<b>30min, 300 mbar <math>^{14}\text{NO}</math> @ 200°C</b>	5	391	2,4	677

Embora os resultados até aqui tenham demonstrado somente o efeito de limpeza do tratamento empregado, a análise de XPS das amostras tratadas a 200 e 400°C em  $^{14}\text{NO}$  apresentaram o sinal do N 1s (fig. 46). O centro do sinal apresenta-se na região em energia correspondente à ligação do N com o C do tipo pirrólico e, em menor intensidade, contribuições de sinais correspondentes à ligação do tipo grafitico e piridínico (SUSI et al., 2015). Ainda, com o aumento da temperatura observa-se maior intensidade da componente relativa à ligação do N grafitico. Observando o espectro para a região do C 1s, é possível obter o melhor ajuste aos dados experimentais com as mesmas componentes utilizadas no subitem 1 deste capítulo, quando as amostras foram tratadas em vapor de água. Pode-se atribuir componentes relativas à ligação de C com N para componentes deslocadas em 1,0, 1,2 e 2,7 eV da ligação C-C  $\text{sp}^2$  (WEI et al., 2009). Tais deslocamentos também correspondem as ligações do tipo C-O-C no plano (1,1 eV) e C=O (2,6 eV). Dado



que as amostras não foram medidas in situ e a quantidade de N incorporada é muito pequena, não é possível afirmar com certeza qual deslocamento químico corresponde a um determinado ambiente. Porém, é fato que, quanto maior a temperatura do processamento, maior a contribuição das componentes atribuídas a ligações C-C  $sp^3$  ou mesmo ligações com heteroátomos (C-N ou C-O-C). Tal fato é coerente com o aumento dos contornos de grão e etching observado anteriormente. Infelizmente, não foi possível realizar análises de XANES para verificar se existe corrugamento do material, mas, na mesma faixa de temperatura onde temos o máximo de incorporação de  $D_2O$  temos aumento do N grafítico.



**Figura 46 – Espectros de XPS na região do C 1s das amostras da empresa Supermarket, à esquerda. À direita, espectros de XPS na região do N 1s.**

Os resultados obtidos até então evidenciam a dupla atuação dos reagentes NO e  $NO_2$ . Enquanto o último é agente oxidante forte e começa a reagir na mesma faixa de  $D_2O$ , o outro deve, em princípio, seguir a proposta de B. Wang (2011) e inserir átomos de N nos defeitos cristalinos do grafeno.

Diferentemente da água, o  $NO_2$  causa etching do grafeno de forma muito mais rápida que o  $O_2$ . Olhando para a tabela abaixo, podemos observar que a transferência de carga do grafeno para o  $NO_2$  é muito superior aos demais gases. O  $O_2$  e o  $CO_2$  não constam nessa tabela, mas sabemos que também são agente oxidantes intermediários entre a  $H_2O$  e o  $NO_2$ . É por isso que consegue-se eliminar a presença dos resíduos e, ao mesmo tempo

danificar o grafeno (GONG, 2013). Na prática, gases oxidantes tendem também a ocasionar o etching do grafeno com maior rapidez (OBERHUBER et al., 2017). Assim, podemos dizer que o etching observado no caso das amostras tratadas em D<sub>2</sub>O só inicia em tratamentos a 600°C enquanto em NO<sub>2</sub> começa em 400°C (e de forma mais agressiva).

**Tabela 5 – Energias de Adsorção (E<sub>A</sub>) e transferência de carga de diferentes moléculas para o grafeno (ΔQ). Adaptado de (LEENAERTS et al., 2008). Os valores experimentais foram retirados de (SCHEDIN et al., 2007).**

Adsorvente	Teoria	Experimental	E <sub>A</sub> (meV)	ΔQ (e)
CO	Doador	Doador	14	0,012
NO	Doador	-	29	0,018
NH <sub>3</sub>	Doador	Doador	31	0,027
H <sub>2</sub> O	Aceptor	Aceptor	47	-0,025
NO <sub>2</sub>	Aceptor	Aceptor	67	-0,099

Nesse sentido, preparou-se o seguinte experimento: submetemos amostras de grafeno sobre Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, crescidas por MBE, ao processamento em <sup>14</sup>NO e <sup>15</sup>NO a 600°C. Tal amostra apresenta nanoestruturas de grafeno empilhadas de forma aleatória, cobrindo toda a superfície, de espessuras de, aproximadamente, 25 nm. Essas amostras, crescidas por MBE diretamente sobre o substrato dielétrico, apresentam alta quantidade de defeitos e não apresenta contaminação de etapas anteriores de fabricação (nenhum resíduo de polímero).

Sabe-se que o grafeno é estável e inerte quando perfeitamente cristalino e que gases tendem a reagir com o mesmo a partir dos contornos de grão. Assim, se existem quantidades pequenas de NO<sub>2</sub> no gás de <sup>15</sup>NO, o efeito será amplificado pela enorme quantidade de sítios para reação. O mesmo ocorrerá no caso do <sup>14</sup>NO, onde a proporção NO<sub>2</sub>/NO é maior. Ainda, poderemos distinguir, através da medida elétrica o efeito da dopagem induzida pelo NO presente.

Na amostra tratada em <sup>15</sup>NO, a corrosão do grafeno ocorreu de forma muito parecida com a corrosão puntiforme de metais (visivelmente). Já no caso da amostra tratada em <sup>14</sup>NO, a corrosão da camada de grafeno foi completa. Logo, pode-se assumir que é o NO<sub>2</sub> que corrói o grafeno, pois é um composto oxidante e o etching do grafeno já foi observado em atmosferas oxidantes (LIU et al., 2008). Já o NO, CO e NH<sub>3</sub> são doadores de elétrons.

Tais moléculas podem ser adsorvidas pelo grafeno e, na região dos defeitos, criar ligações estáveis. O gás de amônia é amplamente usado na redução de óxido de grafeno e também foi testado, tanto na etapa de síntese como na etapa de processamento pós-transferência, para produção de grafeno dopado. Estudos teóricos mostram que esse gás se liga rapidamente com os defeitos e cria ligações do tipo amina. O CO e o NO possibilitariam uma passivação dos defeitos, remoção de ligações com O e também a dopagem do tipo N grafítico (WANG, 2011). Assim, mesmo quando tratado em  $^{15}\text{NO}$  existe uma proporção NO/NO<sub>2</sub> presente na atmosfera. Infelizmente não foi possível realizar medidas de van der Pauw, uma vez que o filme foi parcialmente corroído, não sendo homogêneo sobre a superfície.

Nossa investigação, até então, aponta o duplo efeito que a mistura de gases NO e NO<sub>2</sub> tem no processamento do grafeno. Enquanto o último oxida resíduos de C amorfo e, ainda, pode levar ao etching, o NO leva à introdução de N na rede do grafeno, como foi observado por XPS.

### **5.3 Síntese de nano-grafeno pelo método de MBE sobre nitretos**

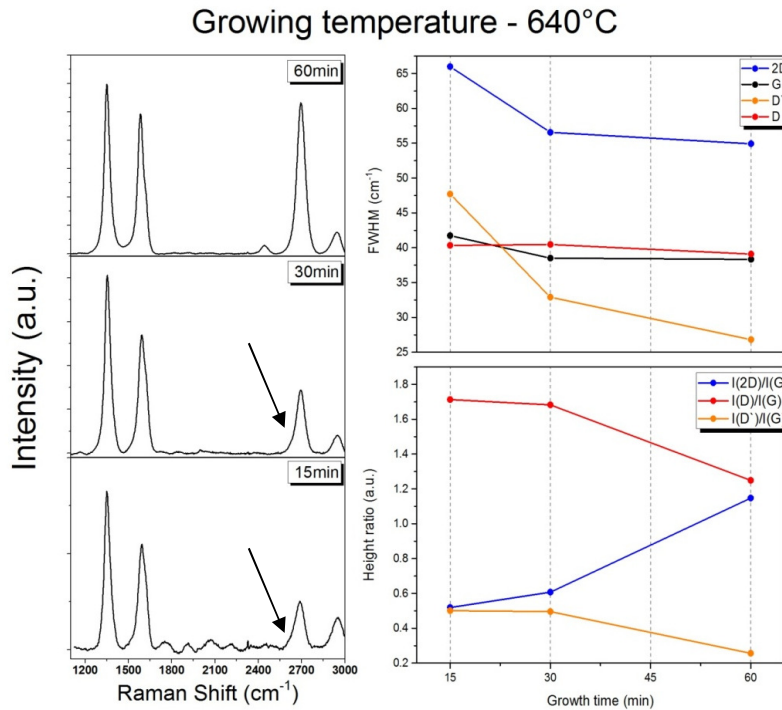
Essa parte da investigação foi realizada no Instituto Paul Drude, em Berlim. A ideia central era crescer grafeno com controlada quantidade de defeitos e sobre a superfície de substratos dielétricos sem a presença de O. Logo, passou-se a testar o crescimento de grafeno em substratos dielétricos à base de N, comparando o crescimento entre substrato cristalino e amorfo. A produção de tais amostras poderiam auxiliar no estudo do processamento térmico do grafeno, em especial na adsorção física e química do vapor de água, onde a influência do substrato e dos defeitos do cristal poderiam ser investigados.

Basicamente, pretendia-se variar os diferentes parâmetros de crescimento (tempo, temperatura e potência) estabelecendo uma cinética de crescimento. Assim, seria possível produzir grafeno com a necessária qualidade e número de camadas para posterior processamento. O número de camadas, morfologia e qualidade do grafeno crescido pode ser monitorado por espectroscopia Raman e microscopia de força atômica. As características elétricas do material produzido foram medidas pela técnica de van der Pauw, na expectativa de estabelecer a relação entre a estrutura formada e a característica elétrica apresentada. Essa etapa do trabalho estava programada para ser realizada em um

ano. Infelizmente, foi concedido financiamento para a execução de quatro meses do projeto.

A possibilidade de crescer grafeno sobre  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  através da técnica de MBE foi reportada por Ain et Al. Naquela investigação desenvolveu-se a síntese de grafeno diretamente sobre  $\text{Si}_3\text{N}_4$  amorfo, determinando-se os parâmetros de crescimento para obtenção de inúmeras camadas de grafeno nanoestruturado, a partir de técnicas de Raman e AFM. A caracterização das estruturas formadas mostra a deposição de múltiplas camadas de grafeno nanocristalino.

Baseando-se no trabalho desenvolvido anteriormente por Ain, fixou-se a potência da fonte de C em 750 W. Devido àquela investigação e ao resultado obtido por M-Y. Lin et al. (2013), foram escolhidas as temperaturas de 640 e 840 °C para construir a cinética de crescimento do material sobre  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Os espectros Raman obtidos para diferentes tempos de crescimento a 640°C são apresentados na figura abaixo, juntamente com os parâmetros extraídos do ajuste dos dados experimentais.



**Figura 47 – Resultados obtidos para as amostras crescidas em  $\text{Si}_3\text{N}_4$  à 640°C. As flechas indicam a assimetria do pico 2D.**

Os espectros de Raman mostram a formação de nanocristais de grafeno em todos os tempos de crescimento. O pico D, relativo ao movimento de deformação angular

simétrica do anel aromático, é um modo vibracional que indica a perturbação das ligações  $sp^2$  e/ou a criação de ligações do tipo  $sp^3$  (FERRARI, 2000; FERRARI, 2013). Esse modo vibracional é intensificado por processos de dupla ressonância. O processo de ressonância intervale dá origem a banda D em, aproximadamente,  $1345\text{ cm}^{-1}$ , enquanto o sinal D' tem origem em um processo de ressonância intra-vale ( $\sim 1610\text{ cm}^{-1}$ ) (MALARD et al., 2009). Iguamente aos resultados obtidos por Oliveira et al. (2013) sobre safira, o FWHM (*full width at half maximum*) desses picos diminui e a relação  $I(D)/I(G)$  e  $I(D')/I(G)$  também diminui com o aumento do tempo de crescimento, o que sugere a formação de maiores áreas grafeno nano estruturado. Em reforço a essa afirmação, é interessante observar que o pico 2D aumenta de intensidade com o tempo. Além disso, perde a assimetria conforme aumenta o tempo de crescimento. A assimetria do pico 2D está relacionada com a formação de estruturas empilhadas do tipo Bernal (ou também chamada AB), que é típica do grafite. Já foi reportado que múltiplas camadas de grafeno empilhadas de forma aleatória dão origem a um pico 2D intenso e estreito (LENSKI, 2011). Assim, é possível inferir que, conforme avança o tempo de crescimento, múltiplas camadas de grafeno nano cristalino depositam-se sem empilhamento organizado.

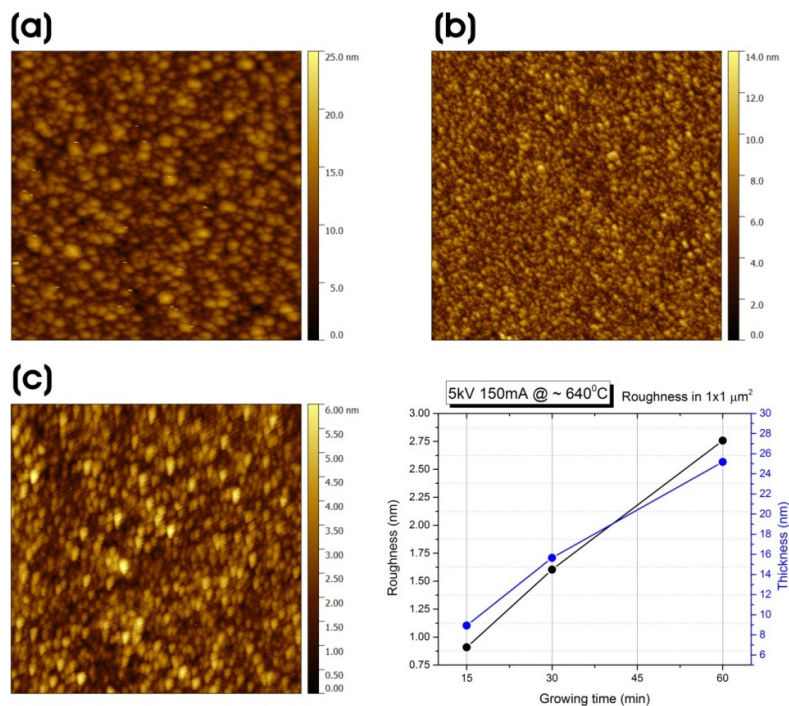
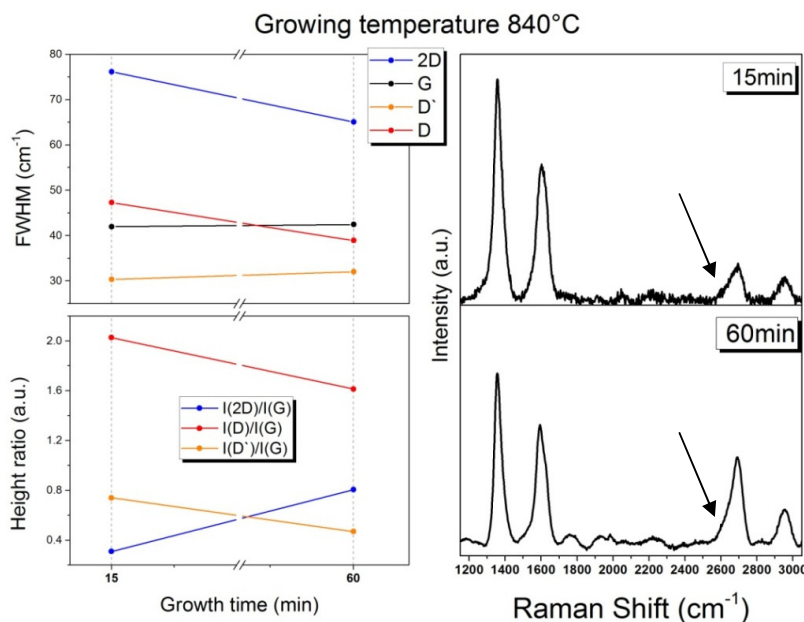


Figura 48 – Rugosidade e espessura determinadas a partir de AFM para as amostras crescidas sobre Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a 640°C por (a) 60min, (b) 30min e (c) 15min.

A análise de AFM nos mostra a formação de microestruturas desorganizadas e empilhadas uma sobre as outras. Com o aumento do tempo de crescimento, as estruturas parecem evoluir de pequenos terraços para pequenas esferas. Também é possível determinar a rugosidade e a espessura dos filmes, que se tornam cada vez mais espessos e rugosos com o aumento do tempo de crescimento (Fig. 48).

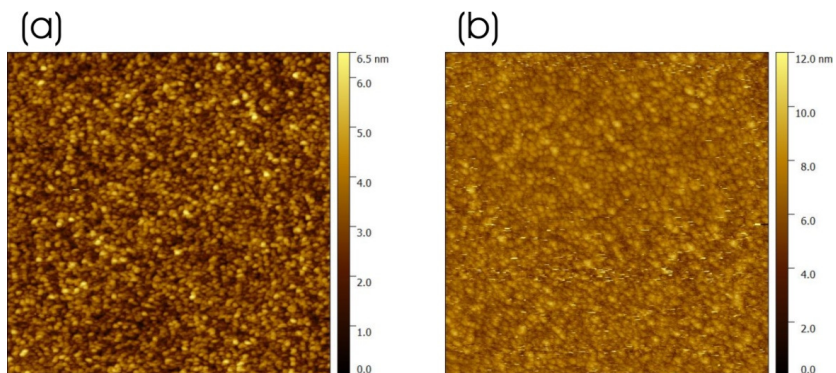
As amostras crescidas a 840°C foram realizadas nos tempos de 15 e 60 min, e os resultados obtidos pela espectroscopia Raman encontram-se na figura 49. Diferentemente das amostras crescidas em menor temperatura, observa-se a assimetria do pico 2D mesmo em 60 min de crescimento. Além disso, os valores de FWHM dos picos e as relações entre as intensidades dos mesmos apresentam pouca variação. Ou seja, a temperatura do substrato parece impedir a deposição das múltiplas camadas. Na prática, a amostra crescida a 840°C por 60 min assemelhou-se à amostra crescida a 640°C por 30 min. Dado que o aumento da temperatura do substrato diminui o coeficiente de adesão, esse resultado mostra que a temperatura de crescimento influencia o número de camadas, mas não a qualidade do filme depositado. Isso está de acordo com o observado por Ain et al., onde a qualidade e espessura do filme é determinada pelo fluxo e temperatura. Porém, é necessário observar que o tempo também influencia na espessura do filme e na alteração dos parâmetros do espectro de Raman. Ainda que intensidade do pico 2D, no caso do crescimento sobre substratos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , esteja ligada ao crescimento de um empilhamento de múltiplas camadas desacopladas, a diminuição da intensidade  $I(D)/I(G)$  mostra a obtenção de nanoestruturas de grafeno com maior tamanho de cristal.



**Figura 49 – Resultados obtidos para as amostras crescidas sobre Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a 840°C.**

Os resultados obtidos por AFM mostram a deposição de filmes com a mesma estrutura anteriormente observada, porém mais finos e mais rugosos. A figura 50 mostra as imagens obtidas. A rugosidade dos filmes crescidos por 60 e 15 min foi de 2,6 e 4,3 nm, respectivamente. A espessura é medida, a partir da técnica de AFM, no degrau formado entre o substrato e a superfície do filme, utilizando a sombra criada pelo porta amostra durante o crescimento no MBE. Obteve-se o valor de 14,2 nm de espessura para a amostra de 60 min, porém, não foi possível determinar a espessura do filme para a amostra de 15 min. A superfície do substrato, na região da sombra, parecia estar um pouco acima do filme formado. Essa constatação, aliada a alta rugosidade observada, levou a hipótese de que, na temperatura utilizada, em baixa pressão ( $\sim 10^{-9}$  mbar), o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> poderia estar sublimando. Porém, a temperatura de sublimação do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na pressão de  $10^{-9}$  mbar é de, aproximadamente, 1200°C. Assim, outra consideração é que o alto fluxo de C pode levar ao desgaste do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.





**Figura 50 – Imagens de AFM obtidas para as amostras crescidas por (a) 60 min e (b) 15 min sobre  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a  $840^\circ\text{C}$ .**

Por fim, realizaram-se as medidas elétricas das amostras crescidas por 60 min a  $840$  e  $640^\circ\text{C}$ . Em ambos os casos, o filme formado é do tipo p. Nota-se, ao olhar a tabela 6, que a resistência de folha e a densidade de portadores de carga diminuem enquanto que a mobilidade aumenta com o aumento da temperatura de crescimento. Tais resultados seriam contraditórios com o observado por Raman. A amostra crescida em mais alta temperatura apresenta parâmetros que indicam a formação de camadas de nanografeno de menor cristalinidade (um filme com diversas ilhas cristalinas sobrepostas e com certa estrutura empilhada do tipo Bernal).

Ainda, os valores de resistência de folha obtidos encontram-se dentro da mesma faixa de valores determinado para nanocristais de grafeno sintetizados por CVD sobre  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (SUN et al., 2011). Se comparadas com amostras crescidas por MBE, os valores obtidos para densidade de defeitos eletricamente ativos foi uma ordem de grandeza maior e com a mobilidade uma ordem de grandeza menor para os casos de crescimento sobre safira (OLIVEIRA et al., 2013) e MgO (JERNG et al., 2012). Diferentemente do reportado por Oliveira et. al, no caso de crescimento sobre safira, em 60 min de crescimento o filme já é condutor. Essa observação é concordante com a investigação realizada por Jerng et al. (2011), onde os filmes crescidos em diferentes temperaturas eram condutores e com valores de resistência de folha e mobilidade na mesma ordem de grandeza obtidos nesse trabalho.

Preliminarmente, o que se observa é que o número de camadas influencia nas características elétricas do material. A diferença entre a espessura das amostras é proporcional aos resultados obtidos. A amostra crescida a  $840^\circ\text{C}$  apresentou, aproximadamente, metade da espessura da amostra crescida a  $640^\circ\text{C}$ . Por sua vez, apresentou o dobro da mobilidade. Os filmes obtidos por Oliveira et al. apresentaram um



espectro Raman muito similar a amostra de 640°C, porém apresentaram uma espessura 10 vezes menor. A mobilidade determinada para esses filmes foi 10 vezes maior (OLIVEIRA et al., 2013).

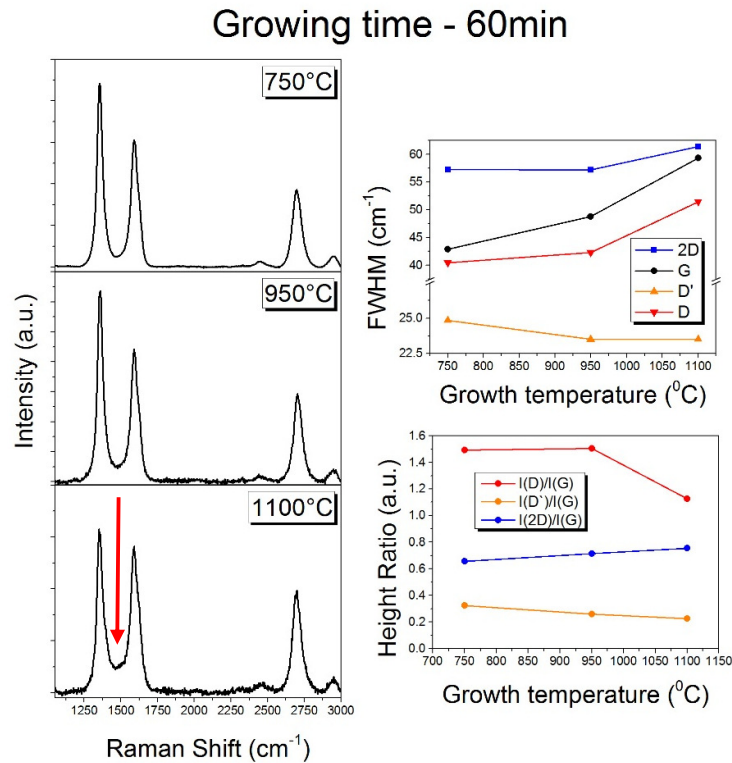
**Tabela 6 – Resultados obtidos através da técnica de van der Pauw para as amostras crescidas por 60 min sobre Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.**

Amostras	Corrente (μA)	R <sub>s</sub> (Ω)	D (10 <sup>13</sup> /cm <sup>2</sup> )	μ (cm/V.s)
640°C	15	4144,7	70	2,15
840°C	15	2692,5	43	5,39

Os resultados obtidos até aqui mostram que o crescimento de grafeno por MBE sobre Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tem uma taxa de 1 monocamada por minuto. Ainda que não tenha sido possível realizar crescimento em tempos menores que 15 min para determinar o coeficiente de adesão, observa-se que a qualidade cristalina do filme formado e a espessura aumentam com o tempo de crescimento. Também parece possível estabelecer que a espessura do filme formado tenha influência nas características elétricas, porém mais experimentos seriam necessários.

Segundo a teoria do crescimento epitaxial do tipo Van der Waals, o crescimento de camadas com maior qualidade cristalina é influenciado pela mobilidade dos átomos na superfície do substrato, formando assim os grãos nos primeiros momentos de deposição. O que se infere, no caso do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, é que a rugosidade do substrato pode estar influenciando nessa primeira etapa. A utilização de substratos cristalinos poderia ser uma alternativa. Passou-se então a investigar o crescimento de grafeno sobre AlN (0001).

Fixando o tempo de crescimento em 60 min e a potência da fonte de C em 750 W, testaram-se diferentes temperaturas no substrato. A figura 51 mostra os resultados de espectroscopia Raman obtidos para os filmes formados.

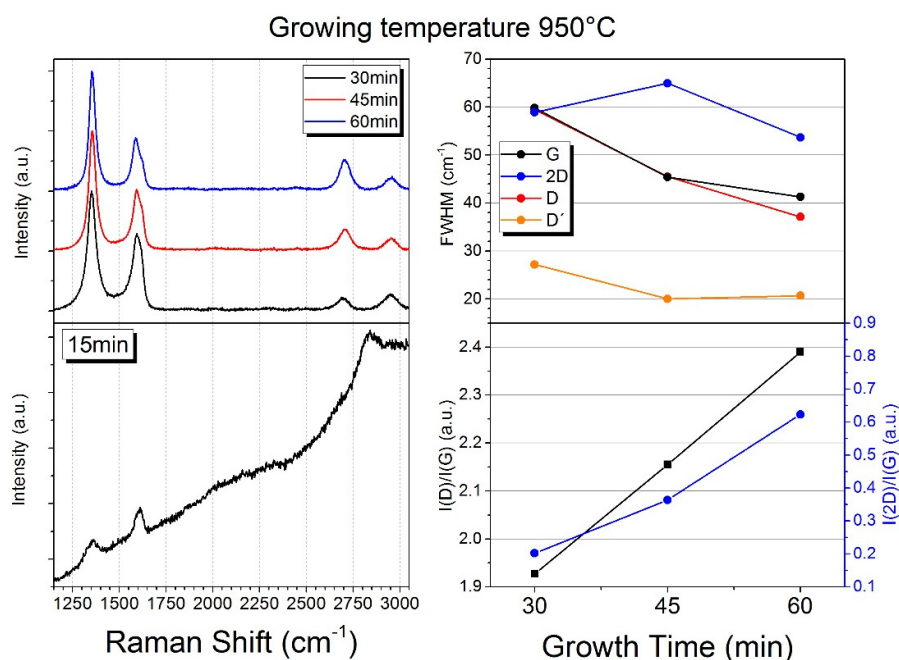


**Figura 51 – Resultados obtidos para as amostras crescidas sobre AlN por 60 min em diferentes temperaturas. A flecha vermelha indica no espectro o aparecimento de banda larga, associada à formação de C amorfo.**

Embora a diferença entre os espectros seja pequena, observa-se que o aumento da temperatura leva ao alargamento dos picos e que as relações  $I(2D)/I(G)$  e  $I(D')/I(G)$  permanecem constantes. Embora o filme crescido a 1100°C apresente menor relação  $I(D)/I(G)$ , observa-se o aparecimento de banda larga em  $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ . Tal banda é associada com a formação de C amorfo. Uma vez que os resultados obtidos pela espectroscopia Raman para as amostras de AlN foram similares ao obtido sobre  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) (OLIVEIRA et al., 2013), foram realizados tratamentos prévios à deposição, com o objetivo de preparar a superfície dos substratos. Como não dispúnhamos de um equipamento de difração de elétrons de baixa energia (em inglês, *LEED*), não era possível observar a reconstrução da superfície cristalina. Assim, esperava-se eliminar quaisquer contaminantes sobre a superfície, bem como óxidos nativos, através desses tratamentos prévios à deposição. Um grupo de amostras foi submetido a tratamentos de plasma em  $\text{O}_2$  ex situ. O outro foi submetido a annealing in situ por 1h a 1150°C em  $10^{-9}$  mbar. Logo, escolheu-se a temperatura de 950°C para realizar a cinética de crescimento. Espera-se que essa temperatura seja alta o suficiente

para eliminar óxidos remanescentes do tratamento em plasma e eliminar as impurezas adsorvidas durante processo de carregamento da amostra no equipamento.

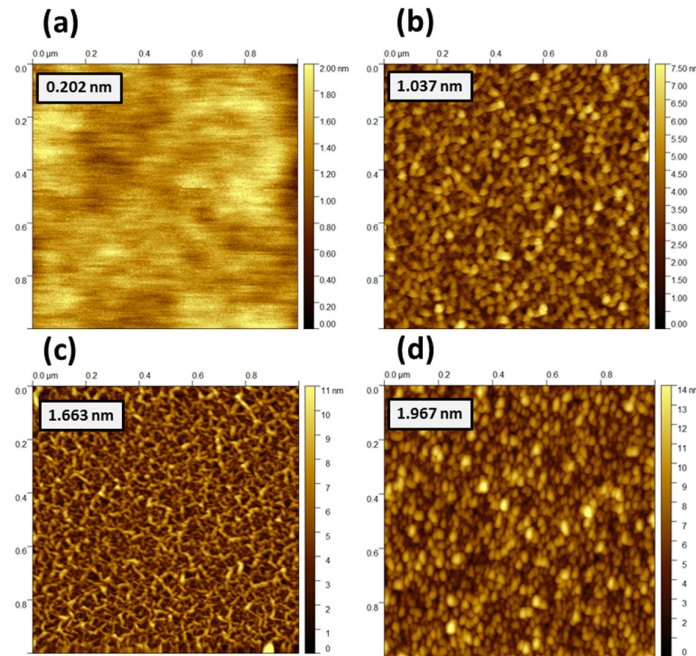
Com as amostras do primeiro grupo, que foram previamente tratadas com plasma de O<sub>2</sub>, realizou-se a rampa de crescimento nos tempos de 1, 15, 30, 45 e 60 min. Em 1 min de crescimento não foi observada atividade Raman na região de 1000 a 3100 cm<sup>-1</sup>, inferindo-se que não houve formação de nenhuma estrutura de C sp<sup>2</sup>. Já em 15 min de crescimento, algumas regiões da amostra apresentaram um espectro característico de C sp<sup>2</sup> amorfo. Os resultados obtidos por espectroscopia Raman apresentam-se na figura 52.



**Figura 52 – Resultados obtidos para as amostras crescidas a 950°C sobre AlN tratado previamente com plasma de O<sub>2</sub>.**

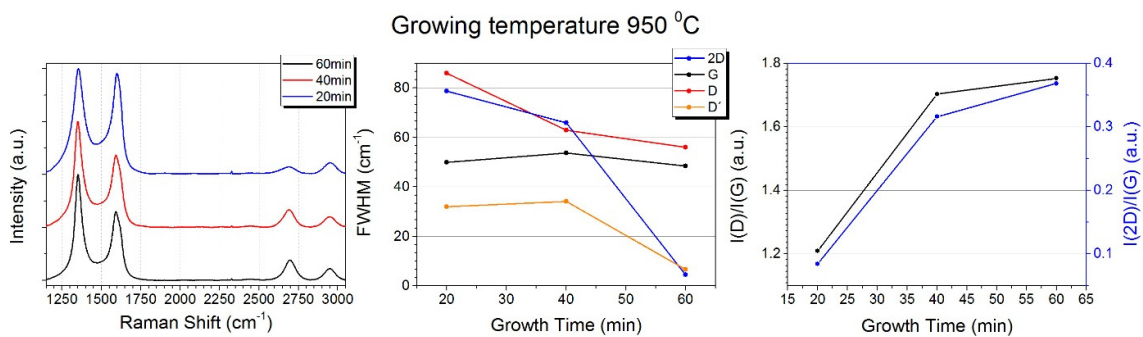
Enquanto que, nas amostras crescidas sobre Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, o tempo de crescimento levava à leve diminuição da relação I(D)/I(G) e ao aumento da razão I(2D)/I(G), no caso sobre AlN é interessante observar que as razões I(D)/(G) e I(2D)/I(G) aumentam com o tempo de crescimento, ainda que a largura dos picos diminua. Assim, é possível inferir que o tempo de crescimento leva a deposição de filmes de grafeno de espessuras cada vez maiores e de cristais cada vez menores. Também é possível observar a diminuição da banda larga com o tempo, sugerindo a eliminação de C sp<sup>2</sup> amorfo e/ou a incorporação desse carbono na rede cristalina. As análises por AFM (fig. 53) mostram a formação de microestruturas desorganizadas e empilhadas uma sobre as outras. Com o aumento do

tempo de crescimento, a rugosidade das amostras aumenta e as estruturas parecem evoluir de pequenas estruturas similares a vermes (vermiformes) para pequenas esferas. A imagem obtida para o tempo de 15 min é muito similar ao substrato após plasma de O<sub>2</sub>, o que leva a afirmar, em conjunto com os dados obtidos por Raman, que até 15 min não há nucleação de grafeno sobre a amostra.



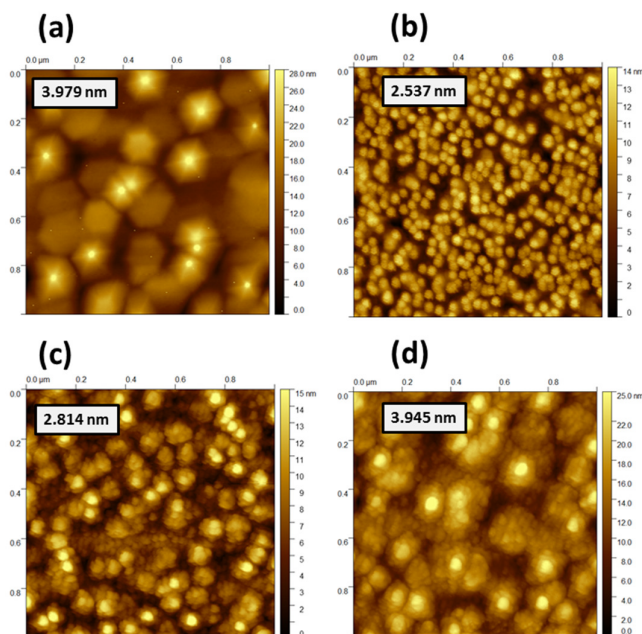
**Figura 53** – Imagens obtidas por AFM das amostras crescidas por 15 (a), 30 (b), 45 (c) e 60 min (d) a 950°C sobre AlN tratado previamente com plasma de O<sub>2</sub>. Os respectivos valores de rugosidade estão escritos sobre as imagens.

Com o segundo grupo de amostras, que foi submetido a tratamento térmico in situ, realizou-se a rampa de crescimento nos tempos de 20, 40 e 60 min. Foi escolhido o intervalo de 20 min entre as amostras devido ao resultado observado anteriormente e pouco tempo de máquina disponível. Os resultados obtidos por espectroscopia Raman (fig. 54) evidenciaram o mesmo comportamento anteriormente observado: leve diminuição da largura dos picos e aumento das razões  $I(D)/I(G)$  e  $I(2D)/I(G)$  com o tempo de crescimento. É interessante observar que a banda larga em  $1450\text{ cm}^{-1}$  está presente em todos os espectros, enquanto que nas amostras do grupo anterior essa banda reduzia de intensidade com o tempo. A formação de C  $sp^2$  amorfo, no caso do crescimento por MBE, pode estar relacionado a rugosidade do substrato. Quando temos um substrato com alta rugosidade, os átomos de carbono não possuem mobilidade na superfície para nuclear as ilhas de grafeno.



**Figura 54 – Resultados obtidos para as amostras crescidas a 950°C sobre AlN aquecido previamente a 1150°C por 1 h em vácuo.**

As imagens obtidas por AFM mostram a corrosão do substrato e a formação do grafeno (fig. 55). A figura 55(a) mostra a corrosão do cristal de AlN, com a formação de terraços e estruturas piramidais. O etching dos primeiros nanômetros do substrato eleva a rugosidade. Mesmo assim, é possível observar a formação de grafeno sobre a superfície desses terraços, cobrindo a superfície. As estruturas micrométricas formadas vão evoluindo para pequenas esferas, similarmente às outras amostras, depositando-se uma sobre as outras, corroborando a observação sobre a intensidade e largura do pico 2D, que aumenta devido ao empilhamento não epitaxial de diversas ilhas de grafeno.



**Figura 55 – Imagens obtidas por AFM do substrato logo após o pré-tratamento em vácuo (a) e das amostras crescidas 20 (b), 40 (c) e 60 min (d) a 950°C sobre AlN. Os respectivos valores de rugosidade estão escritos sobre as imagens.**

Foi realizada a caracterização elétrica das amostras e os resultados são apresentados na tabela 7. Em todos os casos, o filme formado é do tipo p. Ainda, observa-se o comportamento diferente das amostras de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; a mobilidade e a densidade de portadores de carga aumentam com o tempo de crescimento enquanto a resistência de folha diminui. Esses valores foram compatíveis com o reportado por outras investigações (JERNG et al., 2012; JERNG et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2013). Infelizmente, não se realizou a medida de espessura dos filmes formados, não sendo possível confirmar a suposição da relação entre número de camadas e as características elétricas. Assim, também não foi possível determinar a taxa de deposição e o coeficiente de adesão.

**Tabela 7 – Resultados obtidos através da técnica de van der Pauw para as amostras de grafeno crescidas sobre AlN a 950°C. Todas as amostras são do tipo p. Utilizou-se, para todas as análises, a corrente de 10 µA.**

<b>Grupo de amostras</b>	<b>Tempo de crescimento (min)</b>	<b>μ (cm<sup>2</sup>/V.s)</b>	<b>D (10<sup>13</sup>/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>R<sub>s</sub> (kΩ/□)</b>
<b>1h - 1150°C - 10<sup>-8</sup>mbar</b>	20	6,06	2,42	42,65
	40	13,91	3,08	14,59
	60	10,33	5,54	10,93
<b>O<sub>2</sub> plasma</b>	30	16,95	2,52	14,64
	45	15,08	3,29	12,60
	60	26,15	10,90	2,19

Preliminarmente, os resultados levam a afirmar que a qualidade e as características elétricas do filme de grafeno formado sobre AlN depende da rugosidade do substrato. Também é possível afirmar que a espessura do filme aumenta com o tempo de crescimento, ainda que tais camadas possuam cristalitos cada vez menores.

## 6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

As amostras de grafeno processadas em vapor de água foram analisadas por XPS e XANES, e, a partir dos dados obtidos, foi possível demonstrar que tratamentos térmicos levam a funcionalização e alteração da estrutura  $sp^2$  do grafeno. Os resultados de XPS demonstraram o aumento da contribuição  $sp^3$  na faixa de temperatura 400-500°C. Essa observação é corroborada pelas análises de XANES, que demonstram a corrugação do material nessa faixa de temperatura.

Quanto a incorporação de D em amostras de grafeno sobre  $SiO_2$ , conclui-se que a exposição do grafeno a 10 mbar de  $D_2^{18}O$  logo após o tratamento em vácuo leva a formação de ligações químicas (epóxi, alcoóis e éteres). Porém, o aquecimento a baixas temperaturas apenas forma funcionalidades nos defeitos anteriormente induzidos pelo tratamento em vácuo. Também resulta na intercalação da  $D_2^{18}O$  entre o grafeno e o substrato, ou seja, adsorvendo-se fisicamente. Isso é observado pelos resultados de Raman, onde se observa menores valores de dopagem em relação à amostra tratada em 600°C, concordando com o processo de adsorção física a partir dos contornos de grão, explicado por Bom et al. Esse processo pode ser visualizado com os resultados de NRA de D, indicando claramente essas faixas de incorporação. A corrugação da estrutura na faixa de 400-500°C indica o começo da modificação do cenário. Atinge-se energia suficiente para induzir reações químicas nos contornos de grão, levando a modificação estrutural, ou seja, a criação das funcionalidades oxigenadas (epóxi, alcoóis e éteres) para além da “passivação” dos defeitos induzidos pelo tratamento em vácuo. No tratamento a 600°C, tais reações químicas possivelmente levam ao etching, consequentemente levando a recuperação da planaridade, diminuição do tamanho de cristalito e aumento da dopagem oxidativa.

Análises por reação nuclear poderão trazer muitas informações adicionais. A quantificação de  $^{18}O$  possibilitará correlacionar a quantidade de  $^{18}O$  incorporada com a quantidade de defeitos. Também será possível verificar a dessorção dessas espécies, auxiliando na caracterização do mecanismo de adsorção física e química, bem como do processo de *etching* do grafeno.

Deve-se ainda investigar os efeitos das modificações induzidas pelos tratamentos em água no processo de deposição de filmes finos sobre o grafeno. Otimizando os parâmetros

do tratamento das amostras previamente a deposição por ALD, pode-se garantir a deposição de filmes de dielétricos de alta qualidade. Isso consiste em uma importante etapa para a utilização desse material na indústria microeletrônica.

Já os tratamentos em NO evidenciaram três efeitos: remoção de resíduos de PMMA, introdução de N na rede do cristalina e etching do grafeno. Aponta-se que tais resultados são devidos, muito possivelmente, à mistura de gases NO e NO<sub>2</sub> durante o processamento do grafeno. Enquanto o último oxida resíduos de C amorfo e, ainda, pode levar ao *etching*, o NO leva a introdução de N na rede do grafeno, como foi observado por XPS. Três diferentes tipos de N são observados: do tipo pirrólico, piridínico e grafítico.

Alguns experimentos devem ser realizados para comprovar os efeitos dos gases NO e NO<sub>2</sub>. Além de testes com gases puros ou mesmo misturas controladas, análises de AFM devem ser conduzidas para confirmar a remoção do PMMA. Ainda, pode-se testar o efeito do tempo em tratamentos à baixa temperatura como também o efeito da pressão do gás.

Uma vez que se comprovou a incorporação de N, mesmo que em baixa quantidade, o estudo complementar com CO deve ser realizado a fim de testar a possibilidade de passivação de defeitos.

Em ambos os casos, seja no processamento térmico do grafeno em vapor de água seja em óxido nítrico, existe a possibilidade de testar as hipóteses em camadas de grafeno produzidas por MBE. Essas amostras podem ser produzidas controlando o número de camadas e a quantidade de defeitos, diretamente sobre um substrato de escolha. Assim, será possível investigar a influência do substrato no processo de incorporação, bem como papel dos contornos de grão no processo de adsorção e etching.

Para tanto, será necessário dominar o processo de produção de grafeno por MBE. Muitos esforços tem sido desenvolvidos nesse sentido, e a contribuição desse trabalho foi mostrar que é possível realizar a síntese de nanoestruturas de grafeno sobre substratos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e AlN(0001). Embora em ambos os casos sejam necessários mais experimentos para validar as conclusões, podemos parcialmente estabelecer que, sobre Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, o crescimento de grafeno por MBE tem uma taxa de 1 monocamada por minuto. Ainda, a qualidade cristalina do filme formado e a espessura aumentam com o tempo de crescimento. Os resultados obtidos para o crescimento sobre AlN(0001) levam a afirmar que a qualidade e as características elétricas do filme de grafeno dependem da rugosidade do substrato. Também é possível afirmar que a espessura do filme aumenta com o tempo de crescimento, ainda que tais camadas possuam cristalitos cada vez menores.



Uma vez que é possível crescer grafeno sobre  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e  $\text{AlN}(0001)$ , é necessário construir a cinética de crescimento para obter, de forma mais precisa, a taxa de deposição do material. A investigação preliminar que foi conduzida deixa em aberto algumas hipóteses. Pode-se verificar se o número de camadas dos filmes sintetizados influencia de fato na mobilidade dos portadores de carga. Outra importante questão é a utilização de técnicas de preparação da superfície com caracterização *in situ*. Assim, pode-se garantir se a superfície é realmente terminada em N e se encontra livre de contaminantes.

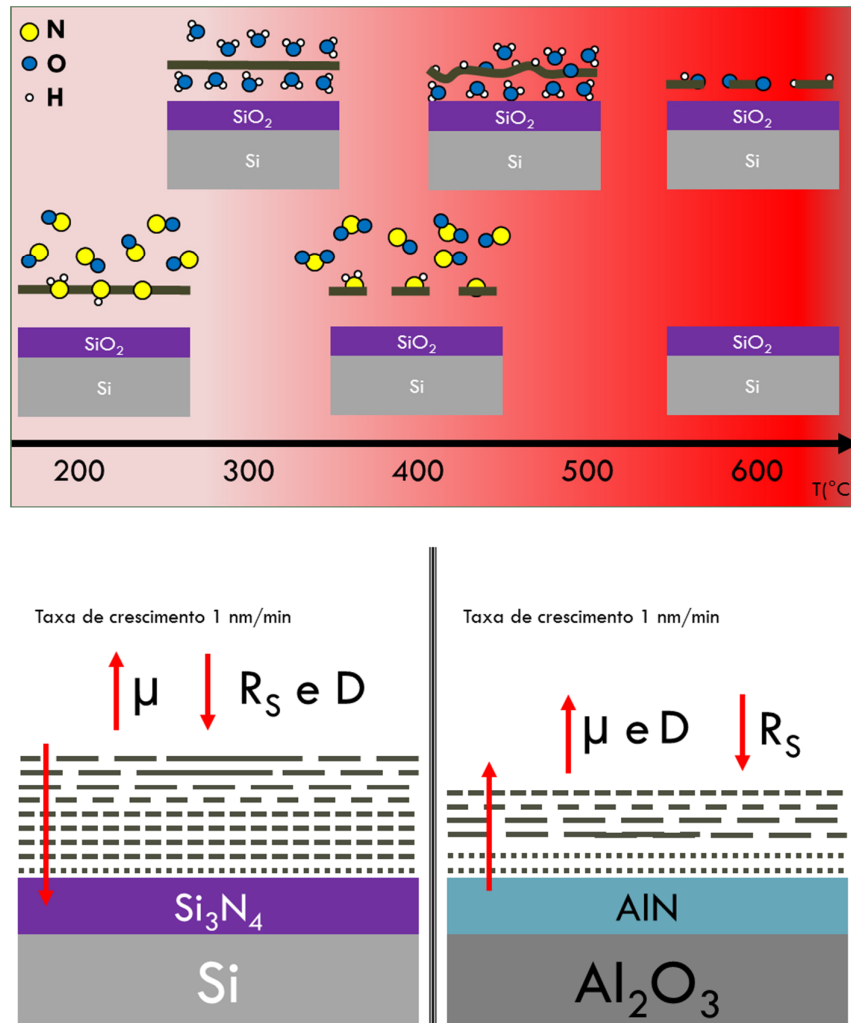


Figura 56 – Resumo ilustrado das conclusões obtidas no processamento térmico do grafeno em vapor de água e óxido nítrico (superior) e na síntese de nanografeno pela técnica de MBE (inferior).

## REFERÊNCIAS

- History of Carbon, University of Kentucky, 2002. Disponível em <<http://www.caer.uky.edu/carbon/history/carbonhistory.shtml>>. Acesso em: 22 jun. 2018.
- SENESE, F.; Who discovered carbon? Disponível em: <<http://antoine.frostburg.edu/chem/senese/101/inorganic/faq/discovery-of-carbon.shtml>>. Acesso em: 22 jun. 2018.
- KROTO, H. et al.; C60: Buckminsterfullerene, **Nature**, v. 318, n. 6042, p. 162-163, 1985
- IJIMA, S.; Helical microtubules of graphitic carbon, **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991
- A imagem foi retirada dos arquivos da Wikipédia. Disponível em: <[https://en.wikipedia.org/wiki/File:Eight\\_Allotropes\\_of\\_Carbon.png](https://en.wikipedia.org/wiki/File:Eight_Allotropes_of_Carbon.png)>. Acesso em: 22 jun. 2018.
- THOSTENSON, E.T. et al.; Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review, **Composites Science and Technology**, v. 61, p. 1899, 2001
- NOVOSELEV, K. S. et al., Electric field effect in atomically thin carbon films, **Science**, v. 306, p. 666, 2004
- TSOUKLERI, G. et al.; Subjecting a Graphene Monolayer to Tension and Compression, **Small**, v. 5, n. 21, p. 2397, 2009
- EFTEKHARI, A. et al.; Curly graphene with Specious Interlayers Displaying Superior Capacity for Hydrogen Storage, **J. Phys. Chem. C**, v. 117, n. 48, p. 25845, 2013
- POP, E. et al.; Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications, **MRS Bulletin**, v. 37, p. 1273, 2012
- BUNCH, J. S.; Mechanical and electrical properties of graphene sheets, Tese (doutorado em física), Cornell University, Ithaca NY (2008)
- CASTRO NETO, A. H. et al.; The electronic properties of graphene, **Reviews of Modern Physics**, v. 81, p. 110 2009
- CHEN et al.; Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO<sub>2</sub>, **Nature Nanotechnology**, vol. 3, pp. 206-209, 2008
- WOLTORNIST, S. et al.; Conductive Thin Films of Pristine Graphene by Solvent Interface Trapping, **ACS Nano**, v. 7, n. 8, p. 7062, 2013
- FALCOVSKY, L. Optical properties of graphene, **J. Phys.: Conf. Ser.**, v. 129, p. 012004, 2008
- GEIM, A. and NOVOSELOV, K. S.; The rise of graphene, **Nature Materials**, v. 6, n. 3, p. 183-191, 2007
- NOVOSELOV, K. et al.: Electric field effect in atomically thin carbon films, **Science**, v. 306, p. 666, 2004
- LHERBIER, A. et al.; Charge Transport in Chemically Doped 2D Graphene, **Phys. Rev. Lett.**, v. 101, p. 036808, 2008
- NOVOSELOV, K. S.; A roadmap for graphene, **Nature**, v. 490 n. 11, p. 192, 2012

COLOMBO, L. et al.; Graphene Growth and Device Integration, **Proceedings of the IEEE**, v. 101, n. 7, 2013

XUESONG LI et al.; Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils, **Science**, v. 324, p. 1312, 2009

MATTEVI, C. et al.; A review of chemical vapor deposition of graphene on copper, **J. Mater. Chem.**, v. 21, p. 3324, 2011

BHAVIRIPUDI, S. et al.; Role of Kinetic Factors in Chemical Vapor Deposition Synthesis of Uniform Large Area Graphene Using Copper Catalyst, **Nano Lett.**, v. 10, n. 10, p. 4128–4133, 2010

XUESONG LI et al.; Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling, **Nano Lett.**, v. 9, n. 12, p. 4268–4272, 2009

CI, L. et al.; Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains, **Nat. Mater.**, v. 9, n. 5, p. 430–435, 2010

JALILI, S. and VAZIRI, R.; Study of the electronic properties of Li-intercalated nitrogen doped graphite, **Mol. Phys.**, v. 109, n. 5, p. 687–694, 2011

LHERBIER et al.; Charge Transport in Chemically Doped 2D Graphene, **Phys. Rev. Lett.**, v. 101, p. 036808, 2008

WEI, D. C. et al.; Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties, **Nano Lett.**, v. 9, n. 5, p. 1752–1758, 2009

USACHOV, D. et al.; Nitrogen-Doped Graphene: Efficient Growth, Structure, and Electronic Properties, **Nano Lett.**, v. 11, n. 12, p. 5401–5407, 2011

XU, J. X. et al.; Sulfur and Nitrogen Co-Doped, Few-Layered Graphene Oxide as a Highly Efficient Electrocatalyst for the Oxygen-Reduction Reaction, **ChemSusChem**, v. 6, p. 493–499, 2013

BIRÓ, L. P. and LAMBIN, P.; Grain boundaries in graphene grown by chemical vapor deposition, **New Journal of Physics**, v. 15, p. 035024, 2013

JING, N. et al.; Effect of defects on Young's modulus of graphene sheets: a molecular dynamics simulation, **RSC Adv.**, v. 2, p. 9124–9129, 2012

WANG, B. and PANTELIDES, S. T.; Controllable healing of defects and nitrogen doping of graphene by CO and NO molecules, **Physical Review B**, v. 83, p. 245403, 2011

WEHLING, T. O. et al.; Resonant Scattering by Realistic Impurities in Graphene, **Phys. Rev. Lett.**, v. 105, p. 056802, 2010

ROBINSON, J. P. et al.; Adsorbate-Limited Conductivity of Graphene, **Phys. Rev. Lett.**, v. 101, p. 196803, 2008

LOPEZ-BEZANILLA, A. et al.; Chemical Functionalization Effects on Armchair Graphene Nanoribbon Transport, **Nano Lett.**, v. 9, n. 7, p. 2537, 2009

JIAO, L. et al.; Creation of Nanostructures with Poly(methyl methacrylate)-Mediated Nanotransfer Printing, **J. AM. CHEM. SOC.**, v. 130, p. 12612, 2008

HER, M. et al.; Graphene transfer with reduced residue, **Physics Letters A**, v. 377, n. 21, p. 1455, 2013

KANG, J. et al.; Graphene transfer: key for applications, **Nanoscale**, v. 4, p. 5527, 2012

GORANTLA, S. et al.; A universal transfer route for graphene, **Nanoscale**, v. 6, p. 889, 2014

LIANG, X. et al.; Toward Clean and Crackless Transfer of Graphene, **ACS Nano**, v. 5, n. 11, p. 9144, 2011

PIRKLE, A. et al.; The effect of chemical residues on the physical and electrical properties of chemical vapor deposited graphene transferred to SiO<sub>2</sub>, **Appl. Phys. Lett.**, v. 99, p. 122108, 2011

CUNGE, G. et al.; Dry efficient cleaning of poly-methyl-methacrylate residues from graphene with high density H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> plasmas, **Journal of Applied Physics**, v. 118, p. 123302, 2015

KEDZIERSKI, J. et al.; Graphene-on-Insulator Transistors Made Using C on Ni Chemical-Vapor Deposition, **IEEE Electron Device Letters**, v. 30, n. 7, p. 745–747, 2009

ISHIGAMI, M. et al.; Atomic structure of graphene in SiO<sub>2</sub>, **Nano Letters**, v. 7, n. 6, p. 1643, 2007

XIE, W. et al.; Clean graphene surface through high temperature annealing, **Carbon**, v. 94, p. 740, 2015

Ryu et al.; Atmospheric Oxygen Binding and Hole Doping in Deformed Graphene on a SiO<sub>2</sub> Substrate, **Nano Letters**, v. 10, n. 12, p. 4944, 2010

XU, H. et al. Investigating the Mechanism of Hysteresis Effect in Graphene Electrical Field Device Fabricated on SiO<sub>2</sub> Substrates using Raman Spectroscopy, **Small**, v. 8, n. 18, p. 2833, 2012

CHENG, Z. et al.; Toward Intrinsic Graphene Surfaces: A Systematic Study on Thermal Annealing and Wet-Chemical Treatment of SiO<sub>2</sub>-Supported Graphene Devices, **Nano Letters**, v. 11, n. 2, p. 767-771, 2011

FAN, X. F. et al.; Interaction between graphene and the surface of SiO<sub>2</sub>, **J. Phys.: Condensed Matter**, v. 24, p. 305004, 2012

SUZUKI, S. et al.; Structural Instability of Transferred Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition against Heating, **J. Phys. Chem. C**, v. 117, n. 42, p. 22123, 2013

CABRERA-SANFELIZ, P. and DARLIN, G. R.; Dissociative Adsorption of Water at Vacancy Defects in Graphite, **J. Phys. Chem. C**, v. 111, p. 18258, 2007

LEENAERTS, O. et al.; Adsorption of H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, NO<sub>2</sub>, and NO on graphene: A first-principles study, **PHYSICAL REVIEW B**, v. 77, p. 125416, 2008

Lee et. Al., **JACS**, v. 136, p. 6634, 2014

LEE, J. et al.; Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene, **Nature Communications**, v. 3, p. 1024, 2012

N. M. BOM, Processamento físico-químico de semicondutores de alta-mobilidade de portadores: germânio e grafeno, Tese (doutorado em microeletrônica), Instituto de física, UFRGS, POA (2015)

BOM, N. et al.; Water Incorporation in Graphene Transferred onto SiO<sub>2</sub>/Si Investigated by Isotopic Labeling, **J. Phys. Chem. C**, v. 120, n. 1, p. 201, 2016

CHO, A. Y. and ARTHUR, J. R.; Molecular beam epitaxy, **Prog. Solid State Chem.**, v. 10, n. 3, 157–192, 1975

HENINI, M.; Molecular Beam Epitaxy: From Research to Mass Production. Elsevier Science, 1<sup>st</sup> edition, 2012

ARTHUR, R. J.; Molecular Beam Epitaxy, **Surface Science**, v. 500, n. 1, p. 189-207, 2001

MOREAU, E. et al.; Graphene growth by molecular beam epitaxy using a solid carbon source, **Phys. Status Solidi A**, v. 207, n. 2, p. 300–303, 2010

PARK, J. et al.; Epitaxial Graphene Growth by Carbon Molecular Beam Epitaxy (CMBE), **Adv. Mater.**, v. 22, p. 4140–4145, 2010

LEE, C. M. and CHOI, J.; Direct growth of nanographene on glass and postdeposition size control, **APPLIED PHYSICS LETTERS**, v. 98, p. 183106, 2011

LIPPERTI, G. et al.; Direct graphene growth on insulator, **Phys. Status Solidi B**, v. 248, n. 11, p. 2619-2622, 2011

LIPPERTI, G. et al.; Molecular beam growth of micrometer-size graphene on mica, **Carbon**, v. 52, p. 40-48, 2013

JERNG, S. K. et al.; Nanocrystalline Graphite Growth on Sapphire by Carbon Molecular Beam Epitaxy, **J. Phys. Chem. C**, v. 115, n. 11, p. 4491–4494, 2011

RYOU, J. and HONG, S.; First-principles study of carbon atoms adsorbed on MgO(100) related to graphene growth, **Current Applied Physics**, v. 13, p. 327-330, 2013

CHENG, T. S. et al.; High temperature MBE of graphene, **J. Vac. Sci. Technol. B**, v. 34, n. 2, p. 02L101, 2016

- PLAUT, A.S. et al.; Exceptionally large migration length of carbon and topographically-facilitated self-limiting molecular beam epitaxial growth of graphene on hexagonal boron nitride, **Carbon**, v. 114, p. 579-584, 2017
- WOFFORD, J. M. et al.; A hybrid MBE-based growth method for large-area synthesis of stacked hexagonal boron nitride/graphene heterostructures, *Scientific Reports*, v. 7, Article number: 43644, 2017
- The International Technology Roadmap for Semiconductors 2013, disponível em <[www.itrs.net/Links/2013ITRS/Home2013.htm](http://www.itrs.net/Links/2013ITRS/Home2013.htm)> Acesso em: 10 jun. 2016
- SCHWIERZ, F., Graphene Transistors, **Nature Nanotechnology**, v. 5, p. 487, 2010
- MARTIN-FERNANDEZ, I et al.; Direct Growth of Graphene Nanoribbons for Large-Scale Device Fabrication, **Nano Letters**, v. 12, n. 12, p. 6175, 2012
- DUBLAK, B. et al.; Substrate-assisted nucleation of ultra-thin dielectric layers on graphene by atomic layer deposition, **Applied Physics Letters** v. 100, p. 173113, 2012
- MCCORMICK, T. A., Lattice study of a Janus interface, **Physical Review E**, v. 68, p. 061601, 2003
- ZHANG, X. et al.; Hydrophobicity at a Janus Interface, **SCIENCE**, v. 295, n. 5555, p. 663-666, 2002
- LEE, D et al.; Two-Dimensional Water Diffusion at a Graphene–Silica Interface, **JACS**, v. 136, n. 18, p. 6634-6642, 2014
- ZHENG, L. et al.; Improvement of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films on Graphene Grown by Atomic Layer Deposition with Pre-H<sub>2</sub>O Treatment, **ACS Appl. Mater. Interfaces**, vol. 6, n. 10, p. 7014, 2014
- GONG, C. et al.; Rapid Selective Etching of PMMA Residues from Transferred Graphene by Carbon Dioxide, **J. Phys. Chem. C**, v. 117, p. 23000–23008, 2013
- HERMAN, M. A. and SITTER, H. et al.; *Molecular Beam Epitaxy Fundamentals and Current Status*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1989
- QURAT-UL-AIN; dissertação de mestrado, Molecular Beam Epitaxy and Characterization of Graphene Films on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si Templates, Dissertação (mestrado em física), UniFreiburg, Berlin (2017)
- PEZZI, P. R.; Avanços na determinação da distribuição em profundidade de elementos leves com resolução subnanométrica utilizando reações nucleares ressonantes, Dissertação (mestrado em física), Instituto de Física, UFRGS, POA (2004),
- SALGADO, M. D. T.; Estudo experimental de filmes ultrafinos de oxinitreto de silício por substituição isotópica e perfilometria com resolução subnanométrica, Tese (doutorado em física), Instituto de Física, UFRGS, POA (1999)
- SOARES, G. V. et al.; Water vapor interaction with silicon oxide films thermally grown on 6H-SiC and on Si **Appl. Phys. Lett.**, v. 95, p. 191912, 2009
- C. E. DRIEMEIR, Físico-química do hidrogênio em óxidos e silicatos de háfnio para aplicação como dielétrico de porta, Tese (doutorado em física), Instituto de Física, UFRGS, POA (2008)
- MOLLER, W. and BESENBACHER, F.; Note on the <sup>3</sup>He+D nuclear-reaction cross-section, **Nuclear Instruments & Methods**, v. 168, n. 1-3, p. 111, 1980
- GUSEV, E.P. et al.; Growth and characterization of ultrathin nitrided silicon oxide films **IBM J. RES DEVELOP**, v. 43, n. 3, p. 265-286, 1999
- SAWICKI, J.A. et al.; Absolute calibration of the <sup>15</sup>N(d,  $\alpha$ )<sup>13</sup>C and <sup>15</sup>(p,  $\alpha$ )<sup>12</sup>C reaction cross sections, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B15**, v. 15, n. 1, p. 530-534, 1986
- HÄHNNER, G.; Near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy as a tool to probe electronic and structural properties of thin organic films and liquids, **Chem. Soc. Rev.**, v. 35, p. 1244, 2006
- BIANCONI, A.; Surface X-ray absorption spectroscopy: Surface EXAFS and surface XANES, **Applications of Surface Science**, v. 6, n. 3, p. 392, 1980
- WATTS, B. et al.; Methods in carbon K-edge NEXAFS: Experiment and analysis, **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 151, n. 2, p. 105, 2006

WATTS and WOLSTENHOME; An introduction of surface analysis by XPS and AES, John Wiley & Sons, Ltd Jan 2005

VICKERMAN, J.C. and GILMORE, I.S.; Surface Analysis: The Principal Techniques, Wiley, 2nd Edition, Apr 2009

RAMAN, C. V. and KRISHNAN, K. S.; A New Type of Secondary Radiation, **Nature**, v. 121, p. 501–502, 1928

STRUTT, J.; On the light from the sky, its polarization and color, **Philosophical Magazine**, v. 41, n. 273, p. 274-279 1871

DRAGO, R. S.; Physical methods for chemists, Saunders College Pub., 2nd Edition, 1992

LASERNA, J.J.; Modern Techniques in Raman Spectroscopy, Wiley, Sep. 1996

TUINSTRAN, F. and KOENING, J. L.; Raman Spectrum of Graphite, **The Journal Of Chemical Physics**, v. 53, n. 3, p. 1126, 1970

FERRARI, A.C. and ROBERTSON, J., Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, **Physical Review B**, v. 61, n. 20, p. 14095, 2000

FERRARI, A. C. and BASKO, D. M.; Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, **Nature Nanotechnology**, v. 8, p. 235, 2013

MALARD, L.M. et al.; Raman spectroscopy in graphene, **Physics Reports**, v. 473, p. 51, 2009

Van der PAUW, L.J.; A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape, **Philips Technical review**, v. 20, n. 8, p. 220, 1958/59

JALILI, N. and LAXMINARAYNA, K.; Review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences, **Mechatronics**, n. 14, p. 907–945, 2004

BINNING, G. et al.; Atomic Force Microscope, **Phys. Rev. Lett.**, n. 56, p. 930, 1986

PEREIRA, D. E. D. and da SILVA, C. Jr. E.; Improvement of AFM as an analytical Instrument for Residual Lignin Characterization, **Proceedings International Symposium on Wood and Pulping Chemistry**, Helsinki, Finland, June 1995

PEREIRA, D. E. D. et al.; The use of AFM to investigate the delignification process: Part I - AFM performance by differentiating pulping processes, **ATIP magazine**, v. 56, n. 2, Mai 2001

LARCIPRETE, R. et al; Atomic Oxygen on Graphite: Chemical Characterization and Thermal Reduction, **J. Phys. Chem. C**, v. 116, p. 9900, 2012

XIE, W. et al.; Clean graphene surface through high temperature annealing, **Carbon**, v. 94, p. 740, 2015

PACILÉ, D. et al.; Near-Edge X-Ray Absorption Fine-Structure Investigation of Graphene, **Phys. Rev. Lett.**, v. 101, p. 066806, 2008

LEE, V. et al.; Large-Area Chemically Modified Graphene Films: Electrophoretic Deposition and Characterization by Soft X-ray Absorption Spectroscopy, **Chem. Mater.**, v. 21, n. 16, p. 3905–3916, 2009

LEE, V. et al.; Substrate Hybridization and Rippling of Graphene Evidenced by Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy, **Journal of Physical Chemistry Letters**, v.1, n. 8, p. 1247, 2010

BANERJEE, S. et al.; Near Edge X-ray Absorption Fine Structure Investigation of Order in Carbon Nanotube-based systems, **J. Phys. Chem. B**, v. 109, p. 8489, 2005

MAZONNI, S. et al.; Proton elastic scattering cross section on carbon from 350 keV to 3 MeV, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 136, p. 86-90, 1998

KUDIN, K. et al.; Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets, **Nano Lett.**, v. 8, p. 36–41, 2008

MULLER, N.; How to evaluate a Raman map with Origin Pro 9.0, disponível em <<http://niclasm.userpage.fu-berlin.de/Raman%20mapping%20tutorial/Tutorial.pdf>> Acesso em: 25 jun. 2018.

CASIRAGHI, C.; Doping dependence of the Raman peaks intensity of graphene close to the Dirac point **Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.**, v. 80, p. 233407, 2009

BASKO, D. M. et al.; Electron-electron interaction and doping dependence of the two-phonon raman intensity in graphene, **Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.**, v. 80, p. 165413, 2009

XU, H. et al.; Investigating the Mechanism of Hysteresis Effect in Graphene Electrical Field Device Fabricated on SiO<sub>2</sub> Substrates using Raman Spectroscopy, **Small**, v. 8, n. 18, p. 2833, 2012

CANÇADO, L. G. et al.; General equation for the determination of the crystallite size La of nanographite by Raman spectroscopy, **Appl. Phys. Lett.**, v. 88, p. 163106, 2006

BRUNA, M. et al.; Doping Dependence of the Raman Spectrum of Defected Graphene, **ACS Nano**, v. 8, n. 7, p. 7432, 2014

LEE, J. et al.; Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene, **Nature Communications**, v. 3, p. 1024, 2012

GONG C. et Al., Rapid Selective Etching of PMMA Residues from Transferred Graphene by Carbon Dioxide, **J. Phys. Chem. C**, v. 117, n. 44, p. 23000–23008, 2013

HONG, J. et al.; Origin of New Broad Raman D and G Peaks in Annealed Graphene, **Scientific Reports**, v. 3, p. 2700, 2013

Liu, L., et al.; Graphene Oxidation: Thickness-Dependent Etching and Strong Chemical Doping, **Nano Lett.**, v. 8, n. 7, 2008

OBERHUBER, F. et al.; Anisotropic etching of graphene in inert and oxygen atmospheres, **Phys. Status Solidi A**, v. 214, n. 2, p. 1600459, 2017

TSUKAHARA, H.; Gas-Phase Oxidation of Nitric Oxide: Chemical Kinetics and Rate Constant, **Nitric Oxide**, v. 3, n. 3, p. 191-198, 1999

SUSI, T. et al.; X-ray photoelectron spectroscopy of graphitic carbon nanomaterials doped with heteroatoms, **Beilstein J. Nanotechnol.**, v. 6, p. 177–192, 2015

SCHEDIN, F. et al.; Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene, **Nat. Mater.**, v. 6, p. 652-655, 2007

LIN, M-Y. et al.; Graphene films grown at low substrate temperature and the growth model by using MBE technique, **Journal of Crystal Growth**, v. 378, p. 333–336, 2013

OLIVEIRA, M. Jr. et al.; Mono- and few-layer nanocrystalline graphene grown on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by MBE, **Carbon**, v. 56, p. 339, 2013

LENSKI, D.R. and FUHRER, M.S.; Raman and optical characterization of multilayer turbostratic graphene grown via chemical vapor deposition, **Journal of Applied Physics**, v. 110, p. 013720, 2011

SUN et al.; Large-area uniform graphene-like thin films grown by chemical vapor deposition directly on silicon nitride, **Appl. Phys. Lett.**, v. 98, p. 252107, 2011

JERNG, S. K. et al., Graphitic Carbon Growth on MgO (100) by Molecular Beam Epitaxy, **J. Phys. Chem. C**, v. 116, n. 13, p. 7380-7385, 2012

## ANEXOS

### LISTA DE PUBLICAÇÕES DO AUTOR:

\* **G. K. ROLIM, S. A. CORRÊA, L. A. GALVES, J. M. J. LOPES, G. V. SOARES, C. RADTKE;** *Chemical and morphological modifications of single layer graphene submitted to annealing in water vapor;* Applied Surface Science, 427 (2018) 825–829

**G. K. ROLIM, A. L. GOBBI, G. V. SOARES, C. RADTKE;** *Oxygen Transport and Incorporation in Pt/HfO<sub>2</sub> Stacks Deposited on Germanium and Silicon;* Journal of Physical Chemistry. C, 119 (2015) 4079-4084.

**G. K. ROLIM, G. V. SOARES, C. RADTKE;** *The Role of Sulfur-Passivation in the Stability of HfO<sub>2</sub>/Ge Structures;* ECS Solid State Letters, 2, (2013) 43-45

**S. R. M. DA SILVA, G. K. ROLIM, G. V. SOARES, I. J. R. BAUMVOL, C. KRUG, L. MIOTTI, F. L. FREIRE, M. E. H. M. COSTA, C. RADTKE;** *Oxygen transport and GeO<sub>2</sub> stability during thermal oxidation of Ge;* APPLIED PHYSICS LETTERS, 100 (2012) 191907

**C. RADTKE, G. K. ROLIM, S. R. M. DA SILVA, G. V. SOARES, C. KRUG, I. J. R. BAUMVOL;** *Desorption of Ge Species during Thermal Oxidation of Ge and Annealing of HfO<sub>2</sub>/GeO<sub>2</sub> Stacks;* ECS Transactions (Online), 45 (2012) 137-144

**M. FARIAS, M. MARTINELLI, G. K. ROLIM;** *Immobilized molybdenum acetylacetonate complex on montmorillonite K-10 as catalyst for epoxidation of vegetable oils* Applied Catalysis. A, General (Print), 403 (2011) 119-127

\*A referência assinalada está diretamente relacionada a essa tese.



## TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS:

\* XV Brazilian MRS Meeting, Campinas (SP), setembro de 2016. Autores: G. K. ROLIM, T. O. FEIJO, G. V. SOARES, C. RADTKE. Simpósio: 2D Advanced Materials: Carbon/Graphene and Nano Composites. Título do trabalho: *Probing Water Adsorption on Graphene Incorporated in Thermal Treatments*. (Oral) A.OR6.21

46th IEEE Semiconductor Interface Specialists Conference, Arlington (VA), December 2015. Autores: G. K. ROLIM, G. V. SOARES, C. RADTKE. Simpósio: 3 - Poster Preview Session I- Ge and 2D Devices. Título do trabalho: *Platinum Effect in Post Deposition Annealing Performed on Ge/HfO<sub>2</sub>/Pt Structures*. (Poster) 3.2

221st ECS Meeting, Seattle (WA), 2012. Autores: C. RADTKE, G. K. ROLIM, S. R. M. DA SILVA, G. V. SOARES, C. KRUG, I. J. R. BAUMVOL. Simpósio: E2 - Graphene, Ge/III-V, Nanowires, and Emerging Materials for Post-CMOS Applications 4. Título do trabalho: *Desorption of Ge Species during Thermal Oxidation of Ge and Annealing of HfO<sub>2</sub>/GeO<sub>2</sub> Stacks*. v.45 p.137

\*A apresentação assinalada está diretamente relacionada a essa tese.