

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA – ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA FÍSICA

**PROJETO E MONTAGEM DE UM REATOR PARA
PRODUÇÃO DE GRAFENO**

por

TAÍS ORESTES FEIJÓ

Porto Alegre – RS

Dezembro de 2014.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA – ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA FÍSICA

**PROJETO E MONTAGEM DE UM REATOR PARA
PRODUÇÃO DE GRAFENO**

por

Taís Orestes Feijó

Orientador: Prof. Dr. Claudio Radtke

Monografia apresentada à
Universidade Federal do Rio
Grande do Sul como parte dos
requisitos para obtenção do título
de Bacharel em Engenharia Física,
área de concentração em
Engenharia Física.

Porto Alegre – RS

Dezembro de 2014.

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares, pelo apoio e incentivo. Em especial aos meus pais, Sandra e Lindomar, por todo amor e dedicação durante a minha vida.

Ao Claudio, pela orientação e grande paciência comigo na elaboração deste trabalho.

Ao Gabriel, pela orientação e amizade durante todos os anos de iniciação científica, que contribuíram muito para aumentar meu interesse pela pesquisa.

Aos professores Henri e Daniel, que forneceram dicas valiosas para a execução deste trabalho.

Aos colegas do laboratório: Nicolau, Guilherme, Eduardo, Anderson, Gabriela e Gustavo, por tornarem o trabalho mais animado e prazeroso, além de nunca terem me negado ajuda quando precisei.

Aos meus amigos e colegas de curso, em especial à Laís e ao Lucas, sem os quais os últimos semestres não teriam sido tão divertidos.

Ao Ítalo, por todo amor e momentos maravilhosos ao teu lado, além de nunca me deixar abater nos momentos difíceis.

A todos vocês, muito obrigada!

ÍNDICE

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABELAS.....	v
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. Objetivo geral.....	3
2.2. Objetivos específicos.....	3
3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	4
3.1. Grafeno.....	4
3.1.1. Propriedades Físicas.....	4
3.1.2. Aplicações.....	6
3.1.3. Métodos de síntese.....	7
3.1.3.1. Esfoliação mecânica.....	7
3.1.3.2. Esfoliação química em fase líquida.....	8
3.1.3.3. Sublimação de carvão.....	8
3.1.3.4. Deposição química na fase de vapor (CVD)	8
4. METODOLOGIA.....	11
4.1. Montagem e instalação do reator CVD.....	11
4.1.1. Sistema de liberação do precursor.....	11
4.1.2. Câmara de reação.....	12
4.1.3. Sistema de exaustão.....	13
4.2. Testes de caracterização do reator CVD.....	15
4.2.1. Calibração de temperatura da câmara de reação.....	15
4.2.2. Teste de redução da pressão.....	16
4.2.3. Calibração do fluxo dos gases.....	16
4.3. Preparação das amostras.....	17
4.4. Caracterização das amostras.....	19
4.4.1. Espectroscopia Raman.....	19
4.4.2. Espectroscopia Raman do grafeno.....	20
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	22
5.1. Testes e caracterização do reator CVD.....	22
5.1.1. Calibração de temperatura da câmara de reação.....	22

5.1.2. Teste de redução da pressão.....	25
5.1.3. Calibração do fluxo dos gases.....	25
5.2. Aspecto visual das amostras.....	26
5.3. Espectroscopia Raman.....	27
6. CONCLUSÕES.....	33
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	35
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	36

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido o projeto e montagem de um reator para produção de grafeno pela técnica de CVD em amostras de cobre. Para isso, foram montadas três partes essenciais para o sistema: o sistema de liberação de precursores, a câmara de reação e o sistema de exaustão. Após foram realizados alguns procedimentos para testar o sistema e garantir o funcionamento do mesmo, como calibração da temperatura do forno e do fluxo de gases e teste de redução de pressão. Para a tentativa de produção de grafeno, foram usadas amostras de fita de cobre de alta pureza (99,9%) tratadas termicamente em fluxo constante de hidrogênio e metano, onde se manteve a temperatura de tratamento em 1000°C, o tempo de tratamento de 30min e variou-se o fluxo de metano. As amostras foram analisadas com a técnica de Espectroscopia Raman. Foram obtidas amostras com cobertura parcial de grafeno, necessitando-se assim otimizar os parâmetros experimentais.

PALAVRAS-CHAVES: Grafeno, Deposição Química na Fase Vapor (CVD), Espectroscopia Raman.

ABSTRACT

In this work was developed the assembling a reactor for graphene production by the CVD technique on copper samples. For this, three essential pieces for the system were assembled: the precursor feed system, the reaction chamber and the exhaustion system. Later, some procedures were realized for testing the system and ensure its operation, like the temperature and gas flow calibration and the pressure reduction test. For the graphene production attempt, high purity (99.9%) copper tape samples thermally treated were used, at a constant hydrogen and methane flow, where the temperature was maintained at 1000°C, the treatment time at 30 min and the methane flow was varied. Raman characterization evidenced samples partially covered with graphene. Further optimization of deposition parameters is needed.

KEYWORDS: Graphene, Chemical Vapor Deposition, Raman Spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Evolução da tecnologia do grafeno no período entre 2004 e 2011 [3].....	1
Figura 3.1 - (a) Estrutura hexagonal do grafeno [6]. (b) Configuração espacial dos orbitais eletrônicos do grafeno [7].....	4
Figura 3.2 - Representação das bandas de valência e condução no grafeno, calculadas a partir de um modelo de <i>tight-binding</i> [10].....	5
Figura 3.3 – Fotografia de uma amostra de metal com uma região sem grafeno (esquerda), com uma monocamada de grafeno (centro) e com uma bicamada de grafeno (direita) utilizada num ensaio de transmitância, onde se observa que uma monocamada de grafeno tem uma transmitância de aproximadamente 97,7%. Adaptado de [11].....	5
Figura 3.4 – Painel tátil montado com grafeno/PET, obtido pelo método “ <i>roll-to-roll</i> ”, mostrando excelente flexibilidade [13].....	6
Figura 3.5 – (a) Simulação de camadas de grafeno conectadas por nanotubos de carbono que teoricamente poderiam armazenar 6,1% do seu peso em hidrogênio [14]. (b) Simulação de camadas de grafeno conectadas por pilares de boro-carboxila que teoricamente poderiam armazenar 1% de seu peso em hidrogênio [15].....	6
Figura 3.6 – Transistor de efeito de campo com monocamada de grafeno produzido numa bolacha de SiC que atinge frequência de corte de 100 GHz e comprimento de porta de 240 nm [17].....	7
Figura 3.7 – Esquema de obtenção do grafeno através do método de esfoliação mecânica [6].....	8
Figura 3.8 – Esquema de obtenção do grafeno através do método de deposição química na fase vapor [4].....	9
Figura 4.1 - Esquemático do sistema de liberação do precursor para o reator CVD.....	12
Figura 4.2 – (a) Esboço da peça projetada para conectar o tubo de quartzo nas linhas de gases. (b) Flange de encaixe com vista lateral e de frente, respectivamente.....	12
Figura 4.3 - Esquemático da câmara de reação para o reator CVD.....	13
Figura 4.4 - Faixa de operação de diversos tipos de bombas de vácuo em função da pressão atingida [26].....	14
Figura 4.5 - Esquemático do sistema de vácuo e exaustão para o reator CVD.....	14
Figura 4.6 - (a) Esboço do reator CVD com as três partes essenciais do sistema. (b) Foto do reator montado na sala do subsolo do prédio 43.173 do Campus do Vale na UFRGS.....	15

Figura 4.8 - Representação do espalhamento Raman Stokes e Anti-Stokes. A flecha para cima corresponde à frequência ν_i do laser, e as flechas para baixo representam as frequências ν^{Stokes} e $\nu^{\text{anti-Stokes}}$ dos fótons no espalhamento Raman Stokes (vermelho) e Anti-Stokes (verde) [32].....	19
Figura 4.9 – Vibração de estiramento linear e vibração radial em anéis hexagonais de carbono, respectivamente [35].....	20
Figura 4.10 – Espectro de Raman para uma amostra de grafite e uma amostra de grafeno incididas com laser de 514 nm. Adaptado de [36].....	21
Figura 5.1 – Temperatura da amostra na câmara de reação em função do tempo, na etapa de aquecimento.....	23
Figura 5.2 – Temperatura da amostra na câmara de reação em função do tempo, na etapa de resfriamento.....	23
Figura 5.3 - Temperatura da amostra na câmara de reação em função da distância ao longo do comprimento do tubo de quartzo.....	24
Figura 5.4 – Reta de calibração de temperatura marcada no display do forno em comparação com a real temperatura atingida pela amostra.....	25
Figura 5.5 – Dependência no tempo dos principais parâmetros de preparação das amostras: temperatura e fluxo dos gases.....	26
Figura 5.6 - Aspecto visual das seis amostras produzidas no reator CVD montado. (a) Amostra 1 preparada em atmosfera estática com pressão de 500 mbar. (b) Amostra 2 tratada em fluxo de 22 sccm de CH ₄ e pressão de 4,5 mbar. (c) Amostra 3 tratada em fluxo de 75 sccm de CH ₄ e pressão de 6,1 mbar. (d) Amostra 4 tratada em fluxo de 235 sccm de CH ₄ e pressão de 11,1 mbar. (e) Amostra 5 tratada em fluxo de 22 sccm de CH ₄ e pressão de 6,8 mbar. (f) Amostra 6 tratada em fluxo de 11 sccm de CH ₄ e pressão de 4,2 mbar. (g) Amostra de cobre sem tratamento no reator CVD.....	26
Figura 5.7 – Espectro Raman das amostras preparadas no reator CVD montado que não apresentaram sinais de grafeno.....	28
Figura 5.8 – Espectro Raman da amostra 1, preparada em atmosfera estática.....	28
Figura 5.9 - Espectro Raman da amostra 2, preparada com fluxo de 22 sccm de metano.....	29
Figura 5.10 – Detalhe de pico 2D de espectro Raman da amostra 2 ajustado com (a) uma curva lorentziana de FWHM=47 cm ⁻¹ e com (b) quatro curvas lorentzianas de FWHM~26 cm ⁻¹ cada uma.....	30
Figura 5.11 - Raman da amostra 4, preparada com fluxo de 235 sccm de metano.....	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Comparação entre principais técnicas de síntese de grafeno apresentado as vantagens e desvantagens de cada uma.....	9
Tabela 4.1 – Fatores K para gases usados no medidor de fluxo de massa.....	17
Tabela 4.2 – Resumo da preparação das amostras de fita de cobre, onde todas foram submetidas às etapas de aquecimento, recozimento, crescimento e resfriamento.....	18

1. INTRODUÇÃO

Algumas décadas atrás, um relógio de pulso tão fino quanto uma folha de papel, com toque sensível à tela, que pudesse se desdobrar e tornar-se um painel de tela flexível, ou um carro com combustível não poluente que tivesse tela interativa no vidro dianteiro, ou ainda revestimentos ultraleves com resistência mecânica maior que o aço seriam considerados apenas objetos de ficção científica. Porém, desde que dois físicos e sua equipe do centro de nanotecnologia da Universidade de Manchester conseguiram isolar pela primeira vez o grafeno [1], a realização de pelo menos uma destas tecnologias aumentou consideravelmente.

Em 2004, Andre K. Geim e Konstantin Konoselov sintetizaram uma monocamada de grafeno, contrariando as previsões teóricas de que uma estrutura planar de carbono seria instável em temperatura ambiente. Eles usaram uma fita adesiva para escamar monocamadas de grafite e colaram a fita num substrato de silício com óxido de silício de 300 nm de espessura, obtendo pequenos fragmentos de grafeno no substrato [2]. Esses fragmentos foram observados por uma combinação de técnicas, onde foi verificado que este novo material tinha uma grande quantidade de propriedades especiais, inclusive condução eletrônica quase balística [2], o que lhes valeu o Prêmio Nobel de Física de 2010.

Desde então, as pesquisas com grafeno vêm crescendo progressivamente. Um estudo de prospecção tecnológica realizado na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) mostra que a quantidade de patentes com grafeno aumentou exponencialmente nos últimos dez anos (Figura 1.1), além do crescimento de pesquisa nesta área no Brasil [3].

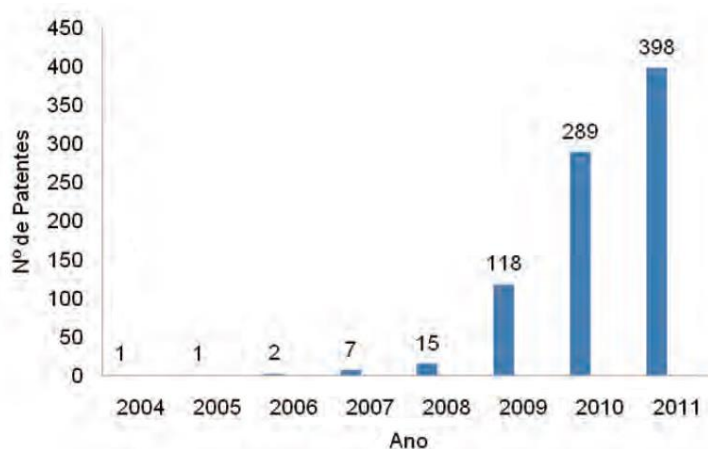


Figura 1.1 – Evolução da tecnologia do grafeno no período entre 2004 e 2011 [3].

E todo esse interesse neste novo material se dá basicamente pelo grande potencial de aplicação do grafeno em diversas áreas, como medicina, microeletrônica, energia, fotônica e instrumentação [4].

O grafeno poderá revolucionar a medicina, onde será usado para levar medicamentos a células-alvo específicas [5]. Também tem um enorme potencial se for utilizado como uma membrana para separar líquidos, gerando progresso no tratamento e purificação de água nos países em desenvolvimento [6]. Poderá ser usado para confecção de roupas para a indústria de defesa [7], e usado como sensor, podendo detectar até mesmo vestígios mínimos de gases ou produtos químicos perigosos [8], além de embalagens de alimentos sustentáveis, que informarão quando o alimento foi produzido [9]. O grafeno é transparente à luz visível, adicionando isto à sua resistência e flexibilidade, poderá ser usado para criação de celulares dobráveis [10] e baterias de câmeras com enorme vida útil [11]. O grafeno tem baixo peso e alta resistência, o que combinado com polímeros e compósitos, poderia tornar inúmeras formas de transporte mais seguro com maior eficiência no consumo [7].

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Este trabalho visou ao projeto e à montagem de um reator para a produção de grafeno através da técnica de Deposição Química na Fase Vapor (CVD – *Chemical Vapour Deposition*), utilizando amostras de fita de cobre com pureza de 99,9% em atmosfera com fluxos dos gases hidrogênio (H₂) e metano (CH₄), e caracterizadas por Espectroscopia Raman.

2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar termicamente o sistema de aquecimento, obtendo curvas de aquecimento, resfriamento, reta de calibração e patamar de temperatura.
- Montar sistema de vácuo e atingir pressão de base suficiente para iniciar tratamentos das amostras, da ordem de 10⁻³ mbar.
- Montar sistema de injeção de gases de modo que seja possível controlar a entrada dos gases e, conseqüentemente, controlar parâmetros da produção.
- Obter grafeno através da variação do fluxo de metano, mantendo demais parâmetros constantes.
- Caracterizar amostras por Espectroscopia Raman, com laser de Kr⁺ com comprimento de onda de 482,5 nm.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Grafeno

O grafeno é uma monocamada plana de carbono com ligações do tipo sp^2 e estrutura cristalina hexagonal (Figura 3.1.a) [1]. Neste tipo de estrutura, chamada também de “favo de mel”, o carbono apresenta três elétrons com ligações covalentes com ângulo de 120° entre elas e um elétron ocupa o orbital p_z , que é perpendicular ao plano da estrutura do grafeno (Figura 3.1.b) [12]. Essa configuração permite que o grafeno reúna algumas propriedades físicas superiores a outros materiais como será discutido na próxima seção.

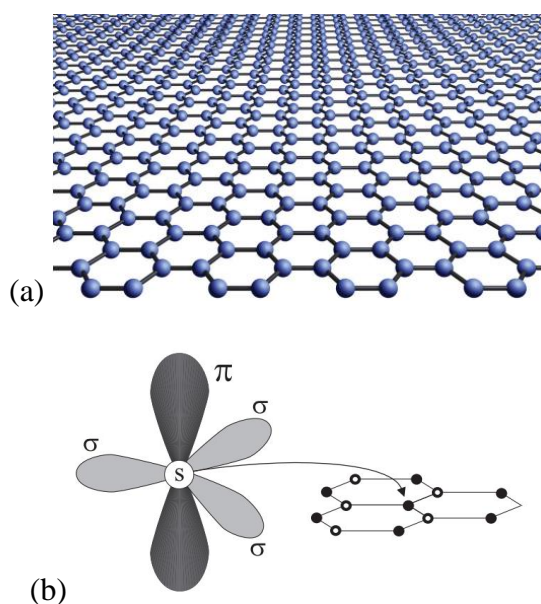


Figura 3.1 - (a) Estrutura hexagonal do grafeno [13]. (b) Configuração espacial dos orbitais eletrônicos do grafeno [14].

3.1.1. Propriedades físicas

O grafeno despertou grande interesse da comunidade científica internacional, devido principalmente ao fato de ter algumas propriedades físicas interessantes reunidas num único material [4].

Dentre estas propriedades, pode-se destacar o fato do grafeno ser um excelente condutor elétrico, com um limite de mobilidade de elétrons cerca de $200.000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, sendo muito superior ao InSb com mobilidade de $77.000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, que até então era o semicondutor cristalino com maior mobilidade de elétrons conhecida [15]. Esta alta mobilidade de elétrons no grafeno é devido a sua estrutura, onde três elétrons do carbono fazem ligações no plano com os vizinhos e o quarto elétron fica “deslocalizado” na rede cristalina, chamado também de elétron π , sendo pouco

perturbado por defeitos e desordem na rede [16]. Esses elétrons π livres se distribuem em uma estrutura composta por uma banda de valência (π) e uma banda de condução (π^*). Através de um modelo teórico de elétrons fortemente ligados (*tight-binding*) é possível verificar que a dispersão de energia próxima aos pontos K (pontos em que as bandas se tocam, chamados pontos de Dirac) é linear (Figura 3.2), o que torna a massa efetiva próxima a zero. Esses pontos K estão exatamente no nível de Fermi, conferindo também a característica de semiconductor com *gap* nulo ao grafeno [16].

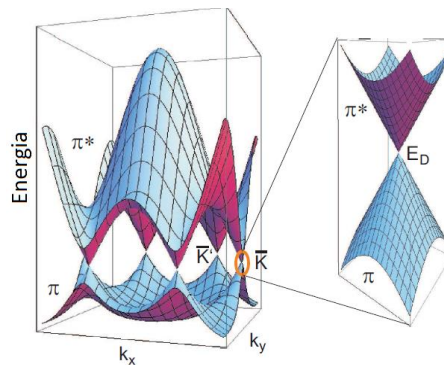


Figura 3.2 - Representação das bandas de valência e condução no grafeno, calculadas a partir de um modelo de *tight-binding* [17].

O grafeno também é transparente à luz visível, tendo uma transmitância maior que 97%, sendo um dos poucos condutores elétricos transparentes à luz visível. A transmitância do grafeno diminui proporcionalmente quanto maior o número de camadas deste (Figura 3.3) [18].

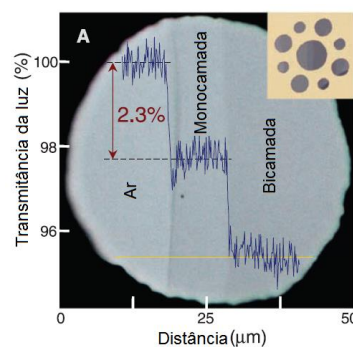


Figura 3.3 – Fotografia de uma amostra de metal com uma região sem grafeno (esquerda), com uma monocamada de grafeno (centro) e com uma bicamada de grafeno (direita) utilizada num ensaio de transmitância, onde se observa que uma monocamada de grafeno tem uma transmitância de aproximadamente 97,7%. Adaptado de [18].

Além disso, o grafeno é extremamente resistente mecanicamente, tendo uma tensão de ruptura de 130 GPa, cerca de 100 vezes superior ao aço e um módulo de Young de 1 TPa, sendo também um material bastante flexível [19]. Essa alta resistência mecânica é consequência das fortes ligações covalentes que os átomos de carbono fazem ao longo do plano do grafeno, que são mais fortes que no diamante.

O grafeno também chamou a atenção por diversas outras propriedades exóticas, como sua elevada condutividade térmica, apresentar efeito Hall quântico em temperatura ambiente, ferromagnetismo induzido por defeitos estruturais, alta pureza, transporte eletrônico balístico, sensibilidade à aplicação de campos elétricos, entre outras [1].

3.1.2. Aplicações

Com todas suas propriedades excepcionais, o grafeno vem sendo estudado com o objetivo de substituir materiais em diversos campos de aplicação.

Com o fato de ser um material condutor, transparente à luz visível e flexível, uma possível aplicação do grafeno é em telas flexíveis (Figura 3.4) [10]. Além disso, o fato de ser um dos únicos materiais condutores e transparentes à luz visível, o grafeno é um ótimo candidato a substituir o óxido de índio-estanho (ITO) em telas LCDs e células solares [10], pois o ITO é um material muito frágil e com elevado custo de fabricação.

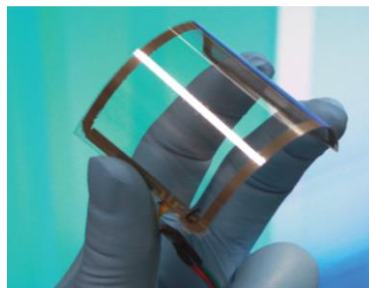


Figura 3.4 – Painel tátil montado com grafeno/PET, obtido pelo método “*roll-to-roll*”, mostrando excelente flexibilidade [10].

Alguns estudos teóricos também mostram que estruturas com multicamadas de grafeno podem armazenar hidrogênio para aplicação em células combustíveis, o que contribuiria para o uso de combustíveis não poluentes em veículos (Figura 3.5) [20,21].

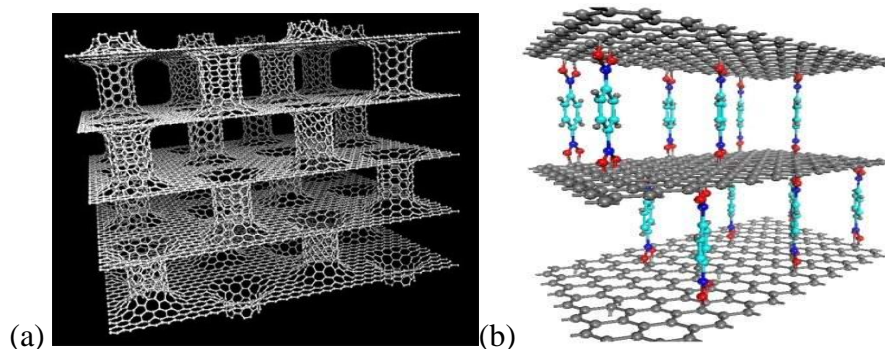


Figura 3.5 – (a) Simulação de camadas de grafeno conectadas por nanotubos de carbono que teoricamente poderiam armazenar 6,1% do seu peso em hidrogênio [20]. (b) Simulação de camadas de grafeno conectadas por pilares de boro-carboxila que teoricamente poderiam armazenar 1% de seu peso em hidrogênio [21].

Além disso, o fato do grafeno ter alta mobilidade de portadores de carga, com transporte balístico de elétrons ao longo de distâncias da ordem de centenas de nanômetros [1], e também ter condutividade térmica muito elevada [22], há grandes perspectivas de que seja possível desenvolver dispositivos eletrônicos mais rápidos que os atuais, onde já se obteve transistores de efeito de campo (FET – *Field Effect Transistor*) a base de grafeno com frequência de corte de 100 GHz (Figura 3.6), superior à frequência de corte de FETs a base de silício, de 40 GHz [23]. Essas características permitirão a utilização do grafeno em processadores, mas para isso é necessário encontrar uma maneira eficiente de criar uma barreira energética no grafeno (o que permitiria a lógica digital de “liga-desliga”), pois o grafeno é um semicondutor com *gap* de energia nulo [24].

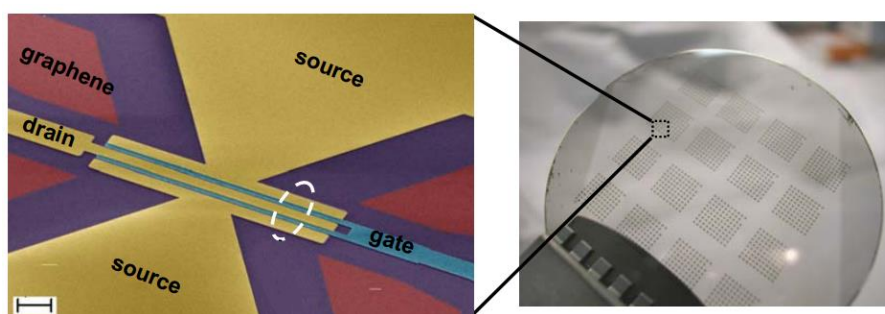


Figura 3.6 – Transistor de efeito de campo com monocamada de grafeno produzido numa bolacha de SiC que atinge frequência de corte de 100 GHz e comprimento de porta de 240 nm [23].

3.1.3. Métodos de síntese

Desde que Andre Geim e Konstantin Konoselov conseguiram isolar o grafeno pela primeira vez em 2004 com o método de esfoliação mecânica [1], diversas estratégias diferentes vêm sendo utilizadas para a produção deste material de maneira mais eficiente. Atualmente, os métodos mais utilizados são esfoliação mecânica, esfoliação química em fase líquida, sublimação de carbetos e deposição química na fase vapor [3].

3.1.3.1. Esfoliação mecânica

Esfoliação mecânica é a maneira mais simples de se obter grafeno, onde nesta técnica é utilizada uma fita adesiva para esfoliar grafite de alta pureza (Figura 3.7) e em seguida gruda-se esta fita num substrato de silício com 300 nm ou 90 nm de espessura de óxido de silício. Pressiona-se a fita no substrato para que o grafeno fique bem aderido e os resíduos de cola são retirados com acetona ou aquecendo a amostra em vácuo [1]. Este método não é utilizado em larga escala, pois o grafeno obtido é irregular e as áreas de grafeno obtidas são muito pequenas [3], porém é o método que se obtém o grafeno com melhor qualidade cristalográfica em comparação às outras técnicas [25].

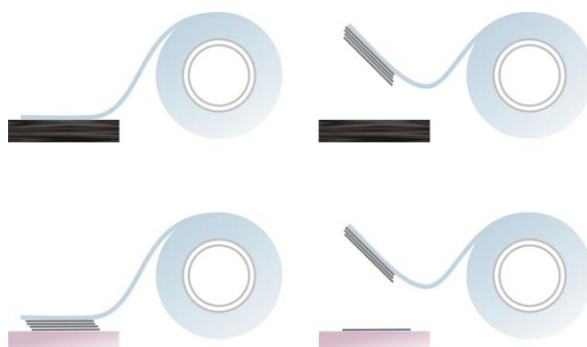


Figura 3.7 – Esquema de obtenção do grafeno através do método de esfoliação mecânica [13].

3.1.3.2. Esfoliação química em fase líquida

Este método se baseia em adicionar qualquer tipo de grafite em solventes orgânicos ou soluções aquosas e, em seguida, expor essas misturas a uma fonte de ondas ultrasônicas por um tempo específico. Quando essas misturas são expostas ao ultrassom, o grafite é esfoliado e rompem-se as interações de van der Waals que existem entre as camadas de grafeno que formam o grafite, formando diversas amostras de grafeno com número de camadas diversas. Após a mistura passa por um processo de centrifugação para retirar o excesso de grafite que não foi esfoliado [26]. Esse método pode ser escalonado, permitindo a produção de grandes volumes de grafeno, mas a qualidade eletrônica das camadas é baixa e há sobreposição de pequenos flocos formados [25].

3.1.3.3. Sublimação de carbetos

Neste método, é utilizado um tipo de carbetto, em geral carbetto de silício (SiC), onde este material é tratado termicamente em vácuo ou atmosfera inerte para que ocorra a sublimação do material ligado ao carbono, neste caso, o silício. Assim, o carbono que sobra forma o grafeno [4]. Este método de crescimento pode ser feito tanto na face carbono quanto na face silício e tem a vantagem de não precisar de etapas de transferência de substrato. Porém o crescimento em ambas as faces do SiC apresenta desvantagens, sendo que na face C o número de camadas crescidas ainda não é controlado e na face Si a mobilidade é significativamente menor em relação ao crescimento na outra face [27].

3.1.3.4. Deposição química na fase vapor (CVD)

No método de deposição química na fase vapor é utilizado um substrato de silício com uma camada de metal depositado ou uma superfície metálica, onde os metais mais utilizados são cobre e níquel pela baixa solubilidade de carbono. O crescimento é

realizado em atmosfera de hidrogênio, onde é inserido metano (CH_4). Com o aumento da temperatura, a molécula de metano se quebra e o carbono é aderido ao substrato, formando o grafeno (Figura 3.8). Após, é realizada a transferência do grafeno para um substrato de silício com filme de óxido. Este método é promissor, pois é possível produzir grafeno em larga escala e as monocamadas formadas são de alta qualidade [28,29]. Além disso, é o único método atual que permite o controle da quantidade de camadas formadas [25].

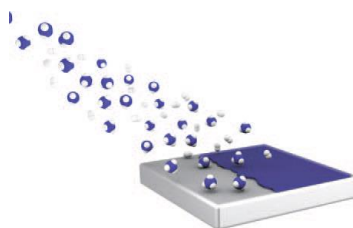


Figura 3.8 – Esquema de obtenção do grafeno através do método de deposição química na fase vapor [4].

Segue abaixo uma tabela de comparação entre as quatro técnicas principais, apresentando suas principais vantagens e desvantagens [25].

Tabela 3.1 - Comparação entre principais técnicas de síntese de grafeno apresentado as vantagens e desvantagens de cada uma. Adaptada de [25].

Técnica de síntese	Vantagens	Desvantagens
Esfoliação mecânica	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Excelente qualidade eletrônica ✓ Superfície plana 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Pequenas áreas (fragmentos) ✗ Não reproduzível
Esfoliação química em fase líquida	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Baixo custo ✓ Pode ser escalonado para produção de grandes volumes 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Pequenos fragmentos sobrepostos ✗ Baixa qualidade eletrônica
Sublimação de carbetos	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Excelente qualidade eletrônica ✓ Superfície plana ✓ Não precisa de transferência 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Processo em altas temperaturas ✗ Áreas limitadas ao tamanho de cristal de SiC ✗ Dificuldade de transferência
Deposição química na fase vapor	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Monocamadas de grafeno ✓ Excelente qualidade eletrônica ✓ Grandes áreas ✓ Fácil transferência ✓ Compatível com tecnologia CMOS ✓ Bicamadas de grafeno ✓ Reproduzível 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Pressão de vapor de Cu alta ✗ Superfície rugosa ✗ Requer transferência de substratos ✗ Requer etapa de limpeza ✗ Substratos policristalinos – não uniformidade ✗ Grande diferença de coeficiente de expansão com o substrato

Considerando as afirmações acima, fica clara a escolha deste trabalho pelo método de deposição química na fase vapor, pois como o objetivo é a produção de amostras para pesquisas posteriores, é interessante que a produção seja altamente controlada e reprodutível, permitindo uma comparação direta entre as amostras de grafeno produzidas.

Nos próximos capítulos será explanada a maneira que o sistema para produção de grafeno por CVD foi montado e testado, os primeiros resultados obtidos, conclusões e perspectivas.

4. METODOLOGIA

Como foi anteriormente citado, o objetivo principal deste trabalho estava focado no projeto e montagem do reator para a síntese de grafeno pelo método de CVD. Neste capítulo será descrito desde como foram instalados e montados os equipamentos em cada parte do sistema, os testes ao qual o sistema foi submetido, passando pela preparação e tratamento das amostras, até a caracterização das mesmas.

4.1. Montagem e instalação do reator CVD

De maneira mais simples possível, a técnica de CVD pode ser definida como a deposição de um material sobre uma superfície, envolvendo reações químicas a partir da fase vapor. Um sistema de CVD pode ser construído de diversas maneiras, mas existem três partes essenciais que caracterizam a técnica de deposição química na fase vapor, que são: sistema de liberação do precursor, câmara de reação e sistema de exaustão [30].

4.1.1. Sistema de liberação do precursor

Os sistemas de liberação variam dependendo se o precursor é um sólido, líquido ou gás. Precursores sólidos são normalmente sublimados ou aquecidos além do seu ponto de fusão para formar um líquido. É necessária a vaporização dos mesmos em temperaturas que podem ser relativamente altas [30]. No caso da produção de grafeno, o precursor utilizado é o metano, na forma gasosa em temperatura ambiente [31].

Para a montagem desta parte do sistema, foram utilizados cilindros de gases hidrogênio e metano, válvulas agulha da empresa Swagelok, um medidor de fluxo mássico modelo GFM-1106 da empresa Vectus e uma peça de adaptação projetada para conectar as linhas de gases com o tubo de quartzo da câmara de reação.

A Figura 4.1 mostra como foi estruturada esta parte do sistema, onde cada cilindro de gás foi conectado numa válvula agulha, responsável pelo controle do fluxo dos gases. Esse controle só foi possível porque a válvula agulha é extremamente sensível, devido à elevada perda de carga pela mudança brusca de direção do fluido.

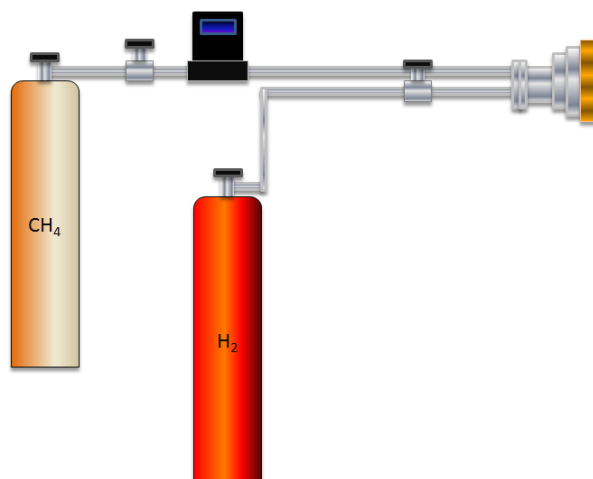


Figura 4.1 - Esquemático do sistema de liberação do precursor para o reator CVD.

Na linha de gás H_2 , a válvula agulha foi diretamente ligada à peça de adaptação, e na linha de gás CH_4 , a válvula agulha foi conectada no medidor de vazão mássica para o fluxo de metano ser controlado durante o tratamento.

A conexão das linhas dos gases na câmara de reação foi projetada para evitar um fluxo turbulento próximo do local onde seria inserida a amostra, tendo um aumento linear no seu diâmetro até o diâmetro do tubo. A Figura 4.2 mostra como foi estruturada a peça de conexão.

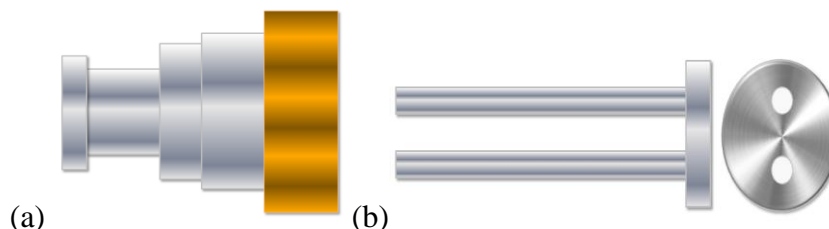


Figura 4.2 – (a) Esboço da peça projetada para conectar o tubo de quartzo nas linhas de gases. (b) Flange de encaixe com vista lateral e de frente, respectivamente.

4.1.2. Câmara de reação

A câmara de reação é normalmente projetada para uma geometria específica do substrato e inclui periféricos para controle de parâmetros, como temperatura e pressão. Os materiais que compõem a câmara determinam a faixa de operação e a geometria do reator é projetada para controlar a dinâmica do fluido [30]. No caso da produção de grafeno, é importante que a geometria seja horizontal e linear, para atingir um fluxo contínuo, além de alcançar temperaturas da ordem de $1000^{\circ}C$ para decomposição da molécula de metano [31].

O forno utilizado como elemento aquecedor foi da empresa Sanchis, este consiste num forno tubular com controlador de temperatura digital modelo N1200 da empresa

NOVUS, podendo chegar até 1200°C. No interior do forno foi introduzido um tubo de quartzo de 90 cm de comprimento e 5 cm de diâmetro, aberto nas duas extremidades, onde é utilizado quartzo porque é um material que resiste à altas temperaturas e choques térmicos.

Na câmara também foram conectados medidores de pressão para cobrir todas as faixas trabalhadas, sendo usados um medidor do tipo piezo-resistivo, um *Pirani* e um *Penning*. Eles foram conectados numa peça de adaptação entre o tubo de quartzo e o sistema de vácuo. A Figura 4.3 mostra a estrutura montada para a câmara de reação.



Figura 4.3 - Esquemático da câmara de reação para o reator CVD.

4.1.3. Sistema de exaustão

Em alguns reatores CVD, há a formação de subprodutos que podem ser tóxicos, sendo necessário um sistema de exaustão para eliminar os efluentes antes dos mesmos entrarem em contato com o ambiente. Além disso, alguns processos de CVD devem ser realizados a baixas pressões, sendo necessário um sistema de vácuo [30]. No caso da produção de grafeno, é indispensável o uso de uma bomba mecânica para manter o fluxo dos gases, além de ser interessante o uso de uma bomba turbomolecular para limpar a câmara antes da deposição e evitar contaminações das amostras [31].

Antes de montar o sistema, foram definidas as faixas de pressão de base e de trabalho que iriam ser usadas. A faixa de pressão de base usada foi da ordem de 10^{-5} mbar e a faixa de pressão de trabalho foi da ordem de 10 mbar. O gráfico abaixo mostra a faixa de operação para diversos tipos de bombas de vácuo em função da faixa de pressão que cada uma alcança.

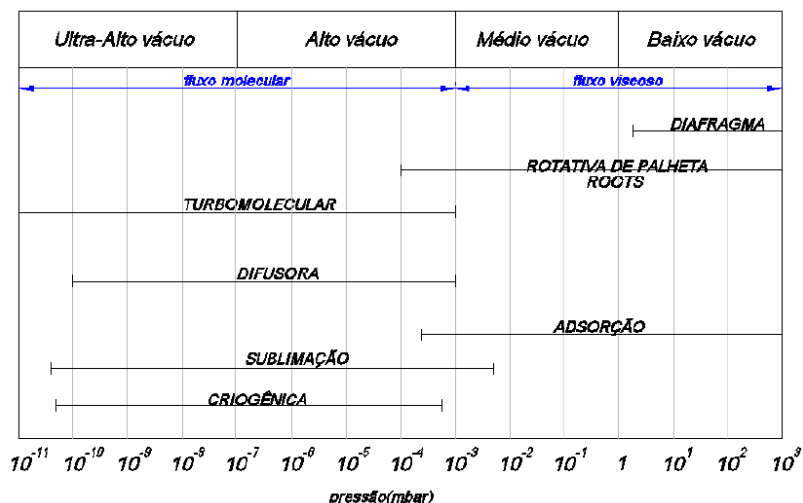


Figura 4.4 - Faixa de operação de diversos tipos de bombas de vácuo em função da pressão atingida [32].

Neste sistema foram usadas uma bomba mecânica de palhetas rotativas modelo RV3 que alcança uma pressão mínima de 10^{-3} mbar, uma bomba turbomolecular modelo TMH 064 que alcança uma pressão mínima de 10^{-7} mbar, uma válvula gaveta para isolar a câmara de reação do sistema de exaustão e uma válvula de diafragma para controlar a velocidade da bomba mecânica durante os tratamentos.

A Figura 4.5 mostra o esquemático de como ficou o sistema de exaustão do reator CVD.

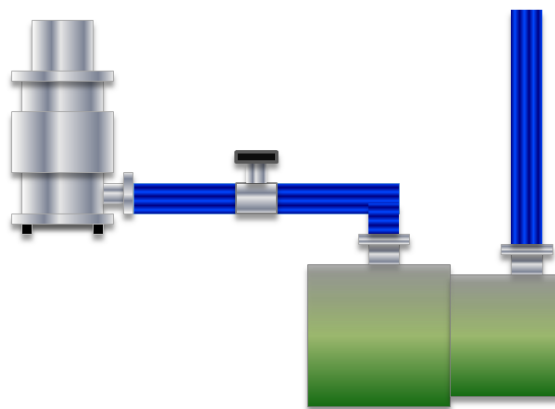


Figura 4.5 - Esquemático do sistema de vácuo e exaustão para o reator CVD.

A Figura 4.6 apresenta um esboço com todas as partes do sistema e uma foto de como ficou o reator CVD depois de completamente montado.

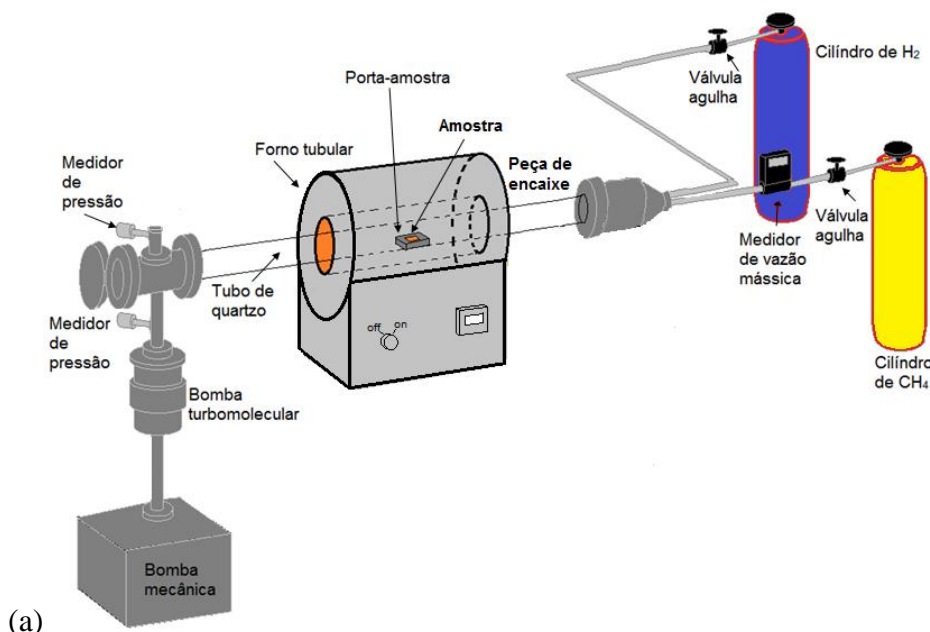


Figura 4.6 - (a) Esboço do reator CVD com as três partes essenciais do sistema. (b) Foto do reator montado na sala do subsolo do prédio 43.173 do Campus do Vale na UFRGS.

4.2. Testes de caracterização do reator

Após todas as etapas de montagem do sistema, foram realizados alguns testes para garantir a confiabilidade do sistema. Todas as partes essenciais do sistema foram testadas. Nas próximas seções são apresentados os testes ao qual o reator CVD foi submetido.

4.2.1. Calibração de temperatura da câmara de reação

Os primeiros testes ao qual o sistema foi submetido foram os testes para a calibração de temperatura da câmara de reação. A caracterização térmica do sistema de aquecimento do forno consiste na medição da temperatura no interior da câmara de processamento

com um termopar no local da amostra. O termopar utilizado foi do tipo S (Platina – Platina e Ródio (10%)).

Foram determinadas as seguintes características do reator: rampa de aquecimento, rampa de resfriamento, perfil de temperatura ao longo do tubo de quartzo e reta de calibração entre o sensor de temperatura do forno e a temperatura da amostra (medida com o termopar).

As rampas de aquecimento e resfriamento foram determinadas pela medida de tensão no termopar e controle do tempo com um cronômetro. As tensões medidas por um multímetro foram convertidas para temperatura utilizando tabelas disponíveis no site do NIST (*National Institute of Standards and Technology*) [33].

O perfil de temperatura ao longo do tubo foi determinado mudando a posição do termopar a cada 4 cm. E a reta de calibração foi obtida pela comparação entre a temperatura medida no termopar e a temperatura mostrada no display do controlador de temperatura em sete temperaturas diferentes.

4.4.2 Teste de redução da pressão

Depois de montado o sistema de exaustão e conectado às outras partes do reator, foi realizado o primeiro teste para verificar a pressão de base atingida. Para isso, foi ligada a bomba mecânica de palhetas rotativas e medida a pressão atingida pelo medidor *Pirani*. Após foi ligada a bomba turbomolecular e cronometrado o tempo para atingir a pressão de base desejada, medida pelo medidor *Penning*.

4.4.3 Calibração do fluxo dos gases

Como só havia um medidor de vazão mássica, foi necessário medir o fluxo de hidrogênio e determinar a abertura da válvula agulha correspondente ao fluxo desejado. Foram realizados três testes para verificar se a marcação na válvula agulha correspondia ao fluxo.

Também foram realizados os cálculos para determinar a real vazão de cada um dos gases, pois o medidor de fluxo é calibrado para passagem de gás nitrogênio (N₂). A relação entre a vazão do gás de referência e a vazão do gás passando pelo medidor é feita pela fórmula (4.1).

$$K = \frac{Q_a}{Q_r} \quad (4.1)$$

Onde K é o fator usado para relatar a calibração do gás atual em relação ao gás de referência, Q_a é a vazão do gás atual e Q_r é a vazão do gás de referência, ambas em sccm (*standard centimeter cubic per minute* – centímetro cúbico padrão por minuto) [34]. Segue abaixo a tabela com os valores dos fatores K relativos aos dois gases usados no medidor de fluxo de massa.

Tabela 4.1 – Fatores K para gases usados no medidor de fluxo de massa. Valores de [34].

Gás atual	Fator K relativo a N_2
Hidrogênio (H_2)	1,0106
Metano (CH_4)	0,7175

4.5 Preparação das amostras

Assim que todas as partes do sistema estavam prontas para uso e testadas, foram preparadas as primeiras amostras. As amostras utilizadas tinham área de aproximadamente 2 cm^2 e espessura de $25\text{ }\mu\text{m}$ de fita de cobre com pureza de 99,9%, da empresa GoodFellow. O cobre foi utilizado como substrato neste procedimento porque o carbono tem baixa solubilidade no cobre, sendo esta de aproximadamente 0,001% em peso a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [35].

A primeira amostra foi preparada em atmosfera estática para comparação. A pressão de base atingida foi de 10^{-5} mbar. Foi introduzido hidrogênio na câmara de reação até a pressão de trabalho chegar em 50 mbar e a temperatura em $1000\text{ }^\circ\text{C}$. O cobre foi recozido nessas condições por 15 min em H_2 . Depois foi inserido metano na câmara até que a pressão de trabalho estabilizasse em 500 mbar, sendo o cobre tratado por 30 min na mistura de H_2 e CH_4 . O resfriamento da amostra foi realizado com a mesma pressão, e após a temperatura atingir 300°C , os gases foram evacuados da câmara.

Após foram preparadas as amostras em atmosfera de fluxo, onde se esperou chegar numa pressão de base de $P_{\text{base}} = 10^{-5}$ mbar. Foi realizado o aquecimento do reator até a temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ com fluxo constante de 3 sccm de hidrogênio (H_2) relativo à marca na válvula agulha. A pressão da câmara foi regulada pela válvula de diafragma, com função de diminuir a velocidade da bomba mecânica. Assim que a temperatura estabilizou (em torno de 20 min), foi realizado o recozimento do cobre por 15 min no mesmo fluxo de hidrogênio, para remover possível óxido nativo, além de aumentar o tamanho de grão para facilitar o crescimento dos flocos de grafeno [35]. Nesta etapa, a

pressão de trabalho utilizada foi de $P_{\text{total}} = P_{\text{base}} + P_{\text{H}_2} = 2 \times 10^{-1}$ mbar, sendo medida pelo medidor do tipo piezo-resistivo.

Após foi introduzido fluxo constante de gás metano (CH_4) para a etapa de crescimento, este sendo medido diretamente pelo sensor de vazão mássica e controlado pela válvula agulha. Foram preparadas três amostras com esse procedimento, variando o fluxo de gás metano inserido na câmara (22, 75 e 235 sccm). A etapa de crescimento foi feita com H_2 e CH_4 , por 30 min, a 1000 °C. Em seguida, o forno era desligado e retirado o fluxo de metano do sistema. O resfriamento foi feito mantendo o fluxo de hidrogênio até a temperatura chegar em 700 °C. Após foi inserido 100 mbar de H_2 na câmara e o restante do resfriamento foi feito em atmosfera estática.

Como as amostras foram feitas apenas com o medidor piezo-resistivo no sistema, e durante as etapas de recozimento a pressão estava fora da faixa de operação, foi necessário incluir um medidor do tipo *Pirani* no sistema. Com esta nova configuração, foram preparadas mais duas amostras, com os mesmos procedimentos e parâmetros descritos nos dois parágrafos anteriores, apenas para verificar se a pressão medida correspondia à medida pelo piezo-resistivo. Foram usados fluxos de metano na etapa de crescimento de 11 e 22 sccm para as duas amostras. A tabela 3 mostra um resumo de como foi realizada a preparação das amostras.

Tabela 4.2 – Resumo da preparação das amostras de fita de cobre, onde todas foram submetidas às etapas de aquecimento, recozimento, crescimento e resfriamento.

	Amostra	Aquecimento t = 20 min	Recozimento T = 1000 °C t = 15 min	Crescimento T = 1000 °C t = 30 min	Resfriamento t > 200 min
Atmosfera estática	1	$P_{\text{H}_2} = 50$ mbar	$P_{\text{H}_2} = 50$ mbar	$P_{\text{H}_2+\text{CH}_4} = 500$ mbar	$P_{\text{H}_2} = 50$ mbar
Atmosfera de fluxo Medidor Piezo	2	$F_{\text{H}_2} = 3$ sccm	$P_{\text{H}_2} = 2,1 \times 10^{-1}$ mbar $F_{\text{H}_2} = 3$ sccm	$P_{\text{H}_2+\text{CH}_4} = 4,5$ mbar $F_{\text{H}_2} = 3$ sccm $F_{\text{CH}_4} = 22$ sccm	$F_{\text{H}_2} = 3$ sccm
	3	$F_{\text{H}_2} = 3$ sccm	$P_{\text{H}_2} = 2,1 \times 10^{-1}$ mbar $F_{\text{H}_2} = 3$ sccm	$P_{\text{H}_2+\text{CH}_4} = 6,1$ mbar $F_{\text{H}_2} = 3$ sccm $F_{\text{CH}_4} = 75$ sccm	$F_{\text{H}_2} = 3$ sccm
	4	$F_{\text{H}_2} = 3$ sccm	$P_{\text{H}_2} = 1,4 \times 10^{-1}$ mbar $F_{\text{H}_2} = 3$ sccm	$P_{\text{H}_2+\text{CH}_4} = 11,1$ mbar $F_{\text{H}_2} = 3$ sccm $F_{\text{CH}_4} = 235$ sccm	$F_{\text{H}_2} = 3$ sccm
Atmosfera de fluxo Medidor Pirani	5	$F_{\text{H}_2} = 3$ sccm	$P_{\text{H}_2} = 7,5 \times 10^{-1}$ mbar $F_{\text{H}_2} = 3$ sccm	$P_{\text{H}_2+\text{CH}_4} = 6,8$ mbar $F_{\text{H}_2} = 3$ sccm $F_{\text{CH}_4} = 22$ sccm	$F_{\text{H}_2} = 3$ sccm
	6	$F_{\text{H}_2} = 3$ sccm	$P_{\text{H}_2} = 7,4 \times 10^{-1}$ mbar $F_{\text{H}_2} = 3$ sccm	$P_{\text{H}_2+\text{CH}_4} = 4,2$ mbar $F_{\text{H}_2} = 3$ sccm $F_{\text{CH}_4} = 11$ sccm	$F_{\text{H}_2} = 3$ sccm

4.6 Caracterização das amostras

Após a etapa de tratamento das amostras por CVD, foi executada a caracterização das mesmas para verificar a obtenção do grafeno e sua qualidade. Dentre as técnicas mais utilizadas para a caracterização do grafeno, foi escolhida a técnica de Espectroscopia Raman (ER) para ser utilizada neste trabalho. Isso porque a técnica de ER é não destrutiva, de rápida execução, com grande resolução e fornece muitas informações a respeito de materiais à base de carbono, sendo a técnica de caracterização mais utilizada no estudo sobre síntese de grafeno [36].

As medidas de Espectroscopia Raman foram realizadas no Paul-Drude-Institut, em Berlim. O laser utilizado foi de Kr^+ com comprimento de onda de 482,5 nm e lente objetiva com resolução de $\sim 1 \mu\text{m}$.

4.6.2 Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman (ER) é uma técnica de caracterização das propriedades eletrônicas, estruturais e vibracionais de moléculas e sólidos cristalinos. Consiste em incidir um laser monocromático na amostra e medir a variação de energia entre a luz incidente e a luz espalhada, relativo ao espalhamento inelástico da luz [36].

Quando uma molécula do material absorve um fóton do laser incidente, esta atinge um nível eletrônico virtual instável e, após emitir um fóton espalhado, ela retorna a outro nível vibracional. Quando este nível vibracional ao qual a molécula retorna é igual ao inicial, houve o chamado espalhamento Rayleigh, quando o nível vibracional está acima do inicial, houve o chamado espalhamento Raman Stokes, e quando o nível vibracional está abaixo do inicial, houve o chamado espalhamento Raman Anti-Stokes [37].

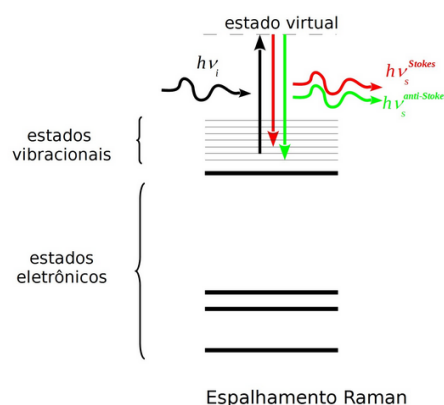


Figura 4.8 - Representação do espalhamento Raman Stokes e Anti-Stokes. A flecha para cima corresponde à frequência ν_i do laser, e as flechas para baixo representam as frequências ν^{Stokes} e $\nu^{\text{anti-Stokes}}$ dos fótons no espalhamento Raman Stokes (vermelho) e Anti-Stokes (verde) [38].

O fóton proveniente do espalhamento pode ter energia maior (Anti-Stokes) ou menor (Stokes) do que o fóton incidente. A diferença de energia entre esses fótons (geralmente apresentada como deslocamento Raman em cm^{-1}) é relacionada com as propriedades vibracionais de cada material e é característica para cada molécula, sendo uma maneira de identificar compostos e o ambiente químico das ligações [37].

4.6.3 Espectro Raman do grafeno

Em um espectro Raman de materiais à base de carbono, a presença das bandas D, G e 2D são as principais características quando o material é excitado por um comprimento de onda na região do visível. A banda G (aproximadamente em 1580 cm^{-1}) deve-se a um processo de espalhamento Raman de primeira ordem, referente à vibração de estiramento linear entre pares de átomos ligados por hibridização sp^2 , a banda D (aproximadamente em 1350 cm^{-1}) é referente à vibração radial em anéis hexagonais, e a banda 2D (aproximadamente em 2700 cm^{-1}) deve-se a um processo Raman de segunda ordem, referente ao espalhamento da luz por mais de um fônon [39,40].

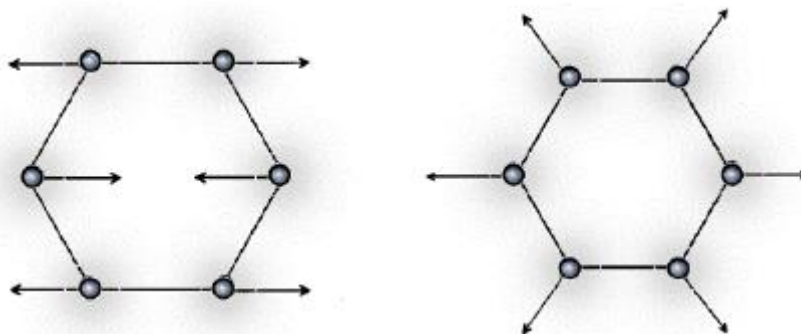


Figura 4.9 – Vibração de estiramento linear e vibração radial em anéis hexagonais de carbono, respectivamente [41].

Quando uma amostra de grafite apresenta grande cristalinidade, as bandas G e D se tornam estreitas e simétricas, consideradas como picos e não mais como bandas. O pico D em amostras de grafeno está relacionado com a desordem do material, isto é, ele só estará presente se o grafeno contiver defeitos na sua estrutura. O pico G está relacionado com o número de camadas de grafeno presente na amostra, quanto menos intenso este for menor o número de camadas atômicas. E por fim, a banda 2D apresenta uma característica especial em amostras de monocamada de grafeno, em que só aparece uma contribuição no pico 2D, sendo este estreito e simétrico, porém para mais de uma camada de grafeno há um alargamento do pico, sendo necessárias quatro curvas lorentzianas para a simulação [40].

A figura 4.10 apresenta um espectro Raman de grafeno em comparação com um espectro de grafite. Pode-se notar que o espectro de grafeno tem menor intensidade dos picos G e D, relativos a uma monocamada de grafeno sobre o substrato e menor quantidade de defeitos no material, respectivamente [42].

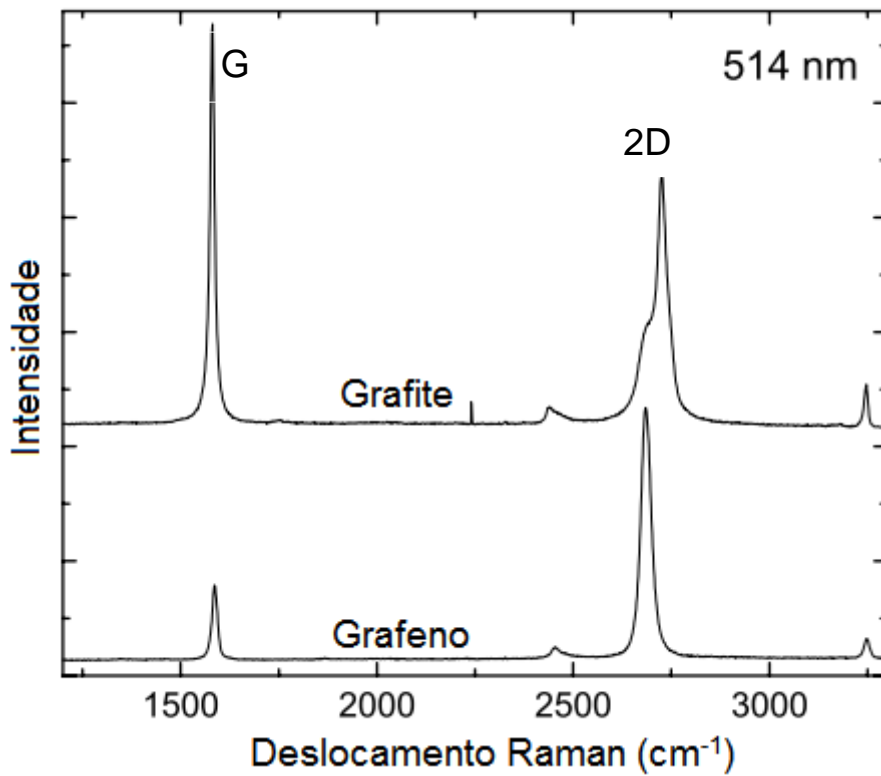


Figura 4.10 – Espectro de Raman para uma amostra de grafite e uma amostra de grafeno incididas com laser de 514 nm. Adaptado de [40].

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Ao longo deste capítulo serão abordados os resultados obtidos com este trabalho. O capítulo está dividido em três seções principais, apresentando primeiramente os resultados de cada teste executado no reator montado para verificar o seu funcionamento, após uma breve explanação do aspecto geral das amostras logo que foram preparadas por deposição química na fase vapor, e por último uma apresentação dos resultados obtidos pela técnica de Espectroscopia Raman.

5.1 Testes e caracterização do sistema

Seguindo a proposta da seção 4.2, nestas próximas seções serão descritos os resultados obtidos dos testes que o reator CVD montado foi submetido.

5.1.1 Calibração de temperatura da câmara de reação

Com o procedimento apresentado na seção 4.2.1, o forno foi analisado de quatro maneiras diferentes: aquecimento, resfriamento, patamar de temperatura e reta de calibração.

Como num primeiro momento, a única temperatura desejada para tratamento era de 1000 °C, esta temperatura foi ajustada no controlador para observar as curvas de aquecimento e resfriamento. O objetivo foi de observar o comportamento da temperatura da amostra ao longo do tempo e estimar o tempo necessário para produção de cada amostra.

O processo de aquecimento e estabilização de temperatura na câmara de reação está diretamente associado ao parâmetro PID (Proporcional-Integral-Derivativo) aplicado e ao percentual de potência liberado para a resistência. Neste caso, foi mantido o parâmetro PID automático do controlador N1200.

O gráfico apresentado na figura 5.1 mostra que o tempo necessário para o forno atingir a temperatura desejada e estabilizar é de aproximadamente 20 min, sendo a taxa de aquecimento podendo ser aproximada para 50 °C/min.

Também é possível observar que há uma pequena oscilação quando a temperatura se aproxima de 1000 °C, isso ocorre pelas características de funcionamento do forno. O controlador de temperatura fornece uma corrente para a resistência e quando se aproxima da temperatura desejada, o controlador diminui e aumenta a corrente fornecida para manutenção da temperatura [43]. Porém existe o fator inércia no

aumento da temperatura após o controlador interromper o fornecimento de energia, ocorrendo um pico de temperatura próximo de 1005 °C. Esse pico está dentro do esperado e não prejudica a preparação das amostras, pois a oscilação é pequena e não chega perto de atingir o ponto de fusão do cobre, que é de 1084 °C.

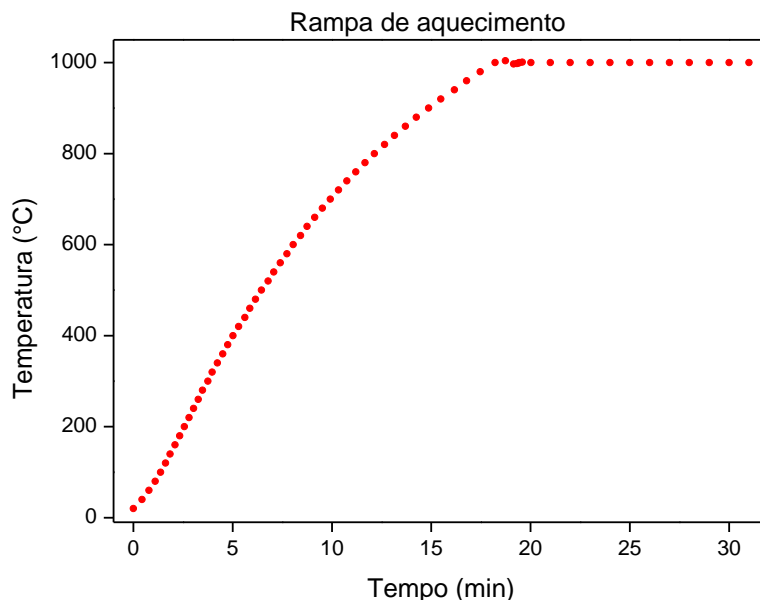


Figura 5.1 – Temperatura da amostra na câmara de reação em função do tempo, na etapa de aquecimento.

O processo de resfriamento da câmara depende apenas do isolamento térmico do forno, que é constituído por placas de fibra cerâmica, sendo esta um excelente isolante térmico, dificultando o resfriamento rápido da câmara. O gráfico da figura 5.2 mostra que a câmara demora mais que 8 horas para resfriar até a temperatura ambiente.

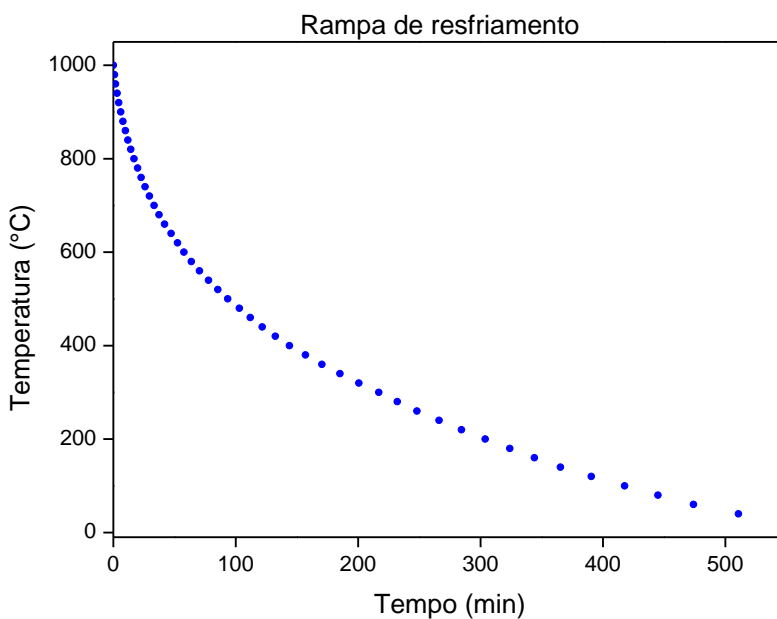


Figura 5.2 – Temperatura da amostra na câmara de reação em função do tempo, na etapa de resfriamento.

Essa análise do tempo de resfriamento da câmara permitiu verificar a necessidade de um sistema de resfriamento que seja possível controlar a taxa de arrefecimento, pois de acordo com a literatura, o resfriamento das amostras preparadas é tão importante quanto as outras etapas. Isso porque durante o resfriamento pode ocorrer encolhimento significativo de Cu, o que induz o stress mecânico no grafeno (devido à diferença de coeficientes de expansão térmica entre o grafeno e o cobre), gerando rugas ao longo do material [35].

Outra característica importante verificada da câmara de reação foi o perfil de temperatura ao longo do tubo de quartzo, para garantir a homogeneidade lateral no aquecimento das amostras. O gráfico da figura 5.3 apresenta a temperatura medida pelo termopar em função da distância dentro do tubo, mostrando que há um patamar de temperatura de aproximadamente 7 cm (entre 18 e 25 cm de distância da entrada do forno), o que é bem maior do que o tamanho das amostras, que apresentam dimensões típicas de $1 \times 2 \text{ cm}^2$.

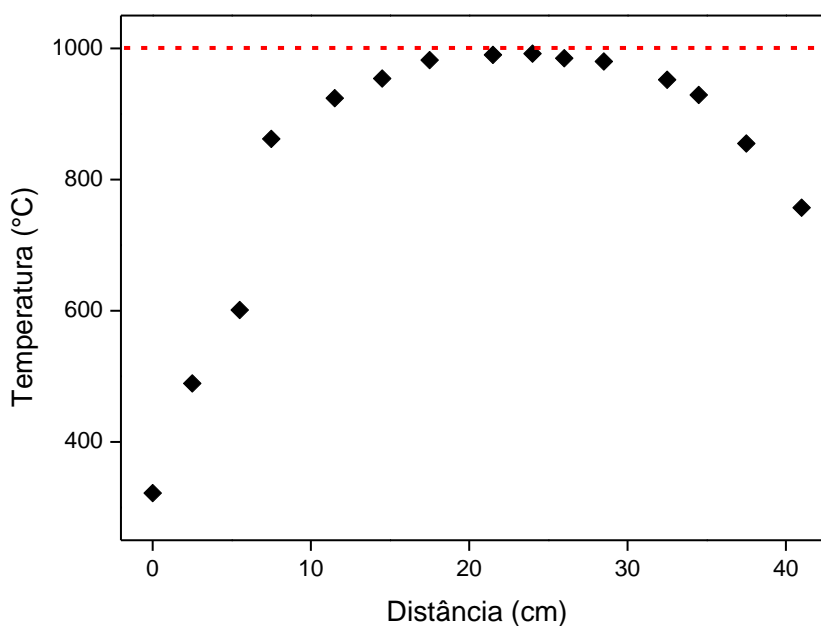


Figura 5.3 - Temperatura da amostra na câmara de reação em função da distância ao longo do comprimento do tubo de quartzo.

E para ter precisão na temperatura dos tratamentos, foi obtida a reta de calibração entre a temperatura do sensor do forno em comparação com o termopar utilizado no lugar da amostra. O gráfico da figura 5.4 apresenta os pontos medidos e a curva de ajuste linear. A equação da reta permite uma previsão aproximada da temperatura no interior da câmara de reação e foi utilizada para a preparação das amostras ao longo deste trabalho.

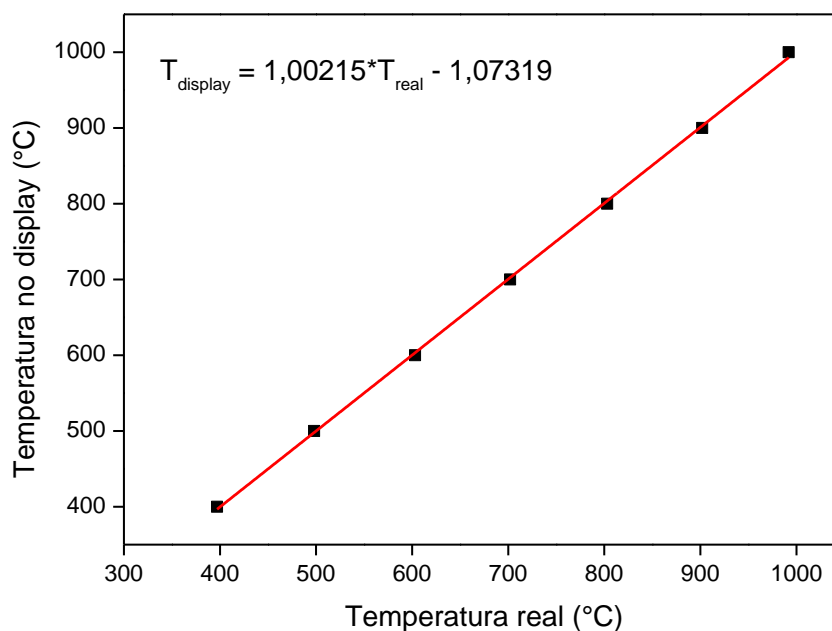


Figura 5.4 – Reta de calibração de temperatura marcada no display do forno em comparação com a real temperatura atingida pela amostra.

5.1.2 Teste de redução da pressão

Com utilização da bomba mecânica (responsável por fazer o pré-vácuo na câmara de reação e manter o fluxo dos gases durante o tratamento) foi observado que a pressão reduzia para valores da ordem de 10^{-2} mbar em 15 min. Ao ligar a bomba turbomolecular (responsável por atingir a pressão de base) foi observado que a pressão reduzia para valores da ordem de 5×10^{-5} mbar em 10 min, atingindo a pressão de 9×10^{-6} mbar em aproximadamente 3 horas.

5.1.3 Calibração do fluxo dos gases

Com o teste descrito na seção 4.4.3, foi observado que o fluxo de H_2 correspondente à marca de abertura da válvula agulha usado era de 3 sccm após conversão de valor em relação ao fluxo de N_2 de acordo com a fórmula 4.1. Porém foi observado que o controle era muito pequeno, pois uma pequena mudança na posição da válvula agulha fazia o fluxo alterar bruscamente, variando entre aproximadamente 0 e 20 sccm. Essa variância no fluxo não prejudicou a produção das primeiras amostras para testes preliminares, mas para produção em larga escala e para obter um grafeno de alta qualidade será necessário o uso de um sistema de controle mais preciso, como o uso de MFC (*Mass Flow Controller* – Controlador de Fluxo de Massa).

5.2 Aspecto visual das amostras

Como foi explicado na seção 4.3, seis amostras foram preparadas no reator CVD construído com o objetivo de obter grafeno. O resumo de como foi a preparação das amostras pode ser visualizado no gráfico da figura 5.5.

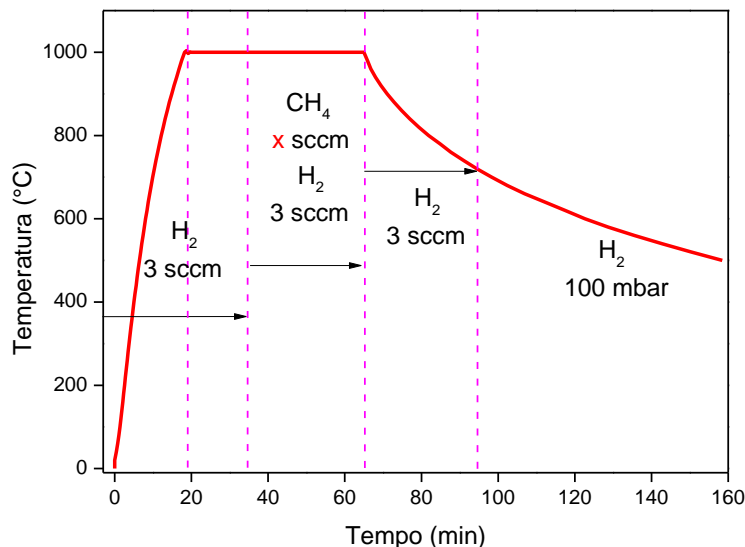


Figura 5.5 – Dependência no tempo dos principais parâmetros de preparação das amostras: temperatura e fluxo dos gases.

Os primeiros resultados obtidos foram através de uma inspeção visual das amostras, onde foi possível verificar uma evolução do aspecto das amostras com a mudança nos parâmetros de tratamento.

A figura 5.6 mostra fotos tiradas de cada uma das amostras logo após o tratamento no reator, além da foto de uma amostra de cobre sem tratamento para comparação.

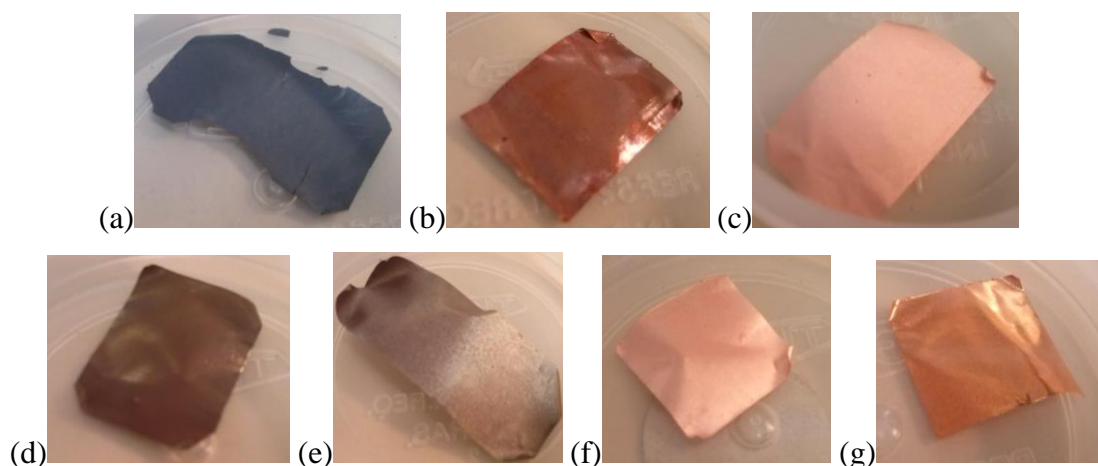


Figura 5.6- Aspecto visual das seis amostras produzidas no reator CVD montado. (a) Amostra 1 preparada em atmosfera estática com pressão de 500 mbar. (b) Amostra 2 tratada em fluxo de 22 sccm de CH₄ e pressão de 4,5 mbar. (c) Amostra 3 tratada em fluxo de 75 sccm de CH₄ e pressão de 6,1 mbar. (d) Amostra 4 tratada em fluxo de 235 sccm de CH₄ e pressão de 11,1 mbar. (e) Amostra 5 tratada em fluxo de 22 sccm de CH₄ e pressão de 6,8 mbar. (f) Amostra 6 tratada em fluxo de 11 sccm de CH₄ e pressão de 4,2 mbar. (g) Amostra de cobre sem tratamento no reator CVD.

Numa comparação geral, pode-se dizer que a amostra que apresentou maior mudança em relação à amostra original de cobre foi a número 1, onde pode-se notar que houve total mudança de cor. O aspecto da amostra é de “carbonizada”, sugerindo que houve crescimento de muitas camadas de grafite ou outros compostos. Isso pode ser explicado pela pressão total de 500 mbar usada no crescimento, sendo quase cinco ordens de grandeza acima da pressão de trabalho prevista na literatura, que afirma que a pressão parcial de metano dentro da câmara determina a concentração de átomos de carbono na superfície do cobre durante o crescimento [44]. Além disso, sem o fluxo constante de hidrogênio passando pela amostra, não há uma limpeza constante da superfície, o que pode ter contribuído para a decomposição da amostra.

As outras amostras, todas preparadas em fluxo, criaram diferentes aspectos após os tratamentos. Como as amostras números 3 e 6, que pode-se perceber que ficaram esbranquiçadas, aparentando que houve uma “limpeza” da superfície do cobre e nenhuma deposição.

Ambas as amostras 4 e 5 mostram um escurecimento da superfície em comparação com a amostra sem tratamento. Porém há uma diferença entre as duas, onde a amostra 4 aparenta uma superfície homogênea, enquanto a amostra 5 apresenta diversos pontos mais escuros, como se a superfície tivesse sido desgastada.

A amostra 2 apresentou o melhor aspecto visual após o tratamento, mostrando apenas um leve escurecimento da superfície, indicando uma melhora significativa em relação ao tratamento em atmosfera estática e a fluxos maiores de metano.

5.3 Espectroscopia Raman

Considerando as afirmações das seções 4.6.2 e 4.6.3, pode-se dizer que a técnica de Espectroscopia Raman é a mais adequada para caracterização do grafeno, pois além de ser não destrutiva e de rápida execução, permite obter informações sobre estrutura e propriedades elétricas deste material [39]. Tendo em vista que o objetivo do trabalho era montar um reator CVD para produção de grafeno, foi utilizada esta técnica para verificar se houve crescimento de grafeno e a qualidade das amostras. Os resultados são apresentados a seguir.

O gráfico da figura 5.7 apresenta os espectros de Raman obtidos para as amostras de números 1, 3, 5 e 6. Como é possível observar, nenhuma das quatro amostras apresentou qualquer sinal de grafeno, podendo isto ser principalmente afirmado pela

ausência do pico 2D em todos os espectros, que é relacionado com a presença de grafeno [40].

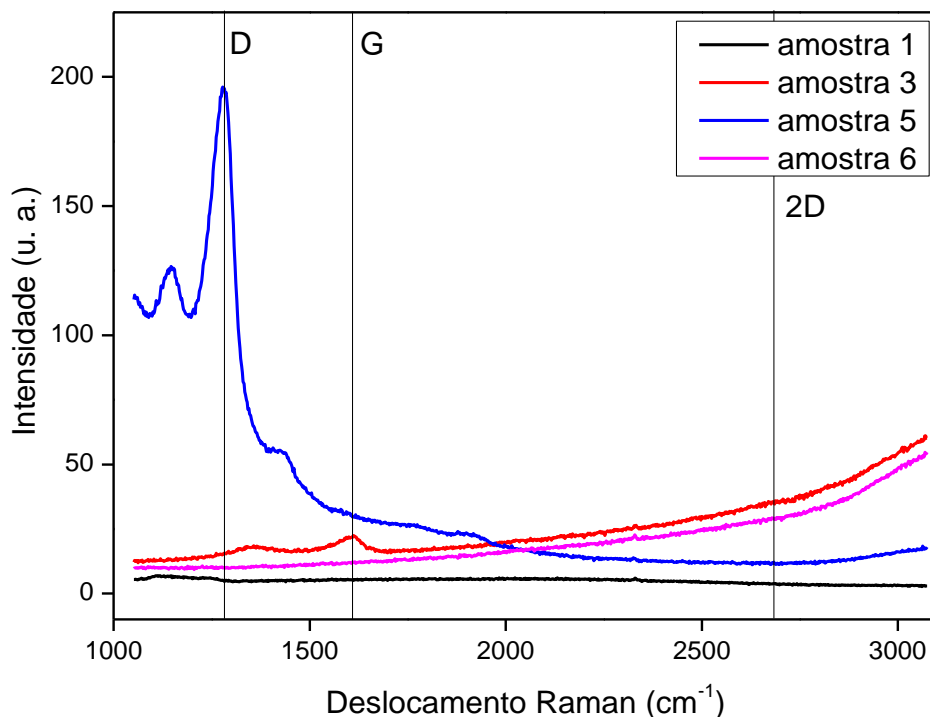


Figura 5.7 – Espectro Raman das amostras preparadas no reator CVD montado que não apresentaram sinais de grafeno.

Analisando individualmente os espectros, pode-se perceber que a amostra 1 não apresentou nenhum sinal relativo a materiais à base de carbono, indicando que a alta pressão utilizada não formou camadas de grafeno ou grafite. Provavelmente ocorreu a deposição de carbono amorfo sobre o substrato de cobre, o que pode ser verificado na figura 5.8, mostrando o espectro Raman da amostra 1 com uma banda larga em toda extensão dos picos referentes a materiais à base de carbono.

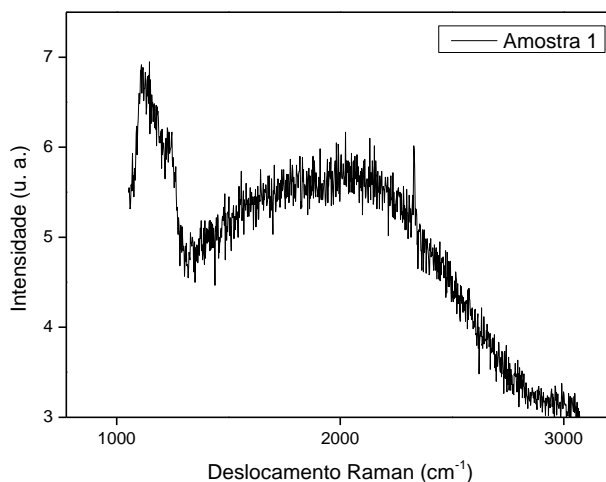


Figura 5.8 – Espectro Raman da amostra 1, preparada em atmosfera estática.

As amostras 3 e 6 apresentaram espectros semelhantes entre si (assim como o aspecto visual – Figuras 5.6.c e 5.6.f), com um sinal de fundo crescente para números de onda maiores, que é relativo ao sinal do cobre. A amostra 3 ainda apresenta um pico G de baixa intensidade, porém sendo insuficiente para afirmar qualquer presença de grafeno, devido a ausência dos picos D e 2D.

O espectro da amostra 5 apresentou um pico D de alta intensidade em relação as outras amostras do gráfico, porém sem a presença dos picos G e 2D, sendo assim não caracterizado como um espectro de grafeno. O pico D está relacionado com a desordem de materiais a base de carbono [40], então a alta intensidade no espectro deste pico justifica o aspecto desorganizado da superfície da amostra (Figura 5.6.e).

Os espectros das outras duas amostras serão tratados separadamente a seguir devido aos seus resultados diferenciados. O sinal de fundo referente ao cobre foi removido para melhor análise dos dados.

O gráfico da figura 5.9 apresenta o espectro Raman da amostra 2, onde é possível observar que há a presença dos três picos principais que caracterizam amostras de grafeno.

O primeiro aspecto analisado foi a intensidade do pico D em relação aos outros, o que indica que a estrutura do grafeno obtido é bastante desordenada.

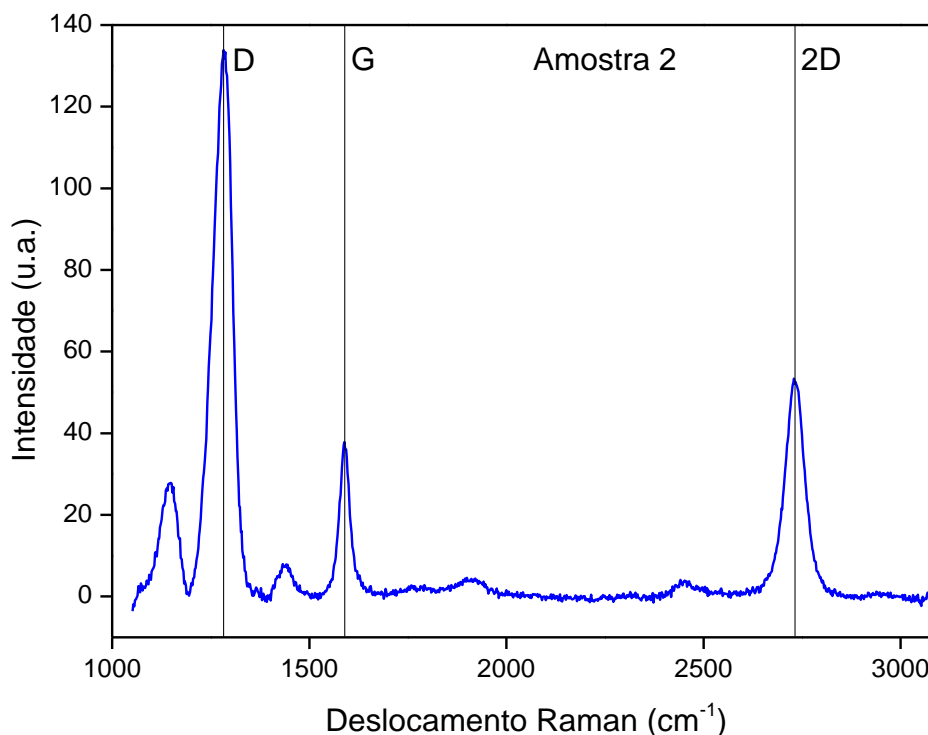


Figura 5.9 – Espectro Raman da amostra 2, preparada com fluxo de 22 sccm de metano.

Além disso, numa análise mais detalhada do pico 2D, foi primeiramente ajustada apenas uma curva lorentziana, com a intenção de verificar se o grafeno obtido era monocamada (Figura 5.10.a). Porém o ajuste foi insatisfatório e a largura à meia altura (*Full Width at Half Maximum* - FWHM) maior que 40 cm^{-1} indicava para a necessidade de mais componentes de curvas lorentzianas. Sendo assim, o ajuste foi realizado com quatro curvas lorentzianas com FWHM de aproximadamente 26 cm^{-1} cada uma (Figura 5.10.b), observando a possível presença de uma bicamada de grafeno na amostra 2 [45].

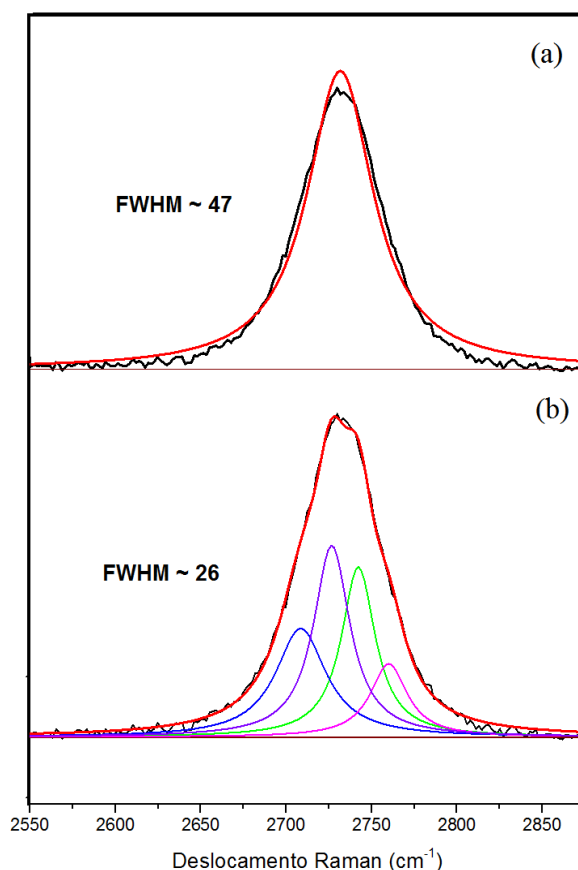


Figura 5.10 – Detalhe de pico 2D de espectro Raman da amostra 2 ajustado com (a) uma curva lorentziana de $\text{FWHM}=47\text{ cm}^{-1}$ e com (b) quatro curvas lorentzianas de $\text{FWHM}\sim 26\text{ cm}^{-1}$ cada uma.

O gráfico da figura 5.11 apresenta o espectro Raman da amostra 4, onde é possível observar que também há a presença dos três picos característicos de grafeno. Todos os picos apresentaram menos intensidade em relação à amostra 2.

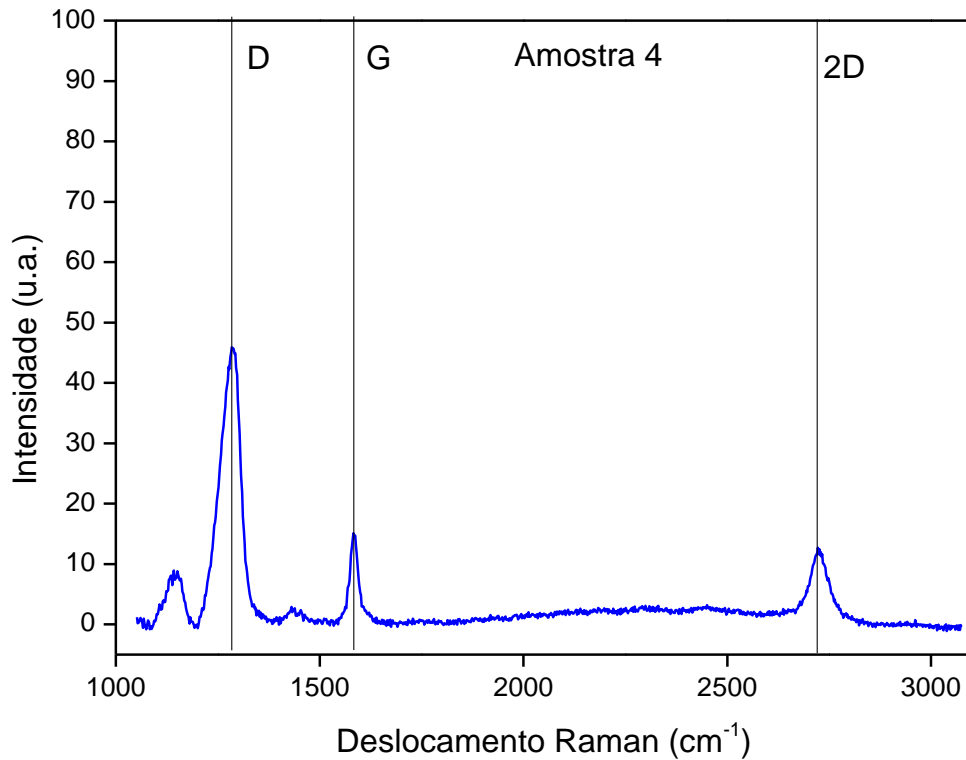


Figura 5.11 - Raman da amostra 4, preparada com fluxo de 235 sccm de metano.

O pico 2D foi ajustado apenas com uma curva lorentziana de FWHM=52 cm^{-1} , justificando também a necessidade de ajuste com quatro lorentzianas, concluindo-se que a amostra 4 também pode conter uma bicamada de grafeno [45]. Porém, em ambos os casos, não pode-se ter certeza da presença de bicamada de grafeno pelo aspecto simétrico do pico 2D, que também é relativo a camadas múltiplas desacopladas.

Por fim, foi calculado o tamanho de cristalito para as duas amostras que apresentaram grafeno pela equação 5.1 [46].

$$L_a(\text{nm}) = (2.4 \times 10^{-10}) \lambda_l^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (5.1)$$

Onde L_a é o tamanho do cristalito formado de grafeno, o λ_l é o comprimento de onda do laser utilizado no equipamento de Raman, I_D é área abaixo do pico D e I_G é a área abaixo do pico G.

Através dos cálculos foi possível verificar que o tamanho dos cristalitos na amostra 2 é de $L_a(\text{amostra 2}) = 2,58 \text{ nm}$ e na amostra 4 é de $L_a(\text{amostra 4}) = 2,46 \text{ nm}$, sendo os valores muito próximos.

Esse tamanho de cristalito calculado é subestimado, porque corresponde a um tamanho de cristalito sem defeitos, sendo assim um cristalito maior com defeitos poderia

apresentar a mesma razão entre as intensidades dos picos G e D. Então, é necessária uma análise com AFM (Atomic Force Microscopy – Microscópio de Força Atômica) para verificar o tamanho e forma dos cristalitos formados.

Mesmo assim, o tamanho de cristalito é muito pequeno e, possivelmente, a causa disso foi o tempo de crescimento ser muito curto, sendo necessário aumentar o tempo para a etapa de crescimento, para que haja tempo suficiente para os núcleos de grafeno formados nos contornos de grão do cobre se unam e formem grafeno por toda extensão da superfície do cobre.

A impossibilidade de relacionar diretamente o fluxo de metano e o crescimento ou não de grafeno nas amostras, onde a amostra 3 com fluxo intermediário não continha grafeno, pode ser explicado pelo fato de que o controle do fluxo de hidrogênio era arbitrário. A sensibilidade da válvula agulha alterava em grande escala o fluxo de hidrogênio e pode ter havido diferenças nos fluxos deste gás inseridos na câmara. Como o hidrogênio é responsável pela constante limpeza da superfície do cobre, é possível que com fluxos diferentes o crescimento de grafeno se tornou possível em uma condição e outra não. Dessa forma, é necessário o controle do fluxo de hidrogênio durante os tratamentos, sendo necessária a aquisição de pelo menos mais um medidor de fluxo.

6 CONCLUSÕES

Foi projetado e construído um reator CVD para produção de grafeno. O sistema de liberação de precursores, a câmara de reação e o sistema de vácuo e exaustão foram montados. Foram preparadas amostras de grafeno no reator para testar suas funcionalidades e eficácia na síntese deste material.

Em relação ao sistema de liberação de precursores, foi observado que o desenho da peça projetada está satisfatório, onde os gases são injetados na câmara de acordo com o planejado. Foi observado também que o controle manual por válvulas agulhas funciona, onde foi possível determinar o fluxo desejado de metano em todos os tratamentos realizados. Porém o não controle instantâneo do fluxo de hidrogênio durante os tratamentos pode ter prejudicado o crescimento de grafeno, ficando evidente a necessidade de mais um medidor de vazão mássica para o sistema. Isso se mostrou na diferença de resultados entre as amostras 2 e 5, que foram tratadas nas mesmas condições, inclusive em mesmo fluxo de metano, mas resultaram em espectros totalmente diferentes, indicando que o fluxo de hidrogênio que alterou o tratamento.

Em relação à câmara de reação, foi possível caracterizar toda etapa de aquecimento, manutenção de temperatura e resfriamento. O aquecimento da câmara está adequado, com uma taxa de aquecimento de aproximadamente 50 °C/min. O patamar de temperatura está três vezes maior que o tamanho das amostras, garantindo a homogeneidade lateral de temperatura em toda superfície do cobre. Foi também observado que a etapa de resfriamento necessita de ajustes, sendo necessário um sistema de refrigeração para que esta etapa conclua mais rapidamente.

Em relação ao sistema de exaustão, foi observado que a pressão de base atingida é suficiente. Porém, durante os tratamentos em fluxo, a pressão mantida pela bomba mecânica estava muito alta, o que resultou na formação de algumas camadas de grafeno nas amostras feitas, indicando que a pressão deve ser bem menor do que as usadas. Além disso, a válvula usada para regular a velocidade da bomba pode ter “estrangulado” a vazão da bomba e contribuído ainda mais para o aumento da pressão, sendo necessário outro tipo de válvula para este controle, como uma válvula borboleta.

Em relação à preparação das amostras, foi observado que o crescimento em atmosfera estática é inviável, sendo necessário o fluxo dos gases para limpeza constante da superfície do cobre. Também foi visto que houve crescimento de grafeno como esperado, sendo obtidas possíveis bicamadas de grafeno em duas amostras preparadas,

mas há ainda a necessidade de aperfeiçoar os parâmetros utilizados e controlar o fluxo de hidrogênio utilizado. Além disso, foi calculado o tamanho dos cristalitos de grafeno formados, onde foi verificado que são da ordem de 2,5 nm, o que os torna muito pequenos para as futuras aplicações, sendo necessário alterar o tempo de crescimento e permitir o aumento do tamanho dos cristalitos.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Os resultados obtidos até então evidenciam a necessidade de aprimoramento dos parâmetros de síntese do grafeno. Dessa forma, são sugeridas as seguintes modificações e testes do sistema atual:

- Será necessário utilizar MFC's (*Mass Flow Controller* - Controlador de Fluxo de Massa) na saída dos gases para o sistema, para melhor controle da etapa de produção, pelo fato do processo ser bem sensível a variações dos parâmetros. Aquisição de uma válvula automática, a qual controlará o bombeamento de acordo com a pressão medida por um sensor interno, mantendo a pressão constante durante todo o processo.
- Utilização de uma bomba de vácuo com maior capacidade de bombeamento, visando a um maior controle da pressão na câmara de deposição.
- Criar um suporte para o forno e incluir rodas para que forno possa deslizar, tornando a etapa de resfriamento mais rápida.
- Testar maiores tempos em fluxo de metano na etapa de crescimento para verificar se há um aumento no tamanho dos cristalitos. E após testar menores pressões já com o sistema preparado para isso, visando obter monocamadas de grafeno de qualidade.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *The rise of graphene*. Nature Materials 6, 183-191 (2007).
- [2] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science 22, 666-669 (2004).
- [3] Freire, E.; Guimarães, M. J. O. C.; Jesus, K. A. *Estudo de prospecção tecnológica em grafenos*. VII Congresso Nacional de Excelência em Gestão (2011).
- [4] Novoselov, K. S.; Fal'ko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab M. G.; Kim, K. *A roadmap for graphene*. Nature 490, 192-200 (2012).
- [5] Sanchez, V. C., Jachak, A., Hurt, R. H.; Kane, A. B. *Biological interactions of graphene-family nanomaterials: an interdisciplinary review*. Chemical Research in Toxicology 25, 15-34 (2012).
- [6] Cohen-Tanugi, D.; Grossman, J. C. *Water desalination across nanoporous graphene*. Nano Letters 12, 3602-3608 (2012).
- [7] Young, R. J.; Kinloch, I. A.; Gong, L.; Novoselov, K. S. *The mechanics of graphene nanocomposites: A review*. Composites Science and Technology 72, 1459-1476 (2012).
- [8] Yuan, W.; Shi, G. *Graphene-based gas sensors*. Journal of Materials Chemistry A 1, 10078-10091 (2013).
- [9] Hu, W.; Peng, C.; Luo, W.; Lv, M.; Li, X.; Li, D.; Huang, Q.; Fan, C. *Graphene-based antibacterial paper*. ACS Nano 4, 4317-4323 (2010).
- [10] Bae, S.; Kim, H.; Lee, Y.; Xu, X.; Park, J. S.; Zheng, Y.; Balakrishnan, J.; Lei, T.; Kim, H. R.; Song, Y. I.; Kim, Y. J.; Kim, K. S.; Özyilmaz, B.; Ahn, J. H.; Hong, B. H.; Iijima, S. *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*. Nature Nanotechnology 132, (2010).
- [11] Yoo, E.; Kim, J.; Hosono, E.; Zhou, H.; Kudo, T. *Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries*. Nano Letters 8, 2277-2282 (2008).
- [12] Slonczewski, J. C.; Weiss, P.R. *Band structure of graphite*. Physical Review 109, 272-279 (1958).
- [13] Novoselov, K. S. *Graphene: Materials in the Flatland*. Review Modern Physics (Nobel Lecture) 83, 837 (2011).
- [14] Cançado, L.G. *Raman Spectroscopy of Nanographites*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais (2006).

- [15] Chen, J. H.; Jang, C.; Xiao, S.; Ishigami, M.; Fuhrer, M. S. *Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂*. Nature Nanotechnology 3, 206 - 209 (2008).
- [16] Reich, S.; Maultzsch, J.; Thomsen, C.; Ordejón, P. *Tight-binding description of graphene*. Physical Review B 66, 035412 (2002).
- [17] Nair, R. R.; Blake, P.; Grigorenko, A. N.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Stauber, T.; Peres, N. M. R.; Geim, A. K. *Fine structure constant defines visual transparency of graphene*. Science 320, 1308 (2008).
- [18] Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. Science 321, 385-388 (2008).
- [19] Riedl, C.; Coletti, C.; Starke, U. *Structural and electronic properties of epitaxial grapheme on SiC (0001): A review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation*. Journal of Physics D: Applied Physics 43, 374009 (2010).
- [20] Dimitrakakis, G. K.; Tylianakis, E.; Froudakis, G. E. *Pillared graphene: a new 3-D network nanostructure for enhanced hydrogen storage*. Nano Letters 8, 3166-3170 (2008).
- [21] Burress, J. W.; Gadipelli, S.; Ford, J.; Simmons, J. M., Zhou, W.; Yildirim, T. *Graphene Oxide Framework Materials: Theoretical Predictions and Experimental Results*. Angewandte Chemie International Edition 49, 8902–8904 (2010).
- [22] Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N. *Superior thermal conductivity of single-layer graphene*. Nano Letters 8, 902-907 (2008).
- [23] Lin, Y. M.; Dimitrakopoulos, C.; Jenkis, K. A.; Farmer, D. B.; Chiu, H. Y.; Grill, A.; Avouris, Ph. *100 GHz transistors from wafer scale epitaxial graphene*. Science 327, 662 (2010).
- [24] Schwierz, F. *Graphene transistors*. Nature Nanotechnology 5, 487-496 (2010).
- [25] Colombo, L.; Wallace, R. M.; Ruoff, R. S. *Graphene growth and device integration*. Proceedings of the IEEE 101, 1536 - 1556 (2013).
- [26] Park, S.; Ruoff, R. S. *Chemical methods for the production of graphenes*. Nature Nanotechnology 4, 217 - 224 (2009).
- [27] First, P. N.; de Heer, W. A.; Seyller, T.; Berger, C.; Stroscio, J. A.; Moon, J-S. *Epitaxial graphenes on silicon carbide*. MRS Bulletin 35, 296-305 (2010).
- [28] Gao, L.; Ren, W.; Zhao, J.; Ma, L-P.; Chen, Z.; Cheng, H-M. *Efficient growth of high-quality graphene films on Cu foils by ambient pressure chemical vapor deposition*. Applied Physics Letters 97, 183109 (2010).
- [29] Reina, A.; Jia, X.; Ho, J.; Nezich, D.; Son, H.; Bulovic, V.; Dresselhaus, M. S.; Kong, J. *Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition*. Nano Letters 9, 30-35 (2009).

- [30] Pierson, H.O.; *Handbook of chemical vapor deposition (CVD) - Principles, Technology, and Applications*. 2nd. Cap.5: CVD process and equipment, 108-144 (1999).
- [31] Zhang, Y.; Zhang, L.; Zhou, C. *Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications*. *Accounts of Chemical Research* 46, 2329 – 2339 (2013).
- [32] Acciari, R.; Degasperi, F. T. *Práticas de laboratório de tecnologia de vácuo – medição de pressão, medição de velocidade de bombeamento, medição de vazão de gases. Análise de incertezas e propagação de erros. Interpretação de dados experimentais por meio de gráficos*. Faculdade de Tecnologia de São Paulo, 4 (2009).
- [33] Site do NIST – tabela de relação entre temperatura e tensão para termopar tipo S: http://srdata.nist.gov/its90/type_s/900to1200.html Acessado em 24/10/2014.
- [34] *Operating Manual for GFM Mass Flow Meters – Technical Data Sheet No. TD9411M Rev. M, 21-26 – Dwyer* (2012).
- [35] Mattevi, C.; Kima, H.; Chhowalla, M. *A review of chemical vapour deposition of graphene on copper*. *Journal of Materials Chemistry* 21, 3324-3334 (2011).
- [36] Pelletier, M. *Analytical applications of Raman spectroscopy*. Wiley-Blackwell (1999).
- [37] Crawford, A.; Silva, E.; York, K.; Li, C. *Raman spectroscopy: a comprehensive review*. North Carolina State University.
- [38] Site do CME/UFABC – Espectrômetro Raman do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do ABC. http://cemufabc.wikia.com/wiki/Espectrometro_RAMAN Acessado em 02/12/2014.
- [39] Ferrari, A. C.; Basko, D. M.; *Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene*. *Nature Nanotechnology* 8, 235-246 (2013).
- [40] Ferrari, A. C. *Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*. *Solid State Communications* 143, 47-57 (2007).
- [41] Ferrari, A. C.; Robertson, J. *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*. *Physical Review B* 61, 14095 – 14107 (2000).
- [42] Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; Geim, A. K.; *Raman spectrum of graphene and graphene layers*. *Physical Review Letters* 97, 187401 (2006).
- [43] *Controlador NI200 – Controlador Universal - Manual de Instruções - VI.0x*. Novus Produtos Eletrônicos.
- [44] Li, X.; Magnuson, C.W.; Venugopal, A.; Tromp, R.M.; Hannon, J.B.; Vogel, E.M.; Colombo, L.; Ruo, R.S. *Large-area graphene single crystals grown by low-pressure chemical vapor deposition of methane on copper*. *Journal of the American Chemical Society* 133, 53385 (2011).

- [45] Bom, N. M.; Oliveira Jr., M. H; Soares, G. V.; Radtke, C.; Lopes, J. M. J.; Riechert, H. *Synergistic effect of H₂O and O₂ on the decoupling of epitaxial monolayer grapheme from SiC(0001) via thermal treatments*. Science Direct 78, 298 – 304 (2014).
- [46] Cançado, L. G.; Takai, K.; Enoki, T.; Endo, M.; Kim, Y. A. *General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy*. Applied Physics Letters 88, 163106 (2006).