

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química
Bacharelado em Química Industrial

Lidiane da Silva Pluczinski

Obtenção de grafeno sobre substratos isolantes

Porto Alegre
2021

Lidiane da Silva Pluczinski

Obtenção de grafeno sobre substratos isolantes

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial à
obtenção do título de bacharela em Química
Industrial do Instituto de Química da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
Orientador: Prof. Dr. Claudio Radtke

Porto Alegre

2021

FICHA CATALOGRÁFICA

CIP - Catalogação na Publicação

Pluczinski, Lidiane da Silva
Obtenção de grafeno sobre substratos isolantes /
Lidiane da Silva Pluczinski. -- 2021.
52 f.
Orientador: Cláudio Radtke.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Química, Curso de Química Industrial, Porto Alegre,
BR-RS, 2021.

1. Grafeno. 2. CVD. 3. Parafina. I. Radtke,
Cláudio, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Lidiane da Silva Pluczinski

Obtenção de grafeno sobre substratos isolantes

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Química Industrial do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Claudio Radtke

Aprovado em:Porto Alegre,19 de novembro de 2021.

BANCA EXAMINADORA:

Professor Doutor Claudio Radtke
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Professora Doutora Silma Alberton Corrêa
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Professora Doutora Cristiane Pontes de Oliveira
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Aos meus amados pais, por todo amor e
incentivo ao longo dos anos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aos meus pais, Darcy e Rosalina, por sempre terem me incentivado a buscar os meus sonhos e aquilo que me traria felicidade, fornecendo uma base sólida na qual eu pude contar e confiar.

Ao meu companheiro de vida, Marcel, por sua fé inabalável em mim, por nos momentos em que eu não achava ser possível chegar até aqui, ter me abraçado e repetido incansáveis vezes o quanto eu era capaz.

Ao meu amigo de longa data, Caio, por me ouvir e acreditar que eu seria capaz de alcançar tudo aquilo que eu quisesse.

Às pessoas que a UFRGS me deu o prazer de conhecer, Henrique Dapont, minha primeira amizade dentro da universidade e melhor dupla de laboratório, obrigada pelas horas de conversa entre as aulas, todas as dúvidas solucionadas, pela companhia em fila do RU e para comer pão com maionese e churrasquinho ao final dos dias, com certeza tua amizade tornaram os dias difíceis mais leves.

Gabriel Ribas obrigada pela companhia e ajuda nas mais diversas horas.

Professor Cláudio Radtke, agradeço a oportunidade de ter desenvolvido essa pesquisa em conjunto ao senhor, por ter aberto as portas do seu laboratório e ter me proporcionado conhecer uma área de conhecimento totalmente nova e incrivelmente interessante.

Ao pessoal do laboratório LASIS, pela cordialidade e por terem me recebido tão bem, especialmente, Alexsandro Vieira pela companhia, conversas e toda a ajuda no laboratório.

Professora Leandra Campos, obrigada por ter me dado um voto de confiança quando cheguei a UFRGS, por ter me dado a oportunidade de ter trabalho junto a senhora em pesquisa e por todo seu auxílio durante a graduação. E ao pessoal do laboratório LMNO, Ingrid, Franciela, Leonardo, Cássio, Tais e ao pessoal do corredor K2, obrigada pelas conversas e companhia.

Agradeço a todos aqueles também que de alguma forma fizeram parte dessa trajetória e que contribuíram de maneira relevante para a execução desse trabalho.

“I am among those who think that science has great beauty. A scientist in his laboratory is not only a technician: he is also a child placed before natural phenomena which impress him like a fairy tale.”

(Marie Curie)

RESUMO

A busca por novos materiais que proporcionem alternativas e soluções para situações do cotidiano está sendo cada vez mais intensa. Neste contexto, o grafeno está em destaque. A técnica de deposição química em fase vapor (CVD) é a mais amplamente utilizada e com grande êxito para sua síntese. Já a respeito do processo de transferência, o polimetilmetacrilato (PMMA), é o material mais comumente utilizado como suporte. Dentro desse cenário, o presente estudo teve como objetivos i) sintetizar grafeno utilizando a técnica de CVD, aprimorando o processo clássico, visando evitar contaminações oriundas do tubo de quartzo fundido utilizado no forno e do porta-amostra e ii) aprimorar a técnica de transferência, testando um novo material suporte, parafina, como substituinte do PMMA. Com relação à síntese, foram ajustados os parâmetros e definidos os materiais a serem utilizados. As duas principais modificações ao processo clássico de síntese foram a adaptação de tubos internos ao de quartzo fundido e a utilização de uma caixa de tântalo para proteção adicional da amostra durante o processo. No que se refere a transferência, dois métodos utilizando a parafina foram testados: parafina em sua forma fundida e em solução de hexano. O material resultante foi analisado por espectroscopia Raman. Ambas as melhorias sugeridas pelas modificações ao processo clássico de síntese mostraram-se eficientes, uma vez que contaminações oriundas do tubo de quartzo fundido utilizado no forno e do porta-amostra não foram detectadas. Foi possível definir os parâmetros de síntese mais adequados e os materiais a serem utilizados. O processo de transferência mostrou a necessidade de aprimoramentos, visto que foi possível observar, em microscópio, que a remoção da camada de suporte catalítico de cobre não ocorreu de forma completa, sendo necessários estudos posteriores para averiguação dos motivos. Quanto à proposta de um material para substituir o PMMA, a parafina mostrou-se satisfatoriamente eficiente em ambos os métodos. Observando as razões entre as áreas os picos D e G obtidos nos espectros Raman característicos, foi possível notar que a quantidade de defeitos para o grafeno transferido por PMMA foi maior quando comparado as transferências à base de parafina. E observando as razões entre as áreas os picos 2D e G obtidos nos espectros Raman característicos, foi possível notar que a qualidade para o grafeno transferido por PMMA foi ~2,2 vezes menor que aquela obtidas pelas transferências a base de parafina. Analisando, em conjunto, os resultados apresentados pelas razões entre as áreas dos picos D e G e dos picos 2D e G, verificou-se que o grafeno transferido via solução de parafina apresentou um melhor conjunto de dados, pois apresentou baixo grau de defeitos e elevada qualidade. Isso demonstrou que a transferência proposta era eficiente em diminuir os defeitos e manter a qualidade do grafeno obtido. De modo geral, o presente estudo mostrou uma proposta de síntese e transferência que obteve grafeno de melhor qualidade do que as técnicas clássicas.

Palavras-chave: Grafeno. CVD. Parafina.

ABSTRACT

The search for new materials that provide alternatives and solutions for everyday situations is becoming more and more intense. In this context, graphene stands out. The chemical vapor deposition (CVD) technique is the most widely used and has great likelihood to achieve synthesis. Regarding the transfer process, polymethylmethacrylate (PMMA) is the most commonly used material as support. In this scenario, the present study aimed to i) synthesize graphene using the CVD technique, improving the classic process, in order to avoid contamination from the fused quartz tube used in the furnace and the sample holder and ii) to improve the transfer technique, testing a new support material, paraffin, as a PMMA replacement. Regarding the synthesis, the parameters were adjusted and the materials to be used were defined. The two main modifications to the classic synthesis process were the adaptation of internal tubes to that of fused quartz and the use of a tantalum box for additional protection of the sample during the process. Regarding the transfer, two methods using paraffin were tested: paraffin in its fused form and in hexane solution. The resulting material was analyzed by Raman spectroscopy. Both improvements suggested by the modifications to the classical synthesis process proved to be efficient, since contaminations from the fused quartz tube used in the furnace and from the sample holder were not detected. It was possible to determine the most suitable synthesis parameters and the materials to be used. The transfer process showed the need for improvements, as it was possible to observe under a microscope that the removal of the copper catalytic support layer did not occur completely, and further studies are needed to investigate the reasons. As for the proposal of a material to replace PMMA, paraffin proved to be satisfactorily efficient in both methods. Observing the ratios between the areas of the D and G peaks obtained in the characteristic Raman spectra, it was possible to notice that the number of defects for graphene transferred by PMMA was greater when compared to transfers based on paraffin. And analyzing the ratios between the 2D and G peak areas obtained in the characteristic Raman spectra, it was possible to notice that the quality for graphene transferred by PMMA was ~2.2 times lower than that obtained by paraffin-based transfers. Analyzing, together, the results presented by the ratios between the areas of the D and G peaks and the 2D and G peaks, it was noticed that the graphene transferred via paraffin solution presented a better data set, as it presented a low degree of defects and high quality. This could demonstrate that the proposed transfer method was efficient in reducing defects and maintaining the quality of the obtained graphene. In general, the present study showed a synthesis and transfer proposal that obtained better quality graphene than classical techniques.

Keywords: Graphene. CVD. Paraffin.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Exemplos de materiais 0D,1D e 2D.	15
Figura 2 – Grafeno	16
Figura 3 - Variados tipos de grafeno.	17
Figura 4 - Aplicações do grafeno na indústria e pesquisa.....	18
Figura 5 – Esquema genérico dos métodos <i>Top-down</i> e <i>Bottom-up</i>	18
Figura 6 - Estrutura básica da técnica de CVD	20
Figura 7 – Acúmulo do cobre na superfície do tubo de quartzo	23
Figura 8 - Configuração de forno sugerida.....	25
Figura 9 - Redução das dobras de grafeno.....	28
Figura 10 - Espectro Raman de um grafeno em um substrato de dióxido de silício para grafeno de camada única.....	29
Figura 11 – Caixa de Ta.....	31
Figura 12 – Configuração do forno.....	31
Figura 13 - Diagrama do fluxo de trabalho para a síntese de grafeno na reação LPCVD empregada neste estudo.....	32
Figura 14 – Amostra de grafeno após o espalhe de PMMA.....	33
Figura 15 - Esquema transferência via parafina.....	34
Figura 16 – Amostra de grafeno após o espalhe da solução de parafina.	35
Figura 17 – Espectros Raman para as amostras sintetizadas utilizando 5, 75 e 150 sccm de metano.	36
Figura 18 – Amostra de grafeno após a síntese sobre substrato de cobre.	37
Figura 19 – Processo de transferência via solução de parafina.	38
Figura 20 – Imagens obtidas via microscopia das amostras transferidas via solução de parafina.	40
Figura 21 – Espectro Raman obtido para as amostras transferidas via PMMA.	40
Figura 22– Espectro Raman obtido para as amostras transferidas via parafina fundida.	41
Figura 23 – Espectro Raman obtido para as amostras transferidas via solução de parafina.	41
Figura 24 - Área pico D/Área pico G e área pico 2D/Área pico G.	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens dos métodos <i>Top-down</i> e <i>Bottom-up</i>	19
Tabela 2 - Diferentes métodos de transferência de grafeno.	26
Tabela 3 – Custos para a síntese do grafeno.....	44
Tabela 4 – Custos para a transferência de grafeno de acordo com o método.	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

0D – zero dimensão

1D – uma dimensão

2D – duas dimensões

APCVD – Deposição química em fase vapor à pressão atmosférica (do inglês, *Atmospheric pressure chemical vapor deposition*)

CVD – Deposição química em fase vapor (do inglês, *Chemical vapor deposition*)

LPCVD – Deposição química em fase vapor a baixa pressão (do inglês, *Low pressure chemical vapor deposition*)

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PA – Para análise

PMMA – Polimetilmetacrilato

rpm – rotações por minuto

sccm – Centímetros cúbicos padrão por minuto (do inglês, *Standard cubic centimetres per minute*)

u.a. – Unidades arbitrárias

UHVCVD – Deposição química em fase vapor de ultra alto vácuo (do inglês, *Ultra high vacuum chemical vapor deposition*)

LISTAS DE SÍMBOLOS

% – Por cento

~ – Aproximadamente

μm – Micrometro

Ar – Argônio

C – Carbono

CH_4 – Gás metano

cm – Centímetros

cm^2 – centímetros quadrados

Cu – Cobre

Cu_2O – Óxido de cobre (I) ou óxido cuproso

CuO – Óxido de cobre (II) ou óxido cúprico

g – Grama

$\text{g}\cdot\text{cm}^3$ – gramas por centrimetro cúbico

H – Hidrogênio

h – Hora

H_2 – Gás hidrogênio

H_2O – Água

HCl – Ácido clorídrico

HNO_3 – Ácido nítrico

K – Graus Kelvin

m – Metro

m/m – Massa por massa

m/v – Massa por volume

mm – Milímetros

Ni – Níquel

nm – Nanometro

$^{\circ}\text{C}$ – Graus Celsius

s – Segundos

Si – Silício

SiO – Óxido de silício

SiO_2 – Dióxido de silício

SiO_4 – Silicatos

SiO_x – Óxidos de silício

Ta – Tântalo

V – Volts

W – Watts

α – Alfa

β – Beta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 MATERIAIS 2D	15
2.2 GRAFENO	15
2.2.1 Grafeno na indústria e pesquisa	17
2.3 MÉTODOS DE SÍNTESE DO GRAFENO	18
2.3.1 CVD	20
2.3.2 Otimização do processo de CVD	22
2.4 TRANSFERÊNCIA DO GRAFENO	26
2.5 CARACTERIZAÇÃO DO GRAFENO	28
3 OBJETIVO	30
4 MATERIAIS E METODOLOGIA	31
4.1 SÍNTESE DO GRAFENO	31
4.2 TRANSFERÊNCIA	32
4.2.1 Método via PMMA	33
4.2.2 Método via Parafina fundida	34
4.2.3 Método via Solução de parafina	34
4.3 CARACTERIZAÇÃO	35
5 DISCUSSÃO E RESULTADOS	36
6 CUSTOS	44
7 CONCLUSÃO	46
REFERÊNCIAS	48

1 INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais que proporcionem alternativas e soluções para situações do cotidiano está sendo cada vez mais intensa. Neste contexto, pesquisas envolvendo nanomateriais estão ganhando maiores destaques. Dentre os nanomateriais, o grafeno é um material bidimensional (2D) que consiste de uma única camada de átomos de carbono com hibridização sp_2 organizados em uma estrutura hexagonal, com propriedades excepcionais e uma ampla gama de aplicações. Cogitado como material do futuro e de substituição de silício em algumas aplicações, o grafeno, desde de seu isolamento em 2004, instiga pesquisadores ao redor do mundo em desenvolver e melhorar as técnicas de obtenção assim como de transferência visando a aumentar a qualidade e proporcionar uma produção em escala industrial.

Entre essas técnicas, a técnica de deposição química em fase vapor (CVD - *Chemical vapor deposition*) é a mais amplamente utilizada e com grande êxito em sua execução. Entretanto, ainda são necessários estudos que elucidem melhor as variáveis que interferem no processo de síntese do grafeno. Uma das variáveis que podem interferir na síntese e por consequência na qualidade do grafeno obtido são contaminações oriundas do tubo de quartzo fundido e do substrato catalítico utilizado. Propostas quanto a esse problema já foram levantadas e indicam resultados satisfatórios.

Já a respeito do processo de transferência, o polimetilmetacrilato (PMMA), material mais comumente utilizado como suporte, apresenta algumas características que resultam em uma redução na qualidade do grafeno obtido. Para contornar essa influência negativa do material de suporte durante a transferência, vem se sugerindo a utilização de materiais alternativos como suporte, entre eles ceras e parafina, que apresentam menor interação com o grafeno.

Sendo assim, o presente estudo abordou a definição de grafeno, sua síntese e transferência além da caracterização por espectroscopia Raman.

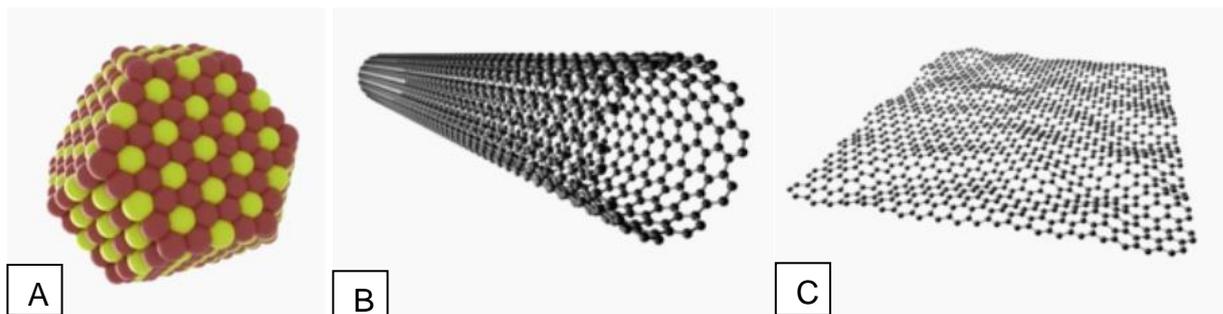
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIAIS 2D

As propriedades de um material não são apenas regidas pela sua composição química, mas também pelo seu tamanho, principalmente quando está se trabalhando em escala nanométrica. Propriedades como condutividade elétrica, reatividade química e interação com a luz visível são exemplos de propriedades que podem se alterar conforme se reduz o tamanho do material.¹

Nanomateriais são amplamente classificados conforme o número total de dimensões nanoscópicas que possuem. Uma nanopartícula, chamada de material 0D (zero-dimensão), possui todas as três dimensões em escala nanométrica, por exemplo, o ponto quântico. Já quando há duas dimensões em escala nanométrica e uma outra muito maior, então é um material 1D (uma dimensão) ou nanotubo/nanofio, sendo um exemplo muito conhecido o nanotubo de carbono. Quando apenas uma dimensão é em escala nanométrica, obtêm-se materiais 2D (duas dimensões), por exemplo o grafeno. Na figura 1 são mostrados exemplos citados de materiais 0D, 1D e 2D.

Figura 1 - Exemplos de materiais 0D,1D e 2D.



Legenda: (A) 0D: Ponto quântico, (B) 1D: Nanotubo de carbono e (C) 2D: Folha de grafeno.

Fonte: Adaptado de OSSILA LTD (Reino Unido). **2D Materials: An Introduction to Two-Dimensional Materials**. 2021. Disponível em: <https://www.ossila.com/pages/introduction-2d-materials>. Acesso em: 17 jun. 2021.

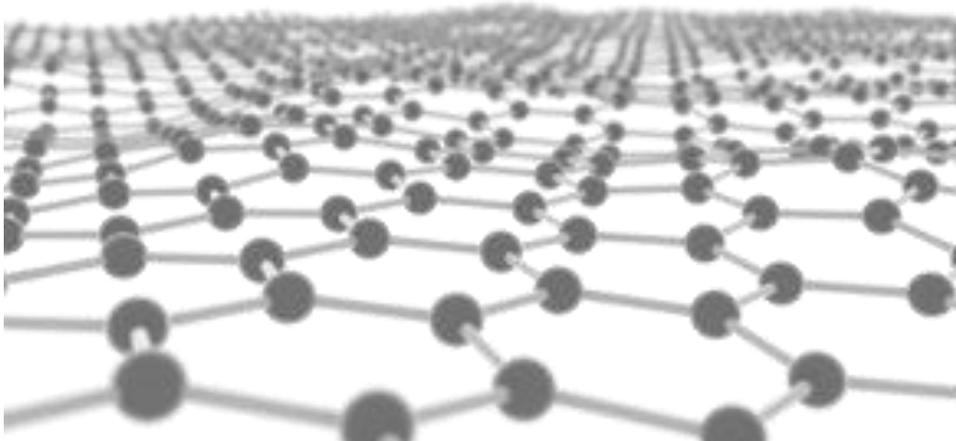
2.2 GRAFENO

Descoberto em 2004, o termo grafeno deriva do prefixo “*graf*” de grafite e o sufixo “*eno*” referente a ligação dupla carbono-carbono.² O grafeno, figura 2, é um

material 2D que consiste de uma única camada de átomos de carbono com hibridização sp^2 organizados em uma estrutura hexagonal, quimicamente inerte com super resistência mecânica e a capacidade de conduzir calor e eletricidade melhor do que qualquer outro material conhecido.³ É um tipo de alótropo de carbono, sendo a estrutura básica de outros alótropos de carbono como carvão, grafite, fulereno e nanotubos de carbono.²

Suas notáveis propriedades físicas incluem resistência mecânica 300 vezes maior que a do aço, mobilidade eletrônica de até $200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, condutividade térmica de $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e $\sim 97\%$ de transparência óptica. A natureza de camada única do grafeno produz sua alta força estrutural e flexibilidade quando em comparação com a estrutura e flexibilidade do grafite, que possui interações de van der Waals fora do plano entre suas camadas.^{2,4}

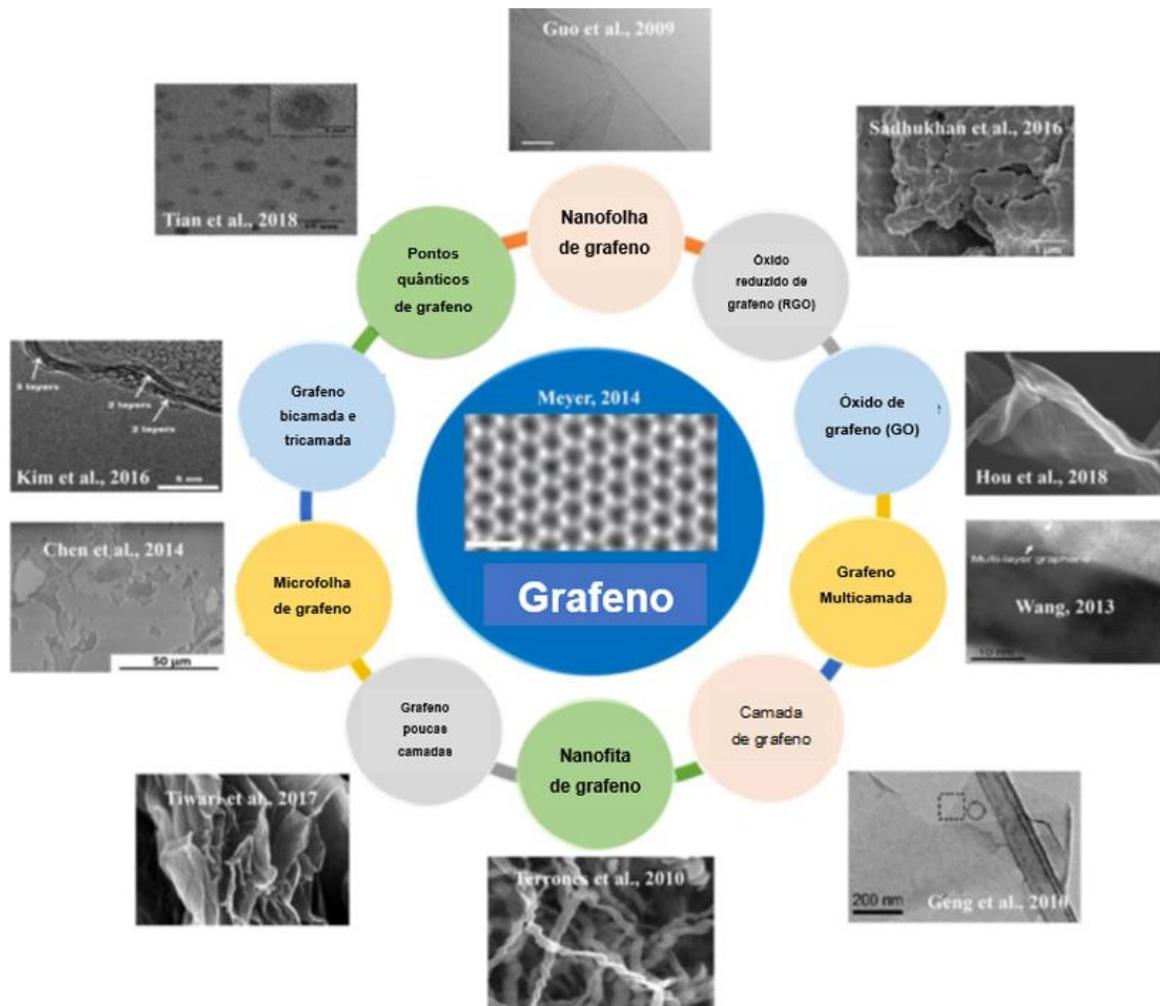
Figura 2 – Grafeno



Fonte: Adaptado de OSSILA LTD (Reino Unido). **2D Materials: An Introduction to Two-Dimensional Materials**. 2021. Disponível em: <https://www.ossila.com/pages/introduction-2d-materials>. Acesso em: 17 jun. 2021.

Os mais diversos tipos de grafeno podem ser obtidos, a figura 3 traz alguns exemplos de grafenos sintetizados por diversos pesquisadores e suas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Figura 3 - Variados tipos de grafeno.

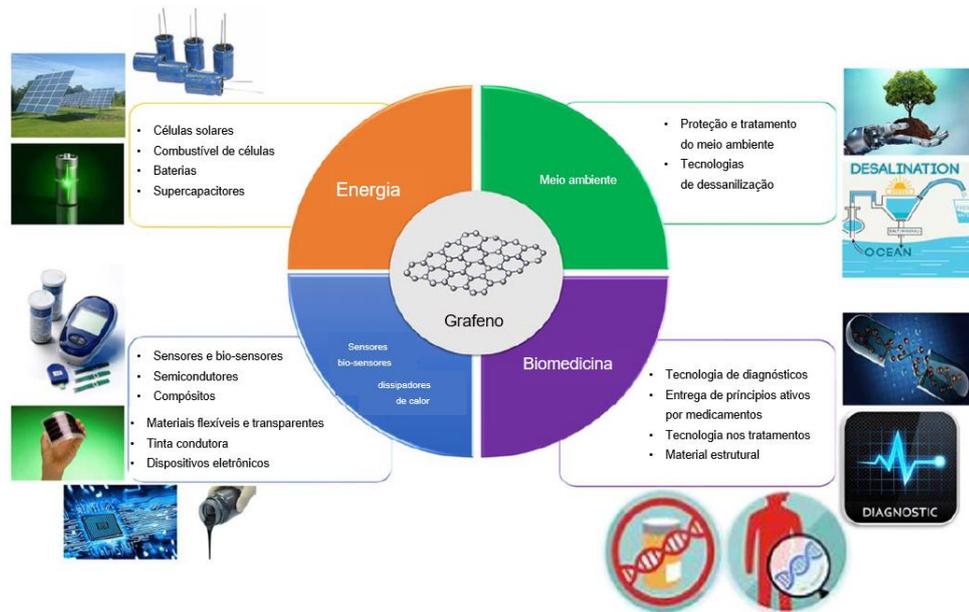


Fonte: Traduzido de Madurani *et al.* (2020).

2.2.1 Grafeno na indústria e pesquisa

O grafeno vem sendo considerado o material do futuro devido às suas excepcionais propriedades. Com grande potencial em uma variedade de aplicações de uso industrial - figura 4 - o grafeno poderá ser utilizado nos mais diversos campos tais como energia, meio ambiente, biomedicina, sensores e bio-sensores, eletrônica, computação, sendo considerado, no futuro, material de substituição para o silício ⁵ quando a tecnologia eletrônica à base de silício atingir seus limites.

Figura 4 - Aplicações do grafeno na indústria e pesquisa

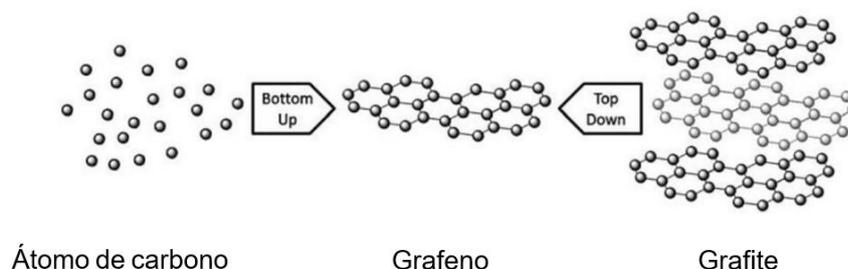


Fonte: Adaptado de Madurani *et al.* (2020).

2.3 MÉTODOS DE SÍNTESE DO GRAFENO

Desde a sua descoberta em 2004, diversos métodos de síntese de grafeno têm sido relatados na literatura. Todos esses métodos, porém, podem ser categorizados em dois tipos de métodos: Métodos *Top-down* e Métodos *Bottom-up*. O esquema genérico de ambos os métodos está representado na Figura 5.

Os métodos *Top-down* (em tradução livre, de cima para baixo) têm como princípio exfoliar o precursor grafite. Embora sejam muito fáceis de aplicar na produção de grafeno em larga escala, produzem abundantes defeitos estruturais que causam baixa condutividade elétrica.²

Figura 5 – Esquema genérico dos métodos *Top-down* e *Bottom-up*.

Fonte: Adaptado de Vieira (2019).

Já os métodos *Bottom-up* (em tradução livre, de baixo para cima) se baseiam na deposição de camadas de carbono controladas por parâmetros como temperatura,

vazão dos gases de síntese e pressão.² Embora produzam grafenos de melhor qualidade, sua quantidade é muito menor, o que limita sua utilização. A tabela 1 reúne as vantagens e desvantagens de alguns dos métodos mais comuns, relacionando também com suas típicas dimensões.

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens dos métodos *Top-down* e *Bottom-up*

Métodos <i>Top-down</i>				
Técnica	Dimensões típicas		Vantagens	Desvantagens
	Espessura	Lateral		
Exfoliação Micromecânica	Poucas camadas	µm a cm	Grande tamanho e folhas de grafeno não modificado.	Escala de produção muito pequena.
Sonicação direta de grafite	Camadas única e múltiplas camadas	µm ou sub- µm	Grafeno não modificado e baixo custo.	Produção pequena e precisa de separação.
Eletroquímica	Camadas única e poucas camadas	500-700 nm	Rápida e de alta qualidade; passos e purificação simples; funcionalização e exfoliação em uma única etapa; alta condutividade elétrica do grafeno funcionalizado; ambientalmente amigável e possível de produção em massa.	Líquidos iônicos são caros.
Superdissolução ácida do grafite	Majoritariamente camada única	300-900 nm	Grafeno não modificado e mensurável	Envolve usar produtos químicos perigosos (ácido clorosulfônico), sendo a remoção do ácido cara.
Separação a laser	Camada única, bicamada e poucas camadas Próximo a um único cristal	Menos que 100 nm	Procedimento rápido, simples, flexível e barato; ambientalmente amigável, alta produtividade e qualidade, escalabilidade; parâmetros experimentais de fácil controle e elimina a interferência do substrato	Alta energia para iniciar. Pequena área de irradiação do laser para evaporação do material alvo precisa de carbono sólido como fonte
Métodos <i>Bottom-up</i>				
Técnica	Dimensões típicas		Vantagens	Desvantagens
	Espessura	Lateral		
Automontagem confinada	Camada única	100's nm	Espessura pode ser controlada	Existência de defeitos
CVD	Monocamada ou poucas camadas	Bem amplo	Grande tamanho Alta qualidade	Escala de produção pequena
Descarga de arco	Camadas única, bicamada e poucas camadas	Poucos 100 nm a µm	Capaz de produzir ~10 g.h ⁻¹ de grafeno	Baixo rendimento Impurezas carbônicas

Fonte: Adaptado de Madurani *et al.* (2020).

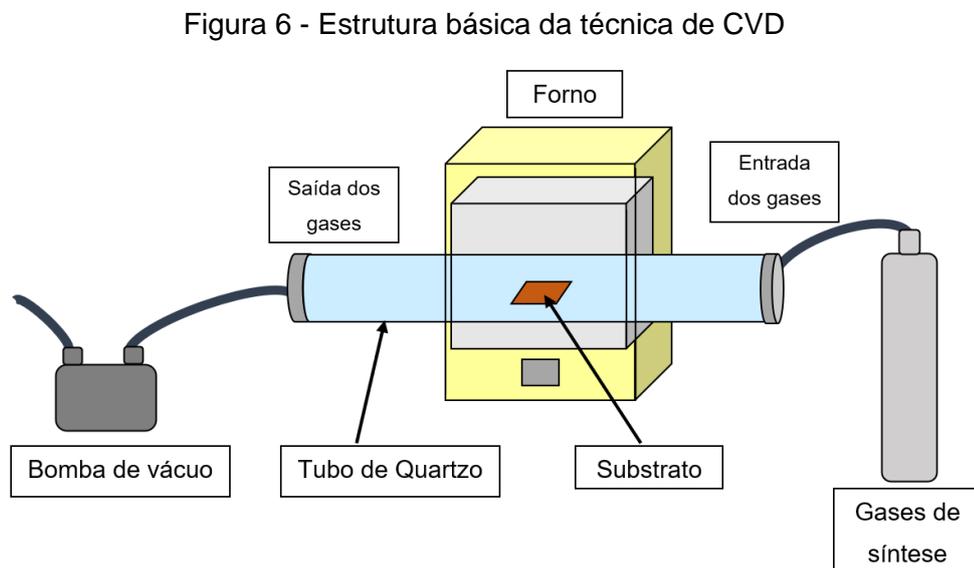
2.3.1 CVD

Dentre as diversas técnicas que podem ser utilizadas para a síntese de grafeno, a técnica de deposição química em fase vapor (CVD) é sem dúvidas uma das mais aplicadas, úteis e bem sucedidas. É um método *bottom-up* capaz de produzir monocamadas de grafeno de grande área e qualidade, com custo acessível. O grafeno produzido usando o método CVD é 1,5 vezes mais rápido para se sinterizar² em comparação com outras técnicas.

O processo CVD consiste em posicionar um substrato metálico (o qual serve tanto como catalisador para a decomposição das espécies de carbono quanto como superfície onde ocorre a nucleação e crescimento do grafeno) dentro de um forno à altas temperaturas (900-1100°C), ligeiramente abaixo do ponto de fusão do metal, e à baixas pressões. O precursor de carbono, geralmente um gás, é decomposto no substrato metálico. Tal processo ocorre até atingirmos a saturação da solubilidade do C no metal. A partir daí o carbono vai se depositar em camadas, formando o grafeno.³

Entretanto, o processo e suas variáveis ainda não são bem elucidados, sendo então foco de vários estudos. Dentre os fatores estudados estão: o catalisador de metal, sua morfologia de superfície e propriedades; a escolha do precursor de carbono; e os parâmetros da síntese, especialmente temperatura e pressão.⁴

A estrutura básica necessária, figura 6, para essa técnica é: um forno para tubos de parede quente, um tubo de quartzo, bomba de vácuo, gases de síntese e substrato.



O forno para tubos pode ser tanto de parede fria quanto quente, a diferença consiste no sistema de aquecimento. Simplificadamente, no forno de parede fria, somente o substrato é aquecido, já no de parede quente todo o interior do tubo de quartzo é aquecido.

O material do tubo em que é colocada a amostra é quartzo fundido. A escolha desse material como matéria-prima para o tubo se deve ao fato que, diferente de outros vidros, o quartzo fundido não contém outros compostos além de sílica, e por isso tem mais elevados pontos de fusão e temperaturas de trabalho.³

A bomba de vácuo é utilizada para criar um sistema de baixa pressão, que pode ser classificado de acordo com a pressão de trabalho utilizada. Assim APCVD (*Atmospheric pressure CVD*) é CVD à pressão atmosférica, LPCVD (*Low pressure CVD*) é CVD em pressões abaixo ou próximas à pressão atmosférica que diminuem reações de fase gasosa indesejadas e aumentam a uniformidade em todo o substrato;⁷ e UHVCVD (*Ultrahigh vacuum CVD*) é CVD à pressões muito baixas, normalmente abaixo de 10^{-6} Pa ($\approx 10^{-8}$ torr).

Como gás de síntese, o precursor de carbono mais utilizado é o metano, porém outras fontes de carbono vêm sendo exploradas como o etanol.⁴ São utilizados também o argônio, como gás diluidor, e hidrogênio. O hidrogênio é utilizado para a limpeza constante do substrato metálico (remoção dos óxidos) para uma adequada reação e decomposição do metano além de para balancear a reação.

Já a respeito dos substratos, os mais utilizados são cobre (Cu) e níquel (Ni). São os substratos de metal preferidos por causa de suas propriedades catalíticas e baixo custo.³ O cobre, em particular, é vantajoso, pois é facilmente removido após o crescimento,³ fato esse importante visto que a transferência do grafeno produzido para o substrato de interesse é a etapa crítica na obtenção de grafeno de alta qualidade.⁸

O mecanismo de síntese de grafeno depende do substrato usado. Ao se utilizar Ni, o carbono é usado como matéria-prima para produzir grafeno uma vez que se dissolve em Ni em alta temperatura. O carbono dissolvido é separado e precipitado para obter grafeno durante o resfriamento com o uso de uma taxa de resfriamento apropriada.³ Entretanto, essa solubilidade intermediária/alta do carbono no níquel não é ideal uma vez que grandes concentrações de carbono são absorvidas pelo Ni resultando em grafite em vez de apenas uma camada de grafeno.⁹ Em contraste, a solubilidade do carbono em cobre é muito menor. Dessa forma, o mecanismo de

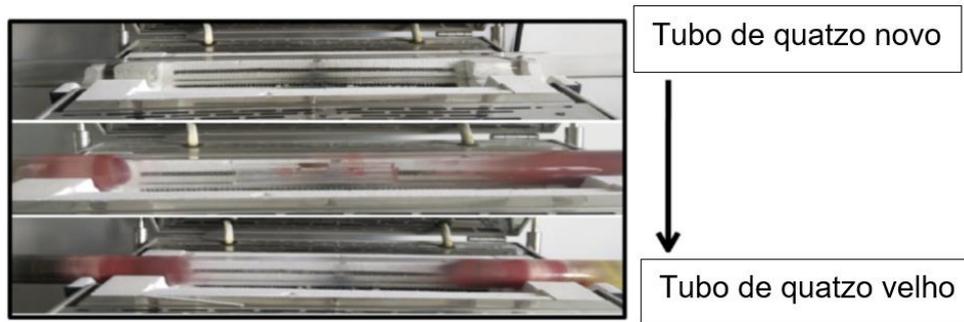
síntese de grafeno em substrato de Cu se limitará a ocorrer na superfície, formando uma à poucas camadas de grafeno.

2.3.2 Otimização do processo de CVD

O processo de síntese via CVD, embora capaz de produzir grafeno, ainda necessita de melhorias visando o aumento da qualidade do grafeno obtido. Dentre os vários fatores que modificam o processo de síntese via CVD estão a proporção entre carbono (C)/ hidrogênio (H), qualidade do substrato, temperatura, pressão, o oxigênio na superfície do substrato ², entre outros. Com o avanço das pesquisas, observou-se que o processo de CVD é afetado por qualquer impureza e contaminação, mesmo em quantidades traço. Fontes de carbono distintas ao precursor, como carbono presente nas folhas de cobre (devido ao processo de produção desse substrato) e o uso de bombas mecânicas à óleo, que poderiam introduzir C através do vapor do óleo utilizado, são exemplos nos quais contaminações poderiam interferir na nucleação, crescimento (no caso da bomba de vácuo, crescimento de grafeno mesmo sem um precursor presente) e tamanho do grafeno sintetizado.

O cobre depositado, oriundo do substrato utilizado, nas paredes do tubo de quartzo tem grande impacto na confiabilidade do sistema de crescimento do grafeno. Isso se deve ao fato de haver formação de água no sistema devido a contaminação pelo cobre.¹⁰ Como a síntese do grafeno via CVD é realizada em temperaturas muito próximas à temperatura de fusão do cobre, ~1083 °C, grandes quantidades de cobre evaporam e se depositam nas paredes do tubo de quartzo na região fria do forno, levando à mudanças de condições de síntese conforme o acúmulo de cobre aumenta. O cobre depositado nas paredes com o decorrer do tempo é oxidado a Cu₂O e CuO que posteriormente são reduzidos e liberam água no sistema de síntese. Como essa redução, e conseqüente liberação de água, é controlada pelo fluxo de hidrogênio e aumenta com a temperatura e tempo, isso influencia na qualidade do grafeno. A figura 7 mostra o acúmulo do cobre ao decorrer do uso do tubo de quartzo nas sínteses de grafeno.

Figura 7 – Acúmulo do cobre na superfície do tubo de quartzo



Fonte: Shen *et al.* (2018)

Embora a qualidade do grafeno sofra com as alterações nas condições de síntese causadas pelo depósito de cobre, essas alterações podem ser contornadas com ajustes nos parâmetros de síntese, mas com o passar do tempo esses ajustes se tornam complicados e mais necessários, sendo assim é preciso evitar que esses depósitos de cobre ocorram.

A deposição do cobre pode ser prevenida evitando a exposição do tubo ao ar, realizando o carregamento/descarregamento do substrato sob fluxo de gás inerte como o argônio.¹⁰ Entretanto esse procedimento não seria prático para ser utilizado em escala industrial. Shen *et al.* (2018) sugere o uso de um tubo de quartzo de menor diâmetro e maior comprimento do que aquele já instalado no forno. Desta forma o vapor de cobre se depositará sobre esse tubo de menor diâmetro que poderá ser retirado e limpo, ou até mesmo descartado, com mais facilidade que o tubo principal do forno.

Outra fonte de contaminação na síntese de grafeno via CVD é oriunda dos tubos de quartzo. Embora estes sejam excelentes em qualidades cristalinas, geram depósitos de dióxido de silício (SiO_2) em formato de pontos brancos das mais variadas densidades em cima do grafeno obtido. Essa contaminação independe das pressões e dos precursores utilizados durante a síntese.

O mecanismo de como ocorre essa contaminação ainda é foco de estudo de diferentes grupos de pesquisa. Alguns pesquisadores mencionam que o SiO_2 encontrado é oriundo da transição de fase do tubo de quartzo, em que o SiO_2 é emitido pelo tubo de quartzo quando átomos de Cu (originados dos substratos de Cu durante o aquecimento) se difundem dentro das paredes do tubo na temperatura de transição da fase de quartzo α/β ($573\text{ }^\circ\text{C}$)³, outros mencionam que essa contaminação de SiO_2

seria oriunda do silício (Si) encontrado em cima dos próprios substratos de Cu, que durante a etapa de crescimento contaminaria o grafeno produzido.³

Lisi *et al.* (2017) conseguiu relacionar a idade do tubo de quartzo às contaminações de SiO₂ que ocorrem: quanto mais velho o tubo, maiores são os números de ciclos de aquecimento/resfriamento e maior é o grau de contaminação da amostra.

O mecanismo de contaminação proposto por Lisi *et al.* (2017) sugere que ocorre um processo de “desvitrificação” nos tubos de quartzo em conjunto à uma mudança na fase cristalina do quartzo.

A estrutura do quartzo é composta por silicatos (SiO₄) ligados por átomos de oxigênio compartilhados. Esta estrutura sofre uma transição de fase reversível a 573 °C, em que a rede muda de α- para β-quartzo (um rearranjo da fase trigonal para a hexagonal chamada "inversão") e, simultaneamente, a rede de quartzo se expande por um fator de 0,45%, com uma diminuição da densidade de 2,65 g.cm⁻³ para 2,53 g.cm⁻³.³

Entretanto a sílica fundida amorfa pura não sofre transições de fase dentro da faixa de temperatura CVD usual (até ~ 1070 ° C).³ Mas, durante o processo de CVD, o tubo de quartzo é exposto à impurezas/elementos reativos e a ciclos de aquecimento/resfriamento em pressões variáveis, o que leva ao processo complexo de “desvitrificação”.

A desvitrificação é um processo de recristalização que ocorre acima de ~ 1220 °C em sílica fundida por meio da nucleação e crescimento de fases cristalinas metaestáveis (cristobalita). Embora mesmo as temperaturas mais altas no processo de CVD não sejam suficientes para permitir a desvitrificação no tubo de quartzo, a presença de impurezas, como os átomos de Cu, pode desencadear mesmo em temperaturas em torno de 600 °C.³

A exposição a ambientes oxidantes e redutores, condição encontrada durante os ciclos de CVD, pode contribuir ainda mais para a degradação da sílica fundida e favorecer uma cinética de desvitrificação mais rápida.

A difusão dos átomos de Cu no tubo de quartzo (que em princípio pode ocorrer independentemente da cristalinidade do quartzo) é promovida durante a CVD pelas transições de fase do quartzo α/β induzidas pela desvitrificação. Enquanto se difundem dentro da massa, os átomos de Cu subtraem o oxigênio do quartzo (sílica) formando óxido de silício (SiO), que é emitido como vapor para dentro do tubo. Isso

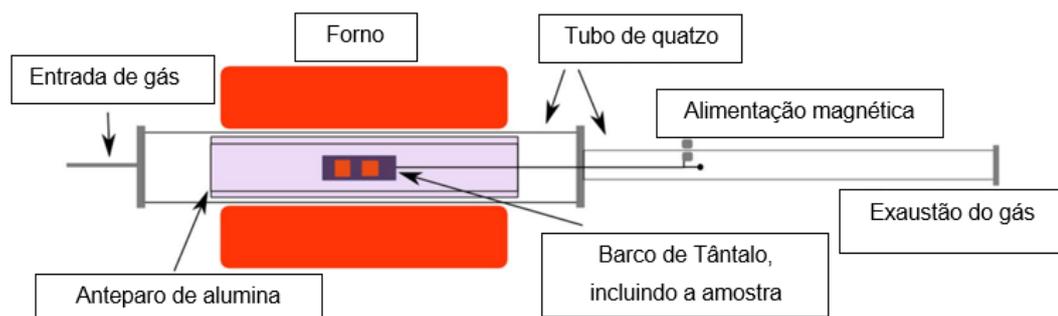
acontece porque a pressão de vapor de SiO é duas ordens de magnitude ou mais maior do que a de SiO₂. O vapor de SiO emitido eventualmente se condensa e se deposita como nanopartículas dentro da câmara CVD, poluindo os substratos de Cu e o grafeno.³

Lisi *et al.* (2017) sugere para contornar esse problema a utilização de uma configuração de forno na qual se utiliza um tubo de alumina interno ao tubo de quartzo, que evita a contaminação do cobre sobre as paredes do tubo de quartzo e do SiO oriundo das paredes do tubo de quartzo sobre o substrato; e um “barquinho” de tântalo (Ta) como suporte para o substrato.

A alumina foi escolhida como material, pois possui uma estabilidade termoquímica notavelmente maior e sua temperatura de fusão (2070 °C) é consideravelmente mais alta do que a do quartzo.³ Entretanto, fabricar um tubo inteiramente de alumina não traria uma configuração eficiente ao forno de CVD, uma vez que a alumina possui maior condutividade térmica, o que levaria ao aumento de fluxo de calor ao longo do eixo do tubo; maior fragilidade a choque térmicos podendo causar falhas mecânicas e uma superfície áspera e microcristalina que tornaria a utilização de vácuo mais difíceis de realizar.

Já o Ta foi escolhido após verificar-se que um “barquinho” de alumina se quebra após poucos ciclos de crescimento.³ O Ta é um metal refratário com ponto de fusão extremamente alto de 2990 °C. Além de possuir alta estabilidade térmica, o Ta não apresenta miscibilidade com o Cu, mesmo sendo miscível com o Si, porém apresenta a capacidade de ser um eficiente absorvedor de oxigênio, o que reduziria ainda mais os vapores de SiO dentro do tubo de quartzo, garantindo um ambiente gasoso limpo e estável. A sugestão de configuração de forno realizada por Lisi *et al.* (2017) pode ser vista na figura 8.

Figura 8 - Configuração de forno sugerida.



Fonte: Traduzido de Lisi *et al.* (2017).

2.4 TRANSFERÊNCIA DO GRAFENO

O grafeno, devido à sua estrutura composta apenas de um átomo de C de espessura, necessita de uma camada suporte durante seu processo de transferência do substrato catalítico para o substrato final para evitar que ocorra a formação de defeitos no filme.

A transferência do grafeno é parte vital do processo de obtenção de grafeno de alta qualidade, pois é durante esta etapa que ocorrem as rachaduras, dobras e contaminação por resíduos.¹¹

As diferentes fontes de contaminação do grafeno são originadas pelo substrato catalítico e pelo solvente utilizado para a sua corrosão, assim como pelo próprio material utilizado como suporte durante a transferência. As contaminações provenientes do material utilizado como suporte são as mais indesejáveis, pois além de dobras e rachaduras, podem promover a dopagem do grafeno obtido interferindo em suas propriedades elétricas e catalíticas.¹¹

Diversos processos podem ser utilizados para realizar a transferência, a tabela 2 resume alguns métodos listando suas vantagens e desvantagens.

Tabela 2 - Diferentes métodos de transferência de grafeno.

Método de transferência	Vantagens	Desvantagens
Transferência úmida	Não destrutiva, bem-sucedida em escala de laboratório	Alta chance de contaminação, demorado, caro
Transferência eletroquímica de bolha	Repetibilidade de crescimento do substrato, escalonável, uso mínimo de produtos químicos de decapagem/limpeza, rápida e eficiente remoção de contaminantes, autopolimento do substrato de crescimento	Limitada a substratos condutores, complicada otimização de tensão
Transferência de bolha não eletroquímica	Pode ser aplicado tanto para substratos metálicos como não metálicos	Relativamente lento
Transferência a seco	Alta qualidade, escalonável, repetibilidade de crescimento do substrato, curto tempo de processamento	Aparecimento de rachaduras devido à interação com superfícies duras
Transferência rolo a rolo	Compatível com aplicação, baixo custo, curto tempo de processamento	Limitado a substratos flexíveis, aparecimento de fissuras
Transferência sem suporte	Sem resíduo orgânico, baixo custo, curto tempo de processamento	Resíduos do substrato de crescimento / decapantes, alto risco de danos.

Fonte: Ullah *et al.* (2021)

Há várias considerações a serem feitas quanto à escolha do melhor método de transferência. Entre elas estão o custo, tempo de processamento, escalabilidade, impacto ambiental e geração de resíduos, assim como a redução de defeitos no grafeno obtido e a finalidade desejada para o grafeno.

Entre os métodos de transferência, a transferência úmida é a técnica mais difundida para a transferência de grafeno. É utilizado um polímero orgânico chamado polimetilmetacrilato (PMMA) como camada de suporte.

O PMMA, entretanto, causa alguns problemas na qualidade do grafeno obtido. Um deles é causado pela interação covalente entre os grupos funcionais da estrutura molecular do PMMA e o defeitos na estrutura hexagonal do grafeno (que podem aparecer durante o processo CVD)⁸. Outro é a possibilidade de causar a transmutação⁸ local de átomos de carbono da hibridização sp^2 para sp^3 resultando em fortes interações entre o grafeno e o PMMA.¹¹

O PMMA ainda também apresenta como um problema a sua rigidez semelhante ao do substrato de Cu e do próprio grafeno, assim quando ocorre a transferência, o grafeno não se deposita de forma plana sobre a nova superfície do substrato final, originando lacunas que levam a posteriores quebras quando o PMMA é removido. É necessário ainda comentar que esse método por ser realizado à temperaturas de até 100 °C, o que pode ser prejudicial ao grafeno, pois o grafeno possui coeficiente negativo de expansão térmica.⁸

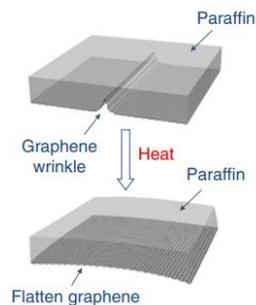
Para superar os problemas causados pela transferência utilizando PMMA, Leong *et al.* (2019) sugeriu a utilização de parafina como material de suporte baseado principalmente em que a parafina é um alcano com uma estrutura química simples não reativa e tem um alto coeficiente de expansão térmica.

Ao contrário do PMMA, devido às suas características, a parafina apresenta baixa interação química/covalente com o grafeno, gerando baixa adesão entre eles, o que facilita a remoção com o solvente orgânico hexano, gerando menores quantidades de resíduos no grafeno.¹¹

A utilização da parafina também reduz com sucesso as dobras provocadas no grafeno durante a síntese e a transferência devido à diferença entre os coeficientes de expansão térmica. A solução para esse problema é colocar o grafeno suportado em parafina de um banho de água em ~40 °C antes de colocar sobre o substrato final, assim nessa temperatura a parafina sofre uma expansão térmica devido à quantidade

de calor da água e essa expansão pode esticar o filme de grafeno, reduzindo as dobras, figura 9.

Figura 9 - Redução das dobras de grafeno.



Fonte: Leong *et al.* (2019)

Porém o método sugerido por Leong *et al.* (2019), não permite um controle eficiente sobre a espessura da camada de parafina depositada ou sobre a temperatura do processo. Assim Villa *et al.* (2021) sugeriu utilizar diferentes ceras dissolvidas em hexano depositadas com o uso de *spin coater* sobre o grafeno, eliminando tanto os problemas causados por PMMA como na proposta feita por Leong *et al.* (2019).

2.5 CARACTERIZAÇÃO DO GRAFENO

O grafeno obtido via CVD, após remoção do substrato metálico utilizado no processo e transferência para um substrato de interesse, pode ser caracterizado e identificado por diversas técnicas, entre elas a espectroscopia Raman, que é um método de simples execução, rápido e não destrutivo, no qual se observam as vibrações do grafeno podendo determinar, por exemplo, a qualidade, número de camadas, defeitos estruturais e modificações químicas realizadas durante o processo.

O princípio da técnica de espectroscopia Raman baseia-se na interação da luz com os elétrons polarizáveis de uma molécula.⁴ Utiliza-se luzes monocromáticas produzidas por lasers variando de fontes visíveis, infravermelhas ou ultravioletas próximas.⁹ Grande parte da luz incidida, espalha-se na mesma frequência de excitação da fonte e é considerado espalhamento Rayleigh (elástico), contudo, a espectroscopia Raman analisa os espalhamentos Raman (inelásticos). Com o

espalhamento inelástico, o fóton incidente ganha (espalhamento anti-Stokes) ou perde (espalhamento Stokes) uma quantidade de energia igual ao modo vibracional.⁹

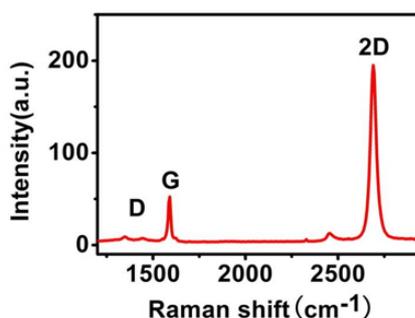
O grafeno se caracteriza e se identifica por 3 diferentes picos, ou bandas, no espectro Raman: pico 2D em $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$, pico G em $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ e pico D em $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$.⁴ A figura 10 apresenta um exemplo de espectro Raman de um grafeno em um substrato de dióxido de silício para grafeno de camada única.

O pico 2D é um *overtone* do pico D, não determina defeitos no grafeno, mas pode analisar a espessura da camada de grafeno enquanto diferencia as camadas de grafeno em até quatro camadas. Quanto mais camadas de grafeno existir, mais o pico 2D se dividirá em modos de sobreposição.⁹ O pico G está relacionado ao alongamento da ligação dupla sp^2 carbono – carbono ⁴, e indica o número de camadas presentes na amostra.⁹

Ambos os picos G e 2D são sensíveis à natureza física e química da amostra de grafeno.⁴ O pico 2D é geralmente mais intenso do que o pico G para um grafeno de camada única e é observado devido a processos ressonantes. A intensidade do pico no pico G fica mais alto à medida que o número de camadas aumenta enquanto o pico 2D diminui. A forma do pico diferente, quando comparado com o pico G, permite que o pico 2D diferencie entre um grafeno de camada única ou multicamadas.⁹ Quando há mais de duas camadas, o pico 2D ocorrerá em um número de onda maior.

Já o pico D é o modo de respiração em anel da rede hexagonal e sua simetria é proibida no grafeno sem defeitos.⁴ É detectado quando há defeitos ou deformidades presentes e sua intensidade é diretamente proporcional à quantidade de defeitos na amostra.

Figura 10 - Espectro Raman de um grafeno em um substrato de dióxido de silício para grafeno de camada única



Fonte: LLC, Acs Material. **CVD Graphene**. 2017. Disponível em: <https://www.acsmaterial.com/blog-detail/cvd-graphene.html>. Acesso em: 21 jun. 2021.

3 OBJETIVO

O presente estudo tem como objetivo sintetizar grafeno utilizando a técnica de CVD, aprimorando o processo clássico, visando evitar contaminações oriundas do tubo de quartzo fundido utilizado no forno e do porta-amostra, assim como do suporte catalítico; ajustando os parâmetros de síntese e definindo os materiais a serem utilizados. São propostas adaptações à técnica de CVD clássica, as duas modificações principais são adaptação de tubos internos ao de quartzo fundido e utilização de uma caixa de tântalo para proteção adicional da amostra durante o processo.

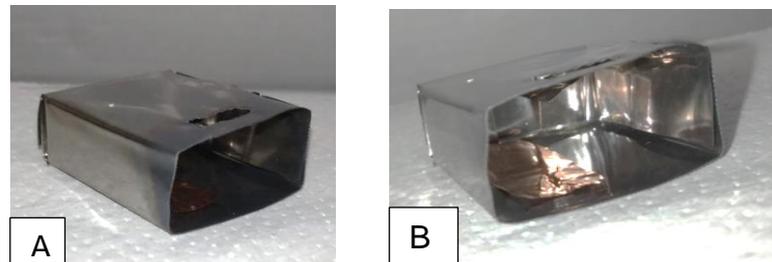
Tem-se como objetivo também aprimorar a técnica de transferência do grafeno, testando um novo material suporte como substituinte do PMMA. A etapa de transferência do grafeno do suporte catalítico de cobre para o substrato isolante de sílica é realizada trocando-se o suporte polimérico de PMMA por um suporte de parafina. Dois métodos utilizando a parafina são testados: parafina em sua forma fundida e em solução de hexano.

4 MATERIAIS E METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DO GRAFENO

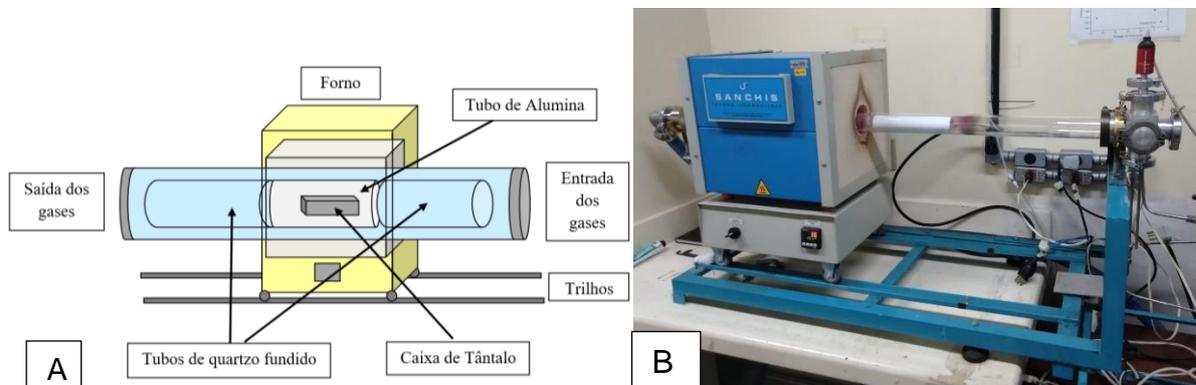
O grafeno foi sintetizado em uma folha de cobre de 0,025 mm de espessura (Alfa Aesar, pureza de 99,999%) em um forno LPCVD. O forno é composto por um tubo de quartzo fundido de 115,5 cm de comprimento com 50 mm de diâmetro externo com uma zona de aquecimento de 40 cm de comprimento (Sanchis/Fornos industriais). A configuração interna do tubo principal é composta por dois tubos de quartzo fundido um com 26,5 cm e outro com 50 cm de comprimento, ambos com 38 mm de diâmetro e um tubo de alumina de 20 cm de comprimento com 38 mm de diâmetro. Foi montada uma caixa de tântalo para ser utilizado com as dimensões de 3 cm de comprimento por 1 cm de altura por 2,5 cm de largura, figura 11. Um esquema da configuração do forno pode ser visto na figura 12-a e na figura 12-b é apresentada uma foto do sistema.

Figura 11 – Caixa de Ta.



Legenda: (A) Caixa de tântalo e (B) amostra dentro da caixa de Ta.

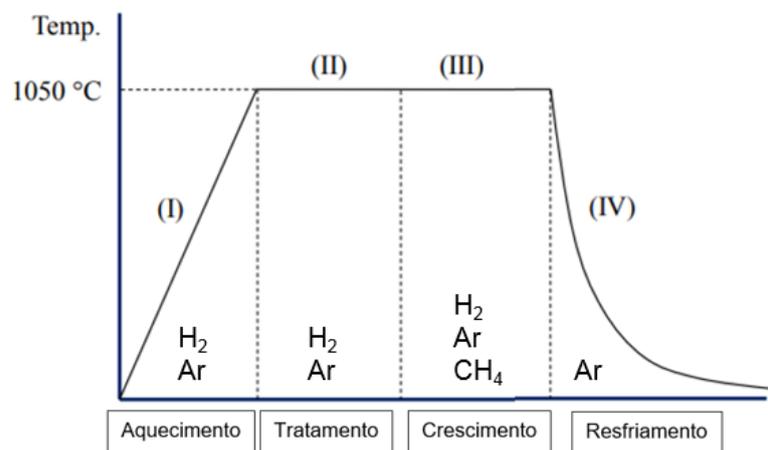
Figura 12 – Configuração do forno.



Legenda: (A) Esquema da configuração do forno e (B) Forno utilizado.

Na reação de síntese, a folha de cobre de 1 cm² foi posicionada dentro da caixa de Ta e colocada na zona de aquecimento do forno, conforme pode ser visto na figura 12-A. O sistema CVD foi então evacuado para $3,2 \times 10^{-2}$ torr, seguido de purga por ~1 minuto com 100 sccm de H₂ 5.0 (Air liquide, 99,999%) e com 500 sccm de argônio (Ar) 5.0 (Air liquide, 99,999%) por ~1 minuto. A temperatura do forno foi então definida para 1050 °C, após chegar nessa temperatura ocorre o tratamento do substrato de cobre durante 20 minutos, ambas etapas de aquecimento e tratamento são sob fluxo de 50 sccm de H₂ e 500 sccm de Ar, figura 13 - etapas I e II.

Figura 13 - Diagrama do fluxo de trabalho para a síntese de grafeno na reação LPCVD empregada neste estudo.



Fonte: Adaptado de Chen *et al.* (2015).

Após o tratamento, a temperatura do sistema foi mantida a 1050 °C, e foi introduzido no sistema o metano (CH₄) 4.5 (Linde, 99,995%) como a fonte de carbono para iniciar o crescimento do grafeno, figura 13- etapa III. Após 20 minutos de crescimento, os fluxos de H₂ e CH₄ foram desligados, o forno foi movido pelos trilhos para uma posição em que a caixa de Ta não estivesse mais sob aquecimento e finalmente, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente sob um fluxo de Ar, figura 13 -etapa IV.

4.2 TRANSFERÊNCIA

A transferência é a etapa crítica do processo de obtenção de um grafeno de boa qualidade. Ela consiste em substituir o suporte catalítico, cobre, utilizado durante

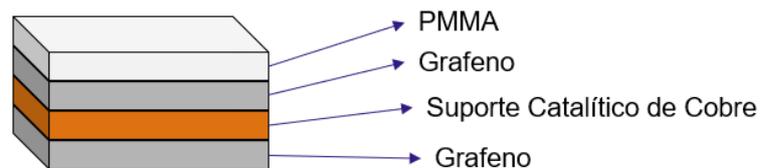
a síntese por um suporte isolante, SiO₂/Si, ou por outro material de interesse. No presente trabalho, foi utilizado como suporte isolante SiO₂/Si (CEITEC) que consiste de lâminas de silício do tipo p e com dopante boro com camada de aproximadamente 295 nm de óxido de silício crescido termicamente, e foram realizadas as transferências via:

- PMMA, o método mais tradicional;
- Parafina fundida; e
- Solução de parafina.

4.2.1 Método via PMMA

A transferência utilizando PMMA é o método mais convencional de transferência. Uma solução de PMMA (Aldrich) 4,6 % (m/v) em clorobenzeno (Merck) foi preparada e solubilizada em ultrassom. Como o grafeno cresce em ambos os lados da folha de substrato de cobre, um dos lados foi selecionado para transferir o grafeno crescido, foi colocada uma quantidade suficiente de PMMA para cobrir a folha de cobre e utilizando um *spin-coater* (Laurell), com 1500 rotações por minuto (rpm) por 45s, o PMMA foi espalhado. Um esquema de como a amostra está até esse ponto da transferência pode ser visualizado na figura 14.

Figura 14 – Amostra de grafeno após o espalhe de PMMA.

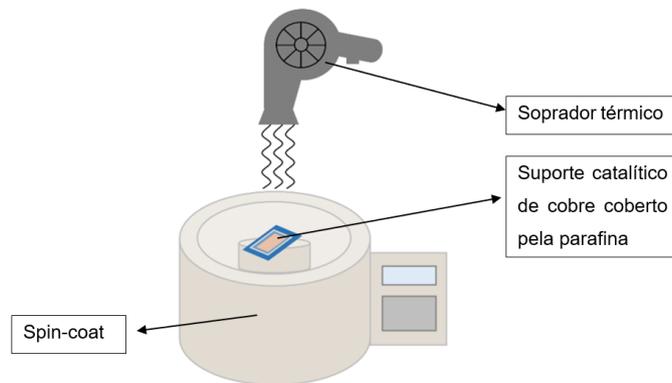


O grafeno da parte que não foi escolhida da folha de cobre foi removido em uma solução de ácido nítrico:água 1:3 (HNO₃:H₂O) (Merck) em volume durante ~3 minutos. Após, foi realizada a corrosão do suporte catalítico de cobre em uma solução 25 % (m/v) de nitrato de ferro II hidratado (Fe(NO₃)₂.9 H₂O) (Synth). Depois de o cobre ser removido, a amostra de grafeno com o PMMA foi lavada com ácido clorídrico diluído (Nuclear) e finalmente posta sobre uma placa de SiO₂/Si. Após a secagem, o PMMA foi removido em acetona por ~2 horas, fornecendo o grafeno sobre o substrato isolante de SiO₂/Si.

4.2.2 Método via Parafina fundida

Parafina em pastilhas (Sigma-Aldrich) foram fundidas em estufa à 80 °C e mantida nessa temperatura até o momento do uso. Como o grafeno cresce em ambos os lados da folha de substrato de cobre, um dos lados foi selecionado para transferir o grafeno crescido, foi colocada uma quantidade suficiente de parafina fundida para cobrir a folha de cobre, esperou-se secar e utilizando um *spin-coater*, com 1000 rpm por 2 minutos, a parafina foi espalhada sob fluxo de ar quente a 50°C. O esquema utilizado nessa transferência pode ser visualizado na figura 15.

Figura 15 - Esquema transferência via parafina.



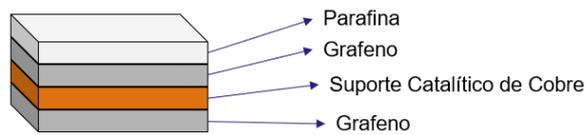
Após a solidificação da parafina, o grafeno da parte que não foi escolhida da folha de cobre foi removido em uma solução de $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 1:3 em volume durante ~5 minutos. Após, foi realizada a corrosão do suporte catalítico de cobre em uma solução 25 % (m/v) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$. Depois de o cobre ser removido, a amostra de grafeno com a parafina foi levada para um banho em água deionizada a 40°C por ~1 hora e finalmente posta sobre uma placa de SiO_2/Si . Após a secagem, a parafina foi removida em hexano (Neon) por ~2 horas, fornecendo o grafeno sobre o substrato isolante de SiO_2/Si .

4.2.3 Método via Solução de parafina

Uma solução de parafina em hexano 12 % (m/m) foi preparada e solubilizada com agitação magnética. Como o grafeno cresce em ambos os lados da folha de substrato de cobre, um dos lados foi selecionado para transferir o grafeno crescido,

foi colocada uma quantidade suficiente da solução de parafina para cobrir a folha de cobre e utilizando um *spin-coater*, com 1500 rpm por 45s. A figura 16 mostra como está a amostra até esse ponto na transferência.

Figura 16 – Amostra de grafeno após o espalhe da solução de parafina.



Após a evaporação do solvente da solução da parafina, o procedimento segue o mesmo informado para a parafina fundida. Ocorre a remoção do grafeno da parte que não foi escolhida da folha de cobre; a corrosão do suporte catalítico de cobre, o banho em água deionizada e a transferência para a placa de SiO_2/Si . Entretanto, após a secagem, a parafina foi removida em clorobenzeno por ~2 horas, fornecendo o grafeno sobre o substrato isolante de SiO_2/Si .

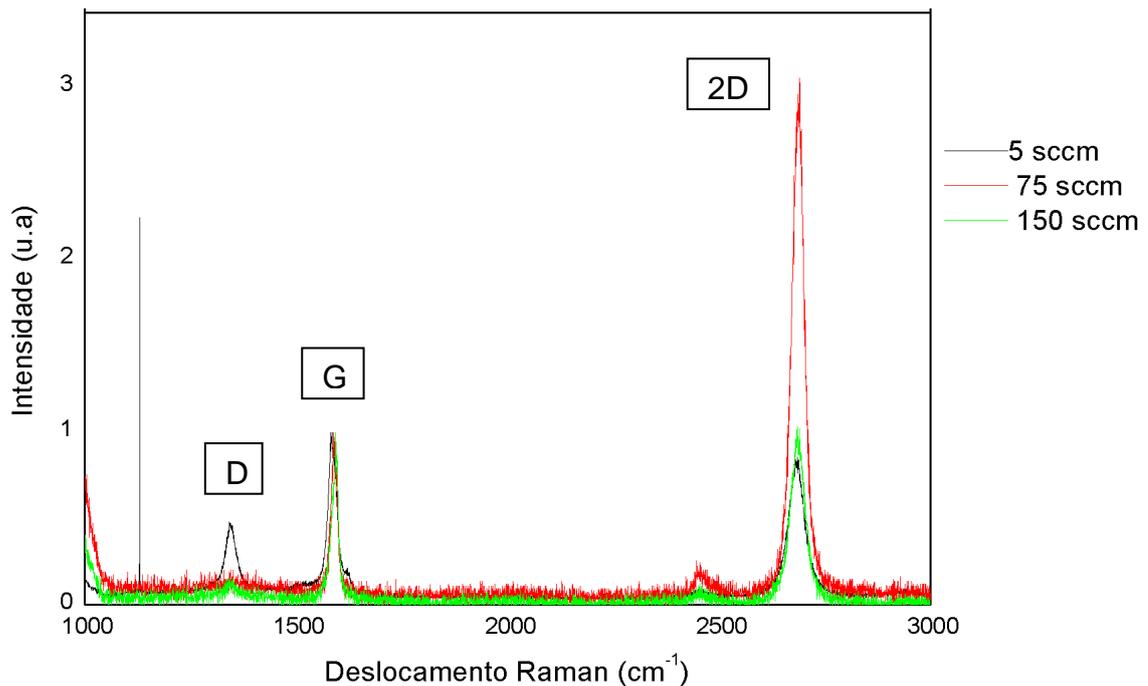
4.3 CARACTERIZAÇÃO

As amostras de grafeno transferidas para o substrato isolante SiO_2/Si foram caracterizadas por um microscópio óptico da marca Zeiss modelo AX10 e por um espectrômetro Raman LabRAM Nano da Horiba com potência do laser em 100% de 60 mW em comprimento de onda de 532 nm.

5 DISCUSSÃO E RESULTADOS

Primeiramente foi definido o fluxo de metano a ser utilizado, foram testados 5, 75 e 150 sccm. Essas amostras foram transferidas utilizando o método via PMMA. Sendo assim, o fluxo que melhor apresentou um crescimento de grafeno foi o de 75 sccm, pois apresentou um pequeno pico D em $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ referente aos defeitos do grafeno e quando comparado ao fluxo de 150 sccm, a razão entre os picos 2D e G foi maior, o que indica um grafeno de melhor qualidade. Os espectros Raman para as amostras sintetizadas utilizando 5, 75 e 150 sccm de metano podem ser vistos na figura 17.

Figura 17 – Espectros Raman para as amostras sintetizadas utilizando 5, 75 e 150 sccm de metano.



Legenda: (u.a) unidades arbitrárias. Os espectros foram normalizados pela altura do pico G.

Após essa análise todas as amostras foram sintetizadas com um fluxo de 75 sccm de metano. O fluxo de trabalho com os tempos e temperatura propostos, analisando pelos espectros obtidos mostrados na figura 17, se mostraram eficientes em sintetizar grafeno. Entretanto, alguns problemas envolvendo vazamentos e avaria no forno dificultaram a obtenção de um número grande de amostras, e devido a um

vazamento somente percebido posteriormente ao término de um dos ciclos, uma das amostras teve seu resultado final influenciado.

Os grafenos sintetizados na configuração proposta para o forno, figura 18, não mostraram contaminação proveniente dos depósitos de dióxido de silício (SiO_2), pois apresentaram ausência de pontos brancos na superfície do grafeno sintetizado e o cobre que evaporou apenas se depositou nos tubos internos utilizados durante a síntese, facilitando a troca/limpeza do forno após muitos ciclos de crescimento.

Figura 18 – Amostra de grafeno após a síntese sobre substrato de cobre.



Dentre todas as tentativas de síntese bem sucedidas, em apenas 6 amostras se obteve êxito na transferência e na caracterização via Raman. Estas amostras estão divididas entre os métodos de transferência. Foram realizadas transferências por PMMA, parafina e solução de parafina.

As amostras transferidas por PMMA apresentaram um filme fino, muito suscetível à quebra. Já as amostras que utilizaram a parafina fundida tiveram uma variação visualmente percebida em sua espessura, tornando difícil a reprodutibilidade. Fora o fato que ao utilizar uma fonte de calor como um soprador térmico poderia gerar defeitos no grafeno sintetizado, uma vez que o grafeno possui coeficiente de expansão térmica negativo. A estrutura requerida, para o espalhamento da parafina fundida, era complexa. Além de ser necessário manter a parafina à $80\text{ }^\circ\text{C}$ até o momento do espalhamento, era necessário um fluxo de ar quente contínuo sobre a amostra durante a rotação do *spin-coater*. A montagem de um suporte adaptado para a fixação da fonte de calor se mostrou difícil e apresentou instabilidade durante seu uso.

A transferência via solução de parafina proposta contornou as dificuldades apresentadas pelas outras duas técnicas. O filme produzido sob o grafeno sintetizado foi uniformemente distribuído pelo *spin-coater* sem a necessidade de uma fonte de calor externa. Sua espessura teve pouca ou nenhuma variação visual. E foi obtida

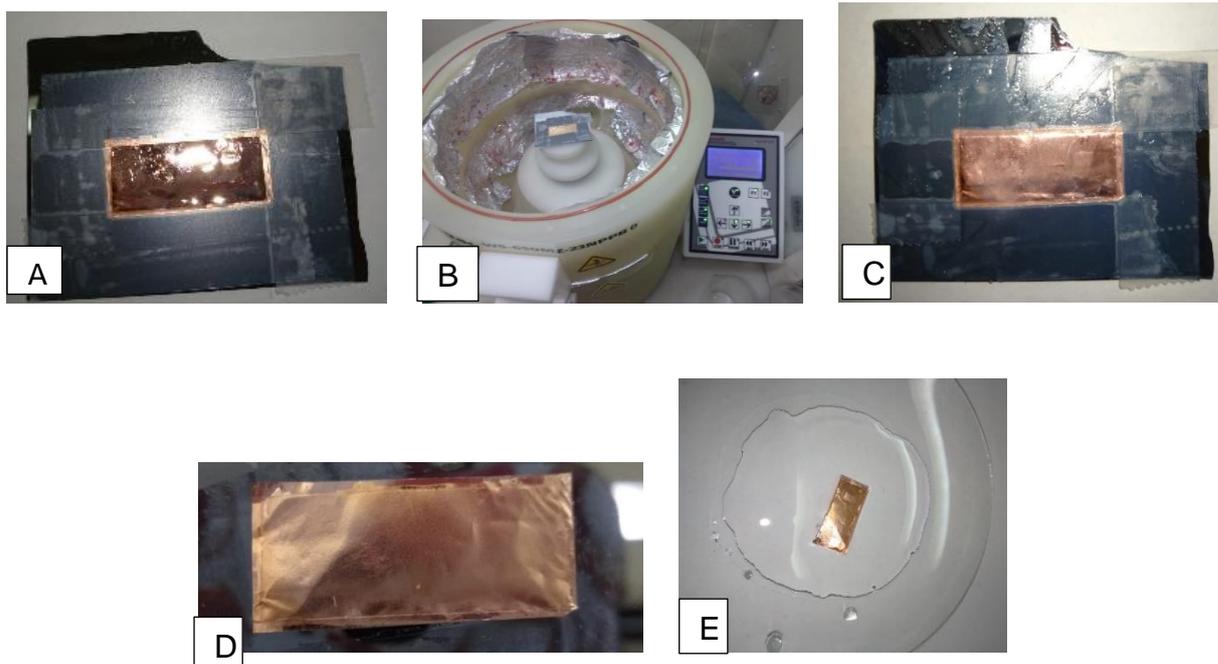
uma maior resistência mecânica, o que facilitou o restante do processo de transferência.

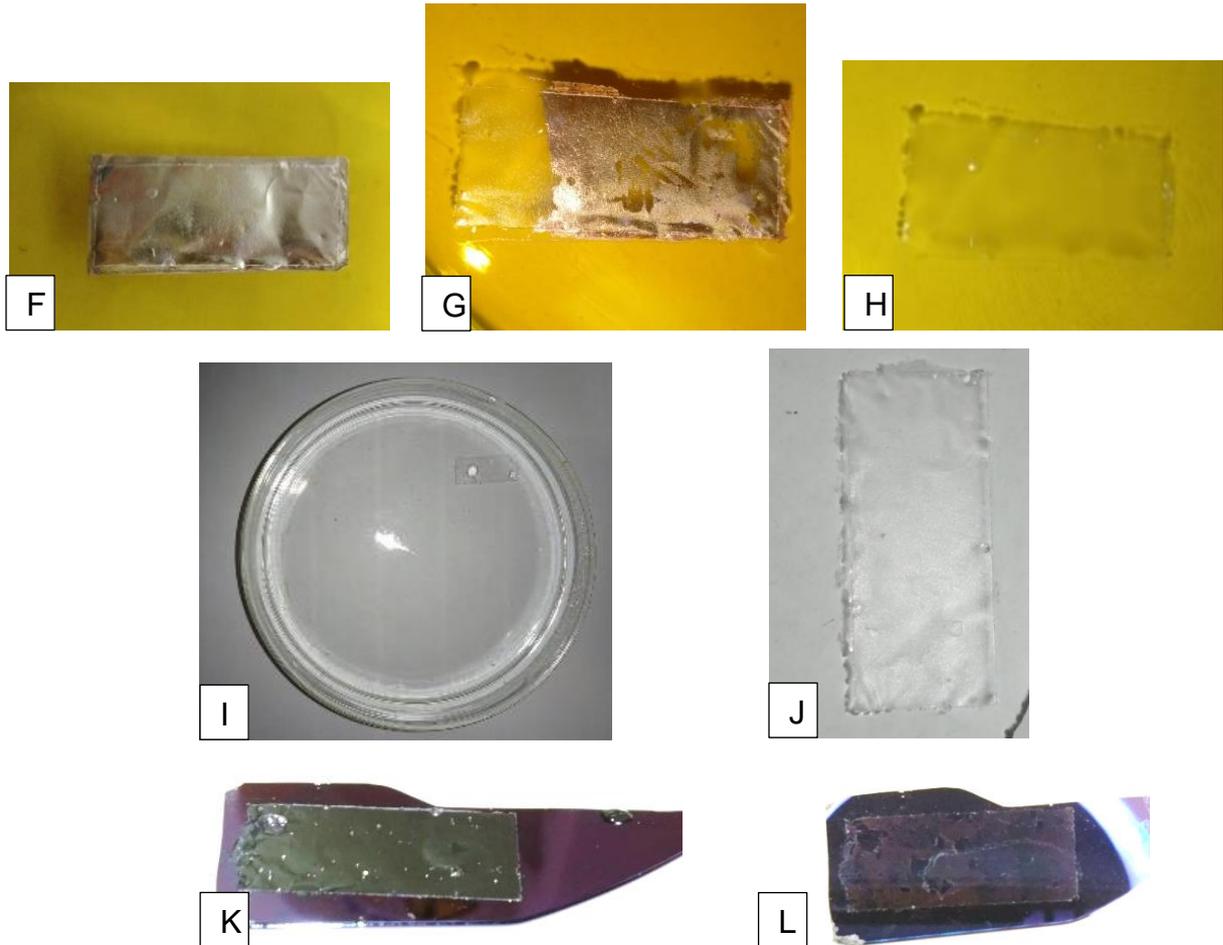
A figura 19 demonstra o processo de transferência via solução de parafina para uma amostra de grafeno, mostrando-a em cada uma das etapas. Na figura 19-A, a amostra do grafeno foi fixada com a utilização de fita adesiva a um suporte para ser levada ao *spin-coater*. Essa fixação pela fita adesiva garante que a camada de parafina fique uniforme por toda a superfície do grafeno. A figura 19-B traz a amostra posicionada no *spin-coater*, pronta para receber a cobertura da solução de parafina e a figura 19-C traz a amostra imediatamente após o ciclo no *spin-coater*. Após a secagem da camada da solução as fitas são retiradas - figura 19-D - e a amostra é posta para ocorrer a remoção do grafeno do lado que não foi escolhido, 19-E.

A amostra então é levada a solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, responsável pela corrosão do suporte catalítico de cobre, sendo a figura 19-F, a amostra logo no início do processo de corrosão, e 19-G e 19-H, durante e após a corrosão respectivamente. O banho em água à 40 °C, no qual a amostra é colocada para relaxar dobras, é mostrado nas figuras 19-I e 19-J.

Finalmente, a amostra é posta sobre o substrato isolante, figura 19-K, e após a remoção da parafina, obtêm-se a amostra de grafeno transferida, figura 19-L.

Figura 19 – Processo de transferência via solução de parafina.

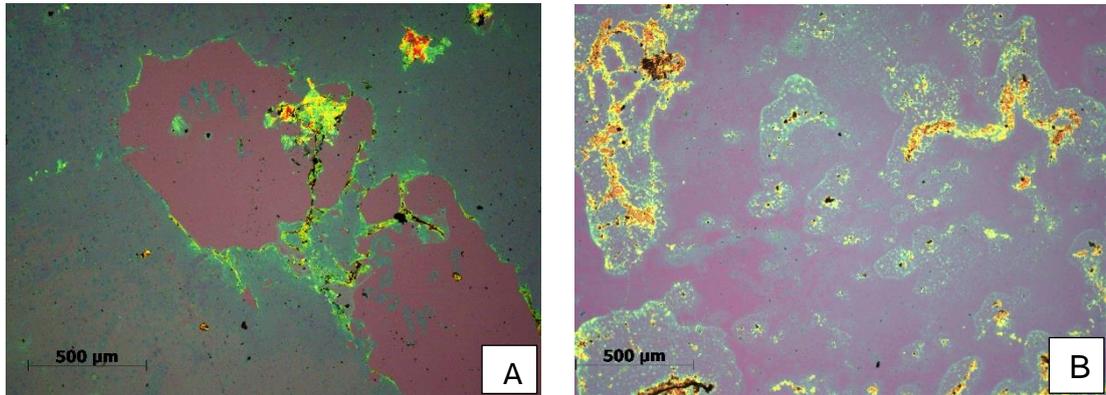




Legenda: (A) amostra do grafeno fixada por fita adesiva a um suporte, (B) amostra posicionada no *spin-coat*, (C) amostra imediatamente após o ciclo no *spin-coat*, (D) amostra após a secagem da camada da solução e retirada das fitas, (E) remoção do grafeno do lado que não foi escolhido, (F) início da corrosão do suporte catalítico de cobre, (G) amostra durante a corrosão, (H) amostra após a corrosão, (I) amostra durante o banho relaxante, (J) amostra durante o banho relaxante, (K) amostra sobre o substrato isolante e (L) amostra após a remoção da parafina sobre substrato isolante.

As amostras transferidas via solução de parafina foram analisadas com a utilização de um microscópio ótico. Na figura 20, é possível observar que a corrosão do suporte catalítico de cobre não foi totalmente eficiente, deixando resíduos na amostra final (pontos mais alaranjados nas imagens). Algumas hipóteses podem ser levantadas a partir desse fato. Uma delas é que a solução corrosiva sofra uma saturação e isso impede a total remoção do cobre. Outra é a concentração inadequada da solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ e ou a necessidade de substituição da solução corrosiva. Para quaisquer das hipóteses levantadas, estudos posteriores são requeridos para confirmação.

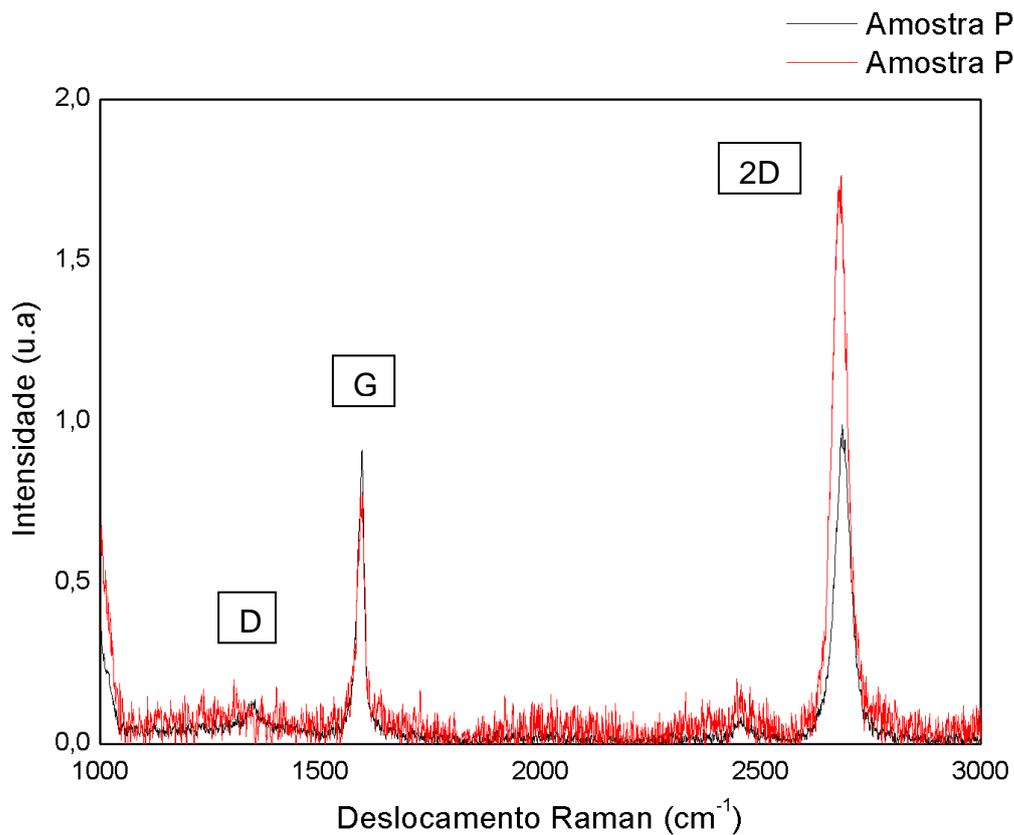
Figura 20 – Imagens obtidas via microscopia das amostras transferidas via solução de parafina.



Legenda: (A) amostra 1 - solução de Parafina e (B) amostra 2 - solução de parafina.

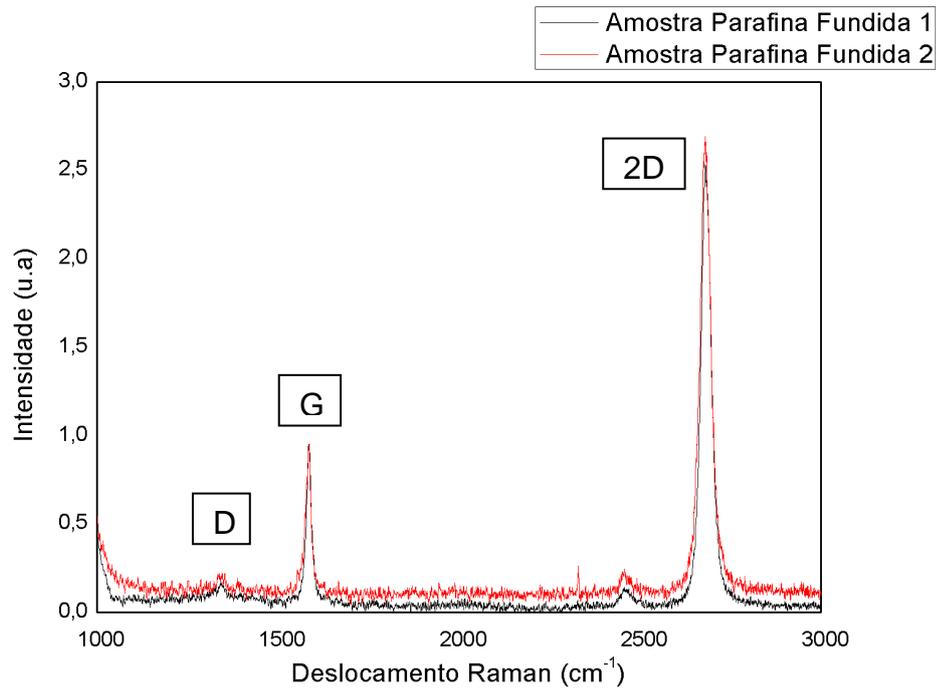
Os espectros Raman obtidos pelos 3 métodos de transferência podem ser visualizados na figura 21, 22 e 23.

Figura 21 – Espectro Raman obtido para as amostras transferidas via PMMA.



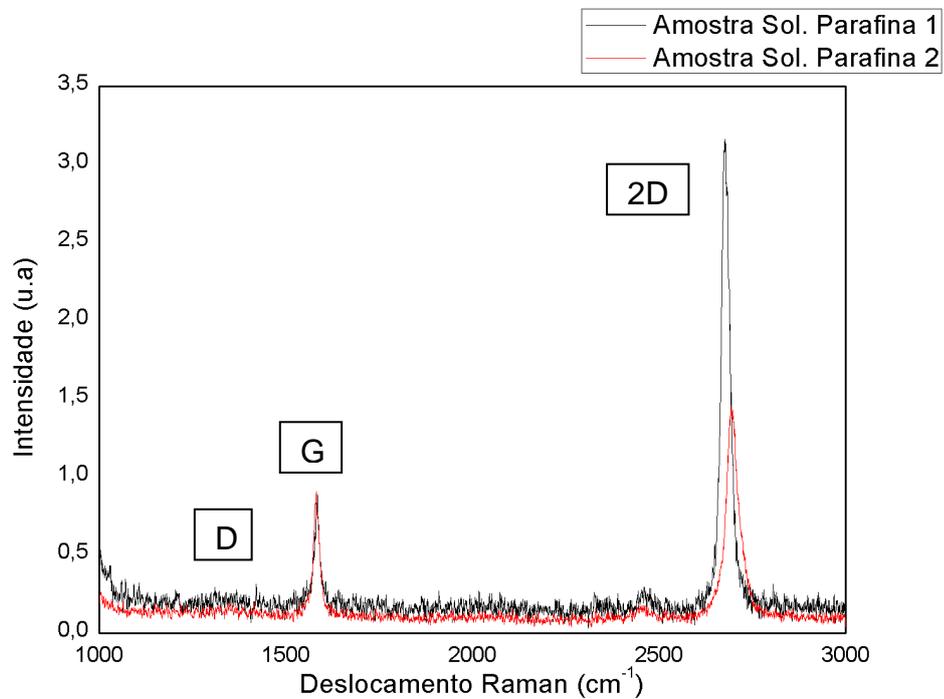
Legenda: (u.a) unidades arbitrárias. Os espectros foram normalizados pela altura do pico G.

Figura 22– Espectro Raman obtido para as amostras transferidas via parafina fundida.



Legenda: (u.a) unidades arbitrárias. Os espectros foram normalizados pela altura do pico G.

Figura 23 – Espectro Raman obtido para as amostras transferidas via solução de parafina.



Legenda: (u.a) unidades arbitrárias. Os espectros foram normalizados pela altura do pico G.

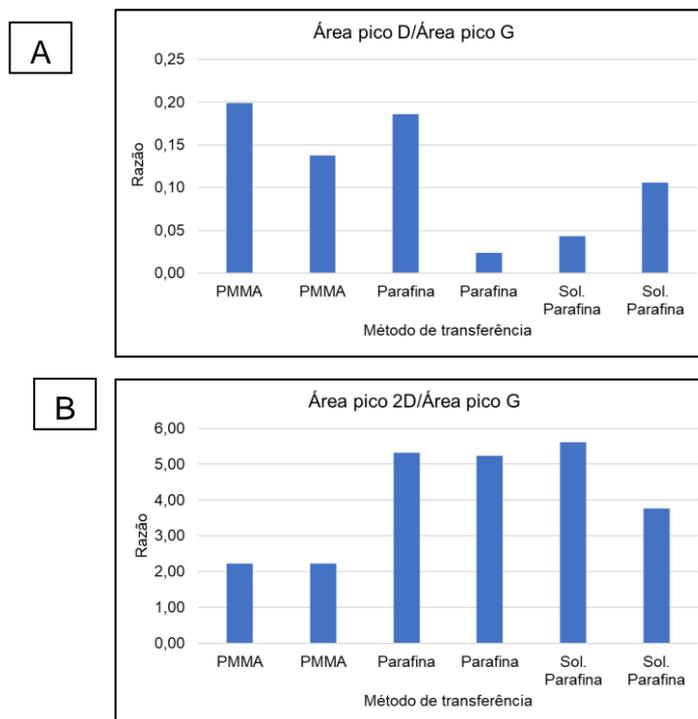
Analisando comparativamente os espectros de Raman obtidos para as amostras, pode-se notar que o pico D, referente aos defeitos do grafeno, não é visível

para as amostras transferidas via solução de parafina. Já a presença do pico D é observada quando a transferência foi realizada com o PMMA e com parafina fundida. Quanto menor ou inexistente o pico D, menor a quantidade de defeitos, logo as amostras transferidas via solução de parafina apresentam menor quantidade de defeitos quando comparado ao PMMA e parafina fundida.

Nota-se também que a diferença entre os picos G e 2D são maiores para amostras transferidas via parafina e solução de parafina. A maior intensidade do pico 2D em relação ao pico G e o fato dele estar na faixa indicada de deslocamento Raman para grafenos de camada única, $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$, informa que o grafeno obtido é de monocamada.

Para melhor avaliar a qualidade e defeitos do grafeno, usualmente se calcula a razão entre os picos D e G e entre os picos 2D e G, figuras 24 e 25, respectivamente. A razão entre as áreas dos picos D e G se relaciona aos defeitos no grafeno, quanto maior essa razão, mais defeitos o grafeno apresenta. Já a razão entre as áreas dos picos 2D e G se relaciona a qualidade, quanto maior essa razão, melhor a qualidade apresentada pelo grafeno. Cada ponto nos histogramas apresentados na figura 24-A e 24-B correspondem a uma amostra analisada.

Figura 24 - Área pico D/Área pico G e área pico 2D/Área pico G.



Lengenda: (A) histograma da área pico D/Área pico G, (B) histograma da área pico 2D/Área pico G.

Observando as razões para a área do pico D e pico G apresentadas no gráfico da figura 24-A, é possível notar que a quantidade de defeitos para o grafeno transferido por PMMA é maior, as causas disso podem ser relacionadas a forte interação entre o PMMA e o grafeno; e a rigidez do PMMA, levando ao grafeno não se depositar de forma plana sobre a nova superfície do substrato final.

Embora ainda uma das amostras transferidas pela parafina apresente um valor próximo ao do PMMA, isso pode estar relacionado ao uso da fonte de calor durante a transferência, possível origem dos defeitos no grafeno, neste caso. Esse fato fica evidenciado uma vez que as amostras transferidas sem o uso de calor, mas com o uso de parafina (amostras transferidas via solução de parafina), apresentaram menores defeitos entre as técnicas avaliadas.

Observando as razões para a área do pico 2D e pico G apresentadas no gráfico da figura 24-B, é possível notar que a qualidade para o grafeno transferido por PMMA é ~2,2 vezes menor do que aquelas obtidas pelas transferências à base de parafina. Entre os métodos à base de parafina, analisando somente a razão apresentada no gráfico da figura 24-B, o que utiliza a parafina fundida se mostrou melhor, pois uma das amostras sintetizadas e transferidas via solução de parafina, devido a um vazamento durante a síntese, percebido somente posteriormente, teve sua qualidade afetada.

Entretanto, analisando em conjunto os resultados apresentados pelas figuras 24-A e 24-B, pode se verificar que o grafeno transferido via solução de parafina apresentou um melhor conjunto de dados, pois apresentou baixo grau de defeitos e elevada qualidade. Isso demonstra que a transferência proposta é eficiente em diminuir os defeitos e manter a qualidade do grafeno obtido.

6 CUSTOS

A fim de realizar a estimativa de custos de produção de grafeno, foram buscados os valores dos reagentes, solventes e equipamentos utilizados para sua elaboração. Os valores foram retirados dos catálogos online da empresa Alfa Aesar, Sigma-Aldrich e 7lab, assim como de compras realizadas anteriormente pelo laboratório no qual esse trabalho foi realizado. Valores referentes a gastos elétricos e mão de obra foram desconsiderados. Todos os valores foram calculados tendo como base uma amostra de grafeno de 1 cm².

Todas as amostras obtidas foram sintetizadas com o mesmo procedimento. Sendo assim os custos para a síntese do grafeno estão dispostos na tabela 3.

Tabela 3 – Custos para a síntese do grafeno.

Reagente/Equipamento	Custo/Quantidade	Utilizado	Custo
Gás Metano	R\$ 0,00025/cm ³	1500 cm ³	R\$ 0,38
Gás Hidrogênio	R\$ 0,00005/cm ³	3600 cm ³	R\$ 0,18
Gás Argônio	R\$ 0,000059/cm ³	50.000 cm ³	R\$ 2,95
Folha de cobre	R\$ 9,44/cm ²	1 cm ²	R\$ 9,44
Tubo de Sílica	R\$ 1000,00/unidade	2 unidades	R\$ 2.000,00
Tubo de alumina	R\$ 860,00/unidade	1 unidade	R\$ 860,00
Caixa de Tântalo	R\$ 6,00/cm ²	28 cm ²	R\$ 168,00
Forno	R\$ 10.000,00	1 unidade	R\$ 10.000,00
Bomba	R\$ 40.000,00	1 unidade	R\$ 40.000,00
		Custo total	R\$ 53.040,95

A tabelas 4 apresenta os custos de produção para cada método de transferência utilizado.

Tabela 4 – Custos para a transferência de grafeno de acordo com o método.

Método	Reagente/ Equipamento	Custo/ Quantidade	Utilizado	Custo	Total
PMMA	PMMA	R\$ 19,44/g	4,6g	R\$ 19,44	R\$20.358,61
	Clorobenzeno	R\$ 0,74/mL	100 mL	R\$ 74,10	
	HCl	R\$ 0,17/mL	1 mL	R\$ 0,17	
	HNO ₃	R\$ 0,13/mL	1 mL	R\$ 0,13	
	Fe(NO ₃) ₂ .9 H ₂ O	R\$ 1,91/g	25 g	R\$ 47,75	
	Placa SiO ₂ /Si	R\$ 2,60/cm ²	1 cm ²	R\$ 2,60	
	acetona	R\$ 0,10/mL	5 mL	R\$ 0,50	
	Spin-coater	R\$ 11.369,94	1 unidade	R\$ 11.369,94	
	Balança analítica	R\$ 6.997,00	1 unidade	R\$ 6.997,00	
	Ultrassom	R\$ 1,777,00	1 unidade	R\$ 1,777,00	
Parafina fundida	Parafina	R\$ 0,439/g	2 g	R\$ 0,88	R\$13.551,42
	HNO ₃	R\$ 0,13/mL	1 mL	R\$ 0,13	
	Fe(NO ₃) ₂ .9 H ₂ O	R\$ 1,91/g	25 g	R\$ 47,75	
	Hexano	R\$ 0,62/mL	5 mL	R\$ 3,12	
	Placa SiO ₂ /Si	R\$ 2,60/cm ²	1 cm ²	R\$ 2,60	
	Spin-coater	R\$ 11.369,94	1 unidade	R\$ 11.369,94	
	Soprador termico	R\$ 200,00	1 unidade	R\$ 200,00	
	Estufa	R\$1.887,00	1 unidade	R\$1.887,00	
Parafina em solução	Parafina	R\$ 0,439/g	12 g	R\$ 5,27	R\$19.397,94
	Hexano	R\$ 0,62/mL	100 mL	R\$ 94,55	
	HNO ₃	R\$ 0,13/mL	1 mL	R\$ 0,13	
	Fe(NO ₃) ₂ .9 H ₂ O	R\$ 1,91/g	25 g	R\$ 47,75	
	Placa SiO ₂ /Si	R\$ 2,60/cm ²	1 cm ²	R\$ 2,60	
	Clorobenzeno	R\$ 0,74/mL	5 mL	R\$ 3,71	
	Spin-coater	R\$ 11.369,94	1 unidade	R\$ 11.369,94	
	Balança analítica	R\$ 6.997,00	1 unidade	R\$ 6.997,00	
	Agitador magnético	R\$ 877,00	1 unidade	R\$ 877,00	

Como pode ser visto o menor custo para a transferência do grafeno foi obtido pelo método via parafina fundida, porém vale ressaltar que a principal diferença para o método via solução é a necessidade de uma balança. A utilização da balança, entretanto, é possível de adaptação; o que torna os valores muito próximos.

7 CONCLUSÃO

O presente estudo obteve êxito em sintetizar e transferir grafeno obtido pela técnica de síntese CVD. A aprimoração sugerida ao processo clássico de síntese mostrou-se eficiente, uma vez que as contaminações oriundas do tubo de quartzo fundido utilizado no forno e do porta-amostra, assim como do suporte catalítico não foram observadas. Foi possível ajustar os parâmetros de síntese assim como definir os materiais a serem utilizados.

O processo de transferência ainda precisa de aprimoramentos, visto que foi possível observar, em microscópio, que a remoção da camada de suporte catalítico de cobre não ocorreu de forma completa. Devido a isso, algumas hipóteses podem ser levantadas. Uma delas é que a solução corrosiva sofra uma saturação e isso impeça a total remoção do cobre. Outra é a concentração inadequada da solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ e ou a necessidade de substituição da solução corrosiva. Para quaisquer das hipóteses levantadas, estudos posteriores são requeridos para confirmação.

Quanto à proposta de um material para substituir o PMMA, a parafina mostrou-se satisfatoriamente eficiente. Analisando comparativamente os espectros de Raman obtidos para as amostras, pode-se notar que o pico D, referente aos defeitos do grafeno, não é visível para as amostras transferidas via solução de parafina. Já a presença do pico D é observada nas amostras de PMMA e de parafina fundida. Quanto menor ou inexistente o pico D, menor a quantidade de defeitos, logo as amostras transferidas via solução de parafina apresentam menor quantidade de defeitos quando comparado ao PMMA e parafina fundida.

Nota-se também que a diferença entre os picos G e 2D são maiores para amostras transferidas via parafina e solução de parafina. A maior intensidade do pico 2D em relação ao pico G e o fato dele estar na faixa indicada de deslocamento Raman para grafenos de camada única, $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$, informa que o grafeno obtido é de monocamada.

Observando as razões entre as áreas os picos D e G obtidos nos espectros Raman, foi possível notar que a quantidade de defeitos para o grafeno transferido por PMMA é maior, as causas disso podem ser relacionadas a forte interação entre o PMMA e o grafeno; e a rigidez do PMMA, levando ao grafeno não se depositar de forma plana sobre a nova superfície do substrato final.

Uma das amostras transferidas pela parafina fundida apresentou uma razão entre as áreas os picos D e G próximo ao do PMMA. Isso pode estar relacionado ao uso da fonte de calor durante a transferência, possível origem dos defeitos no grafeno, neste caso. Esse fato é evidenciado visto que as amostras transferidas sem o uso de calor, amostras transferidas via solução de parafina, apresentaram menores defeitos entre as técnicas avaliadas.

Observando as razões entre as áreas os picos 2D e G obtidos nos espectros Raman, é possível notar que a qualidade para o grafeno transferido por PMMA é ~2,2 vezes menor que aquela obtidas pelas transferências a base de parafina. Entre os métodos à base de parafina, o que utiliza a parafina fundida se mostrou melhor, pois uma das amostras sintetizadas e transferidas via solução de parafina, devido a um vazamento durante a síntese, teve sua qualidade afetada.

Entretanto, analisando em conjunto os resultados apresentados pelas razões entre as áreas dos picos D e G e dos picos 2D e G, pode-se verificar que o grafeno transferido via solução de parafina apresentou um melhor conjunto de dados, pois apresentou baixo grau de defeitos e elevada qualidade. Isso demonstra que a transferência proposta é eficiente em diminuir os defeitos e manter a qualidade do grafeno obtido.

Quanto a avaliação de custos, o valor orçado para o processo de síntese foi estimado em R\$ 53.040,95 para todas as amostras, visto que a síntese teve procedimento idêntico independente da transferência realizada. Já comparando os métodos de transferência, ambos os métodos à base de parafina se mostraram mais econômicos quando comparados ao PMMA. O método via parafina fundida foi o mais econômico entre os métodos testados. Porém vale ressaltar que a principal diferença desse método para o método via solução é a utilização de uma balança. A utilização da balança, entretanto, é possível de adaptação; o que torna os valores muito próximos.

De modo geral, o presente estudo mostrou uma proposta de síntese e transferência que obteve grafeno de melhor qualidade que as técnicas clássicas. Apesar disso, estudos mais aprofundados e com maior número de amostras devem ser desenvolvidos futuramente visando aprimorar e resolver as incógnitas que ainda permaneceram.

REFERÊNCIAS

- 1 OSSILA LTD (Reino Unido). **2D Materials: An Introduction to Two-Dimensional Materials**. 2021. Disponível em: <https://www.ossila.com/pages/introduction-2d-materials>. Acesso em: 17 jun. 2021.
- 2 MADURANI, Kartika A.; SUPRAPTO, Suprpto; MACHRITA, Nur Izzati; BAHAR, Setyadi Laksono; ILLIYA, Wihda; KURNIAWAN, Fredy. Progress in Graphene Synthesis and its Application: history, challenge and the future outlook for research and industry. **Ecs Journal Of Solid State Science And Technology**, [S.L.], v. 9, n. 9, p. 093013, 12 out. 2020. The Electrochemical Society. <http://dx.doi.org/10.1149/2162-8777/abbb6f>. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2162-8777/abbb6f>. Acesso em: 17 jun. 2021.
- 3 LISI, Nicola; DIKONIMOS, Theodoros; BUONOCORE, Francesco; PITTORI, Martina; MAZZARO, Raffaello; RIZZOLI, Rita; MARRAS, Sergio; CAPASSO, Andrea. Contamination-free graphene by chemical vapor deposition in quartz furnaces. **Scientific Reports**, [S.L.], v. 7, n. 1, 30 ago. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-09811-z>. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-017-09811-z#citeas>. Acesso em: 17 jun. 2021.
- 4 PAROBEEK, David; SHENOY, Ganesh; ZHOU, Feng; PENG, Zhenbo; WARD, Michelle; LIU, Haitao. Synthesizing and Characterizing Graphene via Raman Spectroscopy: an upper-level undergraduate experiment that exposes students to raman spectroscopy and a 2d nanomaterial. **Journal Of Chemical Education**, [S.L.], v. 93, n. 10, p. 1798-1803, 2 set. 2016. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jchemed.6b00198>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jchemed.6b00198>. Acesso em: 17 jun. 2021.

5 JIA, Chuancheng; JIANG, Jiaolong; GAN, Lin; GUO, Xuefeng. Direct Optical Characterization of Graphene Growth and Domains on Growth Substrates. **Scientific Reports**, [S.L.], v. 2, n. 1, p. 1-5, 4 out. 2012. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/srep00707>. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/srep00707#citeas>. Acesso em: 17 jun. 2021.

6 VIEIRA, Thiago Andrade. **Redução eletroquímica do óxido de grafeno utilizando sistemas de análise por injeção em batelada**. 2019. 39 f. TCC (Graduação) - Curso de Química Industrial, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/26118/1/Redu%C3%A7%C3%A3oEletroqu%C3%ADmica%C3%93xido.pdf>. Acesso em: 23 nov. 2021.

7 NANOFABRICATION FACILITY (LNF) (Eua). Universidade de Michigan. **Low pressure chemical vapor deposition**. 2020. Disponível em: https://inf-wiki.eecs.umich.edu/wiki/Low_pressure_chemical_vapor_deposition. Acesso em: 28 jun. 2021.

8 VILLA, Nicksay; ZAPATA, Juan D.; RAMIREZ, Daniel. Paraffin wax assisted chemical vapor deposited graphene transfer method. **Thin Solid Films**, [S.L.], v. 721, mar. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138556>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040609021000390?via%3Di> hub. Acesso em: 17 jun. 2021.

9 LLC, Acs Material. **CVD Graphene**. 2017. Disponível em: <https://www.acsmaterial.com/blog-detail/cvd-graphene.html>. Acesso em: 21 jun. 2021.

10 SHEN, Changqing; JIA, Yi; YAN, Xingzhou; ZHANG, Wanli; LI, Yanrong; QING, Fangzhu; LI, Xuesong. Effects of Cu contamination on system reliability for graphene synthesis by chemical vapor deposition method. **Carbon**, [S.L.], v. 127, p. 676-680, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.059>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622317311739?via%3Di> hub. Acesso em: 26 jun. 2021.

11 ULLAH, Sami; YANG, Xiaoqin; TA, Huy Q.; HASAN, Maria; BACHMATIUK, Alicja; TOKARSKA, Klaudia; TRZEBICKA, Barbara; FU, Lei; RUMMELI, Mark H.. Graphene transfer methods: a review. **Nano Research**, [S.L.], 5 fev. 2021. [S.L.]. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12274-021-3345-8>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12274-021-3345-8>. Acesso em: 7 ago. 2021.

12 LEONG, Wei Sun *et al.* Paraffin-enabled graphene transfer. **Nature Communications**, [S.L.], v. 10, n. 1, p. 1-5, 20 fev. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-019-08813-x>. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41467-019-08813-x>. Acesso em: 17 jun. 2021.

13 CHEN, Chiao-Chen *et al.* Growth of Large-Area Graphene Single Crystals in Confined Reaction Space with Diffusion-Driven Chemical Vapor Deposition. **Chemistry Of Materials**, [S.L.], v. 27, n. 18, p. 6249-6258, 9 set. 2015. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01430>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemmater.5b01430>. Acesso em: 09 out. 2021