

ESTUDO DO CRESCIMENTO DE GRAFENO POR CVD EM SUBSTRATOS DE COBRE

Matheus Suenson Cardoso (IC) e Dunieskys Roberto González Larrudé (Orientador)

Apoio: PIBIC CNPq

RESUMO

O trabalho apresenta as etapas de um estudo para a síntese de um material bidimensional para a revolução científica e tecnológica de materiais para diversas áreas. Tendo como justificativa a demanda internacional para o desenvolvimento de materiais de alta mobilidade eletrônica, maior eficiência de espaço, condutividade térmica e elétrica elevadas, contando também com alta flexibilidade mecânica. O grafeno foi obtido por deposição química na fase de vapor (CVD), onde primeiro é feita uma limpeza no substrato de crescimento, podendo ser uma folha de cobre de alta pureza (99,999%), ou baixa pureza (99,98%) utilizando álcool isopropílico e acetona em ultrassom, e ácido clorídrico para remover impurezas metálicas. Posteriormente dentro do sistema de CVD é feito um tratamento térmico a 1000 °C no substrato de cobre em ambiente de hidrogênio para retirar o óxido formado na superfície e ao mesmo tempo aumentar o tamanho dos grãos da folha de cobre policristalino. O crescimento começa com a liberação de certo fluxo de gás metano que vai se agrupando sobre a folha de cobre formando inicialmente pequenos centros de nucleação e finalmente preenche o substrato todo com uma única folha de grafeno. Por fim, é feita a transferência do grafeno para o substrato de preferência, geralmente silício (SiO_2/Si) ou vidro. A produção dos materiais bidimensionais com alta qualidade e pureza foram estudadas fazendo uma varredura nos parâmetros do processo de crescimento. Conclui-se que o trabalho e todos os estudos sobre o tema, são de extrema importância para a nova revolução tecnológica em diversos campos.

Palavras chave: Crescimento. CVD. Grafeno.

ABSTRACT

The paper presents the steps of a study for the synthesis of a two dimensional material for the scientific and technological revolution of materials for different areas. Having as justification the international demand for the development of materials of high electronic mobility, greater space efficiency, high thermal and electrical conductivity, counting also with high mechanical flexibility. Graphene was obtained by chemical vapor deposition (CVD), where first a cleaning is done on the growth substrate; it can be a high purity (99.999%) or low purity copper foil (99.98%) using isopropyl alcohol and acetone on ultrasound, and hydrochloric acid to remove metal impurities. Subsequently within the

CVD system a heat treatment at 1000 ° C is made on the substrate of copper in a hydrogen environment to remove the oxide formed on the surface and at the same time increase the size of the grains of the polycrystalline copper foil. The growth begins with the release of a certain methane gas flow that is clustered on the copper foil by initially forming small centers of nucleation and finally fills the entire substrate with a single sheet of graphene. Finally, the graphene is transferred to the substrate preferably, generally silicon (SiO₂/Si) or glass. The production of two-dimensional materials with high quality and purity were studied by scanning the parameters of the growth process. It is concluded that the work and all the studies on the subject, are of extreme importance for the new technological revolution in several fields.

Keywords: Growth. CVD. Graphene

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho visa fazer um estudo das técnicas de obtenção de materiais bidimensionais (Novoselov K. S, 2012) fazendo pesquisa com diversos parâmetros de crescimento e síntese. Atualmente é um ramo da pesquisa em destaque devido as suas propriedades nunca antes encontradas em qualquer outro material.

O principal material estudado no trabalho é o grafeno, sendo isolado pela primeira vez por Andre Geim e Konstantin Novoselov (Novoselov K. S, 2004), utilizando grafite e fita adesiva, bastando utilizar o adesivo para retirar algumas camadas de grafite, dobrar a fita de modo a unir os lados que colam e puxá-la repetidamente (em jeito de esfoliante) até se formar uma única camada de carbono no adesivo, com a espessura de um átomo.

Com o passar dos anos surgiram novas técnicas bem mais complexas de modo a atingir o resultado pretendido, como a utilizada no trabalho, o método CVD, que consiste em depositar monocamadas de grafeno sob uma folha de cobre com a espessura de 25 μ m em uma câmara de vácuo utilizando fluxos de hidrogênio, argônio e metano, podendo utilizar-se também vapor de líquidos como fonte de carbono. Portanto, assim se chegou ao grafeno, com características como flexibilidade mecânica, mobilidade elétrica, condutividade térmica, eficiência de espaço por ser o material mais fino existente, (três milhões de camadas de grafeno ocupam 1 mm de espessura), um metro quadrado de grafeno tem a massa de 0,77mg (J. Chen, 2012). Possuindo apenas uma camada atômica, e uma estrutura cristalina de forma hexagonal, o grafeno é o material mais forte já conhecido antes. O parâmetro que mede esta grandeza é a chamada “força intrínseca” do material (Changgu L, 2008). A força intrínseca é definida como a tração máxima a que um pedaço íntegro (ou seja, sem defeitos estruturais) do material pode ser submetida antes que suas ligações atômicas em uma dada seção reta do objeto cedam e ele se separe em dois pedaços. Ela depende da força que prende átomos e moléculas uns aos outros. O grafeno é formado por ligações covalentes entre átomos de carbono arranjados em forma hexagonal com elétrons no estado de hibridização sp² formando, uma das ligações mais fortes deste tipo que existem. Quando pesquisadores efetuaram medições para estabelecer o valor da força intrínseca do material chegaram ao valor de 42 N/m, a maior até hoje estabelecida para qualquer tipo de material, sendo isso aproximadamente 200 vezes mais forte do que o aço.

O que levou os pesquisadores Changgu et al., a sugerirem que o grafeno seja considerado o padrão para força intrínseca, da mesma forma que em que foi estabelecido para a dureza do diamante. Todas essas qualidades, despertaram grande interesse da comunidade científica, e este trabalho visa contribuir com novas pesquisas para alcançar um melhor desempenho no método de crescimento deste material por CVD, tido como o mais promissor para a obtenção de grafeno em larga escala.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

O Grafeno é um material que tem extrema capacidade de ser o material mais revolucionário e promissor para o futuro, assim como houve a era do Silício (usado em grande quantidade na fabricação de diversos componentes eletrônicos) em que os dispositivos eletrônicos diminuíram de tamanho e aumentaram a eficiência, o que deve acontecer da mesma forma agora com o grafeno (ACEMANO, 2012).

Já é conhecido como um dos elementos que vão revolucionar a indústria tecnológica como um todo devido a sua resistência, leveza, transparência e flexibilidade, além de ser um ótimo condutor de eletricidade. Por exemplo, no futuro, com baterias feitas a partir do grafeno será possível carregar um smartphone em apenas 15 minutos e só precisar carregá-lo uma semana depois. Ou ainda poder dobrar, amassar e contorcer o aparelho telefônico sem danificar seu funcionamento. As possibilidades são diversas, e incluem ainda raquetes de tênis e até preservativos (GEIM; NOVOSELOV, 2007; GEIM, 2009). Embora esteja em evidência só agora, as pesquisas com grafeno começaram em 1947 pelo físico Philip Russel Wallace, o primeiro a descobrir e estudar, mesmo que de uma forma bastante limitada, os princípios do material.

Ele se tornou realidade só em 1962 através dos químicos alemães Ulrich Hofmann e Hanns-Peter Boehm, quando o próprio Boehm batizou o composto, resultado da junção das palavras "grafite" e o sufixo "-eno". Até então, o grafeno era conhecido apenas pela comunidade científica. Mas em 2004 isso mudou, graças aos cientistas Konstantin Novoselov (russo-britânico) e Andre Geim (russo-holandês), ambos da Universidade de Manchester, na Inglaterra. Na época, os dois resolveram testar o potencial do grafeno como transistor, uma alternativa ao silício usado em semicondutores. Geim e Novoselov continuaram seus estudos melhorando a condutividade do grafeno, tornando-o cada vez mais fino até chegar à espessura de um átomo. Mesmo sendo submetido a esse processo, o material manteve sua estrutura e não teve sua condutividade danificada. A descoberta rendeu aos cientistas, seis anos depois, o Prêmio Nobel de Física pelo desenvolvimento do transistor de grafeno e, a partir daí os testes com o material não pararam mais.

A deposição química em fase vapor ou CVD é um processo versátil para construção de filmes sólidos, revestimentos, fibras, componentes monolíticos, entre outros materiais. Com a técnica de CVD é possível fazer deposição de metais, elementos não metálicos e ainda grande quantidade compostos como carbonetos, nitretos, óxidos, compostos intermetálicos e muitos outros. Essa tecnologia é fator essencial, por exemplo, para a indústria de semicondutores e outros componentes eletrônicos, em componentes óticos e optoeletrônicos, fotossensíveis e revestimentos

(ACEMANO, 2012). Produtos provenientes dessa tecnologia têm um mercado em grande expansão no mundo moderno.

O CVD é o principal processo de produção de filmes sólidos finos, incluindo materiais semicondutores (XUESONG *et al.*, 2009). Os principais elementos e compostos utilizados para produção de materiais semicondutores são silício, germânio, carbeto de silício e diamante. Cada um dos materiais tem características e propriedades intrínsecas, de acordo com os elementos e/ou compostos que os compõe. O processo de CVD é usado na produção de silício em duas grandes áreas: na produção de filmes de silício ultrapuros e na preparação filmes epitaxiais e poli cristalinos. Esses materiais são amplamente utilizados na indústria de semicondutores, materiais utilizados na confecção de circuitos integrados.

A folha de cobre é o substrato comumente utilizado para sintetizar grafeno monocamada por CVD devido à baixa solubilidade do carbono na temperatura de crescimento, seu baixo custo e fácil corrosão que torna o processo de transferência de substrato bastante viável (X. Li *et al.*, 2009). Mesmo assim como a morfologia da superfície e as condições da folha de cobre podem ser muito diferentes dependendo do fornecedor ou lote utilizado faz com que as propriedades da superfície do cobre afetem fortemente o comportamento do crescimento do grafeno, tornando assim as Condições de crescimento irreproduzíveis quando diferentes lotes de substratos de cobre são usados. Além disso, a qualidade do grafeno também fica gravemente afetada, pois por exemplo, partículas brancas de impurezas observadas na superfície do cobre ou do grafeno após o crescimento são as responsáveis pela presença de descontinuidades no grafeno e aumento da ocorrência de grafeno multicamadas, pois algumas delas agem como centros de nucleação de multicamadas de grafeno (G. H. Han *et al.*, 2011). Por este motivo, nos últimos anos, os esforços para melhorar a qualidade do grafeno crescido sobre folhas de cobre por CVD tem evoluído muito, a partir do aumento do tamanho de grão dos cristais, do controle dos sítios de nucleação e da compreensão do mecanismo de crescimento a partir do controle dos parâmetros de crescimento como pressão, precursor, temperatura e tempo de crescimento (Q. K. Yu *et al.*, 2011). Neste trabalho, corroboramos que as impurezas estão principalmente na superfície do cobre e que podem ser facilmente removidas utilizando um método de limpeza apropriado como o uso de ácidos para permitir a síntese de um grafeno monocamada limpo e contínuo. O grafeno teve um grande avanço no Brasil através do pioneirismo proporcionado pelo MackGraphe (Centro de Pesquisas Avançadas em Grafeno, Nanomateriais e Nanotecnologias, inaugurado em 2016 na Universidade Presbiteriana Mackenzie, unidade Higienópolis), o prédio do Mackgraphe ocupa cerca de 4 mil metros quadrados de construção, distribuídos em nove andares e totalmente equipado para atender aos seus pesquisadores, alunos de pós-graduação e iniciação científica.

O edifício inaugurado recebeu o nome de Lawson Annesley, um dos primeiros incentivadores do Mackenzie e que muito contribuiu para a grandeza da Instituição. A importância dessa inauguração pode ser medida pela variedade e abrangência que o grafeno tem e terá no nosso dia-a-dia (PORTAL MACKENZIE, 2016).

Para que a pesquisa seja capaz de deixar os limites do laboratório, o MackGraphe visa controlar processos em todos os estágios do desenvolvimento da tecnologia, desde o modelamento dos nanomateriais até sua aplicação, passando pela síntese, caracterização e integração com outros elementos. Isto é obtido através de uma equipe interdisciplinar, que inclui Engenheiros, Físicos e Químicos.

3. METODOLOGIA

Por se tratar de um tema relativamente novo, o número de bibliografias é reduzido, sendo assim, o projeto de iniciação científica teve maior ênfase nos artigos científicos publicados por pesquisadores pelo mundo, desde a descoberta do grafeno e do processo de crescimento por CVD.

Os artigos científicos importantes utilizados no projeto encontram-se detalhados nas referências com todos os parâmetros necessários utilizados nas atividades.

Todos os experimentos foram realizados no MackGraphe da Universidade Presbiteriana Mackenzie de São Paulo. O grafeno foi obtido em um sistema de deposição química em fase vapor em baixo vácuo ou LP-CVD. Primeiro as folhas de cobre eram cortadas num tamanho de 1cm², em seguida eram imersas numa solução de acetona e permaneciam em um sistema de limpeza por ultrassom por cinco minutos, logo após o processo era repetido, em uma solução de álcool isopropílico.

Eventualmente foi feita limpeza utilizando HCl (Ácido Clorídrico) por 30 segundos em solução, para remoção de impurezas metálicas em um cobre de baixa pureza, após o ataque químico na superfície a limpeza com acetona e álcool isopropílico era retomada e os substratos secos utilizando um jato de nitrogênio gasoso. Depois da limpeza, as monocamadas de grafeno foram crescidas sobre os substratos de cobre de 25µm de espessura utilizando fluxos de hidrogênio, argônio e metano. Depois parte do grafeno obtido foi transferido para outro substrato, para o estudo de suas propriedades. Os processos de transferência foram baseados no trabalho de G. Zhang et al. de 2016. O método faz uso de uma configuração bifásica aquosa, evitando o uso de qualquer polímero, o que pode causar graves problemas de contaminação. A amostra de folha de cobre revestida com grafeno fica na interface entre o hexano e uma solução de persulfato de amônio para remover o cobre. Com a ajuda de um substrato Si/SiO₂, a camada de grafeno é então transferida para uma segunda interface hexano / água para remover os produtos de corrosão. Assim então, o grafeno CVD é facilmente transferido

para diferentes substratos, incluindo arquiteturas tridimensionais, “pescando” o grafeno com o substrato desejado. Durante o projeto de Iniciação Científica foram testados diferentes parâmetros de crescimento como temperatura, pressão dos gases, taxa de resfriamento, posição no forno e percussores de carbono, para uma melhor pureza e qualidade e uniformidade superficial para aplicações em nanotecnologias. A Figura 1 mostra um esquema do passo a passo do processo de transferência bifásica utilizada no projeto:

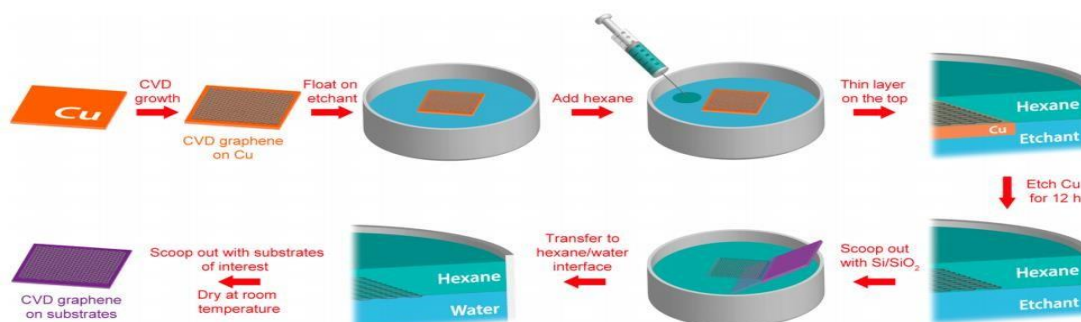


Figura 1. Esquema do método bifásico sem polímero para a transferência de grafeno CVD (G. Zhang, 2016).

O laboratório MackGraphe possui a infraestrutura necessária para a realização das experiências propostas, podendo-se destacar os seguintes equipamentos: Sistema de crescimento por deposição química em fase vapor em baixo vácuo ou LP- CVD; Espectrômetro Raman Confocal (WITec Alpha 300R, com linhas laser 488nm, 532nm e 633nm.); Microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL-JSM-7800F. Microscópio de força atômica (AFM) modelo Bruker – Dimension Icon; Microscópios ópticos; Spin coaters.

4. RESULTADO E DISCUSSÃO

RESULTADOS DE CRESCIMENTO UTILIZANDO COBRE DE BAIXA PUREZA

Na tabela abaixo podem ser vistos os parâmetros de crescimento utilizando como percussor de carbono Etanol (C₂H₆O). Enquanto que na Figura 2 se podem ver imagens ópticas do grafeno obtido sobre substratos de cobre utilizando diferentes tratamentos térmicos.

Tabela 1. Parâmetros de crescimento com Etanol.

Pressão base	0,0118 Torr
Pressão de H ₂	0,1332 Torr
Annealing	1000°C/30 minutos
Pressão de Argônio	0,7212 Torr
Pressão de Etanol	0,4 Torr

Temperatura de crescimento	1000°C
Taxa de resfriamento	300°/min (1'50")
Tempo de crescimento	10 minutos

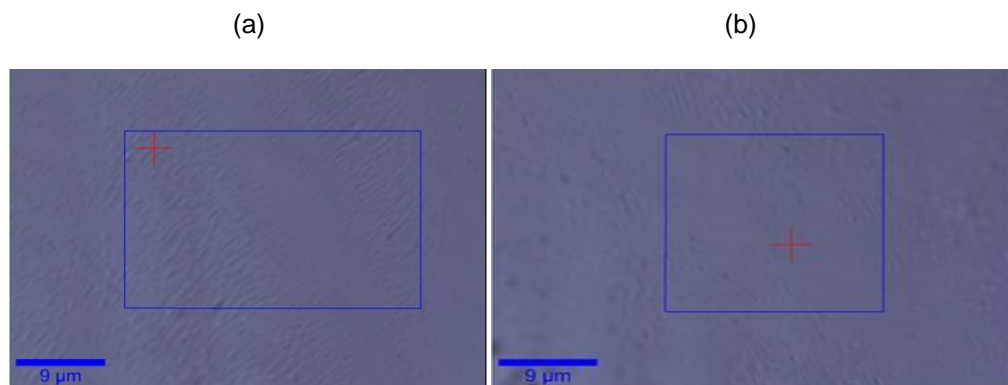


Figura 2. Imagem Óptica (100x) do grafeno sobre cobre. (a) Tratamento térmico utilizando somente Hidrogênio. (b) Tratamento térmico utilizando Argônio e Hidrogênio.

A Figura 3 mostra um espectro Raman característico de uma das amostras obtidas sobre cobre mostrando as suas bandas características. A banda G localizada ao redor de 1580 cm^{-1} é considerada a banda mais importante do espectro, pois está presente em todos os materiais de carbono com hibridização sp^2 . Esta banda está relacionada com a vibração dos átomos de carbono no plano da rede em direções opostas e é causada por um processo de primeira ordem, dada a presença de somente um fônon. A banda 2D localizada ao redor de 2700 cm^{-1} é similar a banda G, pois também é característica de todos os materiais de carbono com hibridização sp^2 e tem a sua origem num processo de segunda ordem envolvendo a presença de dois fônons. Este processo de dupla ressonância faz com que a banda 2D seja muito sensível a mudanças estrutura eletrônica e dos fônons em materiais grafíticos. Finalmente, a banda D, localizada ao redor de 1350 cm^{-1} é causada pela presença de defeitos na estrutura da rede. Assim, a intensidade e largura a meia altura deste pico podem ser usados para quantificar e classificar os tipos de defeitos onde a relação entre as intensidades das bandas D e G é muito utilizada para quantificar os defeitos nas diferentes amostras. Na figura 3b pode ser visto o mapeamento Raman da largura a meia altura (FWHM) da banda 2D, que junto com a razão de intensidade entre as bandas 2D/G é utilizada para identificar a presença de grafeno monocamada nas amostras (HAO, 2010).

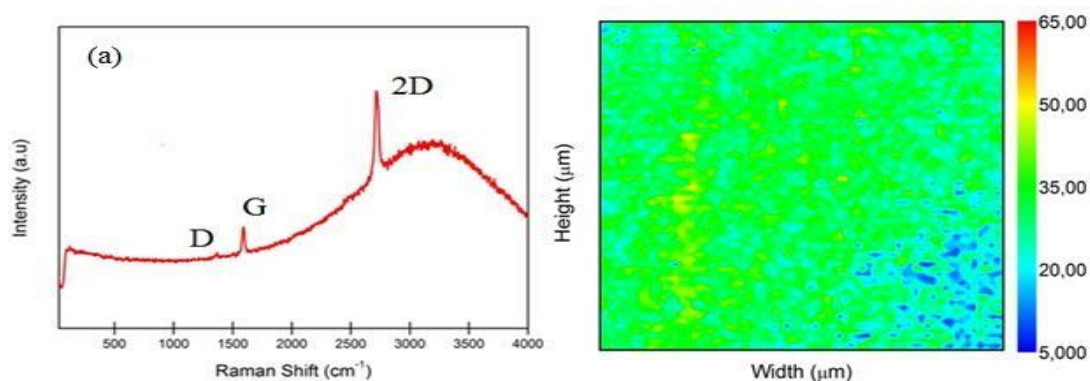


Figura 3. (a) Espectro simples de grafeno mostrando as suas bandas características D, G e 2D. A relação de intensidade entre as bandas 2D/G maior que dois caracteriza a presença de grafeno monocamada. A banda D mesmo pequena está associada a presença de defeitos. (b) Mapeamento Raman da banda 2D do grafeno mostrando uma superfície homogênea de monocamadas em quase toda superfície da amostra. O calombo observado ao redor de 3000 cm^{-1} corresponde à fotoluminescência emitida pelo substrato de cobre.

Na Figura 4 é o mostrado um esquema do processo de transferência bifásico utilizado no presente trabalho para transferir o grafeno crescido sobre substratos de cobre.

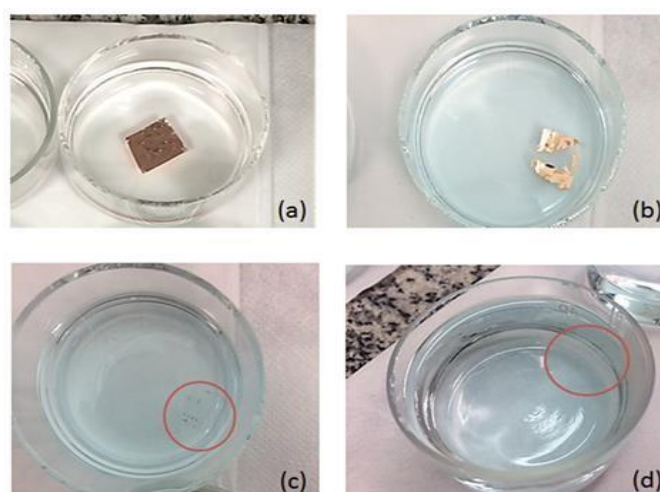


Figura 4. Etapas do processo de transferência. (a) cobre+grafeno antes da corrosão com persulfato de amônio. (b) cobre+grafeno durante a corrosão do cobre. (c) filme de grafeno na etapa final de corrosão do cobre. (d) filme de grafeno transparente antes de ser transferido.

Após a análise dos resultados, pode-se observar que é possível crescer grafeno monocamada homogêneo e de forma reproduzível, utilizando cobre de baixa pureza (99,98%) e etanol como fonte de carbono, fazendo uma limpeza com Ácido Clorídrico. Porém, o uso do Argônio durante o recozimento interfere na rugosidade da amostra. As amostras no método de transferência foram parciais e quase totalmente transparentes. No final, os filmes de grafeno foram completamente rachados em pequenos fragmentos, tornando impossível transferi-lo para outros substratos.

Na tabela abaixo podem ser vistos os parâmetros de crescimento utilizando como percussor de carbono o Hexano (C_6H_{14}).

Tabela 2. Parâmetros de crescimento com Hexano.

Pressão base	0,013 Torr
Pressão de H_2	0,470 Torr (10 sccm)
Annealing	1000°C/30 minutos
Pressão de Argônio	0,749 Torr (6 sccm)
Pressão de Hexano	0,05 Torr
Temperatura de crescimento	1000°C
Taxa de resfriamento	300°C/minuto (1'40")
Tempo de crescimento	10 minutos

A Figura 5 mostra uma imagem óptica do grafeno obtido sobre substratos de cobre utilizando Hexano como fonte de carbono. Na Figura 6 pode-se ver que nos pontos específicos escolhidos para fazer os espectros simples na Figura 5 (cruzes vermelha e azul) os espectros mostrados são de grafeno bicamada.

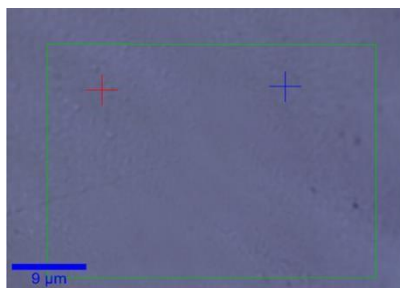


Figura 5. Imagem Óptica (100x) mostrando uma boa qualidade superficial do grafeno obtido, com poucos pontos de impurezas e baixa rugosidade.

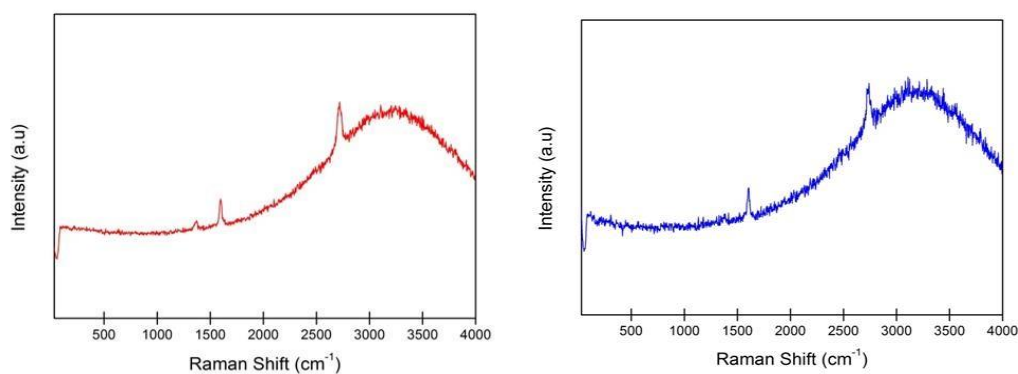


Figura 6. Espectros Raman feitos nos dois pontos analisados da Figura 5 mostrando a presença de grafeno bicamada, porém em ambas as regiões aparece a banda associada a defeitos D.

Na Figura 7 é mostrado o mapeamento Raman da largura a meia altura da banda 2D. Mostrando-se que amostra está constituída preferencialmente de grafeno monocamada.

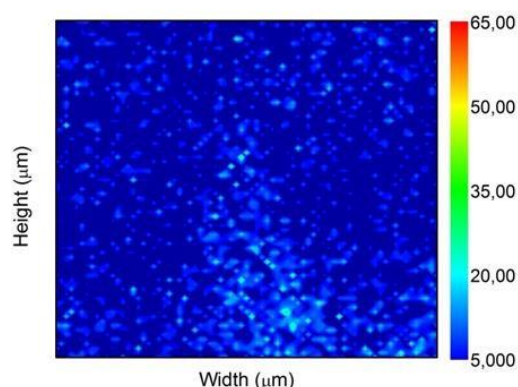


Figura 7. Mapeamento Raman da largura a meia altura da banda 2D. A imagem mostra homogeneidade de monocamadas na extensão da superfície.

O esquema do processo de transferência pode ser visto na Figura 8.

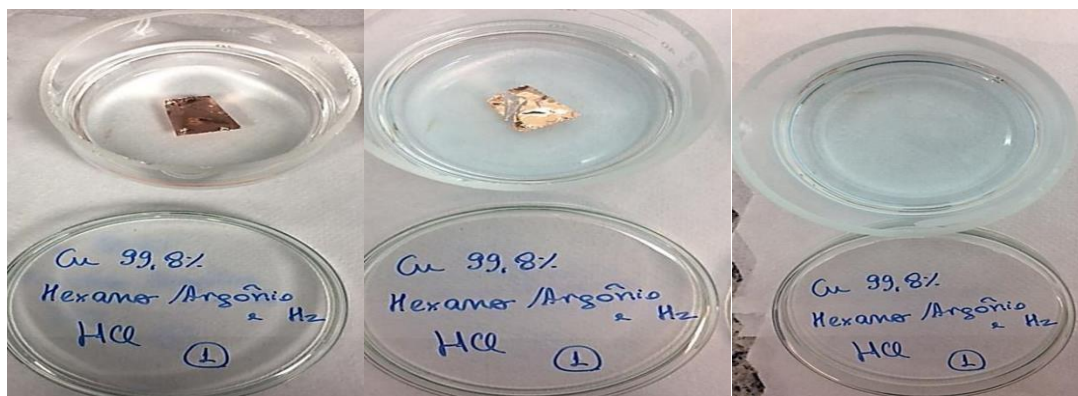


Figura 8. Etapas do processo de transferência – (a) cobre+grafeno antes da corrosão do cobre. (b) cobre+grafeno durante a corrosão com persulfato de amônio (2h30). (c) filme de grafeno após a corrosão, antes de ser transferido para outro substrato (5h30).

Após a análise dos resultados, pode-se concluir que é possível o crescimento de grafeno monocamada utilizando o hexano como fonte de carbono, e cobre de baixa pureza (99,98%), porém a intensidade da banda 2D é inferior se comparado ao crescimento utilizando metano e etanol como fonte de carbono. Os filmes de grafeno formados na interface líquida (hexano / persulfato de amônio) ficaram transparentes e uma amostra parcialmente transparente (amostra 2) com pequenos fragmentos durante a transferência. Neste caso, a pureza de Cu não influenciou nos resultados de crescimento.

Na figura 8 pode ser visto um espectro Raman simples e o mapeamento Raman da largura a meia altura da banda 2D após a amostra ter sido transferida para um substrato de SiO₂/Si. No espectro simples podem se ver os pico correspondentes a resíduos de hexano ao redor de 1150 cm⁻¹ e ao redor de 1550 cm⁻¹ superposto com a banda G do grafeno.

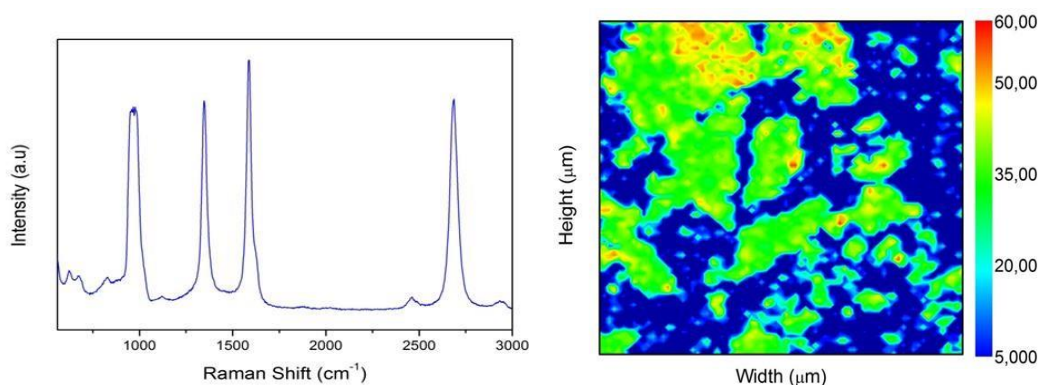


Figura 8. Espectro simples do grafeno transferido sobre silício (esquerda) mostrando a presença de resíduos de hexano na amostra e o mapeamento Raman da banda 2D (direita) mostrando que está constituída preferencialmente de grafeno monocamada.

Na tabela abaixo podem ser vistos os parâmetros de crescimento utilizando como percussor de carbono o Metano (CH_4). A Figura 9 mostra uma imagem óptica do grafeno obtido sobre substratos de cobre utilizando Metano como fonte de carbono. Nela pode-se ver uma alta homogeneidade na superfície da amostra com uma rugosidade mínima caracterizando a alta qualidade da amostra.

Tabela 3. Parâmetros de crescimento com Metano.

Pressão base	0,01123
Pressão de H_2	0,370 Torr (10 sccm)
Annealing	1000°C/40 minutos
Pressão de Argônio	0,740 Torr (6 sccm)
Pressão de Metano	0,138 Torr (0,45 sccm)
Temperatura de crescimento	1000°C
Taxa de resfriamento	300°C em 44'/ 400°C em 12'50"
Tempo de crescimento	40 minutos

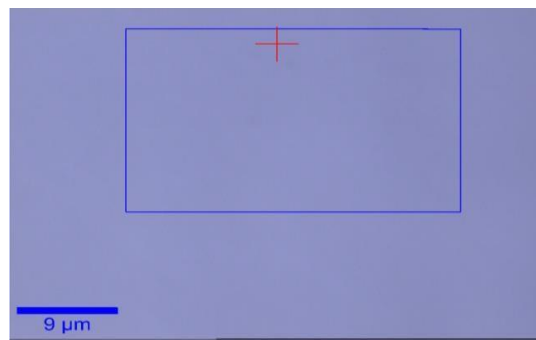


Figura 9. Imagem óptica (100x) mostrando uma homogeneidade completa, sem impurezas e com baixa rugosidade.

Na figura 10 pode ser visto um espectro Raman simples e o mapeamento Raman da largura a meia altura da banda 2D da amostra obtida sobre substrato de cobre

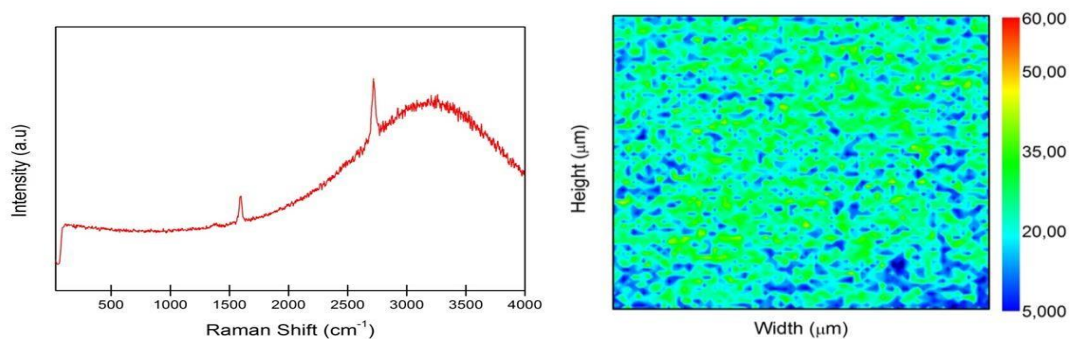


Figura 10. Espectro Raman simples e mapeamento Raman da largura a meia altura da banda 2D do grafeno. No mapa Raman (direita) podem se ver pequenas regiões de grafeno bicamada (regiões com valores da cor acima de 35 cm^{-1}).

Na Figura 11 é o mostrado o esquema do processo de transferência bifásico utilizado no presente trabalho para transferir o grafeno crescido sobre substratos de cobre de baixa pureza e utilizando Metano como fonte de carbono.

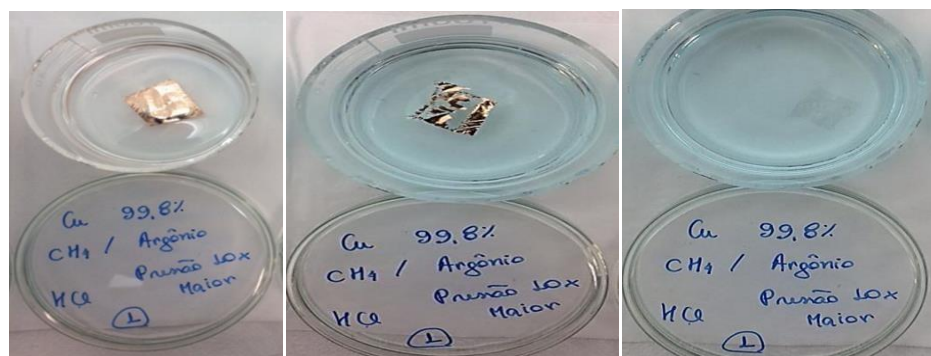


Figura 11. Etapas da transferência – (a) cobre+grafeno antes da corrosão. (b) cobre+grafeno durante a corrosão com persulfato de amônio, com algumas regiões escuras (2h30). (c) filme de grafeno, antes da transferência, não todo transparente, com certa opacidade (5h30).

Podemos ver que o fluxo de argônio permite a obtenção de superfície de Cobre mais lisa. Mesmo assim comprovou-se que os filmes de grafeno formados na interface

líquida (hexano / persulfato de amônio) eram escuros e quebradiços como um indicativo de que o Metano pode estar contaminado e mudando a hidrofobicidade da superfície do grafeno obtido, pois o mapeamento da FWHM da banda 2D indicou que a superfície do cobre estava completamente coberta de grafeno monocamada com pequenas regiões de bicamadas. Aumentar o fluxo de argônio (de 6 sccm para 60 sccm) não influenciou na qualidade das amostras obtidas.

RESULTADOS DE CRESCIMENTO UTILIZANDO COBRE DE ALTA PUREZA

Os parâmetros de crescimento utilizados para crescer grafeno utilizando cobre de alta pureza (99.999%) são os mesmos que os utilizados anteriormente para o crescimento de grafeno utilizando cobre de alta pureza (99.8%) e apresentados nas tabelas 1, 2 e 3. Sendo assim, não vamos colocar as tabelas com os diferentes parâmetros de crescimento. A Figura 12 mostra a imagem ótica do grafeno obtido utilizando como precursor o Etanol e cobre de alta pureza na que se pode ver uma superfície pouco rugosa e bastante homogênea. Já na figura 13 pode ser visto um espectro Raman simples mostrando um grafeno de alta qualidade pois a relação entre as bandas 2D/G é maior que 3. Na direita da imagem pode-se ver o mapa Raman da largura a meia altura da banda 2D do grafeno mostrando uma superfície bastante homogênea de grafeno monocamada, embora com algumas regiões pontuais de grafeno bicamada.



Figura 12. Imagem ótica (100x) da superfície do grafeno sobre o cobre de alta pureza mostrando-se pouco rugosa, porém homogênea.

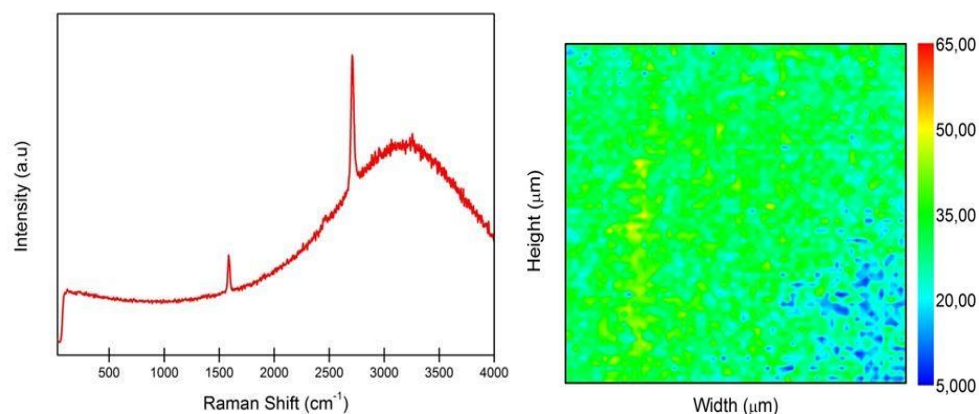


Figura 13. Espectro Raman simples do grafeno monocamada (esquerda) e mapeamento da FWHM da banda 2D (direita), mostrando um grafeno monocamada de excelente qualidade e homogeneidade.

Na Figura 14 é o mostrado o esquema do processo de transferência bifásico utilizado no presente trabalho para transferir o grafeno crescido sobre substratos de cobre de alta pureza e utilizando Etanol como fonte de carbono.

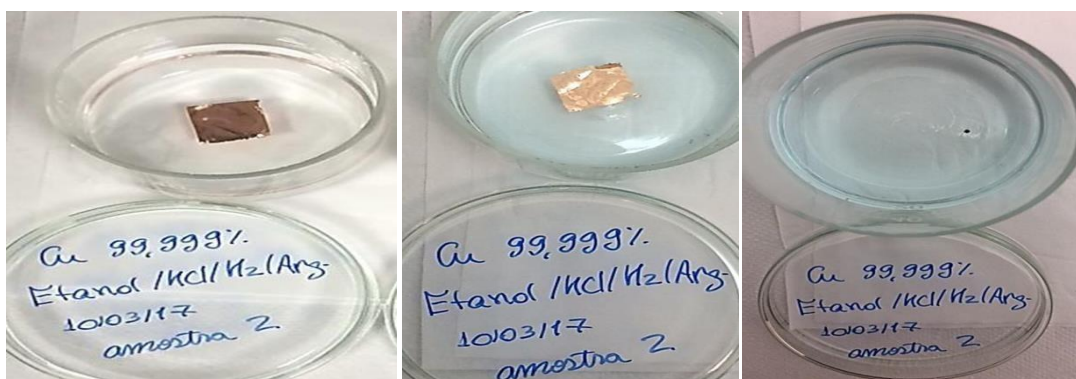


Figura 14. Etapas de transferência –(a) cobre+grafeno antes da corrosão do cobre. (b) cobre+grafeno durante a corrosão com persulfato de amônio (2h30) (c) filme de grafeno antes da transferência para outro substrato, parcialmente transparente (5h30).

Após a análise dos resultados obtidos, é possível concluir que estes parâmetros são ideais para o crescimento de grafeno CVD, utilizando etanol como fonte de carbono e cobre de alta pureza. As amostras no método de transferência foram parciais e quase totalmente transparentes para ambos os casos (Cu 99,999% e Cu 99,8% de purzas). No final, os filmes de grafeno foram completamente rachados em pequenos fragmentos, tornando impossível transferi-lo para outros substratos utilizando este método bifásico.

A Figura 15 mostra a imagem ótica do grafeno obtido utilizando como precursor o

Hexano (C_6H_{14}) e cobre de alta pureza (99.999%), na que se pode ver igualmente que no caso de uso de Etanol como fonte precursora de carbono, uma superfície pouco rugosa e bastante homogênea.

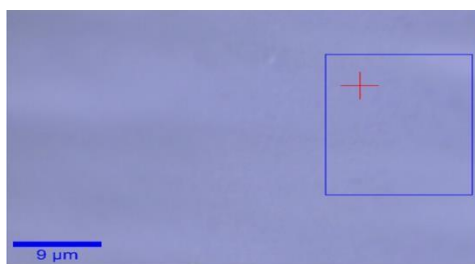


Figura 15. Imagem óptica (100x) da superfície do grafeno sobre cobre de alta pureza obtido utilizando Hexano como precursor. Imagem mostra uma superfície sem impurezas e bem homogênea.

Já na figura 16 pode ser visto um espectro Raman simples mostrando um grafeno de alta qualidade, pois a relação entre as bandas 2D/G é maior que 3, mesmo assim a presença da banda D ao redor dos 1350 cm^{-1} revela a presença de defeitos na amostra obtida. Na imagem da direita pode-se ver o mapa Raman da FWHM da banda 2D do grafeno mostrando uma superfície bastante homogênea de grafeno monocamada.

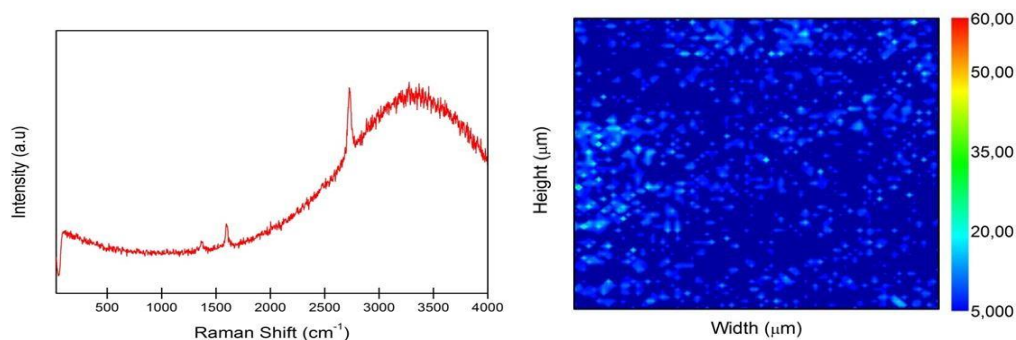


Figura 16. Espectro Raman simples do grafeno monocamada (esquerda) mostrando a presença de uma pequena banda D associada a defeito e mapeamento da FWHM da banda 2D (direita), mostrando um grafeno monocamada de excelente qualidade e homogeneidade.

Na Figura 17 é o mostrado o esquema do processo de transferência bifásico utilizado no presente trabalho para transferir o grafeno crescido sobre substratos de cobre de alta pureza e utilizando Hexano como fonte de carbono.



Figura 17. Etapas de transferência –(a) cobre+grafeno antes da corrosão do cobre. (b) cobre+grafeno durante a corrosão com persulfato de amônio (2h30). (c) filme de grafeno antes da transferência para outro substrato, parcialmente transparente, com pequenos fragmentos (5h30).

Na figura 18 podemos ver ser de esquerda para direita a imagem óptica, o espectro Raman simples e o mapa Raman da FWHM da banda 2D da amostra crescida utilizando Hexano e cobre de alta pureza após ter sido transferida para um substrato de SiO_2/Si . Na imagem óptica se podem ver alguns resíduos do processo de transferência, no espectro simples podem se ver os picos correspondentes a resíduos de hexano ao redor de 1150 cm^{-1} e ao redor de 1550 cm^{-1} superposto com a banda G do grafeno e no mapa Raman uma superfície homogênea de grafeno monocamada com algumas regiões com uma coloração verde-amarela correspondente a grafeno bicamada.

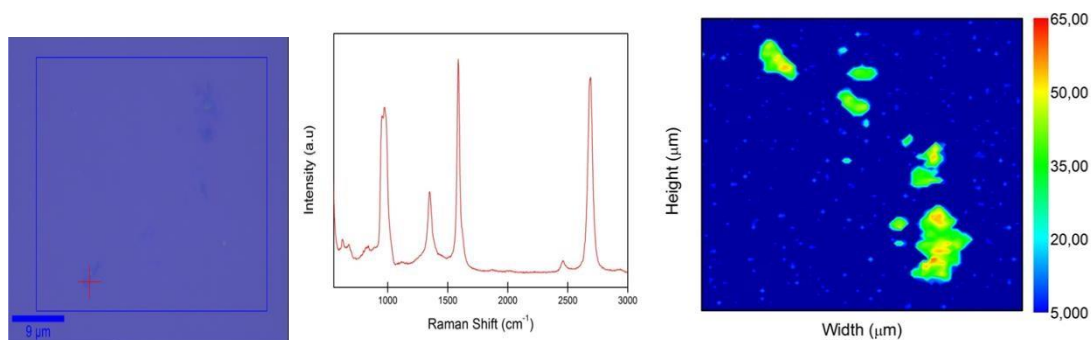


Figura 18. Caracterização do grafeno após a transferência para substratos de SiO_2/Si mostrando a imagem óptica (100x) da superfície (esquerda), um espectro Raman simples da região especificada com uma cruz vermelha na imagem óptica (centro) e o mapeamento da FWHM da banda 2D(direita).

Assim podemos dizer que o crescimento de grafeno monocamada foi feito com sucesso, porém nas transferências ocorreram problemas associados a presença de resíduos de Hexano na amostra toda. A pureza de Cobre não influenciou nos resultados do crescimento.

A Figura 19 mostra a imagem ótica do grafeno obtido utilizando como precursor o Metano (CH_4) e cobre de alta pureza (99.999%), na que se pode ver igualmente que no caso de uso de Etanol e Hexano como fontes precursoras de carbono, uma superfície pouco rugosa e bastante homogênea, embora apresente um possível contorno de grão ou ruga no centro da imagem.



Figura 19. Imagem ótica (100x) da superfície do grafeno obtido utilizando Metano e cobre de alta pureza. Visualmente observa-se uma baixa rugosidade na superfície, com um possível contorno de grão, e sem impurezas aparentes.

Na figura 20 pode ser visto um espectro Raman simples mostrando um grafeno de alta qualidade, mesmo assim a presença da banda D ao redor dos 1350 cm^{-1} revela a presença de defeitos na amostra obtida possivelmente associados a resíduos deixados durante o processo de limpeza com o HCl.

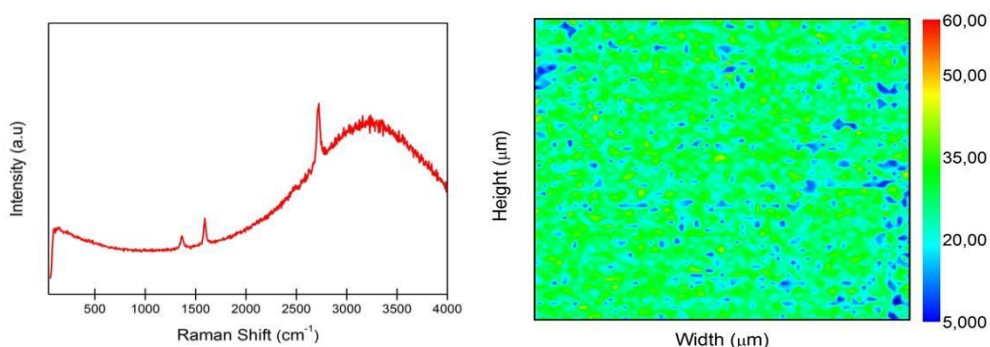


Figura 20. Espectro Raman simples do grafeno monocamada (esquerda) mostrando a presença de uma pequena banda D associada a defeitos possivelmente associados a resíduos do ácido do processo de limpeza do cobre e mapeamento da FWHM da banda 2D (direita), mostrando um grafeno monocamada de excelente qualidade e homogeneidade com algumas regiões pontuais de bicamada.

Na Figura 21 é o mostrado o esquema do processo de transferência bifásico utilizado no presente trabalho para transferir o grafeno crescido sobre substratos de cobre de alta pureza e utilizando Metano como fonte de carbono.

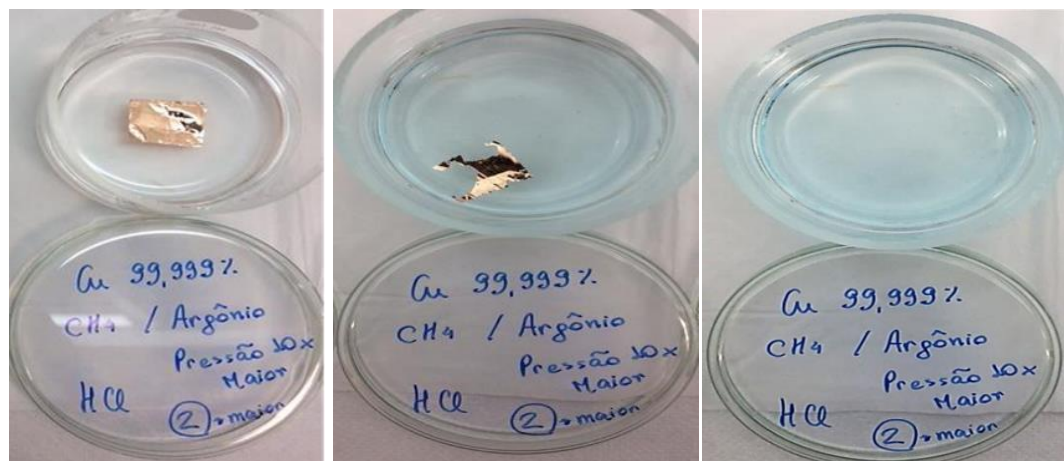


Figura 21. Etapas de transferência –(a) cobre+grafeno antes da corrosão do cobre. (b) cobre+grafeno durante a corrosão com persulfato de amônio (2h30). (c) filme de grafeno antes da transferência para outro substrato, totalmente não transparente e com pequenos fragmentos (5h30).

Com base nos resultados deste crescimento é possível concluir, que com estes parâmetros é possível crescer grafeno monocamada, porém há a ocorrência da banda de defeito. Os filmes de grafeno formados na interface líquida (hexano / persulfato de amônio) eram escuros e quebradiços dificultando a transferência. O mapeamento da

FWHM da banda 2D indica que apresenta regiões com bicamadas possivelmente associadas a resíduos do ácido após o processo de limpeza.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados obtidos, é possível afirmar que os objetivos da pesquisa foram alcançados, no qual era crescer grafeno monocamada de qualidade e uniformidade utilizando diferentes parâmetros de crescimento e diferentes precursores de carbono como gasosos e líquidos. As amostras obtidas também foram caracterizadas Raman e microscopia óptica e transferidas para diferentes substratos. Mesmo assim mostrou-se que o método de transferência bifásico não é o mais apropriado para a transferência de grafeno, pois muitas amostras se quebraram durante o processo. Com o estudo em laboratório notou-se a possibilidade de se crescer grafeno monocamada com homogeneidade superficial em substratos de cobre de baixa pureza utilizando um método de limpeza com Ácido Clorídrico ou Ácido Nítrico, também se notou que a quantidade de carbono na fórmula do composto usado como fonte de carbono pode influenciar no tempo de crescimento quando a fonte de carbono é líquida, quanto maior a pressão de carbono no sistema, menor era o tempo de crescimento, para se evitar a formação de bicamadas ou multicamadas. O uso do argônio durante a etapa de recozimento para ajudar a aumentar o tamanho de grão no cobre e retirada de óxidos da superfície altera a rugosidade da superfície do substrato. Outro fator determinante para um resultado satisfatório foi à posição das amostras no forno, pois somente as amostras localizadas na região de temperatura desejada obtiveram melhores resultados na caracterização. Foi possível aprender diversas etapas de uma pesquisa científica e viver um dia a dia de um laboratório de ponta, foram diversas tentativas e erros até encontrar os parâmetros de crescimento ótimos e poder garantir repetitividade e qualidade no crescimento do grafeno por CVD.

6. REFERÊNCIAS

- ACEMANO et. Al., Grafeno: Aplicações e Tendências Tecnológicas, RQI - 4º trimestre 2012.
- CHANGGU L. et al., Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, Science 321, 385, 2008.
- GEIM A. K. et al., The rise of graphene, Nature Materials, 6, 183, 2007.
- GEIM A. K. et. al., Graphene: Status and Prospects, Science, 324, 2009.

G. H. Han et al., Influence of Copper Morphology in Forming Nucleation Seeds for Graphene Growth, Nano Lett., 11, 4144, 2011.

G. Zhang. et al., Versatile Polymer-Free Graphene Transfer Method and Applications, ACS Applied Materials & Interfaces, 8, 8008, 2016.

J. CHEN et al., Vertically Oriented Graphene, DOI 10.1007/978-3-319-15302-5_2, 2012

NOVOSELOV K. S. et al., A roadmap for graphene, Nature, 490, 192, 2012.

NOVOSELOV K. S. et al., Electric field effect in atomically thin carbon films, Science, 306, 666, 2004.

Q. K. Yu et al., Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition, Nature Materials, 10, 443, 2011.

SONG, L. et al., Large-scale growth and characterization of atomic hexagonal boron. Nitride layers, Nano Letters, 10, 3209, 2010.

X. Li et al., Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils, Science, 324, 1312, 2009.

Y. HAO et al., Probing Layer Number and Stacking Order of Few-Layer Graphene by Raman Spectroscopy, Small, 6, 195, 2010.

Contatos: matheus.suenson@hotmail.com (Aluno)
dunieskys.larrude@mackenzie.br (Orientador)