



**Universidade de
Aveiro**
2012

Departamento de Engenharia de Materiais
e Cerâmica

Tiago Heinrich Vilas Síntese de grafenos por HFCVD
Holz



Universidade de Aveiro Departamento de Engenharia de Materiais e
2012 Cerâmica

Tiago Heinrich Vilas Holz Síntese de Grafenos por HFCVD

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais – 2º Ciclo, realizada sob a orientação científica do Doutor Filipe José Alves Oliveira, Investigador Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, e sob a co-orientação científica da Doutora Margarida Isabel dos Santos Amaral, estagiária de pós-doutoramento do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica e do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho à minha mãe que é uma grande mulher.

Aos meus tios pelo enorme apoio e amizade.

o júri

presidente

Prof. Doutor Jorge Ribeiro Frade

Professor Catedrático do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

Doutor Filipe José Alves Oliveira

Investigador Auxiliar no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

Doutora Margarida Isabel dos Santos Amaral

Investigadora de pós-doutoramento no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica e no Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Manuel Jorge de Araújo Pereira Soares

Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Doutor Victor Fernando Santos Neto

Investigador de pós-doutoramento no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Agradeço a todos os meus amigos e companheiros.

Ao grupo do Diamante e afins, especialmente ao Tozé Fernandes pela enorme disponibilidade e ajuda na espectroscopia Raman.

Aos meus orientadores, Dr. Filipe Oliveira e Dra. Margarida Amaral e também ao Prof. Dr. Rui Silva pela confiança depositada para desenvolver todo este trabalho.

palavras-chave

Grafeno, CVD, HFCVD, Níquel, Cobre, PVD, Espectroscopia Raman

resumo

As técnicas de deposição comumente usadas para a síntese de grafenos são a deposição química em fase vapor por activação térmica (*Thermal CVD*) e a baixa pressão (*Low Pressure CVD*). Os catalisadores mais utilizados para a síntese de grafenos são o cobre e o níquel, que apresentam diferentes mecanismos de crescimento desta estrutura. Este trabalho teve como objectivo a síntese de grafenos por deposição química em fase vapor (*CVD – Chemical Vapour Deposition*) assistida por filamento quente (*HF – Hot Filament*), uma técnica ainda não explorada para esta finalidade. Placas de cobre e níquel bem como filmes finos destes metais depositados sobre substratos de Si/SiO₂, por deposição física em fase vapor assistida com magnetron (*Magnetron Sputtering PVD*) foram usados como substratos para a síntese de grafenos. Partindo de parâmetros de deposição utilizados para o crescimento de grafenos por TCVD, identificaram-se condições para o crescimento de grafenos por HFCVD. Avaliou-se o efeito da temperatura do substrato (T_s - 650-1000°C), pressão total (100-200mbar), razão de gases (2-20%CH₄ e 0-40%Ar) e tempo de deposição (5-15min), mantendo constante a temperatura do filamento (T_f - 2300°C). Os substratos e os filmes metálicos foram caracterizados por microscopia electrónica de varrimento (*SEM – Scanning Electronic Microscopy*), microscopia de força atómica (*AFM – Atomic Force Microscopy*) e difracção de raios-X (*XRD – X-Ray Diffraction*) de forma a avaliar as alterações na morfologia, cristalinidade e estrutura de fases. As estruturas obtidas nas diversas tentativas de síntese por HFCVD, foram caracterizadas utilizando microscopia óptica (MO) e espectroscopia μ -Raman. Dos substratos escolhidos para a síntese de grafenos, apenas as placas de níquel apresentaram resultados promissores. Os filmes finos de cobre e níquel degradaram-se em condições de deposição e nas placas de cobre apenas foi possível sintetizar grafite amorfa. Desta forma, o estudo da síntese de grafenos incidiu na deposição em placas de níquel. Nestes substratos foi possível crescer grafite pirolítica com elevado grau de orientação (*HOPG – Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) e grafeno identificado como FLG's (*Few layer Graphene*), tendo-se obtido estruturas com apenas duas camadas de grafeno. Com este trabalho foram sintetizados pela primeira vez grafenos por HFCVD. A possibilidade de obter placas de níquel com tamanho de grão milimétrico, demonstrada neste trabalho, alarga o espectro de possibilidades que esta técnica permitirá.

keywords

Graphene, CVD, HFCVD, Copper, Nickel, PVD films, Raman Spectroscopy.

abstract

Graphene is a material that usually is grown using CVD techniques such as thermal CVD (TCVD) and low pressure CVD (LPCVD). Copper and nickel are common substrates used as catalyzers having different growth mechanisms. This work aimed synthesizing graphene using hot filament chemical vapor deposition (HFCVD), a technique yet to be explored for the synthesis of this material. Nickel and copper foils, and films deposited by magnetron sputtering PVD on Si/SiO₂ were used as substrates for graphene growth. Starting from parameters reported on literature for TCVD, conditions have been optimized to grow graphene by HFCVD. Filament temperature (T_f - 2300°C) was kept constant while varying substrate temperature (T_s - 650-1000°C), pressure (100-200mbar), gas ratio (2-20%CH₄ and 0-40%Ar) and time (5-15min). Substrates were characterized by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and X-ray diffraction (XRD) to evaluate the morphology, crystallinity and phase structure. After that, carbon structures formed during the deposition process were evaluated and characterized firstly by optical microscopy followed by μ -Raman spectroscopy. From all the substrate chosen to grow graphene, only nickel foils presented the most promising results. Thin films of copper and nickel degraded during the deposition process, and on copper foils only amorphous graphite has been grown. Therefore, this work was mainly focused on graphene growth on nickel foils as substrates, where bilayer graphene as well as HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) were grown. For the first time graphene layers were synthesized using HFCVD. The capability of producing nickel foils with grain size in the range of millimeters, also shown on this work, extends the range of possibilities allowed by this technique in future works.

Índice

Capítulo 1 – O Grafeno

1. O Grafeno	3
1.1. Estrutura electrónica e propriedades eléctricas do grafeno.....	4
1.2. Propriedades ópticas dos grafenos	7
1.3. Propriedades mecânicas dos grafenos.....	7
1.4. Propriedades térmicas dos grafenos.....	8
1.5. Potenciais aplicações para grafenos	9
1.6. Transferência de grafenos para outros substratos	10
1.7. Identificação de grafenos por espectroscopia μ -Raman.....	11
1.7.1. Bandas D e G em estruturas de carbono.....	12
1.7.2. Espectro Raman de FLG e SLG	13
1.8. Produção de Grafenos.....	15
1.8.1. Substratos para crescimento de grafenos por CVD	16
1.8.2. Níquel como substrato	18
1.8.3. Cobre como substrato	21
1.9. Técnicas de deposição química em fase vapor	23
1.10. Técnica de síntese assistida por filamento quente (HFCVD).....	24

Capítulo 2 –Procedimento Experimental

2. Procedimento Experimental.....	31
2.1. Preparação dos substratos.....	31
2.1.1. Placas de cobre e níquel.....	31
2.1.2. Filmes finos de cobre e níquel.....	32
2.2. Amostra de calibração para Espectroscopia Raman	33
2.3. Deposição química em fase vapor activada por filamento quente.	34
2.3.1. Reactor HFCVD	34
2.3.2. Comportamento térmico do reactor HFCVD	35

2.3.3.	Parâmetros de síntese de grafenos.....	35
2.4.	Caracterização dos materiais	37

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

3.	Resultados e Discussão.....	43
3.1.	Preparação dos substratos.....	43
3.1.1.	Deposição de filmes finos cobre e níquel por PVD	43
3.1.2.	Tratamentos térmicos dos filmes finos de Cu no reactor HFCVD.....	45
3.1.3.	Tratamentos térmicos dos filmes finos de Ni no reactor HFCVD.....	48
3.2.	Preparação de placas de Cu e Ni para substratos	50
3.3.	Esfoliação mecânica e espectroscopia Raman.....	53
3.4.	Reactor HFCVD	56
3.4.1.	Comportamento térmico do reactor HFCVD.	56
3.5.	Grafenos sintetizados por HFCVD	58

Capítulo 4 – Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

4.	Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	71
4.1.	Filmes de cobre e níquel	71
4.2.	Placas de cobre e níquel.....	71
4.3.	Crescimento de grafenos por HFCVD.....	71
4.4.	Conclusões finais.....	72
4.5.	Sugestões para trabalhos futuros	73

Índice de figuras

Capítulo 1 – O Grafeno

Figura 1. 1 - O grafeno pode ser fechado sobre si mesmo formando a) um fulereno (0D), b) enrolado, formando um nanotubo (1D) ou c) empilhado formando grafite (3D) ¹	4
Figura 1. 2 – a) Estrutura do grafeno e b) a zona de Brillouin ⁵	5
Figura 1. 3 – a) Estrutura de bandas do grafeno. b) A banda de valência contacta com a banda de condução nos pontos K e K' não existindo hiato de energia [adaptado de 6].....	6
Figura 1. 4 - a) Fotografia de uma zona com 1 e 2 camadas de grafeno utilizadas num ensaio de transmitância onde se verifica a absorção de 2,3 % da luz pelo grafeno. b) grafenos depositados sobre uma bolacha de Si com 285nm de SiO ₂ onde cada número corresponde ao número de camadas de grafeno ⁸	7
Figura 1. 5 – a) Fita de grafeno suspensa para ensaios de nanodureza utilizando AFM b) Esquema representativo do sistema utilizado no AFM para medir as propriedades mecânicas do grafeno ⁹	8
Figura 1. 6 - Curva da força vs deformação de uma camada de grafeno suspensa ⁹	8
Figura 1. 7 – a) grafeno crescido sobre um substrato de Si/SiO ₂ com um filme de Ni com 300nm de espessura. b) grafeno a flutuar após ataque químico com FeCl ₃ com 1M ¹⁷	11
Figura 1. 8 – Espectros de Raman típicos de grafite, nanotubos metálicos e semicondutores, carbono amorfo com baixo e alto teor de ligações sp ³ ¹⁹	12
Figura 1. 9 – Espectro Raman de a) grafite pirolítica orientada (HOPG) e do grafeno e b) picos 2D do grafeno e da grafite (HOPG) ¹⁹	13
Figura 1. 10 - Contribuições das diferentes bandas na banda D e 2D para grafite e bi-camadas de grafeno.	14
Figura 1. 11 – a) e b) evolução do pico G em função do número de camadas de grafeno para excitações de 514 e 633nm. c) e d) evolução do pico 2D em função do número de camadas de grafeno.	15
Figura 1. 12 - Mecanismo de crescimento de grafenos por CVD sobre a) níquel e b) cobre ²⁶ ..	17
Figura 1. 13 – Diagrama esquemático do mecanismo de crescimento de grafenos em Ni (111) (a) e em Ni policristalino (b); (c) Imagem de microscopia óptica de grafenos sobre um monocristal Ni (111) após crescimento por TCVD; d) Imagem de microscopia óptica de camadas de grafeno sobre um substrato policristalino de Ni, verificando-se a formação de muitas camadas nas fronteiras de grão ²⁷	19
Figura 1. 14 - Diagrama de Fases Ni-C ²³	19
Figura 1. 15 – Mecanismo de crescimento e estrutura obtida em função do arrefecimento ²⁸ ..	20
Figura 1. 16 - Espectro Raman em função da velocidade de arrefecimento ²⁸	21
Figura 1. 17 - Diagrama de fases Cu-C ²³	22
Figura 1. 18 - Representação esquemática do processo de crescimento de grafenos em cobre por LPCVD. a) nucleação começa nos sulcos e fronteiras de grão, b) processo de crescimento após nucleação ²²	23
Figura 1. 19 - Esquema de um reactor CVD activado por filamento quente.	25

Capítulo 2 – Procedimento Experimental

Figura 2. 1 – Reactor HFCVD utilizado no desenvolvimento do trabalho.....	34
Figura 2. 2- Representação esquemática do perfil de temperaturas e etapas utilizadas ao longo da deposição por HFCVD.....	36

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

Figura 3. 1 - Variação da taxa de deposição em função da corrente aplicada.....	43
Figura 3. 2- Filme de níquel e cobre depositado por PVD durante 45 e 31 min, respectivamente.	44
Figura 3. 3 - Imagem obtida por AFM da superfície dos filmes depositados utilizando diferentes correntes 0.11A e 0.05A.....	44
Figura 3. 4 - – Micrografias dos filmes de cobre tratados termicamente a diferentes temperaturas, a 80 mbar e numa atmosfera de $H_2:Ar = 1:1$	45
Figura 3. 5– Imagem da superfície do filme de cobre obtida por AFM após tratamento térmico a) a 650°C e b) a 700°C.	46
Figura 3. 6 - Efeito dos tratamentos térmicos na recristalização dos filmes de cobre.	47
Figura 3. 7 - Micrografias dos filmes de níquel tratados termicamente a diferentes temperaturas, a 80 mbar e atmosfera de $Ar:H_2 = 1:1$	48
Figura 3. 8 - Imagem topográfica do filme de níquel obtida por AFM após tratamento térmico a) a 650°C e b) a 700°C.	49
Figura 3. 9 - Efeito dos tratamentos térmicos na recristalização dos filmes de níquel.	50
Figura 3. 10- Imagem topográfica da superfície de uma placa de níquel após polimento com Syton obtida por microscopia de força atômica (AFM).	51
Figura 3. 11 - Difractogramas de raios X das placas de cobre e níquel tratadas termicamente a 900 e 1000°C no reactor HFCVD.	51
Figura 3. 12 - Microestrutura da placa de níquel a) antes do tratamento térmico observada com luz polarizada e b) após tratamento térmico.	53
Figura 3. 13 - Grafite esfoliada observada a) no espectrómetro μ -Raman e b) no espectrómetro Raman com o laser de 523nm ligado de forma a mostrar a zona onde está localizada uma bi-camada de grafeno.....	54
Figura 3. 14 - Espectro Raman típico de uma bi-camada de grafeno com o pico 2D mais intenso que o pico G mas com um pico D considerável.	55
Figura 3. 15 - Ajuste com duas curvas Lorentzianas da banda D.	55
Figura 3. 16 – Ajuste com quatro curvas Lorentzianas da banda 2D.	56
Figura 3. 17 - Temperatura do substrato a diferentes distâncias dos filamentos em atmosfera de $H_2:Ar:CH_4 = 100:200:2$	57
Figura 3. 18 - - Temperatura do substrato a diferentes distâncias dos filamentos em atmosfera de $H_2:Ar:CH_4 = 100:100:2$	57
Figura 3. 19 - Temperatura do substrato a diferentes distâncias dos filamentos em atmosfera de $H_2:CH_4 = 100:2$	58

Figura 3. 20 - Espectro Raman comparando HOPG com grafite crescida sobre cobre.....	60
Figura 3. 21 – Estruturas de carbono crescidas sobre níquel a) na amostra A e b) na amostra B.	61
Figura 3. 22 - Espectros Raman das zonas escuras identificadas nas figuras anteriores comparados com um espectro correspondente de grafite pirolítica de elevado grau de orientação.	61
Figura 3. 23 – Zonas castanhas crescidas sobre níquel a) na amostra A e b) na amostra B.	62
Figura 3. 24 - Espectro Raman das zonas castanhas identificadas nas figuras anteriores.....	62
Figura 3. 25 - Zonas brancas/claras crescidas sobre níquel a) na amostra A e b) na amostra B.	63
Figura 3. 26 - Espectro de Raman das zonas brancas identificadas nas figuras anteriores.	63
Figura 3. 27 - Micrografia obtida por microscopia óptica da amostra C após crescimento por HFCVD sobre níquel.....	64
Figura 3. 28 - Espectro Raman das diferentes zonas demonstradas na figura anterior.	65
Figura 3. 29 - Ajuste com curvas Lorentzianas da nada D dos grafenos crescidos sobre níquel na amostra C.	65
Figura 3. 30 – Ajuste com curvas Lorentzianas do pico 2D dos grafenos crescidos sobre níquel na amostra C.	66
Figura 3. 31- Desvio do pico 2D com o número de camadas de grafeno.	66

Índice de Tabelas

Capítulo 1 – O Grafeno

Tabela 1. 1 - Condutividades térmicas do grafeno, nanotubos de carbono e cobre [adaptado de 7].	9
Tabela 1. 2 - Condições de crescimento de grafenos em atmosferas de H_2+CH_4 reportadas na literatura para TCVD, MWCVD e RTCVD, sendo T_s a temperatura do substrato.	24

Capítulo 2 – Procedimento Experimental

Tabela 2. 1 - Parâmetros definidos na deposição catódica (PVD).	32
Tabela 2. 2 - Valores dos coeficientes de expansão térmica linear dos diferentes materiais. Adaptado de ³⁷	33

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

Tabela 3. 1 – Condições utilizadas no crescimento de grafenos por HFCVD sobre placas de níquel.....	59
---	----

Capítulo 1

O Grafeno

1.0 Grafeno

O grafeno é uma forma alotrópica do carbono com a forma de uma folha plana com a espessura de um átomo. Os átomos ligados entre si com hibridização do tipo sp^2 formam uma estrutura cristalina hexagonal ¹. O termo “grafeno” foi proposto em 1962 por Hans- Peter Boehm que descreveu folhas atômicas de grafite ² e nasceu da junção da palavra grafite com o sufixo –eno . A estrutura do grafeno do ponto de vista químico também pode ser considerada como uma estrutura dos compostos aromáticos, mais propriamente dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.

No grafeno a ligação carbono-carbono tem um comprimento de $\sim 1.42\text{Å}$ e um ângulo de 120° . Na grafite, com estrutura lamelar, composta por folhas de grafeno, a distância entre camadas é de cerca de 3.35Å . O grafeno é a estrutura base de uma boa parte das formas alotrópicas do carbono, designadamente os nanotubos de carbono (CNT's – carbon nanotubes), grafite e fulerenos. A estrutura 2D forma uma rede hexagonal similar a um favo de mel. Esta pode ser fechada sobre si mesma formando um fulereno (0D), enrolada formando um nanotubo (1D) ou empilhada formando grafite (3D) como mostra a Figura 1.1 ¹.

Esta estrutura valeu o prémio Nobel da física em 2010 a André Geim e Konstantin Novoselov, após terem conseguido identificar o grafeno, em 2004, através de micro-esfoliação mecânica da grafite ³. Posteriormente, estes investigadores e outros grupos científicos conseguiram suspendê-lo e dessa forma testar as suas propriedades ópticas, electrónicas e mecânicas ^{1,4}.

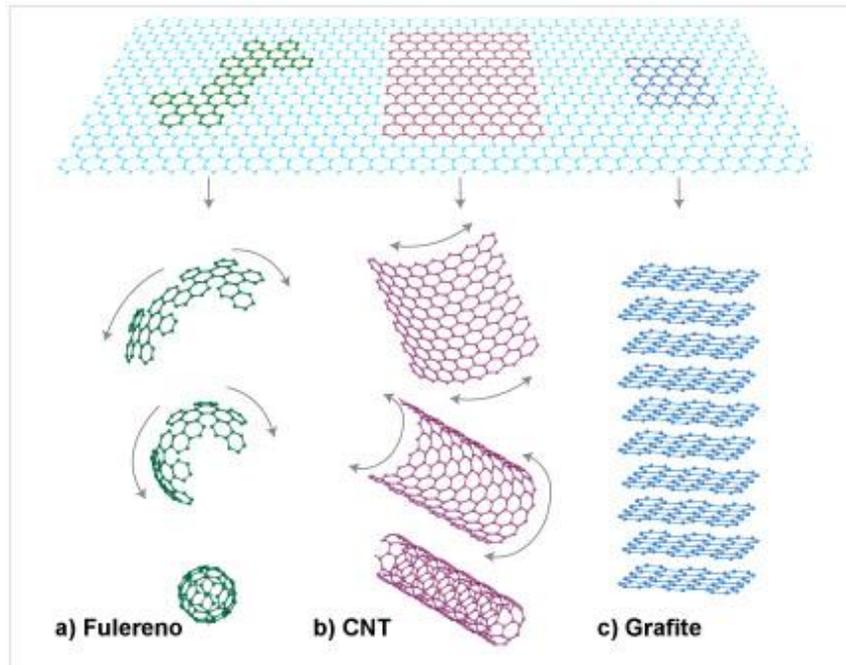


Figura 1. 1 - O grafeno pode ser fechado sobre si mesmo formando a) um fulereno (0D), b) enrolado, formando um nanotubo (1D) ou c) empilhado formando grafite (3D) ¹.

Em 2005, A. Geim e K. Novoselov da Universidade de Manchester demonstraram que os electrões se comportavam como partículas sem massa ao longo do grafeno, isto é, como neutrinos com carga eléctrica ³. Esta descoberta gerou um enorme interesse no grafeno pelos mais diversos grupos científicos em todo o mundo.

1.1. Estrutura electrónica e propriedades eléctricas do grafeno

A estrutura do grafeno é considerada uma rede de Bravais através de uma rede triangular com dois átomos A e B como se mostra na Figura 1.2. Os vectores unitários que expandem a rede triangular são dados por:

$a_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3})$ e $a_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3})$ onde $a \approx 1,42 \text{ \AA}$ é a distância entre átomos de carbono mais próximos.

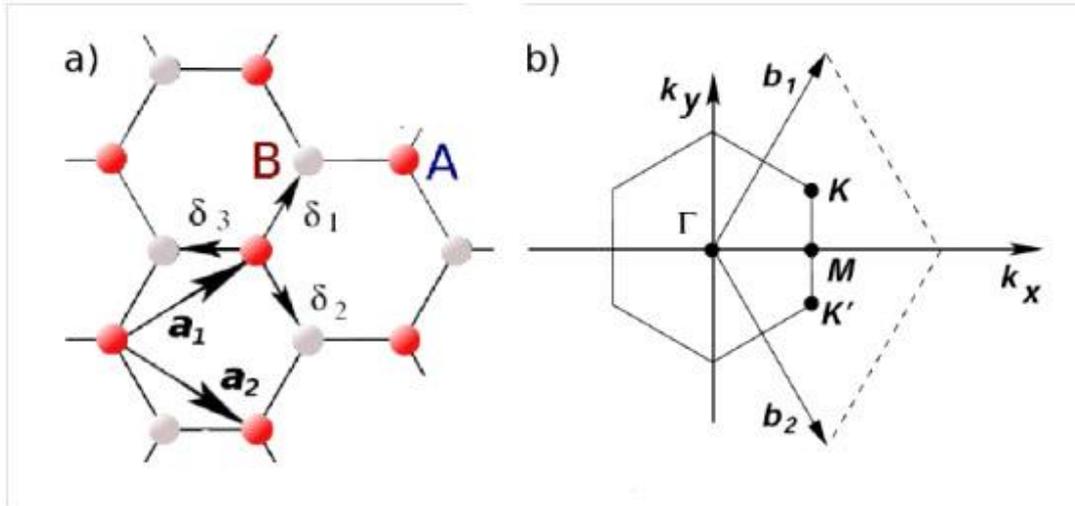


Figura 1. 2 – a) Estrutura do grafeno e b) a zona de Brillouin ⁵.

Assim sendo, podem definir-se duas sub-redes A e B nas quais os átomos da sub-rede A estão ligados a átomos da sub-rede B nas direcções indicadas pelos vectores:

$$\delta_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}); \quad \delta_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}); \quad \delta_3 = -a(1, 0)$$

As ligações entre os átomos A e B são covalentes entre orbitais do tipo sp^2 , originadas pela hibridação da orbital s com as orbitais p_x e p_y segundo a distribuição electrónica do carbono $1s^2 2s^2 2p^2$. Três dos electrões de valência formam ligações do tipo σ . O 4º electrão de valência não participa na ligação covalente e está orientado segundo o estado p_z formando a banda π .

A zona de Brillouin pode ser definida como o espaço delimitado pelos vectores do espaço recíproco b_1 e b_2 . Nos vértices da estrutura hexagonal do grafeno estão dois pontos designados por K e K' que influenciam particularmente a física do grafeno.

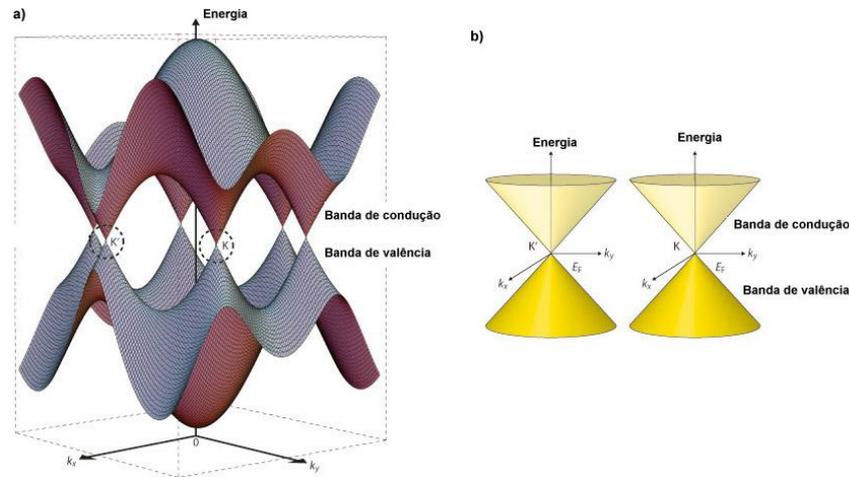


Figura 1. 3 – a) Estrutura de bandas do grafeno. b) A banda de valência contacta com a banda de condução nos pontos K e K' não existindo hiato de energia [adaptado de 6].

As notáveis propriedades eléctricas dos grafenos resultam do facto de este ser um condutor eléctrico sem banda proibida “*zero band-gap conductor*”, com duas bandas lineares que se encontram nos extremos da primeira zona de Brillouin (Figura 1.3a). Isto é, nos pontos K e K' da zona de Brillouin o grafeno não possui um hiato de energia entre a banda de valência e a banda de condução (Figura 1.3b). A não existência de um hiato nestes pontos, explica a origem de fenómenos quânticos nesta estrutura tais como a condução balística à escala micrométrica¹.

Recentemente foi possível isolar um grafeno que colocado num suporte ou suspenso entre suportes permitiu testar este material e avaliar as suas propriedades independentemente do substrato¹. A grande mobilidade dos transportadores de carga e o possível ajuste do hiato permite o desenvolvimento de transístores de alta frequência. A condução balística permite ainda que este material seja utilizado para aplicações em nano e optoelectrónica, biosensores, entre outros. Note-se que a mobilidade nos dispositivos com base em grafenos está estimada em 20,000 cm²/Vs, permitindo o transporte balístico à temperatura ambiente. A maior mobilidade (em volume) alguma vez estimada foi de 77,000 cm²/Vs para materiais tridimensionais (bulk materials) como o Antimoneto de Índio (InSb), mas para temperaturas criogénicas. Os valores de mobilidade deste material decrescem bruscamente com o aumento da temperatura, para cerca de 1200 cm²/Vs à temperatura ambiente⁷ devido às vibrações da rede, bem como a impurezas e defeitos, que aumentam a probabilidade de colisão dos electrões¹.

1.2. Propriedades ópticas dos grafenos

O grafeno é uma estrutura que absorve uma grande quantidade de luz, tendo em conta que é constituído apenas por uma camada atómica. Esta estrutura foi estudada por Nair e tal.⁸ através de ensaios de reflectância e transmitância.

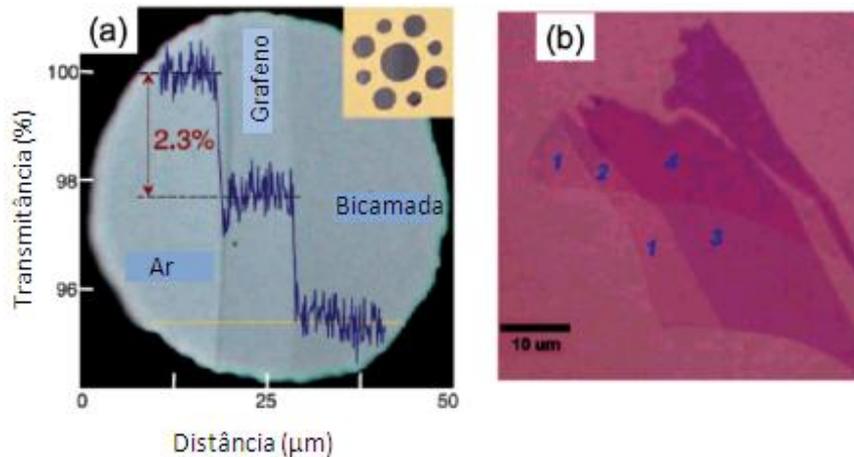


Figura 1. 4 - a) Fotografia de uma zona com 1 e 2 camadas de grafeno utilizadas num ensaio de transmitância onde se verifica a absorção de 2,3 % da luz pelo grafeno. b) grafenos depositados sobre uma bolacha de Si com 285nm de SiO₂ onde cada número corresponde ao número de camadas de grafeno⁸.

Como se pode verificar através da Figura 1.4a, o grafeno absorve 2,3% da luz, valor que aumenta proporcionalmente com o número de camadas deste. A baixa absorção de luz por parte desta estrutura potencia a sua utilização em aplicações electro-ópticas. É um possível substituto do ITO (óxido de índio e estanho) que é actualmente utilizado para ecrãs tactéis, LCD's. O problema do ITO é o seu elevado custo, pois o índio é um elemento raro. É também um material muito frágil e que possui uma resistividade eléctrica superior à do grafeno.

1.3. Propriedades mecânicas dos grafenos

As propriedades mecânicas de uma única camada de grafeno, tais como o módulo de Young e a tensão de ruptura, foram estimadas através de ensaios de nanodureza recorrendo a AFM (Microscopia de Força Atómica), em que uma fita de grafeno foi suspensa entre apoios de SiO₂, como se mostra na Figura 1.5, permitiram a determinação das propriedades mecânicas do grafeno, designadamente o módulo de Young e a tensão de ruptura⁹.

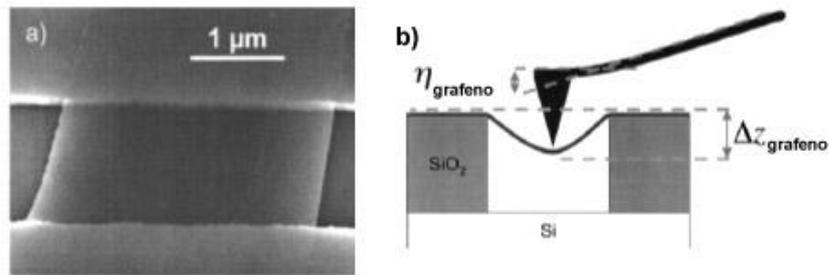


Figura 1. 5 – a) Fita de grafeno suspensa para ensaios de nanodureza utilizando AFM b) Esquema representativo do sistema utilizado no AFM para medir as propriedades mecânicas do grafeno ⁹.

A correlação entre a força aplicada e a deflexão ($\Delta z_{\text{grafeno}}$), exemplificado no gráfico da Figura 1.6, permitiu determinar a constante elástica do grafeno utilizando a lei de Hooke.

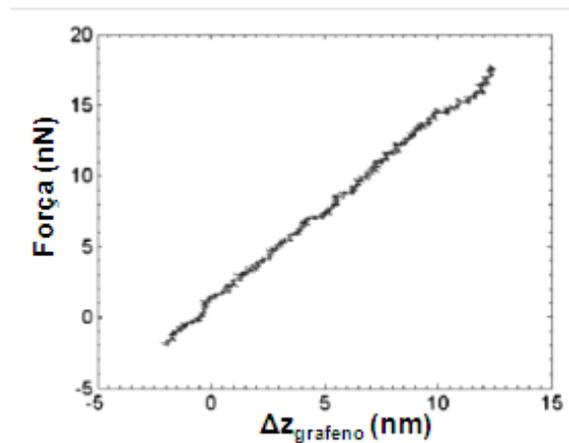


Figura 1. 6 - Curva da força vs deformação de uma camada de grafeno suspensa ⁹

Os valores de módulo de Young obtidos foram de 1.5 TPa e tensão de ruptura de 130 GPa, cerca de 100 vezes superior ao aço, demonstrando dessa forma, que a sua possível utilização em compósitos tem uma enorme viabilidade, devido à combinação destas notáveis propriedades mecânicas com a sua baixa densidade.

1.4. Propriedades térmicas dos grafenos

A condutividade térmica (k) nos grafenos é dominada pelas vibrações na rede, em que a condução térmica é efectuada por fonões ¹⁰. Estudos realizados com CNT's (carbon nanotubes) demonstraram que a condutividade térmica está directamente relacionada com o tamanho da amostra, isto é, com o percurso médio livre dos fonões.

A. Balandin *et al.*⁴ conseguiram suspender uma camada de grafeno de forma a poderem medir a condutividade térmica deste, usando uma técnica baseada em espectroscopia μ -Raman.

Estes autores estimaram valores de condutividade térmica, K, na gama de $(4,84 \pm 0,44) \times 10^3$ a $(5,30 \pm 0,44) \times 10^3$ W.m⁻¹K⁻¹. Os valores obtidos são extremamente elevados, ultrapassando mesmo os do diamante CVD, sendo ainda ligeiramente superiores aos dos nanotubos de carbono, tanto para os multicamada (MW) como para os monocamada (SW). Na Tabela 1.1 são comparados os valores de condutividade térmica à temperatura ambiente dos grafenos, CNT's, diamante e cobre

Tabela 1. 1 - Condutividades térmicas do grafeno, nanotubos de carbono e cobre [adaptado de 7].

Material	K (W/mK)
Grafeno	4840-5300
MW-CNT	>3000
SW-CNT	3500
Diamante CVD	2000
Cobre	400

Como se pode verificar através da Tabela 1.1, os valores de condutividade térmica dos grafenos reforçam a sua aplicabilidade em dispositivos electrónicos, pois conseguem dissipar grandes quantidades de calor.

1.5. Potenciais aplicações para grafenos

Teoricamente os grafenos poderão ser excelentes sensores devido à sua estrutura 2D, uma vez que toda a sua área está exposta. Dessa forma deveriam ser extremamente eficientes para detectar moléculas adsorvidas. Contudo, como o grafeno não tem ligações disponíveis à superfície, as moléculas não adsorvem facilmente e dessa forma este é intrinsecamente insensível¹¹. A sensibilidade dos grafenos, para detecção de moléculas gasosas, pode ser drasticamente aumentada criando grupos funcionais, ou através da deposição de uma fina

camada polimérica na sua superfície. Este polímero irá aumentar o número de espécies adsorvidas. A adsorção de moléculas irá alterar a resistência eléctrica localmente. Este efeito também acontece em vários outros materiais mas, como o grafeno possui uma condutividade eléctrica superior, pequenas variações na resistência são facilmente detectáveis ¹².

Devido às propriedades electrónicas excepcionais do grafeno, existe um grande interesse da comunidade científica para a produção de transístores com base neste material. Os grafenos possuem uma elevada resposta quando expostos a campos magnéticos perpendiculares, havendo a possibilidade de utilizar este material como transístor de efeito de campo (FETs – Field Effect Transistors). Associada às suas excelentes propriedades eléctricas, a sua elevada condutividade térmica, que permite a dissipação de grande quantidade de calor, torna o grafeno um material com propriedades superiores ao silício para estas aplicações.

A elevada condutividade eléctrica do grafeno e baixa absorção de luz tornam este material num excelente candidato para produção de eléctrodos condutores transparentes, utilizados em diversas aplicações tais como monitores LCD (Liquid Crystal Displays), ecrãs tácteis, células orgânicas fotovoltaicas, entre outros. Como o grafeno possui melhores propriedades mecânicas do que o ITO, no que concerne à resistência à tracção e flexibilidade (pois o ITO é uma material frágil), espera-se que nos próximos anos o substitua em algumas destas aplicações ^{13,14}.

1.6. Transferência de grafenos para outros substratos

Após a síntese de grafenos sobre substratos metálicos torna-se crucial que estes sejam transferidos para outro substrato, isolador, para a corrente eléctrica fluir somente através do grafeno e não através do substrato metálico condutor ¹⁵. A transferência dos grafenos de substratos metálicos para outros substratos é normalmente efectuada em duas etapas: ataque químico e remoção.

A transferência directa de grafenos através de ataque ácido é um processo relativamente simples. O objectivo deste processo é a eliminação do catalisador sobre o qual está o grafeno. Após o crescimento por CVD, o filme de grafeno está exposto na parte superior do catalisador que por sua vez, está colocado no substrato utilizado. A amostra é colocada numa solução corrosiva como o FeCl_3 ^{16,17}, mas que depende do metal utilizado, de forma a eliminá-lo. Posteriormente, devido ao carácter hidrofóbico do grafeno, este flutua na superfície da solução (Figura1.7) ¹⁸. Utilizando-se depois o substrato pretendido, recolhe-se o grafeno.

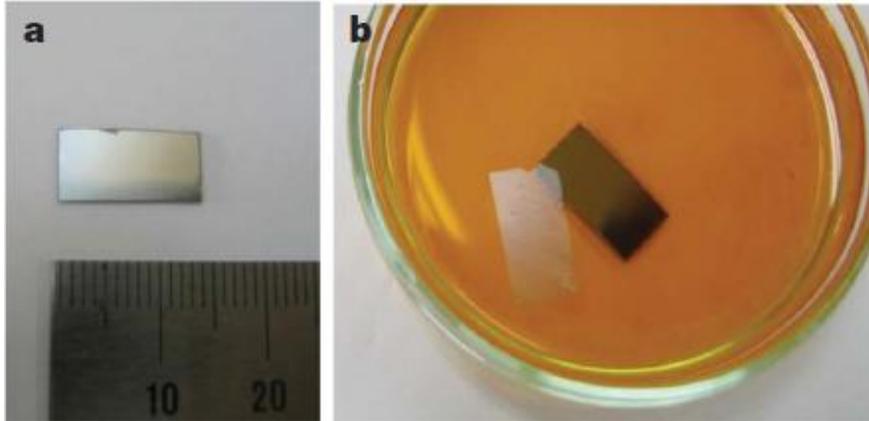


Figura 1. 7 – a) grafeno crescido sobre um substrato de Si/SiO₂ com um filme de Ni com 300nm de espessura. b) grafeno a flutuar após ataque químico com FeCl₃ com 1M¹⁷.

Contudo, é difícil garantir a integridade estrutural do grafeno no processo mecânico de recolha deste. Outra desvantagem deste processo é a possibilidade de permanecer uma quantidade de FeCl₃ (utilizado para remover o catalisador) entre o grafeno e o substrato que actua como dopante químico, alterando, por conseguinte, as propriedades eléctricas do grafeno.

Poderá alterar-se esta técnica com o objectivo de se proteger o grafeno do ataque químico, de forma a não afectar as propriedades deste. O mecanismo é semelhante ao exposto anteriormente, com a diferença que previamente é colocado um polímero sobre o grafeno, designadamente PMMA (Polymethylmethacrylate) ou PDMS (Polydimethylsiloxane), através de técnicas como *spin coating*. Após a eliminação do catalisador, o grafeno está sob o polímero e ambos flutuam na solução. Dessa forma é possível remover o grafeno manualmente garantindo a integridade estrutural deste.

1.7. Identificação de grafenos por espectroscopia μ -Raman

Com o objectivo de produção em larga escala, torna-se necessário identificar e caracterizar todos os alótropos do carbono que se poderão formar. Para que uma dada técnica seja viável para este efeito, ela deve ser não destrutiva, de rápida execução, com grande resolução e capaz de fornecer o máximo de informação, quer estrutural quer electrónica. A espectroscopia Raman possui todos estes requisitos. É uma das principais técnicas utilizadas em diversas áreas científicas incluindo a Física, Engenharia, Química e Biologia. De facto, a grande maioria dos artigos científicos publicados sobre materiais à base de carbono têm pelo menos um espectro Raman. Como previsto, a espectroscopia Raman tornou-se a técnica de caracterização mais utilizada no crescente e intenso estudo sobre síntese de grafenos¹⁹.

Existem outras técnicas alternativas à espectroscopia Raman como a espectroscopia de fotoluminescência (photoluminescence excitation spectroscopy) ou a espectroscopia de

foto electrões de raios X XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), também não destrutivas e de rápida execução. Contudo, para os materiais à base de carbono, a análise de Raman permite identificar com grande eficácia as várias formas de carbono presentes, bem como obter outras informações estruturais importantes como é o caso das tensões residuais. O espectro de Raman dos alótropos de carbono apresenta algumas bandas típicas bem definidas desde os 100 aos 3500 cm^{-1} , incluindo vibrações de segunda ordem. Contudo, a forma, intensidade e posição dos picos/bandas permitem identificar carbono amorfo, diamante, distinguir nanotubos metálicos de semicondutores, bem como determinar o seu diâmetro, caracterizar grafenos, etc. A Figura 1.8 ilustra espectros de Raman típicos de alguns alótropos de carbono ¹⁹.

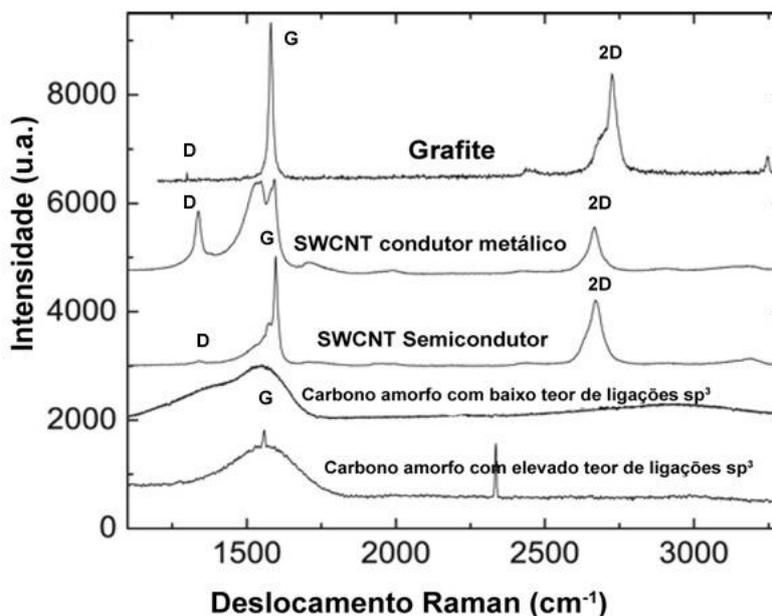


Figura 1. 8 – Espectros de Raman típicos de grafite, nanotubos metálicos e semicondutores, carbono amorfo com baixo e alto teor de ligações sp^3 ^{3 19}.

1.7.1. Bandas D e G em estruturas de carbono

As principais características do espectro Raman de materiais à base de carbono são a presença das bandas D e G, que se encontram a ~ 1350 e 1580cm^{-1} respectivamente, quando excitados com um comprimento de onda na região do visível. Para todos os comprimentos de onda, excepto os UV's, o espectro Raman para os alótropos do carbono resulta da vibração das ligações do tipo sp^2 , uma vez que a excitação dentro do comprimento de onda do visível reverbera com os estados π . Em estruturas amorfas à base de carbono, como o DLC com

elevada quantidade de ligações do tipo sp^3 (ta:C), o espectro Raman resulta das vibrações das ligações $sp^{2,19}$.

A atribuição das bandas D e G é simples para os materiais à base de carbono. Estas estão presentes em todos os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. As bandas G e D correspondem a vibrações de carbono com hibridização sp^2 . A banda G deve-se à vibração de alongamento linear entre quaisquer pares de átomos ligados por hibridização sp^2 (cadeias e anéis), enquanto a banda D decorre das vibrações radiais em anéis hexagonais livres, mais abundantes junto das fronteiras ou defeitos. Quando as amostras possuem uma elevada cristalinidade, as bandas G e D tornam-se estreitas e simétricas passando a ser designadas por picos e não por bandas.

1.7.2. Espectro Raman de FLG e SLG

A. Ferrari estudou o espectro de Raman para uma única camada de grafeno (SLG), aumentando consecutivamente o número de camadas, observando um espectro típico de grafite quando o número de camadas é superior a dez ¹⁹. Na Figura 1.9 visualizam-se dois espectros de Raman, um de grafeno e outro de grafite, obtidos através da excitação com um laser de comprimento de onda de 514,5 nm. As duas características principais desses espectros são o pico G a 1580 cm^{-1} e o pico designado por G' a 2700 cm^{-1} , conhecido como sendo um pico característico da grafite. Contudo o pico G' corresponde à segunda ordem da banda D, sendo actualmente designado por 2D. Está estabelecido que, para a grafite, o pico 2D é composto por duas bandas a $2D_1$ e $2D_2$, descritas perfeitamente por duas curvas Lorentzianas.

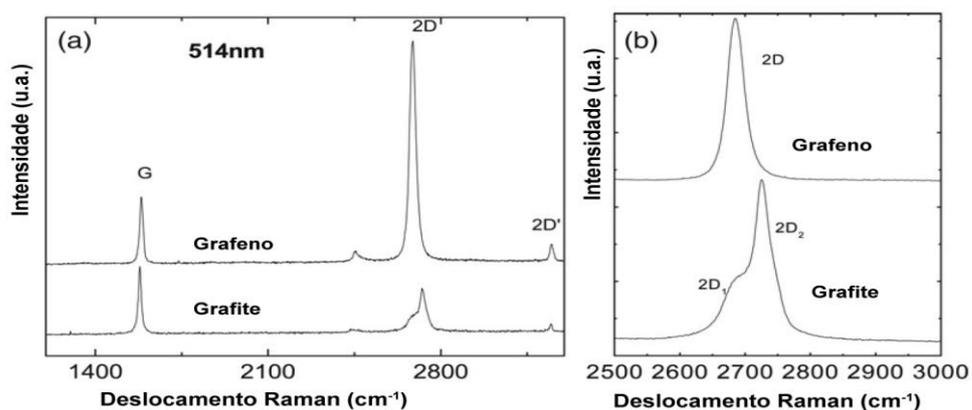


Figura 1. 9 – Espectro Raman de a) grafite pirolítica orientada (HOPG) e do grafeno e b) picos 2D do grafeno e da grafite (HOPG)¹⁹.

Na Figura 1.9 mostra-se a diferença existente entre os espectros Raman do grafeno e da grafite, onde claramente se pode visualizar uma diversidade na forma e intensidade dos

respectivos picos ou bandas. O pico 2D da grafite é substancialmente diferente do pico do grafeno, que para este é mais estreito e mais intenso que o respectivo pico G.

Se tivermos uma só camada de grafeno, só temos uma contribuição na banda D pelo que na segunda ordem só se obterá uma contribuição. Quando existe mais que uma camada de grafenos, surgem duas contribuições na banda D, designadas por D_1 e D_2 (Figuras 1.9b e 1.10). Este efeito reflecte-se na 2ª ordem sendo que o pico 2D passa a ser composto por 4 bandas. No entanto, o espectro para uma dupla camada é diferente do da grafite, sendo que nesta o pico 2D é muito mais largo. Este alargamento está directamente relacionado com a largura da banda D, e conseqüentemente com a distância entre as bandas D_1 e D_2 , isto é, para a grafite cristalina estas bandas estão mais separadas.

No caso do grafeno, a banda D pode ser descrita como tendo apenas uma contribuição, Figura 1.10, pelo que a sua 2ª ordem é também resultado de apenas uma banda, sendo muito estreita e perfeitamente simétrica. Ambas as bandas, primeira (D) e segunda ordem (2D), são descritas, respectivamente, por uma curva Lorentziana.

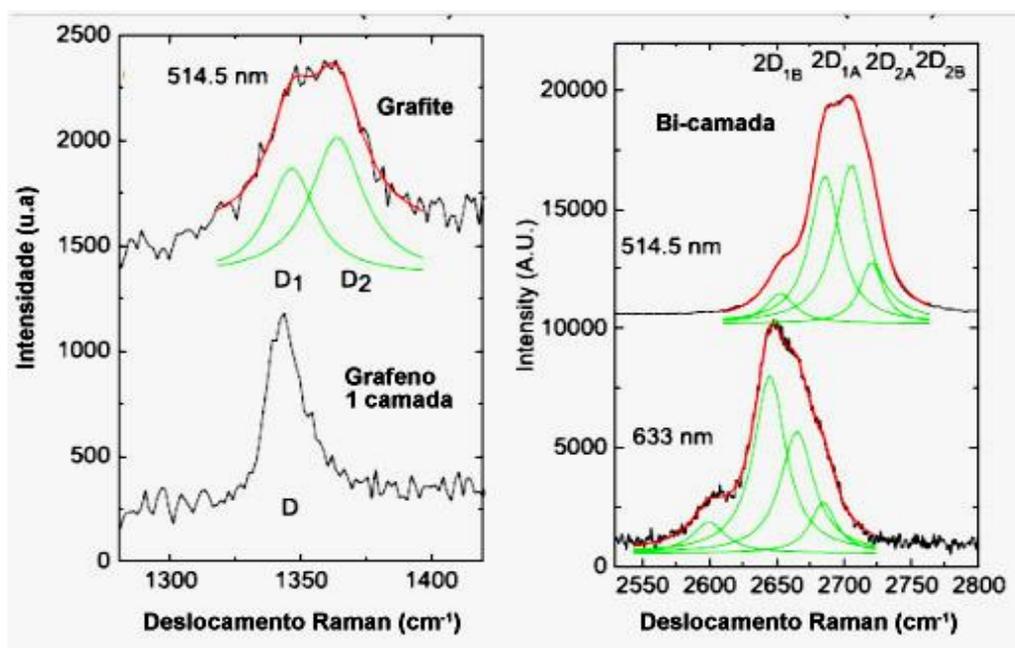


Figura 1. 10 - Contribuições das diferentes bandas na banda D e 2D para grafite e bi-camadas de grafeno.

A. Ferrari também estudou a evolução do espectro Raman decrescendo o número de camadas, desde a grafite até ao grafeno. Para amostras excitadas com lasers de 514 e 633 nm verifica-se que há uma alteração na forma, bem como na posição do pico. Os picos G deslocam-se para a direita desde a grafite até ao grafeno, Figura 1.11 a, b.

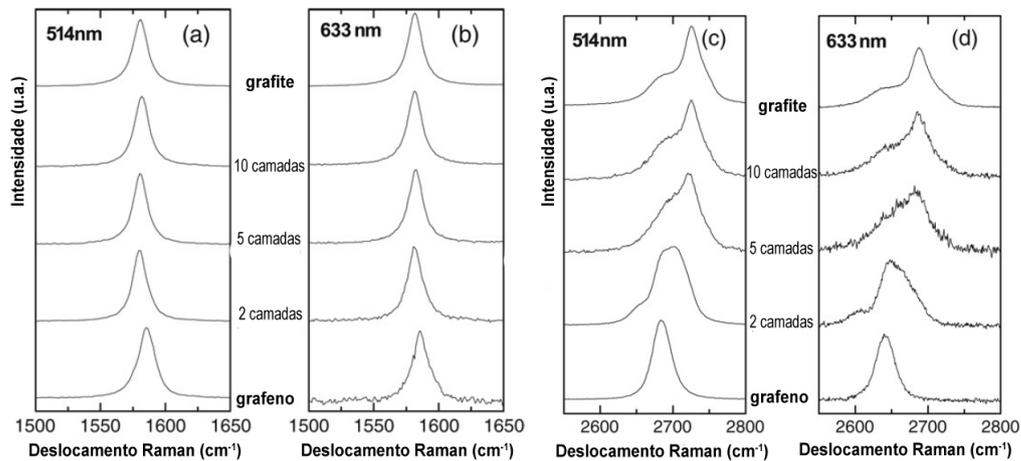


Figura 1. 11 – a) e b) evolução do pico G em função do número de camadas de grafeno para excitações de 514 e 633nm. c) e d) evolução do pico 2D em função do número de camadas de grafeno.

O contrário acontece para os picos 2D como se pode visualizar na Figura 1.11 c e d. Para os grafenos, sejam mono ou multicamada o pico 2D está sempre à esquerda de 2700cm^{-1} .

Tendo em conta todas as características anteriormente mencionadas, pode afirmar-se que a espectroscopia μ -Raman é a melhor técnica para uma rápida identificação e caracterização de grafenos.

1.8. Produção de Grafenos

Em 2004, Geim e Novoselov obtiveram grafeno através de esfoliação mecânica da grafite³. Esta é uma técnica simples que consiste em colar uma determinada quantidade de grafite em fita-cola e depois ir colando e descolando repetidamente de forma a arrancar planos de átomos do cristal, até obter uma única camada. Posteriormente, a fita-cola é dissolvida em acetona e a suspensão depositada sobre substratos de silício. Mais tarde recorreu-se a um outro método, também utilizando fita-cola, onde a passagem da grafite esfoliada é feita a seco, conseguindo-se obter flocos de grafenos com dimensões superiores¹⁹. A esfoliação é realizada da mesma forma, com ciclos de colagem, só que posteriormente a fita-cola é simplesmente colada sobre os substratos, sobre os quais ficam apenas alguns bocados de grafite e grafeno. Alterando-se o substrato para visualização de grafenos em microscopia óptica, para bolachas de silício com espessuras compreendidas entre os 280 e 300nm de SiO_2 , é possível obter o melhor contraste para visualização desta estrutura, uma vez que o grafeno absorve apenas 2.3% da luz visível, como referido atrás.

A segunda técnica utilizada para obter grafenos foi através da decomposição térmica de carboneto de silício (SiC). Neste processo, amostras sinterizadas de SiC são revestidas com

um filme de níquel com espessura nanométrica, através de técnicas como evaporação por feixe de electrões ou deposição catódica. Posteriormente é efectuado um tratamento térmico a uma temperatura próxima dos 1100°C, ocorrendo uma reacção na interface Ni/SiC, resultando na difusão de átomos de carbono para o níquel. Devido à solubilidade do carbono no níquel, ocorre a precipitação do carbono na superfície deste metal durante o arrefecimento, formando-se assim grafenos¹⁹. Mecanicamente e por decomposição térmica do SiC apenas se conseguem obter estruturas com tamanhos micrométricos. Por isso prevê-se que, para a utilização dos grafenos em larga escala e nos mais variados dispositivos, será necessário formar estas estruturas através de técnicas de deposição química em fase vapor (CVD).

O crescimento de grafenos por CVD pode ser dividido em duas etapas: pirólise dos precursores até obtenção do carbono e formação da estrutura grafítica através dos átomos de carbono previamente dissociados. A dissociação do precursor para várias técnicas de CVD, tal como o CVD por activação térmica (TCVD – Thermal CVD) dá-se somente na superfície de um catalisador.

Usando esta técnica é possível usar a estrutura atómica do substrato metálico para potenciar o crescimento epitaxial do grafeno. Ensaio realizados com ruténio (Ru), demonstraram que é difícil crescer grafenos sobre este metal garantindo uniformidade de camadas. Além desse facto, formam-se ligações entre o substrato e a camada de grafeno com o qual contacta, alterando significativamente as propriedades dos grafenos¹⁹. Utilizando irídio (Ir), também um metal de transição, verificou-se a formação de grafenos com homogeneidade e com baixa adesão ao substrato.

1.8.1. Substratos para crescimento de grafenos por CVD

Utilizados filmes de níquel como substrato e a técnica CVD, obtendo-se grafenos com áreas consideráveis até 1 cm² ^{20,21}. Após a síntese dos grafenos utilizando níquel foi também possível transferi-los para outros substratos, nomeadamente poliméricos, demonstrando-se dessa forma uma enorme viabilidade para a utilização do grafeno nas mais variadas aplicações. Contudo, através desta técnica revelou-se difícil garantir a homogeneidade dos filmes de grafeno obtidos, uma vez que a deposição ocorria preferencialmente nas fronteiras de grão.

A utilização do cobre permite ultrapassar esse problema, uma vez que a baixa pressão (<1 mbar), o crescimento do grafeno é interrompido após a formação da 1ª camada. Um

estudo conduzido por Liu *et al.* ²² sugere dois mecanismos distintos de crescimento de grafenos, um por solubilização e outro por difusão superficial. Ao contrário dos outros metais de transição, onde através de técnicas CVD se tentou efectuar a síntese grafenos, o carbono possui uma solubilidade extremamente baixa no cobre, cerca de 0,001%. No níquel a solubilidade do carbono é de 0,55%, valores estes a 1000°C ²³. Contudo, este fenómeno já não acontece à pressão atmosférica ²⁴. Daí, ao invés de existir segregação de carbono, existe apenas difusão na superfície deste e nucleação de átomos de carbono, o que favorece o crescimento de uma única camada de grafeno ²⁵. Além desse facto, do ponto de vista económico é também preferível a utilização deste substrato.

As microestruturas obtidas utilizando diferentes metais como substrato, sugerem a existência de vários mecanismos de crescimento de grafenos, particularmente quando se compara a utilização de níquel e cobre. Dessa forma Li *et al.* ²⁶ estudaram o crescimento de grafenos em cobre e níquel utilizando dois isótopos de carbono, nomeadamente ¹²C e ¹³C, conjuntamente com espectroscopia μ -Raman durante o processo de crescimento de grafenos por CVD. Dessa forma definiram dois modelos distintos, com base na solubilidade do carbono em cada um dos metais. Foi possível concluir que o crescimento de grafenos em níquel ocorre por segregação e posterior precipitação do carbono no arrefecimento, enquanto no cobre existe apenas adsorção superficial de carbono como se pode observar no esquema da Figura 1.12.

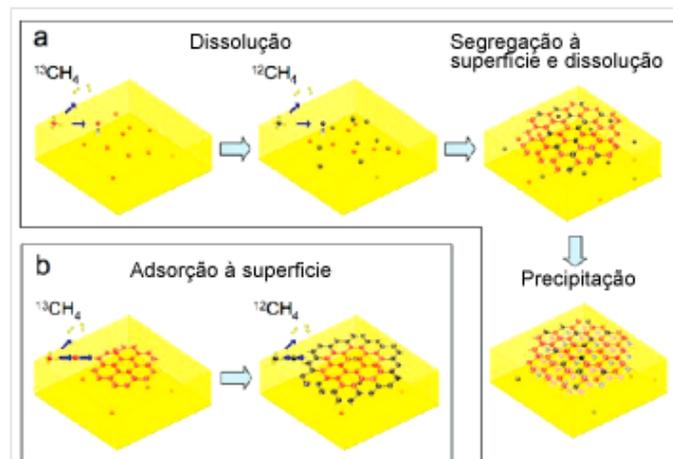


Figura 1. 12 - Mecanismo de crescimento de grafenos por CVD sobre a) níquel e b) cobre ²⁶.

Actualmente a técnica mais popular para a síntese de grafenos ao nível industrial é a deposição química em fase vapor (CVD), uma vez que é a solução que apresenta menores

custos, produzindo grafenos em maiores áreas. O níquel policristalino também provou ser um bom substrato para a síntese deste material através desta técnica. No entanto, o crescimento nestes substratos não é uniforme conferindo uma baixa quantidade de camadas únicas de grafenos, factor este, determinado em parte pelo tamanho de grão do metal.

1.8.2. Níquel como substrato

Zhang. *et al.*²⁷ estudaram o efeito das fronteiras de grão no crescimento de grafenos sobre níquel, comparando as estruturas obtidas usando níquel policristalino e um monocristal com orientação preferencial segundo os planos (111). Foi possível verificar que usando um monocristal é possível obter uma única camada de grafeno uniforme, contrariamente ao uso de níquel policristalino. Através da espectroscopia μ -Raman foi possível determinar que utilizando um monocristal, se consegue obter uma percentagem de 91,4% de SLG (single layer graphene) e no caso de o substrato ser policristalino este valor desce para 72.8%, utilizando as mesmas condições num reactor TCVD. Nos esquemas da Figura 1.13a e b pode observar-se a diferença entre a utilização de níquel policristalino e o monocristal.

Estes autores consideraram que o processo de crescimento de grafenos em substratos de níquel, após solubilização do carbono no níquel, pode ser dividido em duas fases:

- i) segregação/difusão dos átomos de carbono desde o interior do níquel até à superfície, a uma temperatura compreendida entre 792 e 907 °C;
- ii) precipitação dos átomos de carbono que acontece quando a temperatura do substrato é menor que 792 °C;

Foi no entanto reportado que ambas as fases deste processo tendem a acontecer em zonas localizadas, nomeadamente nas fronteiras de grão. As impurezas presentes nos metais de transição tendem a ser segregadas nas fronteiras de grão, zonas onde também a segregação do carbono é superior devido à maior área superficial/menor energia superficial. Isto está evidenciado na Figura 1.13c e d,²⁷ onde se pode observar que filmes crescidos sobre um monocristal de níquel têm estrutura mais uniforme do que aqueles sobre policristais.

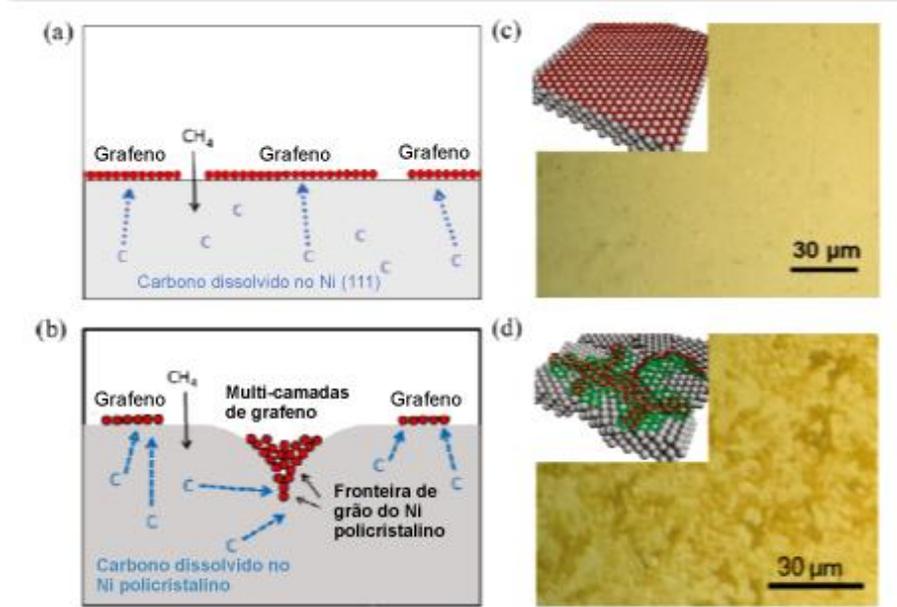


Figura 1. 13 – Diagrama esquemático do mecanismo de crescimento de grafenos em Ni (111) (a) e em Ni policristalino (b); (c) Imagem de microscopia óptica de grafenos sobre um monocristal Ni (111) após crescimento por TCVD; d) Imagem de microscopia óptica de camadas de grafeno sobre um substrato policristalino de Ni, verificando-se a formação de muitas camadas nas fronteiras de grão ²⁷.

Dessa forma, as fronteiras de grão possuem um papel que não pode ser ignorado caso se pretendam obter estruturas homogêneas, neste caso, grafenos com áreas consideráveis.

Uma vez que o níquel solubiliza uma elevada % de carbono (~ 0,55% a 1000°C) Figura 1.14 (diagrama de fases Ni-C) quando ocorre a precipitação durante o arrefecimento, pode formar-se mais que uma camada única de grafeno.

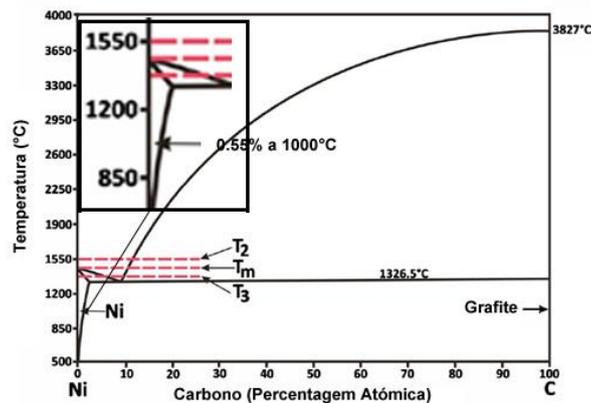


Figura 1. 14 - Diagrama de Fases Ni-C ²³.

A precipitação ocorre quando é retirada da mistura de gases a fase precursora, existindo difusão do carbono desde o interior do material até a superfície. Este fenómeno rege-se de acordo com a lei de Fick que determina o fluxo de difusão em função do gradiente de concentração de uma espécie. Sendo a actividade de carbono na atmosfera inferior à da amostra, o carbono difunde em direcção à superfície de forma o potencial químico.

Vários autores como Yu *et al.* ²⁸ propuseram que o crescimento de grafenos em substratos de níquel, por mistura e activação de gases, ocorre devido a dois fenómenos sucessivos:

- i) injeção de um precursor rico em carbono e solubilização do carbono dentro do catalisador;
- ii) na segunda fase ocorre a precipitação do carbono durante o arrefecimento controlado, sendo este um factor determinante para a formação deste material.

O processo de crescimento destas estruturas está descrito, de forma sucinta, na Figura 1.15.

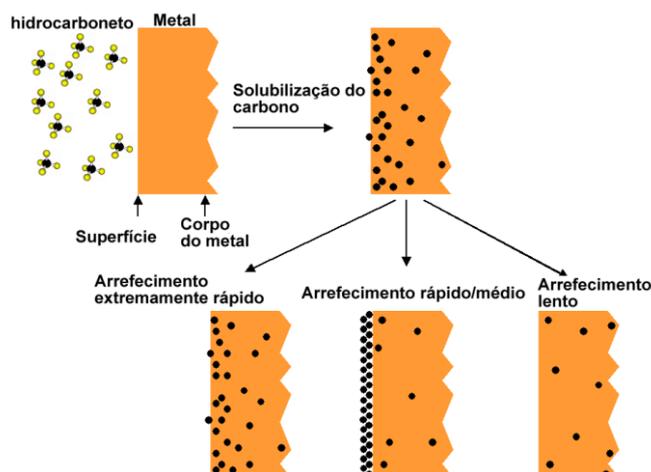


Figura 1. 15 – Mecanismo de crescimento e estrutura obtida em função do arrefecimento ²⁸.

Controlando a velocidade de arrefecimento pode controlar-se a precipitação do carbono desde o interior para a superfície, como se observa na Figura 1.15 ²⁸.

Através de espectroscopia μ -Raman comprova-se o efeito da velocidade de arrefecimento. Quando o arrefecimento é demasiado rápido ocorre uma precipitação muito rápida, formando-se grafite à superfície com um grau de desordem considerável evidenciado no espectro Raman da Figura 1.16.

Os grafenos possuem um espectro Raman muito característico, identificado na Figura 1.16, apresentando dois picos muito característicos: G e 2D aproximadamente 1580 cm^{-1} e 2700 cm^{-1} respectivamente. Podem ainda aparecer outros picos como o D a 1350 cm^{-1} que apenas são relevantes para uma análise muito detalhada dos grafenos crescidos. O estudo dos

picos G e 2D, tendo em conta a sua posição, simetria e intensidade é suficiente para perceber se o produto é grafite ou grafeno. Analisando o espectro obtido para diferentes taxas de arrefecimento é possível determinar qual a taxa de arrefecimento adequada à obtenção destas estruturas, como foi proposto no modelo desenvolvido por Yu *et al* ²⁸.

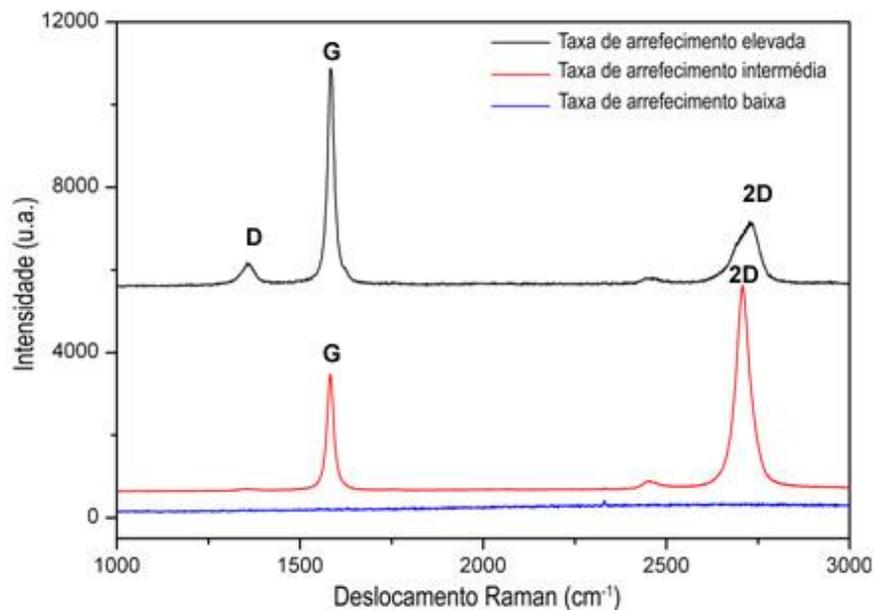


Figura 1. 16 - Espectro Raman em função da velocidade de arrefecimento ²⁸.

Se o arrefecimento for demasiado lento não ocorre precipitação do carbono na superfície do substrato (linha a azul, Figura 1.16). O carbono difunde para o interior do material e o espectro Raman não apresenta os picos G e 2D característicos do grafeno. Se o arrefecimento for demasiado rápido os átomos de carbono em solução sólida perdem a mobilidade não podendo difundir-se no material, originando uma estrutura grafitica à superfície. Se a taxa de arrefecimento for adequada, ocorre a precipitação de uma camada única de grafeno (linha a vermelho do espectro Raman, Figura 1.16).

1.8.3. Cobre como substrato

Os mecanismos de crescimento de grafenos sobre cobre, bem como as técnicas que possibilitam o crescimento desta estrutura de forma homogénea e com um número de camadas uniforme, têm sido alvo de intensa pesquisa nos últimos anos. Contudo, existem ainda lacunas na percepção de como o mecanismo de crescimento destas estruturas ocorre, utilizando sobretudo reactores CVD de baixa pressão (LPCVD – Low Pressure Chemical Vapor Deposition), sendo esta a técnica mais utilizada para este fim.

O crescimento de grafenos por CVD sobre cobre está relacionado com a fraca solubilidade do carbono (<0,001%) a 1000 °C) (Figura 1.17) e a difusão superficial neste metal. Para que se possam produzir filmes homogêneos é necessário compreender a nucleação e cinética de crescimento. O crescimento desta estrutura processa-se em quatro fases ²²:

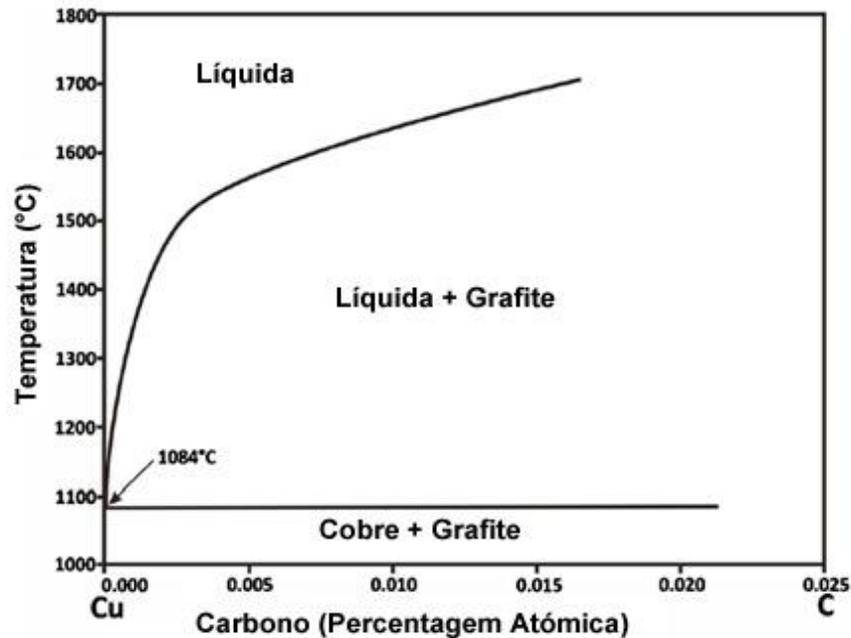


Figura 1. 17 - Diagrama de fases Cu-C ²³

- i) adsorção e desorção das moléculas do hidrocarboneto na superfície do cobre;
- ii) decomposição do hidrocarboneto formando átomos de carbono;
- iii) aglomeração dos átomos de carbono na superfície de cobre formando centros de nucleação de grafenos;
- iv) difusão e ligação dos átomos de carbono para os centros de nucleação de forma a formar grafenos;

Este mecanismo está descrito esquematicamente na Figura 1.18.

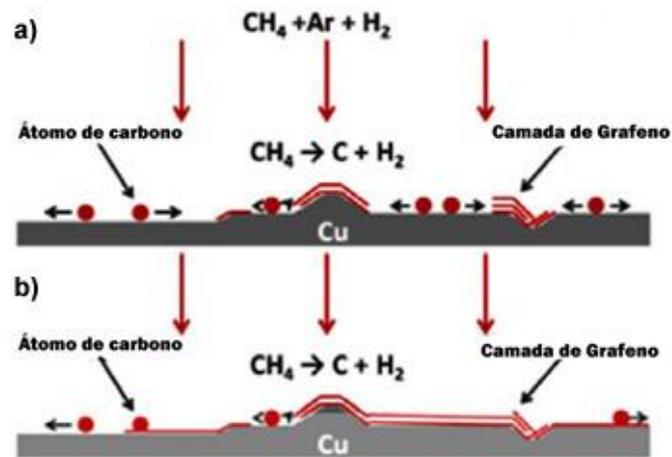


Figura 1. 18 - Representação esquemática do processo de crescimento de grafenos em cobre por LPCVD. a) nucleação começa nos sulcos e fronteiras de grão, b) processo de crescimento após nucleação ²².

1.9. Técnicas de deposição química em fase vapor

A deposição química em fase vapor (CVD) é uma técnica que permite a deposição de filmes finos de vários materiais em diferentes substratos, a partir de uma fase gasosa, como resultado de várias reacções químicas. É a técnica mais utilizada para crescer os mais diversos materiais cerâmicos, metálicos ou semicondutores. Existem distintos tipos de equipamentos cujo funcionamento difere no modo de activação dos gases. Existem reactores CVD com activação por microondas (MWCVD – Microwave CVD), por forno (TCVD – Thermal CVD), por chama (FCVD – Flame CVD) ou por filamento quente (HFCVD – Hot Filament CVD), entre outros.

As condições utilizadas para crescimento de grafenos descritas por diferentes autores diferem substancialmente entre si mediante a técnica utilizada, sendo que mesmo para a mesma técnica existem muitas publicações com parâmetros de crescimento completamente distintos. Na maioria das publicações os grafenos são produzidos por TCVD, existindo também literatura, ainda que pouca, sobre o crescimento de grafenos por MWCVD. Alguns autores testaram ainda outras técnicas como RTCVD (Rapid Thermal Processing CVD), estando as condições utilizadas descritas na Tabela 1.2. Não existindo até ao momento publicações sobre crescimento de grafenos por HFCVD as condições utilizadas no presente trabalho e para esta técnica foram extrapoladas a partir das condições utilizadas para TCVD.

Tabela 1. 2 - Condições de crescimento de grafenos em atmosferas de H₂+CH₄ reportadas na literatura para TCVD, MWCVD e RTCVD, sendo T_s a temperatura do substrato.

Técnica	Substrato	T _s (°C)	CH ₄ (%vol)	t (min)	P (mbar)	Velocidade de arrefecimento (°C/min)	Ref.
MWCVD	Aço Inoxidável	500	10%	n.d.	40	n.d.	30
TCVD	Filme Ni	960	<5%	0,5 - 1	Atmosférica	9	31
TCVD	Placas Cu	1000	75%	0,25-240	0.26	600	32
TCVD	Placas Cu	1000	0.2%	2-20	Atmosférica	n.d.	33
TCVD	Placa Cu	1000	1-50%	20	0.8	100	34
RTCVD	Placa Ni	1000	1	0,5-1	27	200	35
TCVD	Placa Ni	900	2.5	10	Atmosférica	20-180	36

Como se pode observar na Tabela 1.2 as condições utilizadas diferem substancialmente de autor para autor, mesmo usando a mesma técnica. Alguns autores sugerem a utilização de elevadas concentrações de CH₄ e tempos de deposição muito curtos (segundos) enquanto outros sugerem que sejam utilizadas concentrações inferiores a 1% e tempos mais longos. Relativamente à pressão utilizada nas diferentes técnicas há quem defenda que utilizando cobre como substrato, e baixas pressões, o processo de crescimento termina após o crescimento da primeira camada pelo que existem poucas publicações sobre crescimento de grafenos sobre cobre à pressão atmosférica. Para o níquel, utilizam-se baixas concentrações de metano durante o processo e velocidades de arrefecimento rápidas, uma vez que este metal, ao solubilizar uma grande quantidade de carbono irá precipitar também uma grande quantidade durante o arrefecimento.

1.10. Técnica de síntese assistida por filamento quente (HFCVD)

No caso de um reactor HFCVD, a dissociação da mistura de gases ocorrerá junto aos filamentos quentes enquanto que nos reactores TCVD a dissociação é catalisada na superfície

do substrato utilizado. Após a activação, para o caso do HFCVD, que resulta na dissociação de um gás rico em carbono, existem espécies de carbono livres que irão reagir com a superfície do catalisador (metal de transição) onde poderão existir dois fenómenos de crescimento mediante o metal, a pressão, temperatura e fluxo de gases.

Esta técnica que usa filamentos quentes como meio de activação é a mais simples que permite nucleação e crescimento contínuo de filmes de diferentes materiais, dentro dos quais o diamante sintético CVD. Neste processo utiliza-se uma mistura gasosa que usualmente contém metano (CH_4) ou acetileno (C_2H_2), hidrogénio (H_2) e Árgon (Ar), injectada num reactor como o que está representado esquematicamente na Figura 1.19.

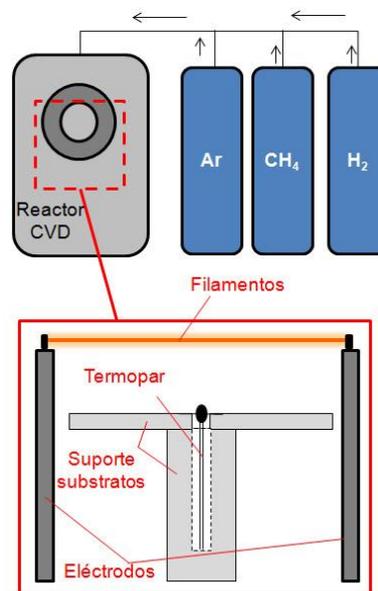


Figura 1. 19 - Esquema de um reactor CVD activado por filamento quente.

A mistura de gases ao entrar no reactor atravessa fios metálicos (filamentos) (W, Ta ou Re) a elevada temperatura (1900 a 2400°C). Nessa fase, o hidrogénio é dissociado para hidrogénio atómico e através de reacções de pirólise os hidrocarbonetos gasosos, usualmente metano, formam compostos tais como CH_3 e CH_2 que permitem o desenvolvimento de um filme de diamante na superfície, por processos competitivos de dissociação/crescimento de carbono sp^3 e eliminação de grafite sp^2 através do hidrogénio atómico. As condições para o crescimento de grafeno terão que ser obrigatoriamente adaptadas.

A temperatura do substrato também é um facto importante a controlar mediante o metal utilizado, atingida através da radiação emitida pelos filamentos ou então por um sistema independente de aquecimento do substrato, como o equipamento a usar possui. Controlar a

temperatura do substrato é de elevada importância pois tem que se garantir uma temperatura tal que permita a difusão do carbono na superfície ou que permita a solubilização do carbono na matriz, de forma a obterem-se soluções sólidas intersticiais que posteriormente precipitarão durante o arrefecimento.

Durante o processo de deposição ocorre a carburização dos filamentos que é mais acentuada nos instantes iniciais. Ao adicionar compostos ricos em carbono tais como CH_4 , formam-se carbonetos metálicos nos filamentos. Verifica-se ainda que pode ocorrer contaminação dos filmes por material proveniente do filamento, causado pela evaporação de óxidos do metal, presentes devido à contaminação²⁹. Será necessário proceder a uma carburização prévia dos filamentos, usando um sistema de protecção dos substratos.

Tanto as temperaturas de substrato como a química de gases são compatíveis com os sistemas de crescimento de grafeno, tendo sido um dos aspectos que motivou a utilização desta técnica para a execução deste trabalho. Contudo, existem diferenças e cuidados a ter para produção de grafenos por HFCVD, designadamente com o equipamento pretendido. Primeiramente com a utilização de filamentos quentes como meio de activação existirá formação de hidrogénio atómico que poderá ter um papel negativo atacando quimicamente os substratos. Também, como o equipamento é vulgarmente utilizado para crescer diamante CVD (tempos de deposição de várias horas) existirá uma enorme quantidade de grafite em todos os seus componentes, obrigando previamente a uma limpeza que pode ser realizada colocando o reactor em operação com atmosfera de hidrogénio. Por fim, as taxas de arrefecimento muito altas ($\sim 180^\circ\text{C}/\text{min}$) utilizadas por TCVD (Tabela 1.2) podem não ser atingidas dada a inércia térmica do reactor.

A técnica TCVD apresenta algumas limitações, quer ao nível da área do substrato a utilizar, que é pequena quando comparada com a possibilitada por reactores HFCVD, bem como o elevado custo do equipamento. Assim com este trabalho pretende-se usar um reactor HFCVD para crescer grafenos. As condições de deposição a estudar foram definidas tendo em conta a bibliografia que descreve o crescimento de grafenos por TCVD, visto não estarem disponíveis nesta data publicações que mencionem a síntese de grafenos por HFCVD. Como é expectável, o comportamento dos reactores tipo HFCVD é diferente dos reactores de TCVD pelo que será necessário adaptar tanto os parâmetros de crescimento como o próprio reactor e ainda identificar o tipo e forma de substrato mais adequado. O objectivo principal do trabalho consiste na alteração/adequação de um reactor HFCVD e ao estudo das condições de deposição que permitam o crescimento de grafenos em diversos tipos de substratos.

Capítulo 2

Procedimiento Experimental

2. Procedimento Experimental

A realização experimental deste trabalho envolveu a utilização de diversos tipos de substratos, a alteração de um reactor HFCVD para o compatibilizar com as condições típicas de síntese de grafenos por CVD, o estudo de condições de deposição/síntese de estruturas de grafeno e a caracterização das mesmas.

Cada uma das etapas experimentais está seguidamente descrita, assim como todas as metodologias e equipamentos utilizados.

2.1. Preparação dos substratos

No presente trabalho foram estudados o níquel e o cobre como substratos na forma de placas e filmes finos, por apresentarem mecanismos de crescimento ao grafeno diferentes. Para ambos os metais, foi estudado o crescimento de grafeno em filmes com 200nm de espessura, pois são os substratos maioritariamente reportados na literatura. Simultaneamente, foram também estudadas placas de cobre e níquel com 10x10x1 mm³ como substratos, pois através de tratamentos térmicos é possível manipular a sua microestrutura, introduzindo um parâmetro adicional de controlo.

2.1.1. Placas de cobre e níquel

Foram realizados tratamentos térmicos no reactor HFCVD nas placas de níquel e cobre (Goodfellow 99,9% de pureza) de forma a avaliar a sua estabilidade térmica após terem sido polidas até um acabamento espelhado. Utilizaram-se para tal lixas de SiC de P600, P1000, P1200, P2000 e P4000 seguido da utilização de pastas de diamante de 15µm, 6 µm e 1 µm e finalmente um polimento com sílica coloidal “Syton” com uma distribuição granulométrica compreendida entre os 40 e 60 nm. Os tratamentos térmicos in situ foram realizados utilizando uma atmosfera de argón e hidrogénio na proporção 1:1. A distância utilizada entre os filamentos e as placas foi de 1 cm e a pressão no interior da câmara de 80 mbar a 900 e 1000°C durante 10 min.

As placas de níquel utilizadas neste trabalho foram também submetidas a um tratamento térmico de 24 horas a 1225 °C, o correspondente a 85% da temperatura de fusão, num forno de grafite com o objectivo de aumentar drasticamente o tamanho de grão. Usou-se vácuo de forma a tentar minimizar contaminações com carbono, uma velocidade de aquecimento de 10° C/min e um arrefecimento dentro do forno de acordo com a inércia térmica deste. As amostras foram depois atacadas quimicamente com uma solução de

HCL+HNO₃ durante 4 min e observadas ao microscópico óptico e lupa de forma a caracterizar o crescimento do grão destas.

2.1.2. Filmes finos de cobre e níquel

A deposição por PVD foi realizada no DEMaC na Universidade de Aveiro, utilizando o equipamento da “Criolab” PVD DC assistido com magnetirão, utilizando alvos de níquel e cobre em atmosfera de árgon, controlada através de fluxímetros de massa. Este equipamento consegue criar alto vácuo ($\sim 7 \times 10^{-6}$ mbar) através de uma bomba turbomolecular acoplada, antes da introdução do gás e se atingir a pressão de trabalho.

Bolachas de silício de 2” de diâmetro e 250µm de espessura, revestidas com um filme de sílica (SiO₂) de 300nm, foram cortadas em amostras de 10x10x0.25mm³. A camada de sílica funciona como barreira de difusão, sendo que a espessura utilizada também permite maior contraste óptico entre o grafeno e o substrato.

Os filmes foram depositados utilizando alvos de cobre e de níquel com 2” de diâmetro e uma atmosfera inerte de Árgon. A distância entre o alvo e o substrato foi de 10 cm e a potência utilizada variou entre os 15 W e os 40 W, como se pode ver na Tabela 2.1, em que I é a intensidade de corrente eléctrica, U a diferença de potencial e P a potência utilizada. Com o objectivo de obter filmes de baixa rugosidade superficial, testaram-se dois valores de intensidade de corrente para ambos os materiais, Tabela 2.1.

O crescimento dos filmes realizou-se para tempos longos (~3 horas) de modo a depositar filmes com espessura suficiente para ser medida por microscopia electrónica de varrimento (SEM – Scanning Electron Microscopy) e desta forma determinar a velocidade de deposição.

Tabela 2. 1 - Parâmetros definidos na deposição catódica (PVD).

Material	I (A)	U (V)	Potência (W)	Tempo (min)	Taxa de deposição (nm/min)	Pressão (mbar)
Cobre	0,11	365	40	168	14.3	2.1×10^{-3}
Cobre	0,04	392	15	90	6.3	2.1×10^{-3}
Níquel	0,11	365	40	155	7.3	2.1×10^{-3}
Níquel	0,05	431	21	90	4.4	2.1×10^{-3}

Após o crescimento dos filmes, as amostras foram arrefecidas muito lentamente, permanecendo no interior do reactor durante 90min, após se desligar a fonte DC, com um fluxo de $10\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ de Árgon e a mesma pressão de deposição. Deste modo diminuiu-se o risco de delaminação dos filmes devido a tensões de origem térmica entre o filme metálico e o substrato, uma vez que o coeficiente de expansão térmica linear é muito diferente, como se pode comprovar na Tabela 2.2.

Tabela 2. 2 - Valores dos coeficientes de expansão térmica linear dos diferentes materiais. Adaptado de ³⁷.

Material	$\alpha - (10^{-6}) \text{ K}^{-1} \text{ a } 20^{\circ}\text{C}$
Cobre	24
Níquel	12.3
SiO₂	0.5

Finalmente, tendo em conta a velocidade de deposição, foi determinado, para cada um dos metais, o tempo necessário para produzir filmes com espessura de aproximadamente 200nm. Para além da caracterização por SEM, os filmes foram ainda analisados por microscopia de força atómica (AFM – Atomic Force Microscopy) para avaliação da rugosidade e topografia da superfície.

Após determinada a espessura dos filmes foi realizada uma série de tratamentos térmicos com o objectivo de avaliar alterações microestruturais em condições semelhantes às condições de deposição. Para estes tratamentos térmicos foram utilizados os valores de temperatura e razão de gases descritos na literatura típicos de crescimento de grafenos por TCVD ²². A evolução microestrutural descrita para os filmes de cobre, para diferentes temperaturas, foi obtida utilizando sempre a mesma razão de gases. A velocidade de aquecimento foi de aproximadamente $40 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e a velocidade de arrefecimento $50 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Todos os tratamentos térmicos foram realizados abaixo da pressão atmosférica a cerca de 80mbar numa mistura de H₂:Ar com razão 1:1.

2.2. Amostra de calibração para Espectroscopia Raman

Através da técnica de esfoliação mecânica, utilizando grafite cristalina (HOPG – Highly Oriented Pyrolytic Graphite) comercial (SPI Supplies) e fita-cola do tipo “Scotch Tape” foram obtidos grafenos depositados posteriormente sobre Si/SiO₂, obtendo-se desta forma uma

amostra de calibração para a espectroscopia Raman. As amostras foram esfoliadas com fita-cola por ciclos de colagem e descolagem e depois transferidas para substratos de Si com 300nm de SiO₂.

2.3. Deposição química em fase vapor activada por filamento quente.

O crescimento de grafenos foi efectuado por deposição química em fase vapor activada por filamento quente HFCVD (Hot Filament Chemical Vapour Deposition)

2.3.1. Reactor HFCVD

Este equipamento é geralmente utilizado para crescer filmes de diamante nos mais diversos substratos, pelo que foi modificado para esta nova finalidade. É um reactor de parede fria, com parede dupla de inox e arrefecida a água, possuindo 3 linhas de gases de entrada (hidrogénio, árgon e metano) controladas por 3 fluxímetros de massa e dois sensores de vácuo para medição e controlo da pressão de trabalho. Os suportes dos filamentos têm um sistema de roldanas para manter os filamentos esticados durante a deposição e possuem um sistema de arrefecimento integrado. A base do substrato é de um cerâmico de nitreto de silício sob a qual se pode colocar uma resistência para melhor controlo da temperatura do substrato. A temperatura do substrato é medida no interior do reactor através de um termopar e a temperatura dos filamentos através de um pirómetro como se pode visualizar na Figura 2.1.

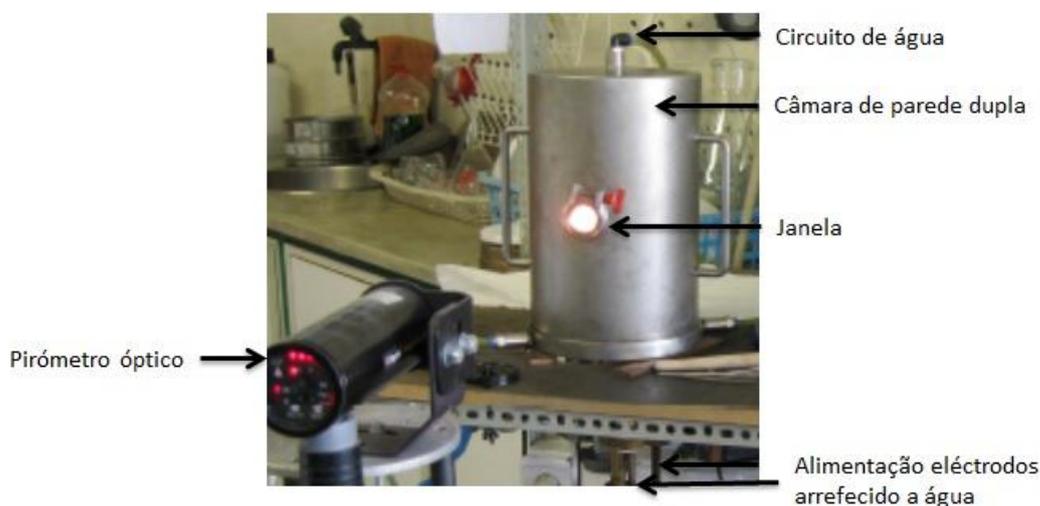


Figura 2. 1 – Reactor HFCVD utilizado no desenvolvimento do trabalho.

Na adaptação do reactor HFCVD foi necessário eliminar todas as peças que representavam uma possível fonte de carbono e portanto uma fonte de contaminação. Foi também construído um dispositivo mecânico em molibdénio, com o objectivo de actuar como

um obturador colocado entre os filamentos e as amostras, de forma a ser possível controlar o tempo de deposição de forma mais precisa.

2.3.2. Comportamento térmico do reactor HFCVD

Neste trabalho pretendia-se utilizar elevadas concentrações de árgon para que o ataque efectuado pelo hidrogénio atómico não fosse um passo limitante e as condições de deposição estivessem mais próximas das reportadas na literatura para TCVD. Para esta técnica são utilizadas temperaturas de deposição entre 500 e 1000°C, taxas de aquecimento e arrefecimento muito amplas compreendidas entre os 5 e os 600°C/min e razões de gases entre H₂:Ar – 0.01 a 1, CH₄:Ar – 0.001 a 0.25. Contudo, como a condutividade térmica do Árgon é dez vezes inferior à do H₂ ($K_{H_2} = 0.18$ e $K_{Ar} = 0.018$ W/m.K), foi realizado um estudo preliminar relacionando a composição da atmosfera gasosa com a temperatura do substrato (T_s) para uma dada distância entre filamentos e substrato (h). Ao longo desses ensaios a pressão foi mantida a um valor constante, cerca de 200mbar.

2.3.3. Parâmetros de síntese de grafenos

Antes da deposição e com o obturador fechado, fez-se correr hidrogénio na câmara, com os filamentos a alta temperatura, durante 30min, com o objectivo de eliminar a grafite formada na deposição anterior. Procedeu-se também à carburização dos filamentos, com o obturador fechado, durante cerca de 15 min, usando uma temperatura de filamento de 2300°C, 8 ml.min⁻¹ de CH₄ e 200 ml.min⁻¹ de H₂.

As condições utilizadas no estudo inicial dos parâmetros de deposição por HFCVD foram adaptadas de outra técnica largamente reportada na literatura, o TCVD (Thermal CVD) descritas na Tabela 1.2. O processo de optimização realizou-se por tentativa e erro, após caracterização das amostras por espectroscopia Raman.

Note-se que foram realizados mais de 50 ensaios distintos, com quatro substratos diferentes em simultâneo. A caracterização mais rápida possível foi realizada por uma inspecção a olho nu e por microscopia óptica. A partir do momento em que as amostras produzidas tinham o aspecto de filmes muito finos (coloração do substrato) foi realizada uma análise por espectroscopia Raman. Em todos os ensaios realizados a temperatura dos filamentos foi mantida a 2300°C. A pressão utilizada variou entre os 100 e os 200 mbar. A concentração de metano utilizada inicialmente foi de 20% como reportado na literatura, tendo-se decrescido este valor ao longo das deposições, uma vez que para elevadas concentrações de metano formava-se grafite em excesso. Variou-se também a temperatura do

substrato entre os 650 e os 1000°C de forma a estudar o efeito desta variável no crescimento de grafenos. O tempo de deposição utilizado variou entre 5 e 20 min.

Com base na variação dos parâmetros de deposição fizeram-se os primeiros ensaios utilizando sempre quatro substratos diferentes (duas placas e dois filmes de Ni e Cu). A observação visual e por microscopia óptica dos substratos foi a primeira ferramenta para a definição da qualidade da síntese: Amostras escuras possuem carbono amorfo e/ou grafite, enquanto que amostras com aspecto mais metálico terão maior potencial. A espectroscopia Raman permitiu concluir sobre o efeito dos diversos parâmetros de síntese de grafeno e condicionou a evolução dos mesmos no decorrer do trabalho.

Os melhores resultados foram obtidos utilizando uma atmosfera de H₂ e CH₄ com um fluxo de 100 e 2 ml.min⁻¹ respectivamente, temperatura de substrato e filamento de 800 e 2300°C respectivamente e pressão de 130 mbar durante 10 min. Amostras obtidas adicionando árgon na composição foram também estudadas e estão descritas no capítulo dos resultados.

O perfil térmico do substrato durante a deposição encontra-se representado na Figura 3.4. O ponto a azul (ponto na rampa de aquecimento) indica a temperatura atingida no substrato apenas pela radiação dos filamentos nas condições sem a utilização de Árgon.

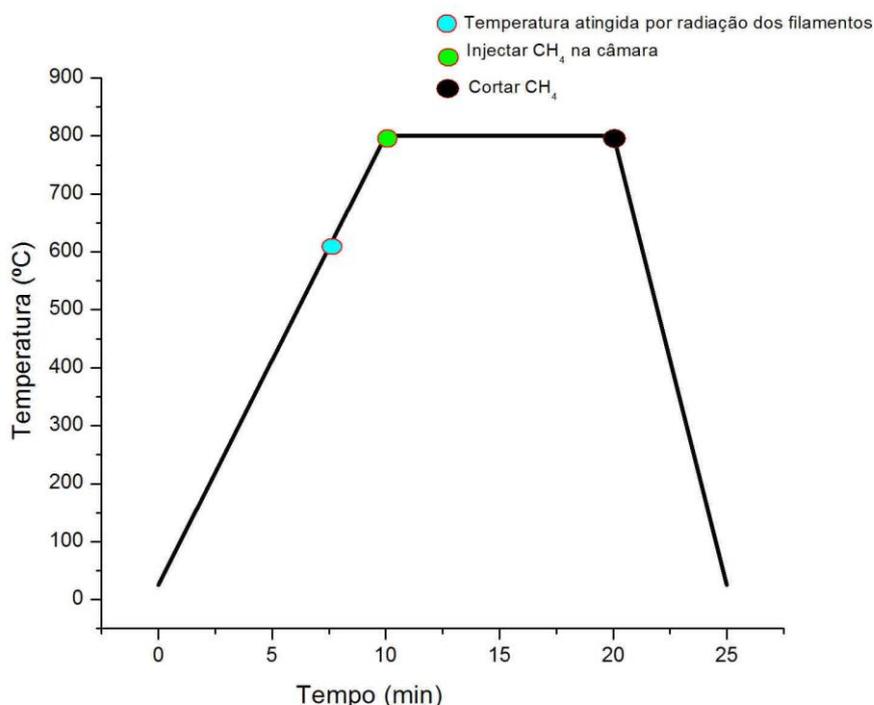


Figura 2. 2 - Representação esquemática do perfil de temperaturas e etapas utilizadas ao longo da deposição por HFCVD.

Após terminada a rampa de aquecimento, injectou-se CH_4 na câmara (ponto verde) continuamente até ao final do patamar. Em seguida, cortou-se a linha de metano para que durante o arrefecimento fosse criado um gradiente de concentrações em carbono entre a amostra e a atmosfera, favorecendo a precipitação. Em alguns ensaios foi também cortado o metano antes do final do patamar, realizando-se assim um estágio isotérmico. Nestes casos, devido à diferença de concentrações de carbono entre a amostra e a atmosfera, houve uma precipitação muito intensa, obtendo-se camada de grafite policristalina.

2.4. Caracterização dos materiais

Todas as amostras produzidas foram estudadas por microscopia óptica (MO), através do microscópio “*Nikon Microphot*” com uma câmara “*Infinity 1*” acoplada.

A microscopia electrónica de varrimento (SEM – Scanning Electron Microscopy) foi também realizada no DEMaC em dois equipamentos distintos: “*Hitachi SU-70*” e “*Hitachi S4100*”, ambos os microscópios apetrechados com detectores de electrões secundários e retrodifundidos e ainda microanálise de dispersão de energia de raios-X (EDS).

Para análise dos filmes de cobre e níquel por microscopia electrónica de varrimento, foi depositado carbono através do evaporador “*Emitech K950 Evaporator*”, para tornar as amostras condutoras eléctricas e diminuir o efeito de carga.

A espectroscopia μ -Raman foi realizada no Departamento de Física da Universidade de Aveiro, utilizando o espectrómetro Raman “*Jobin Yvon (HORIBA) HR800*” equipado com um laser de comprimento de onda de 532nm.

A difracção de Raios-X (XRD) das placas de cobre e níquel foi realizada no DEMaC no equipamento “*Rigaku GeigerFlex D/Max-C series*”, com ampôla de Cu ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$), filtro de Ni e monocromador de grafite. Para os filmes finos foi utilizado outro equipamento situado no Laboratório Central de Análises (LCA) da Universidade de Aveiro marca “*Philips X'Pert*”, modelos *MPD* e *MRD*, sendo que todas as medidas foram feitas com um *offset* de 3° para fazer desaparecer o pico do substrato.

Todos os gráficos apresentados, sejam de difracção de raios-X ou de espectroscopia Raman foram normalizados ao maior pico, para mais fácil comparação.

Na espectroscopia Raman, nas amostras com um número muito baixo de camadas de grafeno, foi ainda feito um ajuste com curvas Lorentzianas para estudar o número de bandas que contribuem para o aparecimento dos picos utilizando o *software* NGS Labspec V 5.25.25.

Para caracterização dos substratos por microscopia de força atómica (AFM) foi utilizado o equipamento do DEMaC “*Digital Instruments Nanoscope III Multimode*”, em modo “*Tapping*”.

Capítulo 3

Resultados e Discussão

3. Resultados e Discussão

3.1. Preparação dos substratos

No decorrer deste trabalho utilizaram-se substratos de Cu e Ni na forma de filmes finos com 200nm e placas com 1mm de espessura.

3.1.1. Deposição de filmes finos cobre e níquel por PVD

Na Figura 3.1 está descrita a variação da velocidade de deposição dos filmes metálicos por PVD com a corrente aplicada.

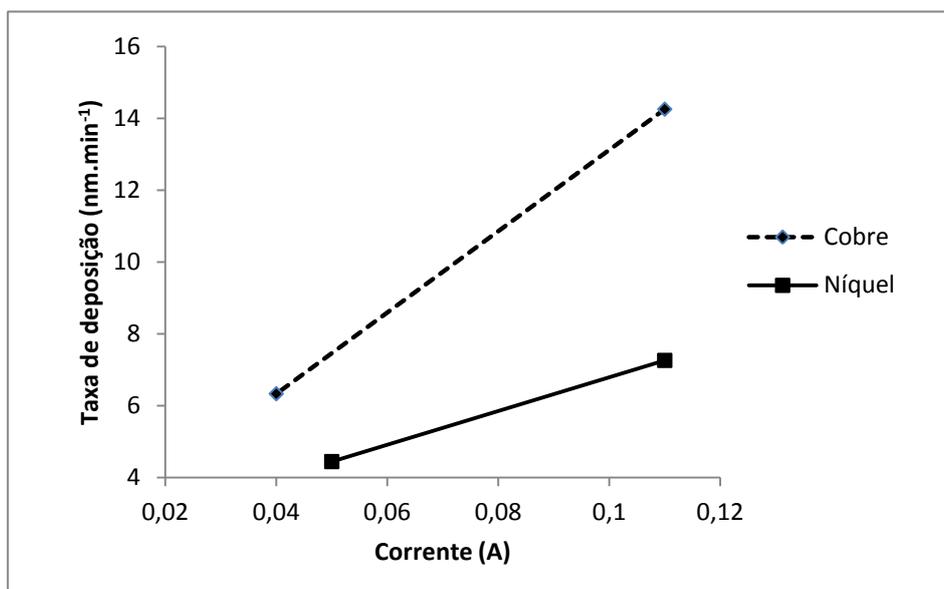


Figura 3. 1 - Variação da taxa de deposição em função da corrente aplicada.

Os filmes finos de cobre e níquel foram depositados por PVD sobre substratos de silício do tipo P com uma camada de óxido (SiO_2) de 300nm na sua superfície como se pode visualizar na Figura 3.2. Tendo em conta a taxa de deposição do cobre e níquel foi determinado o tempo necessário para depositar um filme com 200 nm de espessura, sendo este de 31 e 45min respectivamente.

A observação da superfície dos filmes por SEM revelou apenas uma superfície lisa e sem características distintivas, pelo que a morfologia dos filmes depositados foi caracterizada por AFM, Figura 3.3.

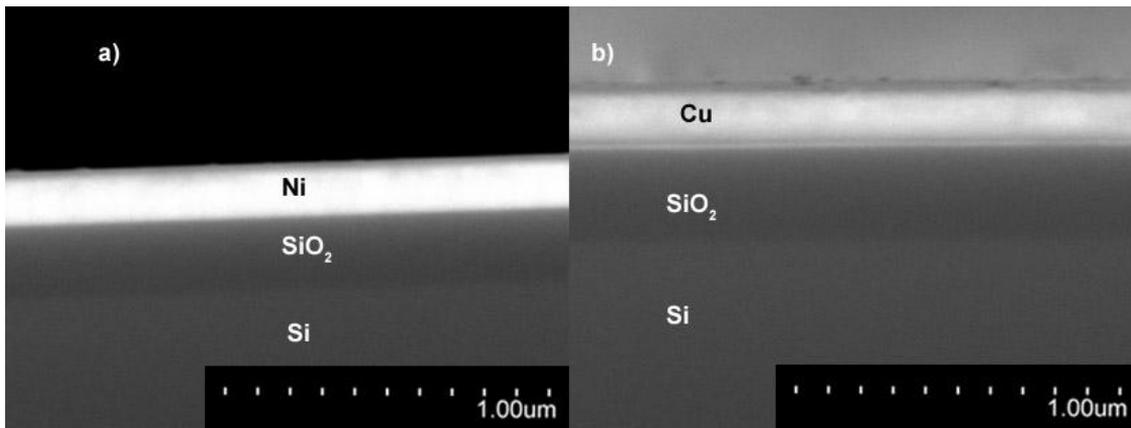


Figura 3. 2 - Filme de níquel e cobre depositado por PVD durante 45 e 31 min, respectivamente.

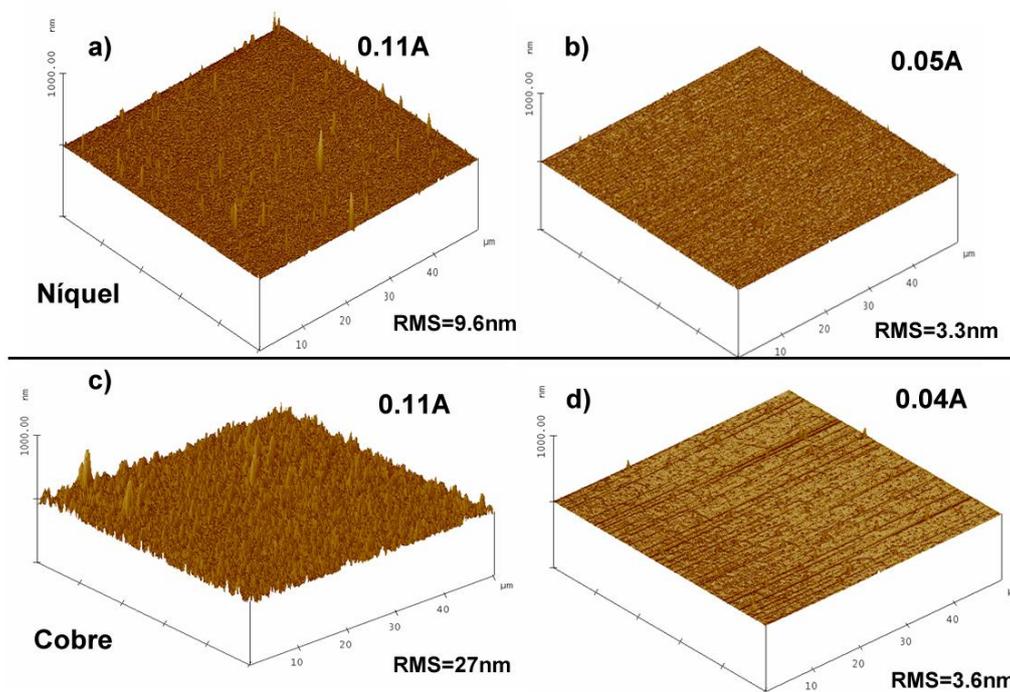


Figura 3. 3 - Imagem obtida por AFM da superfície dos filmes depositados utilizando diferentes correntes 0.11A e 0.05A.

Como se pode verificar pelas imagens da topografia dos filmes obtidos, Figura 3.3, quanto mais baixo for o valor de corrente utilizado, na deposição por PVD, menor é a rugosidade superficial dos filmes. Este facto é evidente tanto para os filmes de níquel como para os filmes de cobre, em que a rugosidade média obtida decresceu de 9.6 nm para 3.3 nm e 27 nm para 3.6 nm respectivamente.

3.1.2. Tratamentos térmicos dos filmes finos de Cu no reactor HFCVD

Contrariamente ao reportado pela literatura para TCVD^{22,33,37}, utilizando a razão de gases definida, houve destruição parcial dos filmes de cobre e níquel em toda a gama de temperaturas testada. A 900°C e a 1000°C verificou-se a alteração total da morfologia dos filmes de Cu como se pode observar na Figura 3.4. Os filmes, inicialmente contínuos, transformaram-se em micropartículas de metal com uma distribuição uniforme ao longo do substrato.

No aquecimento, acima de 40°C/min ocorre delaminação dos filmes pelo que se fixou esta como sendo a velocidade máxima de aquecimento para estes substratos. Durante o arrefecimento desligou-se o aquecimento do substrato e os filamentos, observando-se uma taxa de arrefecimento próxima dos 50°C/min dada a inércia térmica deste. Nesta fase do processo não se verificou delaminação dos filmes.

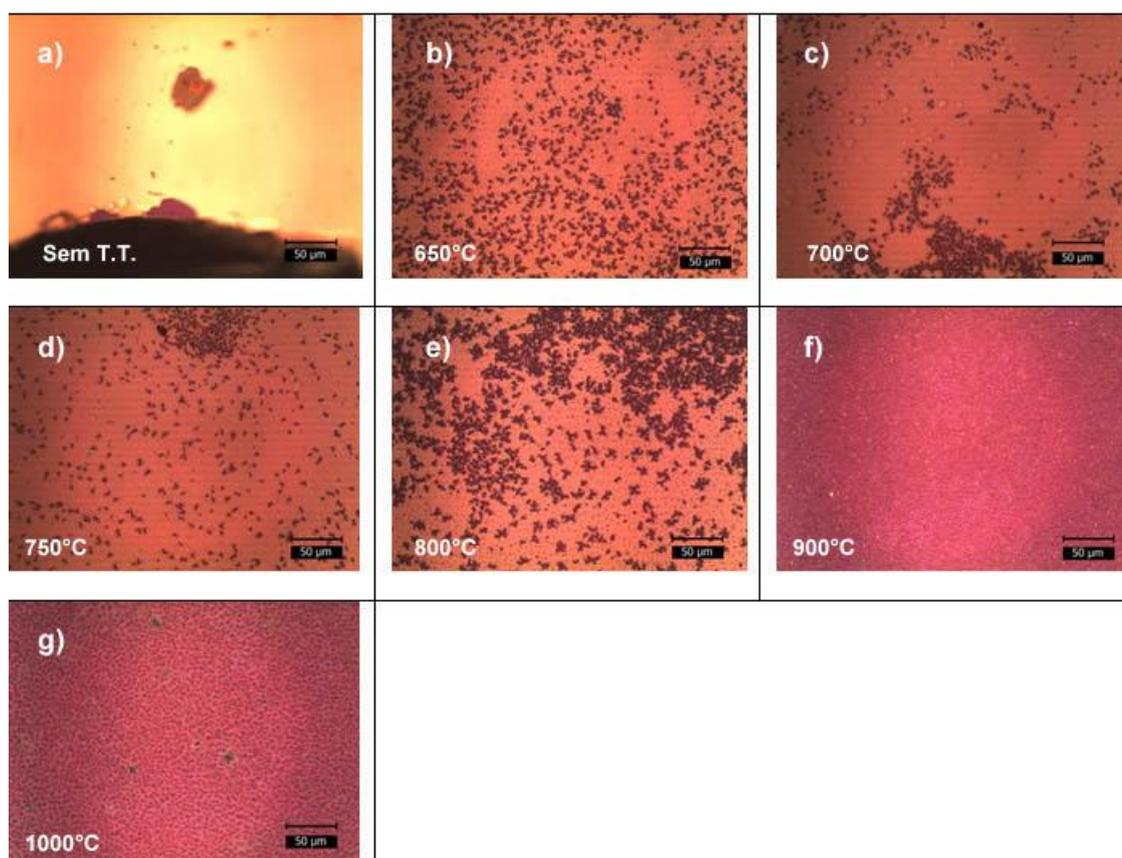


Figura 3. 4 – Micrografias dos filmes de cobre tratados termicamente a diferentes temperaturas, a 80 mbar e numa atmosfera de H₂:Ar = 1:1.

Os tons mais escuros (roxos) nas Figuras. 3.4 f e g correspondem à camada de SiO₂ amorfa sobre a bolacha de silício. São cada vez maiores e mais evidentes estas zonas com o aumento de temperatura. A observação topográfica obtida por AFM, (Figura 3.5) confirma a

existência de degradação dos filmes de cobre a partir dos 650°C existindo um aumento brusco na rugosidade com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Comparando as Figuras 3.5 e 3.3d verifica-se que houve um incremento na rugosidade de 3.6 para 80nm. Os filmes tratados termicamente a temperaturas superiores a 700°C não foram caracterizados por AFM, uma vez que a análise por microscopia óptica é clara quanto à destruição total do filme.

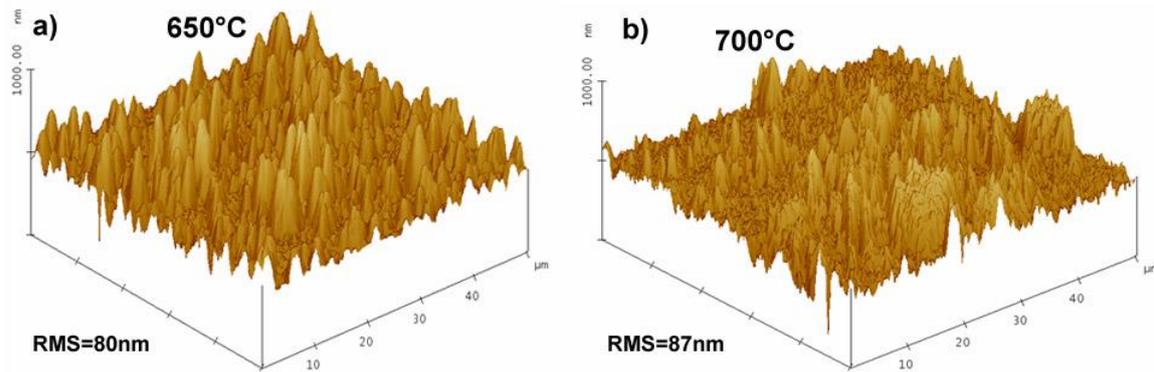


Figura 3. 5 – Imagem da superfície do filme de cobre obtida por AFM após tratamento térmico a) a 650°C e b) a 700°C.

A difração de raios-X permitiu estudar os efeitos da recristalização dos filmes de Cu e Ni a diferentes temperaturas. Todas as medidas foram feitas com um offset de 3° para fazer desaparecer o pico do substrato. Como se pode verificar através dos difractogramas na Figura 3.6, o filme de Cu obtido por PVD é pouco cristalino, uma vez que os picos correspondentes às orientações cristalográficas preferenciais são pouco intensos. Após o tratamento térmico a 650°C, bem como para as outras temperaturas analisadas, ocorre a recristalização do filme verificando-se que os picos dos planos preferenciais se tornam muito mais intensos e estreitos. A degradação do filme de Cu é de tal ordem que a 800°C já existe uma enorme contribuição do pico do substrato (silício) no difractograma.

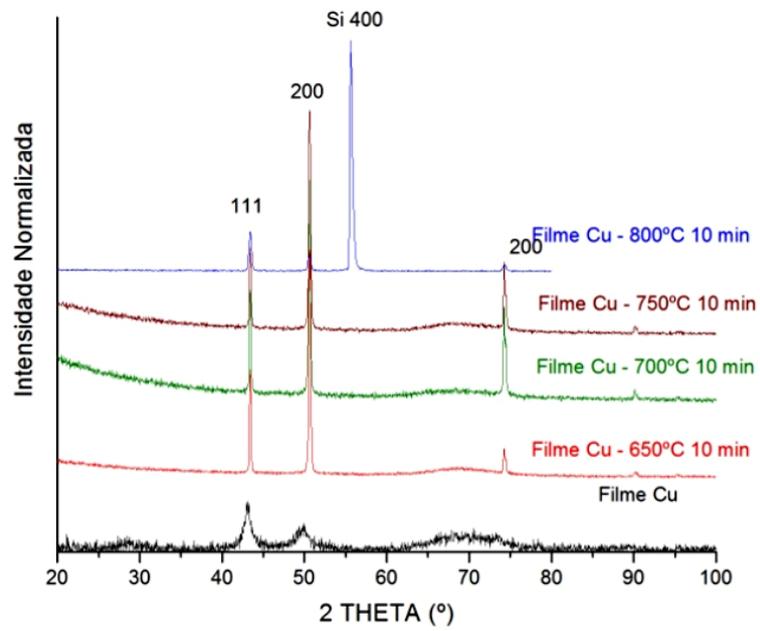


Figura 3. 6 - Efeito dos tratamentos térmicos na recristalização dos filmes de cobre.

3.1.3. Tratamentos térmicos dos filmes finos de Ni no reactor HFCVD

Na Figura 3.7 está descrita a evolução microestrutural de filmes de níquel em função dos tratamentos térmicos realizados.

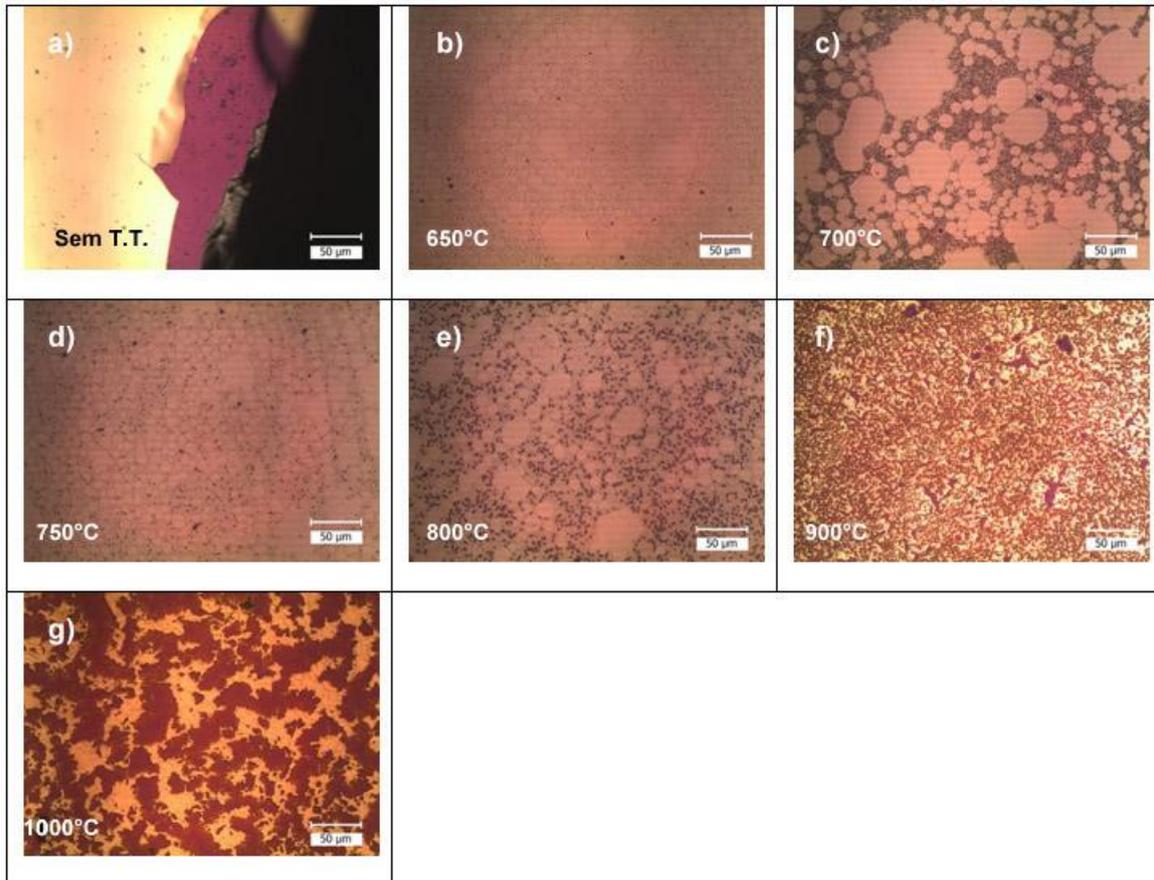


Figura 3. 7 - Micrografias dos filmes de níquel tratados termicamente a diferentes temperaturas, a 80 mbar e atmosfera de Ar:H₂ = 1:1.

Nos filmes de níquel a degradação com o aumento de temperatura também é evidente, principalmente para temperaturas superiores a 700°C, Figura 3.7 b. Também para este metal, durante os tratamentos térmicos ocorre um incremento na rugosidade do filme como descrito nas imagens topográficas obtidas por AFM, Figura 3.8.

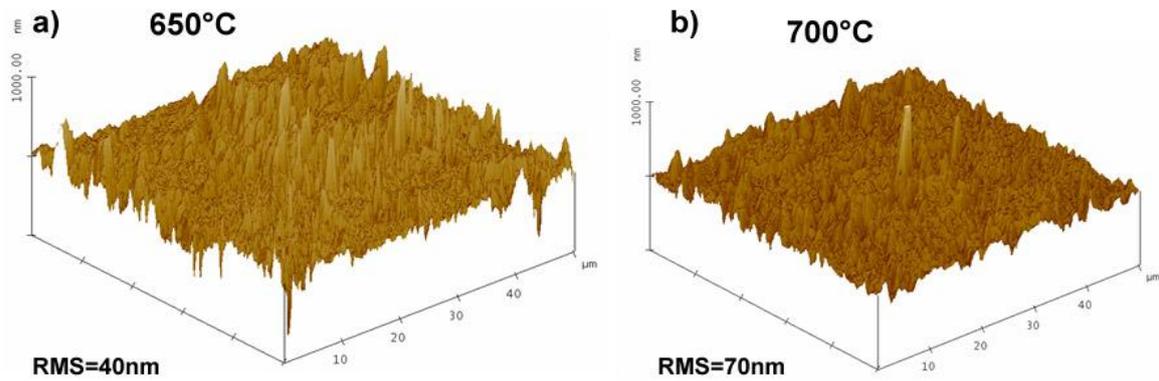


Figura 3. 8 - Imagem topográfica do filme de níquel obtida por AFM após tratamento térmico a) a 650°C e b) a 700°C.

Nos difractogramas da Figura 3.9 pode visualizar-se o efeito dos tratamentos térmicos na recristalização do filme de Ni. Verifica-se pelo difractograma do filme de Ni sem tratamento térmico, que os filmes produzidos por PVD são, tal como se verificou para o Cu, pouco cristalinos. Após o tratamento térmico a 650°C ocorre a recristalização do filme, policristalino, mas com os picos dos planos preferenciais muito mais intensos. A menor rugosidade mostra também que estes filmes são mais estáveis do que os de Cu.

No caso do Ni não se observa o pico do Si para 800°C, uma vez que, a degradação do filme de Ni, quando comparado com o Cu, é muito menor a esta temperatura não se formando micropartículas deste material. Existem ainda ilhas com um tamanho de $\sim 50\mu\text{m}$ estas as estruturas que contribuem para o difractograma, visíveis após tratamento térmico a 1000°C, Figura 3.7g.

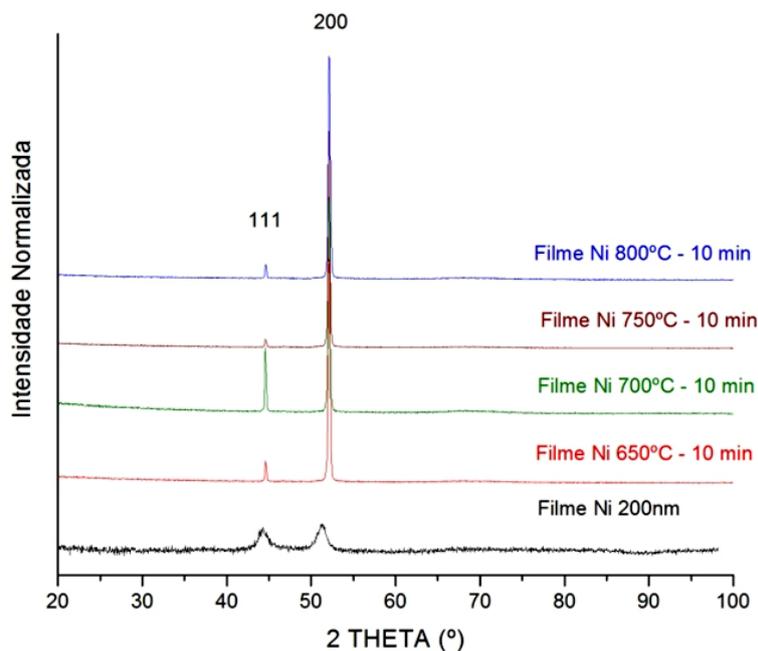


Figura 3. 9 - Efeito dos tratamentos térmicos na recristalização dos filmes de níquel.

O estudo da evolução microestrutural dos filmes de Cu e Ni, depositados por PVD, na gama de temperaturas 650-1000°C, revelou que a sua utilização, para crescimento de grafenos por HFCVD, não é exequível. A razão da sua impraticabilidade como substratos reside na instabilidade face às temperaturas de deposição utilizadas. Outra causa para o facto de ter ocorrido uma destruição total dos filmes de cobre e níquel poderá estar relacionada com o facto de, nos filamentos quentes, se produzir hidrogénio atómico. Este fenómeno não está descrito na literatura para deposições por TCVD no qual a temperatura utilizada não é suficiente para que ocorra a dissociação do H₂ que ocorre a uma temperatura aproximada de 1900K.

3.2. Preparação de placas de Cu e Ni para substratos

Através de polimento mecânico foi possível obter uma rugosidade média de 15.6nm, obtida por microscopia de força atómica, Figura 3.10. Esta foi a menor rugosidade conseguida por polimento em placas de níquel. A rugosidade das placas de cobre após polimento mecânico não foi avaliado uma vez que, como será apresentado posteriormente, os produtos crescidos sobre este substrato não eram interessantes.

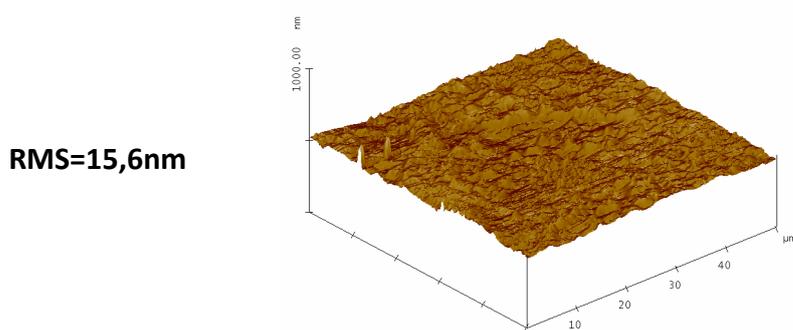


Figura 3. 10 - Imagem topográfica da superfície de uma placa de níquel após polimento com Syton obtida por microscopia de força atômica (AFM).

As amostras foram também submetidas a uma avaliação após tratamento térmico no reactor HFCVD de forma a avaliar a sua cristalinidade e um possível aparecimento de fases intermetálicas ou carbonetos (Figura 3.11) resultantes da contaminação a alta temperatura com outros elementos, designadamente o tungsténio (W) utilizado nos filamentos e o carbono proveniente da câmara. A análise foi realizada para amostras tratadas térmicamente a 900 e a 1000 °C.

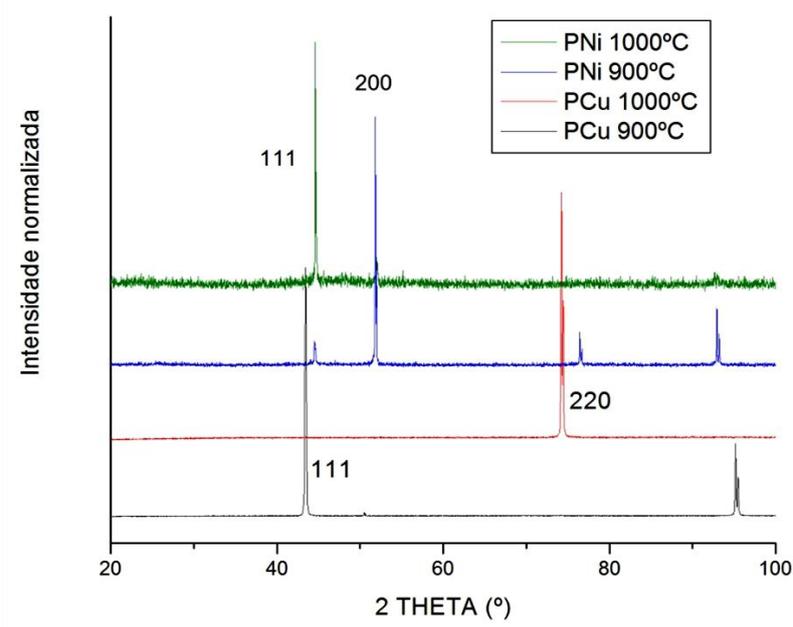


Figura 3. 11 - Difractogramas de raios-X das placas de cobre e níquel tratadas termicamente a 900 e 1000°C no reactor HFCVD.

Como se pode observar através da Figura 3.11 os únicos picos existentes são os característicos a ambos os metais. O facto de apresentarem planos diferentes consoante a temperatura, está apenas relacionado com o local de incidência do feixe de raios-X. Nas diferentes análises a incidência deu-se em grãos diferentes com orientações preferenciais distintas.

Como foi reportado, o passo limitador da utilização de policristais como substrato, para o crescimento de grafenos, está relacionado com o facto de o tamanho do grafeno ser proporcional ao tamanho do grão²⁷. Isto acontece pois nas fronteiras de grão o carbono, bem como outras impurezas, precipitam preferencialmente. Para contornar esse problema poder-se-ia utilizar como substrato monocristais metálicos de Ni. Contudo, dado o elevado custo destes, optou-se por realizar um tratamento térmico de forma a crescer o tamanho de grão.

Numa fase inicial os tratamentos térmicos foram realizados no reactor CVD antecedendo a etapa de crescimento dos grafenos. As placas de cobre e níquel foram colocadas no reactor para a realização de tratamentos térmicos, observando-se uma elevada perda de brilho nas placas de cobre e um aumento brusco da rugosidade para temperaturas próximas dos 800 °C. Isto deve-se à recristalização do cobre, ocorrendo coalescência dos grãos e um aumento brusco da sua rugosidade superficial. No caso do níquel não se observaram diferenças significativas relativamente ao tamanho de grão bem como à rugosidade, quando colocado a 800, 900 e 1000 °C durante 10 min. Esta diferença no aspecto após tratamento térmica in situ deve-se ao facto de o níquel ter uma temperatura de fusão muito superior à do cobre, sendo estas de 1455 e 1084°C respectivamente.

Não sendo possível ultrapassar os 1000°C no substrato do reactor HFCVD em segurança, para promover o crescimento de grão das placas de níquel, recorreu-se à utilização de um forno de grafite, para esse fim, utilizando uma temperatura de 1225 °C, correspondente a 85% da temperatura de fusão do níquel durante 24h.

Na Figura 3.12a podem visualizar-se os grãos de níquel, após ataque químico, antes do tratamento térmico. A imagem foi adquirida com luz polarizada de forma a fazer um contraste entre orientações cristalográficas diferentes. Na Figura 3.12b observa-se a microestrutura obtida após tratamento térmico e ataque químico. Como se pode visualizar foi possível crescer o grão drasticamente. Por comparação das Figuras 3.12 a e b observa-se que antes do tratamento térmico os grãos possuem tamanho micrométrico e após tratamento térmico existem alguns grãos com cerca de 4mm.

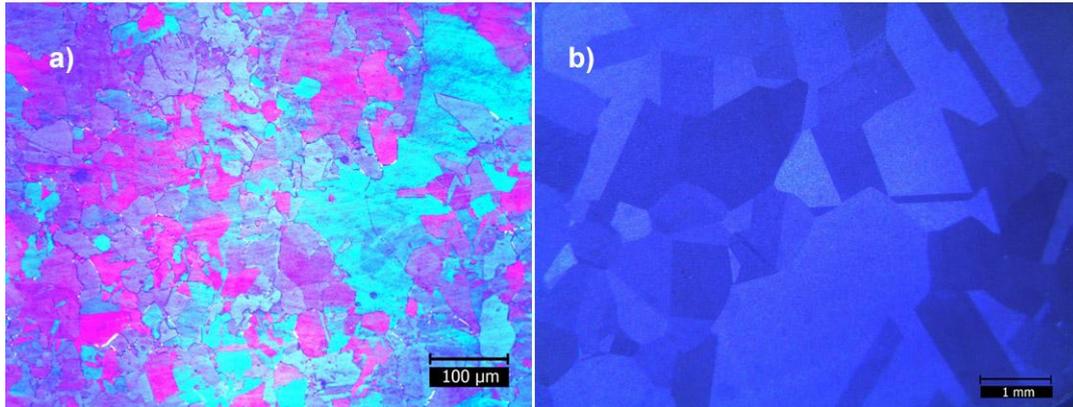


Figura 3. 12 - Microestrutura da placa de níquel a) antes do tratamento térmico observada com luz polarizada e b) após tratamento térmico.

As placas de níquel, submetidas ao tratamento térmico de crescimento de grão, foram utilizadas como substratos para deposição de grafenos. A observação da superfície das placas, indicou que durante os 10 min de deposição a 800 °C não houve recristalização, sendo o tamanho de grão igual ao tamanho de grão após tratamento térmico. No entanto, não ocorreu o crescimento de grafenos sobre estes substratos devido à contaminação das placas com carbono, ficando este em solução sólida intersticial durante o tratamento térmico no forno de grafite. Posteriormente, durante a deposição, houve uma precipitação descontrolada de carbono levando a que toda a superfície ficasse coberta com grafite policristalina. A utilização de outro equipamento para a realização deste tratamento térmico, no qual não existam contaminações durante todo o processo, tornará possível crescer grafenos sobre estes substratos. Utilizaram-se então, após alguns testes preliminares substratos de Ni sem este tratamento térmico em forno.

As placas de cobre não foram sujeitas a nenhum tipo de tratamento térmico, além dos realizados in situ, uma vez que os produtos obtidos utilizando estas como substratos não eram os pretendidos, como está descrito posteriormente.

3.3. Esfoliação mecânica e espectroscopia Raman

De forma a obter-se um espectro Raman para comparação de um grafeno vulgarmente denominado por SLG (do inglês Single Layer Graphene), foram produzidos grafenos através da técnica de esfoliação mecânica com fita-cola de grafite pirolítica com elevado grau de orientação (HOPG - Highly Oriented Pyrolytic Graphite). As imagens obtidas por microscopia óptica do FLG (Few Layer Graphene) sobre substratos de Si com 30nm de SiO₂ e estão apresentadas na Figura 3.13. Dado o pouco contraste do grafeno sobre o substrato apenas se conseguiu detectar uma bi-camada deste material.

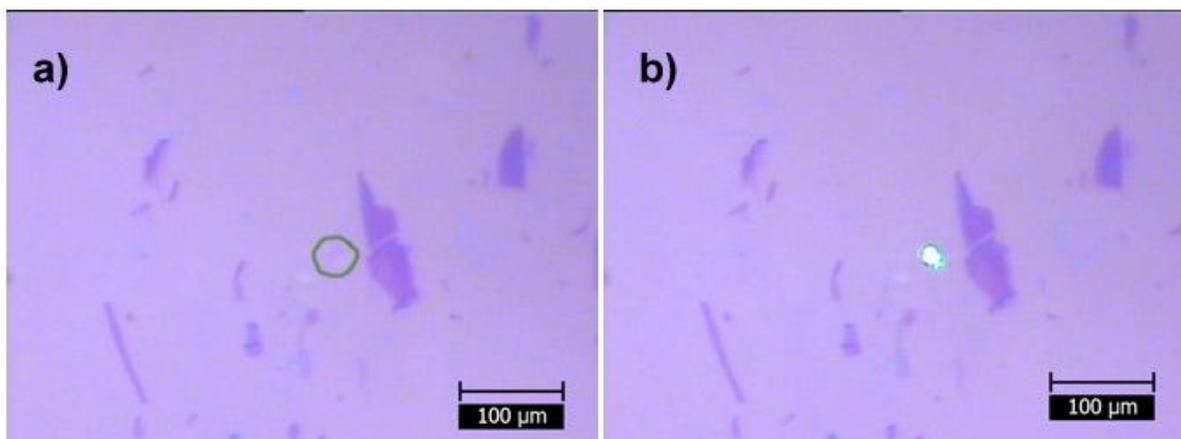


Figura 3. 13 - Grafite esfoliada observada a) no espectrómetro μ -Raman e b) no espectrómetro Raman com radiação laser 523nm ligado de forma a mostrar a zona onde está localizada uma bi-camada de grafeno.

É possível confirmar, pela observação da Figura 3.13, que através da técnica de esfoliação mecânica não se obtém uma camada homogênea de grafenos. Existe sim um conjunto de ilhas com um número variado de camadas de grafeno. As zonas mais escuras correspondem a grafite HOPG, sendo que é necessária uma grande experiência para encontrar zonas que correspondam a SLG e FLG. Esta técnica é adequada para se produzirem amostras rapidamente, pois produz amostras de grafeno com baixa densidade de defeitos mas não permite que exista controlo sobre o tamanho dos grafenos depositados.

Como se pode observar pelas imagens anteriores (Figura 3.13a e b, é extremamente difícil identificar estas estruturas por microscopia óptica. A utilização de Si com 300nm de SiO_2 permite que exista um maior contraste entre o substrato e o grafeno, mas, mesmo assim, praticamente não se vêem as estruturas. O espectro Raman, obtido com um laser de comprimento de onda de 532nm, está representado na Figura 3.14.

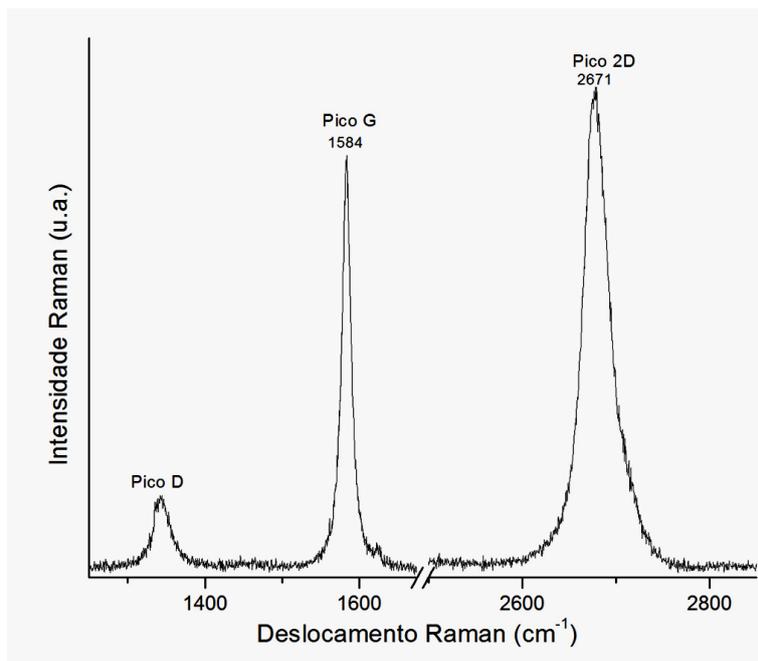


Figura 3. 14 - Espectro Raman típico de uma bi-camada de grafeno com o pico 2D mais intenso que o pico G mas com um pico D considerável.

O espectro Raman obtido é característico de uma bi-camada de grafeno com os picos G e 2D muito estreitos e simétricos. A existência do pico D a 1350cm⁻¹ evidencia que existe alguma desordem isto é, na zona de incidência do laser existem algumas terminações e/ou defeitos no grafeno. Este pico (D) foi estudado de acordo com o descrito literatura³⁸ de forma a verificar quantas bandas contribuem para o aparecimento deste, estando o resultado descrito na Figura 3.15.

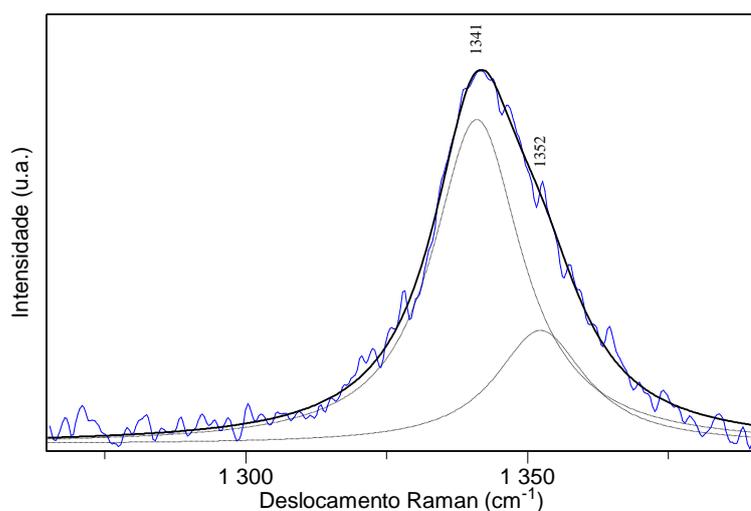


Figura 3. 15 - Ajuste com duas curvas Lorentzianas da banda D.

A razão de intensidades $2D/G > 1$ e o facto do pico D poder ser descrito apenas por duas curvas lorentzianas (Figura 3.15) na primeira ordem – pico D- e quatro (Figura 3.16) na segunda ordem – Pico 2D - mostra claramente que se está na presença de apenas duas camadas de grafeno. É ainda de referir que, de acordo com a literatura o pico 2D está também à esquerda dos 2700cm^{-1} .

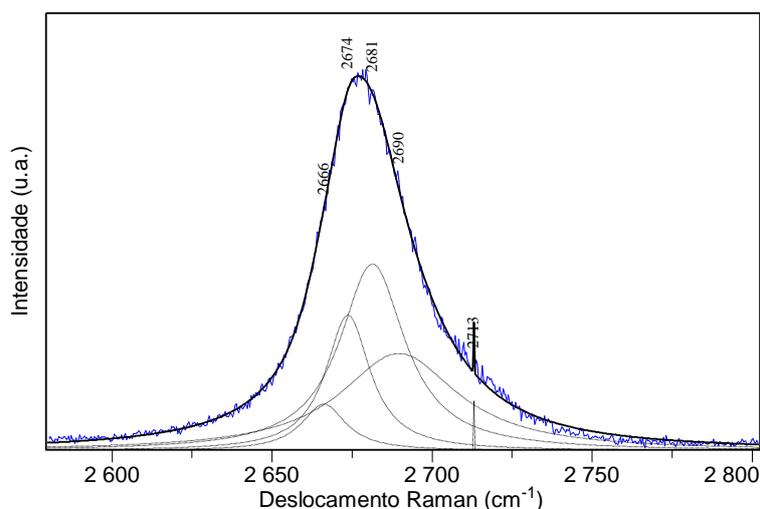


Figura 3. 16 – Ajuste com quatro curvas Lorentzianas da banda 2D.

3.4. Reactor HFCVD

3.4.1. Comportamento térmico do reactor HFCVD.

O estudo do comportamento térmico do reactor HFCVD em diversos tipos de atmosfera permitiu determinar, para cada mistura de gás, a temperatura atingida pelo substrato quanto sujeito a aquecimento apenas pelos filamentos a diferentes distancias dos mesmos. Valores reportados na literatura para TCVD sugeriam a utilização de elevadas concentrações de argón durante o crescimento. Contudo, no reactor HFCVD e utilizando uma atmosfera rica em argón é necessária uma fonte de aquecimento adicional sendo que esta trabalhava no limite (cerca de 95% da potência de aquecimento) para atingir temperaturas a rondar os 800°C . Dessa forma foram utilizadas baixas concentrações deste gás, sendo que em muitos ensaios retirou-se completamente este elemento da atmosfera utilizada.

Como se pode verificar pela observação das Figuras 3.17,3.18 e 3.19 a utilização de argón diminui a temperatura máxima que o substrato pode atingir apenas com o aquecimento

por radiação dos filamentos, sem aquecimento adicional. Quando se utiliza apenas H_2 e CH_4 a temperatura atingida no substrato é maior para uma mesma temperatura de filamento. Desta forma, após alguns testes preliminares, optou-se pela utilização do sistema binário simples H_2-CH_4 , sem adição de árgon.

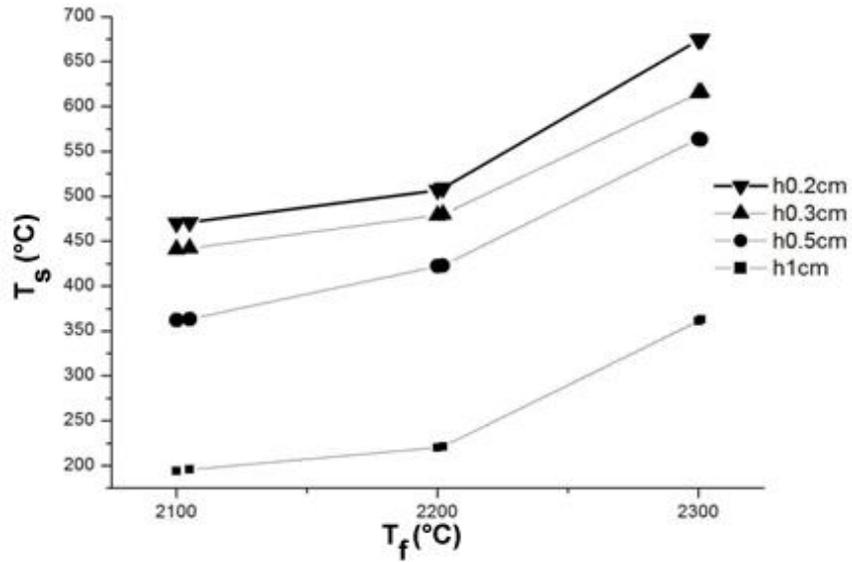


Figura 3. 17 - Temperatura do substrato a diferentes distâncias dos filamentos em atmosfera de $H_2:Ar:CH_4 - 100:200:2$

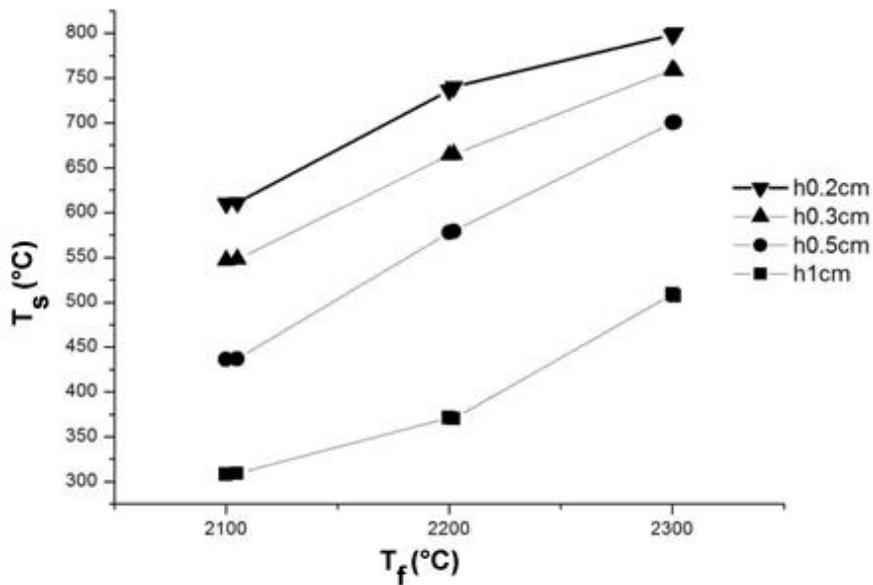


Figura 3. 18 - Temperatura do substrato a diferentes distâncias dos filamentos em atmosfera de $H_2:Ar:CH_4 - 100:100:2$.

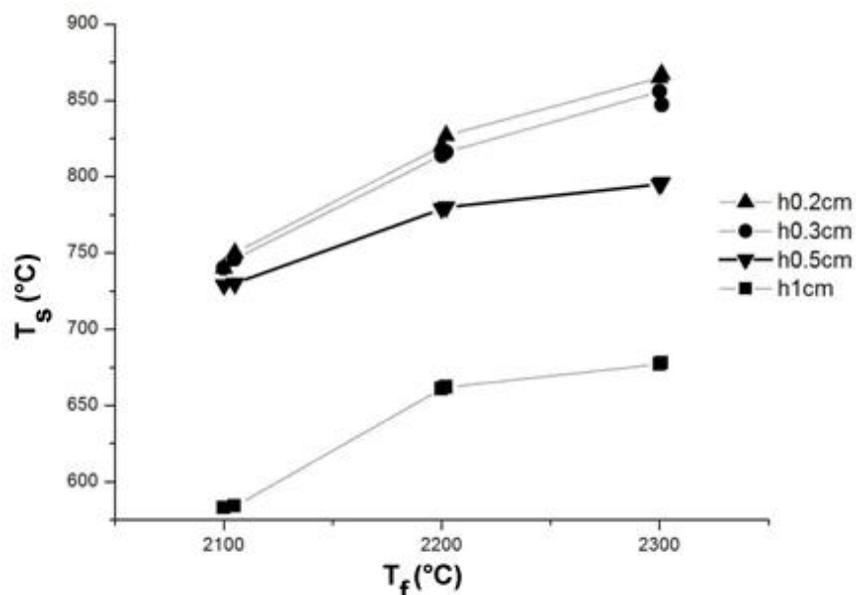


Figura 3. 19 - Temperatura do substrato a diferentes distâncias dos filamentos em atmosfera de $\text{H}_2:\text{CH}_4 - 100:2$.

Definiu-se que a distância dos substratos aos filamentos deveria ser de 1cm, uma vez que para distâncias inferiores, existe dificuldade em controlar a taxa de aquecimento do substrato. Além disso, existe também o efeito de sombra do filamento no substrato, isto é, a zona que está imediatamente abaixo do filamento é atingida com menor frequência por espécies radicalares e hidrogénio atómico. Existe também a formação de um gradiente térmico no substrato que cria posteriormente heterogeneidades nos produtos formados.

3.5. Grafenos sintetizados por HFCVD

Partindo das condições de deposição indicadas na literatura para crescimento de grafenos em TCVD, foi necessário realizar mais de meia centena de ensaios de deposição no HFCVD, aos quais se sucedeu uma análise por espectroscopia Raman, de forma a ser possível perceber, de uma forma rápida e iterativa, qual o produto formado e quais as condições a alterar na deposição seguinte.

Na maioria das condições experimentadas, verificava-se sempre no final que havia um excesso de precipitação de carbono, sendo que a superfície do substrato se encontrava praticamente negra. O tempo de deposição foi reduzido, assim como a quantidade de metano injectada, limpando o reactor com H_2 durante 30 min antes de todas as deposições. Através desta técnica existe uma grande dificuldade em controlar perfeitamente qual a quantidade de carbono com a qual o substrato irá contactar, uma vez que é um reactor utilizado simultaneamente para deposições de diamante, no qual se formam grandes quantidades de grafite. Este carbono posteriormente contamina os substratos que o solubilizam.

Das diferentes condições experimentadas apenas se obteve sucesso com duas e utilizando como substrato, placas de níquel. Nestas, formou-se à superfície grafite policristalina e, em certas zonas, apenas algumas camadas de grafeno designadas por FLG. Estas amostras foram comparadas com grafite HOPG comercial, a mesma utilizada na secção da esfoliação mecânica. As condições de crescimento para as quais se obtiveram os melhores resultados, encontram-se descritas na Tabela 3.1. A nomenclatura utilizada (condição A, B ou C) correspondem aos parâmetros utilizados nas amostras A, B e C, sendo que os produtos formados utilizando as diferentes condições foram comparados por espectroscopia Raman.

Tabela 3. 1 – Condições utilizadas no crescimento de grafenos por HFCVD sobre placas de níquel.

Designação da amostra	Condição	T _f (°C)	T _s (°C)	P (mbar)	Árgon (ml.min ⁻¹)	CH ₄ (ml.min ⁻¹)	H ₂ (ml.min ⁻¹)	Velocidade de arrefecimento (°C/min)
Ni9/T	A	2300	800	130	100	2	40	~50
Ni12/C1	B	2300	800	130	0	2	100	~50
Ni16	C	2300	800	130	0	2	100	~50

Em condições de deposição iguais às utilizadas para crescimento de grafenos sobre níquel (condição A) apenas foi possível crescer grafite amorfa sobre cobre (Figura 3.20). Assim sendo centrou-se este trabalho na utilização de placas de níquel como substratos para crescimento de grafenos por HFCVD.

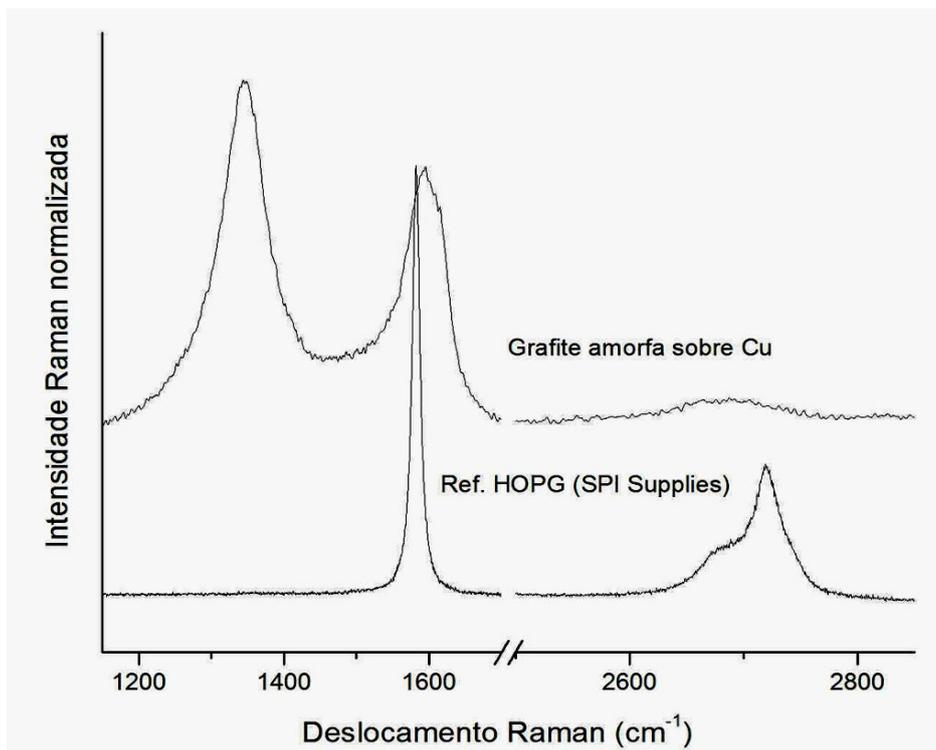


Figura 3. 20 - Espectro Raman comparando HOPG com grafite crescida sobre cobre.

Como se pode observar a partir do espectro Raman presente na Figura 3.20, a grafite crescida sobre cobre, através da condição A, é amorfa, com as bandas típicas a 1580 e 1620cm⁻¹. A banda D a ~ 1350cm⁻¹ mostra ainda que existe uma grande quantidade de defeitos. Já na grafite cristalina, de referência, verifica-se a existência do pico G a 1580cm⁻¹, extremamente estreito e simétrico, típico de uma grafite muito cristalina. Ainda, a ausência da banda D mostra que existe baixa densidade de defeitos.

De acordo com o número de camadas de grafeno, foram estudadas 3 zonas distintas sobre as placas de Ni. As zonas escuras correspondem a grafite formada, zonas castanhas onde o número de camadas de grafeno é já relativamente baixo (~10) e as zonas claras.

Na Figura 3.21 estão apresentadas as zonas escuras das amostras A e B cujas setas a branco correspondem aos locais sobre os quais foi incidido o laser para o estudo por espectroscopia Raman para identificar as estruturas de carbono formadas.

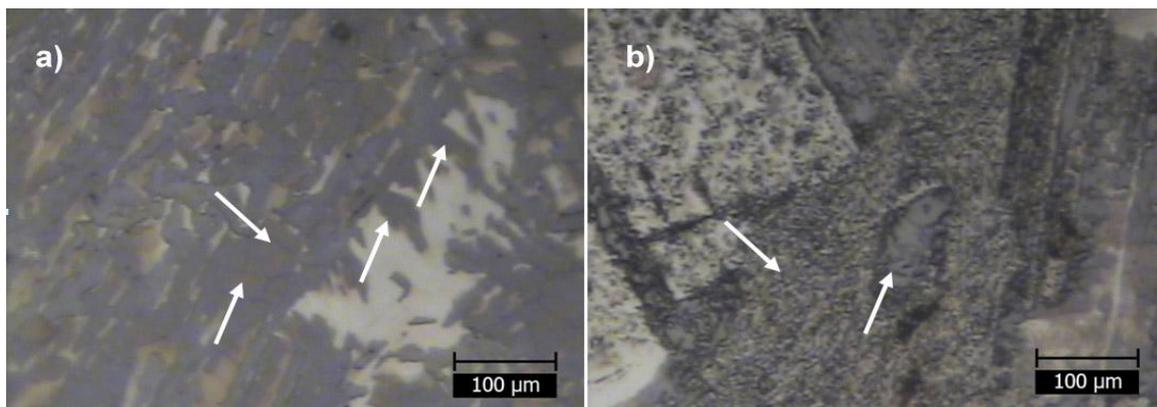


Figura 3. 21 – Estruturas de carbono crescidas sobre níquel a) na amostra A e b) na amostra B.

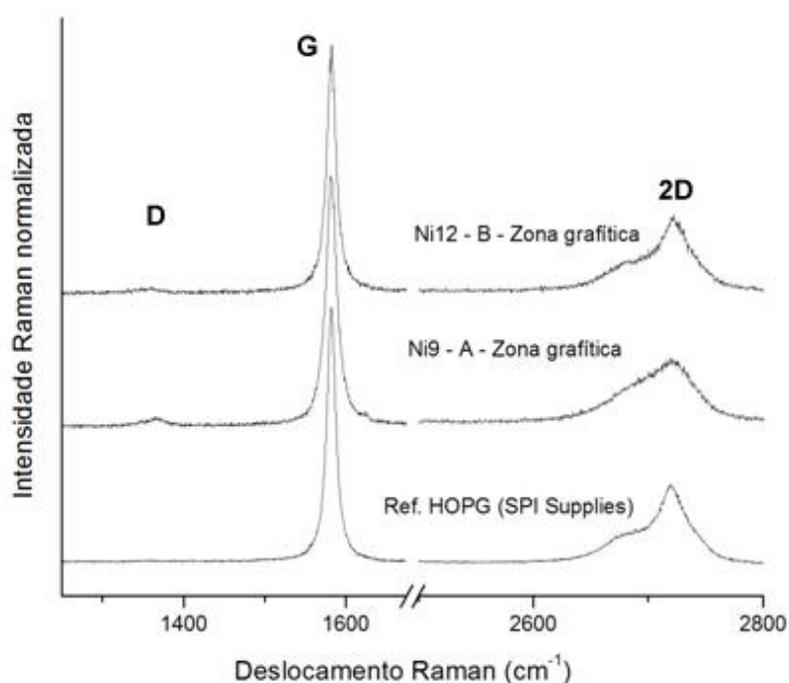


Figura 3. 22 - Espectros Raman das zonas escuras identificadas nas figuras anteriores comparados com um espectro correspondente de grafite pirolítica de elevado grau de orientação.

Através do espectro Raman anterior (Figura 3.22) é possível verificar que a grafite presente nas zonas mais escuras sobre níquel possui excelente cristalinidade. Os espectros da amostra HOPG de referência e das amostras A e B são muito semelhantes, com um pequeno aumento da intensidade da banda D na amostra A devido à existência de alguma desordem na estrutura cristalina ou à presença de domínios microcristalinos na zona de inspeção³⁸. A forma assimétrica da banda D a $\sim 1366\text{cm}^{-1}$ resulta de duas componentes principais D_1 e D_2 e reflecte-se posteriormente no pico de segunda ordem, o qual passa a ser constituído por quatro componentes, alterando a forma da banda 2D para o aspecto típico da grafite HOPG³⁹, Figura 3.22.

Na Figura 3.23 é apresentada outra zona inspeccionada nas amostras, designada por zona castanha.

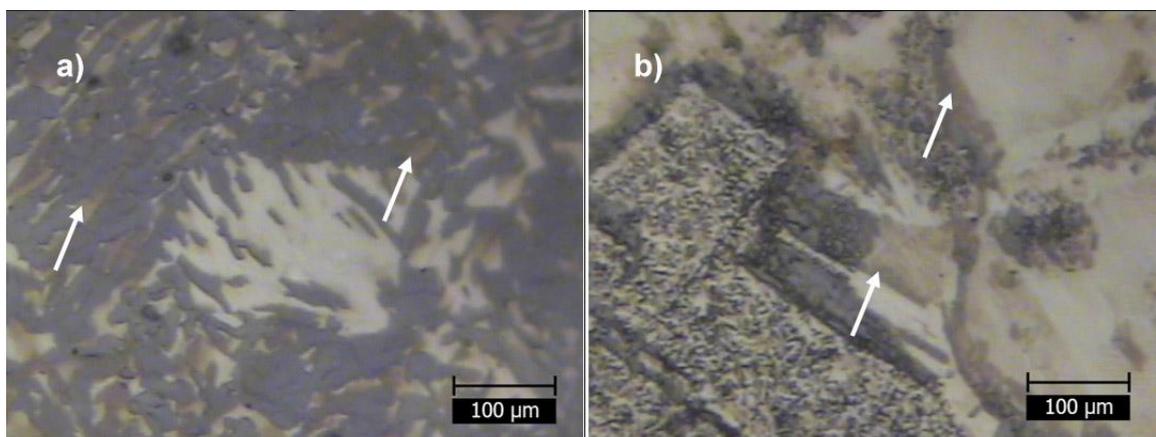


Figura 3. 23 – Zonas castanhas crescidas sobre níquel a) na amostra A e b) na amostra B.

As zonas com um tom acastanhado correspondem àquelas onde o número de camadas de grafeno é menor quando comparadas com as zonas escuras. De forma a avaliar a sua estrutura foi também realizado um estudo de espectroscopia Raman nestas zonas. O espectro obtido para estas zonas está presente na Figura 3.24.

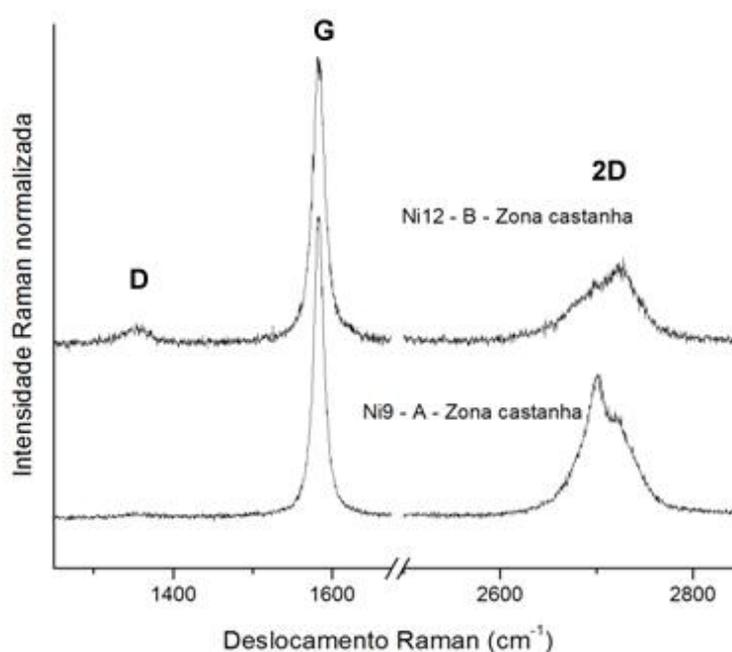


Figura 3. 24 - Espectro Raman das zonas castanhas identificadas nas figuras anteriores.

Para a amostra A existe já um deslocamento da banda 2D para a esquerda com um “ombro” à sua direita tipicamente de uma amostra com uma baixa quantidade de camadas. A zona identificada a castanho, para a amostra B, é grafite com uma banda D considerável e com

um maior número de camadas que a amostra A, sendo dessa forma o espectro mais semelhante ao da amostra de grafite HOPG de referência.

Ainda foi identificada mais uma zona nas amostras de níquel, obtida através das condições referidas anteriormente, a qual se designou por zona clara ou zona branca e que está apresentada na Figura 3.25.

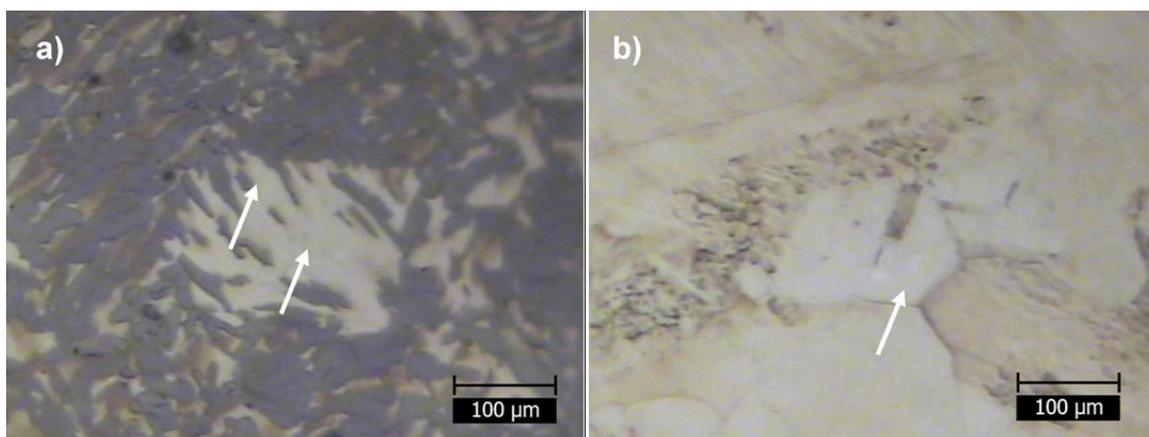


Figura 3. 25 - Zonas brancas/claras crescidas sobre níquel a) na amostra A e b) na amostra B.

Da mesma forma, estas zonas foram também estudadas por espectroscopia Raman.

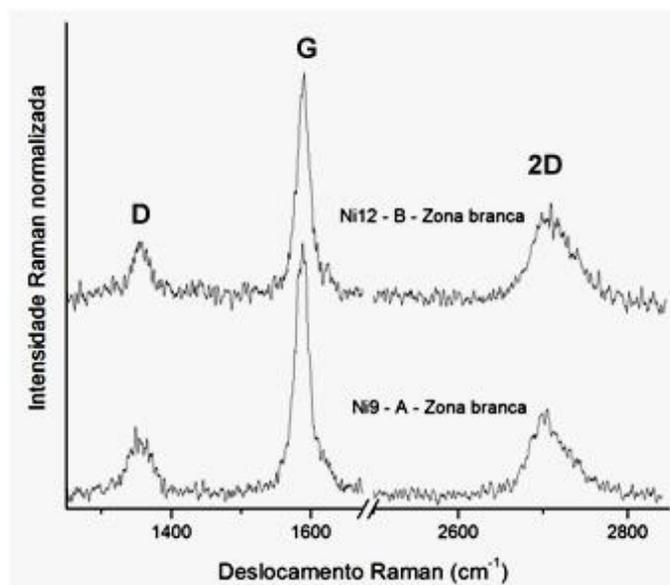


Figura 3. 26 - Espectro de Raman das zonas brancas identificadas nas figuras anteriores.

Os espectros Raman presentes na Figura 3.26 correspondem às zonas brancas nas amostras de níquel, sendo espectros Raman típicos de um reduzido número de camadas de grafeno. Possivelmente, nestas zonas existirá uma grande densidade de terminações de grafeno ou extremidades sobrepostas, dando origem a uma banda D considerável. O pico G é

fino e intenso, sinal de pureza cristalina. A banda D é estreita e simétrica, com as implicações correspondentes na região da 2ª ordem: a simetria do pico 2D apresenta um aspecto mais próximo da do grafeno, isto é, com o máximo de intensidade imediatamente à esquerda de 2700cm^{-1} e mais estreita.

Na Figura 3.27 está apresentada uma micrografia óptica da amostra C (16Ni/G1), onde é possível verificar diferentes zonas correspondentes a estruturas distintas.

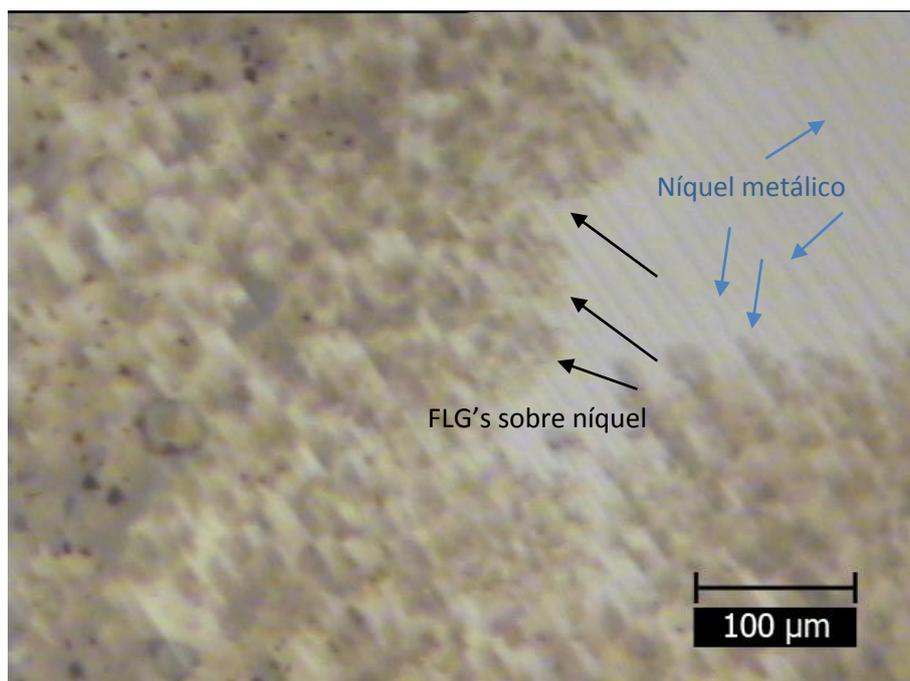


Figura 3. 27 - Micrografia obtida por microscopia óptica da amostra C após crescimento por HFCVD sobre níquel.

Nas zonas brancas não ocorreu crescimento/precipitação de qualquer estrutura de carbono, sendo que o espectro Raman obtido para essa zona não apresenta nenhuma banda nem pico, apenas uma linha de base (linha a azul no espectro Raman (Figura 3.28)). Nas fronteiras entre a zona branca, que corresponde a níquel metálico e as zonas acastanhadas, precipitaram entre uma a duas camadas de grafeno, comprovadas pelo espectro Raman obtido para essa zona que possui os picos típicos do grafeno. A linha a vermelho (FLG sobre níquel) e a linha a preto (FLG sobre níquel 2) do espectro Raman da Figura 3.28, correspondem a zonas distintas de FLG, representadas na Figura 3.27 (setas a preto).

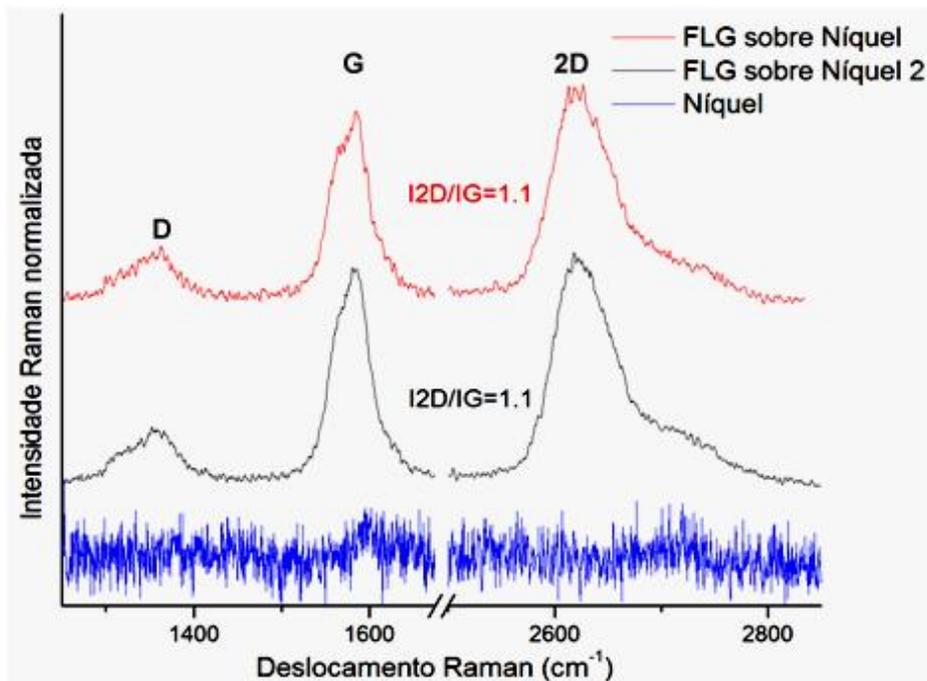


Figura 3. 28 - Espectro Raman das diferentes zonas demonstradas na figura anterior.

Através do espectro Raman é possível comprovar que as zonas identificadas a castanho correspondem a duplas camadas de grafeno, sendo que a intensidade do pico 2D é superior à do pico G. Ainda se pode observar que existe uma intensidade elevada da banda D, eventualmente resultando de uma densidade considerável de defeitos.

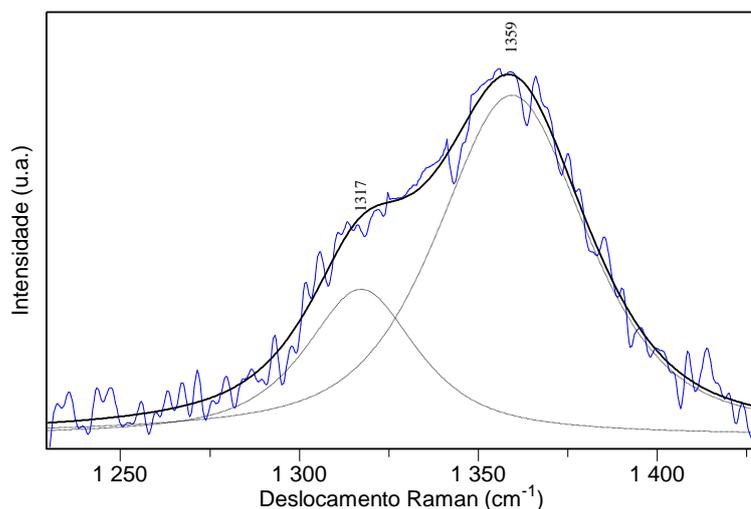


Figura 3. 29 - Ajuste com curvas Lorentzianas da nada D dos grafenos crescidos sobre níquel na amostra C.

Através da análise do pico D e 2D em ambos os espectros obtidos para grafenos crescidos sobre níquel, e através do ajuste destes com curvas Lorentzianas (Figura 3.29) verifica-se que este possui apenas duas contribuições na primeira ordem (D), tratando-se

portanto de uma dupla camada de grafeno. A sua segunda ordem (Figura 3.30) - pico 2D – é composta por quatro bandas, resultado coerente com a literatura³⁸.

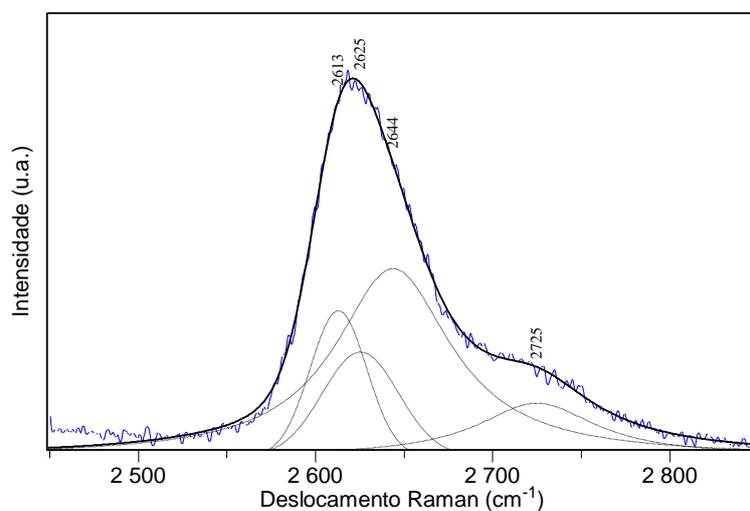


Figura 3. 30 – Ajuste com curvas Lorentzianas do pico 2D dos grafenos crescidos sobre níquel na amostra C.

Como foi demonstrado por Ferrari et al.³⁸, o número de camadas de grafeno pode ser estimado por desconvolução do pico 2D, tendo em conta o seu desvio para esquerda, estreitamento e intensidade. Na Figura 3.31 está descrita a evolução do pico 2D por número de camadas de grafeno decrescentes. Os espectros apresentados são os correspondentes à grafite pirolítica, e FLG's crescidos sobre níquel e grafenos produzidos por esfoliação mecânica.

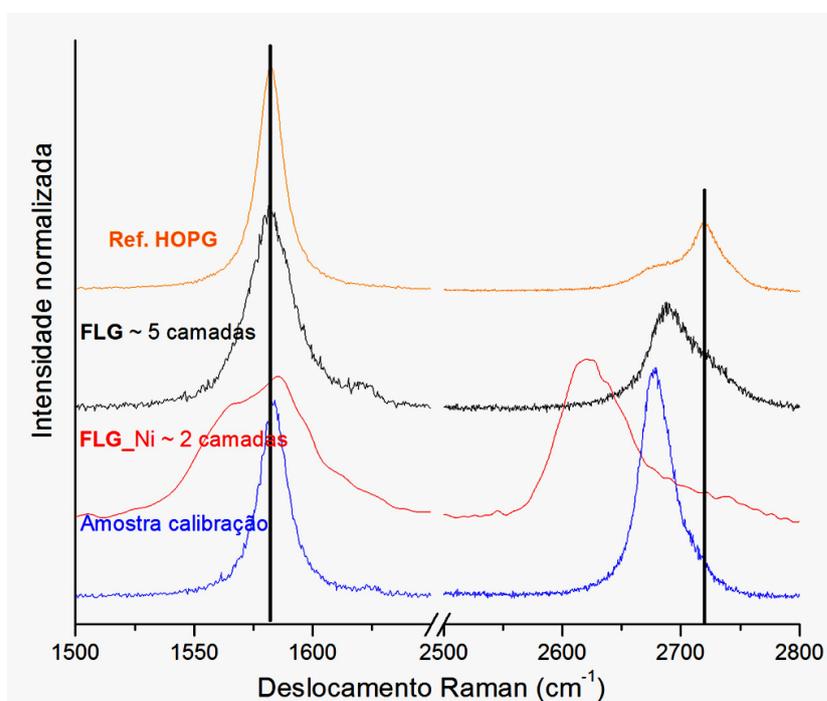


Figura 3. 31 - Desvio do pico 2D com o número de camadas de grafeno.

Existe um ligeiro desvio do pico G que se encontra entre 1580cm^{-1} e 1588cm^{-1} na amostra com o menor número de camadas, resultado este concordante com a literatura ³⁹. O aparecimento do pico D não tem relação com o número de camadas, aparecendo somente devido a desordem na estrutura, não estando representado. Comparando o pico G de todas as amostras, aquela que tem o máximo da sua intensidade mais à direita é a dos grafenos crescidos sobre níquel, designada na figura por FLG_Ni, sendo que para esta o número de camadas foi estimado como sendo apenas de dois, Figura 3.29 e 3.30. No entanto, na zona de incidência existiam também pequenos fragmentos de grafite microcristalina, surgindo um pico G a 1580cm^{-1} típico deste tipo de grafite. É também para o espectro correspondente à bicamada de grafeno crescida sobre níquel que o pico 2D está mais desviado para a esquerda por comparação com outras amostras. Atribui-se este desvio à possibilidade de existirem tensões residuais, provocando um desvio pronunciado para a esquerda. Este efeito é vulgar para filmes de diamante, no qual existe um desvio do seu pico a 1332cm^{-1} sempre que existem tensões térmicas residuais ⁴⁰. A amostra FLG com 5 camadas corresponde à estrutura apresentada nas Figuras 3.25 e 3.26, onde se verifica que a banda G é bastante estreita e simétrica e o pico 2D está à esquerda dos 2700cm^{-1} típico de uma estrutura com um baixo número de camadas e que, por comparação com espectros reportados na literatura se estimou como tendo 5 camadas ³⁹.

Capítulo 4

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

4. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

4.1. Filmes de cobre e níquel

Filmes de cobre e níquel com ~200nm de espessura foram depositados com sucesso sobre substratos de Si com 300nm de SiO₂. Decrescendo a corrente de deposição foi possível obter valores de rugosidade superficial de 3 a 4 nm.

Através deste trabalho foi possível verificar que o comportamento térmico dos filmes não é o mais indicado para o crescimento de grafenos por HFCVD. Os filmes quando colocados no reator, em condições semelhantes às utilizadas para crescer grafenos, deterioraram-se, concluindo-se que não são estáveis na atmosfera utilizada nessa faixa de temperaturas. Possivelmente, decrescendo abruptamente as temperaturas de deposição para temperaturas muito inferiores (cerca de 450°C) poderiam ser utilizados filmes de Cu e Ni com esta técnica de deposição. Contudo, será necessário um novo estudo para determinar todos os outros parâmetros para crescer grafenos por esta técnica e a essa temperatura.

4.2. Placas de cobre e níquel

As placas de cobre e níquel foram colocadas no reator para a realização de tratamentos térmicos, observando-se uma elevada perda de brilho nas placas de cobre e um aumento brusco da rugosidade para temperaturas à volta de 800°C. Isto deve-se à recristalização do cobre, ocorrendo coalescência dos grãos e um aumento brusco da sua rugosidade superficial. No caso do níquel não se observaram diferenças significativas relativamente ao tamanho de grão bem como à rugosidade, quando colocado a 800°C durante 10 min.

Com este trabalho conclui-se também que é possível crescer os grãos das placas de níquel para tamanhos milimétricos (alguns com 5mm). No entanto, sobre estas placas não foi possível crescer grafenos ou bi-camadas, devido a contaminação com carbono durante o tratamento térmico no forno de grafite.

4.3. Crescimento de grafenos por HFCVD

Utilizando como substrato placas de níquel foi possível crescer com sucesso bi-camadas de grafeno. Foi ainda sintetizada, com sucesso, grafite cristalina com uma densidade de defeitos muito baixa sobre este substrato.

A análise por espectroscopia Raman destes grafenos sintetizados por HFCVD é concordante, com todos os efeitos reportados na literatura pelos autores mais citados nesta área, no que diz respeito aos desvios dos picos, intensidade e simetria.

Nas placas de cobre, obteve-se apenas grafite amorfa em condições iguais às utilizadas para as placas de níquel, inclusive naquelas em que cresceram grafenos.

4.4. Conclusões finais

O crescimento de grafenos por esta técnica (HFCVD) ainda não está reportado na literatura, sendo que se considera que pela primeira vez foi possível obter estas estruturas utilizando este método.

Este trabalho foi também o primeiro no DEMaC sobre este tema, sendo que este estudo abre portas a futuros trabalhos utilizando as mesmas metodologias.

4.5. Sugestões para trabalhos futuros

Dada a dependência do tamanho de grafeno com o tamanho de grão do substrato, seria importante continuar a explorar o crescimento grafenos por HFCVD em placas de níquel com o tamanho de grão milimétrico.

Seria também de grande interesse estudar o crescimento de grafenos por HFCVD sobre filmes, aumentando os tempos de deposição e baixando drasticamente as temperaturas.

Existem ainda algumas alterações que seriam interessantes de implementar neste reactor, como uma electroválvula que permitisse retirar a velocidade controlada todos o gases de reacção imediatamente a seguir à deposição.

Ideal seria ter disponível um espectrómetro Raman in-situ pois permitiria caracterizar os substratos ao longo da deposição.

Referências Bibliográficas

- (1) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials* **2007**, *6*, 183-91.
- (2) Boehm, H. P.; Setton, R.; Stumpp, E. International Union of Pure and Solid State Chemistry - Nomenclature and terminology of graphite. **1994**, *66*, 1893-1901.
- (3) Novoselov, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306*, 666-669.
- (4) Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters* **2008**, *8*, 902-907.
- (5) Muñoz, W.; Schulz P.; Pereira, A. Efeitos de Desordem e Localização Eletrônica em Bicamada de Grafeno, Universidade Estadual de Campinas, 2010, p. 75.
- (6) [Http://www.nature.com/am/journal/v1/n1/fig_tab/am200923f2.html](http://www.nature.com/am/journal/v1/n1/fig_tab/am200923f2.html) Visitado em Junho 2012.
- (7) Das, S. R.; Delker, C. J.; Zakharov, D.; Chen, Y. P.; Sands, T. D.; Janes, D. B. Room temperature device performance of electrodeposited InSb nanowire field effect transistors. *Applied Physics Letters* **2011**, *98*, 243504-3.
- (8) Nair, R. R.; Blake, P.; Grigorenko, a N.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Stauber, T.; Peres, N. M. R.; Geim, a K. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science (New York, N.Y.)* **2008**, *320*, 1308.
- (9) Frank, I. W.; Tanenbaum, D. M.; van der Zande, a. M.; McEuen, P. L. Mechanical properties of suspended graphene sheets. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **2007**, *25*, 2558.
- (10) Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. In *Advanced materials*; 2010; Vol. 22, pp. 3906-3924.
- (11) Dan, Y.; Lu, Y.; Kybert, N. J.; Luo, Z.; Johnson, A. T. C. Intrinsic Response of Graphene Vapor Sensors 2009. *Nano* **2009**, 2-5.
- (12) Schedin, F.; Geim, a K.; Morozov, S. V.; Hill, E. W.; Blake, P.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature materials* **2007**, *6*, 652-5.
- (13) Zhang, D.; Ryu, K.; Liu, X.; Polikarpov, E.; Ly, J. Transparent , Conductive , and Flexible Carbon Nanotube Films and Their Application in Organic Light-Emitting Diodes. *Nano* **2006**, *6*, 1880-1889.
- (14) Wan, L.; Wang, S.; Wang, X.; Dong, B.; Xu, Z.; Zhang, X.; Yang, B.; Peng, S.; Wang, J.; Xu, C. Room-temperature fabrication of graphene films on variable substrates and its use as counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Solid State Sciences* **2011**, *13*, 468-475.

- (15) Link, C.; Kedzierski, J.; Hsu, P.-lan; Reina, A.; Kong, J.; Healey, P.; Wyatt, P.; Keast, C. Graphene-on-Insulator Transistors Made Using C on Ni Chemical-Vapor Deposition. *IEEE Electron Device Letters* **2011**, *30*, 745-747.
- (16) Lee, Y.; Bae, S.; Jang, H.; Jang, S.; Zhu, S.-en; Sim, S. H.; Song, Y. I.; Hong, B. H.; Ahn, J.-hyun Wafer-Scale Synthesis and Transfer of Graphene Films. *Nano* **2010**, 490-493.
- (17) Kim, K. S.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee, S. Y.; Kim, J. M.; Kim, K. S.; Ahn, J.-H.; Kim, P.; Choi, J.-Y.; Hong, B. H. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature* **2009**, *457*, 706-10.
- (18) Leenaerts, O.; Partoens, B.; Peeters, F. Water on graphene: Hydrophobicity and dipole moment using density functional theory. *Physical Review B* **2009**, *79*, 1-5.
- (19) Ferrari, A. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications* **2007**, *143*, 47-57.
- (20) Braga, S. F.; Coluci, V. R.; Legoas, S. B.; Giro, R.; Galva, D. S.; Baughman, R. H. Structure and Dynamics of Carbon Nanoscrolls. *Nano* **2004**, *4*, 881-884.
- (21) Graphene: Status and Prospects, A. K. Geim. *Science* **2009**, *324*, 1530-1534.
- (22) Liu, W.; Li, H.; Xu, C.; Khatami, Y.; Banerjee, K. Synthesis of high-quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition. *Carbon* **2011**, *49*, 4122-4130.
- (23) Amini, S.; Garay, J.; Liu, G.; Balandin, A. a.; Abbaschian, R. Growth of large-area graphene films from metal-carbon melts. *Journal of Applied Physics* **2010**, *108*, 094321.
- (24) Bae, S.; Kim, H.; Lee, Y.; Xu, X.; Park, J.-S.; Zheng, Y.; Balakrishnan, J.; Lei, T.; Kim, H. R.; Song, Y. I.; Kim, Y.-J.; Kim, K. S.; Ozyilmaz, B.; Ahn, J.-H.; Hong, B. H.; Iijima, S. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature nanotechnology* **2010**, *5*, 574-8.
- (25) Gao, L.; Guest, J. R.; Guisinger, N. P. Epitaxial Graphene on Cu (111). *Nano* **2010**, 3512-3516.
- (26) Li, X.; Cai, W.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling. *Nano letters* **2009**, *9*, 4268-4272.
- (27) Zhang, Y.; Gomez, L.; Ishikawa, F. N.; Madaria, A.; Ryu, K.; Wang, C.; Badmaev, A.; Zhou, C. Comparison of Graphene Growth on Single-Crystalline and Polycrystalline Ni by Chemical Vapor Deposition. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*, 3101-3107.
- (28) Yu, Q.; Lian, J.; Siriponglert, S.; Li, H.; Chen, Y. Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators. *Applied Physics* **2008**, *93*, 113103.
- (29) Neto, M. A.; Silva, E. L.; Fernandes, A. J. S.; Oliveira, F. J.; Silva, R. F. Surface & Coatings Technology Deposition of alpha-WC / a-C nanocomposite thin films by hot-filament CVD. *Surface & Coatings Technology* **2011**, *206*, 103-106.

Referências Bibliográficas

- (30) Yuan, G. D.; Zhang, W. J.; Yang, Y.; Tang, Y. B.; Li, Y. Q.; Wang, J. X.; Meng, X. M.; He, Z. B.; Wu, C. M. L.; Bello, I. Graphene sheets via microwave chemical vapor deposition. *Chemical Physics Letters* **2009**, *467*, 361-364.
- (31) Park, H. J.; Meyer, J.; Roth, S.; Skákalová, V. Growth and properties of few-layer graphene prepared by chemical vapor deposition. *Carbon* **2010**, *48*, 1088-1094.
- (32) Regmi, M.; Chisholm, M. F.; Eres, G. The Effect of Growth Parameters on the Intrinsic Properties of Large-Area Single Layer Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition on Cu. *Carbon* **2011**, *50*, 134-141.
- (33) Zhang, J.; Hu, P.; Wang, X.; Wang, Z. Structural evolution and growth mechanism of graphene domains on copper foil by ambient pressure chemical vapor deposition. *Chemical Physics Letters* **2012**, *536*, 123-128.
- (34) Wang, Z. G.; Chen, Y. F.; Li, P. J.; Hao, X.; Fu, Y.; Chen, K.; Huang, L. X.; Liu, D. Effects of methane flux on structural and transport properties of CVD-grown graphene films. *Vacuum* **2012**, *86*, 895-898.
- (35) Huang, L.; Chang, Q. H.; Guo, G. L.; Liu, Y.; Xie, Y. Q.; Wang, T.; Ling, B.; Yang, H. F. Synthesis of high-quality graphene films on nickel foils by rapid thermal chemical vapor deposition. *Carbon* **2012**, *50*, 551-556.
- (36) Juang, Z.-Y.; Wu, C.-Y.; Lu, A.-Y.; Su, C.-Y.; Leou, K.-C.; Chen, F.-R.; Tsai, C.-H. Graphene synthesis by chemical vapor deposition and transfer by a roll-to-roll process. *Carbon* **2010**, *48*, 3169-3174.
- (37) Mattevi, C.; Chhowalla, M. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 3324-3334.
- (38) Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; Geim, a. K. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters* **2006**, *97*, 1-4.
- (39) Ferrari, A. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications* **2007**, *143*, 47-57.
- (40) Nistor, L. C.; Landuyt, V.; Ralchenko, V. G.; Obraztsova, E. D.; Smolin, Nanocrystalline diamond films - transmission electron microscopy and Raman spectroscopy characterization. *Diamond & Related Materials* **1997**, *6*, 12-16.