



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

PRODUÇÃO DE NANOCARBONO EM SUBSTRATOS DE COBRE E DE SILÍCIO POR PECVD DE BAIXA TEMPERATURA

Bernardo Vieira Magaldi

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Rio de Janeiro

Janeiro de 2019

PRODUÇÃO DE NANOCARBONO EM SUBSTRATOS DE COBRE E DE SILÍCIO
POR PECVD DE BAIXA TEMPERATURA

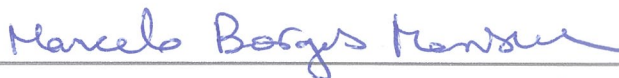
Bernardo Vieira Magaldi

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE
ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO
DE MATERIAIS.

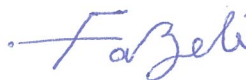
Examinado por:



Profª. Renata Antoun Simão, D. Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ



Prof. Marcelo Borges Mansur, D. Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ



Mahyar Fazeli, D. Sc.
PEMM-COPPE/UFRJ

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
JANEIRO de 2019

Magaldi, Bernardo Vieira

Produção de nanocarbono em substratos de cobre e de silício por PECVD de baixa temperatura/ Bernardo Vieira

Magaldi. – Rio de Janeiro:

UFRJ/ Escola Politécnica, 2019.

XIII, 79 p.: il; 29,7 cm.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Projeto de graduação – UFRJ/Escola Politécnica/
Curso de Engenharia de Materiais, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 76-79.

1. Grafeno. 2. Substrato de cobre. 3. Substrato de silício. 4. PECVD. 5. Baixa temperatura

I. Simão, Renata Antoun. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia de Materiais. III.

*Dedico aos meus pais,
Rosana e Francisco Magaldi*

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiro a Deus, pois Ele é a estrutura da minha existência e o fim último da minha vida. Em seguida, quero agradecer a minha família por sempre me apoiar e acreditar em mim. Sem suas palavras e gestos de carinho ao longo desta caminhada a batalha teria sido muito mais dura e desprovida de todos os bons momentos de união e alegria que sinto todos os dias.

Agradeço a minha orientadora, Professora Renata, por todo apoio e confiança dados desde o primeiro dia em que cheguei em seu laboratório, as caronas e conversas ao longo de 2018. Mais que uma professora, é uma amiga que ganhei, e agradeço o carinho.

Quero fazer um agradecimento especial ao Professor João da Cruz Payão Filho por ter permitido que usasse o MO, disponibilizando a aluna de IC, Juliana Aguiar, quem teve a paciência de me aturar por mais de 3 horas. A Elaine Felix do Raman e Merlin Bandeira, que se mostraram solícitas às minhas mensagens para fazer a espectroscopia Raman no LNDC. Ao Rodrigo, da secretaria, um verdadeiro herói que salva tantos alunos, e me ajudou muito ao longo do tempo que fiquei na UFRJ. A professora e amiga, Anna Carla, por tudo que aprendi sob sua orientação na IC, e a amizade que continuará para além dos tempos de UFRJ, assim também como outros amigos, em destaque Igor de Freitas e Olavo Teixeira, que aqui representam o companheirismo, e os verdadeiros irmãos de batalha de todos os dias; claro que há tantos outros a serem lembrados, como a Ilusca, Mariana, o César da xerox entre outros.

Agradeço ao querido Professor Sérgio de Carvalho Pachá, pelas correções que a tanto tempo não tinha. E por isso, agradeço ao eterno Professor Hugo Roquette, por ter participado ativamente da personalidade que tenho. Agradeço ao Professor Sidney Silveira, por ter me apresentado São Tomás de Aquino, e por suas engraçadíssimas conversas e aulas.

Há outros tantos para agradecer, de forma muito especial, porém deixarei para fazê-lo no futuro, em outra oportunidade mais propícia.

Ad Maiorem Dei Gloriam

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro de Materiais.

PRODUÇÃO DE NANOCARBONO EM SUBSTRATOS DE COBRE E DE SILÍCIO POR PECVD DE BAIXA TEMPERATURA

Bernardo Vieira Magaldi

Janeiro/2019

Orientadora: Renata Antoun Simão.

Curso: Engenharia de Materiais

A produção em massa de grafeno a nível comercial é imprescindível para acomodar a alta demanda de grafeno no mercado futuro. A Deposição Química de Vapor Assistida por Plasma (PECVD) tem-se mostrado um método eficaz para a produção de grafeno a baixa temperatura e em pouco tempo. No entanto, a baixa temperatura no PECVD não poderia fornecer ao substrato a energia térmica adequada para a formação de grafeno de grande área e poucas camadas. Propõe-se aqui um estudo de duas etapas para o crescimento de filmes de nanocarbono em substratos de silício e de cobre. Na primeira foi usado CO₂ sozinho, para se avaliar o potencial de produzir filmes sem um pré-tratamento térmico, identificando quais parâmetros foram mais benéficos. O segundo com um pré-aquecimento por plasma de argônio, permitindo reduzir o tempo de deposição do CO₂, resultando em uma deposição de poucas camadas, sob baixa temperatura e em pouco tempo.

Palavras-chave: Grafeno, PECVD, Baixa temperatura, Substratos de cobre de silício

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Materials Engineer.

PRODUCTION OF NANOCARBON ON COPPER AND SILICON SUBSTRATES AT LOW TEMPERATURE BY PECVD

Bernardo Vieira Magaldi

January/2019

Advisor: Renata Antoun Simão

Course: Materials Engineering

The mass production of graphene on a commercial scale is necessary to accommodate the high demand of graphene in the future market. Plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) has proven to be an effective method for the production of graphene at low temperature and in a short time. However, the low temperature in the PECVD could not provide adequate thermal energy to the substrate for the formation of large area of graphene and few layers. In this work, we propose a two-stage study for the growth of nanocarbon films on silicon and copper substrates. In the first one, CO₂ was used alone, to evaluate the potential of producing films without a pre-heat treatment, identifying which parameters were more adequate. Secondly using an argon plasma preheating, to reduce the CO₂ deposition time, resulting in a few layers deposition, under low temperature and in a short time.

Keywords: Graphene, PECVD, Low Temperature, Copper and Silicon Substrates

SUMÁRIO

Lista de Figuras	x
Lista de Tabela	xii
Lista de Abreviaturas e Siglas	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Filmes Finos	5
2.2 Estrutura Cristalina	6
2.3 CVD	7
2.4 PECVD	9
2.4.1 Reator Indutivo	10
2.4.2 Plasma	10
2.5 Microscopia Óptica (MO)	11
2.5.1 Princípios	11
2.6 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	14
2.6.1 O substrato de silício	15
2.7 Microscópio de Força Atômica (AFM)	15
2.7.1 Princípios	15
2.8 Espectroscopia Raman	19
2.8.1 Instrumentação	19
2.8.2 Análises avançadas	20
3. MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 Preparação dos Substratos	23
3.1.1 Substrato de Silício	23
3.1.2 Substrato de Cobre	23
3.2 Deposição	23
3.2.1 Estágio 1	23
3.2.2 Estágio 2	25
3.2.3 Estágio 3	26
3.2.1 Estágio 4	28
3.2.2 Estágio 5	30

3.3	Caracterização.....	30
3.3.1	Microscopia Óptica (MO)	30
3.3.2	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	31
3.3.3	Microscópio de Força Atômica (AFM).....	32
3.3.4	Espectroscopia Raman.....	33
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1	Sustratos de Cobre.....	35
4.1.1	Filme de Nanocarbono.....	35
4.1.2	Defeitos de Borda	40
4.1.3	Recobrimento de Nanoestruturas de Carbono	43
4.1.1	Filmes Finos	46
4.2	Substratos de Silício.....	51
5.	CONCLUSÃO	61
6.	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	62
7.	REFERÊNCIAS.....	63

Lista de Figuras

Figura 1: Quantidade de publicações com a palavra grafeno no título entre 2004 e 2015.....	2
Figura 2: Ilustração dos modos básicos de crescimento dos filmes finos. (SILVA,ALYSSON M. A., 2008)	6
Figura 3: Representação esquemática de (a) grafeno de duas camadas AB e (b) bicamada turbostrática grafeno revelando um padrão Moiré.....	7
Figura 4: Esquema de produção de um filme fino por CVD.....	8
Figura 5: Esquema do reator indutivo (PECVD).	10
Figura 6: Diagrama de corte de um MO da Zeiss, modelo Axio Imager.D2m.	12
Figura 7: Imagem de microscopia ótica de 1LG / 2LG / FLG e filmes de grafite depositados em um substrato de silício.	13
Figura 8: Forças presentes em relação ao plano do substrato.	16
Figura 9: Esquema de Funcionamento do AFM	17
Figura 10: Comportamento das forças em relação a posição do cantilever.	18
Figura 11: Espectro Raman para grafeno de camada única com diferentes distâncias inter-defeitos (L_D).....	20
Figura 12: Reator maior com plasma de ar atmosférico.	24
Figura 13: Reator maior com plasma de CO_2	24
Figura 14: Deposição feita a 41W por 2 horas a 0,2mbar de CO_2	26
Figura 15: Substrato de Cu no plasma de argônio em 60W.....	27
Figura 16: Substrato de Cu no plasma de CO_2 em 40W.	27
Figura 17: Corte do pedaço danificado do reator.....	28
Figura 18: Plasma de argônio e CO_2 , durante a troca gasosa.	29
Figura 19: Imagem da câmara interna do MEV com os substratos de Cu e Si.	31
Figura 20: MEV VEGA3 da TESCAN.....	32
Figura 21: AFM do Laboratório de Caracterização de Superfícies da COPPE/UFRJ.	32
Figura 22: Espectrômetro Raman utilizado.....	33
Figura 23: Imagens de MEV da deposição sobre o substrato CuO_3	36
Figura 24: Imagens de AFM da deposição sobre o substrato CuO_3	37
Figura 25: Espectroscopia Raman da amostra CuO_3 com quatro Lorentzianas.	38
Figura 26: Imagem de microscopia óptica dos filmes com seu respectivo aumento a) substrato de Cu puro 50x; b) substrato de Cu puro 200x; c) CuO_3 200x; d) CuO_3 200x; e) CuO_3 200x; f) CuO_3 200x.....	39
Figura 27: Imagens de MEV da deposição sobre o substrato CuO_9	41
Figura 28: Imagens de MEV da deposição sobre o substrato CuO_7	42

Figura 29: Imagens de MEV da deposição do filme Cu08.	44
Figura 30: Microscopia eletrônica de varredura (a) e microscopia de força atômica (b) da amostra Cu04, e (c) e (d) microscopia eletrônica de varredura da amostra Cu06.	45
Figura 31: Micrografias ópticas das amostras (a) a (b) Cu04 e (c) a (f) Cu06.	46
Figura 32: : Microscopia eletrônica de varredura (a) e (b) amostra Cu04 e (c) e (d) amostra Cu06.	47
Figura 33: Filme da amostra Cu06.	48
Figura 34: Imagem de AFM usada para calcular a altura da camada depositada.	49
Figura 35: Imagens de AFM da amostra CU04, para cálculo da altura.	50
Figura 36: Amostra Si05, baixa potência por 40 minutos.	52
Figura 37: Imagem 3D em AFM do Si05.	53
Figura 38: As imagens são correspondentes a amostra Si05.	54
Figura 39: Amostra Si01, foi a primeira imagem a revelar o filme.	55
Figura 40: Amostra Si08, nanoestruturas carbonáceas.	55
Figura 41: Imagens de MEV da amostra Si08.	56
Figura 42: Espectroscopia Raman da amostra Si08 com as suas quatro Lorenzianas.	57
Figura 43: Os respectivos nomes e aumento de cada figura são: a) Si13 200x; b) Si13 200x; c) Si15 500x; d) Si15 500x; e) Si16 50x; f) Si16 200x.	58
Figura 44: Nanoestrutura de carbono, em forma de folha sobre a amostra Si18.	59
Figura 45: Nanoestrutura de carbono, em forma de folha sobre a amostra Si19.	60

Lista de Tabela

Tabela 1: Faixa de varredura do AFM comparada a outras técnicas	15
Tabela 2: Série de Si inicialmente feita, para avaliar o tempo de deposição.	23
Tabela 3: Esquema de deposição com as respectivas amostras e suas potências.....	25
Tabela 4: Serie de 5 a 12 usadas para identificar a potência mais adequada para depositar.	25
Tabela 5: Três amostras de Si e duas de Cu foram depositadas para serem comparadas.	27
Tabela 6: Amostras de Cobre e seus respectivos parâmetros.....	29
Tabela 7: Parâmetros de deposição para cada um dos substratos.	30
Tabela 8: Parâmetros do espectrômetro Raman.....	34
Tabela 9: Parâmetros de deposição dos substratos de cobre.....	35
Tabela 10: Parâmetros de deposição dos substratos de silício.	51
Tabela 11: Condutividade dos filmes.....	53
Tabela 12: Parâmetros da série de silício.....	58

Lista de Abreviaturas e Siglas

Instituição

COPPE- Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia;

IF – Instituto de Física;

LNDC – Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem;

PEMM – Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais;

PEM – Programa de Engenharia Mecânica;

Técnicas de Caracterização

AFM – Atomic Force Microscopy; Microscópio de Força Atômica

FIB – Focused Ion Beam; Feixe Iônico Focalizado

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão.

MO – Microscópio Óptico

SAXS – Small Angle X-Ray Scattering; Dispersão de raio X de pequeno ângulo

XRD – X-Ray Diffraction; Difração de Raio-X

Abreviaturas e Siglas em Geral

1LG – Single Layer Graphene; Camada Única de Grafeno

2LG – Bilayer Graphene; Camada Dupla de Grafeno

2D – Bidimensional

CNT – Carbon Nanotubes; Nanotubos de Carbono

CVD – Chemical Vapour Deposition; Deposição Química em Fase Vapor

DC – Direct Current; Corrente Contínua

DLC – Diamond-like carbon; Carbono-Tipo-Diamante

FLG – Fewlayer Graphene; Poucas Camadas de Grafeno

FWHM – Full-Width at Half-Maximum; Largura total no meio do pico máximo

GO – Graphene Oxide; Óxido de Grafeno

ITO – Indium tin oxide; Óxido de Índio Estanho

MLG – Multilayer Graphene;

PECVD – Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition; Deposição de Vapor Químico Assistido por Plasma

RF – Rádio Frequência

1. INTRODUÇÃO

O grafeno é constituído de carbono puro, onde cada átomo é ligado a outro por uma ligação covalente, apresenta uma hibridização sp^2 (GUO *et al.*, 2018), constituindo assim uma estrutura hexagonal, com um arranjo semelhante a um favo de mel. Sendo comumente referido como um material em forma de folha bidimensional (2D) de espessura equivalente a um diâmetro de átomo, e as folhas de grafeno são ligadas entre si por forças de van der Waals (LEE *et al.*, 2018).

Desde que foi isolado pela primeira vez pelos físicos russos Andre Geim e Konstantin Novoselov usando uma técnica conhecida como clivagem micromecânica a partir de grafite a granel em 2004 (NOVOSELOV *et al.*, 2004), as propriedades físicas e químicas do grafeno tornaram-se um foco de pesquisa, que motivou a comunidade científica a explorar ostensivamente as aplicações potenciais deste material dando-lhe o título de o material maravilhoso do século XXI (KUMAR *et al.*, 2017).

O grafeno é um material único devido às suas excelentes propriedades elétricas, mecânicas, óticas e térmicas distintas (PEKDEMIR; ONSSES; HANCER, 2017). Verificou-se experimentalmente que o grafeno tem uma mobilidade eletrônica muito elevada, que é superior a $15000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à temperatura ambiente. O grafeno de camada única é também chamado de semi-metal ou semicondutor de *gap* de banda zero. Sua resistividade é da ordem de 10^{-6} ohm cm , que é ainda menor que a da prata à temperatura ambiente. Pode ser um excelente substituto do ITO como material do eletrodo transparente de células solares e dispositivos de *display* de cristal líquido, por causa da relação de absorção surpreendentemente baixa de 2,3% da luz branca (KUMAR *et al.*, 2017). A estrutura bidimensional do grafeno proporciona uma relação de aspecto grande, isto é, a relação entre a área da superfície e o volume, o que torna as capacidades de detecção excepcionais permitindo aplicações em dispositivos sensoriais e detectores. A estrutura 2D também é útil para transferência de alta corrente e a dispersão de calor mais rápido, evitando a deterioração do filme pelo efeito Joule dos locais de emissão energética no grafeno, e consequentemente deteriora significativamente a estabilidade de emissão (OTHMAN *et al.*, 2015)

O número de artigos e patentes relacionados com o grafeno aumentou significativamente entre os anos de 2010 e 2015, Figura 1, e as estatísticas mostram que continuaram a crescer nos próximos anos. Portanto, a produção em massa de grafeno a

nível comercial é imprescindível para acomodar a alta demanda de grafeno no mercado futuro.

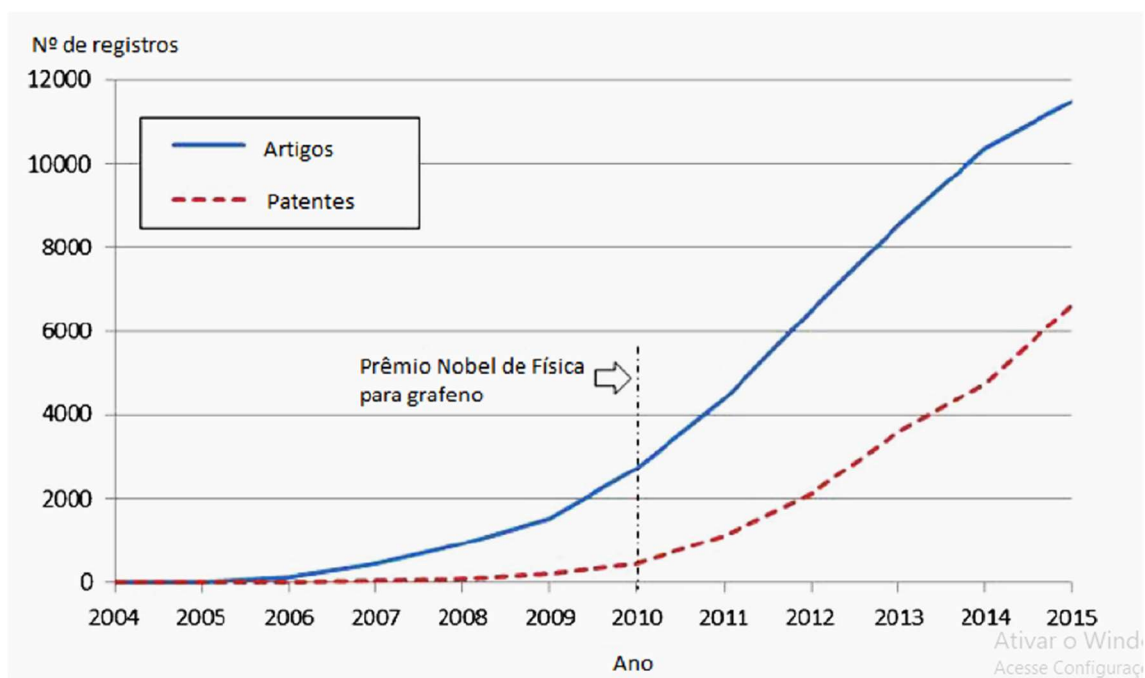


Figura 1: Quantidade de publicações com a palavra grafeno no título entre 2004 e 2015.

Fonte: (SHAPIRA; GÖK; SALEHI, 2016). Adaptado

Atualmente, os métodos de síntese de grafeno podem ser classificados em dois grupos, a saber, o método *top-down* e *bottom-up*. A abordagem *top-down* envolve a quebra estrutural do precursor, como o grafite, seguida pela separação das camadas para produzir folhas de grafeno. Alguns exemplos desse método incluem esfoliação mecânica, oxidação e redução do GO, esfoliação em fase líquida e descarga de arco. Enquanto isso, a técnica *bottom-up*, como deposição de vapor químico (CVD), crescimento epitaxial e síntese orgânica total, utiliza gás de fonte de carbono para sintetizar o grafeno em um substrato (LEE *et al.*, 2018).

Entre os vários métodos de sintetizar o grafeno, a esfoliação mecânica apresenta baixa produtividade, uma vez que só pode produzir flocos pequenos com uma distribuição aleatória, e o crescimento epitaxial em substratos de SiC apresenta dificuldades na transferência de grafeno para outros substratos. Métodos químicos como redução de óxido de grafeno são inadequados para grandes escalas e não fornecem um bom controle sobre a quantidade de camadas. A deposição química a vapor (CVD) é um método de deposição de filme fino a partir de um precursor de vapor sobre um substrato aquecido por meio de reação química (KUMAR *et al.*, 2017), por outro lado, é um dos métodos

mais confiáveis, de boa quantidade e rápidos para o crescimento de grafeno em grandes superfícies, pode ser cultivado usando metais de transição como Ni e Cu como catalisadores, a exemplo do CVD térmico, onde o crescimento de grafeno é dado por meio de catalizadores de Cu, Ni, Ru, Pt ou Ir, usando uma mistura de um precursor gasoso de hidrocarboneto e hidrogênio a altas temperaturas ($\sim 1000^\circ\text{C}$) (CHUGH *et al.*, 2015; HAN *et al.*, 2016).

O método CVD possui diversas variantes, como a Deposição de Vapor Químico à Pressão Atmosférica (APCVD), a Deposição de Vapor Químico de Baixa Pressão (LPCVD), a Deposição de Vapor Químico Assistido por Plasma (PECVD) e outras (KUMAR *et al.*, 2017). Entre elas o PECVD é a que permite reduzir a temperatura de crescimento, uma vez que a energia para quebrar as moléculas precursoras é fornecida através do plasma. O PECVD vem se mostrando vantajoso para a síntese controlada de grafeno de elevada qualidade, incluindo outras diversas nanoestruturas de carbono, como os nanowalls, as nanofolhas e os nanotubos de carbono. Comparado ao CVD térmico, o PECVD oferece a vantagem de apresentar alta densidade dos átomos do gás reativos, tempos de processamento mais curtos, a possibilidade de uma temperatura de síntese relativamente menor ($<1000^\circ\text{C}$) e um crescimento mais rápido (HONG *et al.*, 2018; SONG *et al.*, 2014).

São muitos os estudos que vem empregando o PECVD para a produção do grafeno, e a tentativa de melhorar a qualidade do grafeno sintetizado por essa técnica tem se mostrado altamente influenciada pela energia do plasma, que é quem controla os demais parâmetros relacionados, como a forma pela qual o hidrocarboneto é dissociado, determinando, assim, a concentração dos precursores e a densidade de nucleação, mostrando a possibilidade de sua modulação através da potência do plasma.

Entretanto, mesmo que se consiga produzir, de forma consistente, grafeno de alta qualidade em uma grande área por CVD, a etapa de transferência não é desejável, pois pode degradar a qualidade do filme pela introdução de defeitos e contaminação. A alta temperatura de crescimento limita a faixa de materiais que podem ser usados como substrato, por conta de propriedades intensivas do material. Portanto, para permitir a fácil integração do grafeno em dispositivos comerciais, é imperativo reduzir a temperatura de crescimento e desenvolver o grafeno diretamente nos substratos tecnologicamente relevantes que possam ser não-catalíticos (ZHU *et al.*, 2019).

Há também uma questão técnica que restringe a promoção da qualidade do grafeno. Quando o grafeno é cultivado em catalisadores de metal por PECVD,

concomitantemente ao crescimento do filme, ocorre o bombardeamento de íons de plasma causando, durante todo o processo, danos na superfície do catalisador (GUO *et al.*, 2018).

Dos parâmetros que são influenciadores do plasma, e de sua ruptura, há dois que estão intrinsecamente ligados: o gás precursor e a quantidade deste na câmara. A maior parte da literatura utiliza o metano como gás precursor para a formação de monocamadas de grafeno por PECVD de baixa temperatura. Pouco se fala de resultados com dióxido de carbono, e muito menos como único precursor para a produção de grafeno. E foi com esse intuito de avaliar as nanoestruturas de carbono produzidas por PECVD de baixa temperatura que esse estudo foi feito.

Os substratos metálicos, como o cobre, são visados como catalisadores para a formação do grafeno, e posteriormente sua extração. De forma semelhante, o silício é utilizado por apresentar uma superfície muito lisa, ou para aplicações eletrônicas. Sendo assim, foi proposto um estudo para ambos os substratos, com diferentes nanocarbonos depositados, e a formação de filmes com os mesmos – com destaque para a condutividade elétrica do filme depositado sobre o silício.

À vista disso, a possibilidade de se empregar o CO₂ como gás precursor para a formação de filmes nanoestruturados de carbono, mais especificamente 1LG ou 2LG é uma questão de se investigar os parâmetros de produção. Os resultados apresentados neste trabalho, e as prerrogativas tomadas, convidam a um leque de variações a serem examinadas em trabalhos futuros, na busca pela produção de FLG e de outros nanocarbonos com propriedades interessantes.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FILMES FINOS

O filme fino pode ser um sólido ou um líquido, de forma que uma de suas dimensões seja muito menor do que as outras duas. Geralmente os filmes são classificados em filmes espessos, quando apresentam espessura maior que 1 μm , e finos quando a espessura é igual ou menor que 1 μm .

O crescimento de um filme em um substrato, através de um fluxo atômico ou molecular, poderá envolver reações químicas no substrato (descargas iônicas, decomposição de um composto, reação de gases com a superfície do substrato) ou processos físicos, como a evaporação a partir de uma fonte, o *sputtering* de um alvo e a condensação sobre o substrato (BUNSHAH, 1994).

Durante a deposição de um filme, há o problema do controle dos diversos parâmetros de crescimento, pois cada um deles desempenha um papel específico nas características e reprodutibilidade de cada filme. Entre essas características estruturais, os fatores mais importantes são:

- i. Natureza dos gases residuais na câmara de deposição e a pressão;
- ii. Velocidade de deposição (taxa de deposição) dos átomos ou moléculas sobre o substrato;
- iii. Temperatura do substrato (importantíssima para a produção de grafeno);
- iv. Mobilidade superficial dos átomos depositados;
- v. Natureza do substrato (se é amorfo, policristalino, monocristalino).

E é justamente essa dificuldade de controlar a influência de cada um dos fatores, visto que eles agem de modo simultâneo, que cria uma necessidade fundamental de se cercarem, por meio da caracterização desses filmes produzidos, os parâmetros de crescimento (VINNICHENKO *et al.*, 2004).

Nos primeiros momentos de formação do filme, um número suficientemente grande de átomos ou moléculas se fixa de modo permanente sobre o substrato, processo este chamado de nucleação. Em seguida diversos fenômenos de pós-nucleação se iniciam após o crescimento do filme, de acordo com as diferentes interações existentes entre o substrato e o material a ser depositado.

O caso mais comum acontece quando os átomos ou as moléculas que estão sendo depositados são mais fortemente ligados entre si do que com o substrato, formando ilhas,

quando o menor e mais estável aglomerado se nucleia no substrato e começa a crescer nas três dimensões. O caso oposto é o crescimento em camadas, que é dado pelo aumento da dimensão do menor núcleo em duas dimensões. E o terceiro caso, seria um misto de ambos, camadas e ilhas, conhecido como Stranski – Krastanov, como mostra a Figura 2.

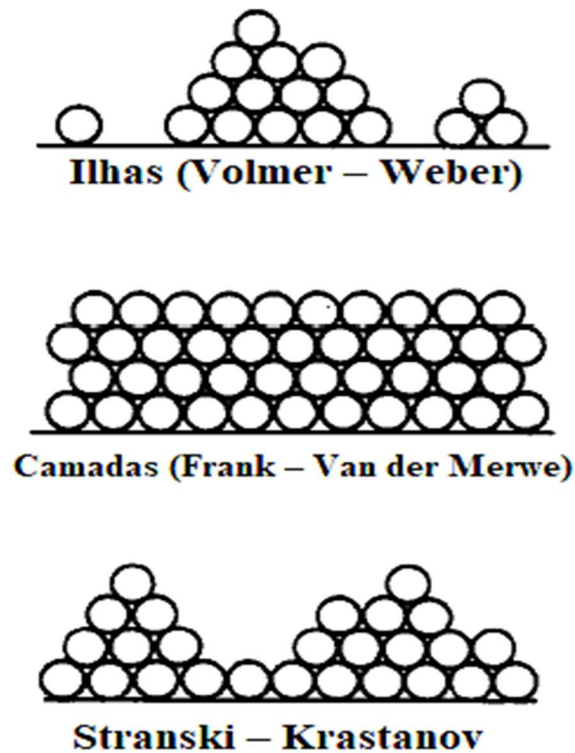


Figura 2: Ilustração dos modos básicos de crescimento dos filmes finos. (SILVA,ALYSSON M. A., 2008)

2.2 ESTRUTURA CRISTALINA

Os filmes finos à base de carbono têm sido desenvolvidos para um amplo grupo de aplicações em revestimento, incluindo aquelas que requerem desempenho tribológico marcante numa variedade de ambientes de operação, a exemplo da utilização de filmes de grafite depositados como lubrificante de peças mecânicas.

Em virtude de sua capacidade de hibridização em múltiplos estados de ligações estáveis e de se ligar fortemente com vários outros átomos, as chamadas formas alotrópicas do carbono, este pode adotar um vasto número de formas estáveis. Em adição à hibridização e ao conteúdo de hidrogênio atômico, vários dopantes, como silício, nitrogênio, boro, flúor e oxigênio, podem ser usados para modificar a energia superficial e as propriedades mecânicas e elétricas desses filmes (CHARITIDIS, 2010).

O empilhamento que uma camada de grafeno apresenta sobre a outra, irá interferir em suas propriedades elétricas, ópticas, mecânicas entre outras, por exemplo duas folhas empilhadas em uma configuração AB, e uma segunda rotacionada em poucos graus com relação a outra, temos uma disposição totalmente nova, como o chamado empilhamento Turbostrático, Figura 3, que será comentado na seção sobre espectroscopia Raman.

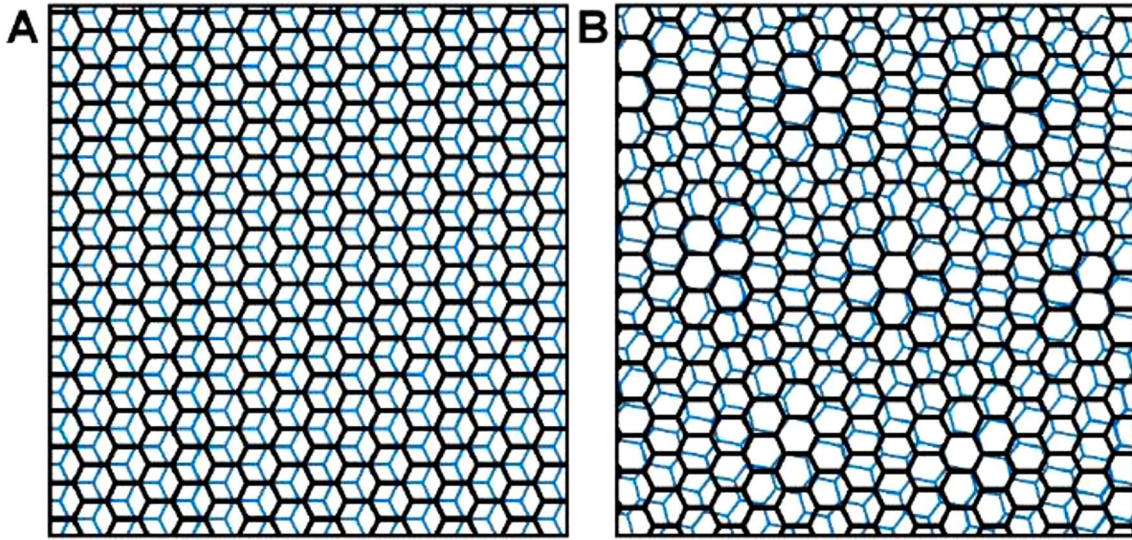
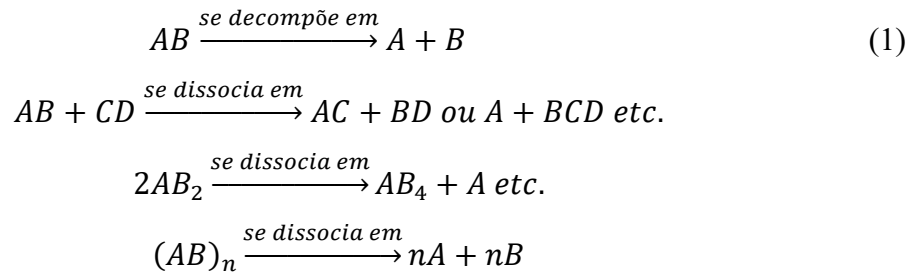


Figura 3: Representação esquemática de (a) grafeno de duas camadas AB e (b) bicamada turbostrática grafeno revelando um padrão Moiré.

Fonte: (MAGNELLO, 2008)

2.3 CVD

A deposição química a vapor (CVD) é o nome dado aos processos de deposição de uma ou mais reações químicas heterogêneas na interface sólido-gás, Equações (1), ou seja, na vizinhança ou na superfície do substrato sob certas condições de temperatura e pressão. (GOSWAMI, 1996).



A produção de uma deposição por CVD possui como força motriz a termodinâmica. Fazendo o tempo de deposição, a taxa de depósito, e outros fatores são

altamente subordinados à cinética de reação, o transporte de massa e a transferência de energia. De modo geral, o processo de CVD pode ser descrito em sete passos fundamentais, como é mostrado na Figura 4. (GOSWAMI, 1996).

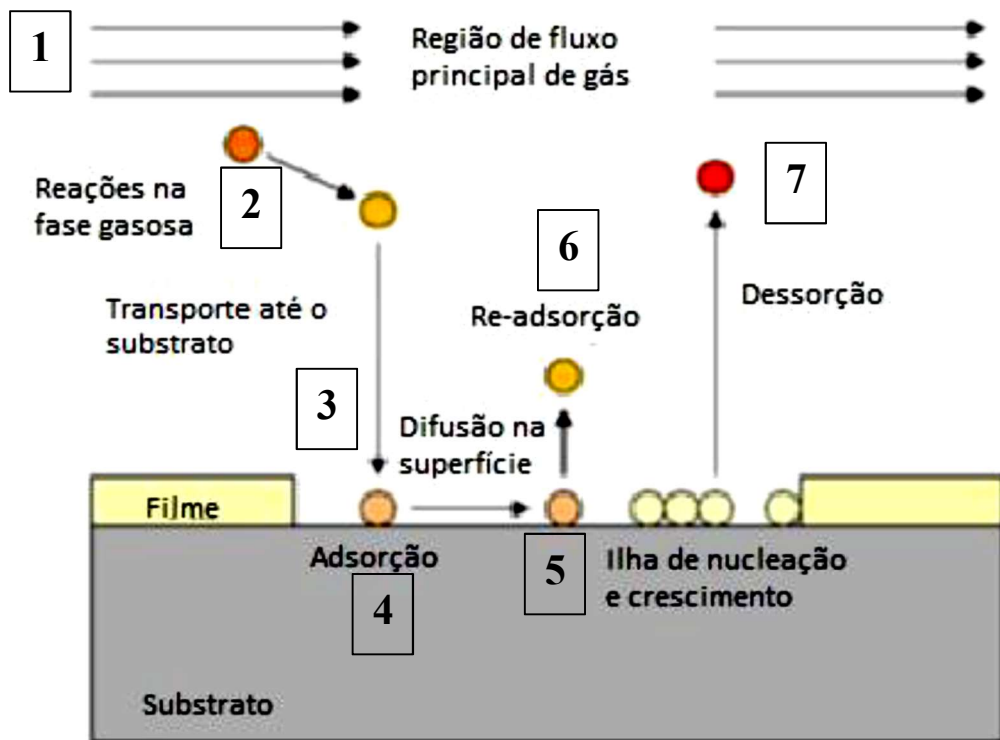


Figura 4: Esquema de produção de um filme fino por CVD.

Fonte: Adaptado (OHRING, 2002).

- (i) Entrada de gases reativos na câmara de deposição;
- (ii) Ainda na fase vapor, ocorrem reações químicas que produzem novas espécies reativas e subprodutos de reação;
- (iii) Transporte de massa, no qual os produtos gerados na etapa 2 e o gás reativo inserido são levados até a superfície do substrato;
- (iv) Adsorção e difusão das espécies para a superfície do substrato;
- (v) Reações químicas e formação do filme;
- (vi) Dessorção dos voláteis;
- (vii) Transporte dos produtos voláteis para fora da zona de reação.

Os precursores da deposição química a vapor devem ser voláteis (gasosos), podendo ser provenientes também de uma fonte líquida e levados para dentro da câmara

de reação por meio de um gás de arraste ou um gás diluente, como por exemplo N_2 , H_2 ou argônio, sendo este último nos casos em que se deseja um gás não reagente para o arraste.

Em baixas pressões, na ordem de 10 mTorr a 1 mTorr, a deposição química eleva a máxima taxa de transporte de massa com a menor contaminação e, conseqüentemente, uma melhor qualidade de deposição. No entanto a baixas pressões o processo é mais sensível à temperatura, requerendo certo controle da uniformidade e da estabilidade desta, que deve ser alta (PIERSON, 1993).

2.4 PECVD

O PECVD é uma derivação da técnica de CVD, que consiste na utilização do plasma como agente ativador das reações químicas dos gases precursores que irão ser depositados no substrato. Na grande maioria das vezes são utilizadas fontes RF para excitar os plasmas *glow-discharge* gerados no CVD convencional.

A deposição química a vapor a baixas pressões, neste caso, dispensa a dependência de altas temperaturas da deposição a baixas pressões, abrindo o leque de substratos possíveis, e, ainda assim permite altas taxas de deposições, as quais são controladas diretamente pela potência dissipada no plasma. Como no *sputtering*, os íons energéticos do plasma transmitem sua energia e momento para as moléculas ou átomos do gás reagente. A transferência de energia rompe as moléculas ajudando na cinética das reações químicas e favorecendo a deposição. Assim, os parâmetros que controlam o crescimento do filme pela técnica PECVD são:

- a. Fluxo dos reagentes (pressão parcial)
- b. Potência aplicada
- c. Temperatura e tensão de autopolarização do substrato

Estes três parâmetros afetam tanto os parâmetros do processo quanto a taxa de deposição e os parâmetros do plasma, como a densidade, a energia e a função de distribuição de elétrons. A pressão parcial dos gases reagentes junto à potência aplicada determina a taxa de dissociação do gás reativo, a taxa de deposição e também o bombardeamento do substrato. A interdependência desses parâmetros do processo e do plasma dificulta a obtenção de altas taxas de deposição.

2.4.1 Reator Indutivo

O reator utilizado tem o formato tubular com 36cm de comprimento com 5cm de diâmetro externo de vidro de boro-silicato (idealmente o vidro poderia ser de quartzo ou de pirex) com uma bobina de cobre helicoidal – de 11,5cm de comprimento, Figura 5, com espessura de 0,7cm – exterior ao vidro e conectada em uma fonte de radiofrequência (RF), sendo que a bobina pode se mover livremente pelo tubo externo.

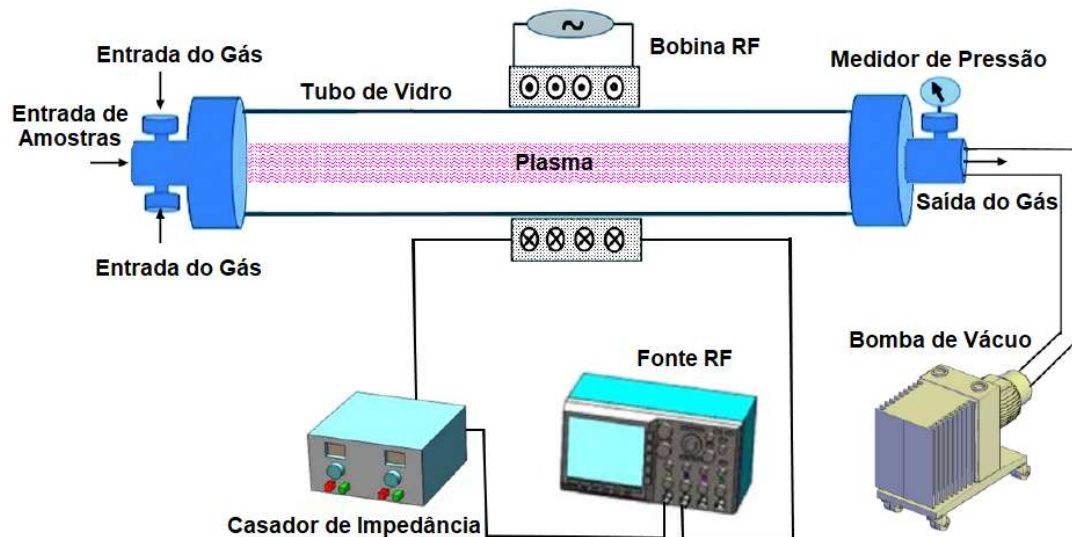


Figura 5: Esquema do reator indutivo (PECVD).

Fonte: Adaptado de FAZELI, 2018.

Uma fonte RF, Elite RF Plasma Generator 600W, de frequência de 13,56 MHz, fornece a potência ajustável de 0 a 600W. É ligada a um casador de impedância, Match Impedance MWH-5 da Matchwork[®], que por sua vez é ligado a bobina RF para maximizar a potência com que irá fornecer a energia ao gás – ionizando-o e dando energia cinética às espécies formadas. A pressão interna é controlada pelas válvulas de entrada de gás e a bomba de vácuo, que está conectada do lado oposto às válvulas, junto a um medidor de pressão, mostra qual é a pressão no interior do tubo.

2.4.2 Plasma

O plasma é chamado de quarto estado da matéria, pois é um gás elevado a temperaturas muito altas, aumentando a agitação térmica das partículas, e ficando parcialmente ionizado. É formado por espécies eletricamente neutras (isto é, moléculas e átomos ainda não ionizados) e constitui-se simultaneamente de íons e espécies

eletricamente carregadas, como elétrons livres, íons positivos e íons negativos. (BITTENCOURT, 2004)

O chamado plasma quente, presente na natureza em estrelas e obtido por fusão nuclear só se encontra em equilíbrio termodinâmico a temperaturas muito altas, e daí o nome quente. Essa elevada temperatura degradaria qualquer substrato utilizado em microeletrônica, e por essa e outras razões é usado o plasma frio. (LASSAGNE, 2012)

Nesse caso, a ionização do gás não é causada pelo aquecimento, mas por uma excitação elétrica, mediante a aplicação de um campo elétrico com intensidade suficiente a um gás de baixa pressão confinado em uma câmara do reator. Essa excitação é feita por meio de uma fonte de energia, que pode produzir corrente contínua ou alternada com diferentes frequências de excitação, num processo é chamado de *glow-discharge*, esses elétrons livres são acelerados, ionizando as outras espécies através de colisões inelásticas. O plasma resultante não está em equilíbrio termodinâmico, uma vez que apenas os elétrons estão em uma temperatura muito alta e são considerados "quentes". (ROSSNAGEL *et al.*, 1990).

O plasma resulta em taxas de reação aceleradas e quantidades excessivas de carvão ativado. Esses dois efeitos favorecem a formação de filmes de grafeno multicamadas, uma vez que o crescimento continua mesmo após a conclusão da primeira camada. Por outro lado, os radicais de carbono hidrogenados gerados no plasma, encerram o crescimento da rede de grafeno, levando a pequenos tamanhos de grãos nos filmes multicamadas.

2.5 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)

A microscopia óptica é usada para uma avaliação rápida de estruturas menores que a resolução do olho humano: por exemplo ao se preparar a amostra, e verificar se a mesma está adequada. Posteriormente é empregada para se ter uma ampla visão da amostra, viabilizando uma análise do comprimento do material depositado, e como auxílio na espectroscopia Raman para identificar as diferentes formações no substrato.

2.5.1 Princípios

O microscópio óptico comumente usa a luz visível e um sistema de lentes para ampliar imagens de pequenos objetos. Os microscópios ópticos são o projeto mais antigo de microscópio, tendo sido inventados por meados do século XVII. Na última década

houve um enorme crescimento da aplicação de microscopia óptica, e um rápido desenvolvimento de novos rótulos fluorescentes acelerou a expansão da microscopia de fluorescência em aplicações em pesquisa. Avanços na imagem e análise digital também permitiram que microscopistas adquirissem medições de forma rápida e eficiente em espécimes que variam de materiais supercondutores de cerâmica sintética à microscopia de fluorescência de células vivas em seu ambiente natural.

O funcionamento é dado a partir da iluminação do objeto com luz visível ou luz ultravioleta. O limite da sua resolução é determinado pelos efeitos da difração da luz que se dá em função do comprimento de onda utilizado. O aumento pode chegar até 1000 vezes, que correspondendo a uma resolução próxima de 250 nanômetros. (TOY, 1990).

Há dois sistemas de lentes convergentes no microscópio: o da objetiva, que é um conjunto de lentes com uma pequena distância focal resultando em uma imagem real e aumentada do objeto observado; e o da ocular que se assemelha ao sistema de uma lupa, geradora de uma imagem virtual e aumentada da imagem real formada pela objetiva. (KINGSLAKE, 1967).

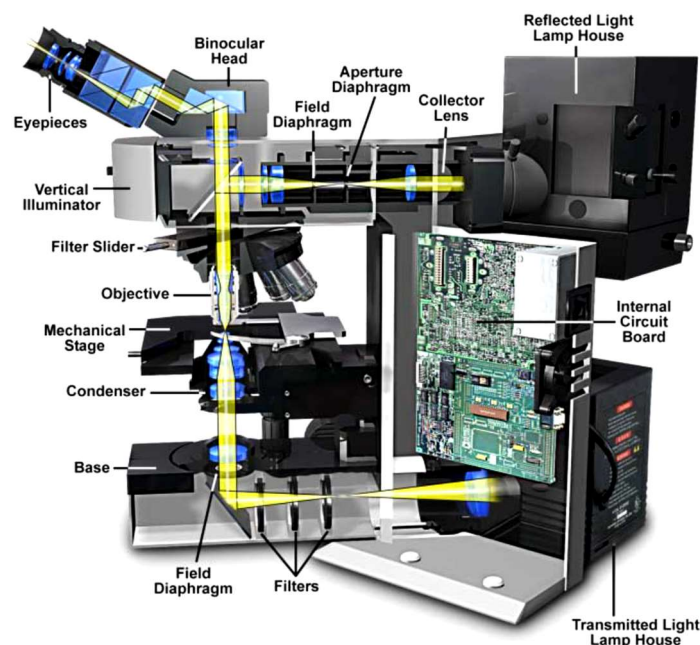


Figura 6: Diagrama de corte de um MO da Zeiss, modelo Axio Imager.D2m.

Fonte: (ABRAMOWITZ, 1997).

A maioria dos fabricantes de microscópios modernos, Figura 6, dispõe seus sistemas de iluminação em campo claro – o Brightfield – em campo escuro – o Darkfield – e o de interferência diferencial. No modo de iluminação de campo claro, a luz viaja ao

longo do eixo óptico, por meio da lente objetiva na direção da amostra, permitindo que esta seja vista pela luz refletida por ela. Os filtros especiais que se utilizam foram introduzidos pela primeira vez em 1893 por August Köhler, da corporação Carl Zeiss, como um método para abrandar a luz e aumentar o contraste, e são usados em todos os microscópios a partir dessa data. Já no campo escuro, a luz é direcionada para o exterior do funil da lente objetiva para iluminar a amostra obliquamente, fazendo com que somente a luz refletida ou difratada da amostra entre na objetiva, aparecendo com as características refletidas ou difratadas com brilho no fundo preto. (ABRAMOWITZ, 1997).

Nesse diagrama de corte, Figura 6, são mostrados os traços dos raios e os componentes da lente do microscópio. Também são ilustrados os componentes básicos do microscópio, como: lâmpadas, iluminadores de base, condensador, lentes objetivas e oculares, filtros, controles deslizantes, lentes coletoras, de diafragmas de abertura e outros componentes. (ABRAMOWITZ, 1997).

Na Figura 7, é possível ver uma imagem de microscopia óptica dos filmes de grafite depositados em Si, permitindo análises posteriores, como a determinação do comprimento, a distribuição e a distância entre cada superfície depositada.

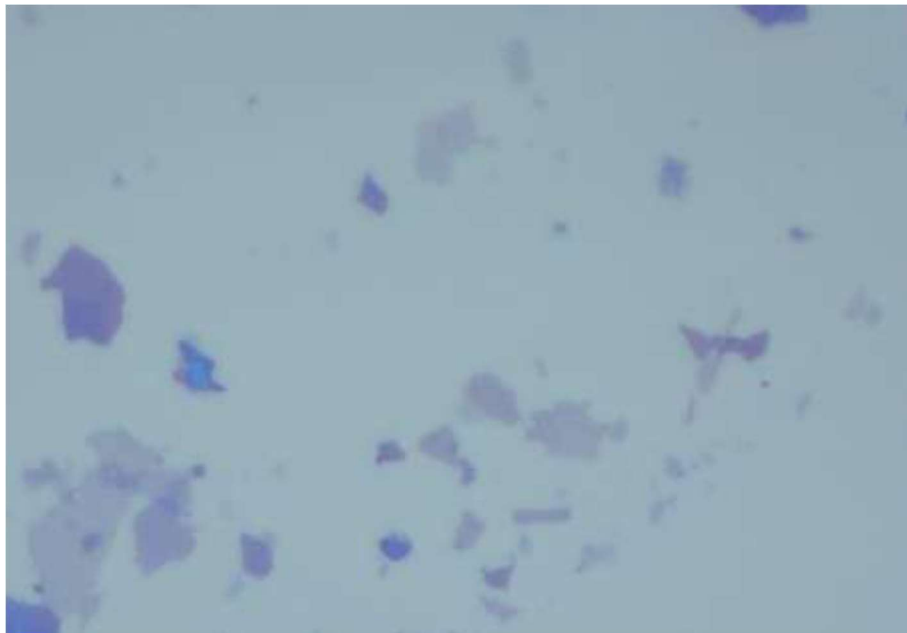


Figura 7: Imagem de microscopia óptica de 1LG / 2LG / FLG e filmes de grafite depositados em um substrato de silício.

Fonte: (MAGNELLO, 2008).

Quando a luz é transmitida com ampliações muito altas, a imagem de objetos do ponto pode ser distorcida, sendo eles vistos como discos distorcidos e cercados por anéis de difração, chamados de discos pairados, que limitam a capacidade do microscópio óptico para resolver detalhes finos da amostra. As correções para essas limitações são feitas de forma automática ou analógica pelos microscópios digitais mais modernos.

2.6 MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície da amostra em escala nanométrica (nm) ou micrométrica (μm) com aproximações que podem variar de 10 a 10000x. A topografia e as diferentes fases são visualizadas por um receptor que capta o produto das colisões no bombardeamento da superfície por elétrons. Esta técnica tem uma resolução muito maior do que a microscopia óptica, devido ao menor comprimento de onda dos elétrons em comparação com o da luz visível. Isso permite que esta técnica atinja uma resolução de dezenas de nanômetros (GOLDSTEIN *et al.*, 2003).

O MEV é composto por um canhão de elétrons que emite e acelera elétrons a uma energia na faixa de 0,1 a 30 keV e um console de detecção acoplado a uma câmara de vácuo. O tamanho do feixe do canhão é muito grande para produzir uma imagem nítida, para isso, lentes são usadas para amplificar a imagem e diminuir o tamanho do feixe na amostra. O feixe atravessa a última lente para a câmara onde a amostra está localizada e interage com ela numa profundidade de aproximadamente 1 μm e gera sinais que são usados para formar imagens no detector (MAGNELLO, 2008).

Os sinais produzidos pela interação do feixe de elétrons com a amostra incluem elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, entre outras radiações. Estes sinais são detectados e usados para a análise de muitas características da amostra como topografia da superfície, cristalografia, composição, etc. O microscópio pode ter acoplado a ele um espectrômetro que realiza a espectroscopia de raios-X por dispersão de energia. Essa técnica nos fornece um espectro onde é possível adquirir a composição química de um ponto à escolha na superfície da amostra (GOLDSTEIN *et al.*, 2003).

2.6.1 O substrato de silício

A deposição de uma camada condutora (tipicamente ouro) em uma superfície de amostra antes da geração de imagens por MEV é uma prática comum para amostras não condutoras ou superfícies que exibem carga.

Apesar do silício ser um semicondutor, um cristal de silício tem sua superfície extremamente lisa, o que facilita e muito a observação de nanoestruturas. A caracterização dos substratos de silício usando o MEV pode apresentar um carregamento gerado pelo constante bombardeamento de uma superfície não condutora, o que poderia atrapalhar obter imagens de alta resolução. Assim, essa questão não poderia ser totalmente superada, pois somente com um substrato mais condutor, poderia reduzir o efeito de carga no substrato. No entanto, a amostra de silício tem carbono depositado na superfície e portanto, os filmes sobre a superfície foram visualizadas pelo feixe de elétrons (MAGNELLO, 2008).

2.7 MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica de microscopia por sonda de varredura, em que a sonda é uma ponta fina (cantilever). A resposta deste cantilever a mudanças na topografia permite a visualização da superfície com elevada resolução em nanômetros.

2.7.1 Princípios

Comparando com outros microscópios, Tabela 1, o AFM não utiliza um sistema de lentes e luz visível para analisar a amostra, mas sim uma ponta de silício ou nitreto de silício, que irá percorrer a superfície do substrato desejado e retornará informações como topografia, fase, deflexão lateral etc.

Tabela 1: Faixa de varredura do AFM comparada a outras técnicas

Técnica	0,1nm	1nm	10nm	100nm	1mm	10mm	100mm	10m
AFM		XXX	XXX	XXX				
MET	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX			
MEV			XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	
MO				XXX	XXX	XXX		
Olho humano					XXX	XXX	XXX	XXX

Fonte: Baseado no artigo (ABRAMOWITZ, 1997).

Ao varrer a superfície, ela vai medindo as forças repulsivas e atrativas presentes no sistema. A ação das forças de repulsão é dada através do Princípio de Exclusão de Pauli, ao dizer que quanto mais próximas estão as nuvens eletrônicas da ponta e dos átomos que constituem a superfície, maior será a repulsão entre eles. Já a ação atrativa é explicada pela presença de diversos fenômenos, como Forças de Van der Waals, capilaridade, demais ligações químicas, dentre outros. (CASCUDO, 2019).

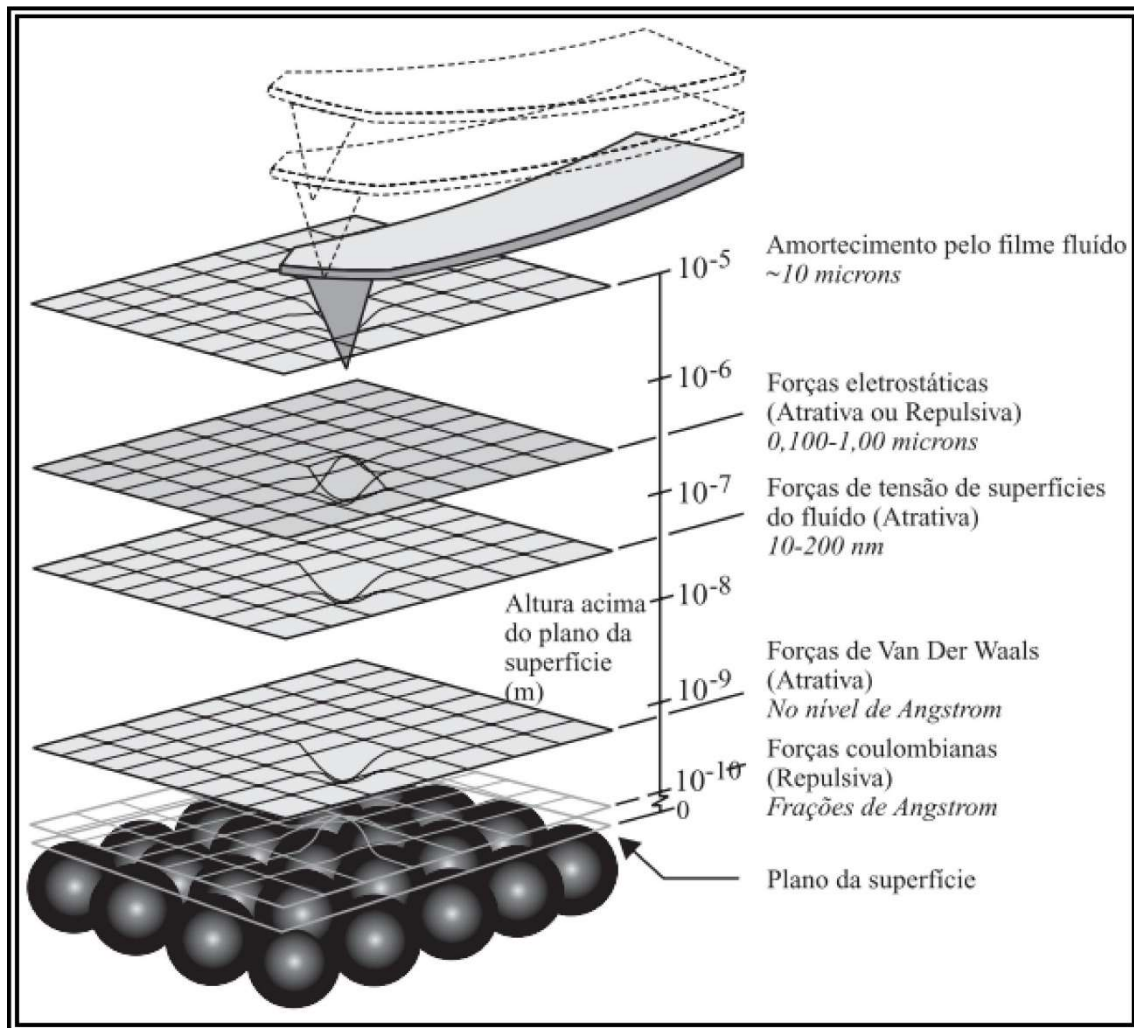


Figura 8: Forças presentes em relação ao plano do substrato.

Fonte: (MAGONOV, 1997; CASCUDO, 2019).

No processo de varredura, Figura 8, um laser é disposto focalizando o cantilever, onde a ponta (como uma constante de mola pré-estabelecida) é posicionada em uma alavanca que, submetida a variações de força, atuará como uma mola sensível. O processo de aproximação da sonda em relação à amostra gera forças atrativas e repulsivas que

atuarão de modo que a haste tenha sua posição original alterada. Essa deflexão é medida por um fotodetector, como pode ser visto na Figura 9.

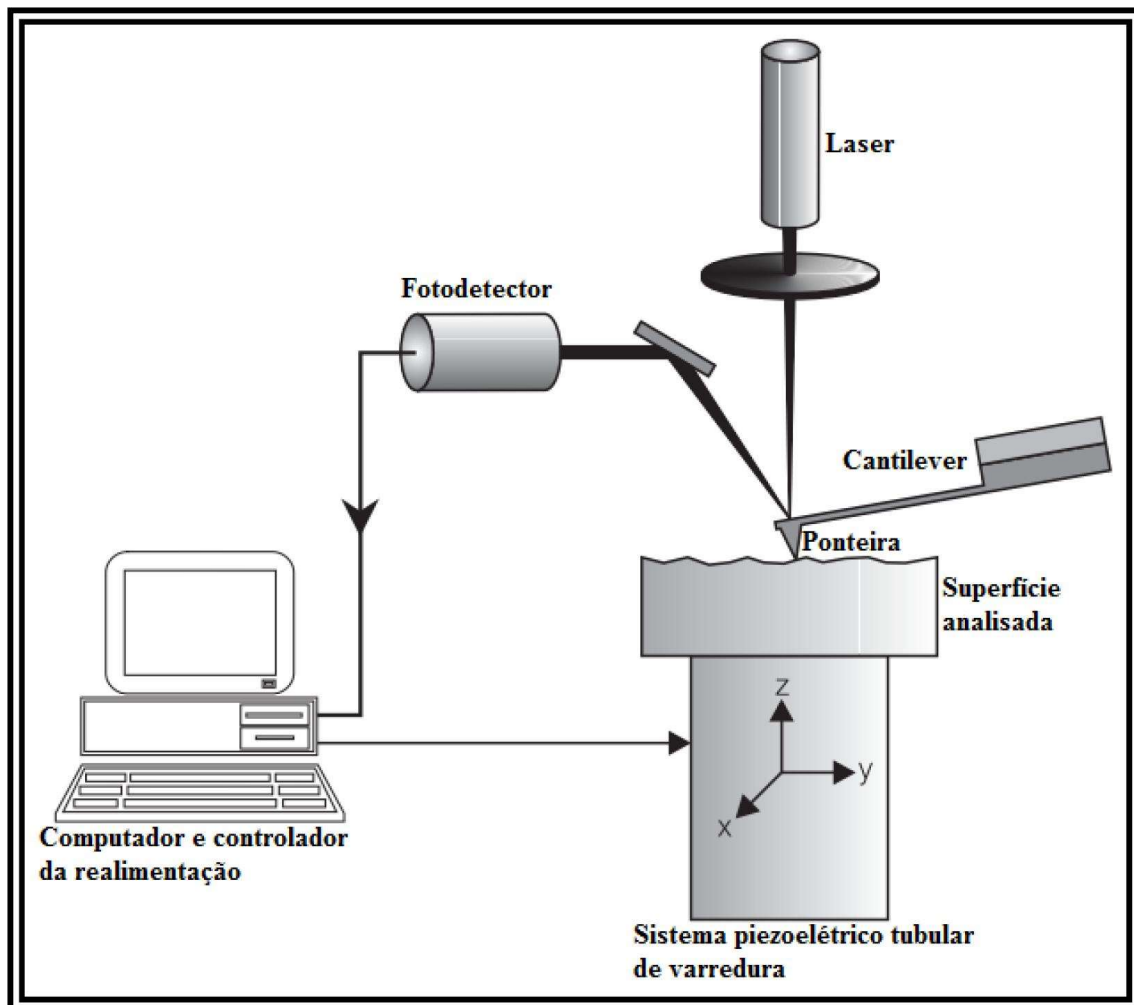


Figura 9: Esquema de Funcionamento do AFM

Fonte: (MAGONOV, 1997; CASCUDO, 2019).

A movimentação da haste é feita por meio de um sistema de cerâmicas piezoelétricas, que a partir da aplicação de tensões elétricas irá alterar seu tamanho (contraíndo ou expandíndo) permitindo que a ponta se movimente ao longo dos eixos X, Y e Z mantendo, simultaneamente, uma força constante sobre a amostra. A técnica de Microscopia de Força Atômica pode ser utilizada em três modos distintos, são eles: Contato, Não-Contato e Intermitente. (CASCUDO, 2019).

No modo de Contato há o contato físico entre a ponta e o substrato, o que gera a presença de forças repulsivas. É feito a partir de forças constantes de baixa intensidade

(situação de equilíbrio estático), onde são registradas as deflexões do cantilever gerando resultados como Topografia e Deflexão Lateral.

No modo de Não-Contato não há o contato entre a superfície e a ponta, assim as forças presentes nesta configuração serão predominantemente atrativas, e o movimento da haste será oscilatório e constante, em frequências conhecidas e ligeiramente acima da de ressonância. Coletando as informações a respeito das alterações de fase e da amplitude de onda. (OSHIRO, 2015).

Já o modo de Contato Intermitente apresenta uma alternância na posição do cantilever que ora está mais próximo a superfície, ora afastado, suscitando um revezamento da predominância das forças presentes. A Figura 10 demonstra o comportamento das forças em relação à posição do cantilever. (SANTOS, 2015).

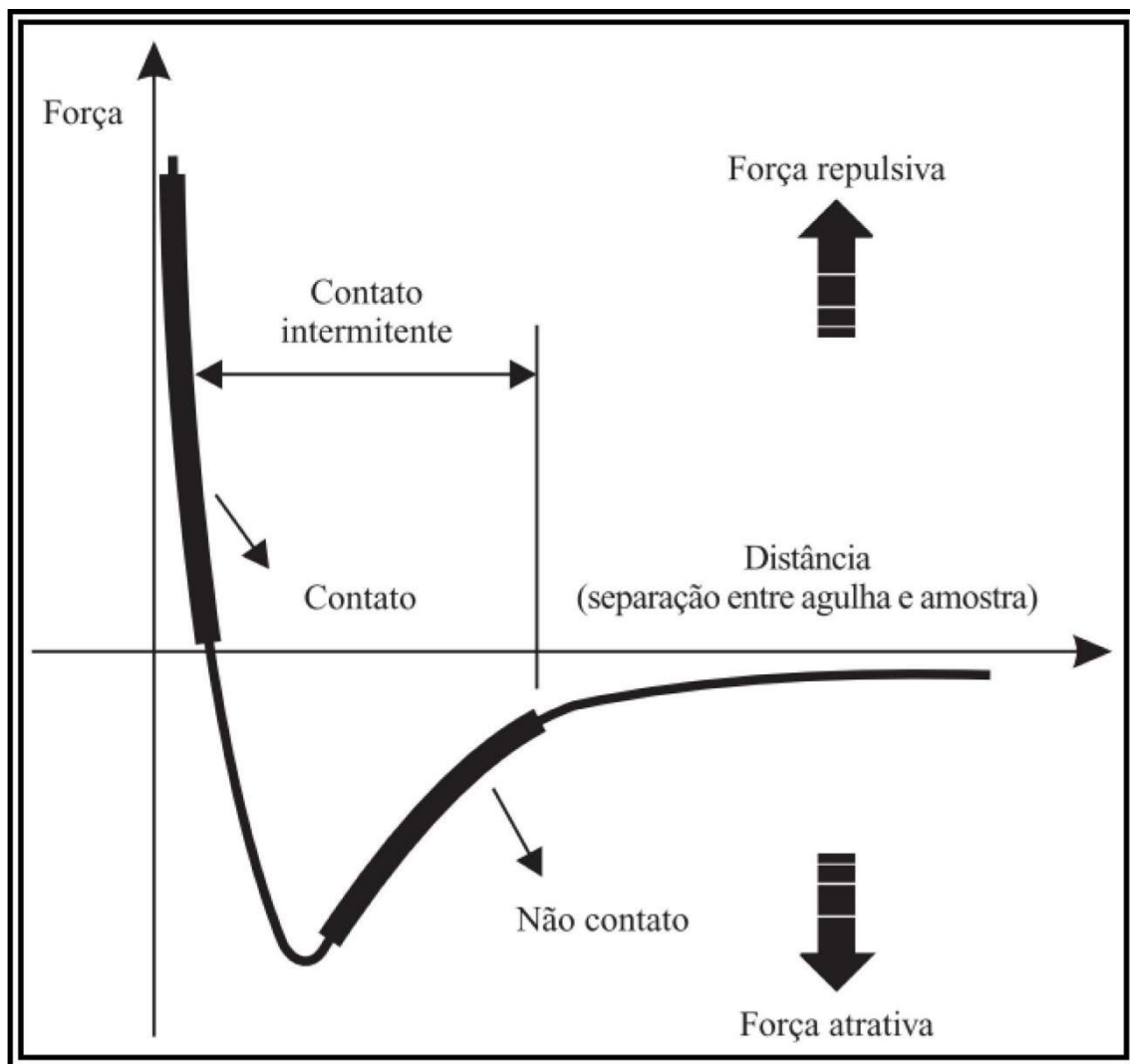


Figura 10: Comportamento das forças em relação a posição do cantilever.

Fonte: (MAGONOV, 1997; CASCUDO, 2019).

2.8 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Na espectroscopia Raman é oferecida uma série de informações a partir de um laser que é usado para induzir o espalhamento Raman dentro do material analisado, de modo que um espectrômetro coleta a luz dispersa e assim determina o subsequente Deslocamento de Raman (cm^{-1}). Esta técnica é particularmente poderosa para estudar nanoestruturas de carbono como o grafeno, podendo até mesmo determinar o número de camadas e o nível de desordem, dando um melhor entendimento das mudanças estruturais das várias formas de carbono depositadas junto com o filme.

O espectro Raman das duas formas cristalinas do carbono, grafita e diamante, é bem conhecido. Os espectros Raman de primeira ordem dos materiais carbonáceos exibem seus picos característicos entre 1000 e 1800 cm^{-1} . Essa região é referente às bandas D, D' e G para os materiais grafiticos. As bandas D (1200 a 1400 cm^{-1}) e D' (1600 a 1630 cm^{-1}) são atribuídas aos modos de vibração radial dos átomos sp^2 nos anéis e a banda G (1500 a 1600 cm^{-1}) às ligações de estiramento de todos os pares de átomos sp^2 tanto em anéis quando em cadeias (LABBAYE *et al.*, 2018; LOBO *et al.*, 2005). Para filmes de diamante, um pico muito bem definido pode ser visto em 1332 cm^{-1} , referente às ligações do tipo sp^3 e sp^2 indicativas da presença de grafite desordenado e carbonos amorfos (1355 a 1550 cm^{-1}). (ETZ, 2001). Já os espectros Raman de DLC consistem em bandas largas, típicas de materiais amorfos desordenados, apresentando ligações C-C do tipo sp^3 , sp^2 e sp^1 (CANÇADO *et al.*, 2011).

2.8.1 Instrumentação

Um laser verde com um comprimento de onda de 532 nm (2,33 eV) deve ser usado para grafeno em um substrato de silício. Deve-se ter em mente que as medidas de espectroscopia Raman utilizando diferentes comprimentos de onda não podem ser comparados diretamente com grafeno, necessitando assim o comprimento de onda do laser, e o devido ajuste dos espectros Raman.

A fim de não danificar o próprio material de grafeno com o aquecimento localizado, a potência do ponto de laser incidente na amostra é de menos de 1 mW para um ponto de laser de diâmetro igual ou superior a 500 nm e tempos de aquisição inferiores a 30 segundos para cada posição de medição.

A gama espectral deve ser escolhida de modo a que as bandas Raman relevantes a banda D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$), banda G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$), banda 2D ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$) e às larguras

associadas que estão incluídas, seja na mesmo espectro ou em dois espectros separados. Note-se que o pico 2D também pode ser referido como o pico G' em outras partes da literatura científica. Normalmente, um espectro Raman é obtido para o intervalo 1150-3100 cm^{-1} , em particular ao medir em um substrato de silício, pois isso não inclui o pico de silício de segunda ordem a $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$. No entanto, em espectrômetros mais sensíveis, à terceira ordem do pico de silício a $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ pode ser observada – o que não deve ser confundido com qualquer característica de carbono associada ao grafeno.

2.8.2 Análises avançadas

Ao analisar os espectros, o que mais interessa em um primeiro momento são os picos das bandas D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$), G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) e 2D ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$), que serão analisados separadamente a posteriori a partir de funções estatísticas como a Lorenziana – onde esses três picos são medidos a partir de uma linha de base, que deve ser determinada e subtraída para cada um dos espectros.

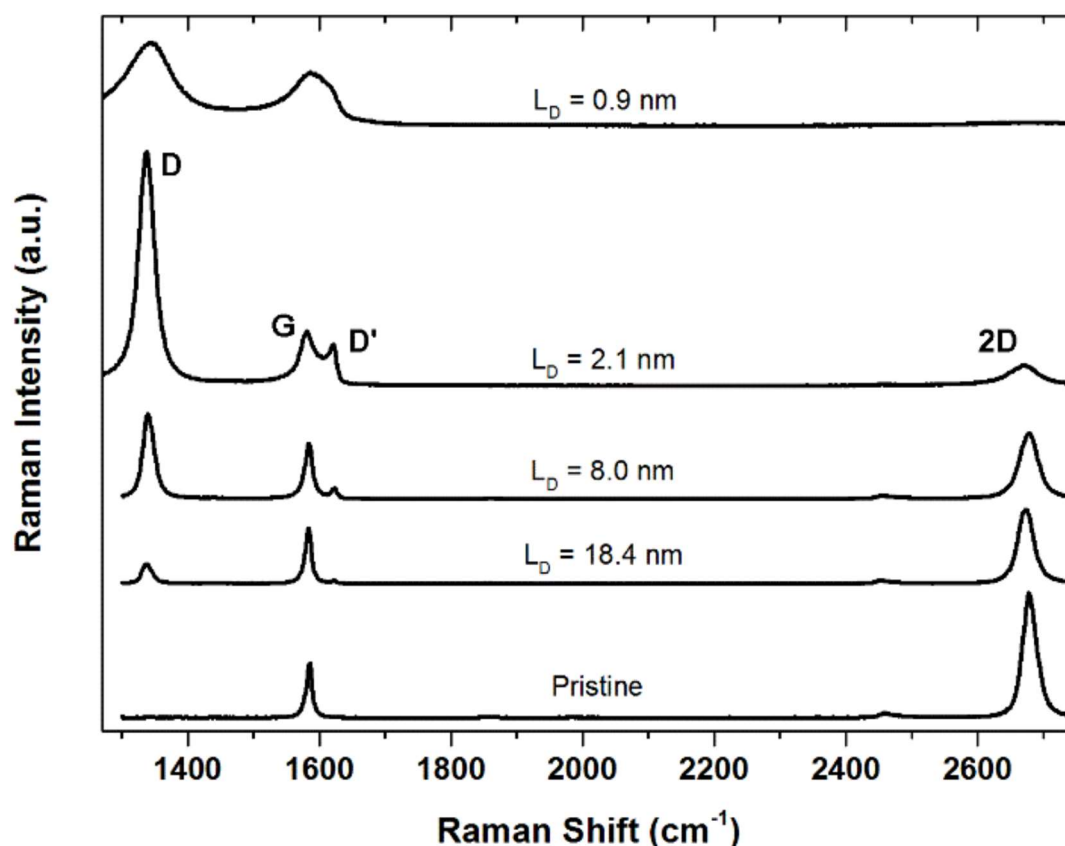


Figura 11: Espectro Raman para grafeno de camada única com diferentes distâncias inter-defeitos (L_D).

Fonte: (MAGNELLO, 2008).

Se o pico 2D não for simétrico, devido a uma combinação de múltiplos picos, de forma semelhante para os picos D e G, devido aos sinais de outros materiais carbonosos presentes, uma função Voigt pode ser usada para ajustar a dados. Para o grafeno defeituoso, o pico D' de $\sim 1620\text{cm}^{-1}$ pode ser observado e precisará ser montado separadamente do G.

Para exemplificar para um grafeno de camada única, a Figura 11 apresenta uma amostra com níveis variáveis de densidade de defeitos.

Quatro parâmetros que devem ser calculados para cada espectro e exibidos como histogramas e mapas bidimensionais para cada região de medição.

- Área do pico G, A_G ;
- Razão da intensidade do pico 2D e o G, I_{2D} / I_G ;
- Razão da intensidade de pico D e o G, I_D / I_G ;
- FWHM do pico 2D.

A intensidade do pico é o valor máximo de intensidade de um pico Raman, a partir do valor linha de base que foi determinada e subtraída. A área do pico é a área sob o gráfico do mesmo após o ajuste de pico ter sido executado.

Seria ideal poder remover completamente as variações na intensidade causadas por outros materiais presentes devido aos outros picos que se formarão no espalhamento Raman. Sendo assim, por mais que a área sob um pico seja preferencialmente usada para determinara a força da banda na espectroscopia Raman, são utilizadas as razões das intensidades de pico.

Isso ocorre porque a medição da área do pico pode ser menos confiável para espectros sobrepostos com bandas de outros materiais carbonosos presentes, ou devido a grafeno defeituoso ou outros materiais carbonosos, e as relações de intensidade de pico permitem uma representação menos distorcida da amostra (CANÇADO *et al.*, 2011).

O FWHM da banda 2D é usado para determinar se o grafeno é 1LG ou mais de uma camada, e assim a porcentagem de grafeno de camada única presente na amostra. O empilhamento das camadas de grafenos será ou Turbostrático ou Bernal, quando houver mais de uma camada de grafeno, e essa disposição faz com que o pico 2D não seja um único Lorentziano na medida em que há mais de uma camada de grafeno.

Para 1LG em um substrato de Si, o pico 2D deve ser um único pico Lorentziano com FWHM [2D] de $\leq 35\text{cm}^{-1}$, onde $I_D / I_G \leq 0,2$. A variação destes parâmetros, indica áreas onde há mais de uma camada de grafeno. No entanto, o FWHM [2D] é afetado por outros fatores, como a rugosidade do substrato. Por exemplo, se o pico 2D encontrado for

um único pico Lorentziano com um FWHM de 45-50 cm^{-1} , a folha de grafeno cultivada por PECVD pode ser predominantemente mais de uma camada, ou o aumento do FWHM [2D] pode ser principalmente devido à tensão na camada única de grafeno. Através da imagem de um MET da folha, isso pode ser determinado. Para certos alinhamentos das camadas de grafeno em bicamada turboestrática ou para poucas camadas de grafeno, os espectros de Raman obtidos também podem mostrar um único pico 2D Lorentziano com FWHM [2D] de $\leq 35 \text{ cm}^{-1}$, embora haja mais de 1 camada presente (CAROZO *et al.*, 2011).

A taxa de intensidade de pico I_{2D} / I_G também pode ser uma indicação do número de camadas de grafeno, para uma única camada de grafeno original este valor é tipicamente > 2 . Contudo, esta relação pode ser reduzida por outros fatores, como o nível de desordem e doping; assim, não pode ser usado explicitamente como uma indicação de grafeno de camada única.

Os valores de I_D / I_G devem ser registrados como as medidas do nível de desordem do grafeno. Para baixa e moderada densidade de defeitos, I_D / I_G aumenta proporcionalmente à da densidade defeitos, no entanto, a alta densidade de defeitos I_D / I_G diminui com o aumento da densidade de defeitos (POLLARD *et al.*, 2014).

Deve-se notar também que questões na determinação do número de camadas de grafeno com a espectroscopia Raman podem ser superadas através da sondagem dos outros picos muito mais fracos, presentes no grafeno que estão relacionados com a interação das camadas de grafeno (CAROZO *et al.*, 2011).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

3.1.1 Substrato de Silício

O substrato de silício foi extraído de um *wafer*, cortado em pedaços menores com o auxílio de um escriba de diamante; é comum se usar uma fina camada de SiO₂, com 90nm ou 290nm para tornar o grafeno visível com facilidade.

O substrato foi, então, limpo com acetona, seguido por água e finalmente em isopropanol. Em seguida foi colocado dentro do reator, onde o argônio terminou de secá-lo.

O substrato foi inspecionado usando-se microscopia óptica para determinar se alguma partícula (≥ 500 nm) ou resíduo de solvente (observado como uma cor diferente do substrato) estava presente.

3.1.2 Substrato de Cobre

O substrato de cobre foi cortado de uma folha de cobre; posteriormente foi usada uma solução de ácido clorídrico diluído para a remoção da camada de óxido. Em seguida foi lavado em água para a neutralização do ácido e, assim, colocado dentro do reator, onde o argônio terminava de secá-lo.

3.2 DEPOSIÇÃO

Após a preparação dos substratos, os mesmos são colocados sobre uma plataforma de vidro, com largura inferior ao diâmetro do tubo do reator. É vedada a câmara e é ligado o gás que irá ser usado. Após meia hora – tempo necessário para se remover a maior parte do ar atmosférico, que no caso não é desejado como precursor – é ligada a fonte e ajustada a potência refletida no casador de impedância, como pode ser visto na Figura 5.

3.2.1 Estágio 1

Tabela 2: Série de Si inicialmente feita, para avaliar o tempo de deposição.

Amostras			CO ₂	
Material	Série	Potência	Tempo	Pressão
Si	1	65W	40min	0,3mbar
Si	2	65W	2h	0,3mbar

Fonte: Autor.

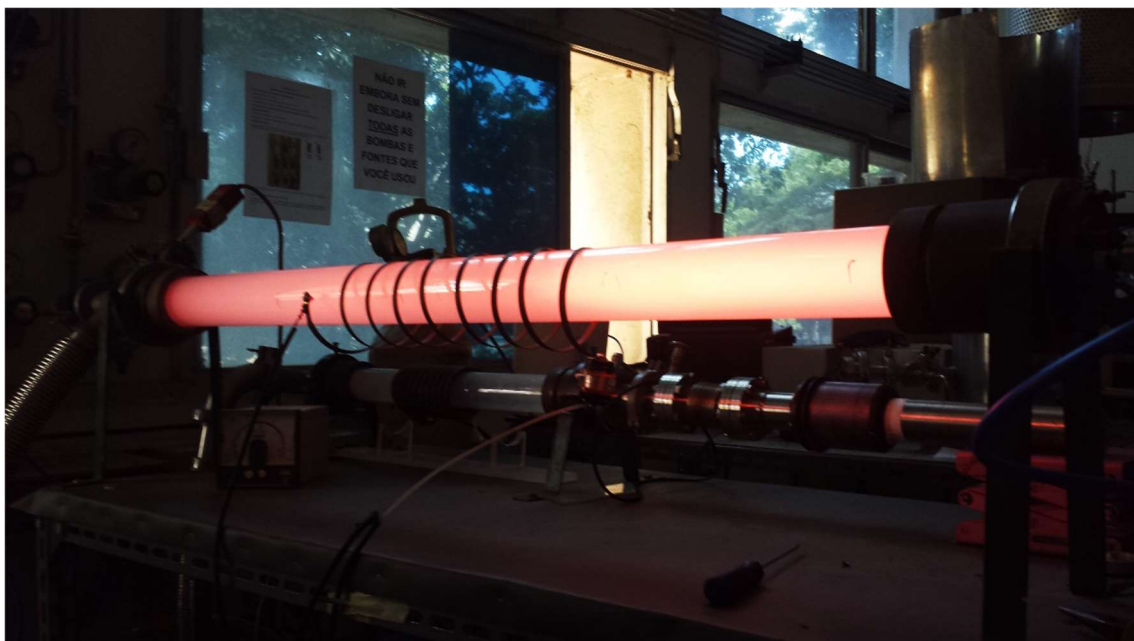


Figura 12: Reator maior com plasma de ar atmosférico.

Fonte: Autor.

Inicialmente foi fixada a potência e a pressão de trabalho, Tabela 2, para se avaliar o efeito do tempo de deposição sobre as amostras de silício com pressão de base em 2×10^{-2} mbar e a pressão de trabalho do CO_2 sendo de 3×10^{-1} mbar. Figura 12 e 13.

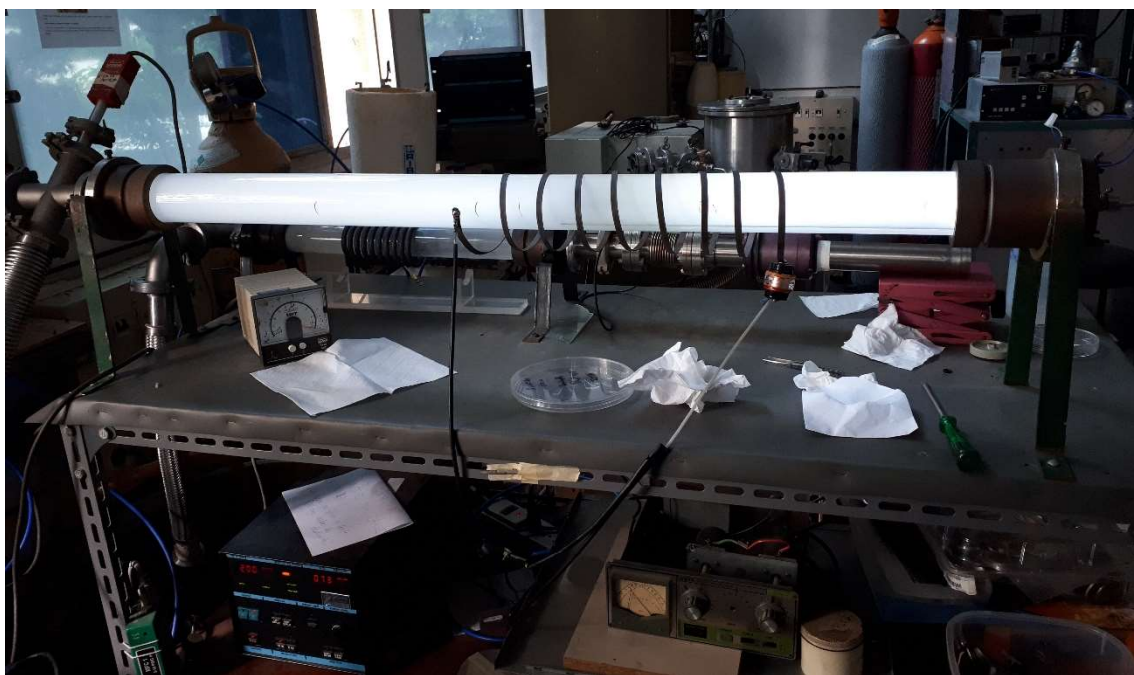


Figura 13: Reator maior com plasma de CO_2 .

Fonte: Autor.

Posteriormente essas amostras foram caracterizadas em busca de filmes e nanoestruturas depositadas; para isso foram caracterizadas por AFM e para identificar e confirmar quais tipo de estrutura carbonácea foram formados, usou-se a espectroscopia Raman, como apresentado no item 4.4.1 dos Resultados e Discussão.

3.2.2 Estágio 2

Com a intenção de avaliar a influência da potência na deposição, foi elaborada uma série de combinações levando em conta o tempo e a potência, Tabelas 3 e 4, sendo que quanto maior a potência por restrição da capacidade do reator, menor deve ser o tempo de deposição, visto que a potência refletida é deletéria à fonte RF. Figura 14.

Tabela 3: Esquema de deposição com as respectivas amostras e suas potências.

Potência (W)	Tempo de deposição	0,08mbar	0,2mbar
40	2h	Si05 (42W)	Si08 (41W)
80	1h	Si09 (79W)	Si10 (82W)
95	40min	Si11 (92W)	Si12 (97W)
140	40min	Si06 (135W)	Si07 (148W)

Fonte: Autor.

Tabela 4: Serie de 5 a 12 usadas para identificar a potência mais adequada para depositar.

Amostras			CO ₂	
Material	Série	Potência	Tempo	Pressão
Si	5	42W	2h	0,3mbar
Si	6	135W	40min	0,08mbar
Si	7	148W	40min	0,3mbar
Si	8	41W	2h	0,2mbar
Si	9	79W	1h	0,08mbar
Si	10	82W	1h	0,22mbar
Si	11	92W	40min	0,08mbar
Si	12	97W	40min	0,19mbar

Fonte: Autor.



Figura 14: Deposição feita a 41W por 2 horas a 0,2mbar de CO₂.

Fonte: Autor.

Posteriormente, as amostras foram caracterizadas seguindo o procedimento ideal para se caracterizarem os filmes em busca da deposição que teve as condições mais favoráveis. Uma Microscopia Óptica seguida de uma Microscopia Eletrônica de Varredura são feitas para se localizarem, regiões com filmes e estruturas que possuam folhas de grafeno empilhadas, ou dobradas, em forma de flocos sobre o substrato. Após essas análises foram feitas ainda imagens em AFM e os espectros Raman das amostras, seção 4.4.2.

3.2.3 Estágio 3

Com a avaliação do silício, iniciou-se a deposição em substrato metálico. A escolha do cobre foi inequívoca, pois grande parte dos artigos o utilizam, sendo que os outros mais usados têm seus obstáculos também, como o níquel. Entretanto o cobre apresenta uma camada de óxido em CNTP, e por isso é necessário decapá-lo antes de fazer a deposição, como visto na seção 3.1.2. Além do processo químico, foi feito um bombardeamento por plasma de argônio, Figura 15, com o intuito de remover qualquer óxido de cobre (II) ou óxido cúprico remanescente, e ao mesmo tempo tornar o meio inerte. Tabela 5.

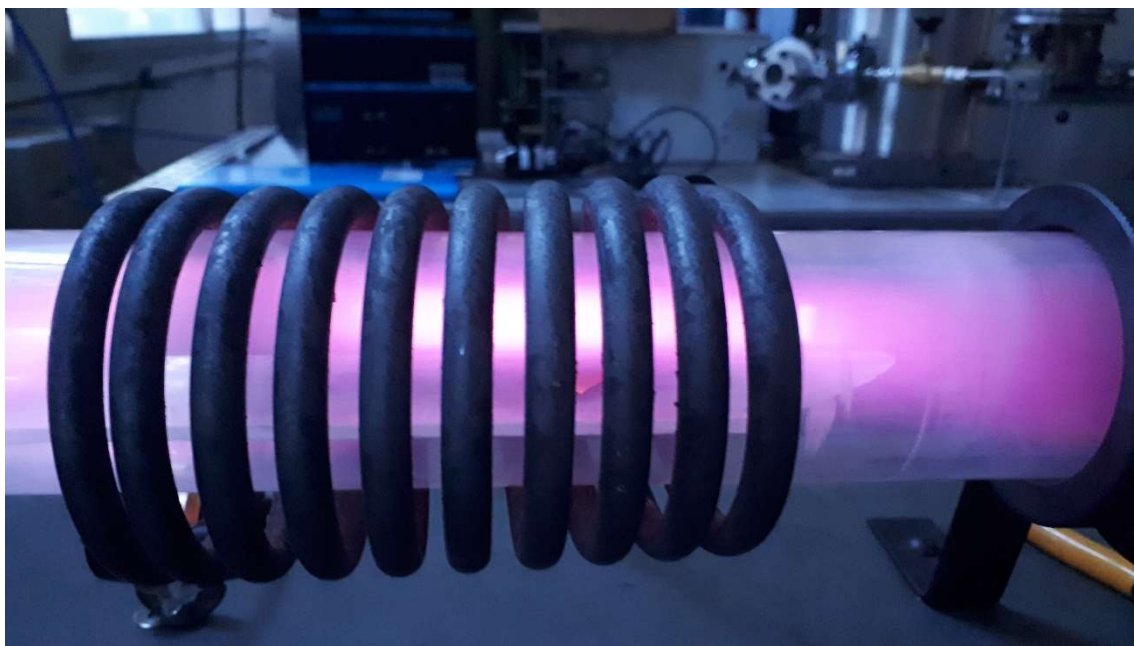


Figura 15: Substrato de Cu no plasma de argônio em 60W.

Fonte: Autor.

Tabela 5: Três amostras de Si e duas de Cu foram depositadas para serem comparadas.

Amostras			CO ₂			Argônio		
Material	Série	Potência	Tempo	Pressão		Potência	Tempo	Pressão
Si	13	40W	4h	0,1mbar		-	-	-
Si	15	40W	23min	0,1mbar		40W	30min	0,1mbar
Si	16	60W	2h	0,1mbar		60W	40min	0,1mbar
Cu	3	40W	4h	0,1mbar		-	-	-
Cu	4	40W	30min	0,1mbar		60W	30min	0,1mbar

Fonte: Autor.



Figura 16: Substrato de Cu no plasma de CO₂ em 40W.

Fonte: Autor.

Assim, foram feitas duas amostras de cada substrato, Si e Cu, Figura 16, tentando manter a mesma condição entre uma e outra para serem comparadas posteriormente. É necessário de reportar aqui que as amostras Si14 e Si15 foram danificadas acidentalmente. E o reator sofreu uma segunda avaria, desde o início do ano de 2018, enquanto desligado. Uma trinca foi propagada, gerando a necessidade de cortar o reator para a utilização do mesmo, porém com menor comprimento, como pode ser visto na Figura 17.



Figura 17: Corte do pedaço danificado do reator.

Fonte: Autor.

3.2.1 Estágio 4

Além das amostras Cu03 e Cu04, foram feitas duas outras, Cu05 e Cu06, para se avaliar a potência, tanto no argônio quanto no CO₂ no processo de deposição, Tabela 6. O objetivo principal do argônio na deposição era aquecer o substrato para dar a energia térmica necessária à formação de filmes grafiticos, e não outros materiais carbonáceos.

Tabela 6: Amostras de Cobre e seus respectivos parâmetros.

Amostras			CO ₂		Argônio		
Material	Série	Potência	Tempo	Pressão	Potência	Tempo	Pressão
Cu	3	40W	4h	0,1mbar	-	-	-
Cu	4	40W	30min	0,1mbar	60W	30min	0,1mbar
Cu	5	40W	23min	0,1mbar	40W	30min	0,1mbar
Cu	6	60W	2h	0,1mbar	60W	40min	0,1mbar

Fonte: Autor

Esse quarto estágio foi importante para a percepção da relevância que o período de transição entre o plasma de argônio e CO₂, tem para a deposição. Por conta da transferência de massa e energia, no caso das moléculas, íons e elétrons durante a deposição, gerando-se uma série de hipóteses sobre como a deposição poderia estar ocorrendo. A exemplo: se havia a deposição por íons provenientes do CO₂ e a remoção por bombardeamento do argônio, Figura 18, ou tantas outras possibilidades físicas de acontecer.

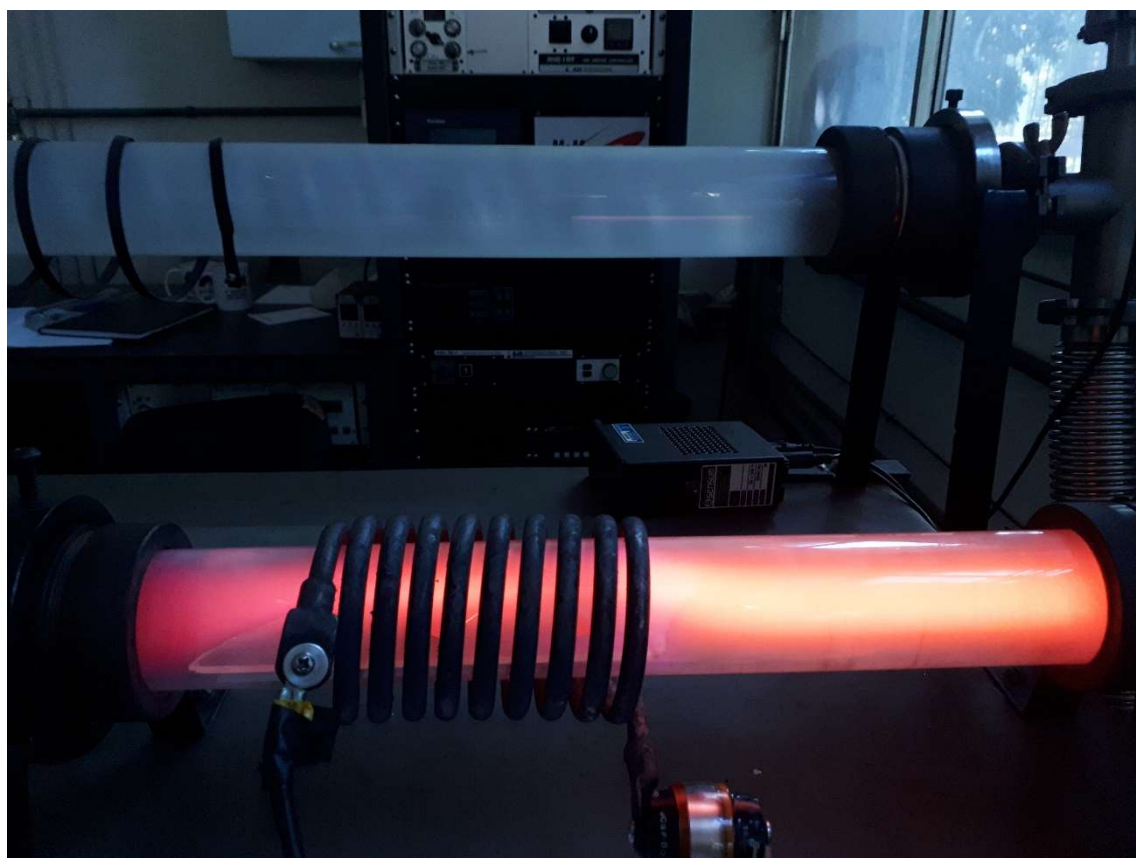


Figura 18: Plasma de argônio e CO₂, durante a troca gasosa.

Fonte: Autor.

3.2.2 Estágio 5

Foram encontrados muitos filmes de grafite, o que significa que houve uma deposição além do suficiente, formando assim, mais de uma camada depositada. Os artigos mais recentes falam da deposição de grafeno por PECVD em poucos segundos para determinados parâmetros. Foi feita uma quinta etapa de deposição dos filmes com apenas 1 minuto e 5 minutos, Tabela 7, a fim de se avaliar o quanto de deposição de fato ocorreria. Esse tempo foi baseado no tempo deixado anteriormente e com uma regra de três para o tempo do que corresponderia a 5 camadas ou menos. O cálculo foi feito a partir da altura de um filme de grafite, dividido pelo diâmetro de um átomo de carbono, pois é a mesma espessura da monocamada de grafeno.

Tabela 7: Parâmetros de deposição para cada um dos substratos.

Amostras			CO ₂			Argônio		
Material	Série	Potência	Tempo	Pressão	Potência	Tempo	Pressão	
Si	17	80W	1min	0,1mbar	60W	20min	0,1mbar	
Si	18	20W	5min	0,1mbar	80W	20min	0,1mbar	
Si	19	20W	1min	0,1mbar	80W	20min	0,1mbar	
Cu	7	80W	1min	0,1mbar	60W	20min	0,1mbar	
Cu	8	20W	5min	0,1mbar	80W	20min	0,1mbar	
Cu	9	20W	1min	0,1mbar	80W	20min	0,1mbar	

Fonte: Autor.

3.3 CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Microscopia Óptica (MO)

Foi utilizada um Microscópio Axio Imager.M2m da fabricante Zeiss pertencente ao Laboratório de Soldagem do PEMM, utilizando um aumento de 50 vezes inicialmente, seguido por um de 200 vezes e por fim, em alguns casos, foi usado um aumento de 500 vezes, sempre repetindo o mesmo procedimento, e ajustando as condições de imagem indicadas pelo próprio software da máquina.

As amostras foram colocadas em lâminas, de modo a ficarem bem presas, antes de serem fixadas na plataforma móvel, que sempre apresenta a objetiva de menor aumento posicionada durante a troca.

A plataforma móvel foi ajustada para que a luz refletida alcançasse a abertura existente, equipada com diafragma que regula a entrada de luz, pois as amostras de silício são vistas melhor com menos luz, comparado às de cobre, que necessitam de luz intensa.

Ao se ajustar o foco com a objetiva até bem próximo a lamina, movendo o parafuso macrométrico primeiro sem olhar pela ocular, e depois o ajuste fino movendo a objetiva para cima ou para baixo.

3.3.2 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Para observar as nanoestruturas e os filmes depositados sobre os substratos de cobre e de silício foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura, modelo VEGA3, Figura 20, da Tescan, localizado no Núcleo de Microscopia Eletrônica, da COPPE. Para a análise, foi utilizado o detector de elétrons retroespalhados e feixe com energia de 20 keV, 15 keV e 10 keV, no modo de baixo vácuo, permitindo que a análise fosse realizada sem a utilização de recobrimento condutor. Ainda que o MEV, Figura 19, não tenha resolução para partículas nanométricas, pode ser útil na avaliação da formação de aglomerados de folhas de grafeno.

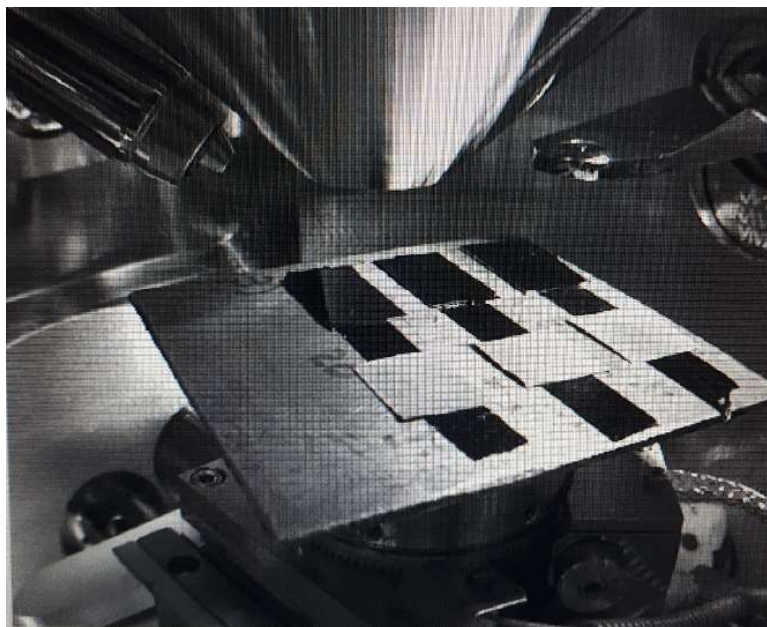


Figura 19: Imagem da câmara interna do MEV com os substratos de Cu e Si.

Fonte: Autor.



Figura 20: MEV VEGA3 da TESCOAN.

Fonte: (VEGA3 | TESCOAN, 2019).

3.3.3 Microscópio de Força Atômica (AFM)

Foi utilizado o equipamento JPK Instruments NanoWizard, Figura 21, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Superfícies da COPPE. No modo contato intermitente para reduzir deformações e danos na amostra, foram feitas imagens de $100 \times 100 \mu\text{m}$ inicialmente, com o intuito de encontrar nanoestruturas, que poderiam ser aglomerados de folhas de grafeno; em seguida foi feito o aumento necessário com o objetivo de revelar a aparência e uniformidade nas superfícies depositadas.

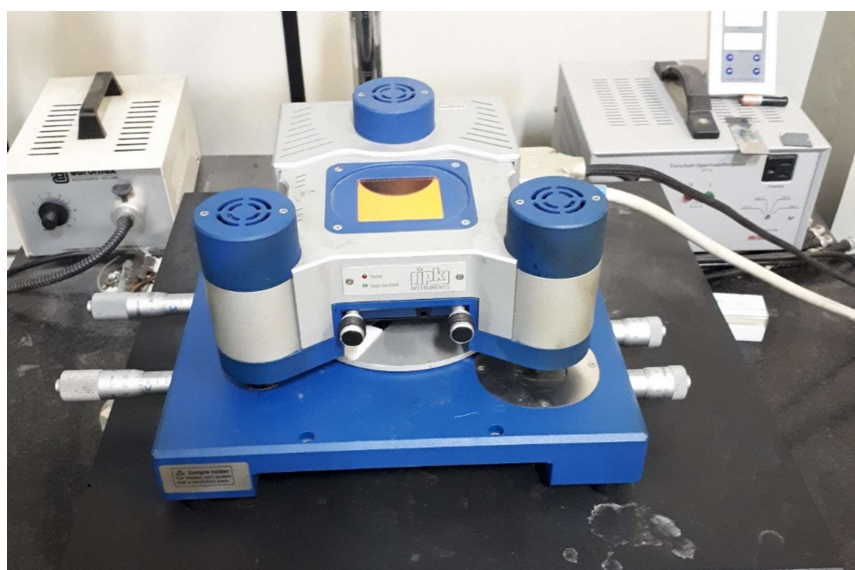


Figura 21: AFM do Laboratório de Caracterização de Superfícies da COPPE/UFRJ.

Fonte: Autor.

3.3.4 Espectroscopia Raman

As análises de Raman, Figura 22, foram realizadas no Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC) através de um Microscópio Raman Bruker 40 Senterra.

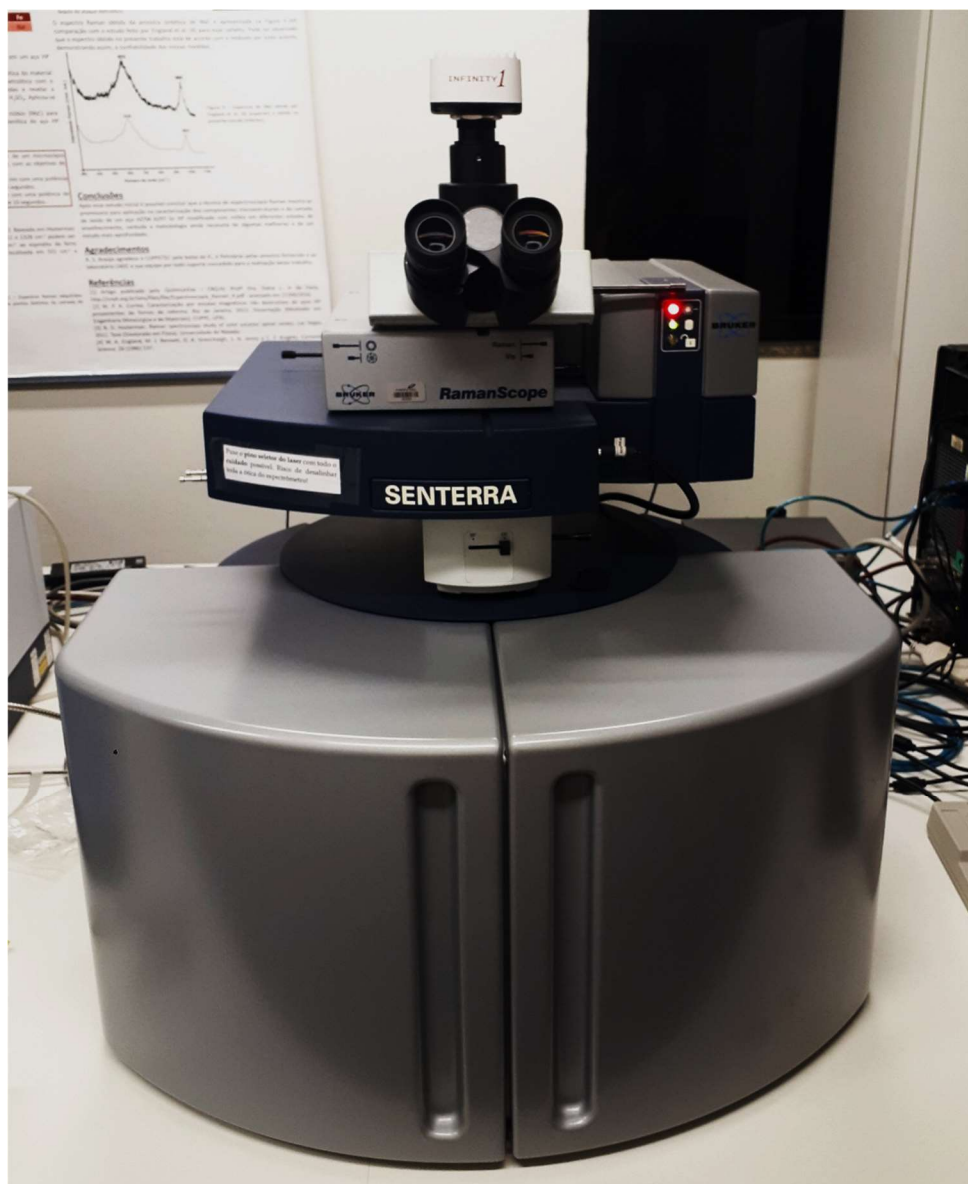


Figura 22: Espectrômetro Raman utilizado.

Fonte: Autor.

Depois de localizar a camada de grafeno, colocando em foco a área de medição por meio da microscopia óptica, foi definido o foco Z usando-se medidas de espectroscopia Raman em diferentes posições do eixo Z, para determinar a posição da maior intensidade de espalhamento Raman.

Foi usado um tempo de integração de 10 segundos, Tabela 8, para reduzir os ruídos de sinal e aumentar os picos G e 2D, sendo inevitável o aparecimento de picos relativos a raios cósmicos.

Tabela 8: Parâmetros do espectrômetro Raman.

Condições de Aquisição	Valores
Comprimento de onda do laser	532 nm
Potência	10 mW
Tempo de integração	10 s
Coadições	10
Resolução	3 – 5 cm^{-1}
Objetivas Olympus Long-working Distance	20 ou 100 x
Abertura do diafragma	50 x 1000 μm
Região espectral	1200 ab (70 – 2170 cm^{-1})

Fonte: Autor.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SUBSTRATOS DE COBRE

Tabela 9: Parâmetros de deposição dos substratos de cobre.

Amostras		CO ₂			Argônio			Transição
Material	Série	Potência	Tempo	Pressão	Potência	Tempo	Pressão	Descanso
Cu	Padrão	-	-	-	-	-	-	-
Cu	3	40W	4h	0,1mbar	-	-	-	0
Cu	4	40W	30min	0,1mbar	60W	30min	0,1mbar	0
Cu	5	40W	23min	0,1mbar	40W	30min	0,1mbar	0
Cu	6	60W	2h	0,1mbar	60W	40min	0,1mbar	5min
Cu	7	80W	1min	0,1mbar	60W	20min	0,1mbar	5min
Cu	8	20W	5min	0,1mbar	80W	20min	0,1mbar	5min
Cu	9	20W	1min	0,1mbar	80W	20min	0,1mbar	5min

Fonte: Autor.

4.1.1 Filme de Nanocarbono

De acordo com a Tabela 9, a amostra Cu03 foi depositada somente com o plasma de CO₂, sem o pré-tratamento térmico por plasma de argônio, e teve o tempo de deposição de quatro horas, a baixa potência e pressão de trabalho de 0,1 mbar. A Figura 23 mostra um tipo de nanoestrutura de carbono depositado sobre o cobre. Essa nanoestrutura, com geometria poligonal, indica um tipo de crescimento em ilha (Volmer – Weber), como o da Figura 2 na seção 2.1 se comparado por exemplo, à imagem (a). Pode se observar que, em determinadas regiões do substrato, há crescimento de um filme, imagem (c) e (b), que irá recobrir toda a superfície, com o filme de carbono. Na imagem (d), uma estrutura poligonal é observada e aparece bem destacada por todo o filme.

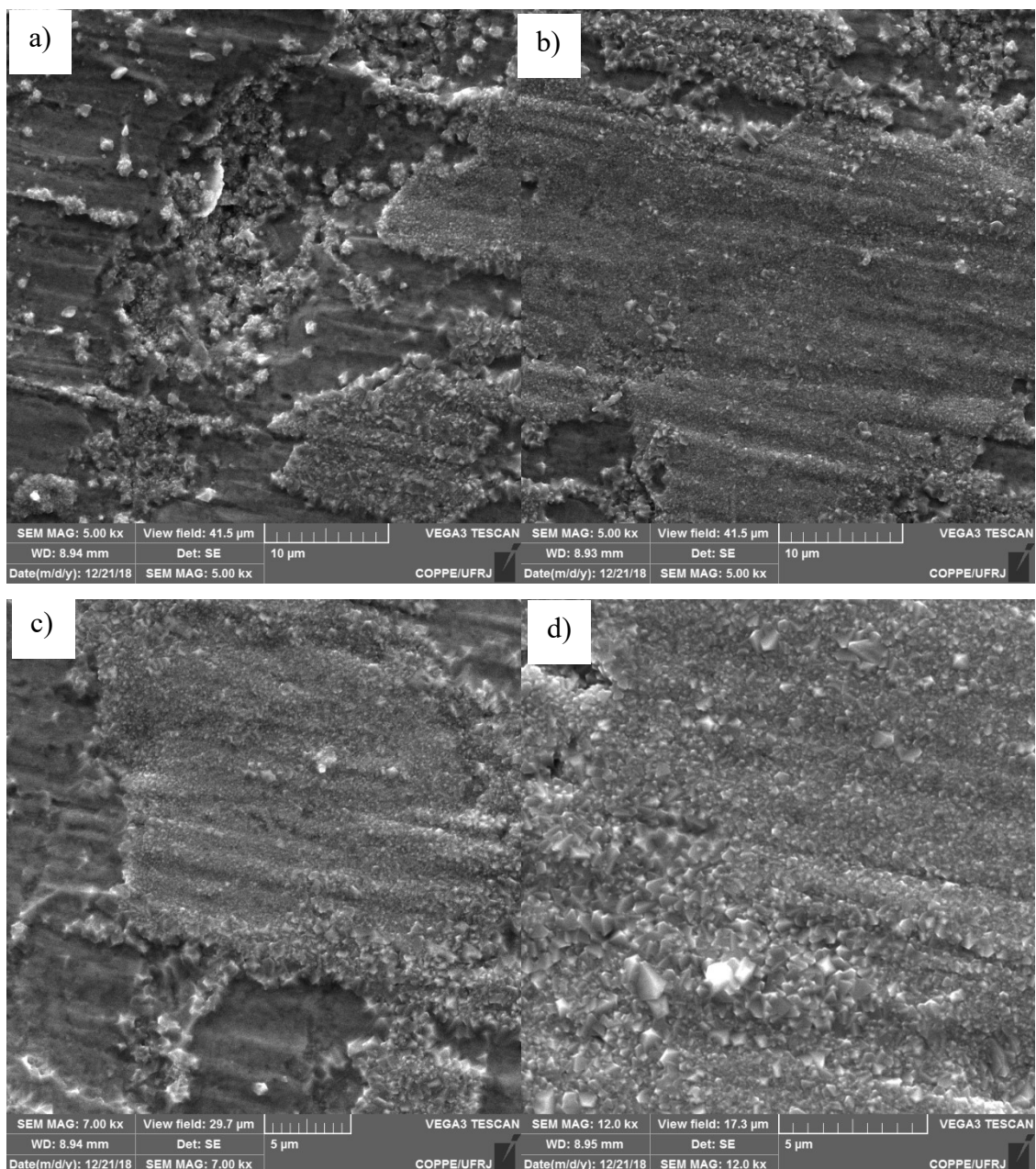


Figura 23: Imagens de MEV da deposição sobre o substrato CuO₃.

Fonte: MEV COPPE

A mesma forma também pode ser observada por AFM, Figura 24, onde a altura de uma dessas estruturas foi calculada, na imagem (a) e (d). Entretanto, nota-se que há um degrau bem pequeno na imagem (b) e uma ondulação na imagem (c), o que pode ser indício de um filme carbônico depositado de espessura muito fina sobre o cobre.

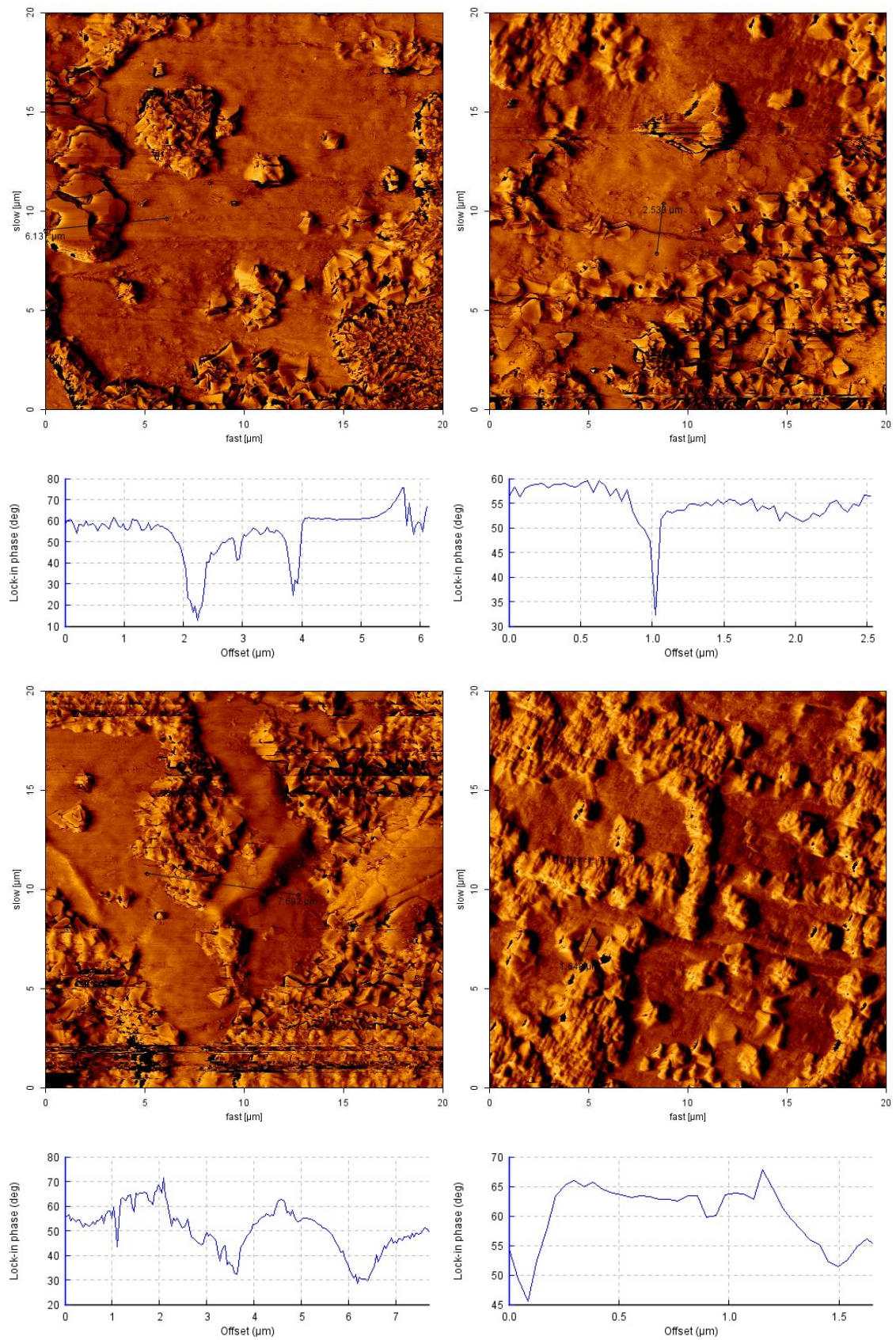


Figura 24: Imagens de AFM da deposição sobre o substrato CuO₃.

Fonte: AFM COPPE

As “rugos” na superfície do cobre podem ser atribuídas a diferentes coeficientes de expansão térmica entre a folha de Cu e o filme de carbono – algo que é muito comum na produção de grafeno por PECVD. Para identificar esse tipo de ligação foi feita uma espectroscopia Raman, destinada a identificar as bandas gráficas presentes no filme.

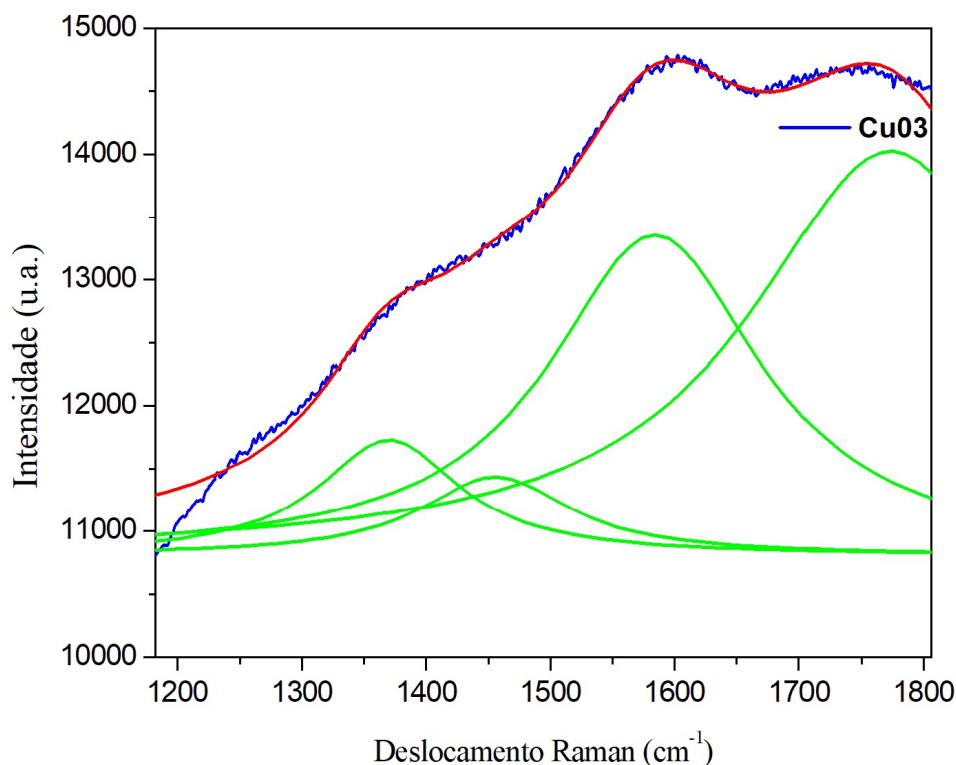


Figura 25: Espectroscopia Raman da amostra Cu03 com quatro Lorentzianas.

Fonte: Autor, pelo software Origin.

Como dito na seção 2.8.2, ao analisar os espectros, o que mais interessa em um primeiro momento são os picos das bandas D ($\sim 1350\text{cm}^{-1}$), G ($\sim 1580\text{cm}^{-1}$) e 2D ($\sim 2700\text{cm}^{-1}$); entretanto, estes picos não se apresentaram isolados, e para determiná-los a partir deste espectro, foram utilizadas funções estatísticas, no caso a Lorentziana, com as quais foram obtidos quatro picos $1584,1\text{ cm}^{-1}$; $1370,1\text{ cm}^{-1}$; $1773,8\text{ cm}^{-1}$ e $1456,1\text{ cm}^{-1}$.

O pico de $1370,1\text{ cm}^{-1}$ é o correspondente à banda D e o $1584,1\text{ cm}^{-1}$ ao da banda G. A banda D aponta a presença de desordem, como locais de defeitos de borda; e a banda G é o resultado do espalhamento Raman de primeira ordem devido ao modo do fonon duplamente degenerado.

Antes de abordarmos a questão dos defeitos de borda descritos acima, vamos entender como é a vista de uma micrografia do cobre antes – imagem (a) e (b) da Figura 26 – e depois da deposição – imagem (c) a (f) da Figura 26.

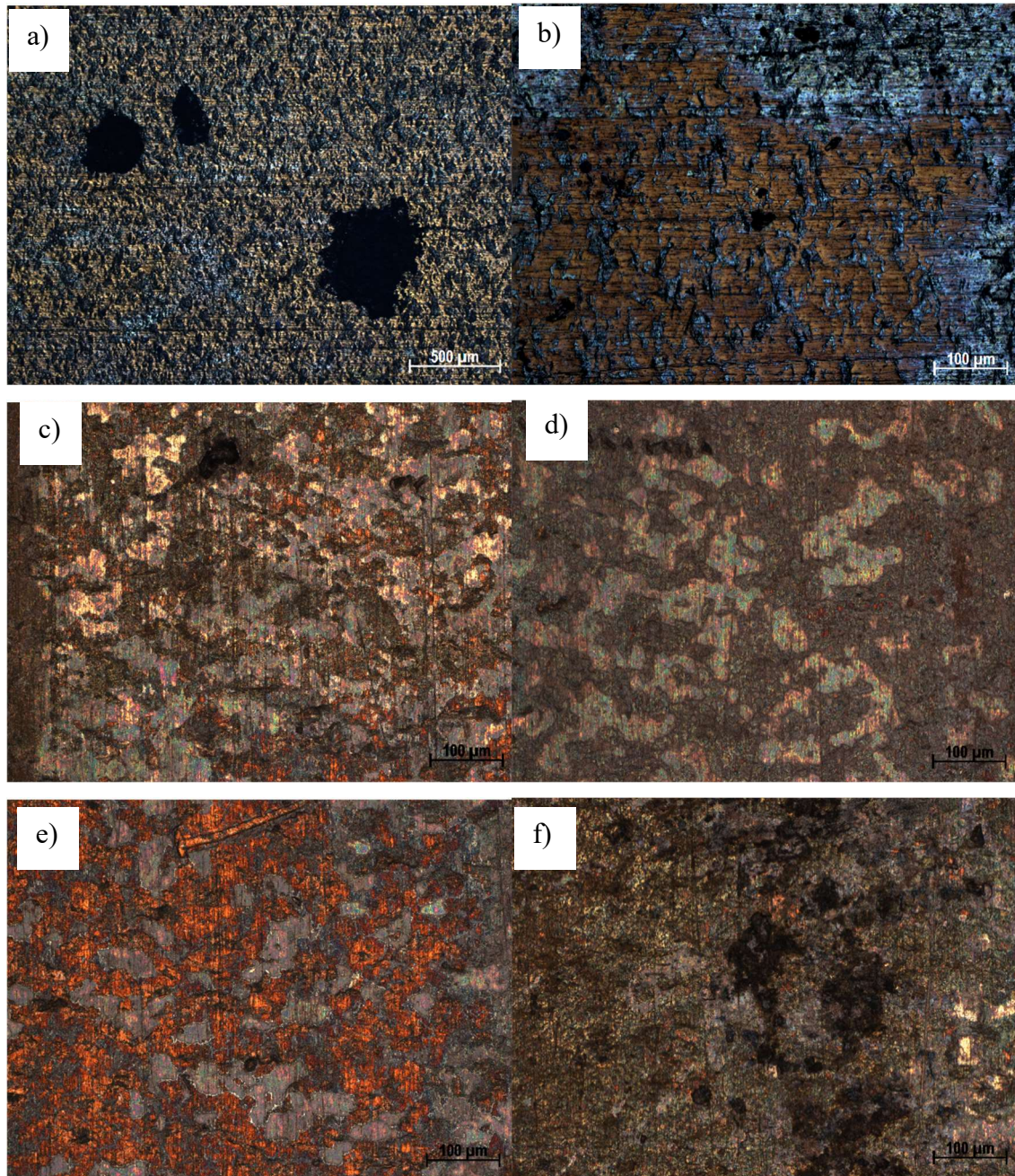


Figura 26: Imagem de microscopia óptica dos filmes com seu respectivo aumento a) substrato de Cu puro 50x; b) substrato de Cu puro 200x; c) Cu03 200x; d) Cu03 200x; e) Cu03 200x; f) Cu03 200x.

Fonte: MO do Laboratório de Soldagem da COPPE.

Em (a) há três regiões negras que são óxidos incrustados na superfície (ou simplesmente chamada de sujeira), que não conseguiram ser removidos totalmente pelo

ácido muriático, na decapagem do cobre; já na imagem (b), em comparação com as imagens (c) a (f) há uma textura pós-deposição, sendo menos irregular, o que é coerente com o resultado esperado ao se depositar um filme sobre o substrato.

4.1.2 Defeitos de Borda

No processo CVD de formação de filmes finos de carbono, como as monocamadas de grafeno, chamadas de 1LG (1 layer graphene) , ou até mesmo as FLG (poucas camadas de grafeno – filmes de menos de 10 camadas), é usado metano auxiliado por H_2 , por conta dos radicais de carbono hidrogenados que interrompem a formação de ilhas de grafeno, evitando assim o empilhamento das camadas. Neste trabalho, estudamos a possibilidade e o potencial que o plasma de CO_2 apresenta na deposição de estruturas de carbono. Neste caso, o ânion de oxigênio, proveniente da ruptura do CO_2 , não se deposita e assim serve para o arraste de todo carbono que não se depositar no substrato, evitando, deste modo a formação de carbono amorfo na superfície.

Outro artifício utilizado é manter um tempo muito reduzido de deposição, e é com essa mesma estratégia que os filmes Cu07, Cu08 e Cu09 foram depositados. Na Figura 27, correspondente à amostra Cu09, vemos que realmente o tempo de deposição interfere na quantidade de nanoestruturas nucleadas, e que o recobrimento sobre o cobre não formou um filme que diminuísse a irregularidade da superfície do cobre, como pode ser visto na imagem (b) da Figura 27.

Uma outra característica a ser notada é a mudança da geometria anteriormente vista na amostra de Cu03, que não apresentou o pré-tratamento com plasma de argônio, e a que apresentou Cu09, o que pode ter alterado a estrutura poligonal para quase esférica, porém ainda assim com um pequeno abaloamento, onde não se pode garantir a formação de nanoestruturas.

Na imagem (a) é possível ver um filme mais compacto, sem o formato de “cogumelos” como o da imagem (c). Ao lado da imagem (c), temos a mesma, só que aumentada em cima de uma formação que é bem interessante, e origina a seguinte hipótese: ao se nuclearem as nanoestruturas, podem ocorrer dois fenômenos, sendo o primeiro, uma nucleação bem espaçada e, assim, pequenos e grandes estruturas começam a crescer em ilhas gerando o filme de estruturas esferoidais, não necessariamente esferas propriamente ditas; o segundo seria um espaçamento menor, e assim um crescimento

inicial em ilhas que se encontram formando uma camada; e daí aparência de compacta, mas não homogênea.

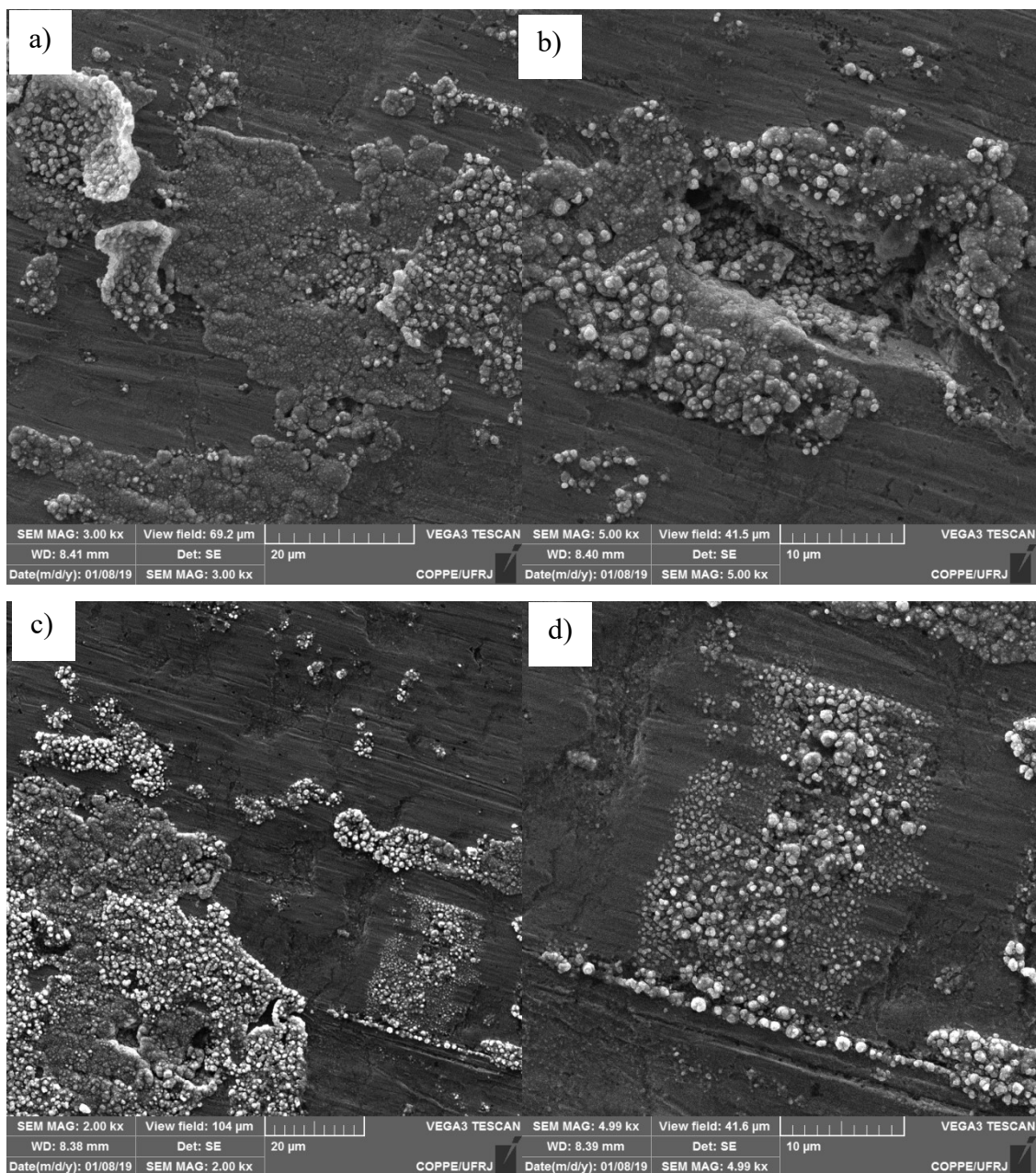


Figura 27: Imagens de MEV da deposição sobre o substrato Cu09.

Fonte: MEV COPPE

Na Figura 28 é possível ver nas imagens que há uma falha no final do filme. A imagem (a) ilustra bem, o defeito da borda do filme depositado, o filme começa a apresentar tanto mais fendas, quanto mais se aproxima da borda, a ponto de a borda ser considerada uma grande fenda. Isto evidencia assim, um filme de razoável espessura,

mesmo com apenas um minuto de deposição, assim como a amostra Cu09, porém com uma potência 60W mais elevada.

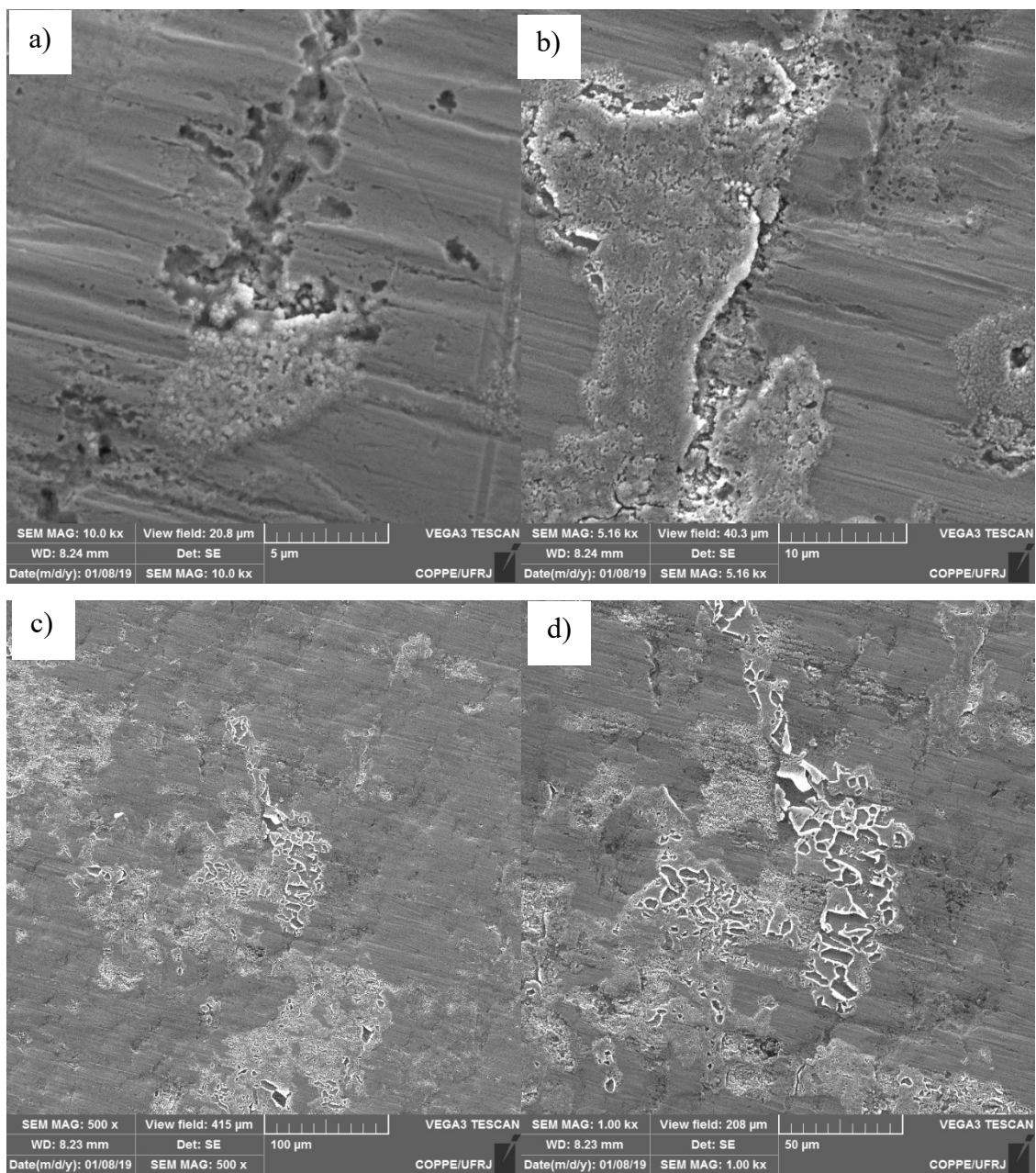


Figura 28: Imagens de MEV da deposição sobre o substrato Cu07.

Fonte: MEV COPPE

Além do filme ser mais espesso, é possível notar que as nanoestruturas esferoidais não apareceram na amostra Cu07, o que significa que a potência do plasma é, sim, um parâmetro de alteração, não na geometria, mas na forma como ele se depositou. Pois ao considerarmos a suposição feita a respeito da distância onde são nucleadas as primeiras

estruturas, é coerente supor que o plasma mais energético dará mais energia para os íons e depois estes se depositarão de modo mais uniforme, e não tão afastados uns dos outros.

4.1.3 Recobrimento de Nanoestruturas de Carbono

Ao se repetirem os parâmetros usados no Cu09, aumentando o tempo de um minuto para cinco, na busca de uma deposição sobre uma área maior, o crescimento em ilhas foi retomado, um crescimento do tipo Stranski – Krastanov, como visto na secção 2.1, e por isso, não houve uma deposição homogênea que cobrisse o substrato com uma camada compacta, como se observa na Figura 29 (a).

Ainda na Figura 29, a imagem (b), mostra que há um crescimento de nanoestruturas carbônicas de formato poligonal, porém muito mais escassas, e difíceis de formar, a ponto da própria estrutura poligonal estar recoberta por outras nanoestruturas menores, em formato esferoidal.

Essa variação de poligonal para esferoidal, só não ocorre na amostra Cu03, e que pode corresponder a dois parâmetros: o primeiro é a diferença do tempo de deposição, que não tem a ver com a geometria da estrutura, pois o parâmetro do tempo de deposição de CO₂ não altera a energia térmica do processo, se comparado com a energia térmica fornecida pelo argônio; e é este o que, em tese, poderia alterar a temperatura ao bombardear o substrato, e transformando energia cinética em térmica ao colidir. E o pré-aquecimento do substrato, unido à purga de muitas espécies do ar atmosférico que estavam presentes dentro do reator, e que podem estar reagindo como inibidor ou catalizador de alguma etapa no processo de deposição.

Ainda na Figura 29, imagens (c) e (d) há diversas nanoestruturas tubulares, indicadas pelas setas amarelas. Essas estruturas têm um forte indício de serem nanotubos, pois não há, com esse padrão e nível de repetição, comentários sobre algum outro tipo de nanoestrutura carbônica.

Em meados de 2013, começou uma busca por produção de nanotubos de carbono (CNTs) a baixa temperatura por PECVD, e desde então uma grande quantidade de parâmetros e catalisadores vem sendo estudados. Na referência (LABBAYE et al., 2018), chega-se a uma temperatura mínima de 420°C necessária para a formação do tubo.

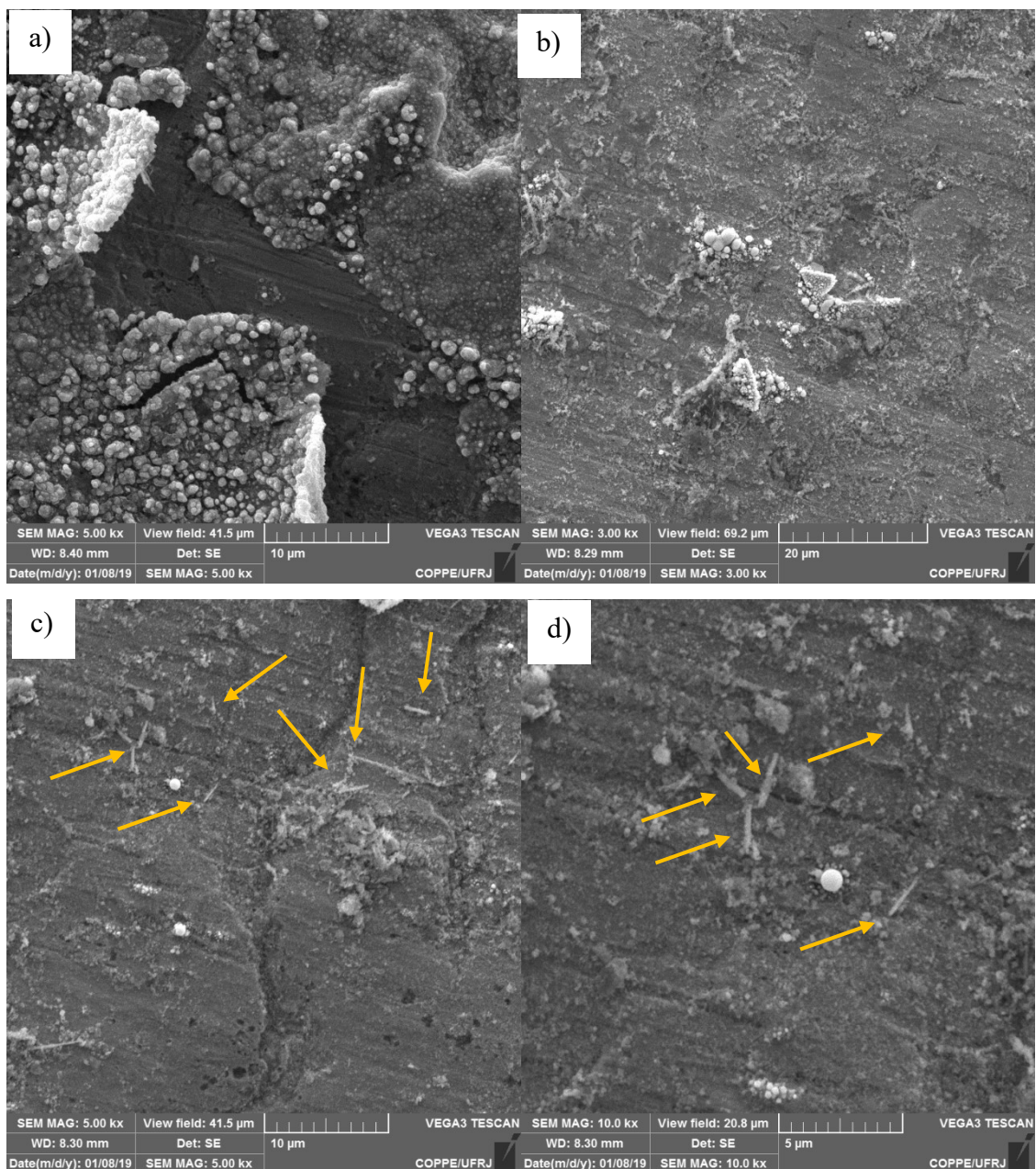


Figura 29: Imagens de MEV da deposição do filme Cu08.

Fonte: MEV COPPE

Vamos ver que para diferentes potencias, Cu08 a 20W, Cu04 a 40W e Cu06 a 60W foi possível formar estruturas que lembram CNTs, o que significa que a condição energética foi satisfeita ao fazer um pré-tratamento térmico a plasma de argônio. Na Figura 30, as imagens (a) e (b) mostram nanotubos formados a baixas temperaturas na amostra Cu04, vistos por MEV e por AFM respectivamente, e na imagem (c) e (d) as de MEV da amostra Cu06.

Tanto a amostra Cu08 e Cu04, obtiveram um número bem próximo desta nanoestrutura; entretanto além de diferentes potências, o tempo de deposição de cada uma é bem diferente: a primeira depositou durante cinco minutos e a outra por meia hora. Ambas tiveram o pré-tratamento a plasma de argônio, e justamente pela variação de tempo de deposição, que se pode supor que a condição que permitiu a produção de CNTs foi a temperatura obtida pelo pré-tratamento térmico.

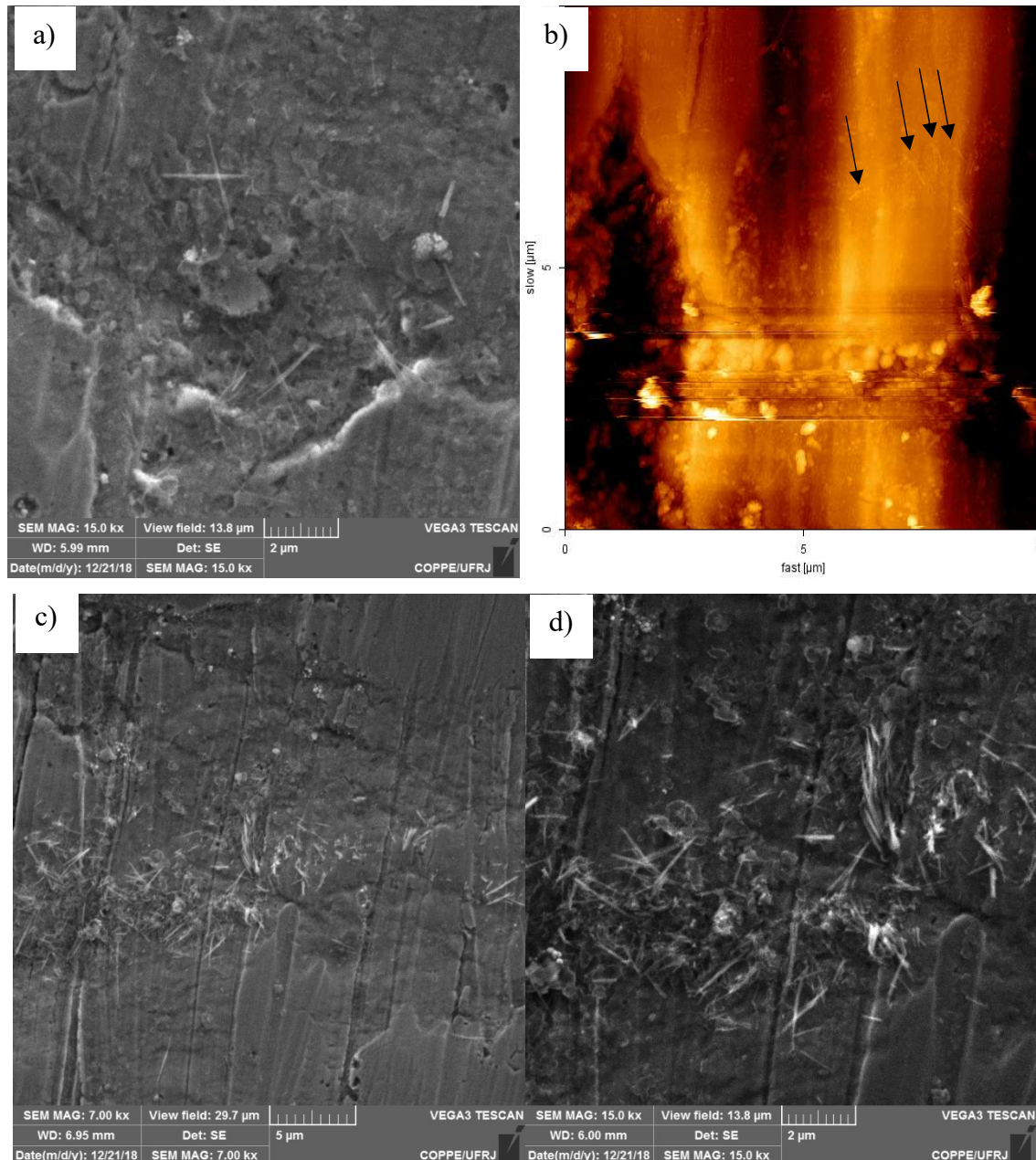


Figura 30: Microscopia eletrônica de varredura (a) e microscopia de força atômica (b) da amostra Cu04, e (c) e (d) microscopia eletrônica de varredura da amostra Cu06.

Fonte: MEV e AFM da COPPE

Entretanto quais são os parâmetros para que o grafeno se deposite em determinadas regiões e outras não, e por que se formam próximos uns dos outros? Essa resposta pode ter a ver com a questão da formação do filme de nanoestruturas de carbono, em formato poligonal, esferoidal e compactado.

4.1.1 Filmes Finos

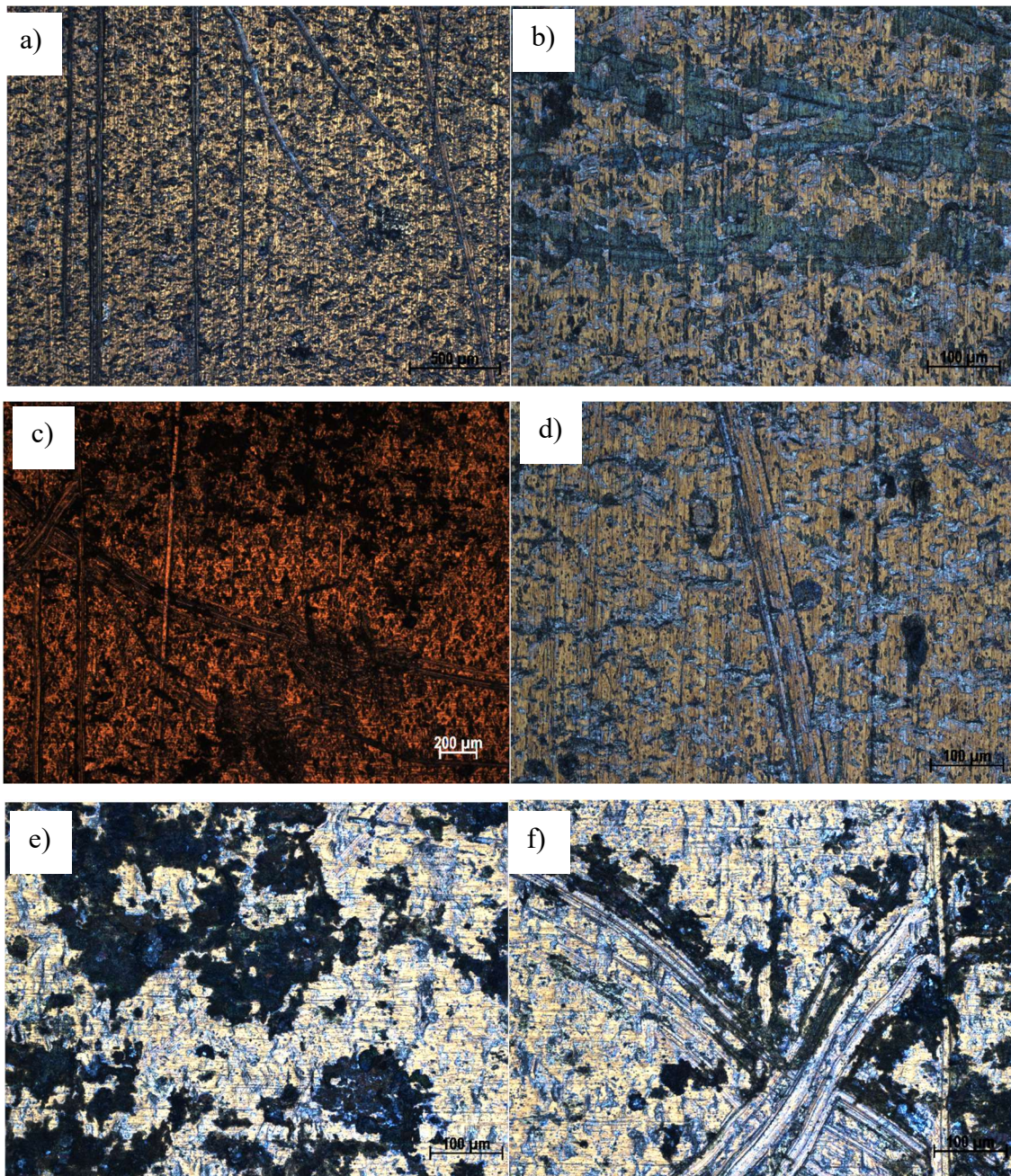


Figura 31: Micrografias ópticas das amostras (a) a (b) Cu04 e (c) a (f) Cu06.

Fonte: MO do Laboratório de Soldagem da COPPE.

As MO das amostras Cu04 e Cu06 se assemelham com relação aos riscos característicos do polimento feito nas folhas de cobre. Entretanto as outras características que serão discutidas só têm como diferença a energia térmica inicial dada ao plasma de argônio pelo tempo de dez minutos a mais em exposição.

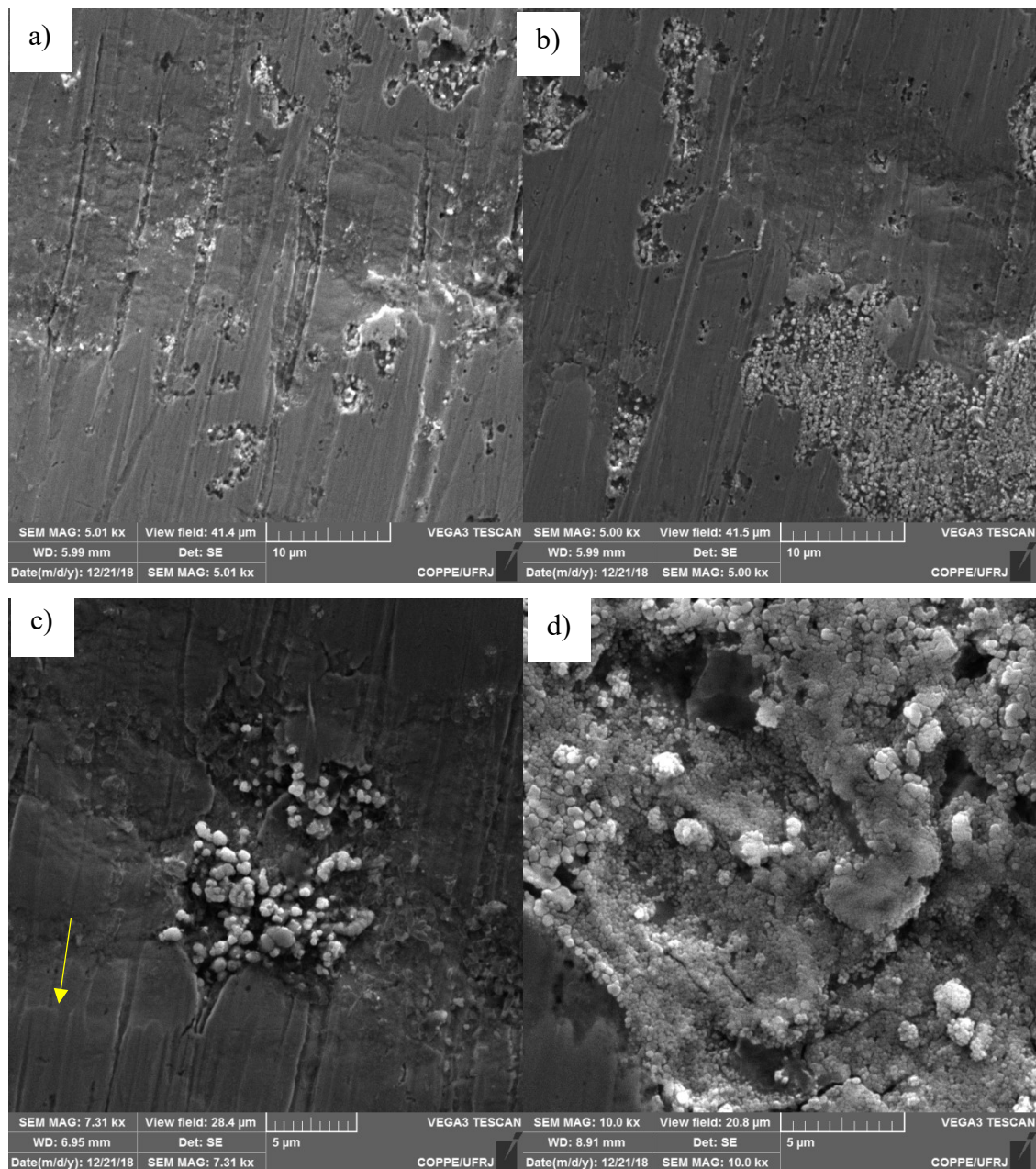


Figura 32: : Microscopia eletrônica de varredura (a) e (b) amostra Cu04 e (c) e (d) amostra Cu06.

Fonte: MEV COPPE

Podemos fazer uma comparação entre a imagem de (a) com (d) e em seguida a (b) com a (e) e (f), sem levar em conta a coloração devido ao *software* do MO, há uma forte presença de manchas mais escuras em Cu06, que em Cu04. Com uma ressalva que na imagem (a) da Figura 26, foi comentado a existência de óxidos (impurezas) que foram removidas do substrato não depositado. E na imagem (e) da Figura 31 é possível ver manchas escuras que realmente podem ser as impurezas comentadas, ou então parte do filme depositado.

Na Figura 32, a imagem (b) pode conter a resposta para o que é a “mancha” escura vista na micrografia. No caso das amostras depositadas, foi encontrada a formação de um filme das nanoestruturas esferoidais; as demais texturas e cores são referentes à formação de um recobrimento sobre o próprio filme, que desde antes não era monocromático, devido à sua superfície irregular, à camada de óxido e à forma como a luz é refletida. A imagem (d) se assemelha muito ao filme compacto da amostra Cu07, porém a primeira amostra recobriu uma área maior do que a segunda, o que já era previsto por conta do tempo de deposição do segundo ser menor que 1% da primeira.

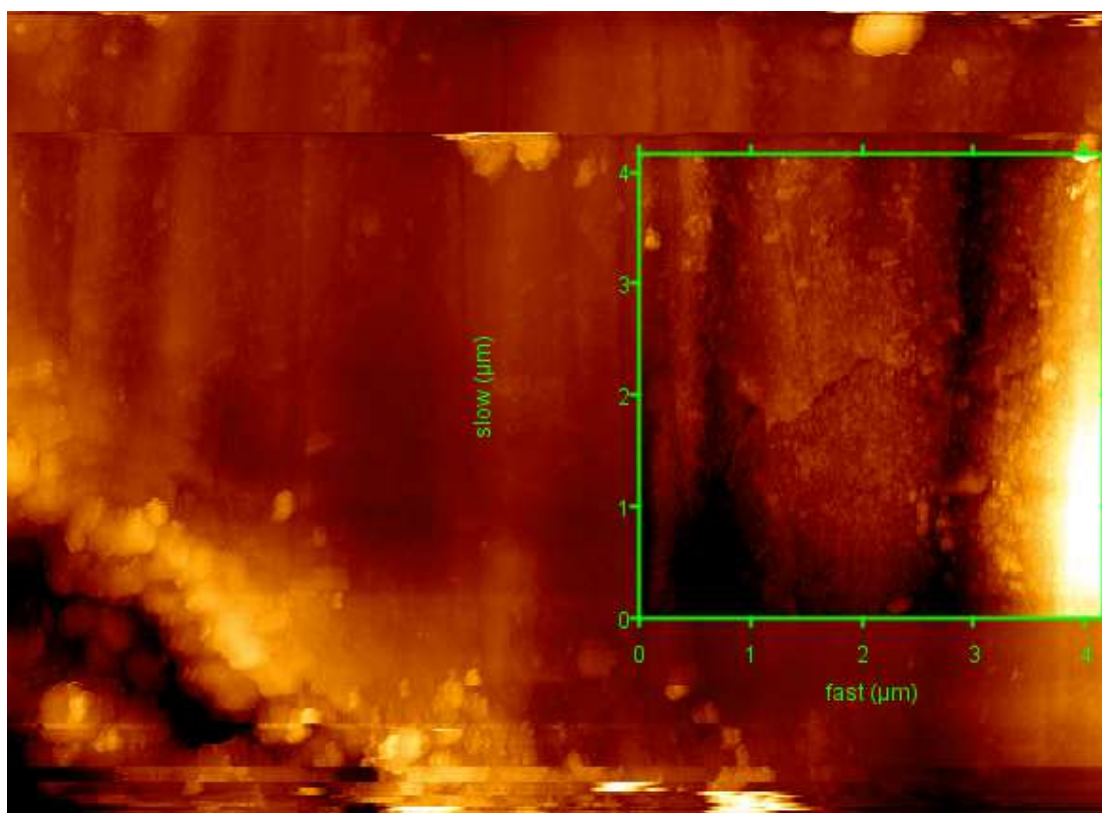


Figura 33: Filme da amostra Cu06.

Fonte: AFM COPPE

A seta amarela, da imagem (c), mostra um contorno no filme que parece indicar a presença de uma camada de filme grafitico. Para sabermos quantas camadas são, basta fazer uma conta simples, ao pegar a altura da camada, dada pelo próprio AFM, e dividir pela altura de uma camada de grafeno.

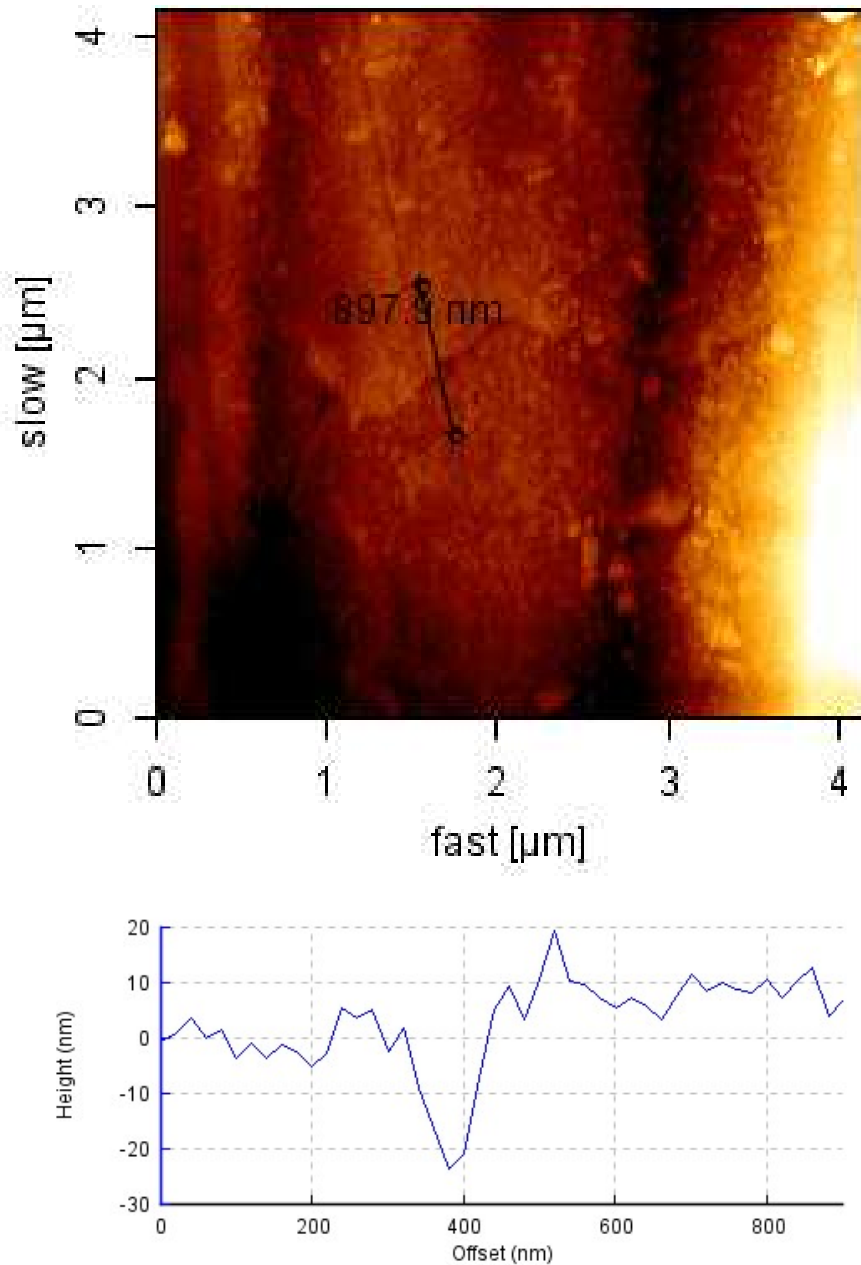


Figura 34: Imagem de AFM usada para calcular a altura da camada depositada.

Fonte: AFM COPPE

A partir da altura, temos que o degrau apresenta uma média de 10nm, sabendo-se que a espessura do grafeno é ~3nm, o que nos dá 3 camadas de grafeno, um FLG. Com

esta informação, podemos supor que além do recobrimento de nanocarbono, também pode haver camadas gráficas e até mesmo grafeno recobrindo o substrato de cobre. Assim é válida uma inspeção na amostra Cu04, já que suas condições se assemelham à amostra Cu06.

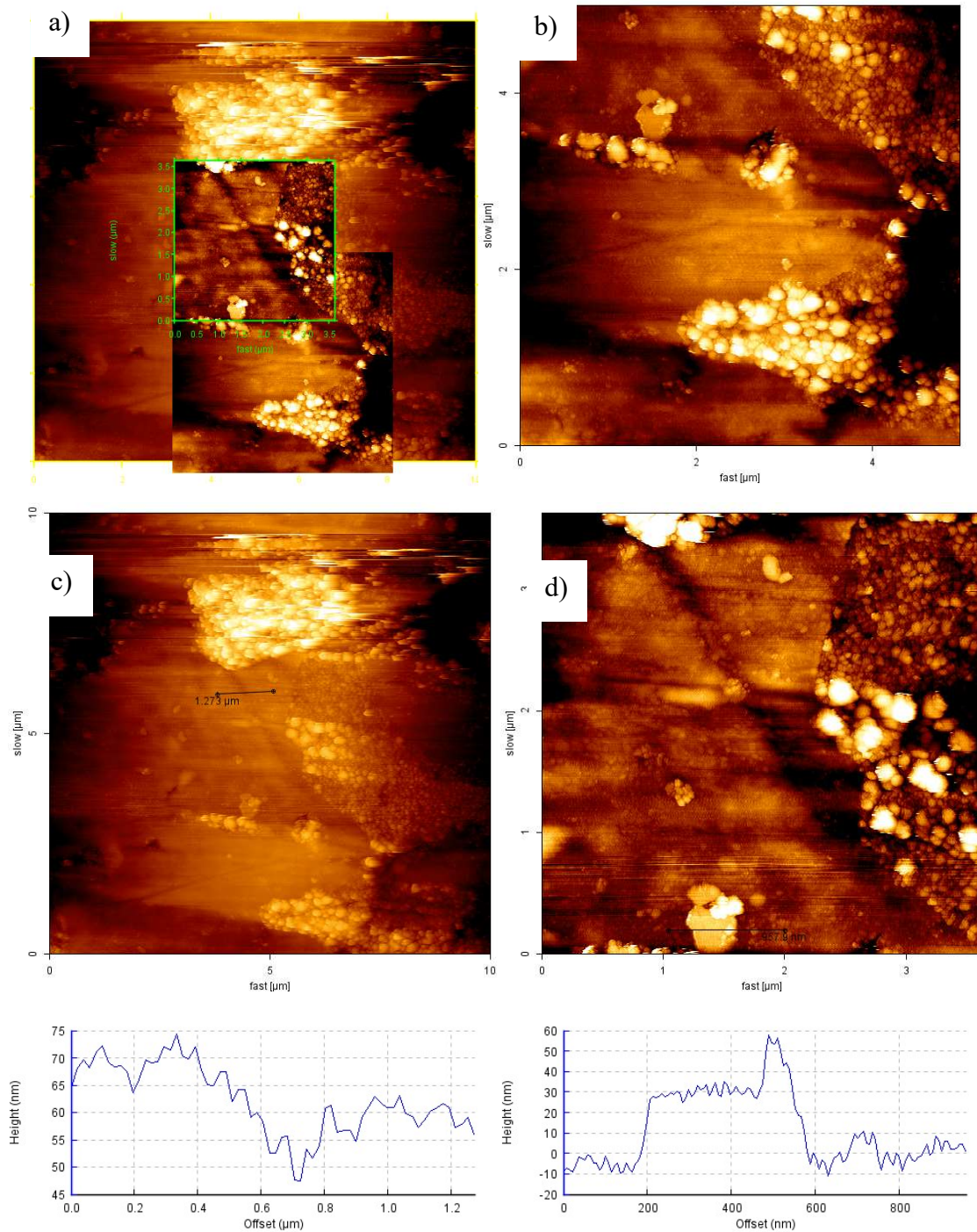


Figura 35: Imagens de AFM da amostra CU04, para cálculo da altura.

Fonte: AFM COPPE

Na Figura 35, a imagem (c) foi ampliada em duas regiões (b) e (d), como está exposto na imagem (a). Por meio da altura fornecida pelo gráfico, temos que na imagem (c), há um filme FLG de 10nm de altura, novamente, seriam três camadas de grafeno, e na imagem (d), uma nanoestrutura grafítica de 30nm de altura, ou o equivalente a 10 camadas.

4.2 SUBSTRATOS DE SILÍCIO

Tabela 10: Parâmetros de deposição dos substratos de silício.

Amostras		CO ₂			Argônio			Transição
Material	Série	Potência	Tempo	Pressão	Potência	Tempo	Pressão	Descanso
Si	Padrão							
Si	1	65W	40min	0,3mbar	-	-	-	-
Si	2	65W	2h	0,3mbar	-	-	-	-
Si	5	42W	2h	0,3mbar	-	-	-	-
Si	6	135W	40min	0,08mbar	-	-	-	-
Si	7	148W	40min	0,3mbar	-	-	-	-
Si	8	41W	2h	0,2mbar	-	-	-	-
Si	9	79W	1h	0,08mbar	-	-	-	-
Si	10	82W	1h	0,22mbar	-	-	-	-
Si	11	92W	40min	0,08mbar	-	-	-	-
Si	12	97W	40min	0,19mbar	-	-	-	-
Si	13	40W	4h	0,1mbar	-	-	-	-
Si	14	40W	30min	0,1mbar	60W	30min	0,1mbar	0
Si	15	40W	23min	0,1mbar	40W	30min	0,1mbar	0
Si	16	60W	2h	0,1mbar	60W	40min	0,1mbar	0
Si	17	80W	1min	0,1mbar	60W	20min	0,1mbar	5min
Si	18	20W	5min	0,1mbar	80W	20min	0,1mbar	5min
Si	19	20W	1min	0,1mbar	80W	20min	0,1mbar	5min

Fonte: Autor.

Da Tabela 10, iremos selecionar as amostras Si05 e Si08, que são as que tiveram baixa potência como parâmetro de estudo. Na Figura 36, um nanocarbono de menos de 100µm de diâmetro está presente sobre uma superfície plana. A imagem (a) mostra que sobre esta estrutura há a formação de pequenas nanoestruturas e de uma região mais escura ao redor do mesmo.

Pela imagem (b), nota-se que há também, para além da região escura, um certo desenho na superfície da amostra. Usando um paralelismo do mecanismo difusional dos metais, onde os grãos maiores crescem e os menores somem, pois estes são difundidos

para os maiores, de forma semelhante poderia ser levantada a hipótese de que um filme fino de carbono é formado sobre o substrato de silício e que átomos deste filme se difundem para a nanoestrutura, durante a deposição.

Desta forma também poderíamos dizer que essa região exibida pelas imagens (c) e principalmente na (d) há um filme fino depositado, e que é um filme fino de carbono, pois o gás precursor é o CO_2 , e como foi dito anteriormente sobre as espécies dentro do reator serão cátions de carbono e ânions de oxigênio, que arrastam o carbono não depositado, evitando assim, a formação de carbono amorfo.

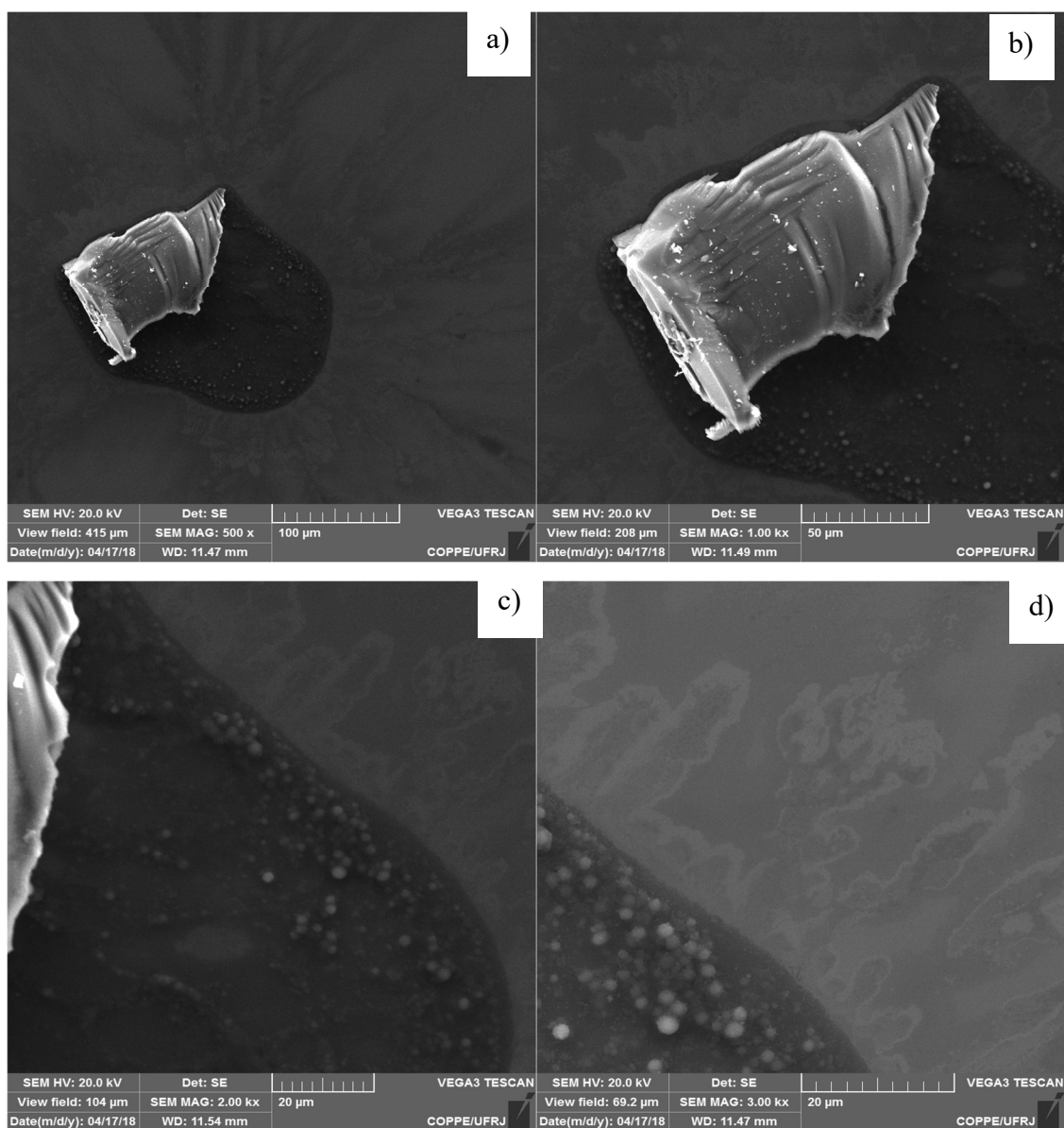


Figura 36: Amostra SiO_5 , baixa potência por 40 minutos.

Fonte: MEV COPPE.

Uma das necessidades de se depositar grafeno ou filmes de nanocarbono é poder conduzir corrente elétrica: mesmo que o filme apresente uma espessura muito pequena, na casa dos nanômetros de espessura, a corrente será transmitida. Para isso, foram colocadas duas gotas de pasta de prata, espaçadas de 5 mm, para medir a condutividade do filme fino. Observa-se que a condutividade da amostra Si05 é bem maior que a observada para o substrato de silício, indicando que um filme condutor de carbono deve realmente ter se formado sobre o substrato.

Tabela 11: Condutividade dos filmes.

Amostra	Voltagem	Corrente
Si puro	32,098V	0,0003A
Cu puro	0,978V	1,4997A
Si005	0,199V	0,0043A
Si005	0,399V	0,0080A
Si005	1,999V	0,0500A

Fonte: Autor.

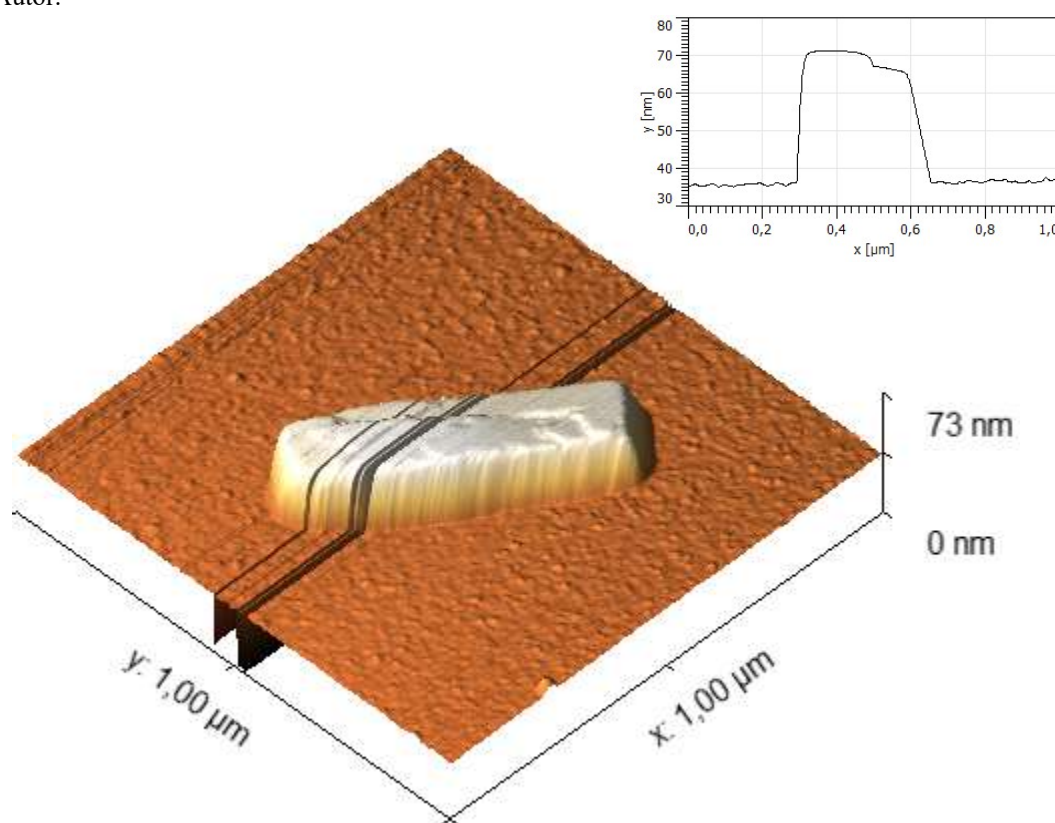


Figura 37: Imagem 3D em AFM do Si05

Fonte: Autor, pelo software Gwyddion.

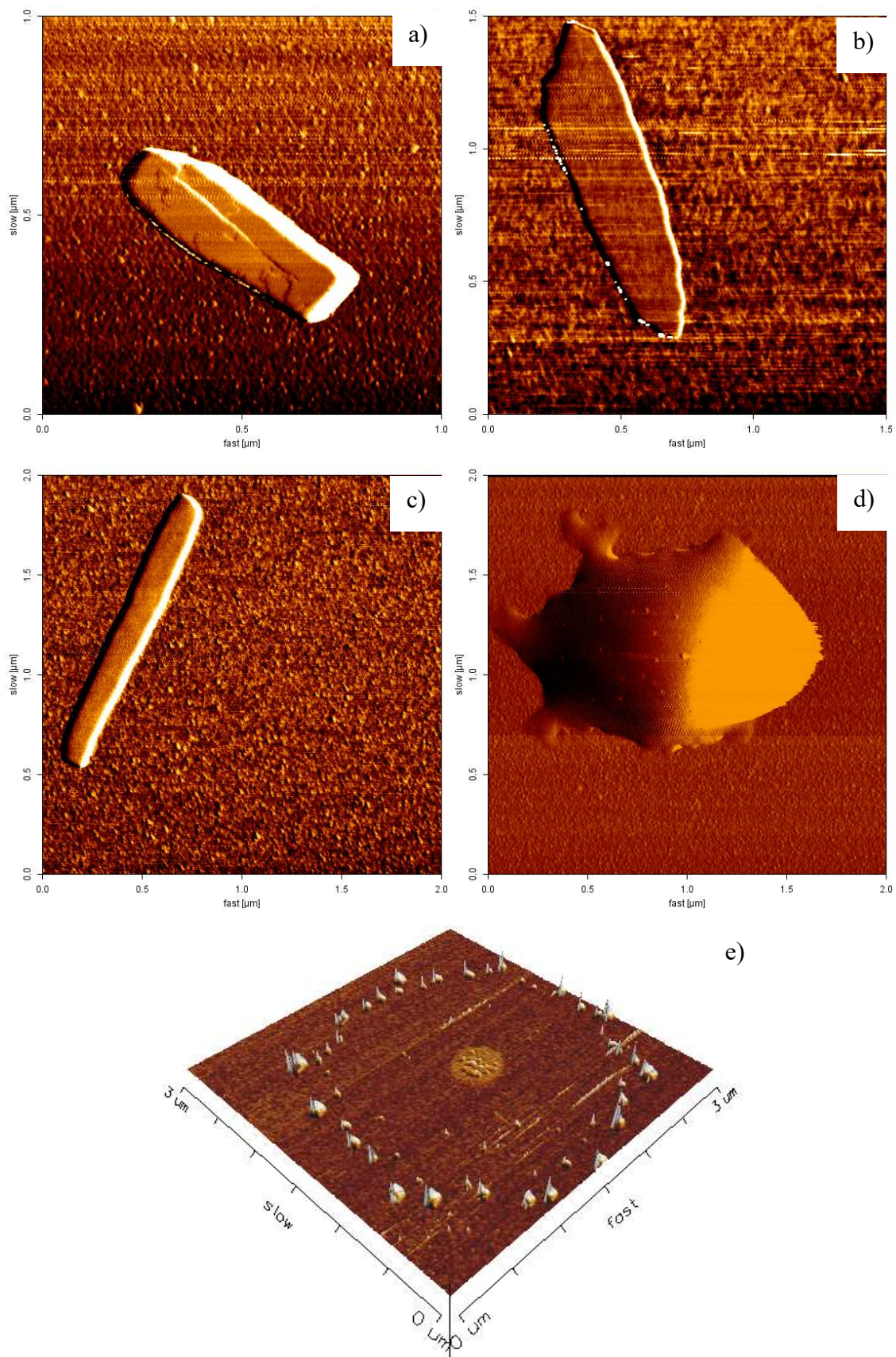


Figura 38: As imagens são correspondentes a amostra Si05.

Fonte: Autor, pelo software JPK Image Processing.

Com base nas Figuras 37 e 38, podemos ver que em certas regiões há nanoestruturas gráficas bem altas, como no caso da Figura 37, que tem 35nm, que daria 12 camadas de grafeno. Porém as imagens não conseguem mostrar o filme depositado no fundo.

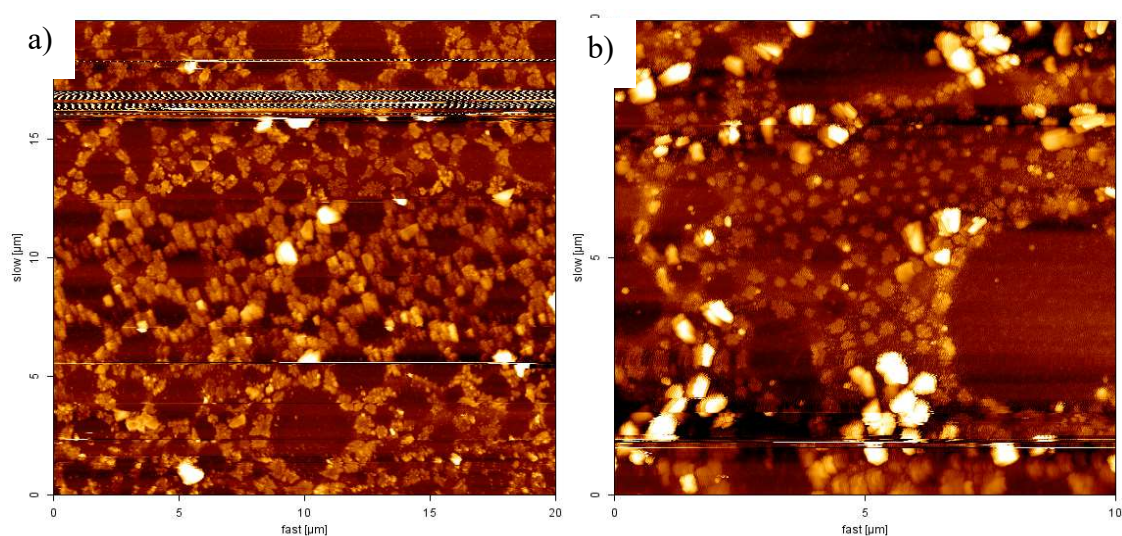


Figura 39: Amostra Si01, foi a primeira imagem a revelar o filme.

Fonte: AFM COPPE.

A Figura 39 apresenta uma imagem do filme Si01 que foi depositado com mais potência e menor tempo, na qual é possível notar que houve um crescimento do tipo em camadas (Frank – Van der Merwe) sobre um filme de duas camadas, visto que a altura calculada é de 8nm, que se contrapõe aos quase 200nm de altura dos picos brancos. Assim, a suposição de que há um filme foi garantida pela Figura 39, entretanto o filme não aparenta ser contínuo, mas sim de pequenas camadas condutoras.

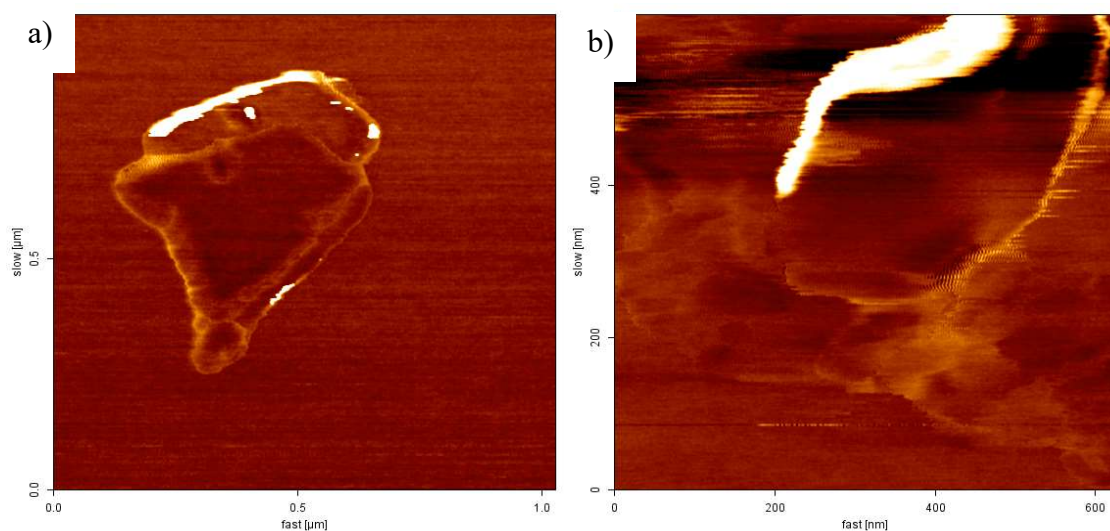


Figura 40: Amostra Si08, nanoestruturas carbonáceas.

Fonte: AFM COPPE.

Vê-se na Figura 40 a amostra Si08, que foi depositada a mesma potência e tempo que o filme Si05, mas a mais baixa pressão. Ela apresenta a formação de estruturas tridimensionais sobre uma camada quase contínua. Estas estruturas apresentam um formato em platô com (a) 25nm e (b) 35nm de altura. Uma das características é que todas essas estruturas crescidas em cima do Si apresentam, o que é interessante para especular sobre a natureza cristalina deste filme. Ao analisar melhor a amostra Si08, havia certas formações com a forte aparência de folhas, semelhante a “uma bolinha de papel amassada”, como podemos ver na Figura 41 (a).

Na Figura 41(b) além da estrutura “em folhas” há uma aparência de riscos no substrato. Mas como o silício é um substrato liso, esses riscos só podem ser resultado do processo de deposição, e por apresentarem uma linearidade, pode ser a borda de um filme, e por isso orientado.

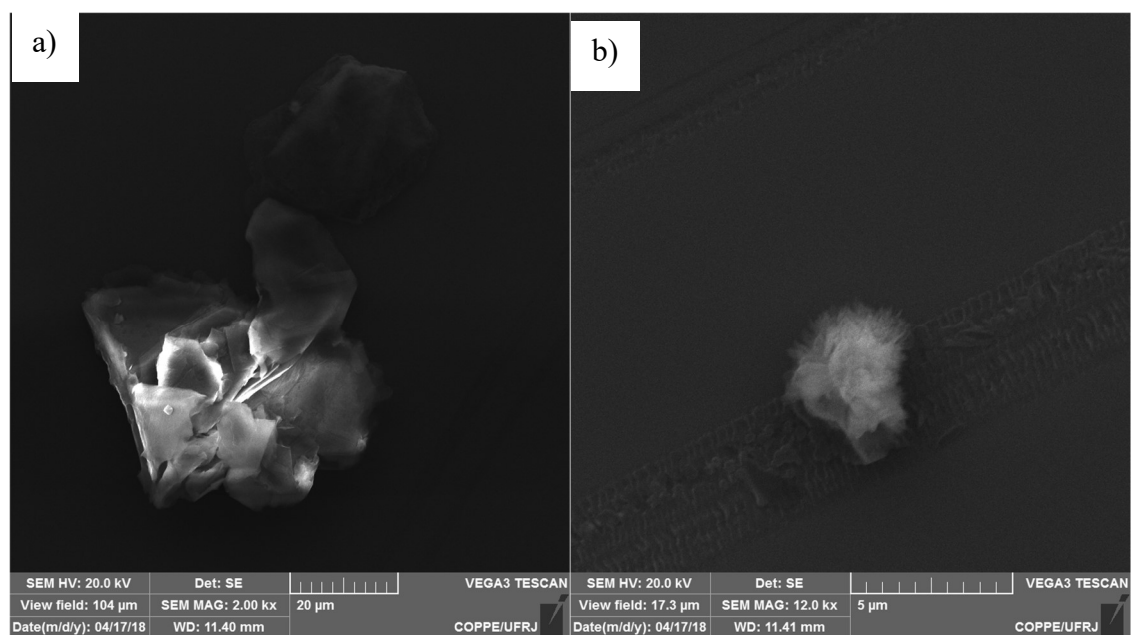


Figura 41: Imagens de MEV da amostra Si08.

Fonte: MEV COPPE.

Para avaliar que tipo de estrutura existem na amostra, iremos recorrer a espectrometria Raman, Figura 42.

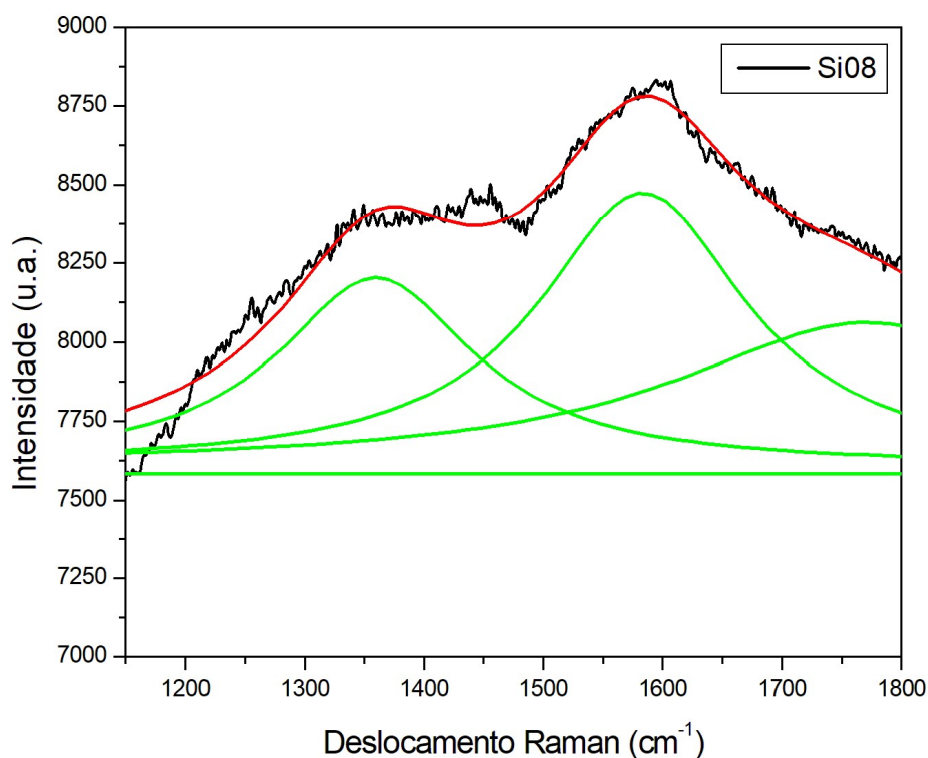


Figura 42: Espectroscopia Raman da amostra Si08 com as suas quatro Lorenzianas.

Fonte: Autor, pelo software Origin.

Os três picos obtidos pela deconvolução em funções Lorentzianas foram: $1770,1\text{ cm}^{-1}$; $1583,1\text{ cm}^{-1}$; $1359,6\text{ cm}^{-1}$. O pico de $1359,6\text{ cm}^{-1}$ corresponde a banda D, e o de $1583,1\text{ cm}^{-1}$ à banda G. O pico a $1770,1\text{ cm}^{-1}$ pode ser devido apenas à correção de linha de base. Na secção 2.8 foi dito que a banda D é atribuída aos modos de vibração radial dos átomos sp^2 nos anéis e a banda G às ligações de estiramento de todos os pares de átomos sp^2 tanto em anéis quanto em cadeias.

Isto vem de encontro à suposição de que o filme depositado seja cristalino, e, por ser aromático, é grafitico. Ao se fazer o espectro Raman dos filmes em silício, há uma grande dificuldade de se acertar a nanoestrutura, pois a mesma se encontra dispersa e o filme depositado, a exemplo do grafeno, que tem propriedades ópticas de transparência ao se observar, um filme muito fino pode ser atravessado – é transparente ao microscópio – a ponto de se acumular muito pouco sobre o espectro do mesmo. Além da possibilidade de a intensidade do laser queimar o filme, ou ter um comprimento de onda maior e atravessá-lo.

Tabela 12: Parâmetros da série de silício.

Amostras			CO ₂			Argônio		
Material	Série	Potência	Tempo	Pressão	Potência	Tempo	Pressão	
Si	13	40W	4h	0,1mbar	-	-	-	
Si	15	40W	23min	0,1mbar	40W	30min	0,1mbar	
Si	16	60W	2h	0,1mbar	60W	40min	0,1mbar	

Fonte: Autor.

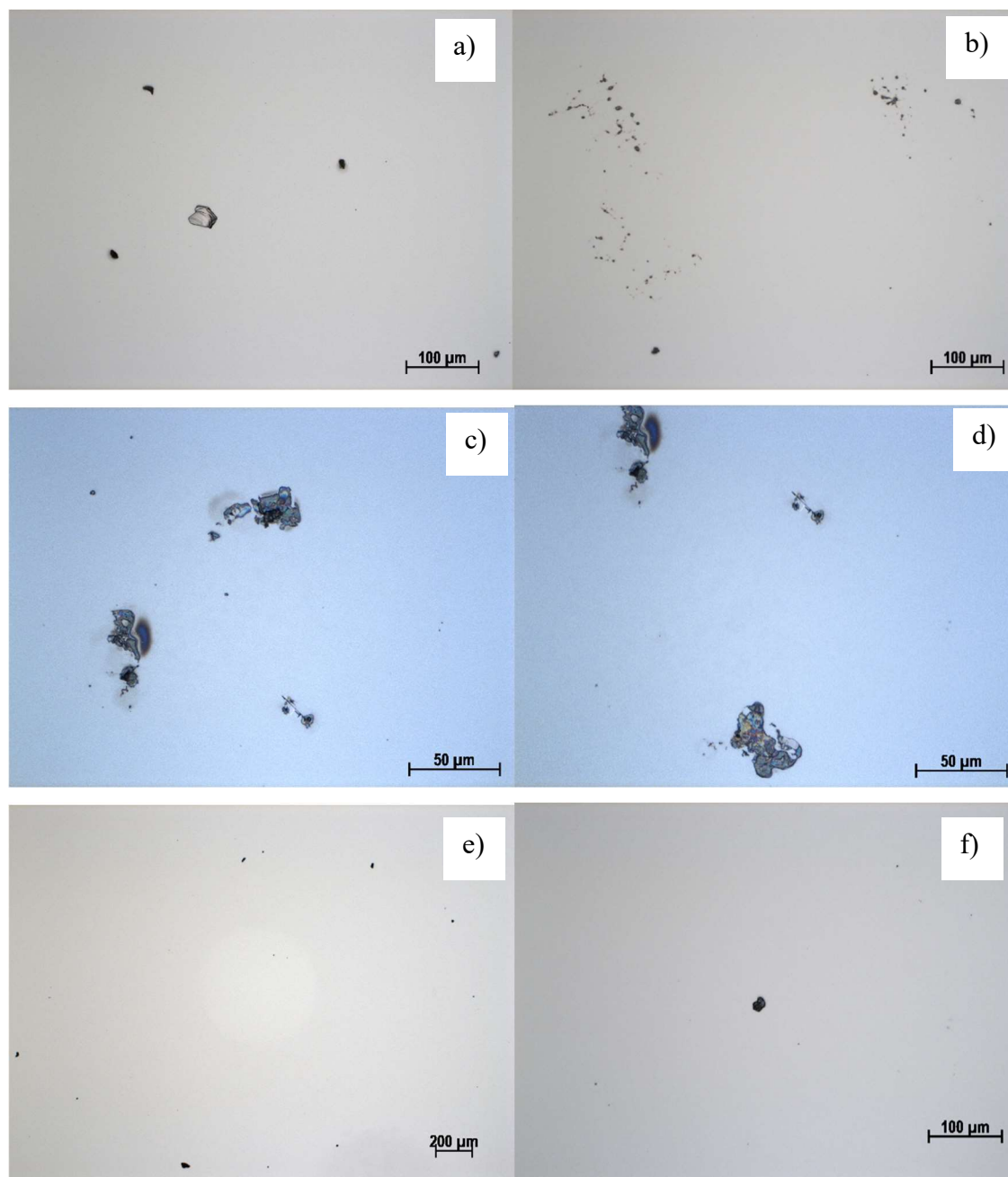


Figura 43: Os respectivos nomes e aumento de cada figura são: a) Si13 200x; b) Si13 200x; c) Si15 500x; d) Si15 500x; e) Si16 50x; f) Si16 200x.

Fonte: MEV COPPE.

A microscopia óptica dos substratos de silício foi feita para se ter uma visão geral da quantidade e da forma que nanoestruturas, partículas e defeitos existem no substrato, já que a sua superfície é muito lisa, e se houver algum filme de grafeno depositado, seria impossível vê-lo, já que uma das suas propriedades ópticas é sua transparência. Sendo assim foram selecionadas as amostras Si13, Tabela 12, por terem quatro horas de deposição, e por isso a melhor candidata a apresentar nanoestruturas, e até mesmo ilhas de grafite depositadas.

A Figura 43 mostra que no Si13 temos uma maior quantidade de partículas sobre o substrato, tanto em quantidade quanto em tamanho, o que favorece a hipótese inicial de que a deposição com um maior tempo de deposição resultaria em maiores estruturas nucleadas em uma disposição em ilha, ou até mesmo em camada.

Em paralelo à análise dos substratos de cobre, o mesmo princípio de se fazer uma deposição de curta duração para evitar a grafitização das camadas depositadas foi adotado para as amostras de série Si18 e Si19 com os respectivos tempos de cinco e um minuto.

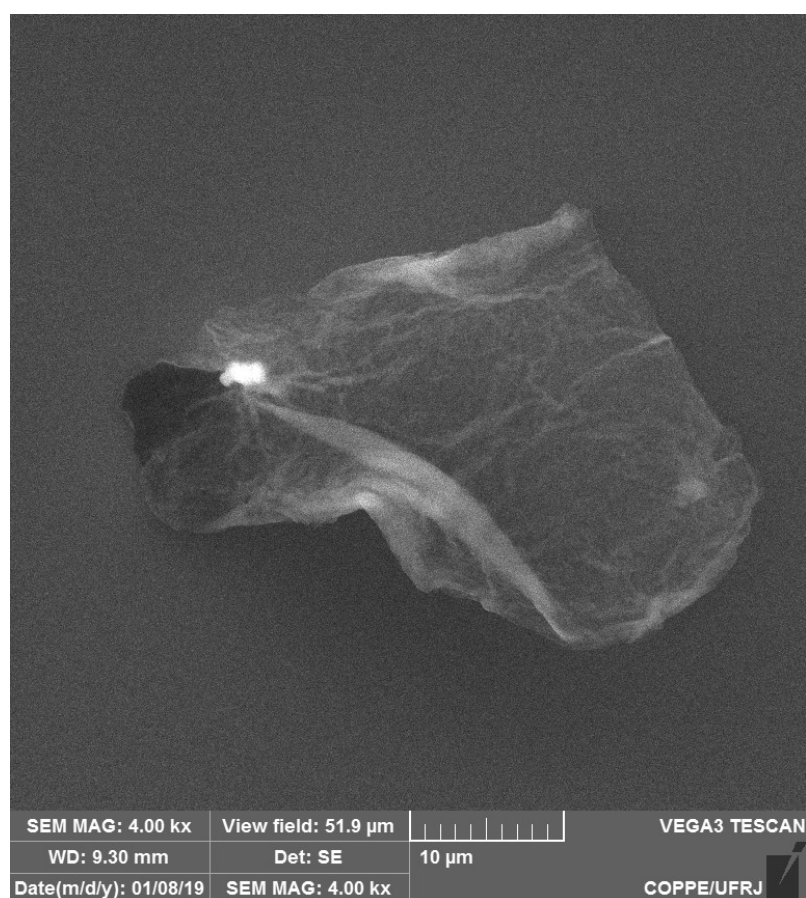


Figura 44: Nanoestrutura de carbono, em forma de folha sobre a amostra Si18.

Fonte: MEV COPPE

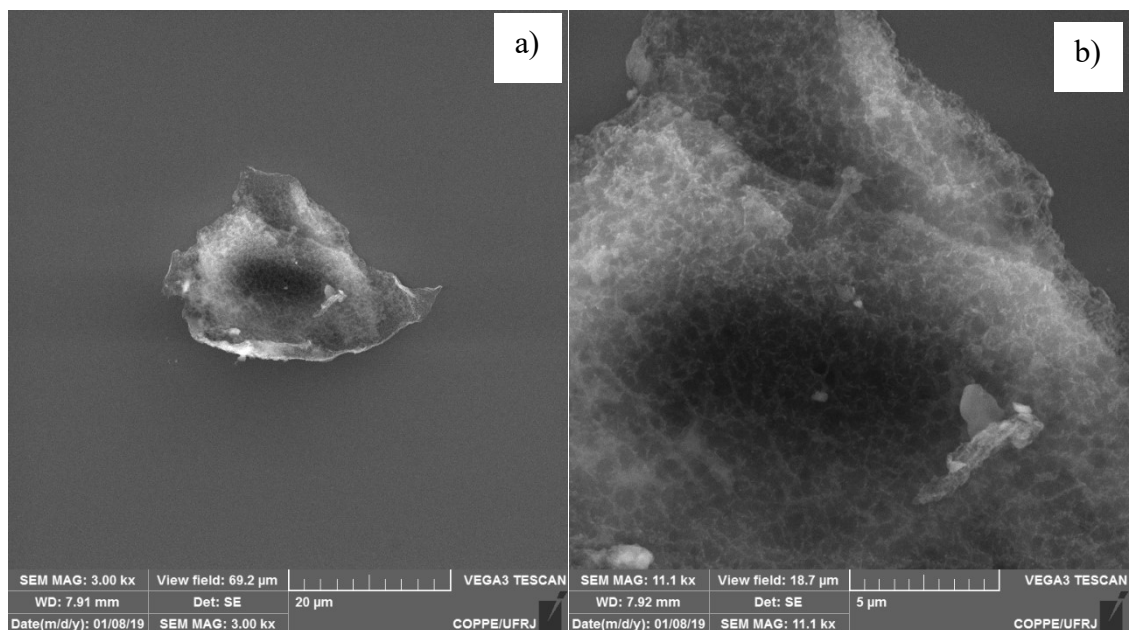


Figura 45: Nanoestrutura de carbono, em forma de folha sobre a amostra Si19.

Fonte: MEV COPPE.

Nas Figuras 44 e 45, pode ser observado em detalhes que a hipótese se comprovou, e ao reduzir o tempo de deposição, a quantidade de camadas depositadas diminuiu permitindo a formação de FLG. Logo a condução vista na Tabela 11 pode ser dada por uma camada de nanocarbono ou pela grafitização da superfície.

5. CONCLUSÃO

Foi empregado um método de duas etapas para o cultivo de filmes de nanocarbono em substratos de Cu e Si por PECVD a baixa temperatura com CO₂. Obtivemos filmes de maior qualidade no substrato de Si com baixa potência de 40W, por duas horas. A pressão da câmara praticamente não afetou a deposição; já para os substratos de cobre pré-tratados por plasma de argônio por mais tempo, apresentaram a formação de nanotubos como pode ser visto na Figura 30 e 29 (c) e (d). Já com relação à formação de poucas camadas gráficas, chegando a serem FLG, ela pode ser vista na Figura 34, sendo que estruturas semelhantes a grafeno em folhas dobradas foram vistas nas Figuras 41, 44 e 45.

Descobrimos que a solução de ácido muriático não é um bom redutor para conferir ao Cu um estado superficial suave, límpido e livre de óxidos, o que era necessário para a preparação posterior de grafeno com alta qualidade. Os parâmetros e seus efeitos no processo de crescimento e qualidade do filme foram estudados extensivamente. Para uma preparação de grafeno de alta qualidade e grande escala, os parâmetros como Ar / CO₂, potência, pressão da câmara e tempo de crescimento devem ser mantidos em uma faixa adequada. A temperatura do substrato deve ser a mais alta possível.

Conclui-se que o processo de crescimento é a cooperação do plasma e o catalisador, no caso o Cu; entretanto, apenas o bombardeamento do substrato de Cu por argônio não é suficiente para fornecer a energia térmica necessária ao longo da deposição de uma camada uniforme. Contudo o filme de nanocarbono depositado na amostra Cu03, apresenta um grande potencial para aplicações que demandam recobrimento total da superfície, e que seu potencial ainda está sendo descoberto, visto que muito pouco é dito sobre ele na literatura.

Quanto à capacidade de produzir filmes de grafeno a uma temperatura tão baixa quanto ~300 °C em substrato de Si, em pouco tempo, é importante, considerando as propriedades exclusivas que o grafeno apresenta, para aplicações ópticas, eletrônicas.

6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Fazer uma análise de SAXS para se caracterizar a cristalinidade do filme de nanocarbono depositado (com um DRX sem baixo ângulo não se conseguiria caracterizar a superfície, visto que é um filme fino de poucos nanômetros de espessura).

Para se avaliar a espessura poderia ser feito um corte por FIB para se analisar a secção transversal, tanto por MEV, quanto por AFM, podendo assim medir o número de camadas depositadas e sua respectiva forma e textura.

Com um reator tubular de quartzo, usar aquecedores externos em torno do vidro, para que a deposição já se inicie na temperatura adequada para obter grafeno.

Para o substrato de silício, poderia ser feito *sputtering* de níquel (e posteriormente cobre) em alguns poucos nanômetros, para que a deposição se desse na interface níquel gás e níquel silício, e posteriormente avaliar a qualidade do filme produzido.

Testar a deposição de grafite para lubrificante de peças mecânicas, como em motores, por exemplo.

Caracterizar e avaliar melhor todas as propriedades do nanocarbono, por exemplo em propriedades elétricas e tribológicas, entre outras.

Avaliar a possibilidade de destruir hidrocarbonetos grandes, de lubrificantes até materiais sólidos como o coque produzido na indústria, para posterior queima dos íons e assim obter uma queima mais completa em centrais termoeletricas, sendo, assim, uma opção energética e ecologicamente mais interessante.

Utilizar a ideia do reator indutivo, aqui empregadas, para fazer um sistema Motor de Magnetoplasma de Impulso Específico Variável (VASIMR), para a propulsão de pequenos satélites.

7. REFERÊNCIAS

ABRAMOWITZ, M., FRIEDMAN, M., 1997, "Microscope Objectives". **Current Protocols in Cytometry**, v. 00, n. 1, p. 2.2.1-2.2.14.

BITTENCOURT, J. A. N., 2004, **Fundamentals of Plasma Physics**. 3 ed., Springer-Verlag, Nova York, Estados Unidos.

BUNSHAH, Rointan F. **HANDBOOK OF DEPOSITION TECHNOLOGIES FOR FILMS AND COATING - Science, Technology and Applications (2nd Edition)**. . [S.l: s.n.], 1994

CANÇADO, L. G. et al. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. **Nano Letters**, v. 11, n. 8, p. 3190–3196, 2011.

CAROZO, Victor et al. Raman signature of graphene superlattices. **Nano Letters**, v. 11, n. 11, p. 4527–4534, 2011.

CASCUDO, O. et al., 2019, "Contribuição à caracterização nanoestrutural de pastas de cimento por meio da técnica de Microscopia de Força Atômica". **Revista Scielo**, São Paulo, Brasil.

CHARITIDIS, C. A. Nanomechanical and nanotribological properties of carbon-based thin films: A review. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 28, n. 1, p. 51–70, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2009.08.003>>.

CHUGH, Sunny et al. Comparison of graphene growth on arbitrary non-catalytic substrates using low-temperature PECVD. **Carbon**, v. 93, p. 393–399, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2015.05.035>>.

FAZELI, MAHYAR, 2018, **Development of hydrophobic thermoplastic starch composites**. Tese de D.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

GOLDSTEIN JOSEPH I. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. [S.l: s.n.], 2003. v. 44.

GUO, Liangchao et al. Direct formation of wafer-scale single-layer graphene films on the rough surface substrate by PECVD. **Carbon**, v. 129, p. 456–461, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.12.023>>.

HAN, Linzhi et al. Two-step method preparation of graphene without hydrogen on methanol pretreatment copper substrate by PECVD at low temperature. **Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures**, v. 84, p. 249–257, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2016.04.013>>.

HONG, Hyo Ki et al. Synthesis of high-quality monolayer graphene by low-power plasma. **Current Applied Physics**, v. 19, n. 1, p. 44–49, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cap.2018.11.003>>.

KINGSLAKE, R., 1967, **Applied Optics and Optical Engineering**, Volume IV, Parte I, Pág. 31-93. Nova York, Estados Unidos.

KUMAR, Avshish et al. Low temperature synthesis and field emission characteristics of single to few layered graphene grown using PECVD. **Applied Surface Science**, v. 402, p. 161–167, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.044>>.

LABBAYE, Thibault et al. Enhancement of catalytic effect for CNT growth at low temperature by PECVD. **Applied Surface Science**, v. 453, n. April, p. 436–441, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.059>>.

LASSAGNE, P., 2012, “Le 4ème état de la matière”. **Presentation at CEA**, Grenoble, França.

LEE, Xin Jiat et al. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, n. xxxx, 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876107018306060>>.

LOBO, a O et al. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 24, n. 2, p. 98–103, 2005.

MAGNELLO, Eileen. The National Physical Laboratory. **Alan Turing's**

Automatic Computing Engine: The Master Codebreaker's Struggle to build the Modern Computer, v. 9780198565, 2008.

MAGONOV, S. N., & Reneker, D. H., Characterization Of Polymer Surfaces With Atomic Force Microscopy. **Annual Review of Materials Science**, 27(1), 175–222. doi:10.1146/annurev.matsci.27.1.175, 1997.

NOVOSELOV, K. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.

OHRING, Milton. **Materials Science of Thin Films, Second Edition**. [S.l: s.n.], 2002.

OSHIRO, Erica Massae Yamachi. Caracterização magnética de aços HP com diferentes estados de envelhecimento. p. 65, 2015.

OTHMAN, Maisara et al. Low-temperature plasma-enhanced chemical vapour deposition of transfer-free graphene thin films. **Materials Letters**, v. 158, p. 436–438, 2015.

PEKDEMIR, Sami; ONSES, M. Serdar; HANCER, Mehmet. Low temperature growth of graphene using inductively-coupled plasma chemical vapor deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 309, p. 814–819, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.10.081>>.

PIERSON, Hugh O. **Handbook of chemical vapor deposition (CVD), principles, technology, and applications**. By Hugh O. Pierson, Noyes, Park Ridge, NJ, 1992. 436 pp., hardback, \$ 68, ISBN 0-8155-1300-3. [S.l: s.n.], 1993. v. 5. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/adma.19930050522>>.

POLLARD, Andrew J. et al. Quantitative characterization of defect size in graphene using Raman spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 105, n. 25, 2014.

SANTOS J. C.V., 2015, **Estudo da imobilização da albumina em substratos de nitreto de silício via espectroscopia de força**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SHAPIRA, Philip; GÖK, Abdullah; SALEHI, Fatemeh. Graphene enterprise:

mapping innovation and business development in a strategic emerging technology. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 18, n. 9, 2016.

SILVA, A. M. A., 2008, **Crescimento e estrutura de monocamadas de Co sobre Cu₉₀Au₁₀(100)**. Tese de M.Sc., Centro de desenvolvimento da tecnologia nuclear, Belo Horizonte, MG, Brasil. Disponível em: http://www.bdtcdctn.br/tde_arquivos/2/TDE-2009-05-20T115430Z-57/Publico/Dissertacao%20Alysson%20Martins%20Almeida%20Silva.pdf. Acesso em: 15 jan. 2019, 20:33.

SONG, Xuefen et al. Direct versatile PECVD growth of graphene nanowalls on multiple substrates. **Materials Letters**, v. 137, p. 25–28, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.08.125>>.

VINNICHENKO, M. et al. Spectroscopic ellipsometry investigation of amorphous carbon films with different sp³ content: Relation with protein adsorption. **Thin Solid Films**, v. 455–456, p. 530–534, 2004.

ZHU, Sixu et al. Research on the defect types transformation induced by growth temperature of vertical graphene nanosheets. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 781, p. 1048–1053, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.075>>.