

Universidade Federal de Juiz de Fora

Pós-Graduação em física

Mestrado em física

Danilo Franco de Oliveira

**Síntese a baixa temperatura de materiais bi-dimensionais de carbono:  
impacto da simetria do precursor sobre a morfologia dos materiais**

Juiz de Fora

2018

DANILO FRANCO DE OLIVEIRA

**Síntese a baixa temperatura de materiais bi-dimensionais de carbono:  
impacto da simetria do precursor sobre a morfologia dos materiais**

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física, do Departamento de Física, da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Benjamin Fragneaud

Juiz de Fora

2018

# Agradecimentos

---

Dedico esta página da minha dissertação para agradecer a todas as pessoas que me ajudaram a concluir esta etapa de minha vida, primeiramente agradeço a meus pais Fátima Aparecida Franco de Oliveira e José Roberto Gomes de Oliveira, pois sem o apoio deles jamais teria concluído esta fase. Agradeço também a minha irmã Amanda Franco de Oliveira Andrade e seu marido Rízio Andrade, que me receberam muito bem em sua casa durante os momentos mais difíceis de minha vida.

Dedico esta página também ao Prof. Dr. Benjamin Fragneaud que, desde o início, se mostrou sempre muito solícito em me receber seu espaço, e que abriu as portas para minha entrada no INMETRO e na UFV e me ensinou todo processo de sintetizar materiais de carbono. E a professora Indhira Oliveira Maciel que também se mostrou sempre disponível em todas as horas que precisei. Aos professores, Welber Quirino e Cristiano Legnani pois se não fosse a união destes quatro professores o laboratório de sínteses e todo o financiamento para pesquisa em grafeno, dispositivos orgânicos e a fabricação destes materiais não seria possível dentro desta universidade.

Estas linhas também serão dedicadas ao INMETRO, o Prof. Dr. Bráulio Soares Archanjo, e sua aluna de doutorado Natalia que ficou comigo até a noite na Divisão de Metrologia de Materiais. Sem eles as imagens de Microscopia eletrônica de varredura não teriam sido feitas nas magnitudes utilizadas neste trabalho. Agradeço também a Prof.<sup>a</sup>. Dr. Ana Clara também da divisão de metrologia de materiais responsável pela microscopia de força atômica (AFM). Em agradecimento também a todos os colegas do grupo NANO, sem exceção, alunos da pós-graduação em física, a aluna de iniciação científica do Prof. Dr. Benjamin, Raquel Dulce que também fez parte do meu processo de aprendizagem durante a manipulação dos experimentos aqui citados. A todos os alunos de indicação científica dos professores Benjamin e Indhira que passaram pela minha formação, e ao aluno Tawan que disponibilizou seu tempo para aprender todo o processo de síntese com precursores líquidos desta dissertação. Agradeço também ao laboratório de simulação computacional da UFJF em especial ao Prof. Dr. Fernando Sato e seu aluno de Doutorado João Paulo A. Mendonça pelas simulações e pelo trabalho em conjunto desenvolvido.

Aos colegas da Universidade Federal de Viçosa, Prof. Dr. Luciano Moura e seu aluno de Doutorado Paulo, também disponibilizaram o seu tempo e também pela liberdade de me entregar por dois dias inteiros o seu equipamento de Espectroscopia Raman.

# Resumo

---

Em 2010, quando Geim e Novoselov ganharam o Nobel, mostraram que, dentro da rede do grafeno, os elétrons se comportam como partículas sem massa - férmions de Dirac - podendo se movimentar à velocidade próximas à velocidade da luz dentro deste material. Esta propriedade atraiu a atenção da comunidade científica para a importância desse material. O grafeno é formado por uma rede hexagonal de carbono com hibridização  $sp^2$ . Com espessura de um átomo, é considerado um material bidimensional.

Uma das técnicas de obtenção do grafeno é a deposição química em fase vapor (*chemical vapor deposition* - CVD), com a qual obtemos grafeno quase que perfeitamente cristalino em monocamada. Este grafeno pode ser utilizado em aplicações na eletrônica orgânica por manter a sua alta mobilidade eletrônica. Uma desvantagem do uso do grafeno para transistores de efeito de campo (FETs) é que eles não podem ser desligados, pois o grafeno é um semiconductor de GAP zero. Um jeito de resolver este problema é a abertura do GAP deste material, controlando o formato e a estrutura de bandas eletrônicas do mesmo.

Dois anos depois do Nobel sobre grafeno, surgem os trabalhos que propõem a obtenção do mesmo com precursores líquidos com geometria molecular. De fato, conseguiu-se sintetizar o grafeno a baixas temperaturas, da ordem de centenas de graus Celsius (100~300 °C). Nesses trabalhos, porém, não se obteve uma correlação entre geometria do precursor utilizado com o fato de que há uma possível quebra de simetria na direção de crescimento dos cristais de grafeno. Neste trabalho, o objetivo central é investigar se o formato do precursor líquido utilizado afeta a síntese de grafeno e o formato dos cristalitos de tal forma que possamos controlá-los. Sendo assim, estudamos um mecanismo de síntese de grafeno muito mais simples que os obtidos na literatura, utilizando baixas temperaturas. A técnica CVD pode ser realizada em baixas pressões (*Low Pressure CVD* - LPCVD), da ordem de  $10^{-2}$  ou  $10^{-4}$  torr. Neste trabalho utilizamos pressões de 1 atm (*Ambient Pressure CVD* - APVCD), que possui a vantagem de ser um processo mais barato que o LPCVD. Além disso, pode-se crescer grafeno a baixas temperaturas com APCVD, o que facilita a fabricação de dispositivos orgânicos, pois a maior parte das moléculas orgânicas são destruídas a temperaturas da ordem de 1050°C. Através do controle da morfologia do grafeno crescido, esperamos controlar as suas propriedades eletrônicas, ampliando seu uso em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos.

**Palavras Chave:** Grafeno, Nanofitas de carbono, Crescimento CVD.

# Abstract

---

In 2010, Geim and Novoselov won the Nobel Prize by showing that electrons in monolayer graphene behave like massless particles - Dirac fermions - being able to move at the speed close to the speed of light within this material. This property attracted the attention of the scientific community. Graphene is hexagonal network of pure carbon atoms hybridized sp<sup>2</sup>. Since it has a atomic thickness, it is considered a 2D material.

Graphene can be obtained by chemical vapour deposition (CVD), with which we obtain highly crystalline material. It can be used in organic electronic because it is a transparent conductor material. On the other hand, in field effect (FETs) the devices never turn off because graphene is a semiconductor of GAP zero, and there are always electrons available for conduction. A way of solving this problem is to open a GAP in the electronic band dispersion by controlling the morphology of the material.

Some recent works, employed liquid precursors to precisely control the molecular geometry of nanoribbons. Other researches employed toluene and benzene to grow monolayer graphene at low temperature (100~300 °C). However, the authors did not correlate the geometry of the precursor with a possible break of symmetry concerning the growing direction.

In this work, we investigate if the format of the liquid precursor liquid affects the synthesis of graphene, and the format of crystallites in such a way that we can control them. Thus, we studied a mechanism of synthesis of graphene much more simple than those obtained in the literature, using low temperatures, and the dehydrogenation of the precursor liquid. The CVD process can be performed at low pressures (Low Pressure CVD - LPCVD), of the order of 10<sup>-2</sup> or 10<sup>-4</sup> torr. In this work, we use pressures of one atmosphere (Ambient Pressure CVD - APVCD), which has the advantage of being a process less expensive than LPCVD. In addition, one can grow graphene at low temperatures with APCVD, which facilitates the manufacture of devices organic, as most organic molecules are destroyed at temperatures of the order of 1050°C. Through control of the morphology of the graphene, we hope to control their electronic properties, expanding its use in electronic devices and optoelectronic.

**Keywords:** Graphene, Carbon Nano-ribbons, Chemical Vapor Deposition – CVD.

# Sumário

---

Sumário .....	IV
Lista de Figuras .....	V
<b>I INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>II ESTRUTURA E PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DO GRAFENO E NANOFITAS DE CARBONO .....</b>	<b>3</b>
2.1 ORBITAIS ATÔMICOS E HIBRIDIZAÇÃO SP <sup>2</sup> DO GRAFENO .....	3
2.2 ESTRUTURA CRISTALINA DO GRAFENO .....	4
2.3 ESTRUTURA ELETRÔNICA DO GRAFENO .....	5
2.4 ORIENTAÇÃO DA BORDA DO GRAFENO E NANOFITAS .....	6
2.5 ESTRUTURA ELETRÔNICA DAS NANOFITAS .....	7
<b>III ESPALHAMENTO RAMAN .....</b>	<b>10</b>
3.1 TEORIA CLÁSSICA DO ESPALHAMENTO RAMAN .....	10
3.1.1 ESPALHAMENTO RAMAN ENVOLVENDO UM FÔNON .....	11
3.1.2 ESPALHAMENTO ENVOLVENDO DOIS FÔNONS .....	13
3.2 DISPERSÃO DE FÔNONS NO GRAFENO .....	13
3.3 ESPECTRO RAMAN DO GRAFENO .....	15
3.3.1 BANDA DE PRIMEIRA ORDEM A BANDA G .....	15
3.3.2 BANDA DE SEGUNDA ORDEM: BANDA 2D E D .....	16
3.4 ESPALHAMENTO RAMAN EM NANOFITAS DE GRAFENO .....	17
<b>IV CRESCIMENTO DE MATERIAIS DE CARBONO SP<sup>2</sup> .....</b>	<b>21</b>
4.1 SISTEMA CVD .....	21
4.2 PRODUÇÃO DE GRAFENO: CATALIZADORES, GASES E MECANISMOS DE CRESCIMENTO .....	22
4.3 IMPACTO DA GEOMETRIA DO PRECURSOR DE CARBONO SOBRE A MORFOLOGIA DO GRAFENO .....	24
4.3.1 GRAFENO CRESCIDO A PARTIR DE BENZENO (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) .....	24
4.3.2 GRAFENO A PARTIR DE TOLUENO (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> ) .....	25
4.3.4 CRESCIMENTO DE MATERIAIS SP <sup>2</sup> A PARTIR DE PRECURSORES ORGÂNICOS COMPLEXOS .....	26
<b>V MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA A SÍNTESE DE GRAFENO POR CVD USANDO PRECURSORES LÍQUIDOS</b>	<b>29</b>
5.1 PREPARAÇÃO DAS FOLHAS DE COBRE .....	29
5.2 PREPARAÇÃO E LIMPEZA DO SISTEMA CVD .....	30
5.3 CRESCIMENTO POR APCVD .....	31
5.4 FLUTUAÇÃO E TRANSFERÊNCIA DO FILME 2D PRODUZIDO .....	33
<b>VI CRESCIMENTO DE MATERIAIS SP<sup>2</sup> USANDO BENZENO OU TOLUENO COMO PRECURSOR .....</b>	<b>35</b>
6.1 OBSERVAÇÕES GERAIS RELACIONADAS AO CRESCIMENTO USANDO UM SOLVENTE ORGÂNICO COMO PRECURSOR .....	35
6.2 GRAFENO CRESCIDO A PARTIR DE BENZENO .....	36
6.2.1 IMPACTO DA TEMPERATURA DE CRESCIMENTO .....	36
6.2.2 IMPACTO DA CONCENTRAÇÃO DO PRECURSOR SOBRE O CRESCIMENTO. ....	41
6.3 GRAFENO CRESCIDO A PARTIR DE TOLUENO .....	42
<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>47</b>
<b>Bibliografia .....</b>	<b>49</b>

# Lista de Figuras

---

- Figura 1: a) Representação de um átomo de carbono com hibridização  $sp^2$ . b) dois carbonos hibridizados juntos na rede do grafeno formando as ligações  $\sigma$  e  $\pi$ . .....3
- Figura 2: (a) representação dos vetores na rede real (b) vetores unitários no espaço recíproco. Figura adaptada de [6]. .....4
- Figura 3: Representação a superfície de estrutura de banda em função dos momentos na direção x e y. Podemos ver os cones de Dirac, onde a energia se anula. Figura adaptada de [6]. .....6
- Figura 4: Representação de um vetor quiral como soma dos múltiplos dos vetores unitários  $a_1$  e  $a_2$ . ....7
- Figura 5: (a) vetores L e T para uma nanofita zigzag. (b) vetores para uma nanofita armchair. Figura adaptada de tese de doutorado do Prof. Luis Gustavo Cançado [33]. .....8
- Figura 6: (a)-(c) estrutura de banda calculada para fitas armchair com  $N = 4$ ,  $N = 5$  e  $N = 6$ , respectivamente. Figura adaptada de [33]. .....8
- Figura 7: (a)-(c) estrutura de banda calculada para fitas zigzag com  $N = 4$ ,  $N = 5$  e  $N = 6$ , respectivamente. Figura adaptada de [33]. .....9
- Figura 8: Ilustração da conservação do momento linear no espalhamento Raman de Primeira ordem. (a) processo Stokes; (b) processo anti-Stokes. ....12
- Figura 9: a) Dispersão de fônons ao longo das linhas e alta simetria da primeira zona de Brillouin descrita em (b) [37]. .....14
- Figura 10: Ilustração dos principais processos Raman do grafeno monocamada. (a) processo Raman de primeira ordem que dá origem a banda G. (b) e (d) processos Raman de segunda ordem com um fônon dando origem (b) à banda D (intervalley) e (d) à banda D' (intravalley). (c) e (e) processo Raman de segunda ordem com dois fônons dando origem à banda 2D. Imagem adaptada de [36]. .....15
- Figura 11: (a) e (b) Modelo de crescimento e microscopia de tunelamento de nanofitas de carbono  $N = 7$ , respectivamente [40]. (c) espectro Raman das fitas  $N=7$  com comprimento de onda 532nm. (d) espectro Raman de fitas  $N = 9$  obtido com comprimentos de onda 785nm (curva cheia vermelha) e 532nm (curva cheia verde). Os espectros tracejados são espectros teóricos obtidos por DFT [25]. ....18
- Figura 12: (a) Espectros Raman de uma nanofita em cima de substrato gráfitico variando o ângulo entre a fita e a polarização do laser. Observa-se duas bandas G. Uma delas ( $G_1$  - referente à fita)

apresenta uma dependência com a direção de polarização do laser. (b) Relação entre a intensidade da banda G1 com o ângulo entre a polarização do laser e a nanofita de grafeno [33].	19
Figura 13 - (a) STM de uma nanofita. (b) imagem TEM (Transmission electron microscopy) - c) Imagem Raman com os picos característicos das nanofitas de grafeno. Figura retirada de [42].	20
Figura 14: Representação de um sistema CVD utilizado para crescimento de nano materiais a alta temperatura [35].	22
Figura 15: Diagrama esquemático da síntese de grafeno por CVD em folha de cobre. De 1-5: átomos de carbono e outras espécies de átomos e moléculas originados das reações químicas anteriores atingem a superfície do substrato de cobre. Em 6, mediante a processos de ativação de superfície, o grafeno é depositado na superfície do cobre. De 7-9, os subprodutos das reações são levados embora pela corrente principal de gás. Figura adaptada de [48].	23
Figura 16: a) representação de um sistema LPCVD a baixa temperatura utilizando-se benzeno como precursor. Há uma coalescência entre os anéis aromáticos bem definida. b) representação de NAPCVD: a coalescência não acontece organizadamente, dando origem a um filme amorfizado. c) NAPCVD com ausência de oxigênio: método mais eficiente para formar grafeno quase sem defeitos a baixas temperaturas. Figura retirada de [49].	25
Figura 17: (a)-(d) Microscopia de varredura eletrônica de grafeno sobre cobre crescido a 300°C, 400°C, 500°C e 600°C, respectivamente. Figura obtida de [50].	26
Figura 18: Descrição do processo de síntese de nanofitas de carbono por processo bottom-up. São mostradas as etapas de polimerização a 200°C e compactação para se obter fitas a 400°C. Figura adaptada de [40].	27
Figura 19: a) Monômero precursor utilizado para a síntese de nanofitas com formato específico. b) Imagem STM das nanofitas usando o precursor. Figura retirada de [54].	28
Figura 20: Processo inicial de limpeza do cobre em acetona / FeCl <sub>3</sub> e água deionizada para remover gordura, óxido e defeitos da superfície.	30
Figura 21: (a) Estufa utilizada para colocar as peças da montagem CVD. (b) Torneira de bola utilizada na nossa montagem.	31
Figura 22: (a) esquema da montagem de síntese: garrafa de solvente / forno tubular, (b) painel de controle de fluxos e (c) esquema da montagem de síntese.	32
Figura 23: Esquema representando as rampas de temperatura e fluxos usados durante a síntese de	



grafeno.....	33
Figura 24: Preparação e proteção com uma camada de PMMA do filme crescido antes de levá-lo para a flutuação. ....	33
Figura 25: processo de remoção e transferência do material 2D por corrosão e flutuação. ....	34
Figura 26: Tabela mostrando sínteses realizadas em função do fluxo e da temperatura para (a) benzeno e (b) tolueno como fontes de carbono. Os sinais verdes confirmam a presença de material $sp^2$ após síntese, e a cruz vermelha indica que não houve material sintetizado. ....	35
Figura 27: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras crescidas com benzeno a temperaturas (a)-(b) 500°C, (c)-(d) 600°C, (e)-(f) 700°C. ....	37
Figura 28: Espectros Raman das amostras crescidas com fluxo de precursor de 50sccm a várias temperaturas: 500°C, 600°C e 700°C. Os espectros foram obtidos com uma linha de laser de comprimento de onda 633nm. Os pontos experimentais são representados por círculos pretos, as curvas vermelhas são as bandas G e D ajustadas e a curva azul representa a soma final dos dados experimentais. ....	38
Figura 29: (a)-(c) espectro Raman da amostra crescida a 600°C com fluxo de 50sccm de precursor. As medidas são feitas com laser de excitação de 2.41, 1.96 e 1.58 eV respectivamente; (d) relação de dispersão da banda D e (e) distância média entre defeitos no material crescido.....	39
Figura 30: (a)-(b) Micrografias MEV de uma amostra crescida a 600°C usando 10 e 50 sccm de precursor, respectivamente; (c)-(d) micrografias MEV de uma amostra crescida a 700°C usando 10 e 50 sccm de precursor, respectivamente.....	41
Figura 31: (a), (d) e (g) são resultados de simulação de crescimento de grafeno usando tolueno como precursor mudando a estatística de combinações possíveis. A seta laranja indica a direção preferencial de crescimento (b)-(c), (e)-(f) e (h)-(i) são micrografias de grafenos crescidos a 400, 500 e 600°C, respectivamente. ....	42
Figura 32: - (a)-(c) micrografias do material $sp^2$ crescido com tolueno a 600°C e 50 sccm de precursor. (d) Espectro Raman de uma nanofita de aproximadamente 20nm de largura, tirada de [42]. (e) Espectro Raman do material mostrado em (a)-(c) e (f) relação de intensidades das bandas relativas às nanofitas normalizadas pela banda G em função do inverso da largura da fita, tiradas de [42].....	45

# I INTRODUÇÃO

---

O grafeno provém da esfoliação do grafite de tal forma a obter um cristal com simetria hexagonal e de espessura atômica. Desde 1962, o grupo alemão de Hanns-Peter Boehm previu a existência de folhas formadas por uma única camada de átomos de carbono [1,2]. Em 2004, usando um procedimento de esfoliação micromecânica, Novoselov obtém uma folha de grafeno isolada na qual testa as propriedades de transporte eletrônico confeccionando por efeito Hall (*Hall bar device*) [3]. Um ano depois, Novoselov e Geim mostram que, nesse semicondutor de gap zero, os elétrons se comportam como férmions de Dirac de massa efetiva nula, assim se deslocando à velocidade efetiva da luz dentro do material  $10^6 \text{ ms}^{-1}$  [4].

Essa alta mobilidade eletrônica coloca o grafeno como potencial alternativa ao silício na indústria eletrônica. Além disso, o grafeno possui muitas qualidades intrínsecas: é o material mais fino conhecido até agora, possui o maior módulo elástico [5], alta condutividade elétrica [6] e térmica [7]. Essas e outras características fazem desse material um excelente candidato para aplicações nas áreas da optoeletrônica, nanoeletrônica e eletrônica orgânica [8–12].

No entanto, para ambas aplicações, tanto mecânicas como eletrônicas, a exfoliação micromecânica não é uma solução adequada. Encontramos na literatura duas formas típicas para a produção a grande escala de grafeno: a esfoliação química do grafite e a produção sintética por deposição química em fase vapor (CVD - *chemical vapor deposition*) [13]. A esfoliação química do grafite acontece quando intercalamos radicais químicos entre as camadas cristalográficas do material *bulk* em meio ácido, assim produzindo o que chamamos de grafeno oxidado (GO) [14]. Em consequência do tratamento químico, o GO é isolante, pois a simetria  $sp^2$  é destruída, acabando com a suas super propriedades de transporte (mobilidade eletrônica alta, *gap* zero, etc.). A via CVD de produção de grafeno permite obter de forma sintética amostras mono, bi, tri camada de grafeno em áreas de até 30 polegadas [15–17]. Nesse processo, a quantidade de camadas muda dependendo da fonte de carbono, do catalisador usado durante a síntese, ou mesmo do tempo de deposição. De modo geral, a produção de grafeno por CVD consiste em decompor alguma fonte de carbono a alta temperatura ( $>1000^\circ\text{C}$ ).

Apesar das suas propriedades físico-químicas destacadas, o grafeno é um semicondutor de gap zero, o que o torna difícil de usar em dispositivos eletrônicos usando semicondutores. Por exemplo, os transistores de efeito de campo (FETs) são dificilmente desligados, já que sempre encontraremos portadores de cargas disponíveis para a condução de corrente elétrica [18,19]. Para remediar essa característica, surge então a ideia de modificar o grafeno para

efetivar uma certa “engenharia de banda eletrônica”, de tal forma que possamos adequar as suas propriedades eletrônicas a uma aplicação específica. Nesse sentido podemos encontrar na literatura várias propostas. Por exemplo, Steven G. Louie propõe a que a aplicação de um potencial eletrostático periódico permitiria abrir um gap eletrônico [20]. Também existe a possibilidade de criar um grafeno bicamada com direções de rede cristalográfica rodadas uma em relação à outra, isso a fim de controlar densidades de estados eletrônicos do grafeno [21]. Finalmente, Mildred Dresselhaus et al. propõe que nanofitas de carbono podem ser metálicas ou semicondutoras dependendo da quiralidade da borda [22]. A fabricação de nanofitas ou materiais de carbono  $sp^2$  como quiralidade controlada vem sendo estudada via processo CVD em condições de ultra alto vácuo. Ruffieux e colaboradores mostraram que, ao evaporar uma molécula com morfologia específica sobre um substrato de cobre, conseguiram controlar perfeitamente a largura assim como a morfologia de nanofitas [23–25].

Nesse trabalho, exploramos a síntese de materiais  $sp^2$  por processo CVD a pressão ambiente (APCVD). Mostramos que podemos sintetizar materiais tipo grafeno a baixa temperatura usando precursores líquidos que são moléculas orgânicas contendo a simetria hexagonal do grafeno, nesse caso o benzeno. Investigamos também o efeito da quebra de simetria do precursor sobre a morfologia do material  $sp^2$ . Usando tolueno como fonte carbono, forçamos uma direção preferencial que seria o eixo de simetria da molécula. Verificamos que, para certas condições de síntese, podemos obter nanofitas de carbono com espessura atômica. O ponto novo deste trabalho é a obtenção de *graphene nanoribbons* (GNR) pelo método CVD a pressão ambiente. Nossas conclusões se baseiam em observações de micrografias de microscopia eletrônica de varredura que nos permitiram ter acesso à morfologia dos materiais crescidos. Também analisamos as amostras por espectroscopia Raman com intuito de correlacionar as propriedades eletrônicas dos materiais sintetizados com a suas morfologias respectivas. Finalmente, nos beneficiamos do apoio do grupo de pesquisa em simulação computacional do Laboratório de Simulação Computacional da UFJF para entender o impacto dos parâmetros de síntese sobre os mecanismos de crescimento dos materiais.

## II ESTRUTURA E PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DO GRAFENO E NANOFITAS DE CARBONO

---

### 2.1 ORBITAIS ATÔMICOS E HIBRIDIZAÇÃO $sp^2$ DO GRAFENO

---

O Grafeno é um material formado somente por átomos de carbono de modo a se organizarem em uma estrutura planar em forma de colmeia (simetria hexagonal) [26]. A configuração eletrônica do átomo de carbono  $1s^1 2s^2 2p^2$ , de acordo com o diagrama de Pauling, faz com que o carbono possa formar no máximo quatro ligações covalentes. As funções de onda dos elétrons de valência podem combinar-se formando estados hibridizados. A combinação do orbital  $2s$  com os  $n = 1, 2, 3$  orbitais  $2p$  é chamada hibridização  $sp^n$ . No grafeno, como mostrado na figura 1(a), a hibridização é do tipo  $sp^2$ , o que significa que houve uma combinação de uma orbital  $2s$  com dois orbitais  $2p$ , assim formando três orbitais  $sp^2$  pertencendo ao mesmo plano.

Esses orbitais vão formar as ligações  $\sigma$  entre átomos de carbono adjacentes. O “*overlap*” dos orbitais  $2p_z$ , perpendiculares ao plano dos orbitais  $sp^2$ , formam as ligações  $\pi$ . Os elétrons das ligações  $\pi$ , sendo mais fracamente ligados à rede, são responsáveis pelas propriedades de transporte elétricos do grafeno.

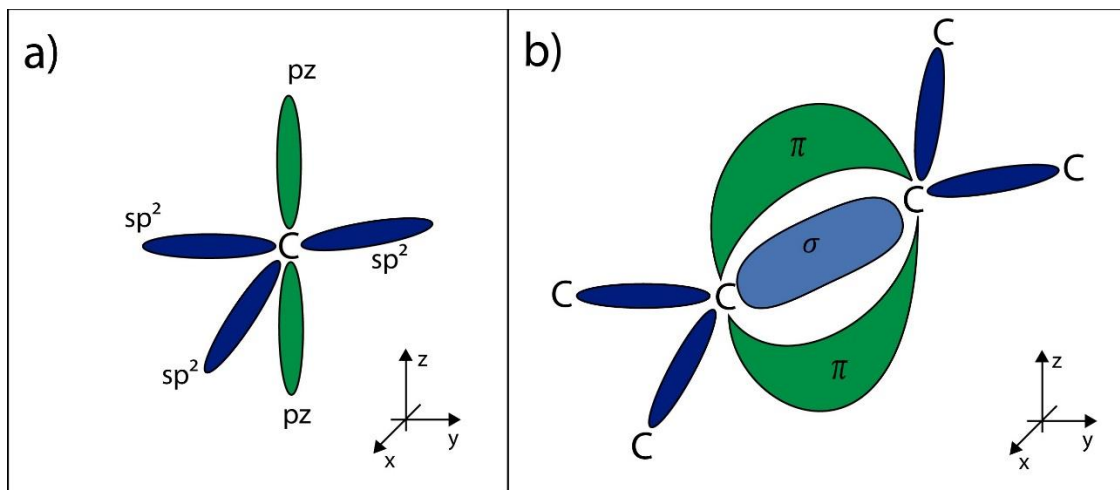


Figura 1: a) Representação de um átomo de carbono com hibridização  $sp^2$ . b) dois carbonos hibridizados juntos na rede do grafeno formando as ligações  $\sigma$  e  $\pi$ .

## 2.2 ESTRUTURA CRISTALINA DO GRAFENO

Como mencionamos na seção anterior, o grafeno é um material cristalino formado por átomos de carbono dispostos em uma estrutura hexagonal. A Figura 2(a) mostra que podemos descrever a rede de Bravais 2D do grafeno por uma célula unitária trigonal contendo dois átomos não-equivalentes, designados por A e B. Os vetores da célula primitiva,  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são dados, em coordenadas cartesianas, por:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y}) \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3\hat{x} - \sqrt{3}\hat{y}). \quad (\text{eq. 1})$$

A distância entre dois átomos de carbono vizinhos é igual 1.42 Å e define a medida do módulo dos vetores base  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  da rede hexagonal de tal forma que o parâmetro de rede é igual  $a = 2.46$  Å.

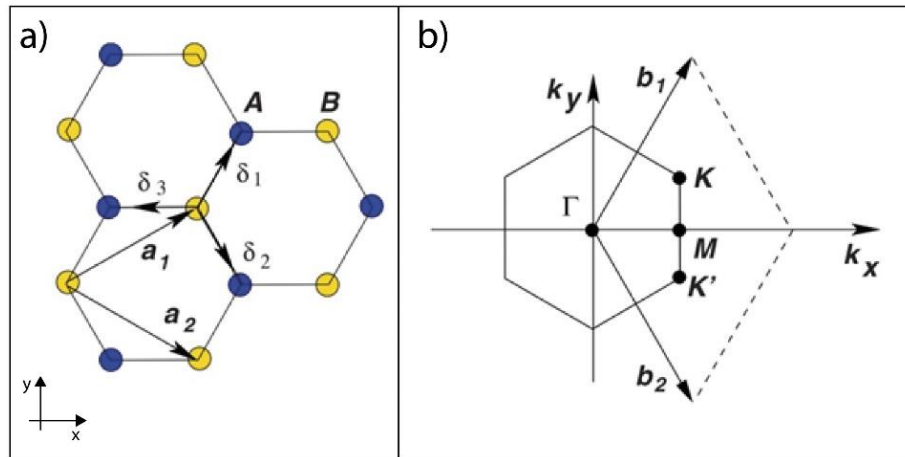


Figura 2: (a) representação dos vetores na rede real (b) vetores unitários no espaço recíproco. Figura adaptada de [6].

A figura 2(b) mostra a primeira zona de Brillouin do grafeno formada pelos dois vetores base da rede recíproca  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$ . A rede recíproca representa um espaço de momentos dentro do qual temos acesso todos os estados eletrônicos possíveis do material.  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  são obtidos a partir da relação  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ ,  $i$  e  $j$  sendo os índices 1,2 de cada uma das direções da rede. Tem-se, então:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(\widehat{k}_x + \sqrt{3}\widehat{k}_y) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(\widehat{k}_x - \sqrt{3}\widehat{k}_y). \quad (\text{eq. 2})$$

O ponto  $\Gamma$  representa o centro da zona de Brillouin e estados com momento nulo. Os pontos  $K$  e  $K'$  são conhecidos como os pontos não equivalentes de Dirac, onde se encontram as bandas de valência e condução. Isto quer dizer que os estados responsáveis pelo transporte eletrônico ou a absorção óptica são estados eletrônicos próximos aos pontos  $K$ .

## 2.3 ESTRUTURA ELETRÔNICA DO GRAFENO

---

Como já comentamos, os estados eletrônicos responsáveis pelo transporte são os estados mais fracamente ligados e então aqueles descritos pelas bandas  $\pi$  e  $\pi^*$ . O modelo *tight binding*, que descreve o grafeno considerando as ligações fortes entre os primeiros átomos vizinhos, permite descrever a dinâmica dos elétrons de condução. Hamiltoniano nesse modelo é:

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (\hat{a}_{\sigma,i}^* \hat{b}_{\sigma,j} + H.c.) - t' \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle, \sigma} (\hat{a}_{\sigma,i}^* \hat{a}_{\sigma,j} + \hat{b}_{\sigma,i}^* \hat{b}_{\sigma,j} + H.c.), \quad (\text{eq. 3})$$

onde  $\hat{a}_i$  e  $\hat{a}_i^*$  são operadores que criam e aniquilam elétrons de spin “up” ou “down” para o  $i$ ésimo átomo da sub-rede A quando  $\hat{b}_j$  e  $\hat{b}_j^*$  descrevem os  $j$  átomos da sub rede B. A simbologia  $\langle i, j \rangle$  representa uma soma do efeito dos primeiros vizinhos de cada átomo de carbono, e  $\langle\langle i, j \rangle\rangle$  representa a contribuição dos segundos vizinhos. O parâmetro de *hopping* entre os primeiros vizinhos é pelo menos uma ordem de grandeza maior que o dos segundos vizinhos. Assim supõe-se que, em primeira aproximação, a repulsão coulombiana pode ser desprezada. O parâmetro de *hopping*  $t$  é aproximadamente 2.8 eV para primeiros vizinhos e, para os segundos vizinhos, é  $t'$  e é menor que 0.1 eV [27]. Assim, desconsiderando a interação entre os segundos vizinhos e a interação coulombiana, o hamiltoniano será:

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (\hat{a}_{\sigma,i}^* \hat{b}_{\sigma,j} + H.c.) . \quad (\text{eq. 4})$$

Usando a equação de autovetores e autovalores para o hamiltoniano de Tight-Binding, para o caso em que desconsideramos a interação coulombiana e entre segundos vizinhos, chegamos na expressão para as energias do sistema:

$$E_{\pm} = \pm t \sqrt{3 + f(\vec{k})} \quad . \quad (\text{eq. 5})$$

O cálculo da expressão para  $f(\vec{k})$  foi se encontra em detalhes na referência [6] e substituindo esta na equação acima encontramos a estrutura de banda para uma folha de grafeno monocamada, dada por:

$$E_{\pm}(k) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\vec{k}_x a \sqrt{3}}{2}\right) \cos\left(\frac{\vec{k}_y 3a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\vec{k}_x a \sqrt{3}}{2}\right)}. \quad (\text{eq. 6})$$

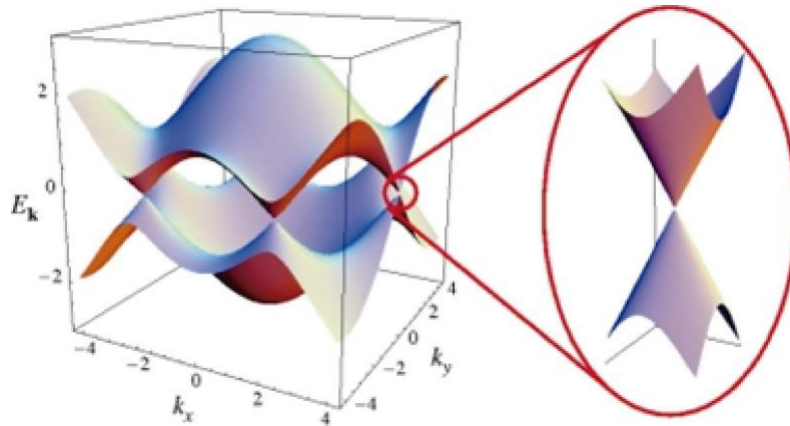


Figura 3: Representação a superfície de estrutura de banda em função dos momentos na direção  $x$  e  $y$ . Podemos ver os cones de Dirac, onde a energia se anula. Figura adaptada de [6].

Na maioria dos materiais, o módulo da velocidade de Fermi é  $v = \hbar \frac{k}{m} = \sqrt{\frac{2E}{m}}$ . Já no grafeno, esta é proporcional ao módulo do momento que o elétron tem nas proximidades dos cones de Dirac,  $E_{\pm}(\vec{q}) = \pm \hbar v_F |\vec{q}|$  [6]. Tal comportamento seria como o de uma partícula sem massa, o que dá propriedades únicas a este material. Em outras palavras, na rede do grafeno a velocidade de Fermi, ou seja, a velocidade do último estado mais excitado do elétron, não tem dependência com o momento nem com a energia.

#### 2.4 ORIENTAÇÃO DA BORDA DO GRAFENO E NANOFITAS

---

As propriedades eletrônicas calculadas no parágrafo anterior são válidas se consideramos uma folha de grafeno perfeitamente cristalina e infinita. As bordas do grafeno podem ser vistas como uma quebra de simetria do sistema e suas propriedades irão depender da sua orientação cristalográfica [28,29]. Nesse contexto, uma das propostas desse trabalho consiste em alterar a direção principal de crescimento do grafeno. Para isso, precisamos entender como devemos descrever, do ponto de vista cristalográfico, qualquer direção cristalográfica da rede. A Figura 4 mostra uma folha de grafeno e as duas principais direções cristalográficas: *zig-zag* e *armchair*. A fatia de folha de grafeno, representada pelo paralelogramo em cinza, tem uma altura que se estende na direção *armchair* e por consequência o comprimento que correspondente a sua base na direção *zig-zag*. O vetor  $\vec{C}_k$  é um vetor qualquer da rede que mostra uma direção de translação que leva um átomo até outro ponto da rede. Vemos que podemos construir esse vetor por uma combinação linear de números inteiros  $(n,m)$  dos vetores base  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ . Por exemplo a direção *zig-zag*, nesse formalismo, se escreve como

sendo a direção ( $n = 1, m = 0$ ). Da mesma forma, a direção *armchair* corresponde à direção ( $n = 1, m = 1$ ). Finalmente, o vetor  $\vec{C}_k$  representa a direção da rede com periodicidade ( $n = 3, m = 2$ ).

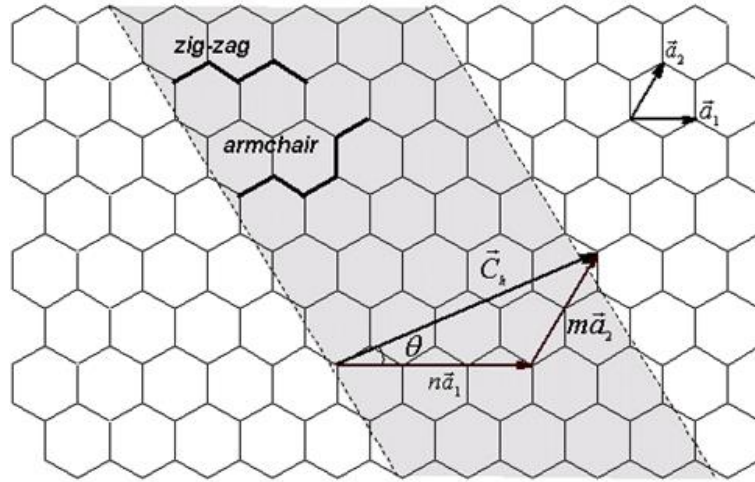


Figura 4: Representação de um vetor quiral como soma dos múltiplos dos vetores unitários  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ .

De forma prática, essa notação permite descrever as direções principais dos objetos de carbono  $sp^2$  e correlacionar essas dimensões com as suas propriedades eletrônicas. O Vetor  $\vec{C}_k = (n, m)$  pode representar a direção de enrolamento do nanotubo e é chamado de vetor quiral. A literatura mostra que nanotubos de uma parede *zigzag* ( $n, 0$ ) são metálicos se  $n$  for múltiplo de 3, caso contrário serão semicondutores [30]. Além disso, Steven G. Louie mostrou, que a polarização de spin das bordas de nanofitas de carbono *zig-zag* podem ser controladas aplicando-se um campo elétrico na direção transversal [31].

## 2.5 ESTRUTURA ELETRÔNICA DAS NANOFITAS

As nanofitas de carbono são materiais derivados do grafeno, onde uma das duas dimensões é restrita (confinada), podendo ser chamados de materiais 1D. As Figuras 5 (a) e (b) mostram nanofitas de carbono *zig-zag* e *armchair*, respectivamente. Na figura 6(a), a denominação *zig-zag* se refere à forma cristalina do eixo principal da fita. Assim a periodicidade da célula unitária é representada pelo vetor longitudinal  $\vec{L}$ . Finalmente, o Vetor  $\vec{T}$  descreve a dimensão transversal da fita [22,29].



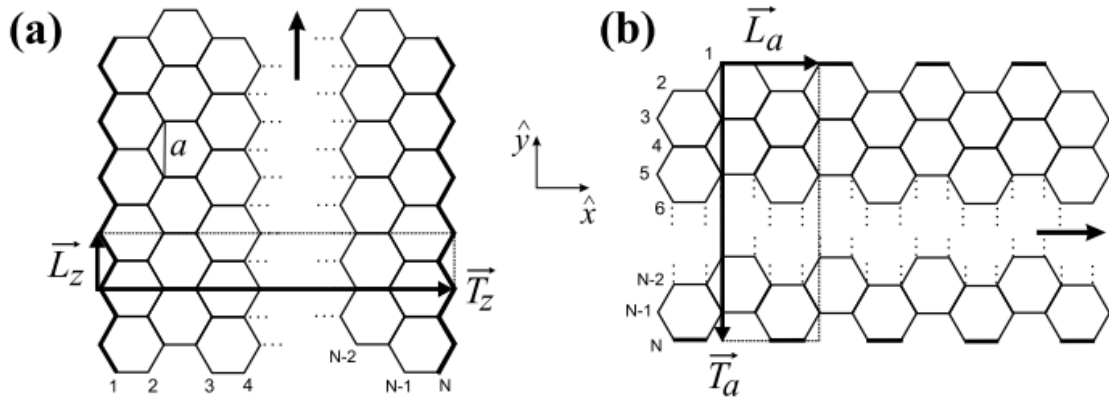


Figura 5: (a) vetores  $\vec{L}$  e  $\vec{T}$  para uma nanofita zigzag. (b) vetores para uma nanofita armchair. Figura adaptada de tese de doutorado do Prof. Luis Gustavo Cançado [33].

Dresselhaus e colaboradores, usando um modelo *tight-binding*, descreveram o comportamento das fitas de carbono em função da sua quiralidade e largura. A hamiltoniana usada para descrever esses sistemas deve ser reescrita considerando todos os átomos que pertencem à célula unitária. Esses cálculos foram feitos dentro da aproximação Hückel, desprezando as interações elétron-elétron e as interações elétron-fônon. As Figuras 6 (a), (b) e (c) mostram os resultados obtidos para nanofitas *armchair* com larguras de  $N$  átomos, (4, 5 e 6 átomos, respectivamente). É interessante observar que para níveis tão altos de confinamento (poucos átomos de largura) as nanofitas *armchair* alternam de um comportamento semicondutor ou semimetálico. Além disso, esses resultados mostram que, quando a fita tem um comportamento semicondutor, o gap eletrônico diminui conforme aumenta a largura das fitas. Obviamente, quando a fita tiver uma largura infinita encontramos um comportamento de semicondutor de gap zero do grafeno.

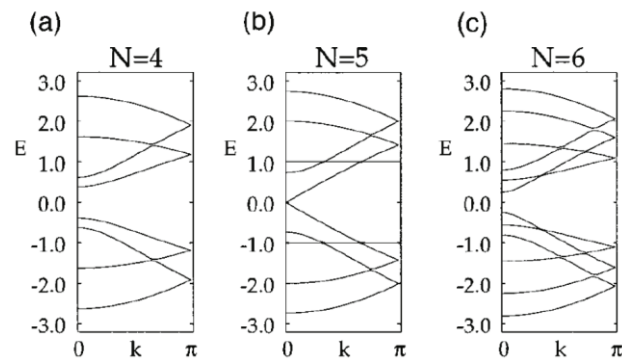


Figura 6: (a)-(c) estrutura de banda calculada para fitas armchair com  $N = 4$ ,  $N = 5$  e  $N = 6$ , respectivamente. Figura adaptada de [33].

Os trabalhos apresentados por M. Dresselhaus et. al., relacionados às nanofitas de carbono *zig-zag* mostram que estas têm propriedades de transporte totalmente diferentes. De fato, como mostrado nas Figuras 7 (a), (b) e (c), todas as fitas são metálicas independentemente da sua largura, pois que as bandas  $\pi$  e  $\pi^*$  são sempre degeneradas no ponto K. Os autores ainda comentam sobre o fato de que os estados eletrônicos responsáveis pelo caráter condutor do material não são ligados às propriedades intrínsecas do grafeno 2D, porém altamente localizados nas bordas das fitas [33].

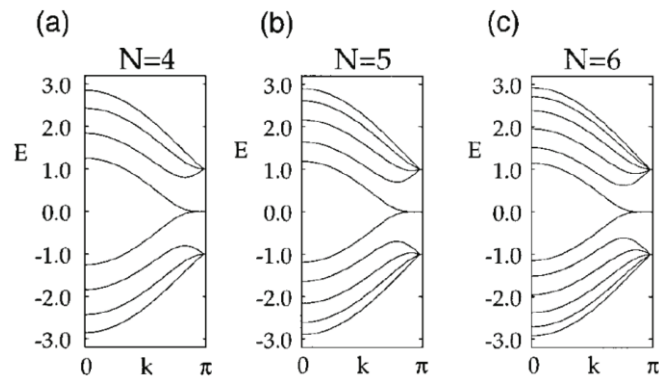


Figura 7: (a)-(c) estrutura de banda calculada para fitas zigzag com  $N = 4$ ,  $N = 5$  e  $N = 6$ , respectivamente. Figura adaptada de [33].

### III ESPALHAMENTO RAMAN

---

O espalhamento Raman é uma técnica experimental ótica que permite sondar as propriedades vibracionais da matéria. A partir do efeito Raman, é possível obter informações sobre a estrutura eletrônica dos materiais. O espectro Raman de um material representa a intensidade da luz emitida pela amostra em função da diferença de energias entre a radiação incidente e a espalhada. Essa diferença é chamada de frequência (ou deslocamento) Raman, e seu valor é dado, normalmente, em unidade de números de onda ( $cm^{-1}$ ). A luz espalhada após um processo de criação de excitações como fônons, por exemplo, é chamada de componente Stokes, enquanto aquela que surge devido à destruição dessas vibrações é denominada de componentes anti-Stokes.

#### 3.1 TEORIA CLÁSSICA DO ESPALHAMENTO RAMAN

---

Os átomos da rede cristalina vibram em torno de suas posições de equilíbrio. Essas vibrações (fônons) induzem flutuações na susceptibilidade elétrica do material. Essa polarização do meio absorvedor será diretamente proporcional ao campo elétrico da radiação incidente, e é dada por:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \chi \vec{E}(\vec{r}, t), \quad (\text{eq. 7})$$

onde  $\chi$  é a susceptibilidade elétrica do material, um tensor de segunda ordem que descreve a resposta do material ao campo elétrico aplicado, e  $\varepsilon_0$  é a permissividade (ou constante dielétrica) do vácuo [34].

A coordenada generalizada  $Q_k(\vec{r}, t)$  da posição das partículas da rede e o campo elétrico  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  da radiação incidente podem ser descritos como ondas planas do tipo:

$$Q_k(\vec{r}, t) = Q_{0k} \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_q t) \quad (\text{eq. 8})$$

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \quad (\text{eq. 9}),$$

onde  $\vec{q}$  e  $\vec{k}_i$  correspondem aos vetores de onda do modo de vibração e da radiação incidente, respectivamente,  $\omega_q$  e  $\omega_i$  às respectivas frequências, e  $Q_{0k}$  e  $\vec{E}_0$  às respectivas amplitudes. Considerando a expansão do tensor susceptibilidade elétrica ( $\chi_{ij}$ ) até segunda ordem [34] e a simplificação das expressões trigonométricas, a  $i$ -ésima componente do vetor polarização,  $P_i = \chi_{ij} E_j$ , será então dada por:

$$P_i = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \sum_k \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 E_j Q_{0k} \{ \cos[(\vec{k}_i + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i + \omega_q)t] + \cos[(\vec{k}_i - \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i - \omega_q)t] \}. \text{(eq. 10)}$$

A oscilação temporal do vetor polarização  $\vec{P}(\vec{r}, t, Q_k)$  irá causar três tipos de radiações retroespalhadas: uma que possui a mesma frequência que a radiação incidente, correspondente ao espalhamento Rayleigh. As duas outras componentes, cujas frequências diferem da frequência da radiação incidente pela frequência de oscilação do modo de vibração responsável pelo espalhamento inelástico, ou seja, a frequência dos fônons. A onda de frequência  $\omega_S = \omega_i - \omega_q$  e vetor de onda  $\vec{k}_S = \vec{k}_i - \vec{q}$ , tem uma energia menor e corresponde à componente Stokes do espalhamento. A onda de frequência  $\omega_{AS} = \omega_i + \omega_q$  e vetor de onda  $\vec{k}_{AS} = \vec{k}_i + \vec{q}$  com energia maior corresponde à componente anti-Stokes [34].

### 3.1.1 ESPALHAMENTO RAMAN ENVOLVENDO UM FÔNON

Os princípios de conservação da energia e do momento linear levam a uma regra de seleção que classifica os fônons com possibilidade de participarem do processo de espalhamento Raman. No caso de um espalhamento Raman de primeira ordem em cristais, a conservação do momento leva à regra de seleção seguinte: *apenas fônons cujo módulo do vetor de onda q é aproximadamente nulo podem participar do processo*. As condições de conservação da energia e do momento linear no processo Raman de primeira ordem são:

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_x \pm \hbar\omega_q \quad , \quad \text{(eq. 11)}$$

$$\hbar\vec{k}_i = \hbar\vec{k}_x \pm \hbar\vec{q} \quad , \quad \text{(eq. 12)}$$

em que os sinais + e - correspondem ao processo Stokes ( $\omega_x = \omega_S$  e  $\vec{k}_x = \vec{k}_S$ ) e anti-Stokes ( $\omega_x = \omega_{AS}$  e  $\vec{k}_x = \vec{k}_{AS}$ ), respectivamente. A Figura 8 ilustra a conservação do momento linear para ambos os processos Stokes e anti-Stokes. Uma análise rápida das ordens de grandeza dos vetores de onda envolvidos no processo Raman permite explicar o porquê da regra de seleção acima citada.

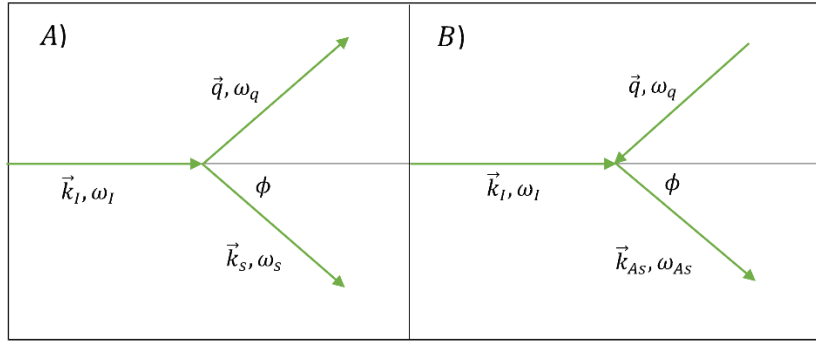


Figura 8: Ilustração da conservação do momento linear no espalhamento Raman de Primeira ordem. (a) processo Stokes; (b) processo anti-Stokes.

Vamos considerar o espalhamento Stokes. O módulo do vetor de onda do fônon ( $q$ ) mostrado na figura 8(a) é escrito como:

$$q^2 = k_I^2 + k_S^2 - 2k_I k_S \cos\phi . \quad (\text{eq. 13})$$

Analisando a equação (eq. 13), percebemos que o valor máximo permitido de  $q$  acontece quando o ângulo  $\phi = 180^\circ$ . O módulo do vetor de onda do fóton incidente é dado por  $k_I = 2\pi/\lambda_I$ . Para comprimentos de onda na região do visível, temos:  $k_I \approx 10^6 \text{ cm}^{-1}$ . Como as energias dos fônons são pequenas se comparadas com a energia da luz incidente, é possível considerar os módulos dos vetores de onda  $k_I$  e  $k_S$  aproximadamente iguais a  $k$ , ou seja,  $k_I = k_S = k$ . Considerando o maior vetor de onda possível para o fônon, o valor de  $q$  para o fônon permitido a participar do espalhamento é:  $q \approx 2k \approx 2 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ . A dimensão da primeira zona de Brillouin para o grafeno é de aproximadamente  $\pi/a \approx 2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1}$ . Ao analisar esses valores para o grafeno:  $q \approx 2 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$  e  $\pi/a \approx 2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1}$ , percebemos que o máximo valor do vetor de onda do fônon é de quatro ordens de grandeza menor que as dimensões máximas da primeira zona de Brillouin. Relativo às dimensões da primeira zona de Brillouin, a conservação do momento no processo de espalhamento Raman de primeira ordem implica que apenas fônons com vetor de onda próximos ao ponto  $\Gamma$  ( $q \sim 0$ ) da primeira zona de Brillouin podem participar do processo de espalhamento Raman de primeira ordem. Esse resultado pode generalizado para qualquer espalhamento de primeira ordem em outros cristais.

### 3.1.2 ESPALHAMENTO ENVOLVENDO DOIS FÔNONS

Existe a possibilidade de ter mais de um fônon envolvido no processo Raman. Isto quer dizer que o processo de interação elétron-fônon pode acontecer de três formas distintas: ambos os fônons são criados, ambos são destruídos, ou um fônon é criado e outro é destruído. Para simplificar a nossa explicação, vamos nesse manuscrito só analisar o caso em que os dois fônons são criados (processo Stokes). Para esse processo, a conservação da energia e do momento linear são escritos como:

$$\hbar\omega_{q_1} + \hbar\omega_{q_2} = \hbar\omega_i - \hbar\omega_s \quad \text{e} \quad (\text{eq. 14})$$

$$\hbar\vec{q}_1 + \hbar\vec{q}_2 = \hbar\vec{k}_i - \hbar\vec{k}_s, \quad (\text{eq. 15})$$

onde  $(\omega_{q_1}, \vec{q}_1)$  e  $(\omega_{q_2}, \vec{q}_2)$  são as frequências e vetores de onda dos fônons envolvidos no processo Raman e  $(\omega_i, \vec{k}_i)$  e  $(\omega_s, \vec{k}_s)$  são as frequências e vetores de onda dos fótons incidentes e emitidos, respectivamente. Pelo fato de os vetores de onda dos fótons envolvidos serem muito pequenos se comparados às dimensões típicas da primeira zona de Brillouin, podemos considerar que:

$$\vec{q}_1 + \vec{q}_2 \approx 0. \quad (\text{eq. 16})$$

A expressão (eq. 16) evidencia que, baseando-se na conservação do momento linear, fônons com vetores de onda por toda a primeira zona de Brillouin podem participar do espalhamento Raman de segunda ordem. A intensidade de uma banda de segunda ordem devido ao espalhamento Stokes por dois fônons irá depender da densidade de estados de fônons disponíveis que satisfaçam a equação (eq. 16). Assim, o espalhamento Raman de segunda ordem também é muito útil na determinação da densidade de estados de fônons dos materiais [34].

### 3.2 DISPERSÃO DE FÔNONS NO GRAFENO

---

Como descrito no parágrafo 1.1, a célula unitária do grafeno contém dois átomos de carbono. Cada átomo possui três graus de liberdade, correspondentes às translações nas três direções do espaço, o que leva a existência de  $2 \times 3 = 6$  ramos na dispersão de fônons, como mostrado na Figura 9. Dessa forma, a distribuição de bandas de fônons tem três ramos de fônons acústicos (A) e os outros três ramos de fônons são ópticos (O). Tanto para os ramos acústicos

(A) e ópticos (O), certos modos são vibrações atômicas perpendiculares ao plano do grafeno - modos de fônon fora do plano (o) (*out of plane*). Dois ramos de fônons acústicos (A) e dois ramos ópticos (O) são modos de vibração dentro do plano formado pela folha de grafeno, denominados de modos (i) (*in plane*). Tradicionalmente, as direções de vibração são definidas usando-se a direção dos átomos de carbono-carbono mais próximos e, conseqüentemente, os modos de fônons são classificados como longitudinais (L) ou transversais (T), de acordo com as vibrações paralelas ou perpendiculares, respectivamente, às direções dos átomos de carbono A e B. Portanto, ao longo das direções de alta simetria  $\Gamma M$  e  $\Gamma K$ , as seis curvas de dispersão de fônons são atribuídas aos ramos iLO, iTO, oTO, iLA, iTA e oTA, mostrados na Figura 9 [35,36].

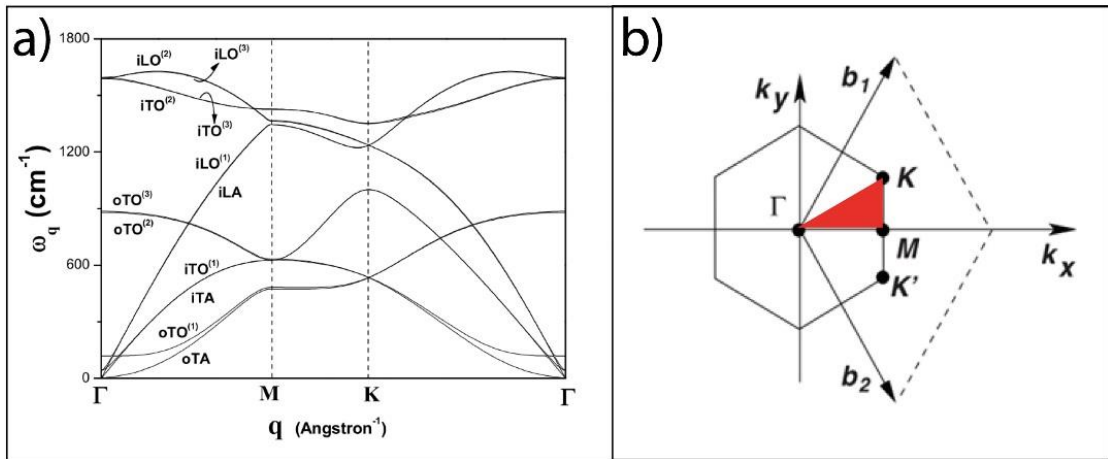


Figura 9: a) Dispersão de fônons ao longo das linhas e alta simetria da primeira zona de Brillouin descrita em (b) [37].

Perto do centro da primeira zona de Brillouin ( $\Gamma$ ), os modos ópticos no plano iTO e iLO correspondem às vibrações da sub-rede A em oposição à sub-rede B e estes são modos degenerados no ponto  $\Gamma$ . Os modos de fônons degenerados iLO e iTO no centro da zona pertencem à representação em duas dimensões  $E_{2g}$  e conseqüentemente, são modos Raman ativos. A degenerescência dos fônons iLO e iTO desaparece para outros pontos dentro da primeira zona de Brillouin. Os modos dos fônons em torno do ponto K são de particular importância, uma vez que estão envolvidos nos processos Raman que dão origem as bandas D e 2D.

### 3.3 ESPECTRO RAMAN DO GRAFENO

O espectro Raman do grafeno tem duas bandas típicas que são a banda G ( $\sim 1582\text{cm}^{-1}$ ) e a banda 2D ( $\sim 2700\text{cm}^{-1}$ ), isso se for usado uma luz de laser cujo comprimento de onda é  $\lambda = 532\text{nm}$  [30]. Existe uma banda bem específica que aparece na presença de defeitos, a banda D. Essa banda se observa tipicamente em espectros obtidos perto de bordas ou em regiões defeituosas de uma amostra de grafeno. Essa banda é induzida por desordem da rede cristalina [30]. Outra banda menos intensa induzida por desordem aparece no espectro Raman do grafeno em  $\sim 1620\text{cm}^{-1}$  e é chamada de banda D' [30]. Essa banda também se origina pela presença de defeitos, porém surge por um processo Raman diferente. A Figura 10 resume as bandas descritas acima, apresentando os mecanismos Raman envolvidos.

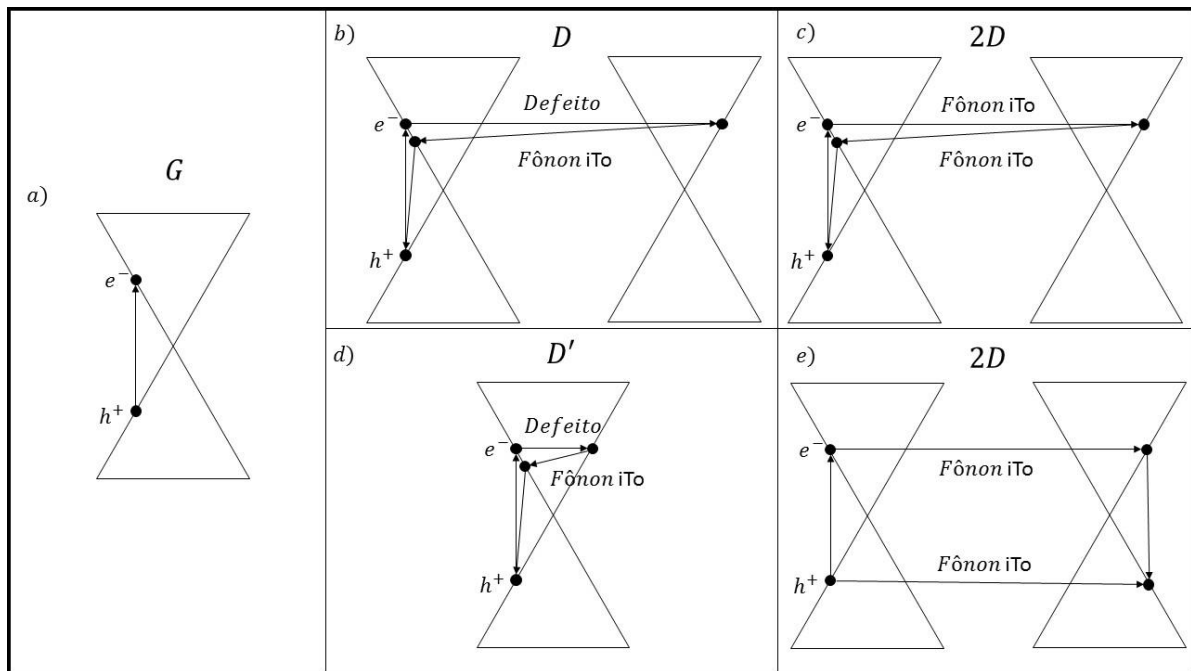


Figura 10: Ilustração dos principais processos Raman do grafeno monocamada. (a) processo Raman de primeira ordem que dá origem a banda G. (b) e (d) processos Raman de segunda ordem com um fônon dando origem (b) à banda D (intervalley) e (d) à banda D' (intravalley). (c) e (e) processo Raman de segunda ordem com dois fônons dando origem à banda 2D. Imagem adaptada de [36].

#### 3.3.1 BANDA DE PRIMEIRA ORDEM - A BANDA G

A banda G é o modo Raman ativo de primeira ordem decorrente da simetria  $p6/mmm$  do grafeno [38]. A frequência da banda G é associada com os modos de fônons com simetria  $E_{2g}$  duplamente degenerados (iTO e iLO) no centro da zona Brillouin. A banda G é a única



banda proveniente de um processo de espalhamento Raman de primeira ordem no grafeno. A figura 10 (a) mostra o mecanismo Raman envolvido. Um fóton é absorvido criando um par elétron buraco. No estado excitado ocorre a absorção (ou criação) de uma vibração da rede. O fônon absorvido tem que ter um momento nulo, como discutido na seção 3.1. Assim, o fônon parte do centro da zona de Brillouin. O elétron decai de volta ao estado inicial emitindo um fóton, este tem a energia inicial +/- a energia do fônon absorvido (ou criado).

### 3.3.2 BANDA DE SEGUNDA ORDEM: BANDA 2D E D

A banda 2D, por sua vez, se origina a partir de um processo de segunda ordem envolvendo dois fônons iTO perto do ponto K. A banda D tem origem em um processo de segunda ordem envolvendo um fônon iTO e um defeito. Ambas as bandas D e 2D apresentam comportamentos dispersivos, ou seja, suas frequências mudam em função da energia do laser incidente [36].

Vamos descrever primeiro a banda 2D que é sempre presente no grafeno perfeitamente cristalino. As Figuras 10 (c) e (e) mostram dois processos possíveis para essa banda. Para simplificar a nossa explicação, vamos descrever o processo da Figura 10 (c). Começamos com um elétron próximo ao ponto K da primeira zona de Brillouin absorvendo energia de um fóton do laser incidente. Em seguida, o elétron é inelasticamente espalhado por um fônon com vetor de onda  $\mathbf{q}$  e energia  $E_q$  até próximo ponto K' da primeira zona de Brillouin [39]. Como mencionamos anteriormente, para esse processo Raman existir, ele tem que respeitar a lei de conservação do momento. O elétron é então espalhado de volta para o cone de Dirac inicial e emite um fóton após recombinar-se com o buraco.

No caso da banda D, descrito na Figura 10 (b), o processo Raman é muito parecido com o anterior. Porém, um dos dois espalhamentos do elétron ocorre de forma elástica mediado por um defeito do cristal. No caso da banda 2D, ambos os processos são eventos de espalhamento inelástico e dois fônons estão envolvidos. Esse mecanismo de dupla ressonância que acontece para as bandas D e 2D é chamado de processo *intervalley* [39] porque ele conecta pontos em círculos em torno dos pontos não-equivalentes K e K' da primeira zona de Brillouin do grafeno. Notamos que a banda 2D tem um descolamento Raman exatamente igual a duas vezes o deslocamento da banda D [30].

### 3.4 ESPALHAMENTO RAMAN EM NANOFITAS DE GRAFENO

---

A descrição anterior sobre os mecanismos envolvidos nas bandas Raman do grafeno mostra que qualquer alteração da estrutura de banda ou da dimensionalidade das vibrações da rede deveria alterar (deslocar, alargar ou desdobrar) os modos Raman observados. Neste parágrafo vamos reportar o que já foi relatado de forma experimental em termo de espectros Raman de nanofitas de carbono.

Ruffieux e colaboradores [25,40] conseguiram controlar precisamente a síntese de diversas nanofitas de carbono. Para isso, a equipe usou um processo em ultra alto vácuo misturando o método CVD com a engenharia de moléculas orgânicas a serem “polimerizadas”. Os casos apresentados na figura 11 fazem uso de 10,10'-dibromo-9,9'-bianthryl para sintetizar fitas de 7 átomos de largura, e 3',6'-dibromo-1,1':2',1''- terphenyl para gerar fitas de 9 átomos de largura.

A Figura 11 (a) descreve um mecanismo de adição química dos monômeros que levam à formação das fitas de 7 átomos de carbono (aproximadamente 1 nm). A Figura 11 (b) mostra a imagem obtida das amostras por microscopia de tunelamento. A parte de contraste branca é o modelo esperado que confirma a observação de nanofitas. As Figuras 11 (c) e (d) mostram os espectros Raman obtidos para fitas com 7 ou 9 átomos de carbono ( $N=7$  ou  $N=9$ ). Em ambos casos, as fitas exibem um pico de baixa frequência que são modos de respiração da rede. Esses modos são muito comuns em nanotubos de carbono, correspondendo a um modo de respiração na direção radial dos tubos, com vibração coletiva dos átomos. No caso das fitas, essa vibração faz com que elas se expandam e contraíam na direção transversal. Esses modos possuem energias que dependem da largura das fitas e são ressonantes com o comprimento de onda da energia de excitação, de tal forma que nem sempre são observados. Por exemplo, esses picos de vibração coletiva não aparecem no espectro Raman (Figura 11 (d)) das fitas  $N=9$  quando o laser de 532 nm é usado. Ainda na Figura 11 (d), observa-se que a banda G é ligeiramente deslocada para frequências mais altas. Além disso, os cálculos teóricos preveem que a banda G pode ser desdobrada devido à quebra de degenerescência dos ramos ITO e ILO no ponto  $\Gamma$ .

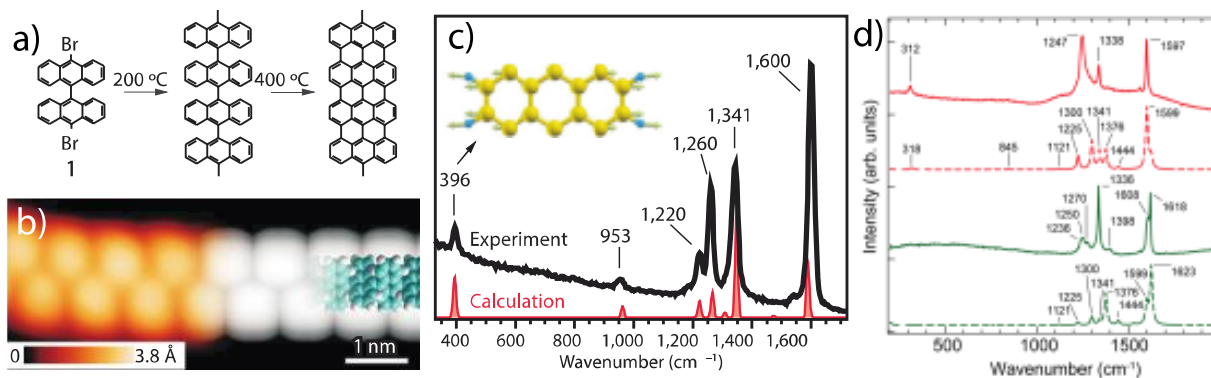


Figura 11: (a) e (b) Modelo de crescimento e microscopia de tunelamento de nanofitas de carbono  $N = 7$ , respectivamente [40]. (c) espectro Raman das fitas  $N=7$  com comprimento de onda 532nm. (d) espectro Raman de fitas  $N = 9$  obtido com comprimentos de onda 785nm (curva cheia vermelha) e 532nm (curva cheia verde). Os espectros tracejados são espectros teóricos obtidos por DFT [25].

Nos seus trabalhos de doutorado, L.G. Cançado estudou os espectros Raman de nanofitas de carbono em cima de um substrato de grafite [33]. A Figura 12 mostra como a intensidade da banda G depende da direção de polarização do laser em relação ao eixo longitudinal da nanofita. A banda  $G_2$  corresponde ao sinal proveniente do substrato de grafite, e a banda  $G_1$  corresponde ao sinal proveniente da nanofita. Enquanto o sinal do substrato permanece inalterado com a polarização, o sinal da nanofita se destaca e aparece deslocado para menores frequências e somente quando a polarização está na direção longitudinal da fita. Esse efeito pode ser entendido como um efeito “antena”, também observado em nanotubos de carbono [41]. Foi observado também que esse deslocamento da frequência da banda G das nanofitas aumenta com o aumento da potência do laser incidente [33], já que o confinamento do sistema grafítico a uma única dimensão faz com que seja mais difícil dissipar a energia absorvida. Assim, a mudança de frequência da banda  $G_1$  é atribuída a um simples efeito térmico.

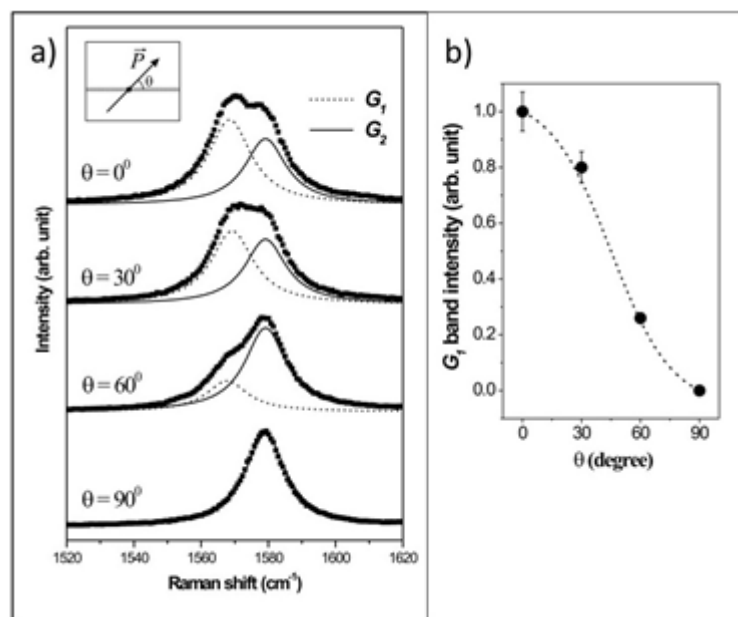


Figura 12: (a) Espectros Raman de uma nanofita em cima de substrato gráfitico variando o ângulo entre a fita e a polarização do laser. Observa-se duas bandas G. Uma delas ( $G_1$  - referente à fita) apresenta uma dependência com a direção de polarização do laser. (b) Relação entre a intensidade da banda  $G_1$  com o ângulo entre a polarização do laser e a nanofita de grafeno [33].

Ren e colaboradores [42] identificaram picos Raman relacionados a modos de vibração localizados nas bordas. A figura 13 (a) mostra uma imagem STM de uma nanofita obtida a partir da ultrasonicação de óxido de grafeno. Os espectros Raman mostram as bandas G ( $1587 \text{ cm}^{-1}$ ) e D ( $1330 \text{ cm}^{-1}$ ) comuns nesses sistemas  $sp^2$ . Porém, vários outros modos de vibração distintos aparecem. Nesse trabalho, os autores focam nos picos centrados em  $1450 \text{ cm}^{-1}$  e  $1530 \text{ cm}^{-1}$ . Os trabalhos mostram que esses picos aparecem em outras fitas mais cristalinas obtidas a partir de esfoliação micromecânica de grafite. Os autores extrapolam uma relação linear entre a intensidade Raman e o inverso da largura da fita. Os cálculos teóricos explicam que esses modos são devidos ao acoplamento dos átomos de hidrogênio nas bordas das fitas, que tendem a modificar a distância entre átomos de carbono nessa região.

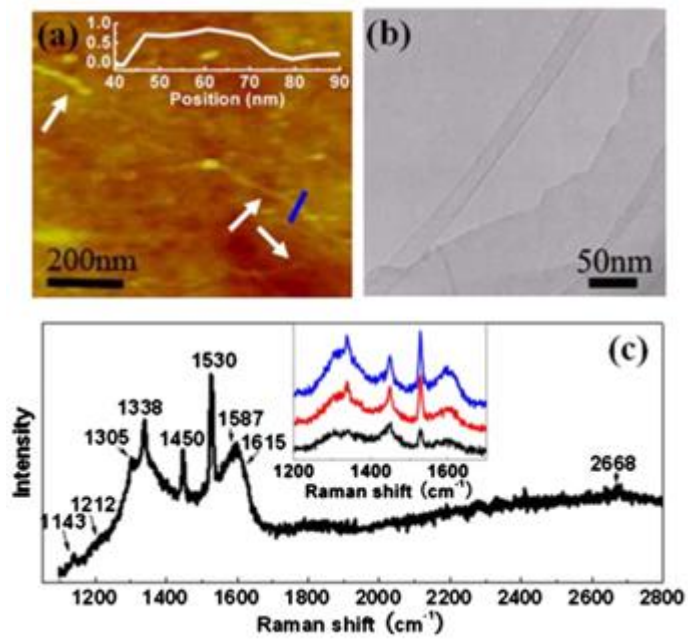


Figura 13 - (a) STM de uma nanofita. (b) imagem TEM (Transmission electron microscopy) - (c) Imagem Raman com os picos característicos das nanofitas de grafeno. Figura retirada de [42].

## IV CRESCIMENTO DE MATERIAIS DE CARBONO SP<sup>2</sup>

---

A produção de grafeno de poucas camadas já foi amplamente estudada. Das formas mais comumente investigadas, a literatura reporta: (i) esfoliação mecânica [3] ou química [43,44] de cristais de grafite; (ii) crescimento epitaxial de grafeno sobre substratos de carbeto de silício (*SiC*) [45]; e (iii) deposição química na fase vapor (CVD, *chemical vapor deposition*) [46,47].

Com objetivo de produzir grafeno de uma camada, o método mais utilizado segue sendo a síntese por CVD. De fato, o acesso ao controle dos parâmetros de crescimento faz desse método um processo extremamente reprodutível. Além disso, essa síntese permite produzir grafeno em grandes áreas. Finalmente, existem processos (relatados mais adiante nesse manuscrito) que permitem transferir os filmes para qualquer tipo de substrato.

Nessa seção vamos descrever o princípio do crescimento CVD de materiais de carbono. Detalharemos os mecanismos de crescimento conhecidos na produção de grafeno. Trataremos também de trabalhos encontrados na literatura que usam fontes de carbono diferentes do metano, que é a fonte mais usada.

### 4.1 SISTEMA CVD

---

A síntese por CVD consiste na decomposição de certas moléculas a alta temperatura para se obter a matéria prima que crescerá o material. As reações dependem de vários parâmetros, tais como a temperatura de reação, o fluxo de gases, o caráter oxidante ou redutor do meio de crescimento, etc. Um sistema CVD básico é composto por controladores de fluxo de gases, um forno que atinge temperaturas superiores a 1200°C e um tubo de quartzo (reator) que será o local de síntese. Acessoriamente, pode ser agregado ao sistema uma bomba de vácuo caso se queira crescer materiais a baixas pressões. Na Figura 14, descrevemos uma montagem CVD típica, evidenciando os seus principais componentes. A técnica CVD apresenta dois modos operacionais, são eles: o LPCVD (do inglês *Low Pressure Chemical Vapor Deposition*) para pressões na faixa de  $10^{-4}$  a  $10^{-1}$  Torr e APCVD (do inglês *Ambient Pressure Chemical Vapor Deposition*) para pressões ambiente. Essas duas vertentes são distintas, uma vez que a cinética de interação é diferente em cada modo de processo. Porém, geram resultados equivalentes quando se procura sintetizar grafeno de poucas camadas (em particular mono e bicamada). Nesse trabalho usamos somente o modo APCVD.

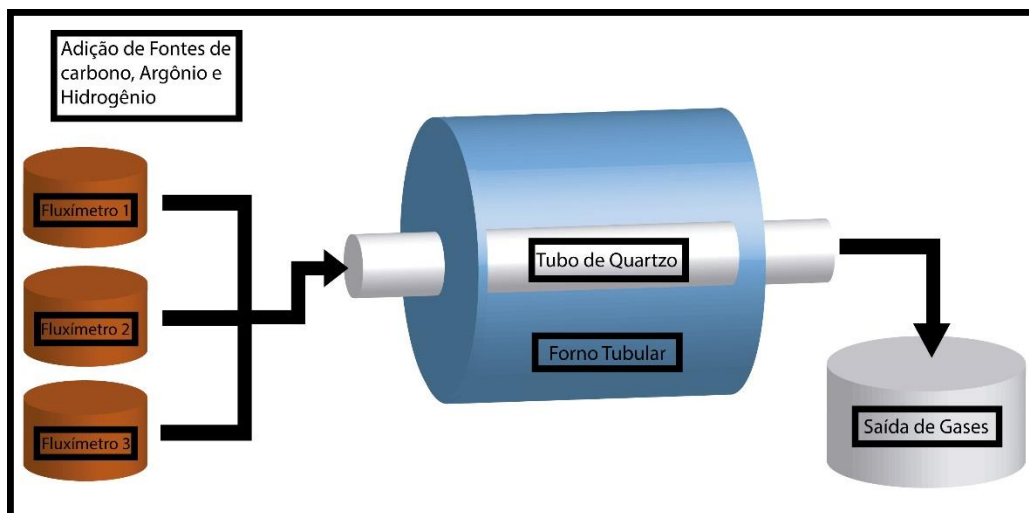


Figura 14: Representação de um sistema CVD utilizado para crescimento de nano materiais a alta temperatura [35].

#### 4.2 PRODUÇÃO DE GRAFENO: CATALIZADORES, GASES E MECANISMOS DE CRESCIMENTO

---

Nesse parágrafo, apresentamos o método mais comum de produção de grafeno. A síntese consiste em inserir um gás como fonte de carbono ( $CH_4$ ) e outros gases de arraste como o  $Ar$  e o  $H_2$  na câmara onde se encontra um substrato catalizador, o cobre. O forno fornece calor para a câmara e a temperatura quebra as moléculas do gás metano. Assim, os átomos de carbono reduzidos são depositados sobre o substrato, num processo de difusão. Para garantir crescimentos de qualidade, três etapas de crescimento são necessárias. Na primeira etapa, a folha de cobre é tratada por meio de um processo de cura térmica em ambiente de hidrogênio promovendo a redução do óxido e favorecendo a recristalização dos grãos do cobre, assim minimizando os possíveis defeitos da superfície. Em seguida, a folha de cobre é exposta ao metano a alta temperatura e sítios de nucleação de grafeno começam a se formar. Os domínios cristalográficos do grafeno podem, a princípio, ter orientações cristalográficas diferentes dependendo da orientação do cobre que o sustenta. O tempo de crescimento influi diretamente sobre o tamanho dos monocristais de grafeno e domínios de grafeno vão crescendo de tal forma que possam coalescer, até formar um filme contínuo [46]. A terceira etapa consiste no resfriamento do sistema à temperatura ambiente numa atmosfera inerte de  $Ar$  e  $H_2$ .

A figura 15 apresenta de forma detalhada os mecanismos envolvidos em cada etapa do crescimento do grafeno por CVD:

- (1) – a mistura de gases reagentes ( $\text{CH}_4 / \text{H}_2$ ) é levada para a região quente do forno por um gás de arraste (Ar).
- (2) – por causa das temperaturas altas, as moléculas do gás começam a reagir e se reorganizar em gás quimicamente ativo.
- (3) – há transporte dos reagentes modificados por difusão do gás devido às correntes de convecção.
- (4) – ocorre adsorção dos reagentes na superfície do catalisador (Cu).
- (5) – ocorre dissolução e difusão do material reagente no substrato de cobre.
- (6) – há ativação térmica: decomposição química (catálise), reação, migração de moléculas para superfície de fixação, incorporação e outras reações heterogêneas de superfície.
- (7) – há saída de subprodutos da superfície do cobre.
- (8) – subprodutos são transportados por difusão através da camada limite para a corrente principal de gás.
- (9) – subprodutos são transportados por convecção forçada para longe da região de deposição.

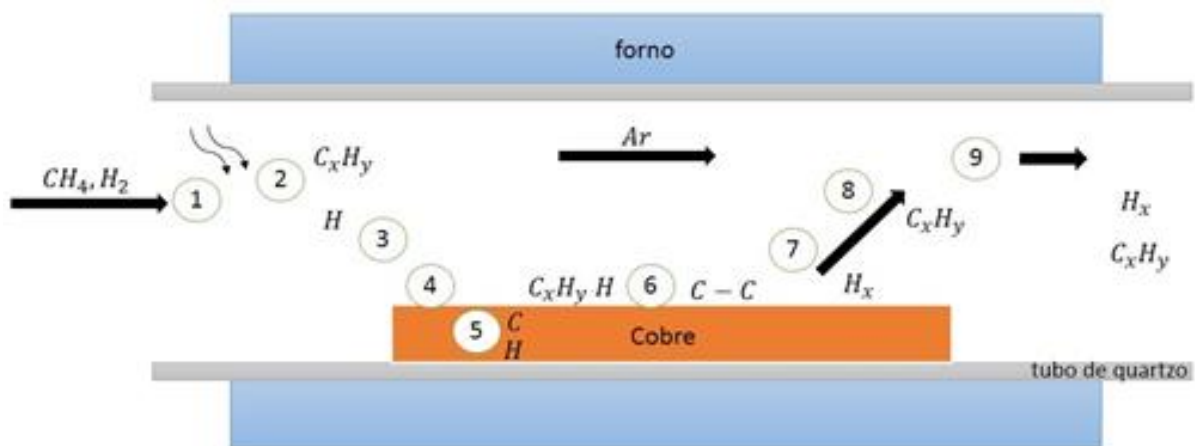


Figura 15: Diagrama esquemático da síntese de grafeno por CVD em folha de cobre. De 1-5: átomos de carbono e outras espécies de átomos e moléculas originados das reações químicas anteriores atingem a superfície do substrato de cobre. Em 6, mediante a processos de ativação de superfície, o grafeno é depositado na superfície do cobre. De 7-9, os subprodutos das reações são levados embora pela corrente principal de gás. Figura adaptada de [48].



### 4.3 IMPACTO DA GEOMETRIA DO PRECURSOR DE CARBONO SOBRE A MORFOLOGIA DO GRAFENO

---

Iremos agora discutir sobre as possibilidades e vantagens de se crescer grafeno com moléculas orgânicas mais complexas, formadas por mais de 6 átomos de carbono. De fato, a literatura reporta que o grafeno pode ser crescido a temperaturas muito menores, de cerca de 400°-500° C. Alguns trabalhos inclusive aproveitam a geometria da molécula para “desenhar” o formato final do carbono  $sp^2$ .

#### 4.3.1 GRAFENO CRESCIDO A PARTIR DE BENZENO ( $C_6H_6$ )

O benzeno é uma molécula orgânica em forma de anel com fórmula  $C_6H_6$ . A temperatura ambiente, o benzeno é encontrado na forma líquida e possui ponto de ebulição 80,1°C. É interessante reparar que a molécula de benzeno tem uma geometria similar à célula unitária de grafeno. J. Jang et. al. mostraram [49], recentemente, que conseguem produzir filmes contínuos de grafeno a baixa temperatura (300°C) usando um processo APCVD. Nesse mesmo trabalho, os autores propõem um modelo de crescimento onde ocorre uma dehidrogenização dos ciclos aromáticos para formar estruturas de anéis cíclicos ligados entre si. Esses núcleos acabam se estabilizando um com o outro por um processo de difusão na superfície do cobre. Com o grafeno crescido por esse método, transistores de efeito de campo foram fabricados e mostraram qualidades próximas aos dispositivos que usam grafeno crescido a alta temperatura. Os autores enfatizam sobre o papel chave do oxigênio que tende a atuar como um inibidor de reação.

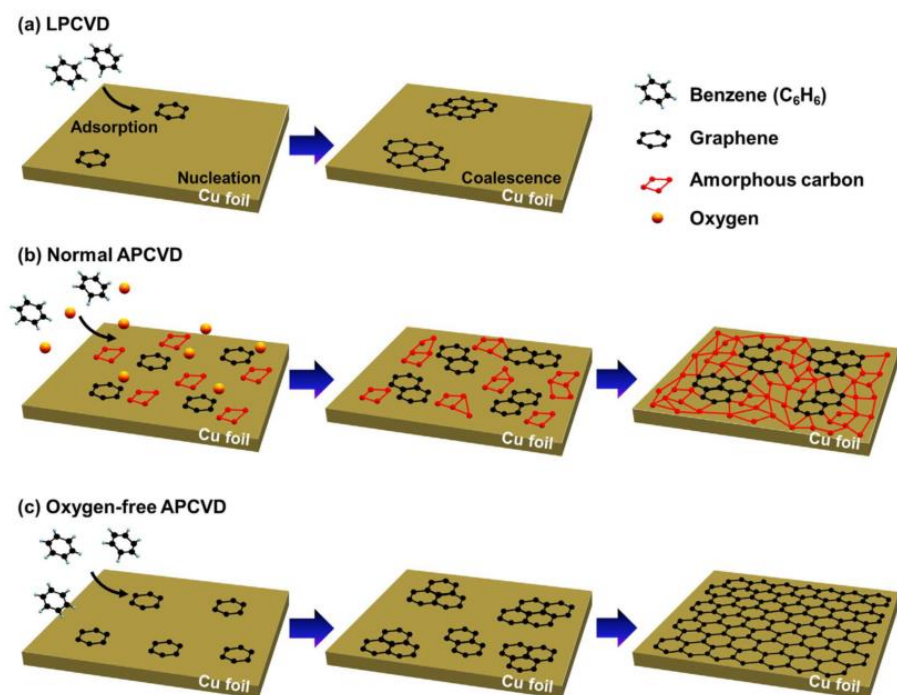


Figura 16: a) representação de um sistema LPCVD a baixa temperatura utilizando-se benzeno como precursor. Há uma coalescência entre os anéis aromáticos bem definida. b) representação de NAPCVD: a coalescência não acontece organizada, dando origem a um filme amorfo. c) NAPCVD com ausência de oxigênio: método mais eficiente para formar grafeno quase sem defeitos a baixas temperaturas. Figura retirada de [49].

#### 4.3.2 GRAFENO A PARTIR DE TOLUENO ( $C_6H_5CH_3$ )

O tolueno é uma molécula orgânica em forma de anel parecido com o benzeno, porém com uma função metil no lugar de um próton, e possui fórmula  $C_6H_5CH_3$ . A temperatura ambiente, o tolueno, assim como o benzeno, é encontrado na forma líquida e possui ponto de ebulição de  $110,6^\circ C$ . Essa pequena diferença entre tolueno e benzeno faz com que o tolueno fique menos estável e conseqüentemente deveria “quebrar” a mais baixa temperatura. Além disso, essa anisotropia poderia alterar os mecanismos de crescimento, pois a simetria hexagonal é quebrada. B. Zhang et. al. já produziram amostras usando o tolueno como precursor [50]. Os autores reportam crescimentos de grafeno com baixa densidade de defeitos a baixa temperatura ( $600^\circ C$ ), quando comparado com grafeno crescido com  $CH_4$ . Nesse trabalho, o foco foi mostrar que podemos obter filmes de espessura atômica e condutores de qualidade a temperaturas mais baixas. Isso é importante porque há interesse em usar tais materiais na produção de dispositivos

optoeletrônicos transparentes, onde substratos e moléculas orgânicas comumente utilizados são sensíveis a temperaturas usuais de crescimento de grafeno como por exemplo a 1050°C. As Figuras 17 (a) – (d) mostram imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras produzidas a 300°C, 400°C, 500°C e 600°C, respectivamente. No contexto desse trabalho, nos chamou muito atenção o formato retangular do grafeno. Na literatura, o grafeno formado a partir de metano [46,47] ou de moléculas com simetria hexagonal [49] cresce de forma isotrópica. Os cristais isolados têm formato de hexágono. Porém, nesse trabalho, parece que há uma direção preferencial de crescimento.

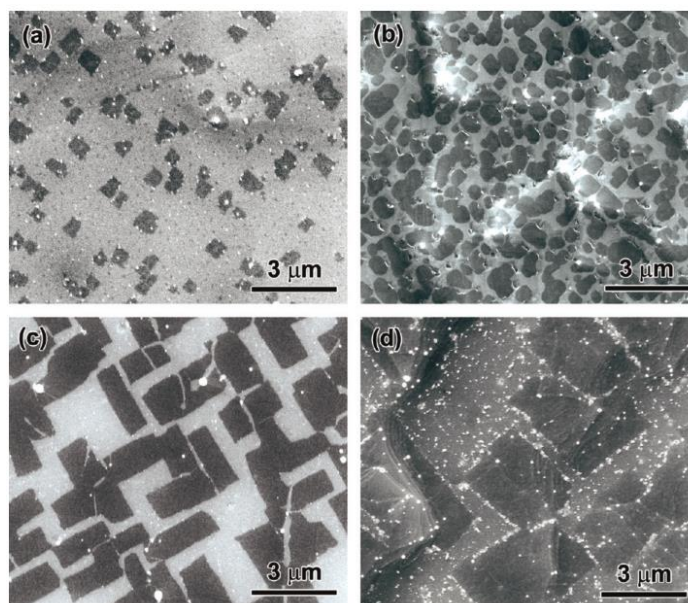


Figura 17: (a)-(d) Microscopia de varredura eletrônica de grafeno sobre cobre crescido a 300°C, 400°C, 500°C e 600°C, respectivamente. Figura obtida de [50].

#### 4.3.4 CRESCIMENTO DE MATERIAIS $sp^2$ A PARTIR DE PRECURSORES ORGÂNICOS COMPLEXOS

Pascal Ruffieux publicou uma série de trabalhos sobre sínteses ultracontroladas de nanofitas de carbono com as mais variadas morfologias [25,40,51–53]. Nesses trabalhos, os autores fazem uso de moléculas que atuam como monômeros. Essas moléculas são evaporadas em uma câmara de ultra alto vácuo sobre um substrato de ouro com orientação cristalográfica (111). A Figura 18 mostra o exemplo de fabricação tipo “*bottom-up*” usando um monômero chamado *10,10'-dibromo-9,9'-bianthryl*. As moléculas perdem o halogênio (Br) a 200°C. Ligações químicas ficam pendentes e os monômeros se ligam uns com os outros para se estabilizarem. A propagação dessa reação é muito parecida com um processo de polimerização. Para finalizar a reação, uma etapa de cura é realizada a 400°C e as nanofitas são formadas.

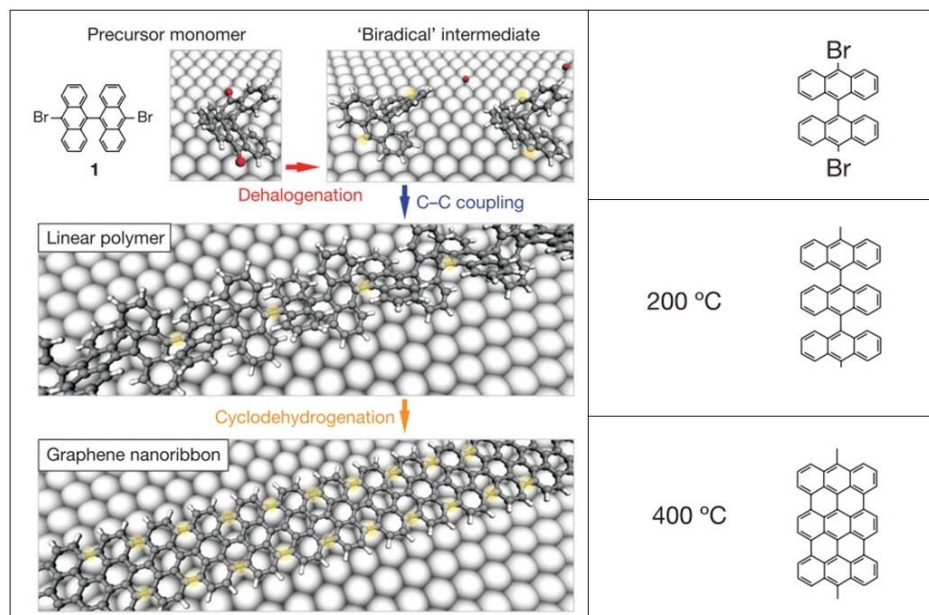


Figura 18: Descrição do processo de síntese de nanofitas de carbono por processo *bottom-up*. São mostradas as etapas de polimerização a 200°C e compactação para se obter fitas a 400°C. Figura adaptada de [40].

A Figura 19 (a) mostra uma imagem por microscopia de tunelamento do material obtido com o monômero acima citado. Observamos fitas com largura de aproximadamente 1nm e uma precisão de confecção em escala atômica. As Figuras 19 (b) e (c) são outros exemplos de síntese *bottom-up* realizadas por p. Ruffieux e colaboradores. Nesses casos, os autores usam moléculas com simetrias mais complexas. Nos parece extremamente relevante de perceber que são as modificações geométricas da molécula que guiam a morfologia da fita, pois os elementos químicos presentes nesses monômeros são os mesmos. A Figura 19 (b) mostra uma fita com forma de “serpentina”. Notemos que esse material foi empregado na fabricação de heterojunções de escala atômica [52]. A Figura 19 (c) mostra outro exemplo de síntese que resulta em fitas com junções laterais periódicas.

Esses são os resultados que deram origem à motivação dessa pesquisa: testar o impacto da morfologia do precursor sobre o grafeno sintetizado em modo APCVD (*Ambient Pressure CVD*). No caso dessa dissertação de mestrado usamos o benzeno e o tolueno, precisamente pela quebra de simetria unidirecional.

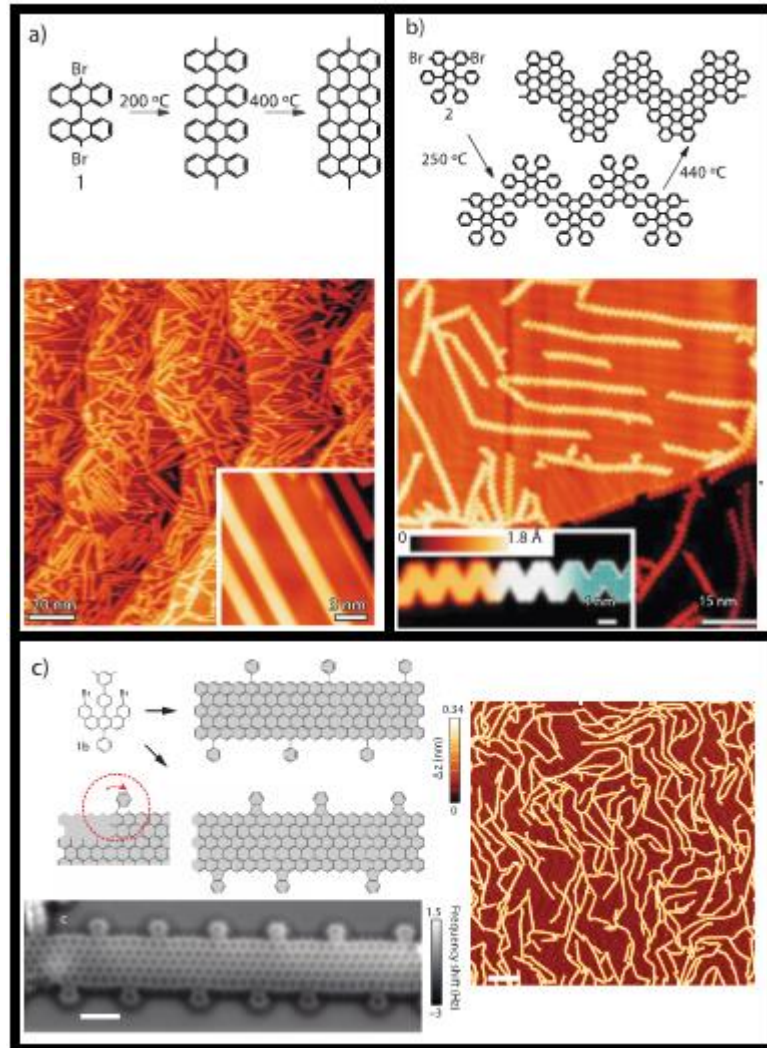


Figura 19: a) Monômero precursor utilizado para a síntese de nanofitas com formato específico. b) Nanofitas obtidas usando outro precursor com imagem STM abaixo. c) A partir de uma nova combinação molecular, o autor obtém nanofitas com junções laterais periódicas. Figura retirada de [54].

# V MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA A SÍNTESE DE GRAFENO POR CVD USANDO PRECURSORES LÍQUIDOS

---

O processo de crescimento de grafeno por APCVD usando precursores de carbono líquidos é muito parecido como o protocolo clássico de síntese usando  $\text{CH}_4$ . Nesse parágrafo, vamos expor os detalhes e cuidados experimentais necessários para garantir uma síntese controlada com uma fonte de carbono líquida.

As quatro etapas chaves da produção de grafeno são:

- Limpeza, redução e recristalização do cobre;
- Preparação e limpeza do sistema CVD;
- A sequência de injeção de gases;
- A flutuação e transferência do filme 2D produzido.

## 5.1 PREPARAÇÃO DAS FOLHAS DE COBRE

---

O crescimento do grafeno é feito em folhas de cobre policristalinas de 0,025mm de espessura. Como mostrado nas Figuras 20 (a) e (b), em um primeiro momento as folhas de cobre são mergulhadas em acetona e dois banhos de água deionizada (DI). Essa primeira etapa de limpeza consiste em remover resíduos orgânicos (gordura) da superfície do cobre. Podemos considerar essa primeira etapa como sendo uma etapa de limpeza grossa. Em seguida, as folhas de cobre são levadas a um banho em uma solução de 5g de  $\text{FeCl}_3$ , 10 ml de  $\text{HCl}$  e 100 ml de água DI (etapa (c) na Figura 20) para uma breve redução/polimento da superfície do cobre. Isto permite remover grande parte dos óxidos nativos da superfície do Cu. Essa etapa é realizada em um banho de ultrassom por ~ 40s. Depois disso, as folhas de cobre são colocadas em acetona para remover eventuais pedaços de polímeros residuais que podem ter sobrado na solução de cloreto de ferro. Finalmente, colocamos as amostras em um banho de água DI para remoção de vestígios remanescentes da solução. Secamos as folhas com jatos de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e as cortamos no formato desejado para o crescimento – geralmente retângulos de 1x2 cm. Assim, terminada a preparação das folhas de cobre, estas são introduzidas no interior do tubo de quartzo, que faz parte do sistema CVD ilustrado mais adiante, e o processo de crescimento CVD do grafeno pode ser iniciado.

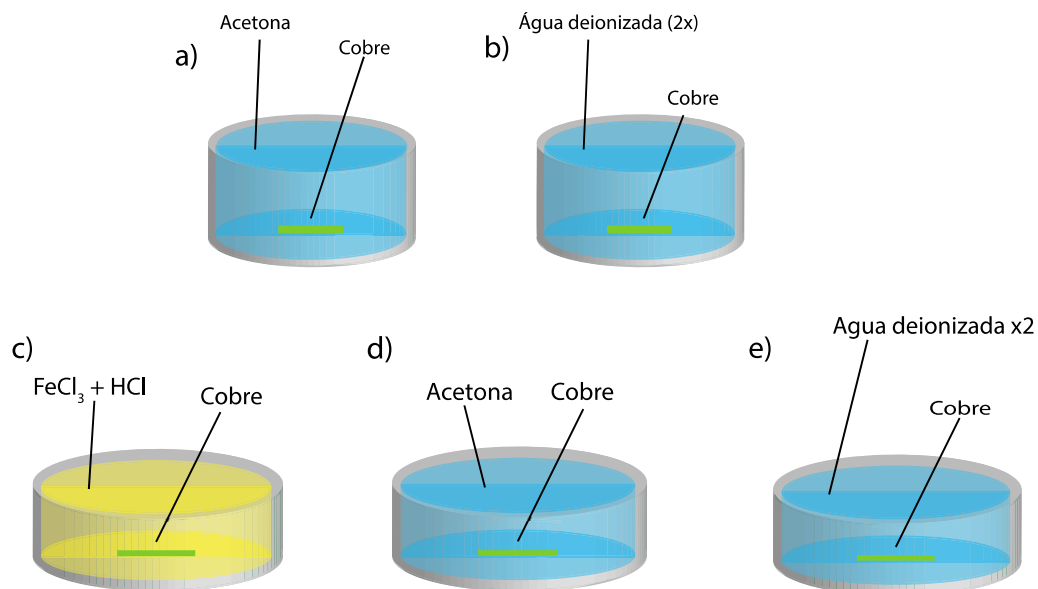


Figura 20: Processo inicial de limpeza do cobre em acetona /  $FeCl_3$  e água deionizada para remover gordura, óxido e defeitos da superfície.

## 5.2 PREPARAÇÃO E LIMPEZA DO SISTEMA CVD

O reator, lugar onde vai acontecer o crescimento do grafeno, é um tubo de quartzo. Para todas as sínteses, usamos o mesmo tubo de quartzo com diâmetro de 40 mm e 1 metro de comprimento. Antes de começar a síntese, é preciso limpar o tubo e garantir que não haja resíduos das outras reações. Isso é feito levando o tubo a  $1100^{\circ}C$ , mantendo o mesmo dentro do forno tubular dentro de uma capela para que o ar ambiente remova os resquícios entre uma reação e outra. Garantimos nessas temperaturas remover resíduos de materiais de carbono, já que eles poderiam interferir com o cobre durante a síntese.

Nesse trabalho, usamos precursores de carbono provendo de fontes líquidas. Esses líquidos são mais comumente chamados de solventes. Isso porque tendem a dissolver outros materiais orgânicos tais como gorduras ou polímeros. Ao longo dos trabalhos experimentais, observamos que os vapores de tolueno e de benzeno tendiam a difundir (adsorver) nas mangueiras de PVC da montagem experimental. Por causa disso, agregamos uma etapa de limpeza do sistema completo antes de qualquer síntese. Todas as conexões foram desmontadas antes de todas as sínteses e colocadas em uma estufa a vácuo a  $50^{\circ}C$ . A estufa de vácuo, apresentada na Figura 21 (a), atinge cerca de 762 InHg. Para garantir a dessorção do solvente realizamos 5 ciclos de vácuo a cada 15 minutos.

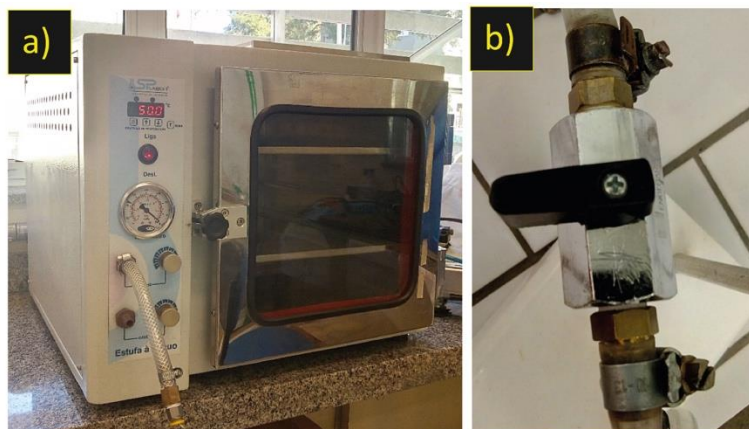


Figura 21: (a) Estufa utilizada para colocar as peças da montagem CVD. (b) Torneira de bola utilizada na nossa montagem.

### 5.3 CRESCIMENTO POR APCVD

---

Todas as reações foram realizadas em um sistema de deposição CVD construído no nosso laboratório. O forno tubular mostrado na Figura 22 (a) permite atingir temperaturas de até 1300°C. Dado que o catalizador, o cobre, funde a 1060°C, teremos sempre o cuidado de não ultrapassar a temperatura de 1050°C em todos os processos. Para controlar o transporte dos reagentes para o local de síntese (centro do forno), como mostrado na Figura 22 (b), usamos vários tipos de fluxímetros onde cada um está ligado a um cilindro de gás. O nosso sistema de crescimento é composto de três fluxímetros: dois com fundo de escala de 100sccm/min e um de fundo de escala de 5L/min (correspondente a 5000sccm). A interação dos fluxímetros está totalmente controlada via interface gráfica programada em Python. Também usamos uma placa Arduino para poder fazer a conversão digital / analógico das tensões elétricas necessárias para controlar os fluxímetros. As saídas de gases são montadas em um sistema de mangueiras com encaixe rápido, permitindo a rápida permutação da ordem ou mistura dos gases, o que dá um grau de liberdade a mais na realização de novos experimentos. A Figura 22 (c) resume de forma esquemática a montagem experimental especialmente desenhada para esse tipo de crescimento. Nesse esquema, vemos que os gases podem ser injetados por dois caminhos (setas verdes e fúcsia no esquema). O caminho marcado pelas setas verdes passa através de uma garrafa contendo o solvente a ser evaporado. No caminho colocamos duas chaves de bola que vão permitir dirigir o fluxo para um Becker ou para o forno. Isso porque antes de jogar os reagentes para o forno, limpamos o ambiente a fim de remover o oxigênio residual que pode estar contido no recipiente. No caminho fúcsia, injetamos dois gases: argônio e hidrogênio. O argônio tem



fluxos altos e serve como gás carreador/diluidor. O hidrogênio permite garantir que o ambiente dentro da câmara de reação esteja redutor, assim removendo qualquer oxigênio residual que possa estar presente na superfície do cobre. Finalmente os gases, na saída do tubo de quartzo, são liberados em um Becker cheio de água / glicerina para garantir que não haja refluxos de ar dentro do tubo de quartzo.

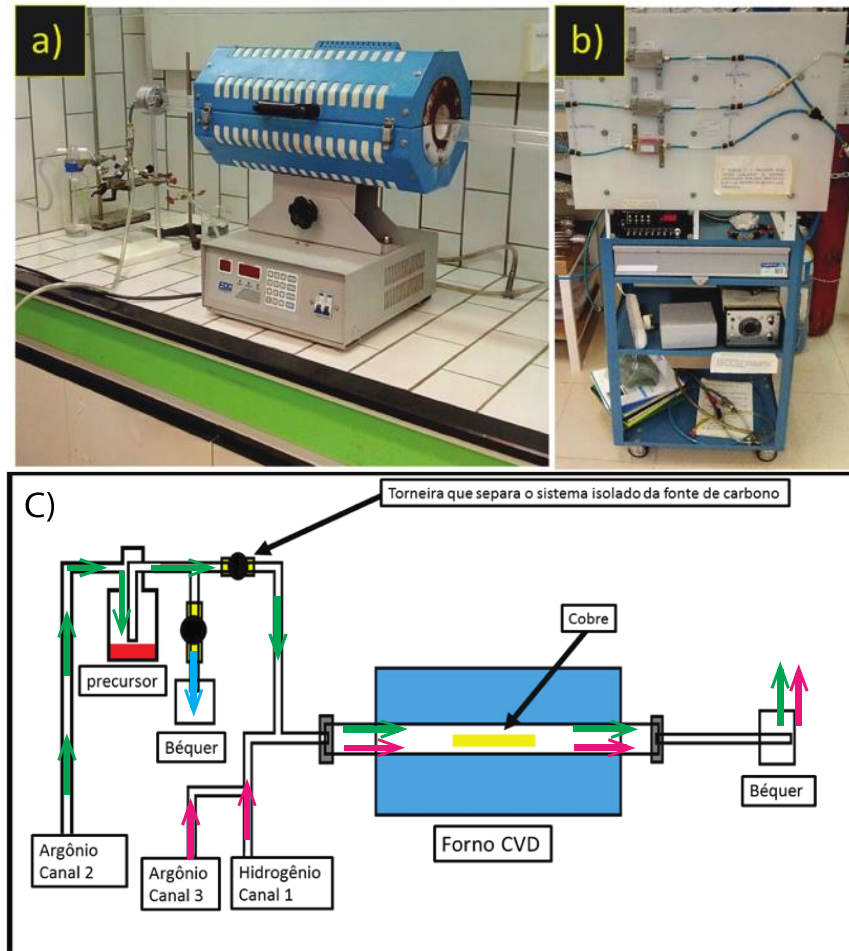


Figura 22: (a) esquema da montagem de síntese: garrafa de solvente / forno tubular, (b) painel de controle de fluxos e (c) esquema da montagem de síntese.

A figura 23 ilustra a dinâmica de fluxos de gases e rampas de temperatura de um processo de síntese típico. Todas as reações começam com uma etapa de recristalização do cobre a 1050°C. Durante essa etapa, o H<sub>2</sub> também reduz o cobre assim removendo óxidos residuais. Essa etapa de recristalização é feita durante 60 minutos. Em seguida o forno é resfriado até a temperatura de síntese desejada: 400-700°C. Trocamos as chaves da linha verde (Figura 22) para injetar o fluxo de precursor no tubo de quartzo. Mantemos o sistema nessa configuração por 30 minutos. Finalmente, fechamos a injeção de precursor e desligamos o forno e o deixamos resfriar até a temperatura ambiente pela própria inércia térmica.

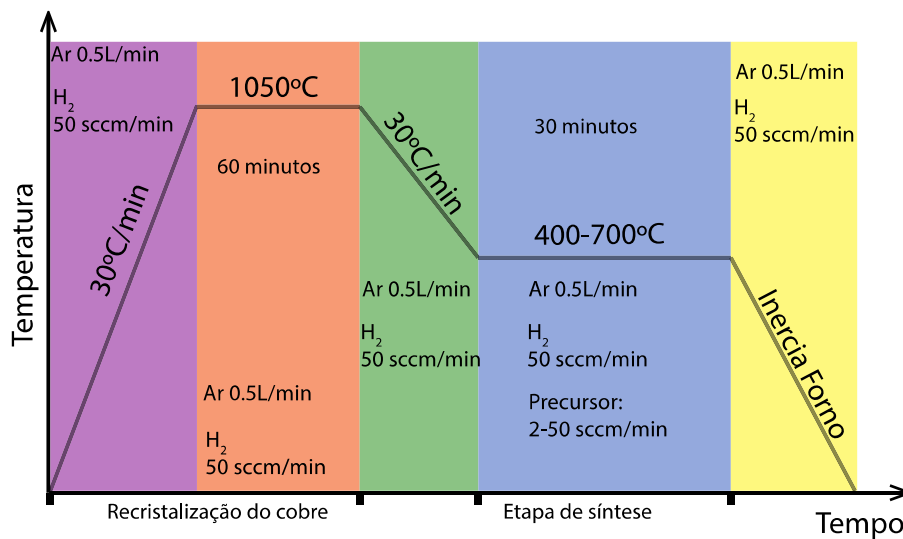


Figura 23: Esquema representando as rampas de temperatura e fluxos usados durante a síntese de grafeno.

#### 5.4 FLUTUAÇÃO E TRANSFERÊNCIA DO FILME 2D PRODUZIDO

Como mostrado na figura 24 (etapa 1 até 3), a folha de cobre, após o crescimento, está recoberta por material de carbono tipo  $sp^2$ . A face do catalisador que foi exposta diretamente aos gases é coberta com um filme de polimetilmetacrilato (PMMA). O PMMA, além de proteger o produto de síntese durante o processo de flutuação de eventuais contaminações, permite dar uma resistência mecânica ao filme 2D. O filme protetor é obtido por evaporação de uma gota de PMMA diluída em clorofórmio com concentração de 3mg/mL.

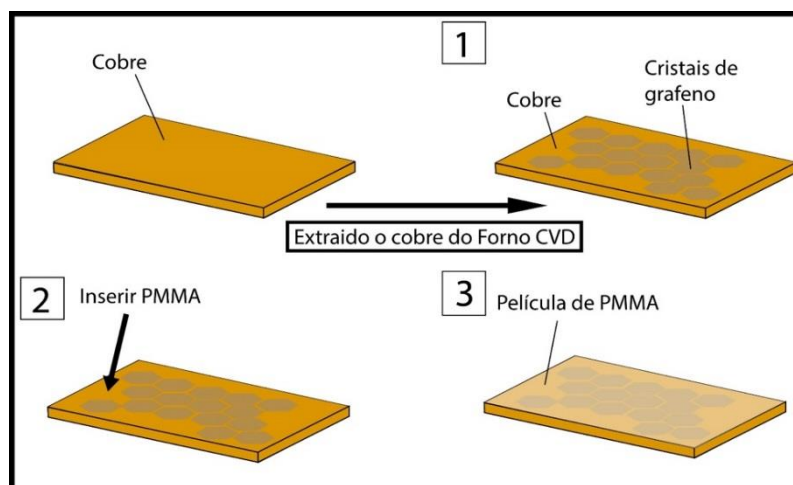


Figura 24: Preparação e proteção com uma camada de PMMA do filme crescido antes de levá-lo para a flutuação.

Como apresentado na Figura 25 (etapas 1 e 2), o processo de corrosão permite retirar o cobre usando uma solução de cloreto de ferro (5g) com HCl (10ml) para 100ml de água deionizada. Após a total remoção do cobre, temos um filme de PMMA/material 2D flutuando na superfície da solução. Agora é preciso “pescar” a membrana flutuante com uma lâmina de vidro e colocar essa membrana em uma vasilha com água DI para limpeza de impurezas e contaminação do grafeno, como mostrado na Figura 25 (etapas 3 - 4). Repetimos essa etapa 3 vezes, durante a qual a água DI é trocada cada 30 minutos. Isso é feito para garantir a remoção completa do cloreto de ferro, que pode ficar adsorvido na superfície do grafeno. Depois disso, o grafeno está pronto para ser transferido para qualquer substrato desejado, exceto substratos que solubilizem em água. A etapa 4 mostra o processo de transferência para um substrato de ( $Si/SiO_2$ ) com 300 nm de ( $SiO_2$ ). Esse substrato permite uma fácil avaliação da qualidade da transferência, pois com esse tipo de substrato podemos identificar por contraste ótico em um microscópio se há ou não grafeno. Os passos 5-6 mostram a remoção do filme de PMMA. Isso é feito deixando a amostra em vários banhos de acetona. Assim, o material sintetizado fica pronto para ser caracterizado.

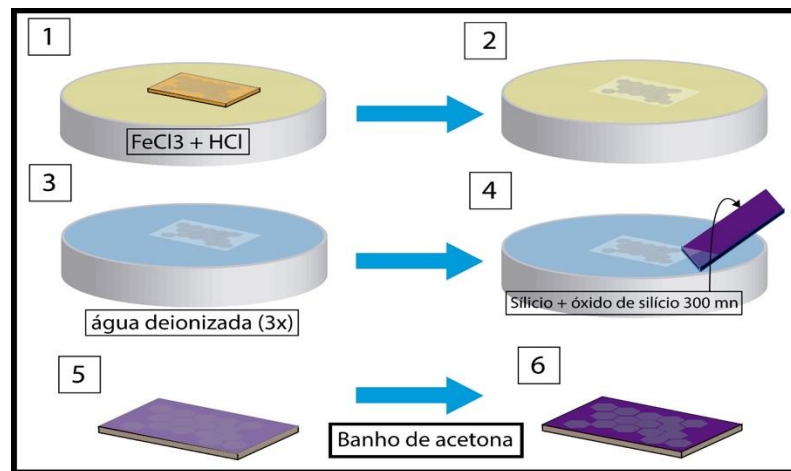


Figura 25: processo de remoção e transferência do material 2D por corrosão e flutuação.

## VI CRESCIMENTO DE MATERIAIS SP<sup>2</sup> USANDO BENZENO OU TOLUENO COMO PRECURSOR

---


Nessa seção vamos apresentar os resultados obtidos nos crescimentos das amostras de grafeno usando dois tipos de precursores de carbono: benzeno e tolueno. Nesse estudo, vamos tentar responder às seguintes perguntas: 1- Existe uma correlação entre a simetria da molécula precursora e a morfologia do grafeno obtido? 2- Qual é o impacto dos parâmetros de síntese sobre o crescimento e a cristalinidade do grafeno?

### 6.1 - OBSERVAÇÕES GERAIS RELACIONADAS AO CRESCIMENTO USANDO UM SOLVENTE ORGÂNICO COMO PRECURSOR

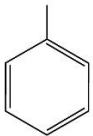
---

A Figura 26 mostra o sumário das sínteses que foram realizadas neste trabalho. Como indicado na figura, usamos como parâmetros livres de crescimento a temperatura do forno e o fluxo de gás que passa pelo recipiente contendo o solvente orgânico. As figuras 26 (a) e (b) apresentam em quais condições houve produção de material de carbono sp<sup>2</sup> usando benzeno e tolueno como precursores, respectivamente. Essas conclusões são baseadas na análise dos espectros Raman das amostras, apresentados mais adiante.

a)				b)					
		sccm					sccm		
°C		2	10	50	°C		2	10	50
400		×	×	✓	500		×	×	✓
500		×	✓	✓	600		×	×	✓
600		×	✓	✓	700		×	✓	✓



Benzeno



Tolueno

Figura 26: Tabela mostrando sínteses realizadas em função do fluxo e da temperatura para (a) benzeno e (b) tolueno como fontes de carbono. Os sinais verdes confirmam a presença de material sp<sup>2</sup> após síntese, e a cruz vermelha indica que não houve material sintetizado.

A primeira observação que podemos fazer em relação a ambos experimentos é que as faixas de temperatura de síntese usadas (500°C-700°C para o benzeno e 400°C – 600°C para o tolueno) são relativamente baixas quando comparadas às temperaturas de crescimento por metano [47], que é 1050°C. É interessante que nos nossos experimentos sempre encontramos uma condição para a qual existe material  $sp^2$  para um dado precursor, a diferentes temperaturas. Resultados da literatura mostram crescimentos em temperaturas ainda menores [1]. Ao que parece, nessas sínteses precisamos aumentar a quantidade de precursor no reator (fluxo de argônio mais precursor) para obter algum tipo de crescimento com temperaturas menores, assim indicando que não chegamos ao mínimo de temperatura possível. Para poder chegar a temperaturas de síntese mais baixas, acreditamos que precisamos maximizar a probabilidade de coordenação entre ciclos aromáticos. Em trabalhos futuros, pretendemos testar condições tais como aumentar drasticamente o tempo de síntese, mantendo um fluxo baixo, e também aumentar o fluxo de moléculas orgânicas.

## 6.2 GRAFENO CRESCIDO A PARTIR DE BENZENO

---

### 6.2.1 IMPACTO DA TEMPERATURA DE CRESCIMENTO

Conforme mostrado na Figura 26, houve crescimento de material de carbono sobre toda a faixa de temperaturas quando usamos fluxo de precursor de 50 sccm. Sendo assim, usaremos as amostras crescidas com esse fluxo para entender o impacto da temperatura sobre os mecanismos de crescimento. A nossa primeira análise se baseia em observações morfológicas das amostras usando imagens obtidas por microscopia de eletrônica de varredura (MEV). Esses experimentos foram realizados no INMETRO, graças a nossa colaboração com a Divisão de Metrologia de Materiais. As imagens foram obtidas com uma corrente de elétrons de 0.1 nA e uma tensão de aceleração de 8kV. Na Figura 27, cada amostra é observada com aumento médio (escala micrométrica), o que permite ter uma visão geral do crescimento (homogeneidade). Cada uma dessas amostras foi observada com aumentos (escala nanométrica) maiores, assim permitindo enxergar detalhes morfológicos locais dos filmes crescidos. Os pares de imagens (a)-(b), (c)-(d) e (e)-(f) correspondem às amostras crescidas a 500°C, 600°C e 700°C respectivamente.

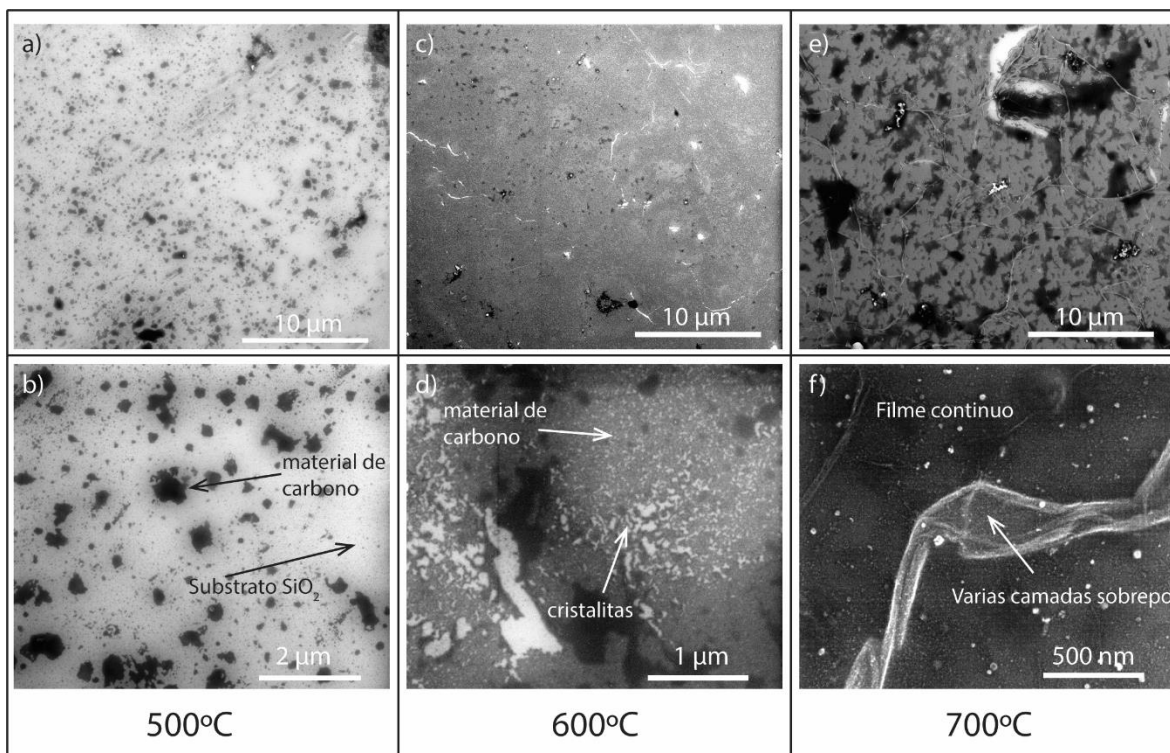


Figura 27: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras crescidas com benzeno a temperaturas (a)-(b) 500°C, (c)-(d) 600°C, (e)-(f) 700°C.

Comparando as micrografias, observamos que, ao aumentar a temperatura de crescimento, os filmes de carbono tendem a ficar contínuos. A 500°C, as amostras são feitas de grãos isolados de material de carbono. O tamanho dos cristalitos varia de poucas dezenas de nanômetros até 500 nm. Já a 600°C, a amostra cobre quase que a totalidade do substrato de Si/SiO<sub>2</sub>. A micrografia mostrada em (d) detalha a estrutura das rachaduras do filme. É interessante notar que o filme parece ser formado por inúmeros cristalitos de dimensões nanométricas. Finalmente, a 600°C, o material crescido cobre totalmente o substrato, ou seja, os filmes são contínuos. A micrografia (f) revela a existência de várias camadas que começam se sobrepor. Em primeira aproximação, poderíamos entender que, ao aumentar a temperatura do forno, fornecemos mais energia cinética às moléculas de benzeno, o que facilita a crescimento dos filmes. Porém, as análises Raman dessas amostras revelam outra informação. A Figura 28 mostra os espectros Raman obtidos com laser de excitação de comprimento de onda de 633nm das amostras crescidas a 500°C, 600°C e 700°C. Os espectros mostrados na Figura 28 são espectros representativos do espectro médio obtido nessas amostras.

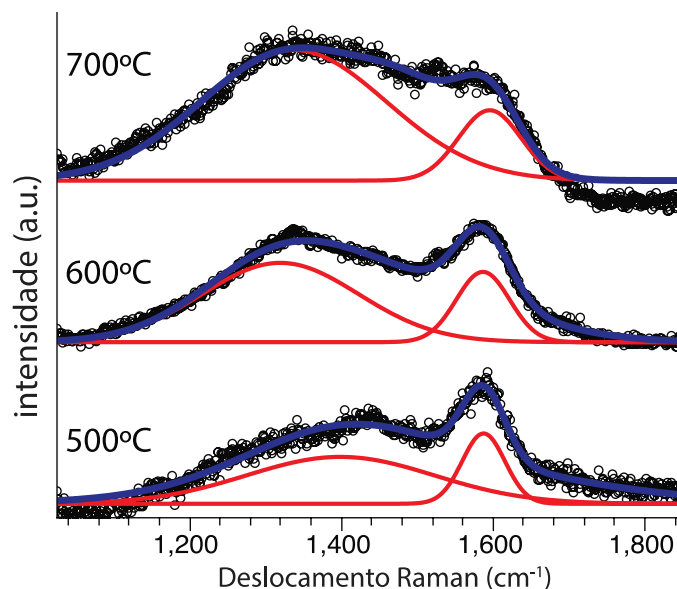


Figura 28: Espectros Raman das amostras crescidas com fluxo de precursor de 50sccm a várias temperaturas: 500°C, 600°C e 700°C. Os espectros foram obtidos com uma linha de laser de comprimento de onda 633nm. Os pontos experimentais são representados por círculos pretos, as curvas vermelhas são as bandas G e D ajustadas e a curva azul representa a soma final dos dados experimentais.

A Figura 28 mostra espectros Raman na faixa de 1100 – 1850  $\text{cm}^{-1}$ . Nessa faixa de números de onda, podemos observar o pico de primeira ordem, a banda G, situada em 1590  $\text{cm}^{-1}$  [30]. Usamos a intensidade dessa banda, representativa da existência de uma rede de carbono com simetria hexagonal, para normalizar o espectro. Isso nos permite comparar a evolução da banda D situada aproximadamente a 1345  $\text{cm}^{-1}$  em função da temperatura. Lembramos que a banda D se origina de um processo de segunda ordem que envolve absorção de um fônon do ramo  $i\text{LO}$  com momento não nulo e que a conservação do momento é garantida pelo retroespalhamento do elétron por um defeito [30]. O defeito pode ser uma vacância de um átomo de carbono, um carbono com hibridação  $\text{sp}^3$ , ou inserção de heteroátomo. Os defeitos podem ser de uma dimensão (1D) por quebra da simetria hexagonal. Por exemplo, bordas zigzag, fronteiras de grão [30] são defeitos que ativam a banda D. O resultado observado é contra intuitivo, pois a banda D tende a crescer e alargar conforme vamos aumentando a temperatura do sistema. Isso significa que apesar do filme ser mais contínuo, ele fica cada vez mais defeituoso [30]. A definição do que é um defeito da rede do grafeno é múltipla. A segunda explicação fica coerente com as observações por microscopia MEV, pois de fato vimos que, ao aumentar a temperatura, o grão do grafeno tende a ficar menor. Fisicamente, isso significa que

o elétron excitado sempre tem uma borda/fronteira de grão perto o suficiente para permitir um processo de espalhamento do tipo banda D. O alargamento das bandas tem a ver com o fato de estar em um regime de amorfização da amostra. Lembramos que a banda D existe por causa da presença da rede hexagonal. Par ter banda D, precisamos ter espalhamento do ponto K até K' da primeira zona de Brillouin e então uma estrutura com algum carbono  $sp^2$ .

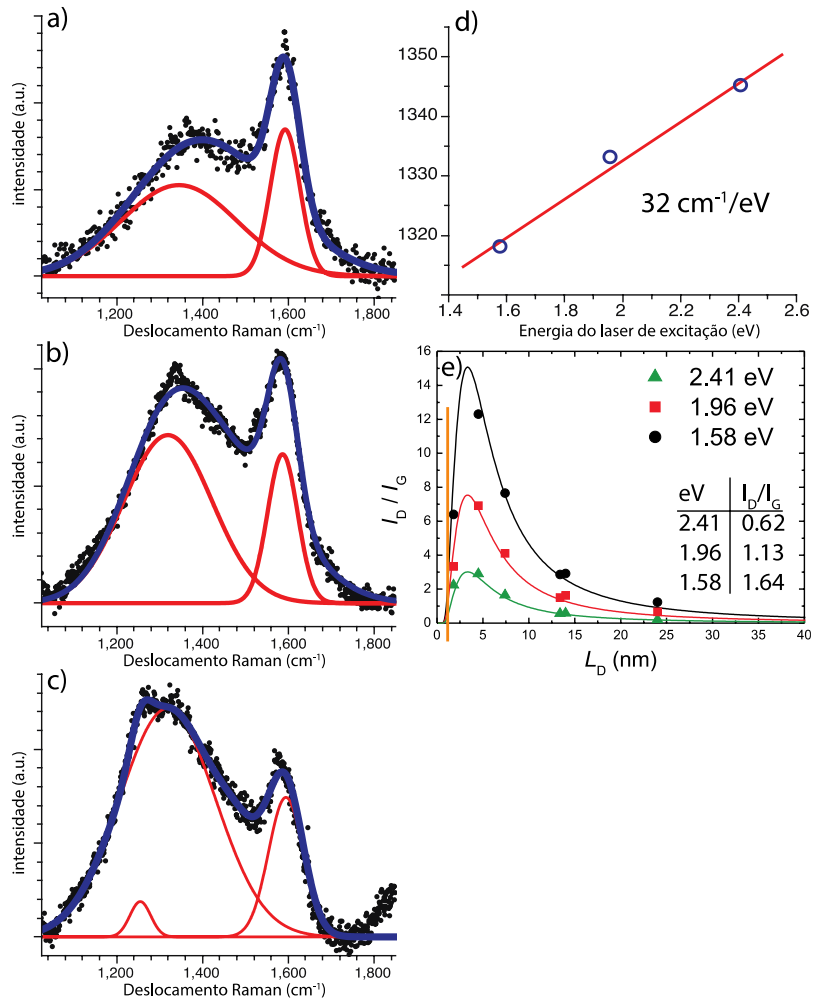


Figura 29: (a)-(c) espectro Raman da amostra crescida a 600°C com fluxo de 50sccm de precursor. As medidas são feitas com laser de excitação de 2.41, 1.96 e 1.58 eV respectivamente; (d) relação de dispersão da banda D e (e) distância média entre defeitos no material crescido.

Acreditamos que uma das razões do aumento da desordem do cristal conforme aumentamos a temperatura do forno provém da estabilidade térmica do benzeno. De fato, para organizar átomos de carbono em um padrão hexagonal é preciso fornecer ao sistema uma maior energia, pois o crescimento por fonte de carbono contendo um único átomo de carbono (metano) são feitas a 1050°C [47]. Nesse caso, a molécula já tem a simetria da rede, e os resultados



experimentais indicam que é fundamental de manter a formato do “monômero” a ser repetido na rede cristalina. Caso contrário, o crescimento será feito por uma fonte de oligômeros (2 até 6 átomos de carbono) não homogênea. Ao aumentar a temperatura, tendemos a ionizar o benzeno e conseqüentemente dificultar a propagação organizada da rede.

As medidas Raman permitem inferir mais propriedades físicas das amostras crescidas. As figuras 29 (a)-(c) mostram os espectros Raman da amostra crescida a 600°C com fluxo de precursor de 50sccm. As medidas forem feitas com energias de excitação de 2.41, 1.96 e 1.58 eV, respectivamente. Conforme observado previamente [30] a intensidade da banda D decai com dependência de quatro ordens de grandeza, em relação ao comprimento de onda do laser utilizado. Nos parágrafos introdutórios, mostramos que o processo de segunda ordem duplamente ressonante da banda D resulta do espalhamento de elétron excitado de um ponto próximo a um cone de Dirac (ponto K) até o ponto K'. Como a distribuição de banda perto do nível de Fermi é linear, o momento do fônon necessário para ativar o processo Raman da banda D é proporcional à energia do laser de excitação. Em amostras com poucos defeitos essa relação de dispersão é de  $50\text{cm}^{-1}/\text{eV}$  [30]. Porém, no nosso experimento, observamos que a dispersão da banda D é de  $32\text{cm}^{-1}/\text{eV}$ . Esse fenômeno pode ocorrer por renormalização da distribuição de banda ou por renormalização da distribuição de fônons [55]. Ambas justificativas seriam provenientes da amorfização devida a alta concentração de ligações  $sp^3$ .

A espectroscopia Raman é uma boa ferramenta para quantificar o grau de grafitação das amostras de carbono. A Figura 29 (e) foi retirada dos trabalhos de Cançado et. al., que investiga a relação que tem entre a intensidade da banda D com relação à banda G ( $I_D/I_G$ ) e a distância entre defeitos ( $L_D$ ). Nesse artigo, os autores observam que a intensidade relativa da banda D aumenta conforme a distância entre defeitos aumenta. O máximo de intensidade  $I_D/I_G$  é uma representação do limite de amorfização do grafeno. Entendemos que distâncias  $L_D$  pequenas correspondem a concentrações altas de defeitos. Após um certo limite, a rede hexagonal começa a sumir e o grafeno considera-se mais amorfo que cristalino. As curvas apresentadas na figura 29(e) mostram que a intensidade  $I_D/I_G$ , para um certo tipo de defeito alcança o seu máximo no valor  $L_D = 5\text{nm}$ . A tabela de *inset* da figura 29(e) mostra a evolução de  $I_D/I_G$  em função da energia do laser para a amostra crescida nesse trabalho. O resultado correspondente é apontado na mesma figura com a barra laranja, que mostra que a distância entre defeitos dessa amostra é de poucos nanômetros.

### 6.2.2 IMPACTO DA CONCENTRAÇÃO DO PRECURSOR SOBRE O CRESCIMENTO.

Dos resultados acima citados, entendemos que uma síntese de grafeno usando benzeno como precursor deve ser realizada a baixa temperatura em condições que maximizam a dehidrogenização da molécula orgânica. Outro parâmetro que pode afetar a qualidade das amostras é o fluxo de precursor injetado durante a síntese, que irá mudar a concentração de moléculas no ambiente de crescimento. Se aumentamos a quantidade de moléculas passando na superfície do cobre, também aumentamos a probabilidade de uma dessas moléculas se ligar com um núcleo/semente existente. As Figuras 30 (a) e (b) são micrografias de amostras crescidas a 600°C usando fluxos de precursor de 10 e 50 sccm, respectivamente. As Figuras 30 (c) e (d) mostram amostras crescidas a 700°C, também usando fluxos de 10 e 50 sccm, respectivamente. Observa-se que os cristalitos são maiores quando fluxos menores são usados, apesar de se obter uma área coberta de grafeno menor. Em especial, observamos na micrografia (c) (700°C, 10 sccm) que os cristalitos têm a simetria hexagonal da molécula original. Esses resultados que nos fazem concluir que amostras de alta cristalinidade (menos bordas) poderão, no futuro, ser obtidas com fluxos menores e eventualmente poderão cobrir toda a amostra aumentando-se o tempo de crescimento.

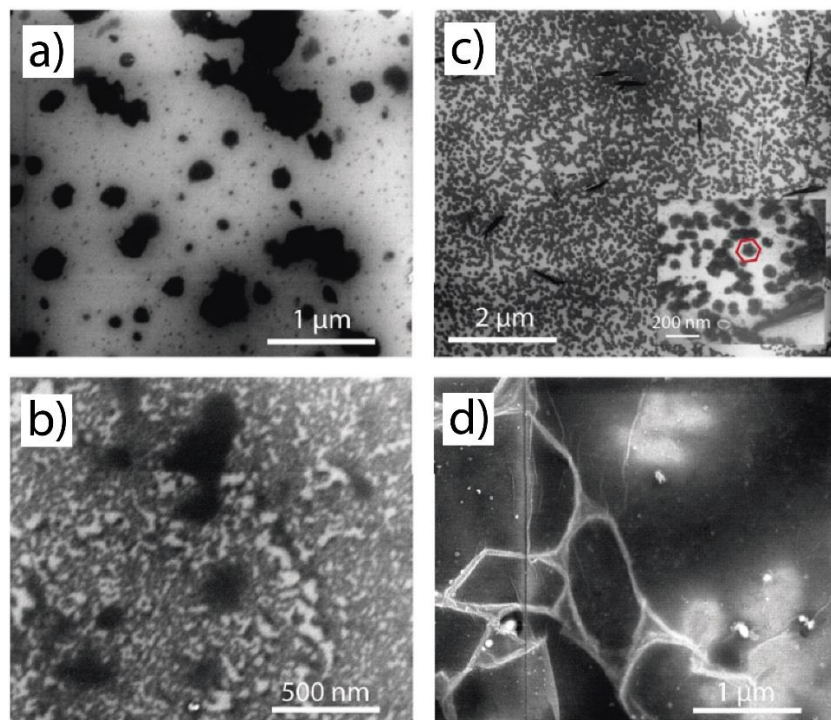


Figura 30: (a)-(b) Micrografias MEV de uma amostra crescida a 600°C usando 10 e 50 sccm de precursor, respectivamente; (c)-(d) micrografias MEV de uma amostra crescida a 700°C usando 10 e 50 sccm de precursor, respectivamente.

### 6.3 GRAFENO CRESCIDO A PARTIR DE TOLUENO

Nessa seção vamos observar os resultados dos crescimentos de materiais de carbono  $sp^2$  usando o Tolueno como precursor da reação. Queremos agora dar elementos de resposta à primeira pergunta feita no começo dessa dissertação: existe uma correlação entre a simetria da molécula precursora e a morfologia do grafeno obtido?

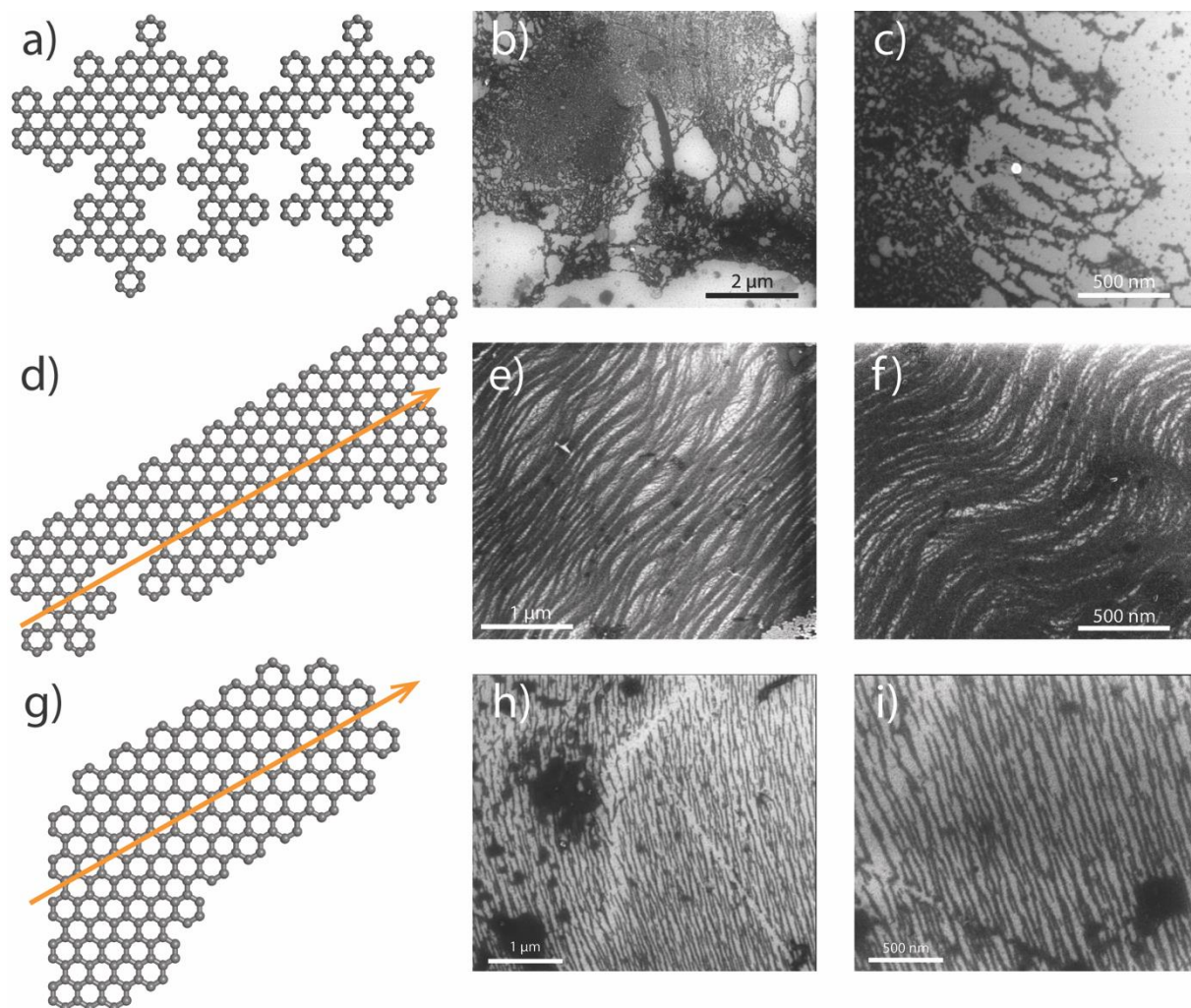


Figura 31: (a), (d) e (g) são resultados de simulação de crescimento de grafeno usando tolueno como precursor mudando a estatística de combinações possíveis. A seta laranja indica a direção preferencial de crescimento (b)-(c), (e)-(f) e (h)-(i) são micrografias de grafenos crescidos a 400, 500 e 600°C, respectivamente.

Nos parágrafos introdutórios, mostramos sínteses realizadas usando benzeno e tolueno [49,56], encontradas na literatura, onde os produtos de reação têm simetrias distintas. Nos chamou a atenção o fato dos autores não questionarem a perda da simetria hexagonal ao usar tolueno. As Figuras 31 (b)-(c), (e)-(f) e (h)-(i) mostram micrografias de grafenos crescidos a 400, 500 e 600°C, respectivamente. O fluxo usado é de 50 sccm, menos para o crescimento a 600°C onde o fluxo é de 10sccm. Essa mudança de fluxo nesta figura foi feita para que fosse possível visualizar nas micrografias as fitas de grafeno e não muda a discussão relevante nessa sessão pois os crescimentos com mesmo fluxo usado nas temperaturas mais baixas (50 sccm) também geraram fitas (discutidas na Figura 6), mas as espessuras das mesmas são muito pequenas para serem visualizadas com os recursos MEV que usamos nesta etapa de caracterização. Dependendo da temperatura de crescimento, podemos aproveitar a anisotropia da molécula de tolueno e crescer nanofitas de carbono com poucas dezenas de nanômetros de largura. As imagens (a), (d) e (g) da Figura 31 são resultados teóricos obtidos pelo estudante João Paulo A. de Mendonça, aluno de doutorado do Prof. Sato, ao simular o crescimento do grafeno adaptando um algoritmo de evolução genética à ciência dos materiais. A cada simulação associamos uma temperatura, cujo resultado de crescimento associado é mostrado ao lado da simulação correspondente. Na simulação leva-se em conta moléculas perfeitamente dehidrogenadas no vácuo, sem levar em consideração a degradação térmica da molécula. Cada passo de crescimento consiste em estudar qual seria a peça agregada ao cluster existente, dando prioridade às moléculas “filhas” que tem menor energia. Cada uma das imagens corresponde ao fato que deixamos agregar uma quantidade diferente de elemento de tolueno dehidrogenado a cada passo da simulação (1, 10 ou 100 elementos, respectivamente, para (a), (d) e (g)) baseando-se na regra de probabilidade maior para o menos energético. As simulações da Figura 32 mostram claramente uma correlação entre a morfologia do produto de reação e a quantidade de moléculas fornecidas a cada passo. Quando o grafeno cresce “devagar”, ou seja, cada etapa de crescimento tem poucas moléculas se apresentando para entrar na rede do grafeno, a probabilidade de se ter um grafeno formado por linhas estreitas com direções aleatórias é altamente provável. Ao aumentar a quantidade de moléculas agregadas ao mesmo tempo dentro da estrutura a cada passo de crescimento, a tendência é de se obter um grafeno crescido em forma de nanofitas de carbono. Nas micrografias, a 500°C observa-se fibras entrecruzadas. Finalmente a 600°C obtivemos fitas alinhadas. Tudo indica que o metil do tolueno induz uma direção preferencial de crescimento.

Agora, como fluxo de precursor ou a temperatura podem se relacionar com a quantidade de “filhos” agregadas ao cluster entre dois passos de crescimento teórico, justificando a associação teórico-experimental feita na Figura 32? O fluxo talvez seja o parâmetro mais óbvio, pois ao aumentar a quantidade de moléculas na vizinhança da folha de cobre, obviamente aumentamos a probabilidade de uma molécula estabilizar na rede de grafeno. Agora a temperatura tem um papel indireto correlacionado com essa densidade de moléculas agregadas. Do experimento anterior, entendemos que a temperatura alta demais não convém, pois quebra a molécula orgânica, o que tende a deixar o crescimento aleatório e amorfo, assim comprometendo a formação de carbono  $sp^2$ . Porém, a temperatura fornece a energia necessária à remoção dos prótons do ciclo aromático. Essa etapa é fundamental porque se não as moléculas de tolueno ficam inativas na reação, ou seja, não estão disponíveis para crescimento. A menor disponibilidade a menores temperaturas pode, então, ser associada a uma menor quantidade de moléculas por passo na simulação.

Vamos tratar de entender como, o fluxo de precursor ou a temperatura, podem se relacionar com a quantidade de “filhos” agregados ao cluster entre dois passos de crescimento teórico. O fluxo, talvez seja o parâmetro mais óbvio, pois, ao aumentar a quantidade de moléculas na vizinhança da folha de cobre, obviamente aumentamos a probabilidade de uma molécula estabilizar na rede de grafeno. A temperatura tem um papel correlacionado com essa densidade de moléculas agregadas de forma indireta. Do experimento anterior, entendemos que a temperatura alta demais não convém, pois desnatura a molécula orgânica. Isso que tende a randomizar o crescimento, assim comprometendo a formação de carbono  $sp^2$ . Porém, a temperatura fornece a energia necessária à remoção dos prótons do ciclo aromático. Essa etapa é fundamental porque se não as moléculas de tolueno ficariam inativas na reação. Notemos que o fluxo das reações correspondentes às imagens (h) e (i) é de 10 sccm enquanto as outras sínteses da figura são feitas a 50 sccm. Essa escolha foi feita para ilustrar melhor as nossas conclusões. A seguir, vamos tratar do caso especial do material crescido a 600°C com 50 sccm de fluxo de precursor. Como dito anteriormente, as fitas crescidas com esses parâmetros não são visíveis, mas podemos inferir sua existência pelo espectro Raman.

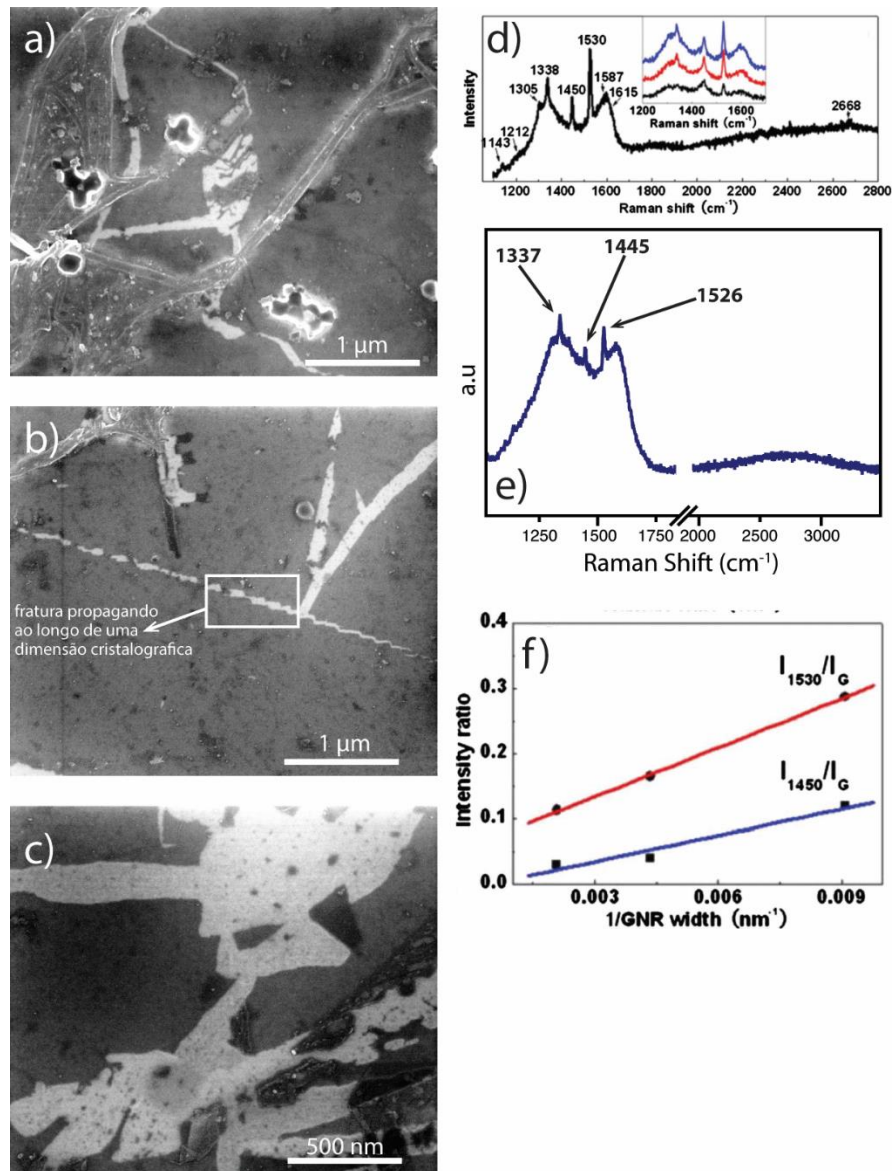


Figura 32: - (a)-(c) micrografias do material  $sp^2$  crescido com tolueno a  $600^\circ\text{C}$  e 50 sccm de precursor. (d) Espectro Raman de uma nanofita de aproximadamente 20nm de largura, tirada de [42]. (e) Espectro Raman do material mostrado em (a)-(c) e (f) relação de intensidades das bandas relativas às nanofitas normalizadas pela banda G em função do inverso da largura da fita, tiradas de [42].

As Figuras 32 (a)-(c) mostram micrografias do crescimento a  $600^\circ\text{C}$  e 50 sccm de precursor. Apesar de não se observar nanofitas, há certas características nas imagens que indicam sua presença. A imagem MEV da Figura 3 (a) mostra que, nessas condições, formamos um filme cobrindo quase totalmente o substrato de Si/SiO<sub>2</sub>. A imagem na Figura 3 (b) mostra uma rachadura do filme. Esse fenômeno é comum de acontecer durante o processo de transferência. As tensões mecânicas criadas durante a deposição do filme acabam rachando o filme. O que é

menos comum de se observar é a propagação da frente de fratura dando passos tipo “escadas”. O grafeno tem uma simetria hexagonal. As duas direções cristalográficas principais fazem um ângulo de 30 graus entre elas. Quando depositado por exfoliação micromecânica [21], as folhas de grafeno raramente mostram somente ângulos de 90 graus. Esse padrão de propagação de fratura indica uma certa anisotropia das propriedades mecânicas, como se fosse energeticamente mais favorável rasgar a folha em uma certa direção, indicando a presença de fitas. A Figura 32 (d) é um espectro Raman retirado da referência [42], referente a uma nanofita de aproximadamente 20 nm de largura, cuja imagem foi mostrada na Figura 13 da sessão 3.4. Nesse trabalho, os autores fizeram medidas por espectroscopia Raman em vários tipos de nanofitas e eles observam a presença de picos extremamente finos a  $1530\text{ cm}^{-1}$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$ . Nesse trabalho, os autores propõem, via cálculo teórico, que esses picos se originam dos modos de vibrações de bordas hidrogenadas tipo zigzag ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ) e armchair ( $1530\text{ cm}^{-1}$ ). A Figura 32 (e) é um espectro Raman obtido com uma linha de laser de 633 nm de comprimento de onda. A similaridade do espectro Raman com o resultado obtido no trabalho de W. Ren [42] é surpreendente. Isso sugere novamente que, o que parece ser um filme, pode ser um conjunto de nanofitas justapostas de forma muito organizada. Finalmente, a Figura 32 (f) mostra a dependência linear que da intensidade relativa dos picos a  $1530\text{ cm}^{-1}$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$  normalizados pela intensidade da banda G em função do inverso da largura da fita, retirado da referência [42]. Essa relação é fácil de se entender se considerarmos que esses modos de vibração são específicos das bordas das fitas. Assim, ao aumentar a largura da fita, a intensidade desses modos acaba sendo diluída pela quantidade dos modos próprios do carbono  $sp^2$ , mais especificamente a banda G. Comparando nossos resultados com a previsão feita pelo modelo acima citado, devemos ter um filme composto de nanofitas com larguras inferiores a 30 nm. Para confirmar esses resultados, futuramente faremos umas imagens por microscopia eletrônica de transmissão.

# CONCLUSÃO

---

Neste trabalho, foram apresentados métodos de crescimento de grafeno por deposição química a vapor a pressão ambiente utilizando-se fontes de carbono líquidas - tolueno e benzeno. A fonte mais comumente usada para a síntese CVD é o metano, gerando folhas de material  $sp^2$  em escalas macrométricas, de até 30 polegadas. O controle dos parâmetros de síntese e qualidade do catalisador - uma folha de cobre - são cruciais para a qualidade do grafeno obtido. Filmes bidimensionais de alta mobilidade elétrica podem ser obtidos e utilizados em protótipos de dispositivos eletrônicos ou eletroluminescentes. Esses filmes são transparentes, flexíveis e sustentáveis, já que são feitos somente de carbono. São então uma alternativa interessante para substituir outros materiais, tais como óxidos condutores, polímeros, e outros materiais mais caros ou menos ecológicos.

Com o sucesso do crescimento utilizando-se metano, grafeno crescido por vias líquidas se justifica por outras possibilidades: (i) o grafeno pode ser crescido dopado misturando-se ao solvente precursor um composto que contenha um heteroátomo a ser substituído na rede hexagonal; (ii) há possibilidade de se crescer grafeno a temperaturas mais baixas; (iii) solventes orgânicos possibilitam o crescimento de material com direção de crescimento anisotrópica, é esta terceira possibilidade que exploramos neste trabalho.

Os crescimentos foram realizados em temperaturas variadas - entre 400 e 700°C - bem mais baixas que a usada para crescimento em metano, que é de 1050°C. Os fluxos de gases para carregamento dos vapores de tolueno e benzeno variaram entre 2 e 50 sccm. As amostras foram crescidas em cima do catalizador de cobre inserido dentro da região de crescimento, dentro do forno tubular, e posteriormente transferidas para substratos de Si/SiO<sub>2</sub> pelo método de flutuação hidrofóbica. Depois disso, as amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman. Observou-se que o crescimento utilizando benzeno gerou grafenos a todas as temperaturas testadas e fluxos mais altos, com bastante defeitos e com crescimento isotrópico. Já as amostras crescidas com tolueno possuem uma direção preferencial de crescimento, gerando nanofitas de grafeno. Para o tolueno, observou-se uma maior ordem nas fitas a temperaturas mais altas. Esses resultados foram comparados com simulações teóricas realizadas pelo estudante de doutorado João Paulo de Mendonça, do grupo do professor F. Sato, Física-UFJF. Na simulação, observou-se que uma maior disponibilidade de monômeros de tolueno dehidrogenados gera fitas com maior ordem. Essa maior disponibilidade foi associada a temperaturas mais altas e explicam bem os dados experimentais. Vale lembrar que simulações



similares utilizando-se benzeno como monômero geraram grafenos com crescimento isotrópico, como observado experimentalmente. Em especial, crescimentos a 600°C e com fluxo de 50 sccm geraram amostras aparentemente contínuas, porém detalhes nas micrografias, tais como padrão de quebra da folha de grafeno durante a transferência, sugerem a presença de fitas muito estreitas. O espectro Raman dessa amostra possui picos específicos associados a modos de borda que corroboram a existência de nanofitas de grafeno com 30nm de espessura. Como perspectivas futuras, pretende-se ampliar o espectro de parâmetros de crescimento, tais como tempo de crescimento ou ainda acrescentar uma etapa as sínteses utilizando tolueno. Na qual chamamos de recristalização, a uma temperatura de 1050°C com o intuito de obter nanofitas cristalinas e eventualmente controlar a espessura das mesmas.

## Bibliografia

---

- [1] H. Boehm, R. Setton, E. Stumpp, INTERNATIONAL UNION OF PURE AND SOLID STATE CHEMISTRY \* NOMENCLATURE AND TERMINOLOGY Nomenclature and terminology of graphite, 66 (1994) 1893–1901.  
doi:<http://dx.doi.org/10.1351/pac199466091893>.
- [2] H.P. Boehm, A. Clauss, G.O. Fischer, U. Hofmann, Das Adsorptionsverhalten sehr dünner Kohlenstoff-Folien, ZAAC - J. Inorg. Gen. Chem. 316 (1962) 119–127.  
doi:[10.1002/zaac.19623160303](https://doi.org/10.1002/zaac.19623160303).
- [3] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, et al., Electric field effect in atomically thin carbon films, Science (80-. ). 306 (2004) 666–669. doi:[10.1126/science.1102896](https://doi.org/10.1126/science.1102896).
- [4] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I. V Grigorieva, et al., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene., Nature. 438 (2005) 197–200.
- [5] X.D. Wei, B. Fragneaud, C.A. Marianetti, J.W. Kysar, Nonlinear elastic behavior of graphene: Ab initio calculations to continuum description, Phys. Rev. B. 80 (2009) 8.  
doi:[20540710.1103/PhysRevB.80.205407](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.205407).
- [6] A.H.C. Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, The electronic properties of graphene, 81 (2007). doi:[10.1103/RevModPhys.81.109](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109).
- [7] A. a Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, et al., Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene, Nano Lett. 8 (2008) 902–907.  
doi:[10.1021/nl0731872](https://doi.org/10.1021/nl0731872).
- [8] D. Angmo, F.C. Krebs, Flexible ITO-free polymer solar cells, J. Appl. Polym. Sci. 129 (2013) 1–14. doi:[10.1002/app.38854](https://doi.org/10.1002/app.38854).
- [9] P. Avouris, Z. Chen, V. Perebeinos, Carbon-based electronics, Nat. Nanotechnol. 2 (2007) 605–615. doi:[10.1038/nnano.2007.300](https://doi.org/10.1038/nnano.2007.300).
- [10] M.Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, P. Kim, Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons, Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 1–4. doi:[10.1103/PhysRevLett.98.206805](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.206805).
- [11] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene, Science (80-. ). 313 (2006) 951–954.  
doi:[10.1126/science.1130681](https://doi.org/10.1126/science.1130681).
- [12] Z. Sun, T. Hasan, F. Torrisi, D. Popa, G. Privitera, F. Wang, et al., Graphene Mode-Locked Ultrafast Laser, ACS Nano. 4 (2010) 803–810. doi:[10.1021/nn901703e](https://doi.org/10.1021/nn901703e).

- [13] C.N.R. Rao, K.S. Subrahmanyam, H. Matte, U. Maitra, K. Moses, A. Govindaraj, *Graphene: Synthesis, Functionalization and Properties*, 2011.  
doi:10.1142/s0217979211059358.
- [14] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, et al., *Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications*, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3906–3924.  
doi:10.1002/adma.201001068.
- [15] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, et al., Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, *Nat. Nanotechnol.* 5 (2010) 574–578. doi:10.1038/nnano.2010.132.
- [16] X. Wang, J. Li, Q. Zhong, Y. Zhong, M. Zhao, Wafer-scale synthesis and transfer of monolayer graphene, *Proc. IEEE Conf. Nanotechnol.* (2013) 652–655.  
doi:10.1109/NANO.2013.6720807.
- [17] K.S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, K.S. Kim, et al., Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes., *Nature.* 457 (2009) 706–710.
- [18] F. Schwierz, Graphene transistors, *Nat. Nanotechnol.* 5 (2010) 487–496.  
doi:10.1038/nnano.2010.89.
- [19] P. Zhou, X. Song, X. Yan, C. Liu, L. Chen, Q. Sun, et al., Controlling the work function of molybdenum disulfide by in situ metal deposition, *Nanotechnology.* 27 (2016) 344002. doi:10.1088/0957-4484/27/34/344002.
- [20] C.H. Park, L. Yang, Y.W. Son, M.L. Cohen, S.G. Louie, Anisotropic behaviours of massless Dirac fermions in graphene under periodic potentials, *Nat. Phys.* 4 (2008) 213–217. doi:10.1038/nphys890.
- [21] V. Carozo, C.M. Almeida, B. Fragneaud, P.M. Bedê, M.V.O. Moutinho, J. Ribeiro-Soares, et al., Resonance effects on the Raman spectra of graphene superlattices, *Phys. Rev. B.* 88 (2013) 085401. doi:10.1103/PhysRevB.88.085401.
- [22] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 54 (1996) 17954–17961. doi:10.1103/PhysRevB.54.17954.
- [23] P. Ruffieux, S. Wang, B. Yang, C. Sanchez-Sanchez, J. Liu, T. Dienel, et al., On-surface synthesis of graphene nanoribbons with zigzag edge topology, *Nature.* 531 (2016) 489–492. doi:10.1038/nature17151.
- [24] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, et al., Atomically

- precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons, *Nature*. 466 (2010) 470–473. doi:10.1038/nature09211.
- [25] L. Talirz, H. Söde, T. Dumslaff, S. Wang, J.R. Sanchez-Valencia, J. Liu, et al., On-Surface Synthesis and Characterization of 9-Atom Wide Armchair Graphene Nanoribbons, *ACS Nano*. 11 (2017) 1380–1388. doi:10.1021/acsnano.6b06405.
- [26] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, in *Graphene Related Systems The Authors*, (2011).
- [27] C.A. Dartora, M.J.S. Jimenez, F. Zanella, Os fundamentos da física dos férmions de Dirac sem massa em (1+2)-D e o grafeno, *Rev. Bras. Ensino Física*. 37 (2015) 3301-1-3301–13. doi:10.1590/S1806-11173731713.
- [28] E. Kan, Z. Li, J. Yang, J.G. Hou, Half-Metallicity in Edge-Modified Zigzag Graphene Nanoribbons, (2008) 4224–4225.
- [29] M. Ezawa, Electronic properties of carbon nanoribbons and peculiar width dependence, *AIP Conf. Proc.* 893 (2007) 1015–1016. doi:10.1063/1.2730240.
- [30] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2011. doi:10.1002/9783527632695.
- [31] Y.W. Son, M.L. Cohen, S.G. Louie, Half-metallic graphene nanoribbons, *Nature*. 444 (2006) 347–349. doi:10.1038/nature05180.
- [32] B.S.B.S. Archanjo, B. Fragneaud, L. Gustavo Cançado, D. Winston, F. Miao, C. Alberto Achete, et al., Graphene nanoribbon superlattices fabricated via He ion lithography, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014). doi:10.1063/1.4878407.
- [33] L.G.D.O.L. Cançado, RAMAN SPECTROSCOPY of NANOGRAPHITES, *Spectroscopy*. (2006). doi:0731-5171/86/0605-0147S10.00/0.
- [34] A.P.G. Pereira, Estudo da Interação ao Elétron-Fônon em Nanotubos de Carbono por Espectroscopia Raman Ressonante, (2009) 1–119.
- [35] Manoel, Universidade Federal de Juiz de Fora Instituto de Ciências Exatas Departamento de Química, 2009.
- [36] L.M. Moreira, Raman spectroscopy of graphene : probing phonons , electrons and electron-phonon interactions, (2009).
- [37] A.H.C. Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, The electronic properties of graphene, 81 (2007). doi:10.1103/RevModPhys.81.109.
- [38] L.M. Malard, M.H.D. Guimaraes, D.L. Mafra, M.S.C. Mazzoni, A. Jorio, Group-theory

- analysis of electrons and phonons in N-layer graphene systems, *Phys. Rev. B.* 79 (2009) 8. doi:12542610.1103/PhysRevB.79.125426.
- [39] L.M. Malard, J. Nilsson, D.C. Elias, J.C. Brant, F. Plentz, E.S. Alves, et al., Probing the electronic structure of bilayer graphene by Raman scattering, *Phys. Rev. B.* 76 (2007) 4. doi:20140110.1103/PhysRevB.76.201401.
- [40] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, et al., Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons., *Nature.* 466 (2010) 470–473. doi:10.1038/nature09211.
- [41] S. Ryu, J. Maultzsch, M.Y. Han, P. Kim, L.E. Brus, Raman spectroscopy of lithographically patterned graphene nanoribbons, *ACS Nano.* 5 (2011) 4123–4130. doi:10.1021/nn200799y.
- [42] W. Ren, R. Saito, L. Gao, F. Zheng, Z. Wu, B. Liu, et al., Edge phonon state of mono- and few-layer graphene nanoribbons observed by surface and interference co-enhanced Raman spectroscopy, *Phys. Rev. B.* 81 (2010) 035412. doi:10.1103/PhysRevB.81.035412.
- [43] W. Gao, *The Chemistry of Graphene Oxide*, in: *Graphene Oxide*, Springer International Publishing, Cham, 2015: pp. 61–95. doi:10.1007/978-3-319-15500-5\_3.
- [44] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, et al., Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon N. Y.* 45 (2007) 1558–1565. doi:10.1016/j.carbon.2007.02.034.
- [45] J. Hass, F. Varchon, J.E. Millán-Otoya, M. Sprinkle, N. Sharma, W.A. de Heer, et al., Why Multilayer Graphene on  $4\text{H-SiC}$  B, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 125504. doi:10.1103/PhysRevLett.100.125504.
- [46] C. Mattevi, M. Chhowalla, A review of chemical vapour deposition of graphene on copper †, (2011) 3324–3334. doi:10.1039/c0jm02126a.
- [47] R. Muñoz, C. Gómez-Aleixandre, Review of CVD synthesis of graphene, *Chem. Vap. Depos.* 19 (2013) 297–322. doi:10.1002/cvde.201300051.
- [48] M.C. dos S. Junior, SÍNTESE E ESTUDO RAMAN DE GRAFENO BI- CAMADA RODADO SOB INFLUENCIA E CAMPO ELÉCTRICO, 1 (2013) 1–104.
- [49] J. Jang, M. Son, S. Chung, K. Kim, C. Cho, B.H. Lee, et al., Low-temperature-grown

- continuous graphene films from benzene by chemical vapor deposition at ambient pressure, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–7. doi:10.1038/srep17955.
- [50] B. Zhang, W.H. Lee, R. Piner, I. Kholmanov, Y. Wu, H. Li, et al., Low-temperature chemical vapor deposition growth of graphene from toluene on electropolished copper foils, *ACS Nano*. 6 (2012) 2471–2476. doi:10.1021/nn204827h.
- [51] P. Ruffieux, S. Wang, B. Yang, C. Sanchez, J. Liu, T. Dienel, et al., On-surface synthesis of graphene nanoribbons with zigzag edge topology, *ArXiv:1511.05037*. 531 (2015) 15. doi:10.1038/nature17151.
- [52] J. Cai, C. a Pignedoli, L. Talirz, P. Ruffieux, H. S"ode, L. Liang, et al., Graphene nanoribbon heterojunctions, *Nat. Nanotechnol.* 9 (2014) 896–900. doi:10.1038/nnano.2014.184.
- [53] A. Fairbrother, J.-R. Sanchez-Valencia, B. Lauber, I. Shorubalko, P. Ruffieux, T. Hintermann, et al., High vacuum synthesis and ambient stability of bottom-up graphene nanoribbons, *Nanoscale*. (2017) 2785–2792. doi:10.1039/C6NR08975E.
- [54] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, et al., Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons, *Nature*. 466 (2010) 470–473. doi:10.1038/nature09211.
- [55] I.O. Maciel, N. Anderson, M.A. Pimenta, A. Hartschuh, H.H. Qian, M. Terrones, et al., Electron and phonon renormalization near charged defects in carbon nanotubes, *Nat. Mater.* 7 (2008) 878–883. doi:10.1038/nmat2296.
- [56] L.C. Vapor, D. Growth, E.C. Foils, Low-Temperature Chemical Vapor Deposition Growth of Graphene from Toluene on Electropolished Copper Foils, (2012) 2471–2476.