

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
TESE DO CURSO DE DOUTORADO EM FÍSICA**

Hálice de Oliveira Xavier Silva

**NANOESTRUTURAS DE CARBONO: SÍNTESES,
CARACTERIZAÇÕES E APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS
OPTOELETRÔNICOS**

Juiz de Fora
Agosto de 2019

HÁLICE DE OLIVEIRA XAVIER SILVA

**NANOESTRUTURAS DE CARBONO: SÍNTESES,
CARACTERIZAÇÕES E APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS
OPTOELETRÔNICOS**

Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós-graduação em Física, da
Universidade Federal de Juiz de Fora,
como requisito parcial para obtenção do
grau de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Legnani

Juiz de Fora
Agosto de 2019

Dedico este trabalho ao meu filho, meu marido
e a minha mãe que foram meus portos seguros
durante todos os momentos difíceis passados
ao longo deste percurso.

Agradecimentos

Agradeço ao meu Deus por ter sido e ser o melhor Pai que eu poderia ter. Obrigada Senhor por ter me dado forças para continuar durante tantas vezes que pensei em desisti, sem a Tua presença em minha vida eu não teria conseguido. Obrigada por ter colocado tantas pessoas maravilhosas em minha vida durante esses anos, em que diferentes momentos eu pude contar.

A minha mãe e melhor amiga, Girândia de Oliveira, que nunca mediu esforços para me ajudar em tudo que precisei, seja financeiramente ou psicologicamente, sendo sempre muito carinhosa, conselheira e amiga. Sou muito grata a você minha mãe, te amo demais.

Ao meu marido, Leandro Vieira, e ao meu filho, Guilherme Oliveira, que sempre estiveram comigo, me dando todo carinho e apoio. Obrigada por serem compreensivos. Me desculpem por todo o tempo que não pude estar com vocês e por todas as coisas que abriram mão para estar comigo aqui em Juiz de Fora, sei que não foram escolhas fáceis, mas com fé em Deus teremos tempo para recuperar o tempo perdido. Amo vocês.

Aos meus demais familiares e amigos que sempre me incentivaram a continuar, me dando apoio e carinho nos momentos que precisei.

Ao meu orientador, Cristiano Legnani, por todos ensinamentos e dedicação para a realização deste trabalho. Cristiano, obrigada por ser um professor tão dedicado que nunca mediu esforços para que seus alunos pudessem realizar seus trabalhos, seja fazendo viagens com recursos próprios, para podermos utilizar equipamentos de outras instituições, ou sendo técnico do laboratório, que de maneira nenhuma são suas obrigações. Obrigada por tudo que fez por mim, por todas as vezes que precisei da sua ajuda e pude contar contigo. Sou muito grata a você.

A todos os professores do grupo de Eletrônica Orgânica, em especial a professora Indhira por pacientemente ter me ajudado e tirado muitas dúvidas nos últimos meses.

Agradeço ao professor Alexandre Cuin, do Departamento de Química, pelas inúmeras vezes que gentilmente e pacientemente me auxiliou nas análises dos dados de difração de raios-X.

Agradeço ao professor Marcelo Eduardo da PUC-Rio por ter feito as medidas de XPS nos filmes finos de carbono amorfo.

A todos os meus colegas do Laboratório de Eletrônica Orgânica, Alessandro, Fábio, Giovanni, Nathália, Naylton, Rodrigo e Thales, e também aos que já fizeram parte

do grupo, Janaína, Jefferson, Manoel e Mônica, por todas as vezes que me ajudaram no laboratório, seja tirando dúvidas ou fazendo favores, por todos os momentos em que rimos juntos e por todas as vezes em que precisei desabafar e pude encontrar amigos dispostos a me ouvir. Agradeço em especial ao meu amigo Thales que foi a pessoa com quem mais passei tempo junto nesses últimos anos, como amigo e realizando trabalhos em conjunto.

SUMÁRIO

RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	x
LISTA DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE TABELAS.....	xix
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xx
1.0 INTRODUÇÃO.....	22
2.0 OBJETIVOS.....	26
3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
3.1 Semicondutores, metais e isolantes.....	27
3.2 Carbono.....	31
3.3 Carbono amorfo.....	34
3.4 Grafeno.....	37
3.4.1 Estrutura eletrônica do grafeno.....	42
3.5 Propriedades elétricas dos materiais.....	43
3.5.1 Efeito Hall.....	45
3.6 Propriedades ópticas dos materiais.....	50
3.6.1 Cálculo do <i>gap</i> de energia.....	52
3.7 Difração de raios-X.....	54
3.8 Espectroscopia Raman.....	56
3.9 Diodos Orgânicos Emissores de Luz.....	59
3.10 Descrição das técnicas utilizadas para o crescimento dos filmes de carbono e de grafeno.....	66
3.10.1 Pulverização catódica com radiofrequência assistida por um campo magnético constante.....	66
3.10.2 Deposição Química de Vapor (CVD).....	68
4.0 MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	74
4.1 Crescimento dos filmes finos de a-C por <i>sputtering</i>	74
4.2 Síntese do grafeno.....	76
4.2.1 Etapas de transferência.....	78
4.3 Medidas de espessura.....	79
4.4 Medidas elétricas.....	81
4.5 Medidas ópticas.....	82

4.6 Medidas de difração de raios-X.....	83
4.7 Medidas Raman.....	84
5.0 RESULTADOS.....	85
5.1 Filmes finos de carbono amorfo como camada eletroluminescente em dispositivos optoeletrônicos.....	85
5.1.1 Composição dos filmes.....	86
5.1.2 Caracterização estrutural.....	89
5.1.3 Caracterização óptica.....	93
5.1.4 Propriedades de emissão eletroluminescente.....	95
5.1.5 Dispositivo otimizado.....	102
5.2 Filmes de grafeno como ânodo em OLEDs.....	105
5.2.1 Caracterização estrutural.....	105
5.2.2 Caracterização elétrica e óptica.....	111
5.2.3 Caracterização dos OLEDs.....	112
5.2.4 Imagens microscópicas dos OLEDs de grafeno acesos.....	115
6.0 CONCLUSÕES.....	120
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	123
APÊNDICES.....	143
Apêndice A - Estrutura de banda para uma camada de grafeno obtida pelo modelo <i>tight-binding</i>	143
Apêndice B – Obtenção do coeficiente Hall (RH) para semicondutores intrínsecos.....	146
Apêndice C – Resolução do oscilador harmônico para descrever o efeito Raman.....	149
Apêndice D – Difratoogramas de raios-X dos filmes de a-C crescidos com diferentes fluxos de N ₂ e espessuras.....	153
Apêndice E – Gráficos de luminescência e eficiência de corrente dos dispositivos fabricados a partir dos filmes de carbono pirolítico crescidos com diferentes fluxos de N ₂ , espessuras e potências de deposição. Nesse apêndice também constam os gráficos de absorbância e <i>gap</i> de energia óptico destes filmes.....	158

RESUMO

Neste trabalho, filmes finos de grafeno e de carbono amorfo puros (*a*-C) e dopados com nitrogênio (*a*-CN_x) foram crescidos, caracterizados e utilizados na fabricação de dispositivos optoeletrônicos.

Filmes finos de *a*-C e *a*-CN_x foram utilizados como camada eletroluminescente em dispositivos emissores de luz. Estes filmes foram crescidos utilizando a técnica de *RF magnetron sputtering* em três séries de deposições onde foram otimizados o fluxo do gás de N₂, a potência de deposição e a espessura dos filmes. Após o crescimento, estes filmes foram caracterizados estruturalmente, composicionalmente e opticamente utilizando as técnicas de difração de raios-X, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X e espectroscopia de absorção óptica na região do UV-Vis. Os resultados obtidos com essas caracterizações foram relacionados com a eficiência e luminescência dos dispositivos emissores de luz fabricados a partir destes filmes que foram depositados sobre substratos de ITO, utilizados como ânodo, e sob um filme de alumínio de 120 nm, utilizado como cátodo. O melhor dispositivo exibiu um espectro de eletroluminescência que cobre praticamente toda a região do visível, com uma máxima luminescência de 206 cd/m² em 9,86 V e eficiência de corrente de 1,31x10⁻² cd/A em 15,62x10⁻⁴ mA/cm². Estes valores são aproximadamente três ordens de grandeza maiores do que outros dispositivos similares encontrados na literatura.

Os filmes de grafeno foram crescidos pela técnica CVD e foram utilizados como ânodo na fabricação de OLEDs com a seguinte arquitetura: Grafeno/CuPc/ β -NPB/Alq3/Al. Os filmes de grafeno foram caracterizados eletricamente, opticamente e estruturalmente utilizando as técnicas de efeito Hall, espectroscopia de absorção óptica UV-Vis e espectroscopia Raman. Os filmes de grafeno exibiram resistência de folha de 500 Ω /quadrado, alta transmitância óptica na região do visível de aproximadamente 90% em 550 nm e alto grau de cristalinidade, além de grande uniformidade em grandes áreas. O OLED de grafeno (G-OLED) acendeu com uma voltagem aplicada de 2,75 V, muito antes do OLED de referência fabricado utilizando ITO comercial como ânodo, (I-OLED), que acendeu com uma voltagem de 3,80 V. O I-OLED exibiu um máximo de eficiência de corrente de 0,95 cd/A em uma luminescência de 1.400 cd/m², muito menor do que a exibida pelo G-OLED, que para essa mesma luminescência apresentou uma eficiência de corrente de 9,67 cd/A atingindo um máximo de 19,26 cd/A em 6.352 cd/m². A eficiência

de potência do G-OLED é uma ordem de grandeza maior do que a do I-OLED, sendo a máxima atingida pelo G-OLED de $5,6 \times 10^{-1}$ lm/W em 254 cd/m^2 e pelo I-OLED de $4,9 \times 10^{-2}$ lm/W em $0,27 \text{ cd/m}^2$. Além disso, a eletroluminescência máxima atingida pelo G-OLED, de 6.351 cd/m^2 em $11,20 \text{ V}$, é maior do que a exibida pelo I-OLED, de 5.863 cd/m^2 em $10,75 \text{ V}$.

ABSTRACT

In this work, graphene and amorphous carbon pure (*a*-C) and doped with nitrogen (*a*-CN_x) thin films were grown, characterized and employed in the fabrication of optoelectronic devices.

Thin Films of *a*-C and *a*-CN_x were employed as electroluminescent layer in light-emitting devices. These films were grown employing the technique of RF Magnetron Sputtering in three series of depositions where were optimized the N₂ gas flow, the power of deposition and the films thickness. After the growth, this films were structurally, compositionally and optically characterized employed the technical of X-ray diffraction, X-ray photoelectron (XPS) and optical absorption spectroscopy in the UV-Vis region. The results obtained with these characterizations were related with the efficiency and luminescence of the light-emitting devices fabricated from these films that, for this purpose, were grown on ITO substrates, employed as anode, and below a film of aluminum of 120 nm, employed as cathode. The best device exhibited an electroluminescence spectrum that covers practically all the visible region, with a maximum luminescence of 206 cd/m² at 9.86 V and current efficiency of 1.31x10⁻² cd/A at 15.62x10⁻⁴ mA/cm². These values are about three orders of magnitude greater than other similar devices found in literature.

Graphene films were grown by CVD technical and employed as anode in the fabrication of OLEDs with the following architecture: Graphene/CuPc/ β -NPB/Alq₃/Al. The graphene films were electrically, optically and structurally characterized employed the technical of Hall effect, UV-Vis optical absorption spectroscopy and Raman spectroscopy, respectively. The graphene films exhibits sheet resistance of 500 Ω /square, high optical transmittance in the visible region of about 90% in 550 nm and high degree of crystallinity, besides great uniformity in large areas. The graphene OLED (G-OLED) turn on with an applied voltage of 2.75 V much earlier than reference OLED fabricated employed commercial ITO as anode, (I-OLED), that turn on with a voltage of 3.80 V. The I-OLED exhibited the maximum of current efficiency of 0.95 cd/A in a luminescence of 1400 cd/m², much smaller than exhibited by G-OLED, that for the same luminescence exhibited a current efficiency of 9.67 cd/A, reaching a maximum of 19.26 cd/A in 6352 cd/m². The power efficiency of G-OLED is one order of magnitude greater than I-OLED, being the maximum exhibited by G-OLED of 5.6x10⁻¹ lm/W in 254 cd/m² and by I-OLED

of 4.9×10^{-2} lm/W in 0.27 cd/m². Furthermore, the maximum of electroluminescence exhibited by G-OLED of 6351 cd/m² in 11.20 V is higher than I-OLED of 5863 cd/m² in 10.75 V.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática do <i>gap</i> de energia que pode existir entre a banda de valência e a banda de condução de alguns materiais. Eg: <i>Gap</i> de energia, EV: Energia máxima da banda de valência e EC: Energia mínima da banda de condução.....	27
Figura 2. Distribuição de Fermi-Dirac para $T = 0$ e $T > 0$, em função da diferença $E - EF$	29
Figura 3. Representação esquemática do diagrama de bandas para (a) metais, com <i>gap</i> de energia igual à zero entre as bandas de valência e de condução, (b) metais, com a sobreposição das bandas de valência e de condução, (c) isolantes e (d) semicondutores, para $T > 0$	30
Figura 4. Semicondutores extrínsecos do (a) tipo n e do (b) tipo p.....	31
Figura 5. Configuração eletrônica de um átomo de carbono no (a) estado fundamental e (b) no estado excitado.....	32
Figura 6. Hibridação do carbono a) sp^3 , b) sp^2 e c) sp	32
Figura 7. Estruturas de algumas formas alotrópicas do carbono: (a) Carbono amorfo, (b) Diamante, (c) Fullerenos, (d) Nanotubo, (e) Grafite e (f) Grafeno ⁴⁴	34
Figura 8. Diagrama de fase ternário para materiais de carbono ⁵⁷	36
Figura 9. Diferentes configurações obtidas em materiais de carbono a partir da dopagem com átomos de nitrogênio.....	36
Figura 10. (a) Estrutura cristalina do grafeno no espaço real, onde o losango azul representa a célula unitária do grafeno formada por dois átomos de carbono inequivalentes A e B, definida pelos vetores primitivos a_1 e a_2 . Os vetores δ_1 , δ_2 e δ_3 definem as distâncias interatômicas. (b) Estrutura cristalina do grafeno no espaço recíproco, onde os vetores b_1 e b_2 definem a primeira zona de Brillouin do grafeno, onde também são mostrados os pontos de alta simetria Γ , K, K' e M.....	38
Figura 11. Dispersão de fônons no grafeno ²⁴	40
Figura 12. Processo Raman que dá origem a banda (a) G, (b) 2D, (c) D e (d) D'.	41
Figura 13. Comportamento dispersivo das bandas D e 2D em um processo inter-vales. O momento do fônons q é alterado em função da energia do laser EL.....	41
Figura 14. Estrutura de bandas do grafeno. Em $E_k = 0$, a banda de valência e de condução se tocam nos pontos K e K'. O zoom na figura mostra que nesses pontos a	

dispersão dos elétrons é linear e possui forma cônica, dando origem aos cones de Dirac.	43
Figura 15. Representação esquemática do Efeito Hall em semicondutores do (a) tipo p e do (b) tipo n.	45
Figura 16. (a) Quatro contatos denominados de M, N, O e P, dispostos na mesma amostra e (b) M e O são colocados na mesma linha de simetria, e N e P dispostos simetricamente em relação a esta linha.	49
Figura 17. Níveis de transições eletrônicas.	51
Figura 18. (a) <i>Gap</i> direto e (b) <i>gap</i> indireto.	54
Figura 19. Processo de geração de raios-X.	55
Figura 20. Difração de raios-X por um cristal.	56
Figura 21. Espalhamento Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.	57
Figura 22. Fluorescência e fosforescência.	61
Figura 23. Representação ilustrativa de um dispositivo monocamada, onde ϕ_A , ϕ_C , ϕ_{LUMO} , ϕ_{HOMO} , Δ_b e Δ_e são, nessa ordem, a função trabalho do ânodo, a função trabalho do cátodo, a energia do LUMO, a energia do HOMO, a barreira de potencial para injeção de buracos e a barreira de potencial para a injeção de elétrons.	62
Figura 24. Estruturas moleculares do (a) Alq3, (b) CuPc e (c) β -NPB.	63
Figura 25. Curvas da resposta fotóptica, estabelecida de acordo com a CIE, e da responsividade do sensor fornecida pelo fabricante.	64
Figura 26. Diagrama de cromaticidade ¹⁴³	65
Figura 27. Esquema ilustrativo do processo de sputtering.	68
Figura 28. Mecanismo do crescimento do grafeno utilizando o processo APCVD.	71
Figura 29. Sistema de deposição do Laboratório de Eletrônica Orgânica da UFJF-MG.	74
Figura 30. Câmara de vácuo mostrada internamente.	75
Figura 31. Forno elétrico da EDG equipamentos, modelo FT-HI/40.	76
Figura 32. Etapas de crescimento do grafeno por CVD.	78
Figura 33. Etapas de transferência dos filmes de grafeno.	79
Figura 34. Perfilômetro da KLA Tencor, modelo D-100.	80
Figura 35. Esquema ilustrativo do processo utilizado para a obtenção das espessuras dos filmes finos.	81

Figura 36. Sistema de medidas de Efeito Hall fabricado pela ECOPIA, modelo: HMS-3000. A figura também mostra o suporte de sustentação dos filmes que se encaixa no porta-amostra do equipamento.	82
Figura 37. Espectrofotômetro óptico UV-Vis fabricado pela SHIMADZU, modelo: UV-1800.	83
Figura 38. Difratorômetro de raios-X fabricado pela BRUKER modelo D8 ADVANCE do Laboratório de cristalografia da UFJF-MG.	83
Figura 39. Espectrofotômetro Ramam fabricado pela BRUKER do laboratório de Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular da UFJF-MG	84
Figura 40. Espectros de XPS do C1s dos filmes de a-C crescidos com fluxo do gás de N ₂ de (a) 0 %, (b) 5 %, (c) 7 %, (d) 13 %, (e) 50 % e (f) 100%, com potência fixa em 200 W e espessura fixa em 50 nm.	87
Figura 41. Espectros de XPS do N1s dos filmes de a-C crescidos com fluxo do gás de N ₂ de (a) 0 %, (b) 5 %, (c) 7 %, (d) 13 %, (e) 50 % e (f) 100%, com potência fixa em 200 W e espessura fixa em 50 nm.	88
Figura 42. Porcentagem dos tipos de configurações de dopagem do total de átomos de nitrogênio existentes na matriz dos filmes de a-C.....	89
Figura 43. Difratorograma de raios-X do filme crescido com fluxo do gás de N ₂ de 7 %, potência de deposição de 200 W e espessura de 50 nm. Esta figura é representativa para todos os outros difratogramas, inseridos no apêndice D deste trabalho, dos filmes de a-C crescidos com diferentes espessuras e fluxos do gás de N ₂	91
Figura 44. Absorbância e <i>gap</i> de energia óptico dos filmes de a-C dopados e não dopados crescidos com diferentes fluxos do gás de N ₂ , potência de deposição fixa em 200 W e espessura fixa em 50 nm.	94
Figura 45. Absorbância e <i>gap</i> de energia óptico dos filmes de a-C dopados crescidos com diferentes espessuras, potência de deposição fixa em 200 W e fluxo dos gases fixo em 300 sccm (50% N ₂ :50% Ar em fluxo).	94
Figura 46. Absorbância e <i>gap</i> de energia óptico dos filmes de a-C dopados crescidos com diferentes potências de deposição, espessura fixa em 50 nm e fluxo dos gases fixo em 300 sccm (50% N ₂ :50% Ar em fluxo).	95
Figura 47. Curvas de luminescência dos dispositivos fabricados a partir dos filmes de a-C crescidos com diferentes fluxos do gás de N ₂ , espessura fixa em 50 nm e potência de deposição fixa em 200 W.	97

Figura 48. Eficiência de corrente dos dispositivos fabricados a partir dos filmes a-C crescidos com diferentes fluxos do gás do N ₂ , espessura fixa em 50 nm e potência de deposição fixa em 200 W.	98
Figura 49. Densidade de corrente dos dispositivos fabricados a partir dos filmes a-C crescidos com diferentes fluxos do gás do N ₂ , espessura fixa em 50 nm e potência de deposição fixa em 200 W.	98
Figura 50. Curvas de luminescência dos dispositivos fabricados a partir dos filmes de a-C crescidos com diferentes espessuras, fluxo dos gases fixo em 300 sccm (50% N ₂ :50% Ar em fluxo) e potência de deposição fixa em 200 W.	99
Figura 51. Eficiência de corrente dos dispositivos fabricados a partir dos filmes a-C crescidos com diferentes espessuras, fluxo dos gases fixo em 300 sccm (50% N ₂ :50% Ar em fluxo) e potência de deposição fixa em 200 W.	99
Figura 52. Densidade de corrente dos dispositivos fabricados a partir dos filmes a-C crescidos com diferentes espessuras, fluxo dos gases fixo em 300 sccm (50% N ₂ :50% Ar em fluxo) e potência de deposição fixa em 200 W.	100
Figura 53. Curvas de luminescência dos dispositivos fabricados a partir dos filmes de a-C crescidos com diferentes potências de deposição, fluxo dos gases fixo em 300 sccm (50% N ₂ :50% Ar em fluxo) e espessura fixa em 50 nm.	100
Figura 54. Eficiência de corrente dos dispositivos fabricados a partir dos filmes de a-C crescidos com diferentes potências de deposição, fluxo dos gases fixo em 300 sccm (50% N ₂ :50% Ar em fluxo) e espessura fixa em 50 nm.	101
Figura 55. Densidade de corrente dos dispositivos fabricados a partir dos filmes a-C crescidos com diferentes espessuras, fluxo dos gases fixo em 300 sccm (50% N ₂ :50% Ar em fluxo) e espessura fixa em 50 nm.	101
Figura 57. Espectro de eletroluminescência do dispositivo otimizado.	102
Figura 58. Diagrama de cor do dispositivo otimizado.	103
Figura 59. Curva de luminescência do dispositivo otimizado.	103
Figura 60. Eficiência de corrente do dispositivo otimizado.	104
Figura 60. Espectro Raman correspondente a região identificada com um círculo na imagem ao lado, do filme de grafeno em substrato de Si/SiO ₂ , observada com uma ampliação de 50x.	106

Figura 61. Espectro Raman correspondente a região identificada com um círculo na imagem ao lado, do filme de grafeno em substrato de Si/SiO ₂ , observada com uma ampliação de 50x.	107
Figura 62. Espectro Raman correspondente a região identificada com um círculo na imagem ao lado, do filme de grafeno em substrato de Si/SiO ₂ , observada com uma ampliação de 50x.	107
Figura 63. Espectro Raman correspondente a região identificada com um círculo na imagem ao lado, do filme de grafeno em substrato de Si/SiO ₂ , observada com uma ampliação de 50x.	108
Figura 64. Espectro Raman correspondente a região identificada com um círculo na imagem ao lado, do filme de grafeno em substrato de vidro, observada com uma ampliação de 50x.	110
Figura 65. Imagens de uma pequena parte dos filmes de grafeno, em substratos de vidro, observadas com uma ampliação de 20x, antes e depois de serem submetidos aos tratamentos 1, 2 e 3.	110
Figura 66. Transmitância óptica do filme de grafeno.	112
Figura 67. Curva de luminescência dos OLEDs fabricados a partir dos filmes de grafeno e ITO comercial.	113
Figura 68. Eficiência de corrente dos OLEDs fabricados a partir dos filmes de grafeno e ITO comercial.	113
Figura 69. Eficiência de potência dos OLEDs fabricados a partir dos filmes de grafeno e ITO comercial.	114
Figura 70. Densidade de corrente dos OLEDs fabricados a partir dos filmes de grafeno e ITO comercial.	114
Figura 71. Imagens obtidas com um microscópio óptico com uma ampliação de 20x dos OLEDs acesos fabricados com a seguinte arquitetura: Grafeno/CuPc/ β -NPB/Alq3/Al.	117
Figura 72. Imagens obtidas com um microscópio óptico com uma ampliação de 20x dos OLEDs acesos fabricados com a seguinte arquitetura: Grafeno/PEDOT:PSS/ β -NPB/Alq3/Al.	118
Figura 73. Imagens obtidas com um microscópio óptico com uma ampliação de 20x dos OLEDs acesos fabricados com a seguinte arquitetura: Grafeno/PEDOT:PSS/ β -NPB/Alq3/Al.	119

Figura 74. Molécula diatômica formada por dois átomos de massas m_1 e m_2 , conectados por uma ligação química representada por uma mola de constante de força k	149
Figura 75. Difratoograma de raios-X do filme de a-C crescido com espessura de 20 nm, potência de deposição de 200 W e fluxo do gás N_2 de 50 %.....	153
Figura 76. Difratoograma de raios-X do filme de a-C crescido com espessura de 50 nm, potência de deposição de 200 W e fluxo do gás N_2 de 50 %.....	153
Figura 77. Difratoograma de raios-X do filme de a-C crescido com espessura de 80 nm, potência de deposição de 200 W e fluxo do gás N_2 de 50 %.....	154
Figura 78. Difratoograma de raios-X do filme de a-C crescido com espessura de 100 nm, potência de deposição de 200 W e fluxo do gás N_2 de 50 %.....	154
Figura 79. Difratoograma de raios-X do filme de a-C crescido com espessura de 110 nm, potência de deposição de 200 W e fluxo do gás N_2 de 50 %.....	155
Figura 80. Difratoograma de raios-X do filme de a-C crescido com espessura de 140 nm, potência de deposição de 200 W e fluxo do gás N_2 de 50 %.....	155
Figura 81. Difratoograma de raios-X do filme de a-C crescido com fluxo do gás N_2 de 0 %, potência de deposição de 200 W e espessura de 50 nm.	156
Figura 82. Difratoograma de raios-X do filme de a-C crescido com fluxo do gás N_2 de 5 %, potência de deposição de 200 W e espessura de 50 nm.	156
Figura 83. Difratoograma de raios-X do filme de a-C crescido com fluxo do gás N_2 de 13 %, potência de deposição de 200 W e espessura de 50 nm.	157
Figura 84. Difratoograma de raios-X do filme de a-C crescido com fluxo do gás N_2 de 50 %, potência de deposição de 200 W e espessura de 50 nm.	157
Figura 85. Difratoograma de raios-X do filme de a-C crescido com fluxo do gás N_2 de 100 %, potência de deposição de 200 W e espessura de 50 nm.	158
Figura 86. Curvas de luminescência dos dispositivos fabricados a partir dos filmes de carbono pirolítico crescidos com diferentes fluxos do gás N_2 , potência de deposição fixa em 200 W e espessura fixa em 50 nm.	158
Figura 87. Eficiência de corrente dos dispositivos fabricados a partir dos filmes carbono pirolítico crescidos com diferentes fluxos do gás de N_2 , potência de deposição fixa em 200 W e espessura fixa em 50 nm.	159
Figura 88. Curvas de luminescência dos dispositivos fabricados a partir dos filmes de carbono pirolítico crescidos com diferentes espessuras, fluxo dos gases fixo em 300 sccm (50% N_2 :50% Ar em fluxo) e potência de deposição fixa em 200 W.	159

Figura 89. Eficiência de corrente dos dispositivos fabricados a partir dos filmes de carbono pirolítico crescidos com diferentes espessuras, fluxo dos gases fixo em 300 sccm (50% N ₂ :50% Ar em fluxo) e potência de deposição fixa em 200 W.	160
Figura 90. Curvas de luminescência dos dispositivos fabricados a partir dos filmes de carbono pirolítico crescidos com diferentes potências de deposição, fluxo dos gases fixo em 300 sccm (50% N ₂ :50% Ar em fluxo) e espessura fixa em 50 nm.	160
Figura 91. Eficiência de corrente dos dispositivos fabricados a partir dos filmes de carbono pirolítico crescidos com diferentes potências de deposição, fluxo dos gases fixo em 300 sccm (50% N ₂ :50% Ar em fluxo) e espessura fixa em 50 nm.	161
Figura 92. Absorbância e <i>gap</i> de energia óptico dos filmes de carbono pirolítico crescidos com diferentes fluxos do gás de N ₂ , potência de deposição fixa em 200 W e espessura fixa em 50 nm	161
Figura 93. Absorbância e <i>gap</i> de energia óptico dos filmes de carbono pirolítico crescidos com diferentes espessuras, fluxo dos gases fixo em 300 sccm (50% N ₂ :50% Ar em fluxo) e potência de deposição fixa em 200 W.	162
Figura 94. Absorbância e <i>gap</i> de energia óptico dos filmes de carbono pirolítico crescidos com diferentes potências de deposição, fluxo dos gases fixo em 300 sccm (50% N ₂ :50% Ar em fluxo) e espessura fixa em 50 nm.	162

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Concentrações de nitrogênio (N), carbono (C), oxigênio (O) e argônio (Ar), e a razão N/C existentes nos filmes de a-C crescidos variando a porcentagem do fluxo do gás de N ₂ , com potência fixa em 200 W e espessura fixa em 50 nm.....	88
Tabela 2. Valores da A_{π} , A_{γ} , θ_{π} (Posição da banda π), θ_a (Posição da banda em $\sim 43^{\circ}$), β_{π} (FWHM da banda π), β_a (FWHM da banda em $\sim 43^{\circ}$), f_a , L_{π} e L_a , e a razão $L_{\pi}L_a$ dos filmes de a-C crescidos com diferentes fluxos do gás de N ₂ e espessuras.	92
Tabela 3. Razão IGI/2D e FWHM (2D) das diferentes regiões nos filmes de grafeno crescidos neste trabalho.	106
Tabela 4. Concentração de portadores (n), mobilidade de carga (μ) e resistência de folha (R_s) do filme de ITO comercial e de diferentes filmes de grafeno crescidos neste trabalho.	111

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- I_D/I_G – Intensidade da banda D e da banda G
- I_G/I_{2D} – Intensidade da banda G e da banda 2D
- I_{1530}/I_{1450} – Intensidade dos picos Raman com frequências em 1530 e 1450 cm^{-1} .
- Alq3** – Tris-(8-hydroxyquinoline)alumínio
- APCVD** – CVD de pressão atmosférica do inglês *Atmospheric Pressure CVD*
- CE** – Camada Eletroluminescente
- CIB** – Camada Injetora de Buracos
- CTB** – Camada Transportadora de Buracos
- CuPc** – Ftalocianina de cobre (II)
- CVD** – Deposição química de vapor do inglês *Chemical Vapor Deposition*
- DC** – Corrente contínua do inglês *Direct Current*
- DI** – Deionizada
- EL** – Eletroluminescência
- FWHM** – Largura a meia altura do inglês *Full Width at Half Maximum*
- HOMO** – Orbital molecular mais alto ocupado do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*
- ITO** – Óxido de índio estanho ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$)
- LED** – Diodo emissor de luz do inglês *Light-Emitting Diode*
- LPCVD** – CVD de baixa pressão do inglês *Low Pressure CVD*
- LUMO** – Orbital molecular mais baixo deocupado do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*
- MWNTs** – Nanotubos de paredes múltiplas do inglês *Multi-Walls Nanotubes*
- OLED** – Diodo Orgânico Emissor de Luz do inglês *Organic Light-Emitting Diode*
- PEDOT:PSS** – Poli(3,4-etilenodioxítiofeno)-poli(sulfonato de estireno)Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)
- PMMA** – Polimetilmetacrilato
- PMPS** – Poli(metilfenilsilano)
- RF** – Radiofrequência
- sccm** – centímetros cúbicos padrão por minuto do inglês *standard cubic centimeters per minute*
- SWNTs** – Nanotubos de parede única do inglês *Single-Wall Nanotubes*

TCO – Óxido condutor transparente do inglês *Transparent Conductive Oxide*

un. arb. – Unidade arbitrária

UV-Vis – Ultravioleta-visível

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons de raios-X

a-C – Carbono amorfo

a-C:H – Carbono amorfo hidrogenado

a-CN_x – Carbono amorfo nitrogenado

a-CN_x:H – Nitreto de carbono amorfo hidrogenado

a-SiC:H – Carbeto de silício amorfo hidrogenado

ta-C – Carbono amorfo tetraédrico

ta-C:H – Carbono amorfo tetraédrico hidrogenado

β-NPB – *N,N'*-Di(2-naftilphenyl)-*N,N'*-difenilphenyl-1,1'-bifenil-4,4'-diamina

1.0 INTRODUÇÃO

O carbono, nome originado da palavra em latim *carbo*, que significa carvão, é o quarto elemento mais abundante do universo. Na tabela periódica, é representado pela letra C, pertencente ao décimo quarto grupo. Seu número atômico é igual a 6, e devido a hibridação de orbitais, o carbono pode realizar quatro ligações químicas, que podem ser do tipo sp^3 (quatro ligações do tipo σ), sp^2 (três ligações do tipo σ e uma do tipo π) ou sp (duas ligações do tipo σ e duas do tipo π), dando origem a várias formas alotrópicas do carbono, entre elas estão o grafite, o diamante, os fulerenos, os nanotubos, o grafeno e o carbono amorfo que apresentam diferentes propriedades físicas. Dentre as formas alotrópicas do carbono, o grafeno e o carbono amorfo têm sido amplamente utilizados na construção de dispositivos optoeletrônicos exercendo diferentes funções, pois apresentam diferentes propriedades elétricas e ópticas ¹⁻⁴.

Filmes finos de carbono amorfo, *a-C*, podem ser crescidos a partir de diferentes técnicas ⁵⁻¹⁰ e são formados por uma mistura de hibridações do tipo sp^3 , sp^2 e sp . Suas propriedades físicas variam com a razão entre as hibridações sp^2 e sp^3 contidas em suas estruturas, induzindo mudanças nas propriedades ópticas, elétricas e mecânicas ^{8,11-13}, propriedades essas que são totalmente dependentes da técnica e dos parâmetros utilizados durante o crescimento. Outro fator que influencia fortemente as propriedades físicas dos filmes de carbono amorfo, especialmente o *gap* óptico, é a introdução de átomos de hidrogênio e/ou nitrogênio em sua matriz, como constantemente exposto em trabalhos de pesquisa ^{7,9,14-17}. Consequentemente, haverá mudanças no espectro de eletroluminescência desses materiais. Essas alterações vêm sendo amplamente estudadas.

Como exemplo dessas alterações, Fangqing Zhang et al. ¹⁸ utilizaram um filme de carbono amorfo hidrogenado (*a-C:H*), com espessura de 80 nm, como camada luminescente na construção de um dispositivo optoeletrônico, que foi depositado entre um filme de dióxido de estanho (SnO_2), utilizado como ânodo, e um filme de Al, utilizado como cátodo. O espectro de eletroluminescência cobre quase toda a região do visível do espectro eletromagnético e apresenta dois picos centralizados em 530 nm e 585 nm. Miqin Zhang et al. ¹⁹ utilizaram filmes de nitreto de carbono amorfo hidrogenado (*a-CN_xH*), com espessuras de 2 nm, 5 nm e 20 nm, como camada luminescente crescida entre dois filmes isolantes, o poli(metilfenilsilano) (PMPS) utilizado como camada transportadora de buracos e bloqueadora de elétrons e um filme de magnésio contendo índio que foi

utilizado como cátodo, e o ITO (óxido de índio estanho ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$)) foi utilizado como ânodo. O espectro de eletroluminescência, para o filme de $\alpha\text{-CN}_x\text{:H}$ de 2 nm, apresentou um largo espectro com pico principal centralizado em 590 nm. Mudanças significativas no espectro de eletroluminescência não foram observadas com o aumento da espessura dos filmes. Reyes et al. ² utilizaram um filme de carbono amorfo nitrogenado ($\alpha\text{-CN}_x$) com 20 nm de espessura como camada eletroluminescente crescido entre um filme de ITO, usado como ânodo, e um filme de Al, usado como cátodo, onde o espectro de eletroluminescência apresenta um largo pico centralizado em 475 nm com uma tensão aplicada de 6 V. Rong-Hwei Yeh et al. ²⁰ utilizaram filmes $\alpha\text{-C:H}$, com 10 nm de espessura, como camada eletroluminescente na fabricação de dispositivos optoeletrônicos, também utilizando filme de ITO como ânodo e de Al como cátodo, porém, mais duas camadas de carbeto de silício amorfo hidrogenado ($\alpha\text{-SiC:H}$) foram utilizadas como camadas injetoras de carga. Eles analisaram o efeito nos espectros de eletroluminescência obtidos com o filmes de $\alpha\text{-SiC:H}$ tratados e não tratados com plasma de H_2 , mostrando diferenças significativas na FWHM (Largura a meia altura do inglês *Full Width at Half Maximum*) e na posição do pico do espectro de eletroluminescência, onde houve um alargamento do espectro e um deslocamento da posição do pico do espectro de eletroluminescência para menores comprimentos de onda. Após esse trabalho, utilizando essa mesma arquitetura para a construção dos dispositivos, Shih-Yung Lo et al. ²¹ apresentaram as mudanças nos espectros de eletroluminescência em função do modo de polarização aplicada nos dispositivos. Foi mostrado que os espectros de eletroluminescência cobrem toda região do visível com picos centralizados em 505 nm, com o modo de polarização direta, e em 510 nm com o modo de polarização reversa, com uma tensão aplicada de 9 V.

A inserção de átomos de N na matriz do carbono amorfo altera, além do *gap* óptico, suas propriedades elétricas, sendo induzidas a condutividade do tipo *p* ou do tipo *n* a depender de como os átomos de nitrogênio se ligam aos átomos de carbono. Esse fato, juntamente com a possibilidade de alterar o *gap* óptico dos filmes de carbono, é um grande atrativo para o crescimento de filmes de carbono amorfo nitrogenados para suas aplicações em camadas eletroluminescentes em dispositivos optoeletrônicos, como mostram alguns dos trabalhos detalhados nos parágrafos anteriores. Entretanto, nenhum trabalho foi realizado com o objetivo de relacionar mudanças das propriedades físicas dos filmes de $\alpha\text{-C}$ em função da dopagem com nitrogênio e dos parâmetros de crescimento com as características dos dispositivos fabricados a partir destes filmes. Esse estudo foi

realizado no presente trabalho, onde mudanças nas propriedades ópticas, estruturais e composicionais dos filmes de carbono amorfo devido a dopagem com átomos de N e aos diferentes parâmetros de deposição utilizados durante o crescimento foram relacionados com a eficiência e luminescência dos dispositivos. Para a fabricação dos dispositivos, os filmes de *a*-C foram crescidos utilizando a técnica de *RF Magnetron Sputtering*, sendo depositados entre filmes de ITO e Al (em substratos de vidro), utilizados, nessa ordem, como ânodo e cátodo. Estes filmes também foram depositados em substratos de quartzo, vidro, e ITO/vidro para serem submetidos as medidas ópticas, estruturais e composicionais utilizando as técnicas de espectroscopia óptica UV-Vis, difração de raios-X e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).

Em dispositivos optoeletrônicos, como eletrodo transparente e condutor, o material mais utilizado é o ITO. Entretanto, o mesmo possui um alto valor de custo devido a escassez do elemento químico Índio na natureza, o que pode ocasionar a falta deste material nos próximos anos^{3,22}. Para substituí-lo, outros materiais estão sendo estudados, entre eles se destaca o grafeno, que é um material composto de átomos de carbono sp^2 arranjados em uma rede hexagonal bi-dimensional do tipo favo de mel (*honeycomb*), que entre outras características, também apresenta excelentes propriedades ópticas e elétricas²³⁻²⁵.

Entretanto, um dos grandes desafios está em construir dispositivos optoeletrônicos que apresentem a mesma eficiência e luminescência dos dispositivos fabricados a partir do ITO comercial. Para atingir tal objetivo, muitos pesquisadores têm utilizado múltiplas camadas de grafeno²⁶⁻²⁹, polímeros condutores^{30,31} e ainda materiais que possam modificar as características do grafeno através da dopagem^{28,31-33}, o que torna o processo mais caro e com maior tempo de produção. Porém, neste trabalho, foram fabricados OLEDs (Diodos Orgânicos Emissores de Luz do inglês *Organic Light-Emitting Diodes*) utilizando uma única folha de grafeno, como eletrodo transparente e condutor, sem o uso de polímeros condutores ou dopagem. Os OLEDs apresentaram maior eficiência e luminescência do que os fabricados com ITO comercial. Além disso, foi possível observar, utilizando a microscopia óptica, que existem regiões na superfície do grafeno que emitem luz com maior brilho do que as demais regiões. Os filmes de grafeno foram crescidos utilizando a técnica CVD (Deposição Química de Vapor do inglês *Chemical Vapor Deposition*), e caracterizados através das técnicas de efeito Hall, espectroscopia Raman e óptica. A eficiência e luminescência dos OLEDs foram obtidas a partir das

curvas de corrente-tensão, obtidas através de uma fonte de tensão (2400 Keithley), e de potência-tensão obtidas através de um medidor de potência (Power Meter).

2.0 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é o de sintetizar e caracterizar nanoestruturas de carbono, além de aplicá-las na construção de dispositivos emissores de luz.

Especificamente, pretende-se alcançar os seguintes objetivos:

- Crescer filmes finos de carbono amorfo através da técnica de *sputtering* utilizando diferentes fluxos de N₂, potências de deposições e espessuras.
- Caracterizar estruturalmente, composicionalmente e opticamente os filmes de carbono amorfo.
- Utilizar os filmes de carbono amorfo como camada eletroluminescente na construção de dispositivos optoeletrônicos.
- Correlacionar as propriedades físicas dos filmes de carbono amorfo com a performance dos dispositivos optoeletrônicos fabricados utilizando estes filmes como camada eletroluminescente.
- Fabricar e caracterizar um dispositivo optoeletrônico produzido a partir dos parâmetros de crescimento otimizados para o crescimento dos filmes de carbono amorfo.
- Crescer filmes de grafeno utilizando a técnica de deposição química a vapor.
- Caracterizar estruturalmente, opticamente e eletricamente os filmes de grafeno.
- Utilizar os filmes de grafeno como ânodo transparente na construção de OLEDs e comparar os resultados obtidos com os de um OLED de referência fabricado com o filme de ITO comercial.

3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Semicondutores, metais e isolantes

Orbital atômico é a região de maior probabilidade de se encontrar um elétron em um átomo, sendo descrito por uma função de onda. Quando dois átomos se unem para formar uma molécula, há a sobreposição dos dois orbitais atômicos que dão origem a dois orbitais moleculares de diferentes energias, um orbital molecular ligante (σ ou π) de menor energia e um orbital molecular antiligante (σ^* ou π^*) de maior energia, originados, respectivamente, pela interferência construtiva e destrutiva das funções de onda que descrevem os orbitais atômicos^{34,35}. Um sólido é constituído por $6,02 \times 10^{23}$ átomos/mol. Sendo assim, os n orbitais atômicos darão origem a n orbitais moleculares que estarão tão próximos que constituirão uma região quase contínua de níveis de energia que são chamados de bandas. Como existem diferenças de energia entre os orbitais atômicos que constituem essas bandas, existirão falhas entre elas denominadas de bandas proibidas, E_g , do inglês *band gap*, comumente chamadas de *gap* de energia ou simplesmente *gap*, que são valores de energia para os quais não existem orbitais moleculares³⁵⁻³⁷.

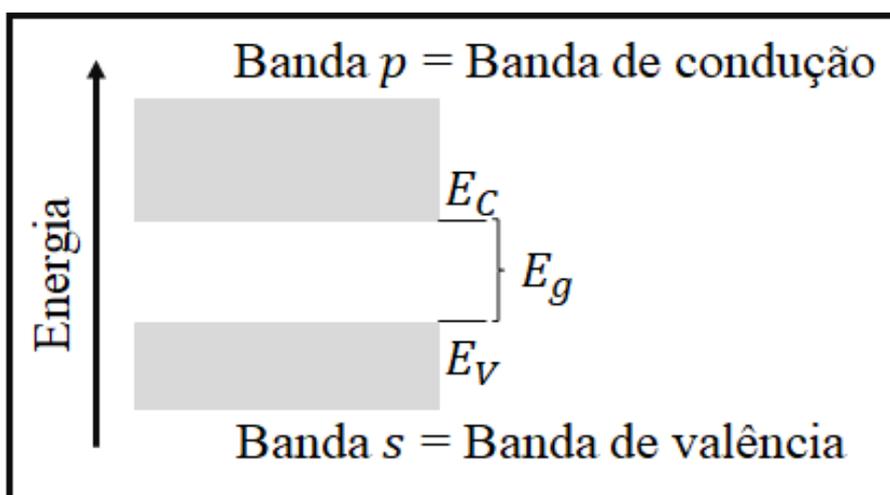


Figura 1. Representação esquemática do *gap* de energia que pode existir entre a banda de valência e a banda de condução de alguns materiais. E_g : *Gap* de energia, E_V : Energia máxima da banda de valência e E_C : Energia mínima da banda de condução.

Um exemplo desse comportamento é mostrado na Figura 1, onde há uma banda s , formada por orbitais atômicos s denominada de banda de valência, e outra banda p formada por orbitais atômicos p denominada de banda de condução, com um *gap* de energia entre elas. A largura do *gap* de energia é a diferença entre a energia máxima da banda de valência E_V e a energia mínima da banda de condução E_C , que tem seu valor influenciado pela largura das bandas de valência e de condução e pela similaridade em energia entre os níveis mais altos da banda de valência e os níveis mais baixos da banda de condução. Isso quer dizer que se eles são energeticamente comparáveis, haverá uma sobreposição dessas bandas e a largura do *gap* de energia será igual a zero. As larguras das bandas de valência e de condução estão relacionadas com a energia dos elétrons. Quanto maior essa energia, maior será a interação com os átomos vizinhos, e, portanto, menor será a largura das bandas formadas, também influenciado a largura do *gap* de energia entre elas^{35,37}. A partir da largura do *gap* de energia é possível determinar quais materiais são metais, quais são semicondutores e quais são isolantes.

As bandas de diferentes materiais podem estar totalmente ou parcialmente preenchidas a depender de sua estrutura e do número atômico do elemento que os compõem. Para que haja corrente elétrica, é necessário que existam estados eletrônicos vacantes na banda de valência. Dessa maneira, os elétrons, a partir do ganho de energia de um campo elétrico externo aplicado, podem sofrer transições para estados eletrônicos mais energéticos atingindo a banda de condução, caso o contrário, o material não será um bom condutor de eletricidade. A probabilidade de que um estado eletrônico de energia E esteja ocupado é dada pela distribuição de Fermi-Dirac, como mostra a Equação 3.1, onde $f(E)$ é a probabilidade, E é a energia do orbital, E_F é energia de Fermi (Nível de Fermi é o nível mais alto ocupado da banda na temperatura zero absoluto, e a energia de Fermi é a energia correspondente a este nível), k é a constante de Boltziman e T é a temperatura^{37,38}.

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad (3.1)$$

Nessa relação, a probabilidade da ocupação dos orbitais é dada como uma função da T e da diferença $E - E_F$. Assim, para $T = 0$, Figura 2, temos que: $f(E) = 1$ para $E < E_F$, $f(E) = 0$ para $E > E_F$ e $f(E) = 1/2$ para $E = E_F$. Para $T > 0$, Figura 2, a distribuição de Fermi-Dirac só é diferente de $T=0$ para alguns elétrons que tenham energia

relativamente menor do que a energia de Fermi. Dessa maneira, eles serão termicamente excitados para regiões com energia relativamente maior do que a energia de Fermi, onde também para $E = E_F$, $P(E) = 1/2$, sendo que este valor é chamado de nível de Fermi e define qual orbital tem 50% de probabilidade de ser ocupado.

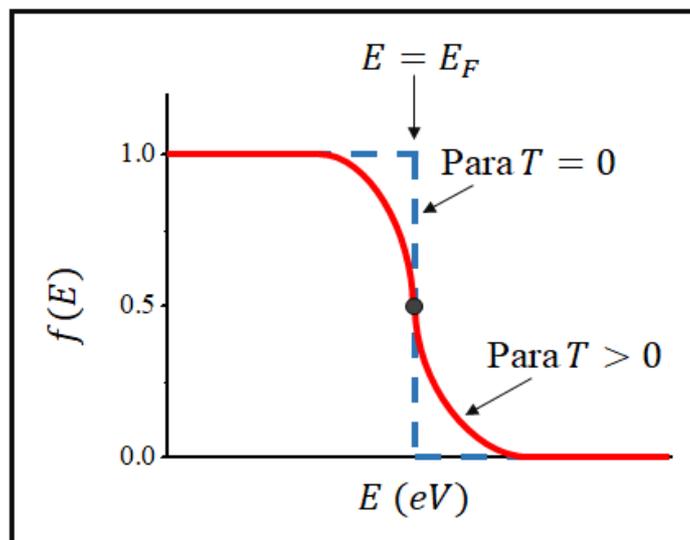


Figura 2. Distribuição de Fermi-Dirac para $T = 0$ e $T > 0$, em função da diferença $E - E_F$.

Nos metais, ou a banda de condução está parcialmente preenchida até o E_F , Figura 3 (a), ou existe uma sobreposição das bandas de valência e de condução, com o nível de Fermi entre elas, Figura 3 (b), fazendo com que a largura do *gap* de energia seja igual a zero. Sendo assim, a partir de uma pequena energia os elétrons podem facilmente participar da condução elétrica, sendo considerados como bons condutores de eletricidade ^{35-37,39}.

Nos materiais isolantes, Figura 3 (c), os elétrons de valência estão fortemente ligados com os átomos vizinhos e a banda de valência está totalmente preenchida, existindo um alto *gap* de energia com o nível de Fermi exatamente no meio do *gap* de energia, estando assim, muito distante das bandas de valência e de condução, Neste caso, somente a partir de uma alta transferência de energia, os elétrons de um material isolante conseguiriam contribuir com a condução elétrica, não sendo considerados como bons condutores de eletricidade ^{36,37,39}.

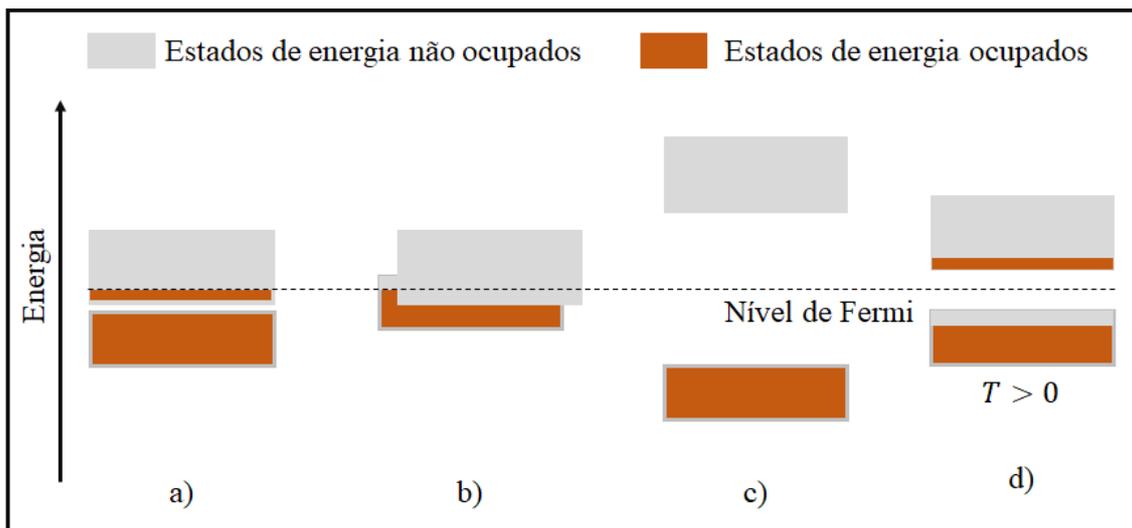


Figura 3. Representação esquemática do diagrama de bandas para (a) metais, com gap de energia igual à zero entre as bandas de valência e de condução, (b) metais, com a sobreposição das bandas de valência e de condução, (c) isolantes e (d) semicondutores, para $T > 0$.

Em um semicondutor, o gap de energia é pequeno ($\leq 3,2$ eV) e o nível de Fermi se encontra exatamente no meio do gap de energia. Como mostra a distribuição de Fermi-Dirac, a uma temperatura igual a zero absoluto, não é possível que elétrons sejam excitados da banda de valência para a banda de condução. Dessa maneira, os semicondutores se comportam como isolantes. Mas, devido à proximidade do nível de Fermi com as bandas de valência e de condução, é possível que uma pequena quantidade de elétrons sejam termicamente excitados para estados eletrônicos inferiores da banda de condução a partir de estados eletrônicos situados no topo da banda de valência, Figura 3 (d). Após serem excitados, esses elétrons transformam-se em transportadores de carga negativa, e seus estados vacantes deixados na banda de valência, que são chamados de lacunas ou buracos, corresponderão a uma carga positiva e irão contribuir com a condução elétrica do material. Assim, quando outro elétron ocupar um estado eletrônico vacante, também deixará outro estado eletrônico vacante e, um outro elétron ocupará esse estado, e assim sucessivamente, havendo, também, um deslocamento das cargas positivas^{36,37,39,40}. Nesse caso, onde a excitação é térmica, os semicondutores são chamados de semicondutores intrínsecos, onde o número de elétrons é igual ao número de buracos e tanto elétrons quanto buracos transportam a mesma quantidade de carga ($1,6 \times 10^{-19}$ C).

Para aumentar a condutividade elétrica de um semicondutor intrínseco, é possível dopá-lo com átomos que possuem um elétron de valência a mais ou a menos do que o elemento do qual é constituído, sendo assim chamados de semicondutores do tipo n e do

tipo *p*. Os semicondutores do tipo *n* apresentam elétrons como portadores majoritários de carga, e como a banda de valência está totalmente preenchida, eles se localizam no *gap* de energia abaixo da banda de condução em uma região chamada de nível doador E_d (de onde os elétrons podem ser facilmente excitados para a banda de condução), dessa maneira, há um deslocamento do E_F para uma região entre o E_d e a banda de condução, Figura 4(a). Os semicondutores do tipo *p* apresentam buracos como portadores majoritários de carga, e como a banda de valência está totalmente preenchida, eles se localizam no *gap* de energia acima da banda de valência em uma região chamada de nível receptor E_r . Dessa maneira, há um deslocamento do E_F para uma região entre a banda de valência e o E_r ,^{35,37,40} Figura 4(b).

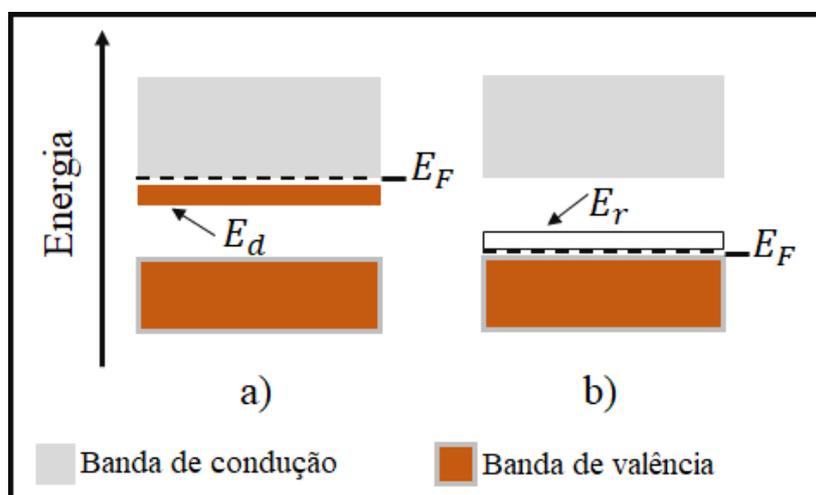


Figura 4. Semicondutores extrínsecos do (a) tipo *n* e do (b) tipo *p*.

3.2 Carbono

O carbono, nome dado por Lavoisier em 1789, já era conhecido há séculos como carvão, sendo um dos primeiros elementos a serem descobertos. O carbono é o quarto elemento mais abundante no universo e está presente em todas as formas conhecidas de vida. Cada átomo de carbono possui seis elétrons. Quatro deles estão em orbitais *s* e o restante está distribuído em orbitais *p*, possuindo assim a configuração eletrônica no estado fundamental igual a $1s^2, 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$. Logo, quatro elétrons mais fracamente ligados estão livres para fazerem ligações com outros elementos, ocupando os orbitais de valência $2s^2$ e $2p^2$. Por conta do fenômeno da hibridação de orbitais, o carbono pode

realizar quatro ligações químicas, devido à combinação dos quatro orbitais atômicos do último nível, formando quatro novos orbitais atômicos equivalentes ⁴¹. Esse processo pode ser entendido analisando a Figura 5 e Figura 6. A Figura 5 (a) apresenta a configuração eletrônica de um átomo de carbono no seu estado fundamental. O estado excitado, Figura 5 (b), ocorre quando um elétron da camada $2s^2$ absorve energia e é promovido para um dos orbitais p que esteja vazio, tornando possível a formação de ligações através do compartilhamento de orbitais semipreenchidos. Para o átomo de carbono, existem três tipos de hibridações: sp^3 , sp^2 e sp .

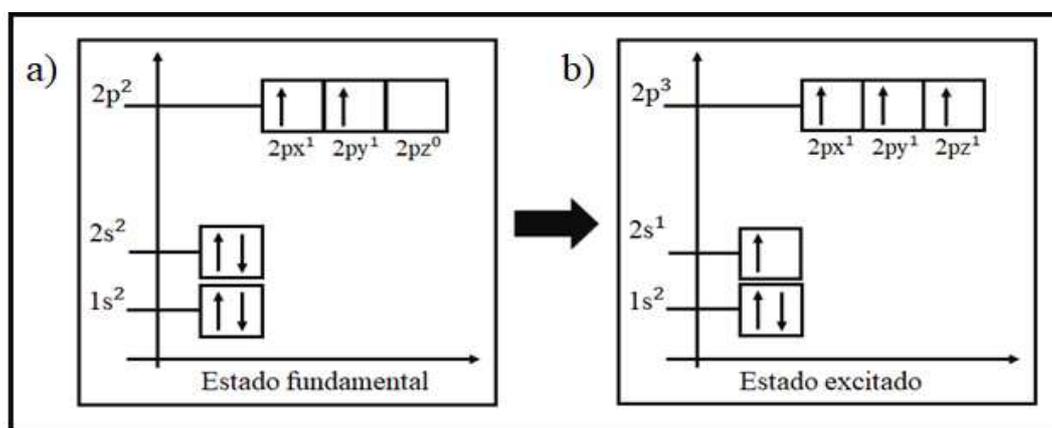


Figura 5. Configuração eletrônica de um átomo de carbono no (a) estado fundamental e (b) no estado excitado.

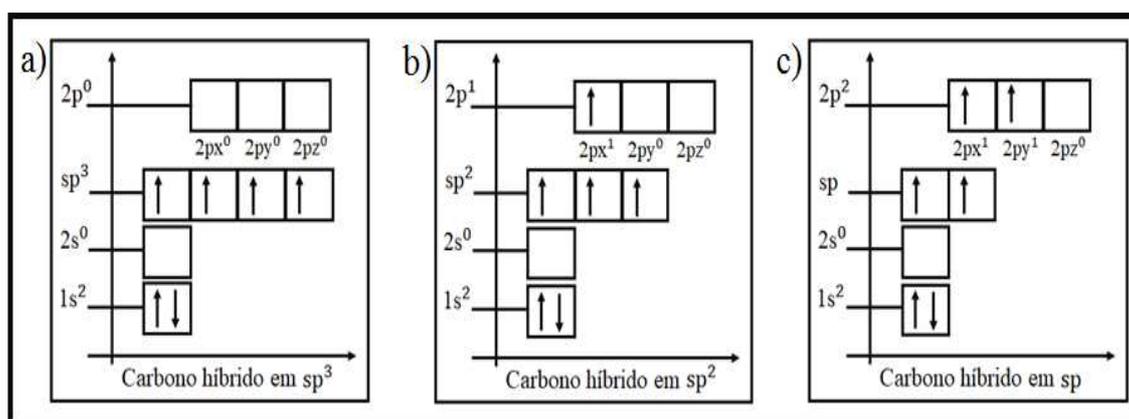


Figura 6. Hibridação do carbono a) sp^3 , b) sp^2 e c) sp .

A hibridação sp^3 ocorre quando há a interação entre o orbital $2s$ com os três orbitais $2p$, formando orbitais do tipo sp^3 , como mostra a Figura 6 (a). Dessa maneira o átomo de carbono pode realizar quatro ligações simples do tipo sigma, ligações covalentes fortes, originadas pela interpenetração de orbitais atômicos no mesmo eixo. Os quatro

orbitais sp^3 estão arrumados ao redor do átomo de carbono em um arranjo tetraédrico, separadas por um ângulo de $109,2^\circ$ ^{42,43}.

A hibridação sp^2 , Figura 6 (b), ocorre quando há a interação entre o orbital $2s$ com dois orbitais $2p$, formando orbitais do tipo sp^2 , restando um orbital p não hibridado, que é chamado de p puro. Os três orbitais sp^2 formam ligações do tipo sigma, separadas por um ângulo de 120° , apresentando um arranjo hexagonal, chamado de geometria trigonal planar. O orbital p puro faz uma ligação do tipo π , que é uma ligação mais fraca, em um plano perpendicular aos orbitais híbridos ^{42,43}.

A hibridação sp , Figura 6 (c), ocorre quando há a interação entre o orbital $2s$ com um orbital $2p$, formando orbitais do tipo sp que formarão duas ligações do tipo sigma separadas por um ângulo de 180° , restando dois orbitais p não hibridados que formarão duas ligações π perpendiculares ao plano dos orbitais híbridos e perpendiculares entre si. Nesse tipo de hibridação, a geometria é linear ^{42,43}.

Devido ao fenômeno da hibridação dos orbitais, uma ampla variedade de compostos e formas alotrópicas do carbono existem e/ou podem ser obtidas, sendo constituídas de diferentes formas estruturais com propriedades completamente diferentes entre si. Entre eles estão o grafite, o diamante, os fulerenos, os nanotubos e o grafeno, que apresentam uma estrutura cristalina bem definida, e o carbono amorfo. Suas estruturas estão apresentadas na Figura 6.

A geometria trigonal é responsável pela estrutura do grafite, que é formado por camadas de átomos de carbono ligados entre si com hibridação sp^2 , possuindo como principais características a opacidade e condutividade. Cada uma dessas camadas que compõem o grafite é denominada de grafeno. A geometria tetraédrica com hibridação sp^3 é responsável pela estrutura do diamante, um material translúcido, isolante e que apresenta alta dureza. Os fulerenos são moléculas nanométricas formadas somente por átomos de carbono com hibridação sp^2 e que podem assumir diferentes formas, tais como uma esfera oca, um elipsoide ou um tubo. O C_{60} , é um exemplo mais comum de fulerenos, que possui uma estrutura esférica fechada com anéis hexagonais e pentagonais, onde o sufixo representa o número de átomos de carbono na estrutura, sendo o C_{20} , C_{26} , C_{28} , C_{32} , C_{50} e C_{70} outros tipos de fulerenos que se diferenciam pela quantidade de átomos de carbono que compõem suas estruturas. Os nanotubos de carbono são constituídos de folhas de grafeno enroladas na forma cilíndrica que tem espessura atômica e que possuem excelentes propriedades mecânicas, elétricas e térmicas. Existem os nanotubos de parede

única (SWNTs do inglês *Single-Wall Nanotubes*) e os nanotubos de paredes múltiplas (MWNTs do inglês *Multi-Walls Nanotubes*). Nos MWNTs, os SWNTs estão separados por uma distância de 0,34 – 0,36 nm um do outro. ⁴⁴⁻⁴⁸.

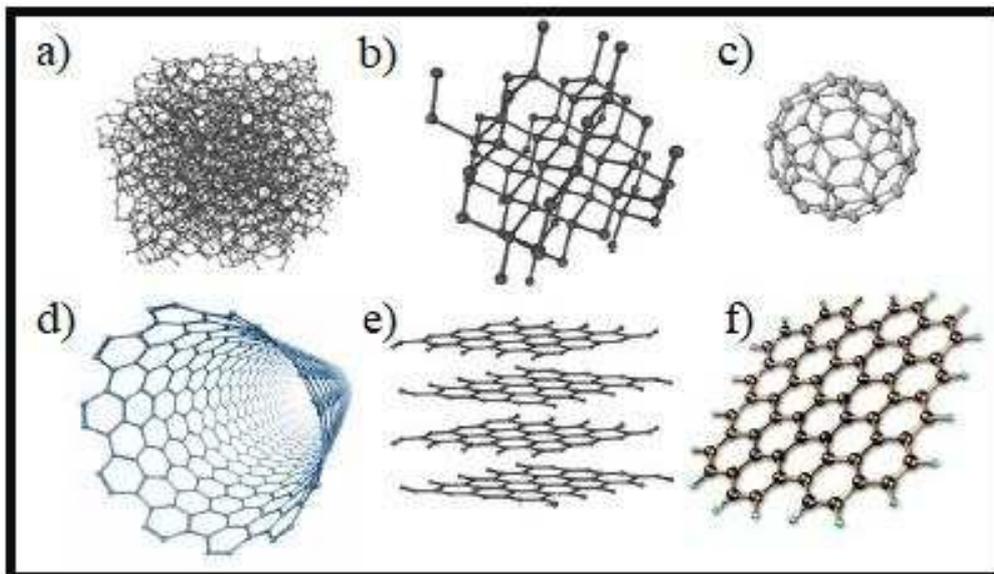


Figura 7. Estruturas de algumas formas alotrópicas do carbono: (a) Carbono amorfo, (b) Diamante, (c) Fulereo, (d) Nanotubo, (e) Grafite e (f) Grafeno ⁴⁴.

3.3 Carbono amorfo

O carbono amorfo não possui estrutura cristalina ordenada de longa distância, e é composto, a depender da técnica utilizada para o crescimento, por uma mistura de hibridações do tipo sp^3 , sp^2 e sp ^{49,50}. Com isso, os filmes de carbono amorfo apresentam propriedades que se diferem a depender da razão entre as hibridações sp^2 e sp^3 e da concentração de hidrogênio e/ou nitrogênio presentes no material. Filmes que apresentam maiores concentrações de hibridações sp^3 são do tipo diamante (*Diamond-like*) por apresentarem características do diamante. Filmes em que as hibridações sp^2 predominam, são do tipo grafite (*Graphite-like*) e apresentam características semelhantes a do grafite ^{13,50,51}. Já filmes que apresentam alta concentração de hidrogênio ligados a carbonos sp^3 são do tipo polimérico (*polymer-like*) ^{51,52}. A Figura 8 apresenta o diagrama de fase ternário para filmes de carbono que são obtidos em função das concentrações de ligações sp^2 e sp^3 e da concentração de hidrogênio. Nos cantos do triângulo estão o grafite

(puramente sp^2), o diamante (puramente sp^3) e o gás de hidrogênio onde não há formação de filmes. Acima do grafite está a região do carbono amorfo puro, $a-C$, que possui estrutura grafitica desordenada, com predominante hibridação sp^2 . Acima da região onde não há formação de filmes, estão os polímeros hidrocarbonetos. Filmes de carbono amorfo que apresentam alto grau de hibridação sp^3 (60 - 85%) são chamados de carbono amorfo tetraédrico ($ta-C$), e quando contem H em sua estrutura são conhecidos como carbono amorfo tetraédrico hidrogenado, $ta-C:H$. Os filmes de carbono amorfo hidrogenado, $a-C:H$, são os mais comuns e estão apresentados no centro do triângulo, eles podem apresentar uma grande quantidade de hidrogênio e uma fração de carbono sp^3 49,50,53.

A introdução de átomos de nitrogênio na matriz do carbono pode alterar suas propriedades químicas, magnéticas, ópticas e elétricas, neste último caso, aumentando ou diminuindo a condutividade elétrica devido ao deslocamento do nível de Fermi, respectivamente, em direção à banda de condução ou à banda de valência 50,54-56. Essas alterações são dependentes do tipo de configurações que são formadas, onde, em materiais de carbono, predominam o N grafitico (também chamado de N quartenário), N piridínico e N pirrólico, representadas na Figura 9. Cada uma dessas configurações afetam as propriedades dos materiais de carbono de diferentes maneiras. O N grafitico substitui os átomos de carbono nos anéis hexagonais. Nesse processo, elétrons são doados promovendo a condutividade do tipo n , pois o nitrogênio tem um elétron extra comparado ao átomo de carbono, o que move o nível de Fermi para mais próximo do nível de vácuo, ou seja, da banda de condução, reduzindo a função trabalho 55,56. O N piridínico liga-se a dois átomos de carbono, criando uma vacância de carbono, nesse caso o número de elétrons é menor do que na matriz do carbono puro, essa deficiência de elétrons dá origem a uma condutividade do tipo p , movendo o nível de Fermi para a banda de valência, aumentando a função trabalho 56. O N pirrólico liga-se a anéis pentagonais, e não induz mudanças significativas na estrutura do carbono. Assim, mudanças na função trabalho são moderadas ou ignoradas 56.

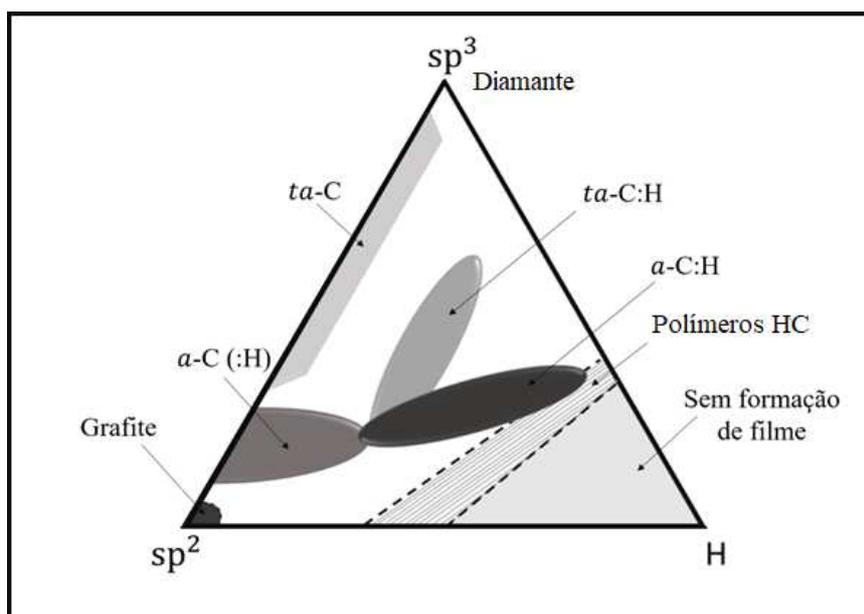


Figura 8. Diagrama de fase ternário para materiais de carbono ⁵⁷.

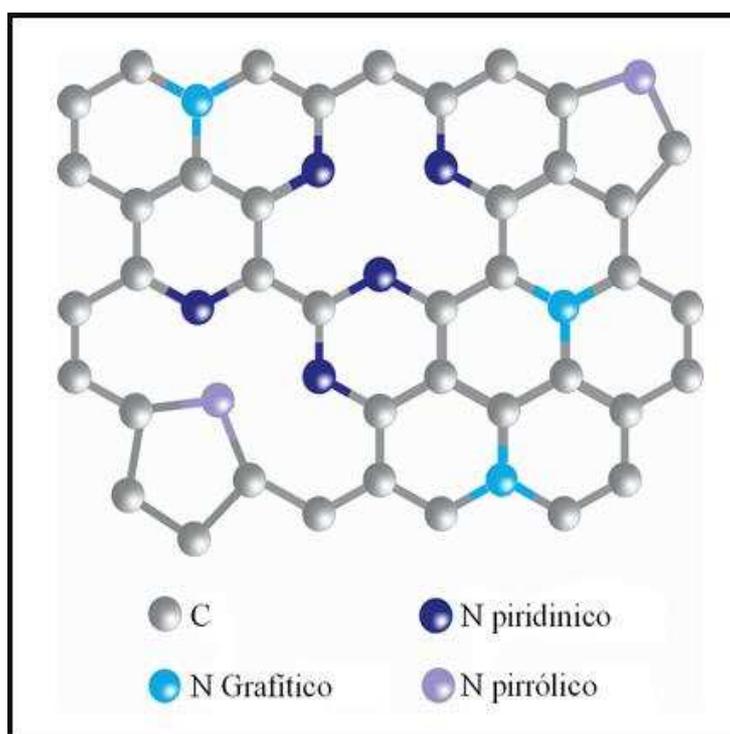


Figura 9. Diferentes configurações obtidas em materiais de carbono a partir da dopagem com átomos de nitrogênio.

3.4 Grafeno

Uma única camada de grafite é denominada grafeno. Tal camada é composta de átomos de carbono sp^2 , arranjados em uma estrutura hexagonal bi-dimensional do tipo favo de mel (*honeycomb*), como mostra a Figura 7 (f). Sua célula unitária é composta por dois átomos de carbono inequivalentes A e B, como mostra a Figura 10 a) através do losango em azul, e é definida pelos vetores primitivos \vec{a}_1 , como mostra a Equação 3.2, e \vec{a}_2 , como mostra a Equação 3.3, dados em função do parâmetro de rede em coordenadas cartesianas ^{23,24}.

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \quad (3.2)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (3.3)$$

No espaço recíproco, a célula unitária de Wigner-Seitz corresponde a primeira zona de Brillouin de uma única camada de grafeno que também é hexagonal, mostrado na Figura 10 (b) em verde, definida pelos vetores do espaço recíproco \vec{b}_1 , dada pela Equação 3.5, e \vec{b}_2 , dada pela Equação 3.6, em relação aos vetores da rede real dada pela Equação 3.4 ^{23,24}, onde δ_{ij} é o delta de Kronecker e $i, j = 1, 2$. As distâncias interatômicas são definidas pelos vetores $\vec{\delta}_1$, dado pela Equação 3.7, $\vec{\delta}_2$, dado pela Equação 3.8 e $\vec{\delta}_3$, dado pela Equação 3.9, como mostra a Figura 10 (a).

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (3.4)$$

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \quad (3.5)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (3.6)$$

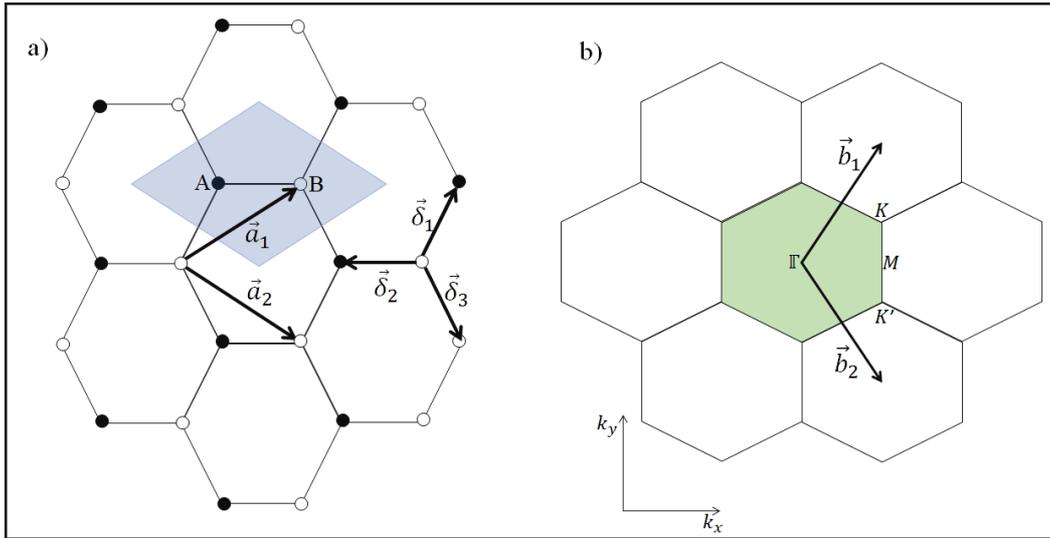


Figura 10. (a) Estrutura cristalina do grafeno no espaço real, onde o losango azul representa a célula unitária do grafeno formada por dois átomos de carbono inequivalentes A e B, definida pelos vetores primitivos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . Os vetores $\vec{\delta}_1$, $\vec{\delta}_2$ e $\vec{\delta}_3$ definem as distâncias interatômicas. (b) Estrutura cristalina do grafeno no espaço recíproco, onde os vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 definem a primeira zona de Brillouin do grafeno, onde também são mostrados os pontos de alta simetria Γ , K , K' e M .

$$\vec{\delta}_1 = \frac{a}{2} \hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2} a \hat{y} \quad (3.7)$$

$$\vec{\delta}_2 = -a \hat{x} \quad (3.8)$$

$$\vec{\delta}_3 = \frac{a}{2} \hat{x} - \frac{\sqrt{3}}{2} a \hat{y} \quad (3.9)$$

Na Figura 10 (b) também estão definidos alguns dos pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin do grafeno, Γ , M , K e K' . Ao longo das direções de alta simetria ΓM e ΓK , cada um dos átomos de carbono possui três graus de liberdade que dão origem a seis modos de dispersão de fônons ($2 \times 3 = 6$): três modos acústicos e três modos ópticos. As vibrações atômicas ocorrem perpendicularmente ou paralelamente ao plano do grafeno e perpendicularmente ou paralelamente ao vetor de onda dos fônons \vec{q} . Neste último caso, são classificadas, nessa ordem, como vibrações atômicas transversais (T) ou longitudinais (L). Dentre os modos ópticos e os modos acústicos, três são vibrações que ocorrem perpendicularmente a \vec{q} , uma fora do plano e duas no plano do grafeno, e as outras três vibrações ocorrem paralelamente a \vec{q} , uma fora do plano e duas no plano do

grafeno, e são nomeados como: oTO, iTO, iTA, oLA, iLA e iLO^{24,58,59}. As iniciais “i” e “o” são para identificar as vibrações que ocorrem, respectivamente, no plano (*in-plane*) e fora do plano do grafeno (*out-of-plane*). As letras L e T são para diferenciar, nessa ordem, as vibrações longitudinais das transversais. Por fim, as letras O e A são para diferenciar, respectivamente, os modos ópticos dos modos acústicos. As curvas de dispersão desses fônons, com suas respectivas frequências, estão mostradas na Figura 11.

Esses fônons estão envolvidos no processo de espalhamento Raman do grafeno, onde os fônons iLO e iTO dão origem as principais bandas Raman do grafeno^{23,59}, que são as bandas G, G' e D, localizadas, nessa ordem, em aproximadamente $\sim 1585\text{ cm}^{-1}$, 2700 cm^{-1} e 1345 cm^{-1} com energia do laser de $2,33\text{ eV}$ ^{23,25,59,60}.

A banda G, além do grafeno, está presente em todos os materiais de carbono com hibridação sp^2 . Ela é originada de um processo de espalhamento Raman de primeira ordem, pois envolve apenas um fônon, em um processo intra-vale (o espalhamento ocorre dentro no mesmo cone de Dirac). Neste processo, Figura 12 (a), um fóton incidente com energia do laser E_L , é absorvido por um elétron de vetor de onda \vec{k} , que é excitado do seu estado fundamental para um estado virtual ou um estado real na banda de condução. Em seguida o elétron (ou o buraco) é espalhado por um fônon iTO, ou um iLO no centro da primeira zona de Brillouin Γ , que possui momento $\vec{q} \approx 0$, energia $E_{f\acute{o}non}$ e frequência igual ao da frequência vibracional ω_{vib} . Após o processo de espalhamento, um fônon pode ser emitido (Processo Stokes) ou absorvido (Processo anti-Stokes) e o elétron (ou buraco) decai radiativamente para o seu estado inicial, se recombina com o buraco (ou o elétron) emitindo um fóton com energia menor ou maior do que a incidente devido à emissão ou a absorção de um fônon^{24,58,59}. A banda G é ressonante quando a transição do elétron ocorre entre estados reais da banda de condução e da banda da valência⁵⁹.

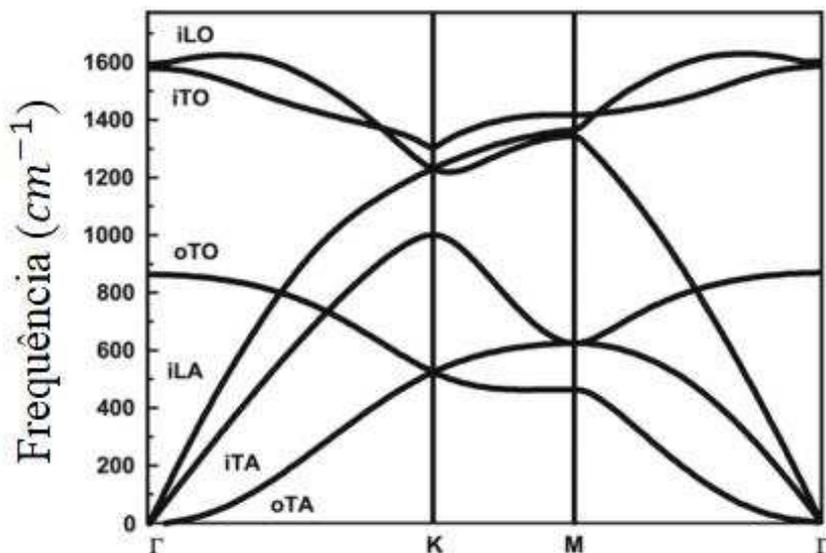


Figura 11. Dispersão de fônons no grafeno ²⁴.

A banda G' é originada de um processo de espalhamento Raman de segunda ordem, pois dois fônons são envolvidos em um processo inter-vales (o espalhamento ocorre entre dois cones de Dirac). Neste caso, Figura 12 (b), o elétron é excitado pelo fóton incidente, e espalhado para o ponto K' por um fônons iTO que está próximo ao ponto K possuindo momento \vec{q} diferente de zero, assim, o elétron com momento $\vec{k} + \vec{q}$ é retroespalhado inelasticamente para K por outro fônons iTO próximo ao ponto K', logo depois o elétron emite ou absorve um fônons, e ao se recombinar com o buraco no seu estado inicial emite um fóton ^{24,58-60}. O processo que dá origem à banda D é semelhante ao da banda G', mas neste caso, o elétron é retroespalhado por um defeito na rede do grafeno ^{24,58,61}, Figura 12 (c). A posição na banda D é em aproximadamente 1350 cm^{-1} , e como a frequência da banda G' é aproximadamente duas vezes a da banda D, ela também é chamada de banda 2D. Outra banda relacionada a defeitos na rede do grafeno é a banda D', localizada em $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$, originada de um processo intra-vales por um fônons iTO e um defeito ^{24,58,60,62}, Figura 12 (d).

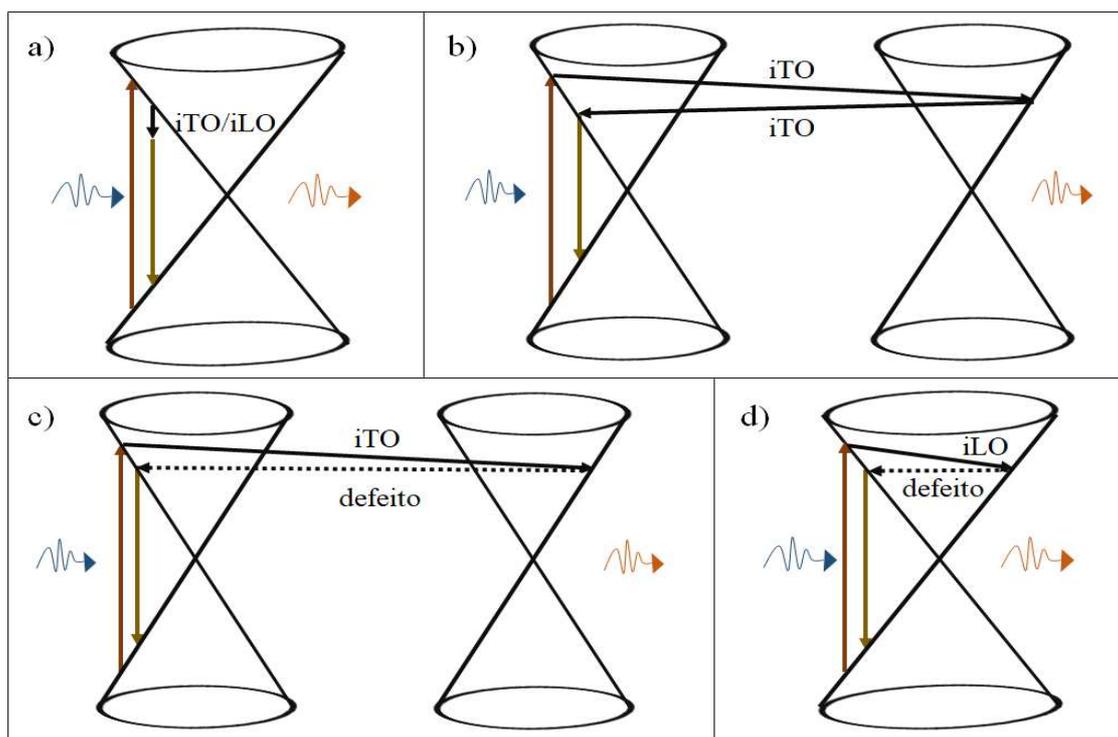


Figura 12. Processo Raman que dá origem a banda (a) G, (b) 2D, (c) D e (d) D'.

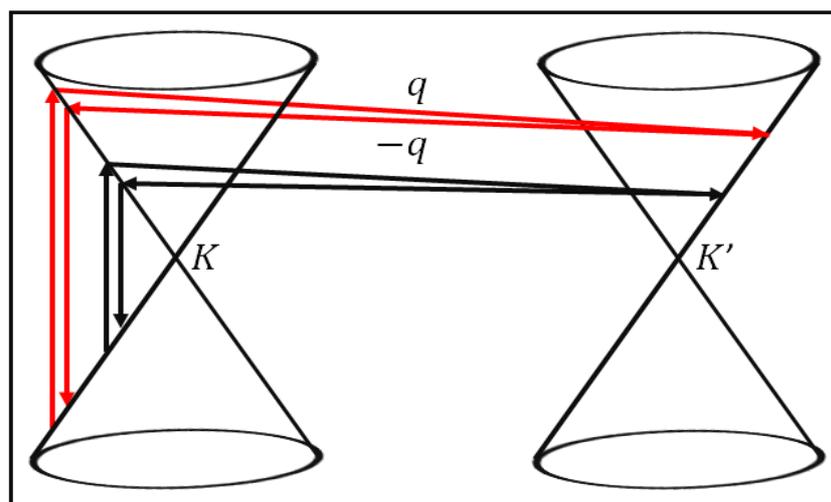


Figura 13. Comportamento dispersivo das bandas D e 2D em um processo inter-vaies. O momento do fônon \vec{q} é alterado em função da energia do laser E_L .

A razão entre as intensidades das bandas G e 2D pode ser usada para estimar o número de camadas de grafeno existentes em uma amostra ²⁵, assim como a largura da banda G', sendo simétrica para uma única camada de grafeno, e assimétrica e mais larga com o aumento do número de camadas de grafeno ^{25,59,63,64}. A razão entre as intensidades da banda G e da banda D é usada para relacionar o aumento ou redução de defeitos na estrutura do grafeno ^{59,65}. A frequência da banda G é altamente sensível à dopagem do

grafeno ⁴, sendo independente da energia do laser incidente, pois o fônon envolvido no processo de espalhamento Raman, como mostrado anteriormente, está no centro da zona de Brillouin no ponto Γ e tem momento $\vec{q} \approx 0$. Assim, o fônon será criado com valor fixo independente da E_L . Devido ao processo Raman de dupla ressonância, o fônon envolvido no espalhamento Raman que dá origem às bandas 2D e D, tem seu momento \vec{q} alterado em função da energia do laser (comportamento dispersivo) ²⁴, como mostra a Figura 13. Comparando os valores de \vec{q} , é possível notar que são maiores quando o elétron é excitado por um fóton de maior energia (setas vermelhas) do que por um fóton de menor energia (setas pretas) ⁶⁶.

3.4.1 Estrutura eletrônica do grafeno

Como visto anteriormente, o grafeno é formado por ligações sp^2 entre átomos do carbono, onde três dos quatro elétrons de valência associam-se a orbitais sp^2 de átomos vizinhos, formando fortes ligações σ no plano que são muito difíceis de quebrar. Os elétrons restantes nos orbitais $2pz$ formam ligações do tipo π , assim os orbitais pz dos átomos de carbono se combinam formando as bandas de energia π e π^* do grafeno, dando origem, nessa ordem, as bandas de valência e a de condução. A estrutura de banda do grafeno, que mostra a dispersão dos elétrons π em toda a região da zona de Brillouin, pode ser obtida utilizando o modelo *tight-binding*. Nesse modelo, somente a interação entre os átomos A e B da célula unitária com os primeiros vizinhos é considerada, onde a estrutura de banda para uma camada de grafeno é dada pela Equação 3.10 que é obtida por métodos matemáticos, descritos classicamente no apêndice A deste trabalho, a partir da equação de Schrödinger ⁶⁷⁻⁷².

$$E_k = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos^2 \left(\frac{k_x a}{2} \right) + 4 \cos \left(\frac{\sqrt{3} k_y a}{2} \right) \cdot \cos \left(\frac{k_x a}{2} \right)} \quad (3.10)$$

É possível observar, a partir da Figura 14, que em $E_k = 0$ as bandas de valência e de condução se tocam nos pontos K e K' , onde se localiza o nível de Fermi de um grafeno intrínseco. Nesses pontos, também chamados pontos de Dirac, a dispersão é linear e

possui forma cônica, dando origem aos chamados cones de Dirac, que descrevem as propriedades de transporte do grafeno. Assim, nos pontos de Dirac, o grafeno pode ser classificado como um semicondutor de gap nulo, ou um semi-metal com densidade de estados nula no nível de Fermi ^{73,74}.

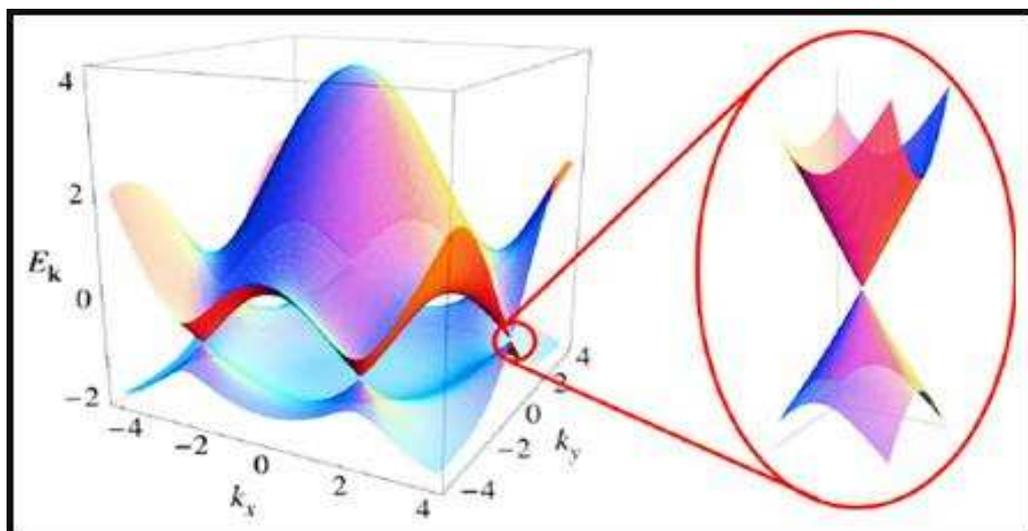


Figura 14. Estrutura de bandas do grafeno. Em $E_k = 0$, a banda de valência e de condução se tocam nos pontos K e K' . O zoom na figura mostra que nesses pontos a dispersão dos elétrons é linear e possui forma cônica, dando origem aos cones de Dirac.

3.5 Propriedades elétricas dos materiais

Os materiais podem ser caracterizados quanto às suas propriedades elétricas a partir de diferentes grandezas físicas: Resistividade elétrica ρ , concentração de portadores de carga n , mobilidade de carga μ e resistência de folha R_s .

A ρ de um material mede a dificuldade do mesmo em resistir ao fluxo de corrente quando submetido à ação de um campo elétrico \vec{E} aplicado externamente, materiais com baixas ρ permitem que a corrente elétrica flua facilmente, apresentando assim, alta condutividade elétrica σ , pois a σ é inversamente proporcional a ρ . Sob a ação de um campo elétrico, a aceleração dos portadores de carga \vec{a} em um material é dada pela Equação 3.11 e a velocidade de deriva \vec{v}_d , que é a velocidade média com a qual os portadores de carga alcançam levando em conta as colisões com os átomos do material,

é dada pela Equação 3.12. Nessa equação τ é o tempo médio entre duas colisões sucessivas entre os portadores de cargas e os átomos do material ^{75,76}.

$$\vec{a} = \frac{\vec{E}q}{m} \quad (3.11)$$

$$\vec{v}_d = \vec{a}\tau \quad (3.12)$$

Matematicamente, ρ é definida pela Lei de ohm dada em função da razão entre o \vec{E} e a densidade de corrente \vec{J} , $\rho = \vec{E}/\vec{J}$, onde $\vec{J} = nq\vec{v}_d$. Assim, temos que ρ pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\rho = \frac{m}{nq^2\tau} \quad (3.13)$$

A mobilidade μ pode ser dada como uma função da \vec{v}_d e do \vec{E} como mostra a Equação 3.14 ⁷⁷. E como uma função da ρ , a μ é dada pela Equação 3.15.

$$\mu = \frac{\vec{v}_d}{\vec{E}} \quad (3.14)$$

$$\mu = \frac{1}{\rho nq} \quad (3.15)$$

A Equação 3.16 pode ser utilizada para calcular a resistividade dos materiais, mas, nessa relação, a geometria das amostras é levada em conta, onde a , b e d são, respectivamente, o comprimento, a largura e a espessura de uma amostra. A R_s é normalmente definida como ρ/d , e é expressa em unidades de ohms por quadrado. Isso significa que essa grandeza fornece a resistência de uma corrente que passa em uma secção transversal quadrada independente do tamanho do quadrado, sendo muito utilizada para calcular a resistividade dos filmes que foram crescidos sob condições similares, mas que possuem tamanhos diferentes ⁷⁸. A R_s pode ser escrita como função de μ , n , q e d do material, como mostra a Equação 3.17.

$$R = \rho \frac{a}{bd} \quad (3.16)$$

$$R_s = \frac{1}{\sigma d} = \frac{1}{\mu n q d} \quad (3.17)$$

3.5.1 Efeito Hall

O Efeito Hall, descoberto em 1879 por Edwin H. Hall, é uma importante ferramenta utilizada na caracterização elétrica dos materiais, principalmente dos semicondutores. A partir dele é possível obter o tipo majoritário dos portadores de carga, a densidade de carga, a condutividade, a resistividade e a resistência de folha dos materiais. Para os semicondutores extrínsecos, a análise do efeito Hall é feita da mesma maneira que seria feita se o material fosse um condutor. A diferença está em considerar o movimento dos portadores majoritários de carga. Para entender como o Efeito Hall funciona, vamos considerar uma superfície com carga q , comprimento a na direção x , largura b na direção y e espessura d na direção z , como mostra a Figura 15.

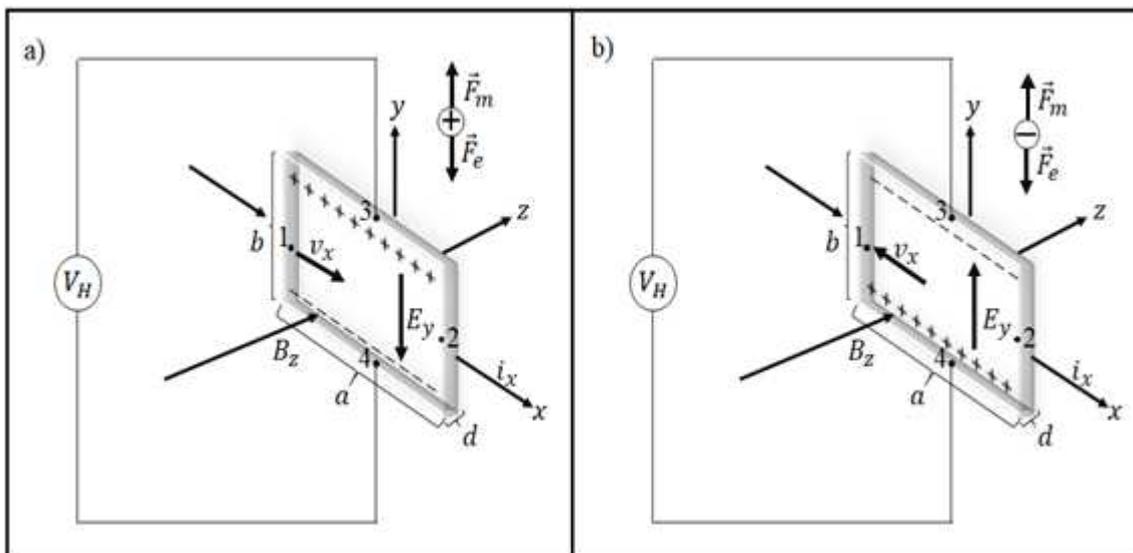


Figura 15. Representação esquemática do Efeito Hall em semicondutores do (a) tipo p e do (b) tipo n .

Quando uma tensão elétrica é aplicada entre os pontos 1 e 2, fluirá uma corrente I_x na direção x , e como consequência de um campo magnético B_z aplicado na direção z , perpendicularmente a direção da corrente, os portadores majoritários de carga se moverão na direção x no mesmo sentido ou em sentido oposto ao da I_x , a depender se os semicondutores extrínsecos são do tipo p , Figura 15 (a) ou do tipo n , Figura 15 (b).

Devido à ação da força de Lorentz, cargas positivas se acumularão do lado direito e as cargas negativas se acumularão do lado esquerdo dos semicondutores do tipo p . O movimento inverso ocorrerá nos semicondutores do tipo n . O excesso de cargas positivas e negativas em lados opostos do semicondutor funcionará como um capacitor de placas paralelas que gerará um campo elétrico E_y na direção y . Como consequência, esse processo dará origem a uma diferença de potencial induzida, denominada tensão Hall V_H , entre os pontos 3 e 4, onde o sentido do E_y dependerá do tipo majoritário de carga do semicondutor, sendo possível assim estabelecer se o semicondutor é do tipo n ou do tipo p medindo-se V_H onde seu sinal será influenciado pelo sentido do E_y ⁷⁹⁻⁸². Para a obtenção do V_H , iremos considerar que, no estado estacionário, a força do campo elétrico resultante deste processo será igual ao da força magnética^{83,84}. Assim podemos escrever para portadores de carga positivas que:

$$qE_y = qv_x B_z \quad (3.18)$$

A I_x pode ser dada em função da densidade de corrente j_x e da área A ($A = bd$) da seção transversal do semicondutor da seguinte maneira:

$$I_x = j_x A \quad (3.19)$$

A j_x é uma função da carga q , da densidade de carga n_q e da velocidade dessas cargas v_x , logo:

$$j_x = qn_q v_x \quad (3.20)$$

A diferença de potencial induzida V_H está relacionada com o E_y , como mostra a Equação 3.21. E com as relações anteriormente mostradas, temos que V_H pode ser escrito como mostra a Equação 3.22.

$$V_H = \int_0^b E_y dy = E_y b \quad (3.21)$$

$$V_H = \left(\frac{1}{qn_q} \right) \frac{I_x B_z}{d} \quad (3.22)$$

O termo entre parênteses da Equação 3.22 é chamado de coeficiente Hall R_H , e o seu sinal depende exclusivamente do sentido do E_y relacionado com a majoritariedade dos portadores de carga nos semicondutores extrínsecos: se o semiconductor for do tipo p (tipo n) V_H será positivo (negativo).

$$R_H = \frac{1}{qn_q} \quad (3.23)$$

Para semicondutores intrínsecos, R_H é dado pela Equação 3.24 e é obtido partindo da equação de movimento obtida através do modelo de Drude ⁸⁴⁻⁸⁷, como descrito matematicamente no apêndice B deste trabalho.

$$R_H = \frac{(p\mu_p^2 - n\mu_n^2)}{|e|(n\mu_c + p\mu_b)^2} \quad (3.24)$$

Assim, utilizando R_H , é possível obter, além do tipo majoritário de carga, a densidade de carga. Além disso, R_H também pode ser usado para medir a mobilidade das cargas como mostra a Equação 3.25.

$$\mu = \frac{R_H}{\rho} \quad (3.25)$$

A ρ é comumente calculada pela segunda lei de ohm dada pela Equação 3.16. Nessa relação, a ρ é obtida em função da R , da área da seção transversal A e da espessura da amostra d , sendo grande as chances de ocorrerem erros durante sua medida, pois mesmo que as amostras sejam cuidadosamente preparadas, nem sempre a sua geometria será bem definida e controlada, o que pode gerar dados incorretos ⁸³. O método Van der

Pauw consiste em obter a resistividade elétrica de amostras de diferentes geometrias. Para isso as amostras devem ser planas e devem possuir uma espessura uniforme.

Em seu artigo ⁸⁸, Van der Pauw descreve seu método da seguinte maneira: para as medidas da resistividade elétrica de uma amostra, quatro contatos de pontas bem finas denominados de M, N, O e P, devem ser dispostos na amostra, Figura 16 (a), onde uma corrente I_{MN} é aplicada a partir do contato M e coletada no contato N, sendo possível medir uma diferença de potencial $V_P - V_O$, definindo assim, a resistência $R_{MN,OP}$ com sendo:

$$R_{MN,OP} = \frac{V_P - V_O}{I_{MN}} \quad (3.26)$$

Analogamente, foi definido que:

$$R_{NO,PM} = \frac{V_M - V_P}{I_{NO}} \quad (3.27)$$

Seu método é baseado em um teorema onde existe uma relação entre $R_{MN,OP}$ e $R_{NO,PM}$ dada por:

$$\exp\left(\frac{-\pi d}{\rho} R_{MN,OP}\right) + \exp\left(\frac{-\pi d}{\rho} R_{NO,PM}\right) = 1 \quad (3.28)$$

Em amostras simétricas, onde M e O são colocados na mesma linha de simetria, e N e P dispostos simetricamente em relação a esta linha, Figura 16 (b). É possível obter a seguinte relação obtida do teorema da reciprocidade:

$$R_{MN,OP} = R_{NO,PM} \quad (3.29)$$

Assim, pode-se reescrever a Equação 3.28 da seguinte maneira:

$$2\exp\left(\frac{-\pi d}{\rho} R_{MN,OP}\right) = 1 \quad (3.30)$$

A partir de algumas manobras matemáticas é possível obter a Equação 3.31 que determina ρ para o caso em que a amostra é totalmente simétrica, sendo assim, necessário apenas uma medida da resistência da amostra.

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)} R_{MN,OP} \quad (3.31)$$

Mas de forma geral, os contatos não são dispostos de forma simétrica, seja pelo seu manuseio ou pela não uniformidade da amostra. Sendo assim, não é possível expressar ρ somente com funções conhecidas como na Equação 3.31. Neste caso, ρ é calculada pela seguinte equação:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)} R_{MN,OP} \frac{R_{MN,OP} + R_{NO,PM}}{2} f, \quad (3.32)$$

onde f é um fator geométrico baseado na simetria da amostra, e é uma função somente da relação $R_{MN,OP}/R_{NO,PM}$, a qual é especificada pela Equação 3.33. Assim para determinar ρ , deve-se primeiro obter f , que varia entre 0 e 1 (sendo igual a um, nos casos em que os contatos estão dispostos simetricamente em relação uns aos outros), a partir do valor da razão $R_{MN,OP}/R_{NO,PM}$,

$$\cosh \left\{ \frac{(R_{MN,OP}/R_{NO,PM}) - 1 \ln(2)}{(R_{MN,OP}/R_{NO,PM}) + 1 f} \right\} = \frac{1}{2} \exp \frac{\ln(2)}{2} \quad (3.33)$$

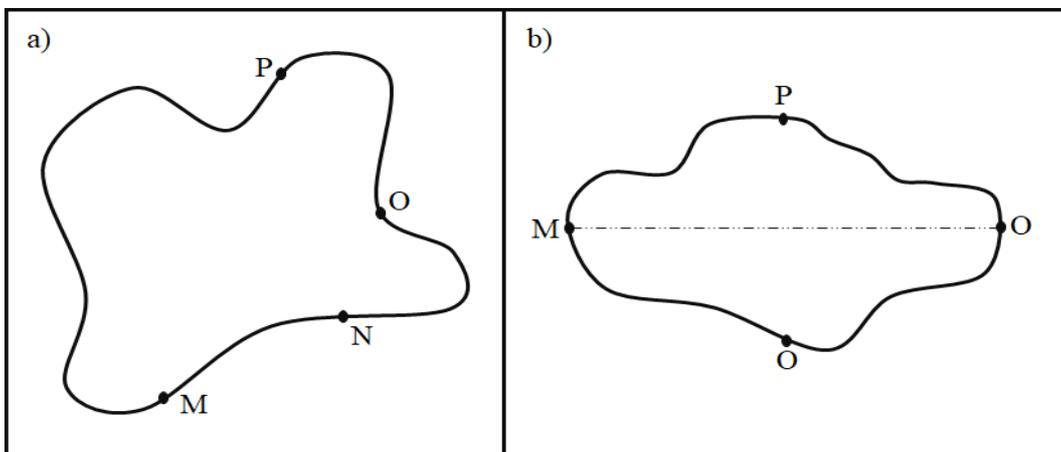


Figura 16. (a) Quatro contatos denominados de M, N, O e P, dispostos na mesma amostra e (b) M e O são colocados na mesma linha de simetria, e N e P dispostos simetricamente em relação a esta linha.

Assim, numa mesma medida é possível obter resultados referentes ao efeito hall e ao método Van der Pauw.

3.6 Propriedades ópticas dos materiais

Diferentes fenômenos físicos podem ocorrer a partir da interação da radiação eletromagnética com os materiais sólidos, dentre eles, a absorção e a transmissão são os de maior interesse no estudo de materiais que são utilizados na fabricação de dispositivos optoeletrônicos. Todos esses fenômenos são dependentes da natureza do material e da energia da radiação incidente ⁸⁹. O estudo da interação dos diferentes tipos de radiação eletromagnética com a matéria é chamado de espectroscopia.

Nos materiais semicondutores, a absorção ocorre quando a energia da radiação eletromagnética incidente é equivalente ao *gap* de energia existente entre as bandas de valência e de condução. Dessa maneira, os elétrons absorvem o fóton e sofrem transições a partir do estado fundamental para estados de maior energia ⁹⁰⁻⁹³. A energia de transição é específica para cada estrutura molecular. Quanto maior o *gap* de energia, maior será a energia requerida para promover o elétron, ocorrendo transições em curtos comprimentos de onda e vice-versa, produzindo diferentes tipos de excitações. Sendo assim, é possível identificar a estrutura das moléculas ou átomos que compõem os materiais. As transições possíveis entre os níveis de energia de um material estão representadas na Figura 17, onde σ , π e n são os três tipos de elétrons presentes em uma molécula orgânica, definidas, nessa ordem, como: elétrons presentes em ligações sigma, elétrons presentes em ligações pi e elétrons não-ligados. A energia requerida para essas transições, em ordem crescente, pode ser representada como: $n \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \pi \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$. A partir do estudo das transições eletrônicas ocorridas entre níveis de energia é possível relacionar o pico de absorção com o tipo de ligação que existe no material que está sendo estudado, já que compostos diferentes absorvem luz de diferentes comprimento de ondas ⁹⁴⁻⁹⁸.

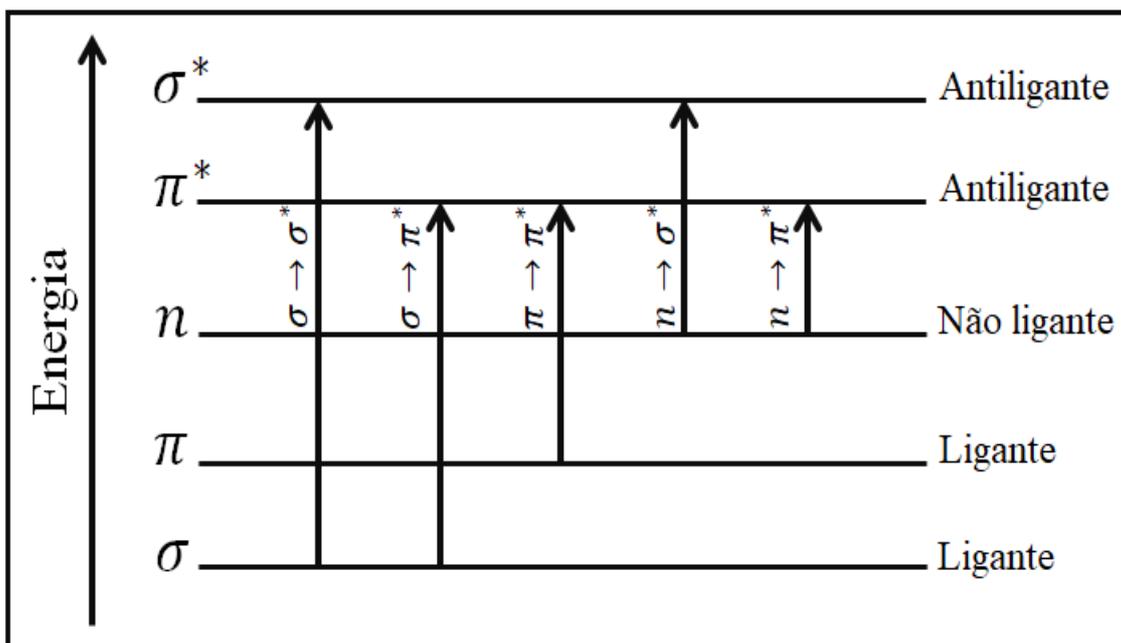


Figura 17. Níveis de transições eletrônicas.

A transmissão da radiação eletromagnética ocorre quando a energia da radiação incidente não corresponde ao *gap* de energia. Esse efeito ocorre em materiais que apresentam alto *gap* de energia. Sendo assim, são transparentes, pois a energia requerida para que ocorra a transição de elétrons do estado fundamental para o estado excitado é muito alta. Assim, os elétrons vibram com a incidência da radiação, e essas vibrações são passadas para os átomos vizinhos através do material e são reemitidas no lado oposto à da radiação incidente ^{92,93,99}.

Os metais são opacos para a maioria das radiações eletromagnéticas, desde as ondas de rádio até parte do ultravioleta, pois como não apresentam *gap* de energia em sua estrutura, as energias dessas radiações excitam os elétrons para os estados não ocupados na banda de condução ⁹¹. Os metais são transparentes às radiações de alta energia, raios-X e raios gama ⁹².

Nos materiais isolantes, o *gap* de energia entre as bandas de valência e de condução é alto, em torno de 7 eV. Por esse motivo o fenômeno de absorção não ocorre para radiações que possuam energias menores do que este valor, sendo assim a luz é transmitida através do material. Nos isolantes, o fenômeno de absorção somente ocorre para uma faixa da radiação ultravioleta que apresenta altas energias em menores comprimentos de onda ^{91,92}.

Os semicondutores apresentam um *gap* de energia menor do que os isolantes, neste caso, o fenômeno de absorção ocorre, caso o contrário, correrá a transmissão ^{91,92}.

A quantidade de luz absorvida ou transmitida através de um material é medida com um instrumento chamado de espectrofotômetro. Esses equipamentos, em geral, possuem uma fonte luz, uma grade de difração ou um prisma que separa a luz em seus diversos comprimentos de onda, uma cubeta onde é colocada a amostra a ser analisada, um detector que mede a quantidade de luz absorvida pela amostra e um amplificador. Os resultados são mostrados em um espectro de absorção ou transmissão em um gráfico como uma função do comprimento de onda ^{98,100}.

Transmitância é a fração de luz que passa pela amostra, e é medida utilizando a Equação 3.34, onde T é a transmitância, I é a intensidade da radiação transmitida e I_0 é a intensidade da radiação incidente. Os valores da transmitância vão de 0 a 1, mas ela é normalmente expressa em porcentagem de transmitância, que varia entre 0 e 100%.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.34)$$

$$A = -\log(T) \quad (3.35)$$

A absorvância A da amostra, dada pela Equação 3.35, é definida como o logaritmo negativo da transmitância.

3.6.1 Cálculo do *gap* de energia

O *gap* de energia de um material semicondutor pode ser obtido através da técnica de absorção óptica, pois, como visto anteriormente, a absorção ocorre a partir da transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução, e para que esse fenômeno ocorra, a energia absorvida pelo elétron deve ser igual à energia do *gap*. O *gap* de energia de um semicondutor pode ser calculado utilizando a equação de Tauc dada pela Equação 3.36. Nesta equação, α é o coeficiente de absorção, $h\nu$ é a energia do fóton, E_g é a energia do *gap* e n é um valor que caracteriza o tipo de transição predominante $n = 2$ para transições diretas e $n = 1/2$ para transições indiretas. Utilizando a Equação 3.36 e gerando um gráfico em função da energia do fóton, uma linha reta será obtida para a transição direta, e podem existir duas linhas retas para uma transição indireta,

correspondendo a absorção e a emissão do fóton, como será melhor explicado nos próximos parágrafos. O *gap* de energia é obtido pelo intercepto da linha reta com o eixo de energia do fóton em $(\alpha h\nu)^n = 0$ ¹⁰¹⁻¹⁰⁷.

$$(\alpha h\nu)^n \approx (h\nu - E_g)^n \quad (3.36)$$

O estado de energia máxima na banda de valência e o estado de energia mínima da banda de condução dos semicondutores são caracterizados por um momento e vetor de onda \vec{k} no centro na zona de Brillouin, associado com o movimento dos elétrons na rede do cristal, onde $\vec{P} = \hbar\vec{k}$. A diferença entre *gap* direto e *gap* indireto está relacionada ao valor do \vec{k} para os estados de energia máxima da banda de valência e mínima da banda de condução como mostra a Figura 18 ¹⁰⁸⁻¹¹⁰.

Em um semicondutor de *gap* direto, Figura 18 (a), o estado de energia mínima da banda de condução e o estado de energia máxima da banda de valência estão situados no centro da zona onde $\vec{k} \approx 0$. Para que haja a absorção e a emissão de um fóton, a energia e o momento devem ser conservados, neste caso, o elétron situado no topo da banda de valência absorve um fóton de energia $h\nu_{fóton}$, é excitado para a banda de condução, e quando decai se recombina com um buraco na camada de valência formando um par elétron-buraco. A energia é conservada pela emissão de um fóton com energia igual a da transição como mostra a Equação 3.37. Não há alteração nos valores do momento como mostra a Equação 3.38, pois o momento do fóton é aproximadamente igual a zero devido ao fato de estar relacionado com o seu comprimento de onda λ , uma vez que o comprimento de onda do fóton é muito longo quando comparado ao da célula unitária dos semicondutores ^{108,109,111-114}.

$$E_i + h\nu_{fóton} = E_f \quad (3.37)$$

$$k_i = k_f \quad (3.38)$$

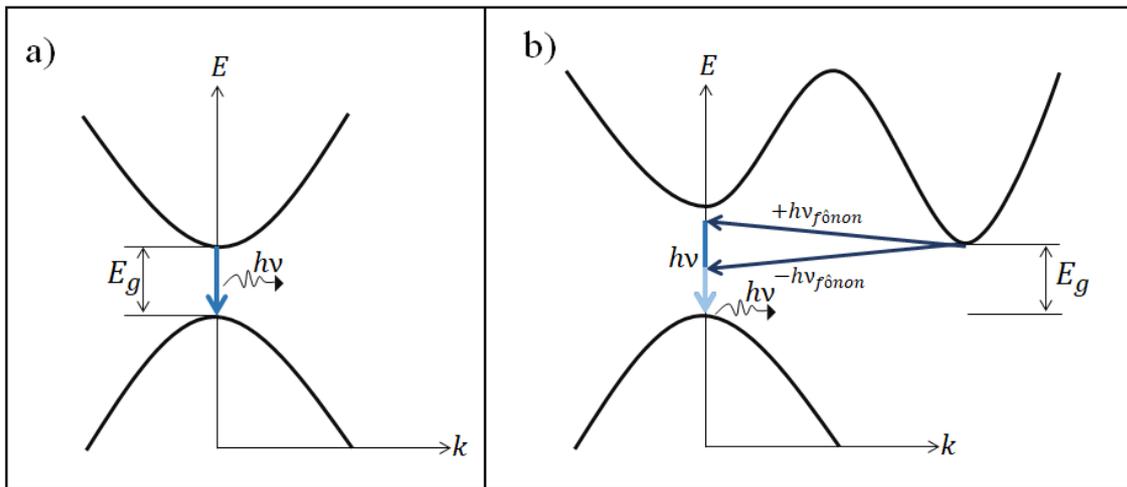


Figura 18. (a) *Gap* direto e (b) *gap* indireto.

Em um semicondutor de *gap* indireto, Figura 18 (b), o estado de energia mínimo da banda de condução está situado em valores de $\vec{k} \neq 0$. Nesse caso, um elétron não pode ser excitado da banda de valência para a banda de condução apenas pela absorção de um fóton, sendo necessário também a absorção ou a emissão de um fônon com energia $h\nu_{f\acute{o}non}$ e momento \vec{q} . Da mesma maneira, para a criação de um par elétron-buraco, é necessário que haja também a absorção ou emissão de um fônon, conservando tanto a energia, como mostra a Equação 3.39, quanto o momento, como mostra a Equação 3.40

108–111.

$$E_i + h\nu_{f\acute{o}ton} \pm h\nu_{f\acute{o}non} = E_f \quad (3.39)$$

$$k_i \pm \vec{q} = k_f \quad (3.40)$$

3.7 Difração de raios-X

A produção de raios-X, mostrada na Figura 19, acontece pela aceleração de elétrons que adquirem energia cinética através da diferença de potencial entre o cátodo de um tubo catódico e um alvo metálico que funciona como ânodo. Quando os elétrons de alta energia atingem o alvo, elétrons da camada K são retirados dos átomos e liberados na forma de fotoelétrons, fazendo com que haja vacâncias nessa camada. Para ocupar essas vacâncias,

elétron das camadas mais externas decaem à camada K, liberando energia na forma de fótons de raios-X.

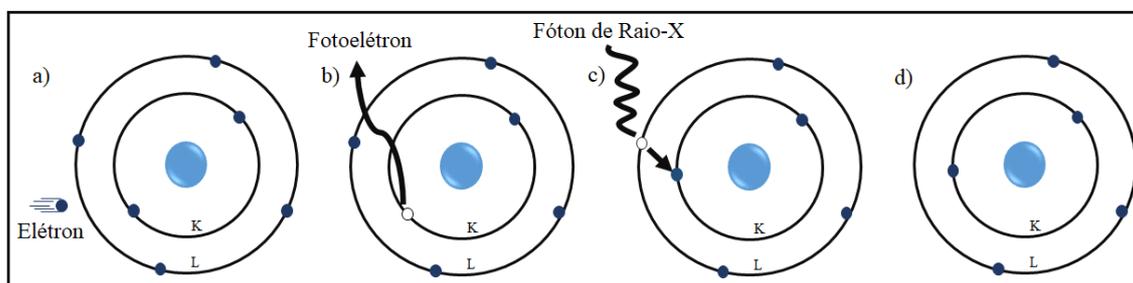


Figura 19. Processo de geração de raios-X.

Por conta do seu comprimento de onda, os raios-X são muito utilizados para a determinação de estruturas de materiais em escala atômica, fenômeno observado pela primeira vez em 1912 pelo físico Max Von Laue que conseguiu analisar a estrutura de uma amostra cristalina a partir da difração de raios-X¹¹⁵⁻¹¹⁷. Em 1913, Sir William Henry Bragg juntamente com seu filho Sir William Lawrence Bragg descreveu quais seriam as condições para que esse fenômeno ocorresse de maneira que fosse possível obter os ângulos onde seriam encontrados os picos de intensidade máxima de difração, para isso, seria necessário que houvesse interferências construtivas dos feixes dos raios-X difratados, sendo possível a determinação da estrutura cristalina de qualquer material, desde que a distância entre os planos cristalinos seja da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios-X. Mais tarde essa relação passou a ser conhecida como lei de Bragg, dada pela Equação 3.42, que pode ser deduzida partindo da Figura 20, onde as linhas horizontais representam um conjunto de planos cristalográficos paralelos separados por uma distância d . Quando um feixe de raios-X de comprimento de onda λ incide sobre um cristal, cada um dos átomos dos planos paralelos reflete essa radiação formando um ângulo θ . As interferências construtivas ocorrerão somente quando as ondas refletidas pelos vários planos estiverem em fase¹¹⁷⁻¹²¹. Para que isso ocorra, a diferença do caminho óptico entre os dois feixes, que é igual a $BC + CD$, deve ser igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda. Pela figura, vemos que $BC + CD$ é igual a $2d\sin\theta$, logo:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.41)$$

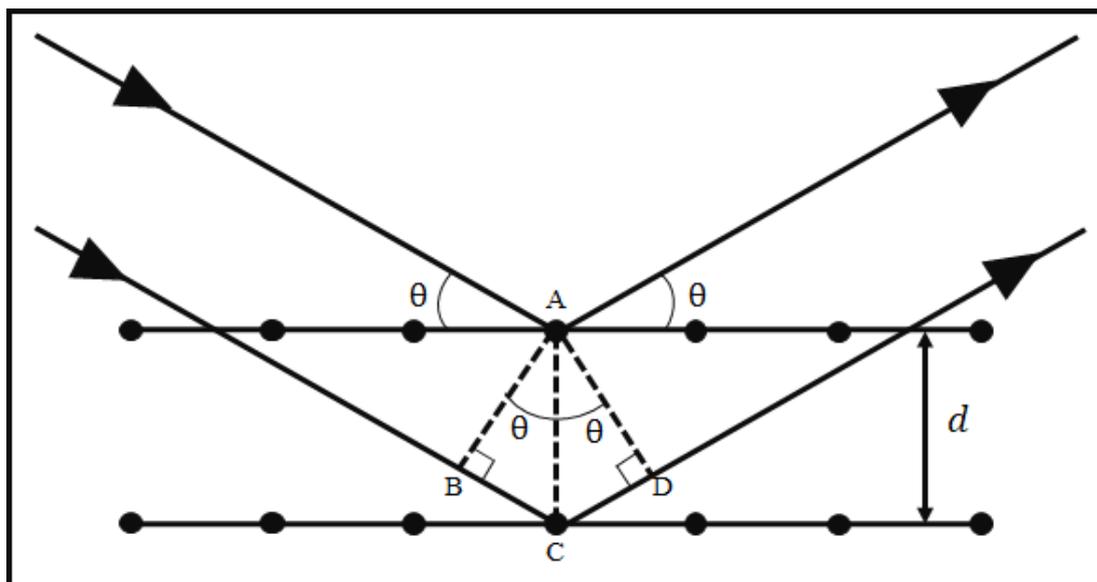


Figura 20. Difração de raios-X por um cristal.

3.8 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman consiste é uma técnica de caracterização não destrutiva, rápida e sem a necessidade de preparação especial da amostra, que fornece a identificação de materiais orgânicos e inorgânicos a partir da interação entre radiação e matéria. A análise é feita a partir da incidência de um feixe de radiação laser (monocromático) em um material, que ao atingi-lo, é espalhado em todas as direções, gerando luz de mesma frequência ou de frequência diferente da luz incidente. Em um espalhamento elástico, chamado de espalhamento Rayleigh, Figura 21, a luz espalhada pelo material é da mesma frequência da luz incidente. Nesse caso, nenhum tipo de informação vibracional molecular estará contido no espalhamento. No espalhamento inelástico, a luz espalhada pelo material é de energia diferente da luz incidente, essa diferença de energia corresponde à transição vibracional da molécula, sendo específica do material que está sendo analisado, possibilitando obter informações sobre a composição química do mesmo. Esse fenômeno é chamado de espalhamento Raman, em homenagem ao indiano Chandrasekhara Venkata Raman, que observou esse fenômeno experimentalmente em 1928.

O espalhamento Raman pode ocorrer a partir de dois processos, o Stokes e o Anti-Stokes, Figura 21. Quando a frequência da radiação espalhada é menor do que a

frequência da radiação incidente, o processo é denominado Stokes. Nesse caso, com a incidência de um fóton, com energia $h\nu_0$, sobre uma molécula, um elétron de um estado vibracional fundamental de energia E_0 e frequência ν_0 é excitado para um nível virtual onde interage com a rede cristalina emitindo um fônon e rapidamente decai para um nível vibracional de energia E_1 e frequência ν maior do que a inicial. Assim, a molécula absorve energia do fóton que é reemitido com energia menor do que a inicial, $h\nu_0 - \Delta\nu$. No processo anti-Stokes, o espalhamento cede energia ao fóton, nesse caso, a molécula está em um estado vibracional de energia E_1 e frequência ν , é excitado para um nível virtual onde interage com a rede cristalina absorvendo um fônon e decai para o nível vibracional fundamental de energia E_0 e frequência ν_0 . Nesse processo, um fóton com energia $h\nu_0 + \Delta\nu$ é reemitido.

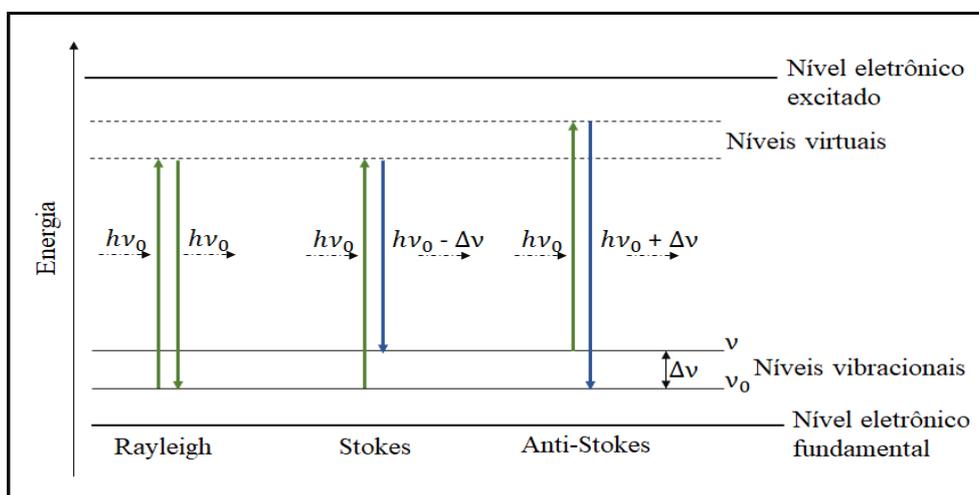


Figura 21. Espalhamento Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.

O espalhamento Stokes produz maior intensidade de sinal em relação ao espalhamento anti-Stokes. Além disso, a maioria das moléculas, em temperatura ambiente, estão presentes no seu nível vibracional fundamental. Sendo assim, há uma ocorrência do espalhamento Stokes muito maior do que anti-Stokes. Por essas razões, o espalhamento Stokes é o mais utilizado na espectroscopia Raman. Para isso, são utilizadas radiações da região do visível e do infravermelho próximo, por possuírem energia muito maior do que a energia entre os níveis vibracionais.

Assim, a partir da radiação espalhada de um material anteriormente iluminado, é possível obter um espectro Raman em que em seu eixo das abscissas estão as frequências dos modos vibracionais do material denominando de deslocamento Raman dado em unidades de cm^{-1} . No eixo das ordenadas aparece a intensidade da radiação espalhada,

representado em unidades arbitrárias. Cada material fornece um espectro diferente de todos os outros materiais, é como sua impressão digital. A partir desse espectro gerado é possível identificá-lo, e, além disso, detectar possíveis alterações composicionais e estruturais do material analisado.

O efeito Raman neste trabalho foi derivado partindo de uma interpretação clássica como descrito matematicamente no apêndice C deste trabalho, onde é visto que a molécula vibra com uma frequência dependente da massa reduzida e da força de ligação. Sendo assim, cada molécula apresentará frequências únicas, podendo ser medidas através da mudança na polarizabilidade da molécula, que está relacionada com a quantidade de deformação da nuvem de elétrons na mesma, responsável pela ativação do efeito Raman. A mudança na polarizabilidade da molécula ocorre devido ao momento de dipolo induzido pelo campo elétrico da radiação incidente. Assim, o momento de dipolo induzido \vec{P} é proporcional a polarizabilidade da molécula α e ao campo elétrico da radiação incidente \vec{E} , ou seja:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}. \quad (3.42)$$

O campo elétrico da radiação incidente é dado por:

$$\vec{E} = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (3.43)$$

onde E_0 é a intensidade e ν_0 a frequência do campo elétrico da radiação incidente. Assim, temos que o momento de dipolo induzido será dado por:

$$\vec{P} = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t). \quad (3.44)$$

Para pequenas amplitudes, a polarizabilidade pode ser descrita como uma função linear do deslocamento q , e podemos expandi-la em série de Taylor como:

$$\alpha = \alpha_0 + q \left(\frac{\partial \alpha}{\partial t} \right)_{q=0} + \dots \quad (3.45)$$

Com isso, podemos obter a seguinte relação:

$$\vec{P} = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + q_0 \cos(2\pi\nu t) E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial t} \right)_{q=0}. \quad (3.46)$$

O primeiro termo da Equação 3.46 corresponde ao espalhamento Rayleigh, que é o efeito dominante, em que a frequência da luz espalhada é a mesma da luz incidente ν_0 . Expandindo o segundo termo da Equação 3.46 obtemos a Equação 3.47. Nessa última equação $(\nu_0 + \nu)$ corresponde ao deslocamento da frequência incidente para maiores frequências devido ao espalhamento anti-Stokes, e $(\nu_0 - \nu)$ corresponde a redução da frequência incidente devido ao espalhamento Stokes.

$$\frac{1}{2} q_0 E_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial t} \right)_{q=0} \{ \cos(2\pi(\nu_0 + \nu)t) \cos(2\pi(\nu_0 - \nu)t) \} \quad (3.47)$$

Além de todas as vantagens e facilidades em se usar a espectroscopia Raman, existem também algumas desvantagens, e a principal delas é a fluorescência, que ocorre, principalmente, quando são utilizados lasers na região visível. Nesse caso, a molécula absorve completamente o fóton incidente e é excitada a partir do estado fundamental para um estado eletrônico excitado, perde energia na forma de calor, e de um estado excitado de menor energia a molécula transita para o estado fundamental, reemitindo a radiação com comprimento de onda maior do que foi absorvido. A fluorescência pode impossibilitar o uso da espectroscopia Raman, pois sua forte emissão muitas vezes se sobrepõe ao espalhamento Raman.

3.9 Diodos Orgânicos Emissores de Luz

OLEDs são dispositivos eletrônicos construídos a partir de semicondutores orgânicos, que emitem luz quando são submetidos a uma tensão elétrica¹²². Comparado aos LEDs tradicionais, eles são mais finos, apresentam baixo custo e podem ser construídos em substratos flexíveis¹²³⁻¹²⁶. Os semicondutores orgânicos são constituídos de compostos orgânicos onde a interação entre orbitais π (ligante) e π^* (antiligante) dão origem às bandas de energia, que de forma muito semelhante aos semicondutores

inorgânicos, correspondem, respectivamente, a banda de valência e a banda de condução, onde o nível do orbital molecular mais alto ocupado é chamado de HOMO (do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) e o nível do orbital molecular mais baixo desocupado é chamado de LUMO (do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)^{127,128}.

A arquitetura de um OLED, a depender da aplicação desejada, pode variar em número de camadas dos materiais semicondutores orgânicos, mas geralmente o mesmo é composto por uma camada injetora de buracos (CIB), uma camada transportadora de buracos (CTB) e uma camada eletroluminescente (CE), todas elas depositadas entre o ânodo e o cátodo sobre um substrato. Os materiais utilizados como ânodos e cátodos têm como função fornecer cargas elétricas para a CE. A CIB é composta por materiais que facilitam a injeção eficiente de buracos do ânodo para a camada transportadora de buracos. A CTB tem como função transportar os buracos derivados do ânodo para a CE que é conhecida como zona de recombinação, pois é nela que ocorre a recombinação dos elétrons e buracos, onde se dá a emissão de luz. Essa camada também funciona como transportadora de elétrons (CTE). Dessa maneira, sua função também é melhorar o transporte dos elétrons vindos do cátodo e injetados na mesma¹²⁹. Para a emissão de luz, uma tensão deve ser aplicada através do OLED, e com o ânodo positivo em relação ao cátodo, elétrons são injetados (via *hopping*) do cátodo no LUMO da CE, enquanto os buracos são injetados do ânodo para o HOMO da CIB. Esse processo ocorre de molécula para molécula até a CE, nela uma fração de elétrons e buracos se recombinam, através da atração de Coulomb, formando éxcitons (quase-partícula formada por um elétron e um buraco ligados que transporta energia, mas não possui carga)^{129,130}. Um éxciton pode estar em um estado singleto ou em um estado tripleto, dependendo de como os spins do elétron e do buraco foram combinados. Estatisticamente, três éxcitons tripletos serão formados para cada éxciton singleto, logo, 25% dos éxcitons formados terão spin total $S=0$ (antissimétricos) e 75% deles terão spin total $S=1$ (simétricos). A emissão de luz ocorre a partir das transições eletrônicas radiativas, de um nível de energia excitado para outro nível de menor energia, dos éxcitons singletos (transições permitidas), dando origem a fluorescência, e dos éxcitons tripletos (transições proibidas) que dão origem a fosforescência, nas quais se divide a luminescência. Esses processos são explicados pelas regras de seleção de simetria e podem ser melhor entendidos analisando a Figura 22.

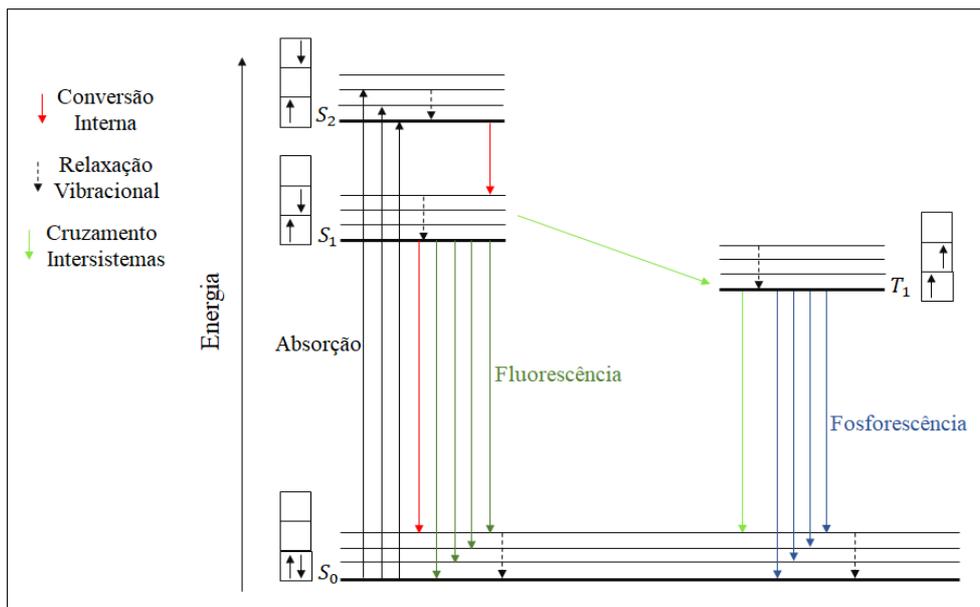


Figura 22. Fluorescência e fosforescência.

O estado fundamental é singlete, denominado por S_0 , onde os estados excitados podem ser singletos S_1 ou S_2 , e tripletos T_1 . As transições são permitidas quando o estado inicial e o estado final têm a mesma multiplicidade (o mesmo spin). Sendo assim, apenas os éxcitons de singlete participam da emissão fluorescente devido ao decaimento do estado excitado para o estado fundamental ter diferença de spin total $S=0$, sendo permitidas pela regra de seleção, limitando a eficiência quântica dos dispositivos fluorescentes em apenas 25%. Pelas regras de seleção de spin, é proibida a transição direta entre estados de singletos e estados de tripletos, mas através de interações spin-órbita (os spins se misturam) a regra de seleção é relaxada, o que facilita o cruzamento intersistemas (transição não-radiativa entre dois estados eletrônicos de multiplicidades diferentes) convertendo os estados singletos, excitados em um nível superior, em estados tripletos e emitindo-os através de fosforescência, ou por processo não radiativo, possibilitando que OLEDs fosforescentes atinjam 100% de eficiência quântica ¹³¹⁻¹³⁶.

O ânodo é geralmente constituído por um TCO (Óxido Condutor Transparente, do inglês *Transparent Conductive Oxide*) depositado geralmente por *sputtering*, sendo o ITO o mais comumente utilizado. Mas devido à escassez do índio, o ITO tem se tornado cada vez mais caro, podendo ser raro em poucos anos. Assim, outros materiais têm sido estudados e utilizados como ânodo, entre eles está o grafeno que foi utilizado neste trabalho para a fabricação dos OLEDs. Ele pode ser crescido por diferentes técnicas, sendo o crescimento por CVD o que possibilita crescer filmes em grandes áreas. Esses materiais têm sido utilizados como ânodo devido a sua alta transparência no visível e sua

alta função trabalho, sendo a última necessária para vencer a barreira potencial e atingir o HOMO da próxima camada com facilidade, aumentando a eficiência do dispositivo. Esse fato pode ser melhor explicado analisando a Figura 23, que apresenta um dispositivo monocamada, ou seja, composto apenas de uma camada orgânica que é a CE crescida entre o ânodo e o cátodo, onde φ_A , φ_C , φ_{LUMO} , φ_{HOMO} , Δ_b e Δ_e são, nessa ordem, a função trabalho do ânodo, a função trabalho do cátodo, a energia do LUMO, a energia do HOMO, a barreira de potencial para injeção de buracos e a barreira de potencial para a injeção de elétrons. É importante que o material utilizado como ânodo apresente alta condutividade e alta função trabalho para vencer a Δ_b . Da mesma maneira o material utilizado como cátodo precisa ter alta condutividade e baixa função trabalho para vencer a Δ_e ^{125,128}. Vencidas essas barreiras de potenciais, o funcionamento do OLED segue como descrito anteriormente. Neste trabalho o material utilizado como ânodo foi o alumínio depositado por evaporação térmica, que apresenta função trabalho de aproximadamente 4.2 eV ¹³⁷.

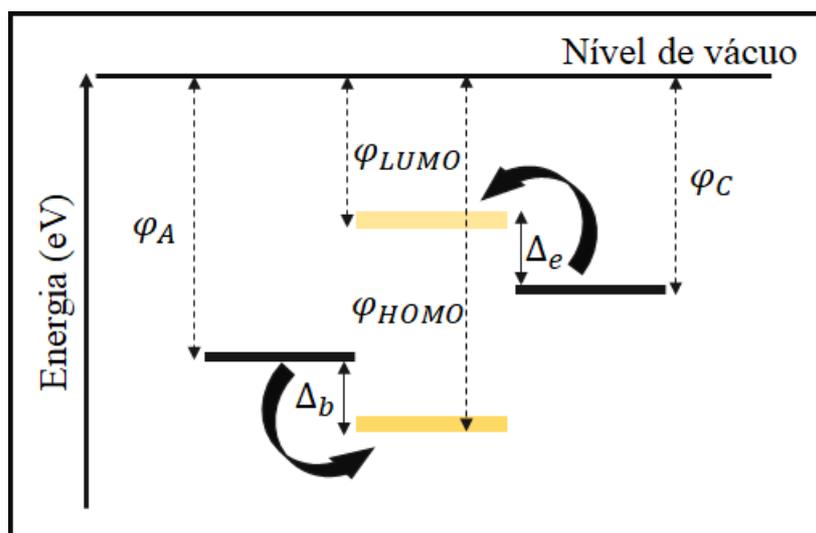


Figura 23. Representação ilustrativa de um dispositivo monocamada, onde φ_A , φ_C , φ_{LUMO} , φ_{HOMO} , Δ_b e Δ_e são, nessa ordem, a função trabalho do ânodo, a função trabalho do cátodo, a energia do LUMO, a energia do HOMO, a barreira de potencial para injeção de buracos e a barreira de potencial para a injeção de elétrons.

Existe uma quantidade ilimitada de materiais orgânicos que podem ser utilizados na composição dos OLEDs. Neste trabalho, optamos por construí-los com três camadas orgânicas: O CuPc (Ftalocianina de cobre(II)) como CIB, o β -NPB (N,N' -Di(2-naftil - N,N' -difenil)-1,1'-bifenil-4,4'-diamina) como CTB e o Alq3 (Tris(8-hidroxiquinolina) de

alumínio) como CE e CTE, suas estruturas moleculares são dadas, respectivamente, por: $C_{32}H_{16}N_8Cu$ (Figura 24 (b)), $C_{44}H_{32}N_2$ (Figura 24 (c)) e $C_{27}H_{18}AlN_3O_3$ (Figura 24 (a)). Para um bom funcionamento dos OLEDs, conhecer a energia do LUMO e do HOMO das camadas semicondutoras é de extrema importância. O CuPc, o β -NPB e o Alq3, apresentam, nessa ordem, os seguintes valores de energia do HOMO e do LUMO: 5,2 e 3,5 eV, 5,5 e 2,4 eV e 5,6 e 2,9 eV ^{138–140}. O comprimento de onda da luz emitida dependerá do *gap* de energia entre o LUMO e o HOMO da CE, sendo assim, emitirão com comprimentos de onda na faixa do visível, já que o *gap* dos materiais semicondutores varia entre 1,5 e 3,5 eV. Todas as camadas semicondutoras foram crescidas por evaporação térmica.

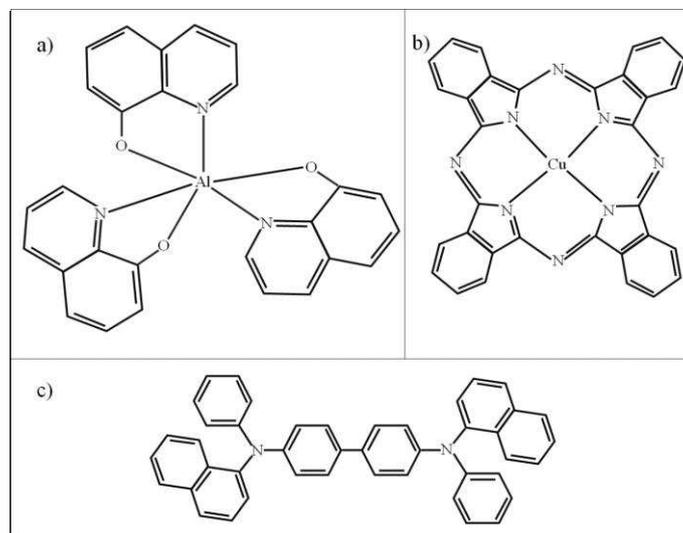


Figura 24. Estruturas moleculares do (a) Alq3, (b) CuPc e (c) β -NPB.

3.9.1 Fluxo luminoso, intensidade luminosa e luminância]

Os dispositivos emissores de luz podem ser caracterizados pelo fluxo luminoso Φ_v , intensidade luminosa I_v e luminância L_v .

O Φ_v é uma medida da quantidade de luz visível que uma fonte de luz emite (unidade no SI é o lúmen (lm)), sendo determinada pela Equação 3.48. Nesta equação, K_m é a eficiência luminosa espectral máxima com valor igual a 683 lm/W, $\Phi_e(\lambda)$ é o fluxo radiante que mede toda a radiação eletromagnética que uma fonte de luz emite e $V(\lambda)$ representa a resposta fotóptica normalizada do olho mostrada no gráfico da Figura 25.

$$\Phi_v = K_m \int_{380}^{780} \Phi_e(\lambda) V(\lambda) d\lambda \quad (3.48)$$

$\Phi_e(\lambda)$ é obtida a partir do gráfico normalizado do espectro de eletroluminescência característico do dispositivo emissor de luz e da curva de responsividade espectral do sensor, dada em A/W , utilizado para as medidas. Neste trabalho, o sensor utilizado para as medidas é da Newport, modelo 918D-SL-OD3, com a curva de responsividade mostrada no gráfico da Figura 25.

A I_v (unidade no SI é candela (cd)) é o Φ_v por unidade de ângulo sólido Ω (unidade SI esterradiano (sr)) em uma direção específica como segue:

$$I_v = \frac{\Phi_v}{\Omega} \quad (3.49)$$

Como um OLED é considerado como uma fonte lambertiana, a I_v é dada por Φ_v/π .

A L_v é dada pela razão entre a I_v emitida por uma superfície em uma dada direção e a área dessa superfície em m^2 (unidade no SI (cd/m^2)).

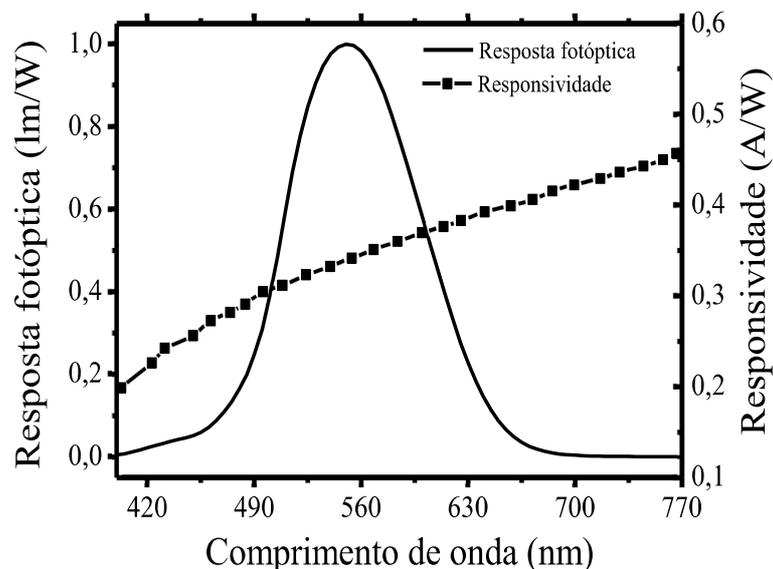


Figura 25. Curvas da resposta fotóptica, estabelecida de acordo com a CIE, e da responsividade do sensor fornecida pelo fabricante.

3.9.2 Diagrama de cromaticidade

A cor da luz emitida através de um dispositivo emissor de luz pode ser obtida através do diagrama de cromaticidade, mostrado na Figura 26. A partir desse diagrama é possível definir quantitativamente a cor emitida pelo dispositivo, independente da sensibilidade do olho humano, em um plano bidimensional a partir das coordenadas de cromaticidade x e y ¹⁴¹⁻¹⁴³. O diagrama de cromaticidade foi proposto pela Comissão Internacional de Iluminação e Cor CIE (do francês *Commission Internationale de l'Éclairage*), com o objetivo de padronizar a representação das cores a partir de um observador padrão (possui visão normal).

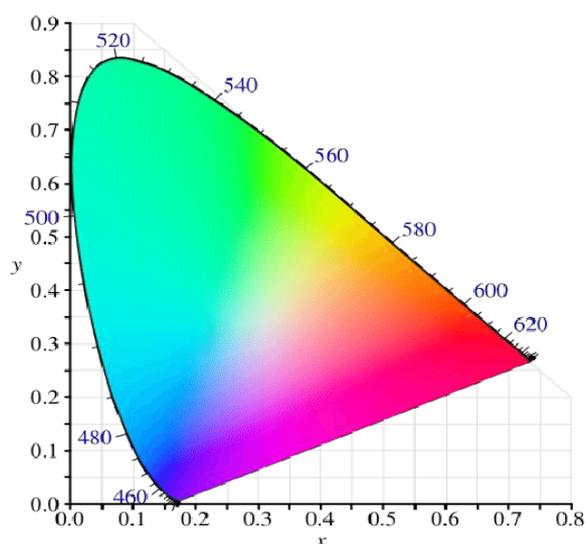


Figura 26. Diagrama de cromaticidade ¹⁴³.

As coordenadas cromáticas x , y e z , dadas pelas Equações 3.50, 3.51 e 3.52, são obtidas em função dos valores tri-estímulos X , Y e Z , obtidos pelas Equações 3.53, 3.54 e 3.55, que definem quantitativamente todas as cores do espectro visível formadas pela adição de quantidades necessárias das cores primárias. Os valores tri-estímulos são obtidos levando em consideração a distribuição de energia espectral da fonte de luz $S(\lambda)$, as funções do observador padrão $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$, definidos pela CIE, e a refletância do objeto $R(\lambda)$ ¹⁴²⁻¹⁴⁵, com K definido pela Equação 3.56.

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (3.50)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (3.51)$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (3.52)$$

$$X = K \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{x}(\lambda) R(\lambda) d\lambda \quad (3.53)$$

$$Y = K \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{y}(\lambda) R(\lambda) d\lambda \quad (3.54)$$

$$Z = K \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{z}(\lambda) R(\lambda) d\lambda \quad (3.55)$$

$$K = \frac{100}{\int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda} \quad (3.56)$$

3.10 Descrição das técnicas utilizadas para o crescimento dos filmes de carbono e de grafeno.

3.10.1 Pulverização catódica com radiofrequência assistida por um campo magnético constante

Pulverização catódica (do inglês *sputtering*) é um dos métodos utilizados para o crescimento de filmes finos. O processo acontece a partir da ejeção de átomos ou moléculas de um material que compõem um alvo devido ao seu bombardeamento com partículas energéticas geradas em um plasma. O processo ocorre no interior de uma

câmara de deposição em vácuo onde contém dois eletrodos opostos um ao outro, o ânodo, onde são colocados os substratos em porta substratos, e o cátodo onde está o alvo. Quando uma alta tensão de corrente contínua (DC do inglês *direct current*) ou alternada em radiofrequência (RF) é aplicada entre esses dois eletrodos, em uma atmosfera de gás inerte (geralmente argônio por seu baixo custo), elétrons são emitidos do cátodo e acelerados em direção ao ânodo, adquirindo energia cinética capaz de arrancar outros elétrons dos átomos e moléculas da atmosfera residual, surgindo assim, íons e mais elétrons estabelecendo um plasma de cor característica das transições de nível de energia no gás. Os íons positivos do gás se movem em direção ao cátodo atingindo a superfície do alvo, e como resultado do impacto são gerados átomos neutros pulverizados que são ejetados do alvo e elétrons secundários. Parte dos átomos pulverizados viajam até atingir os substratos, condensando e formando filmes. Já os elétrons secundários se unem ao plasma aumentando a ionização do gás.

Com a utilização de uma fonte de corrente contínua só é possível a pulverização de alvos condutores, já que em materiais isolantes a corrente não flui, havendo um acúmulo de cargas na superfície do alvo, interrompendo o processo. Para a pulverização de alvos isolantes é necessário o uso de uma fonte de corrente alternada em alta frequência (13.56 MHz), originada por geradores de RF, onde, os íons ora são atraídos ora são repelidos durante o ciclo de potencial. Os sistemas que utilizam uma fonte de corrente alternada são mais vantajosos pois permitem a pulverização de todos os tipos de materiais.

Alta eficiência de ionização das moléculas, e conseqüentemente, alta taxa de deposição é alcançada em sistemas que fazem o uso de fortes campos magnéticos de confinamento, gerados por ímãs, próximos a área do alvo. Esses sistemas são chamados de *magnetron sputtering* e com eles processo de *sputtering* se torna muito mais eficiente devido ao aumento da taxa de deposição resultante do confinamento de elétrons próximo à superfície do alvo, que acarreta um aumento da densidade do plasma nessa região e com isso, mais átomos são ejetados do alvo. Outro fator que aumenta a eficiência de ionização das moléculas é a trajetória helicoidal dos elétrons secundários ao longo das linhas do fluxo magnético, resultado de o campo magnético ser perpendicular ao campo elétrico. Isso possibilita que eles se desloquem por uma distância mais longa, aumentando a probabilidade de ionização do gás. O esquema ilustrativo do processo de pulverização catódica com radiofrequência assistida por um campo magnético constante (do inglês *RF magnetron sputtering*) está mostrado na Figura 27.

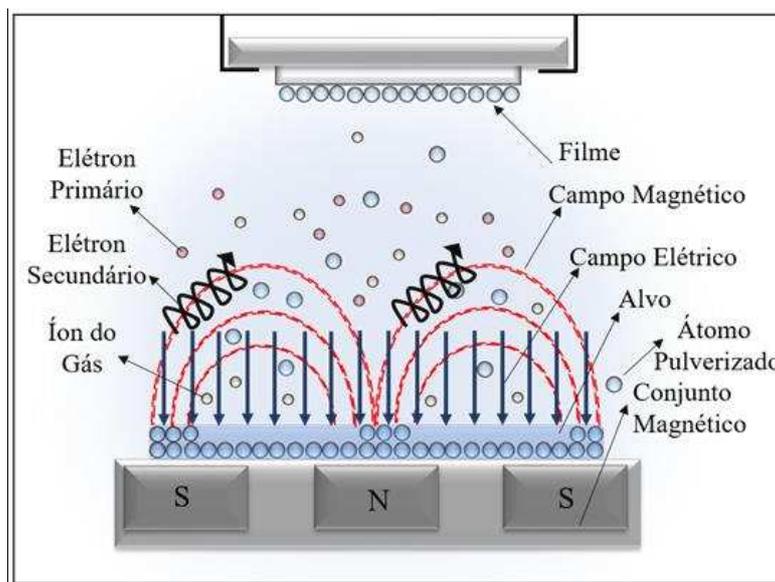


Figura 27. Esquema ilustrativo do processo de sputtering.

O sistema *RF magnetron sputtering* apresenta várias vantagens quando comparadas com outras técnicas para o crescimento de filmes finos, entre elas: uso de baixas temperaturas de deposição sendo possível crescer filmes em substratos sensíveis à temperatura, boa adesão dos filmes nos substratos, alta taxa de deposição, alta uniformidade, controle dos parâmetros de processo, relativamente barata e deposição em grandes áreas¹⁴⁶⁻¹⁴⁸. Outra vantagem é a possibilidade de inserir gases reativos durante o processo, produzindo compostos com estequiometria controlada a partir do controle do fluxo dos gases. Para isso, um gás reativo, normalmente oxigênio ou nitrogênio, é inserido dentro da câmara juntamente com o gás inerte. O gás reativo entra em uma reação química com os átomos que estão sendo depositados no substrato possibilitando a formação de um composto^{149,150}.

3.10.2 Deposição Química de Vapor (CVD)

Para o crescimento dos filmes de grafeno existem os processos de sínteses *top-down* (de cima para baixo) e os *bottom-up* (de baixo para cima). Nas sínteses *top-down*, o grafeno, por meio de processos físicos, é obtido a partir da separação das camadas empilhadas do grafite. Esse procedimento pode ser realizado utilizando as técnicas de esfoliação mecânica¹⁵¹⁻¹⁵⁴, esfoliação química^{155,156} e sínteses químicas^{157,158}. Já nas sínteses *bottom-up*, o grafeno é crescido átomo por átomo ou molécula por molécula,

onde o precursor é tipicamente um líquido ou um gás que sofre um conjunto de reações químicas antes de se condensarem formando estruturas amorfas e/ou cristalinas. Nesse caso, o grafeno pode ser crescido pela técnica de pirólise¹⁵⁹⁻¹⁶¹ e CVD (Deposição química em fase vapor do inglês *Chemical Vapor Deposition*)^{8,162-171}. Todas essas técnicas apresentam vantagens e desvantagens. A escolha entre uma delas se deve ao tipo de aplicação desejada. Com os métodos *bottom-up*, o grafeno é mais suscetível a crescer com defeitos estruturais comparados com os métodos *top-down*, mas eles oferecem a vantagem de crescer grafeno em grandes escalas, o que torna o processo mais barato e mais eficiente. Dentre os métodos *bottom-up*, o CVD apresenta a possibilidade de crescer filmes de grafeno com alto grau de cristalinidade e uniforme em grandes áreas¹⁷²⁻¹⁷⁵, onde os filmes de grafeno podem ser transferidos para qualquer tipo de substrato. Todas essas vantagens fazem dessa técnica uma ótima escolha para crescer filmes de grafeno que poderão ser utilizados em vários tipos de aplicações, como por exemplo, em células solares¹⁷⁶⁻¹⁷⁸ e OLEDs^{3,123,179}.

Utilizando o método CVD, o grafeno é obtido através da deposição química na fase vapor sob atmosfera e temperatura controladas, onde reações químicas transformam moléculas gasosas em material sólido sobre substratos de metal de transição que funcionam como catalisadores, como o irídio (Ir)¹⁸⁰, o paládio (Pd)¹⁸¹, a platina (Pt)^{182,183}, o níquel (Ni)^{184,185} e o cobre (Cu)^{186,187}. Eles são indicados por possuírem orbitais parcialmente preenchidos. Sendo assim, podem adsorver e interagir com hidrocarbonetos¹⁸⁸, além disso, esses metais possuem altos pontos de fusão e ebulição, o que é necessário para serem utilizados como substratos no processo CVD, já que altas temperaturas geralmente são utilizadas durante o crescimento. Dentre os metais de transição, o níquel e o cobre são os mais utilizados, sendo o cobre o substrato catalisador utilizado neste trabalho, devido ao seu baixo custo comparado com os outros metais catalisadores e à baixa solubilidade do carbono no cobre comparado com o níquel¹⁸⁸. As diferenças na solubilidade do carbono se devem aos números atômicos desses metais. Assim, utilizando o níquel como substrato catalisador, o número de camadas de grafeno crescidas é difícil de ser controlado, sendo crescidas ilhas com multicamadas de grafeno¹⁸⁹. Com o cobre, é possível obter um filme contendo uma única camada de grafeno crescida uniformemente em grandes áreas e com alta qualidade¹⁸⁹.

Para garantir que um filme de grafeno de alta qualidade seja crescido em grandes áreas, o cobre deve ser devidamente tratado para remover a camada de óxido nativo em sua superfície (CuO, Cu₂O), que reduz a sua atividade catalítica. Para isso, ele deve ser

rapidamente imerso em uma solução ácida ^{190–192}, o que removerá parcialmente essa camada e também impurezas em sua superfície ¹⁹³. Para completa remoção da camada de óxido, a folha de cobre deve ser tratada termicamente em atmosfera de hidrogênio em temperaturas em torno de 1000 °C ¹⁹³. O tratamento térmico possibilita a formação de vapor de água na reação entre o hidrogênio e o oxigênio que está na superfície do cobre. Dessa maneira, há uma reorganização do substrato deixando sua superfície lisa e limpa ¹⁹⁴. O tratamento térmico também tem a função de mudar a morfologia do cobre, aumentando o tamanho dos grãos, eliminando defeitos estruturais o que facilita o crescimento uniforme do grafeno ^{189,195,196}

Após o tratamento térmico, o substrato de cobre está pronto para receber os átomos de carbono em sua superfície. Para isso, gases reagentes são utilizados, sendo os gases de metano e o de hidrogênio os mais comuns, o metano como fonte de carbono e o hidrogênio como gás diluidor que auxilia na formação de radicais CH_3 , necessários para o crescimento do grafeno ¹⁶⁹. Como fonte de carbono, já foram utilizados em outros trabalhos o PMMA (Polimetilmetacrilato) ¹⁹⁷, e até mesmo alimentos, como biscoitos e chocolates ¹⁹⁸, e insetos ¹⁹⁸. Além do metano e do hidrogênio, o gás de argônio, um gás inerte, também é utilizado, sua função é a de transportar o metano e o hidrogênio em toda síntese.

As reações químicas se iniciam com a dissociação dos hidrocarbonetos em espécies ativas de carbono, que podem ser provocadas por altas temperaturas ^{199–201}, por radiação de alta frequência ^{202–204}, ou por uma plasma ^{205–207}. Neste trabalho, O CVD térmico foi utilizado, assim a dissociação dos gases foi realizada através de altas temperaturas, 1050 °C, dentro de um tubo de quartzo. O processo foi realizado em pressão atmosférica, conhecido como processo APCVD (*Atmospheric Pressure CVD*), mas, durante o crescimento, baixas pressões também podem ser utilizadas, processo conhecido como LPCVD (*Low Pressure CVD*). A diferença no grafeno obtido utilizando esses dois processos será esclarecido nos parágrafos posteriores. Utilizando o processo APCVD, o mecanismo do crescimento do grafeno pode ser descrito como mostra a Figura 28. Após a dissociação dos hidrocarbonetos, as espécies ativas de carbono se difundem em direção ao substrato através da camada limite que é formada entre a superfície do substrato e a camada superior onde ocorrem as dissociações dos hidrocarbonetos, que é chamada de camada ativa. Os hidrocarbonetos serão adsorvidos quimicamente pelo cobre e, ao entrar em contato com a superfície do cobre aquecida, se dissociarão através da desidrogenação, onde os átomos de carbono se difundirão no cobre se combinando com outros átomos de

carbono surgindo os primeiros grãos do grafeno (nucleação), em uma reação heterogênea. Simultaneamente a este processo, haverá a dessorção dos subprodutos da reação na superfície do substrato que, por difusão através da camada limite, se juntarão ao fluxo de gás principal, e serão removidos juntamente com os gases não consumidos no processo para fora do tubo. Após a etapa de crescimento, todo o conjunto é resfriado para a retirada do substrato de cobre contendo o filme de grafeno ^{188,189,208}.

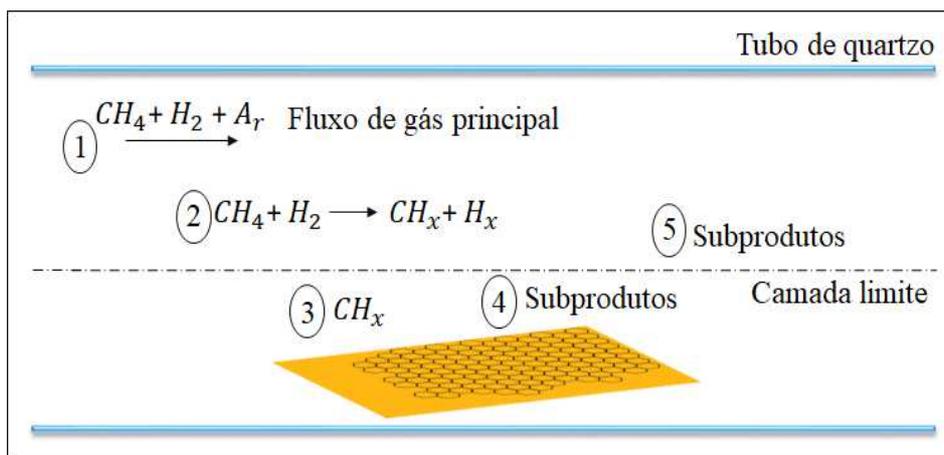


Figura 28. Mecanismo do crescimento do grafeno utilizando o processo APCVD.

A qualidade dos filmes de grafeno crescidos por CVD térmico é influenciada pela temperatura, pressão e os fluxos dos gases envolvidos. No CVD térmico, a temperatura é utilizada como fonte de energia para a decomposição dos precursores de carbono e para a ativação do catalisador. Como a solubilidade do carbono no cobre é baixa, altas temperaturas são necessárias para aumentar a adsorção de hidrocarbonetos em sua superfície, o que possibilita um crescimento de grafeno de alta qualidade e uniformidade em grandes áreas, para isso, a temperatura deve ser próxima a da fusão do cobre ($> 1000^\circ C$) ^{209,210}. As altas temperaturas também resultam em um aumento da taxa de deposição ²¹¹, esse comportamento é influenciado através do aumento das reações químicas na camada ativa, como consequência, há um aumento da taxa de difusão das espécies ativas de carbono, que, juntamente com a maior adsorção dessas espécies na superfície do cobre contribuem com o aumento da taxa de deposição. A pressão utilizada durante o crescimento dos filmes de grafeno é outro parâmetro que influencia sua qualidade, como a uniformidade e o número de camadas crescidas numa mesma síntese. Assim, diferentes propriedades físicas podem ser obtidas a partir dos regimes APCVD e LPCVD.

Zaka Ullah et al. ²¹², cresceram filmes de grafeno em folhas de cobre a baixas e altas pressões. Eles mostraram que no regime APCVD, foram crescidos filmes de grafeno multicamadas, ≥ 3 , com menor uniformidade. Já no regime LPCVD, os filmes de grafeno exibiram maior uniformidade em maiores áreas e apresentaram no máximo três camadas de grafeno. Esse comportamento foi explicado através da densidade dos precursores de carbono, que é alta dentro do tubo a altas pressões, resultando em maior decomposição dos hidrocarbonetos, que favorece a deposição de grafeno multicamadas, e vice-versa. Murari Regmi et al. ²¹⁰, observaram que o crescimento de grafeno com maior qualidade cristalina é obtido a baixas pressões, confirmado a partir da razão I_D/I_G obtidas por medidas Raman. Isso significa que o regime LPCVD favorece o crescimento de grafeno de melhor qualidade, entretanto, o mesmo também é possível em regimes APCVD, só que neste último caso, a otimização da temperatura e do fluxo dos gases reativos são de grande importância para se obter filmes de grafeno de qualidade. Sreekar Bhaviripudi et al. ²¹³, mostraram, a partir da otimização dos fluxos dos gases reagentes (CH_4 e H_2) em um processo APCVD, o crescimento de grafeno monocamada cobrindo 96% da área total e com alta qualidade cristalina, confirmada por medidas Raman, através da ausência da banda D. Outros estudos também confirmam que é possível obter filmes de grafeno uniformes em grandes áreas e com alta qualidade cristalina quando crescidos em um processo APCVD ^{173–175,214–216}.

Durante a nucleação, o tamanho dos grãos do grafeno e a orientação dos grãos em relação ao substrato são determinados. Esses parâmetros influenciam fortemente as propriedades físicas do filme do grafeno resultante. Wei Wu et al. ¹⁶³, mostraram que o tamanho dos grãos do grafeno está fortemente relacionado à densidade de nucleação, que é dependente da concentração do CH_4 , tamanho de grãos maiores (menores) são crescidos com menores (maiores) densidades de nucleação alcançadas em fluxos menores (maiores) de CH_4 , sendo possível obter filmes de grafeno mais (menos) cristalinos. Robert M. Jacobberger e Michael S. Arnold ²¹⁷, estudaram o efeito da orientação do cobre na nucleação do grafeno em função de diferentes concentrações de metano e hidrogênio, em regimes APCVD e LPCVD, mostrando que no regime LPCVD, existe uma evolução morfológica do grafeno altamente dependente da razão H_2/CH_4 e da orientação cristalográfica do cobre. Em baixas, intermediárias e altas razões H_2/CH_4 , a forma e a orientação das ilhas de grafeno crescidas nos $Cu(100)$ e $Cu(110)$, estavam relacionadas com a superfície dos mesmos. Já no $Cu(111)$, as ilhas de grafeno foram crescidas com

estruturas dendríticas em baixas e intermediárias razões H_2/CH_4 , sendo que, com a menor razão H_2/CH_4 a ilha dendrítica se estendeu na direção $\langle 110 \rangle$. Sobretudo, com razões intermediárias e altas H_2/CH_4 , os dendritos cresceram sem nenhuma orientação clara em relação à superfície do $Cu(111)$, crescendo ilhas circulares em altas razões H_2/CH_4 . Também foi observado que, em baixas razões de H_2/CH_4 , a densidade de nucleação foi muito maior na superfície do $Cu(111)$ do que nas outras, o que poderia ser causado pela maior mobilidade dos precursores de carbono na superfície do $Cu(111)$. Também mostraram que a densidade de nucleação diminuiu em todas as três superfícies do cobre com o aumento de H_2/CH_4 , sendo mais evidente para no $Cu(111)$, fenômeno atribuído ao ataque agressivo dos núcleos instáveis pelo hidrogênio. Também foi observado, que, em geral, nos regimes APCVD, a densidade de nucleação foi maior do que no regime LPCVD. No regime APCVD, ao contrário do LPCVD, eles não encontraram uma relação clara entre a orientação das ilhas de grafeno e a cristalografia da superfície do cobre. Contudo, observaram que no regime APCVD, algumas orientações foram preferidas, independente das condições de crescimento. Hyeon-Jin Shin et al. ²¹⁸, mostraram que a nucleação do grafeno e o seu crescimento não são iguais em todas as orientações cristalográficas do cobre. Eles relatam através de estudos da cristalinidade, função trabalho e transporte de elétrons, que os filmes de grafeno crescidos em substratos de cobre com diferentes orientações cristalográficas apresentaram diferentes propriedades elétricas e estruturais, onde o crescimento mais uniforme com alto grau de cristalinidade e com maior mobilidade de buracos foi obtido em um substrato de $Cu(111)$. Wood et al. ¹⁶⁴, também mostraram como a cristalografia do cobre afeta a qualidade do grafeno, onde, uma única camada de grafeno foi crescida no $Cu(111)$ com poucos defeitos, ou seja, alto grau de cristalinidade, comparado aos filmes de grafeno crescidos em outras superfícies do cobre, além de alta área de cobertura em curto tempo de crescimento, comportamento atribuído à alta difusão e adsorção de espécies contendo carbono em $Cu(111)$.

4.0 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1 Crescimento dos filmes finos de a -C por *sputtering*

Os filmes de a -C foram crescidos utilizando a técnica de pulverização catódica com radiofrequência assistida por um campo magnético constante (*RF magnetron sputtering*), utilizando um sistema de deposição que se encontra no Laboratório de Eletrônica Orgânica da UFJF-MG, mostrado externamente na Figura 29. Ele é composto por uma câmara de vácuo, mostrada internamente na Figura 30, onde estão localizados o cátodo, onde fica o alvo, e o ânodo, onde fica o porta-substrato, separados por uma distância de 13 cm. O porta-substrato possui um movimento de rotação, o que é necessário para que a deposição dos filmes seja uniforme, já que o porta alvo está inclinado em 45° em relação ao porta-substratos.

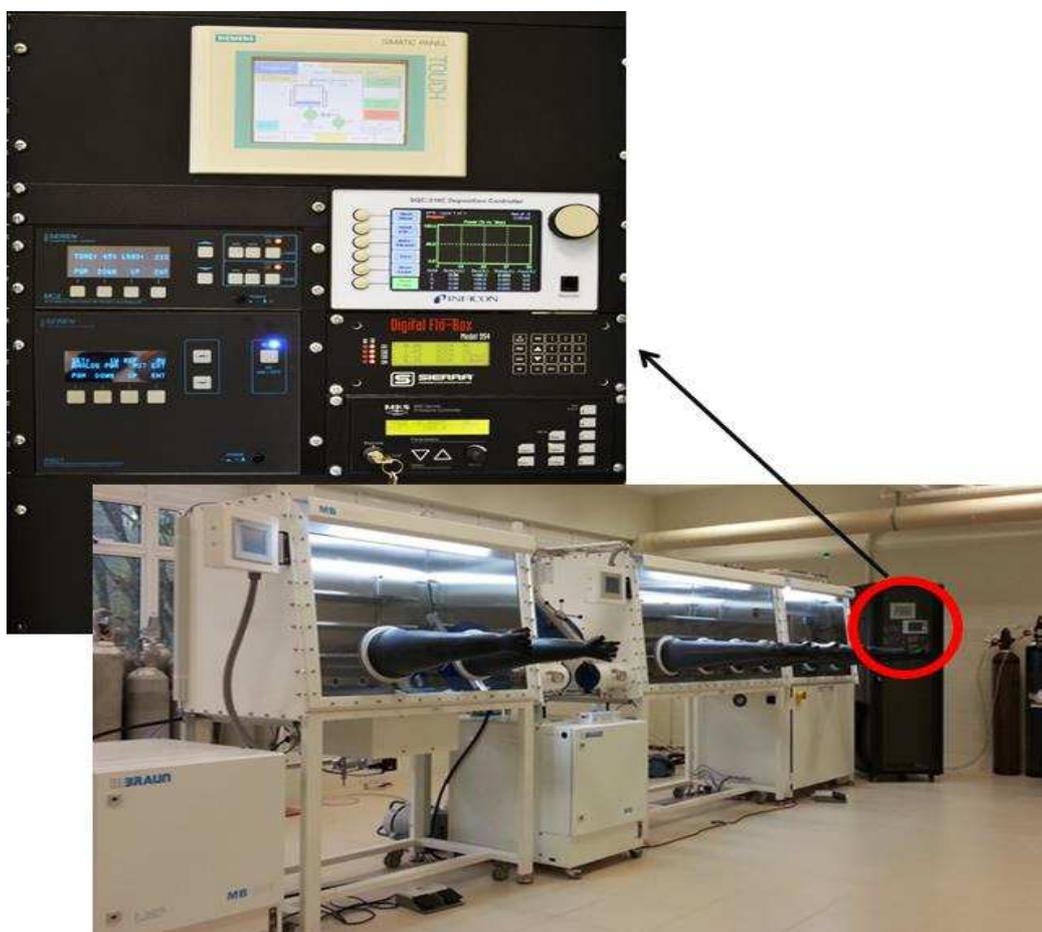


Figura 29. Sistema de deposição do Laboratório de Eletrônica Orgânica da UFJF-MG.



Figura 30. Câmara de vácuo mostrada internamente.

Para iniciar o processo de crescimento dos filmes finos de α -C, o alvo de carbono grafitico (99.999% purity), com dimensões de 3,0", produzido pela Kurt J. Lesker, foi colocado no porta-alvo, e os substratos foram colocados no porta-substratos dentro da câmara de vácuo. Antes de iniciar o crescimento a câmara de vácuo é evacuada até atingir uma pressão menor ou igual a $5,0 \times 10^{-6}$ mbar para remoção de impurezas que podem comprometer a composição e propriedades dos filmes. Essa pressão é alcançada a partir de duas bombas de vácuo: uma mecânica selada a óleo, fabricado pela EDWARDS, utilizada para o baixo-vácuo, que é responsável por levar o sistema a uma pressão de 10^{-3} mbar; e uma bomba mecânica Turbomolecular, da PFEIFFER VACCUM, modelo HiPace 300, responsável pelo alto-vácuo, uma pressão de 10^{-6} mbar. Ao atingir a pressão desejada, o próximo passo é realizar a purga do sistema, com o objetivo de remover a atmosfera residual que ainda possa existir dentro da câmara. Para isso, a câmara de vácuo é preenchida com gás de argônio (ou outro gás desejado) por dois minutos, elevando a pressão no interior na câmara para 10^{-2} mbar. Após esse tempo, a câmara é novamente evacuada até atingir a pressão de 10^{-6} mbar. Esse processo é repetido por três vezes. Em seguida, o gás utilizado durante o crescimento dos filmes é inserido dentro da câmara com o valor do fluxo desejado, que é inserido no controlador do fluxo chamado de *Mass Flow* fabricado pela SIDE-TRAK, modelo 951. O acesso dos gases à câmara de vácuo é controlado por duas válvulas conectadas no controlador, responsáveis por abrir e fechar o fluxo dos gases. Após inserir os gases desejados, deve-se inserir o valor da pressão de trabalho no controlador de pressão fabricado pela MKS, modelo 651CD2S1N. Neste

trabalho, todos os filmes foram crescidos utilizando uma pressão de trabalho de 0,08 mbar. Após isso, o plasma é ligado através do aumento a potência de 1 W até o valor desejado em um controlador de potência fabricado pela SEREN, modelo R601. Com os parâmetros fixados, espera-se cerca de cinco minutos, para que a pulverização retire eventuais resíduos do alvo e então, abre-se o obturador (*Shutter*) do porta-substrato, iniciando-se o processo de deposição, onde a espessura do filme é controlada através do tempo de deposição. Após o tempo desejado, fecha-se o obturador do porta-substrato e inicia-se o processo de desligamento do sistema, retornando à potência de 1 W, logo em seguida, fecha-se o fluxo dos gases, e a pressão dentro da câmara de vácuo é aumentada até à pressão atmosférica, onde os filmes podem ser retirados da câmara de vácuo.

Os filmes foram crescidos em substratos de quartzo, vidro e silício para que pudessem ser caracterizados opticamente, estruturalmente e composicionalmente. Para a fabricação dos dispositivos optoeletrônicos, os filmes de *a*-C foram depositados em substratos de vidro com ITO comercial.

4.2 Síntese do grafeno

Os filmes de grafeno foram crescidos através do processo CVD em pressão atmosférica (regime APCVD) utilizando um forno elétrico da EDG equipamentos, modelo FT-HI/40, mostrado na Figura 31.



Figura 31. Forno elétrico da EDG equipamentos, modelo FT-HI/40.

Para o crescimento dos filmes de grafeno, folhas de cobre com 0.025 mm de espessura adquiridos da ALDRICH, com 99,98% pureza, recortadas com uma área de $2 \times 4 \text{ cm}^2$ foram utilizadas como substratos catalisadores. Antes de iniciar o processo de crescimento do grafeno, os substratos de cobre foram submetidos a um tratamento químico com o objetivo de eliminar as impurezas e a camada de óxido nativo em sua superfície. Para isso, foram imersas em uma solução de cloreto de ferro e submetidas à agitação ultra-sônica por aproximadamente 30 s, tempo estimado para não haver perfuração no cobre. Na sequência, as folhas de cobre foram imersas por três vezes em acetona com o objetivo de remover o cloreto de ferro de suas superfícies. Após a última imersão na acetona, as folhas de cobre foram secas com jatos de N_2 , e imediatamente inseridas, utilizando um suporte metálico, na região central do tubo de quartzo dentro do forno CVD a temperatura ambiente, onde o mesmo foi fechado e as extremidades do tubo de quartzo foram vedadas com conexões que permitem a entrada e saída dos gases utilizados durante o processo. Através de um software, os valores dos fluxos dos gases foram inseridos em um computador e a rampa de crescimento foi inserida em um controlador de temperatura conectado ao forno.

Como mostra a Figura 32, a primeira etapa do processo CVD é a de aquecimento. Para iniciá-la, o gás de Ar (pureza $>99,999\%$) com fluxo de 700 sccm e o gás H_2 (pureza $>99,999\%$) com fluxo de 35 sccm, foram inseridos no tubo e a rampa do processo foi iniciada. Essa etapa consiste em aquecer o tubo de quartzo até a temperatura desejada, neste trabalho todos os filmes de grafeno foram crescidos com temperatura de $1050 \text{ }^\circ\text{C}$, onde, o tempo para alcançá-la foi de aproximadamente 40 min. Ao atingir a temperatura de $1050 \text{ }^\circ\text{C}$, o substrato de cobre foi submetido a um tratamento térmico por 60 min em atmosfera de Ar e H_2 com o objetivo de eliminar por completo a camada de óxido nativa em sua superfície e de mudar a sua morfologia. Depois desse tempo, o gás de CH_4 (pureza $\geq 99,995\%$), com fluxo de 2,5 sccm, foi inserido no tubo dando início ao processo do crescimento do grafeno na superfície do cobre, que foi realizado durante 30 min. Na sequência, o forno CVD foi resfriado em uma atmosfera de Ar , onde, ao atingir a temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ o tubo de quartzo é retirado do forno com o auxílio de uma luva térmica e colocado sobre a superfície da capela onde espera-se cerca de 10 minutos até que o conjunto atinja a temperatura ambiente. Por fim, o substrato de cobre contendo o filme de grafeno é retirado do tubo de quartzo utilizando um suporte metálico, sendo possível dar início as etapas de transferência do filme de grafeno para outros substratos.

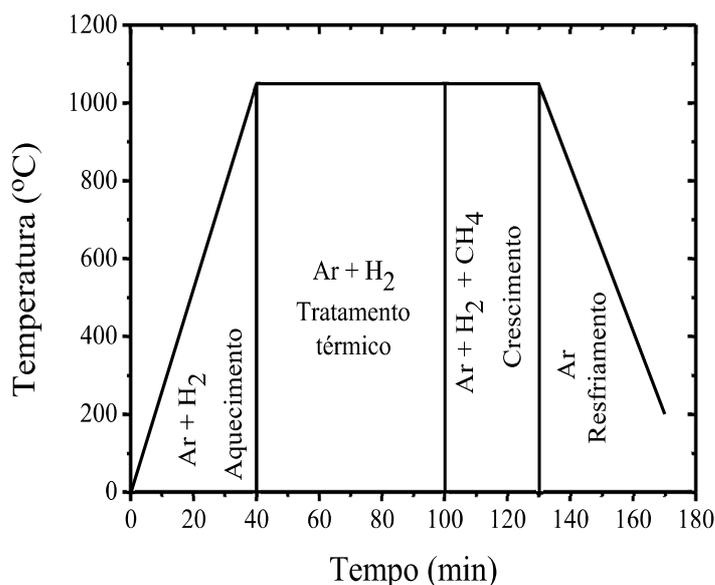


Figura 32. Etapas de crescimento do grafeno por CVD.

4.2.1 Etapas de transferência

Como mostrado na sessão anterior, a partir do processo APCVD, os filmes de grafeno foram crescidos em substratos de cobre. Dessa forma, é importante realizar a transferência dos filmes de grafeno para outros substratos que permitam sua caracterização óptica (Substratos de quartzo), elétrica (Substratos de vidro) e estrutural (Substratos de Si/SiO₂), e a sua aplicação em OLEDs (Substratos de vidro e quartzo).

A Figura 33 mostra as etapas realizadas para a transferência dos filmes de grafeno para os substratos desejados. O processo inicia-se com a deposição do PMMA sobre a face do cobre exposta diretamente aos gases utilizando uma micropipeta e espera-se cerca de cinco minutos até que as amostras fiquem secas. O PMMA tem a função de dar sustentação mecânica ao grafeno para a remoção do cobre e a de proteger o filme de grafeno na próxima etapa, que consiste da remoção do grafeno crescido na outra face do substrato de cobre que foi feita por fricção com papel resistente a solvente e acetona. Em seguida, o conjunto cobre/grafeno/PMMA foi cortado nos tamanhos desejados, e colocados em suspensão numa solução de cloreto de ferro para a corrosão do cobre, processo que demora aproximadamente duas horas. Após a completa remoção do cobre, resta uma película transparente composta por grafeno e PMMA, que é “pescada” e

colocada em suspensão em água DI (deionizada) para a remoção dos resíduos da solução de cloreto de ferro. O banho em água é repetido por três vezes em intervalos de quinze minutos cada um. Ao fim desse processo, a película grafeno/PMMA é pescada pelo substrato desejado e posto para secar em uma hot-plate a uma temperatura próxima a 60 °C, com o objetivo de fixar o grafeno no substrato. Após isso, para a remoção do PMMA, os substratos com o grafeno e o PMMA, foram imersos em acetona, sendo aquecidos a uma temperatura de 60 °C por 60 min. Em seguida, foram novamente imersos em uma nova acetona onde ficaram por mais 24 horas em temperatura ambiente com o objetivo de reduzir os resíduos do PMMA. Com o fim desse tempo, os substratos foram imersos em álcool-isopropílico para a remoção da acetona e secados com jatos de N_2 , estando prontos para o fim desejado.

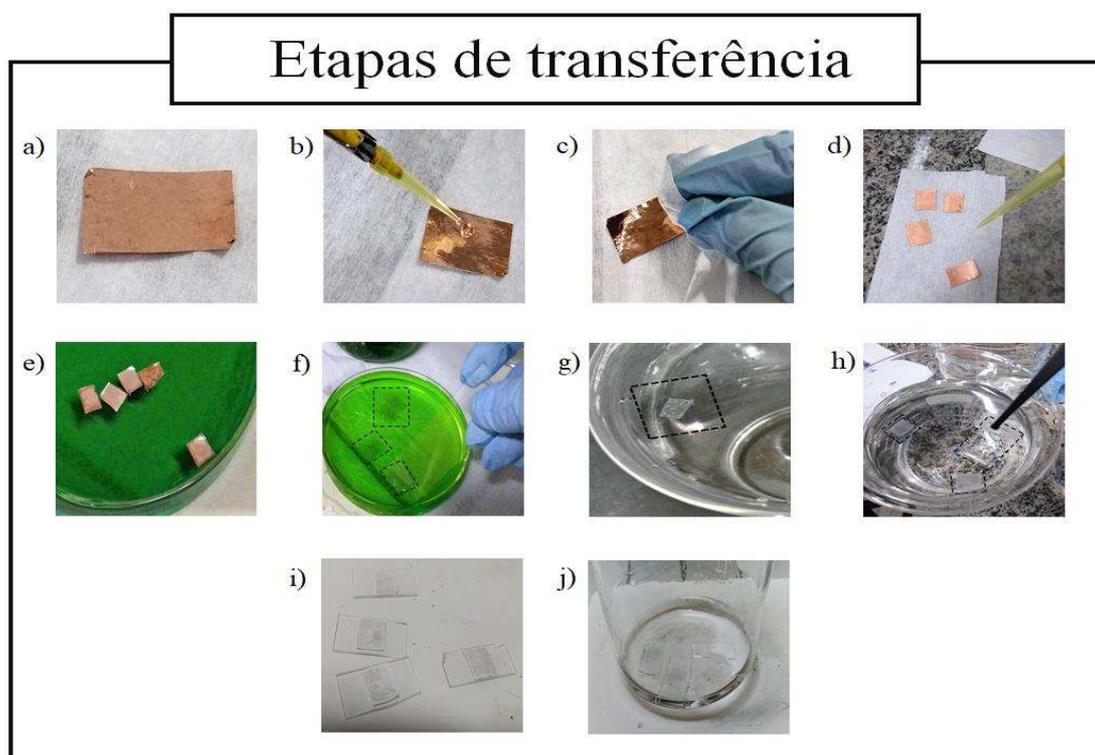


Figura 33. Etapas de transferência dos filmes de grafeno.

4.3 Medidas de espessura

As medidas de espessura dos filmes finos utilizados neste trabalho foram feitas utilizando um perfilômetro de ponta da KLA Tencor, modelo D-100, mostrado na

Figura 34. Para os filmes finos de carbono amorfo, utilizados como camada eletroluminescente na construção de dispositivos, a espessura foi obtida para determinar a relação com o tempo de deposição, com a potência de *sputtering* e com o fluxo dos gases de argônio e nitrogênio. As espessuras dos filmes semicondutores orgânicos utilizados na composição da estrutura do OLED também foram obtidas a fim de certificar se a espessura obtida durante o crescimento foi a mesma já determinada para a construção de um OLED otimizado. Para a realização das medidas, uma agulha com ponta de diamante é usada para varrer a amostra, mantendo uma força de contato, constante e selecionável, de maneira que a ponta da agulha sobe e desce ao varrer uma superfície entre o substrato e o filme. As medidas podem ser feitas em superfícies de até 1,2 mm e a força de contato é variável entre 0,1 mg e 10 mg. Também é possível que materiais mais sensíveis sejam submetidos a esse tipo de medida e que não sejam danificados, pois existe a possibilidade de se usar menores forças de contato.

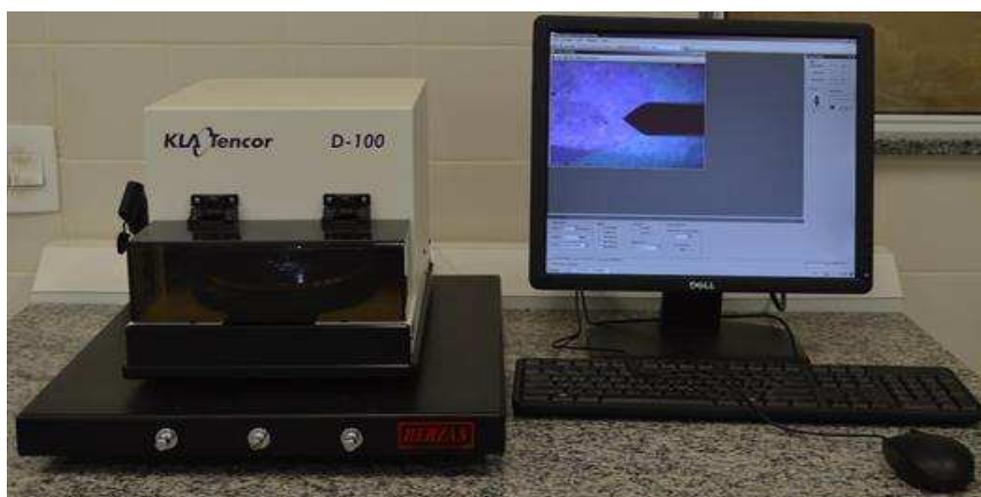


Figura 34. Perfilômetro da KLA Tencor, modelo D-100.

Neste trabalho, o degrau entre o substrato e a região com o filme foi feito como esquematizado na Figura 35, onde um ponto foi feito com um marcador no substrato sem filme, nesse mesmo substrato foi depositado o filme fino que seria submetido às medidas. Após crescer o filme, o substrato foi emergido em álcool isopropílico e submetido à agitação ultra-sônica por alguns minutos para a remoção do ponto feito com o marcador, restando assim, uma pequena região do substrato sem filme, resultado de um efeito de máscara durante a deposição, que foi utilizada como degrau para as medições. Foram feitas cinco medições da espessura para cada amostra produzida em diferentes regiões do degrau, e calculada a média aritmética para obter o valor médio da espessura do filme.

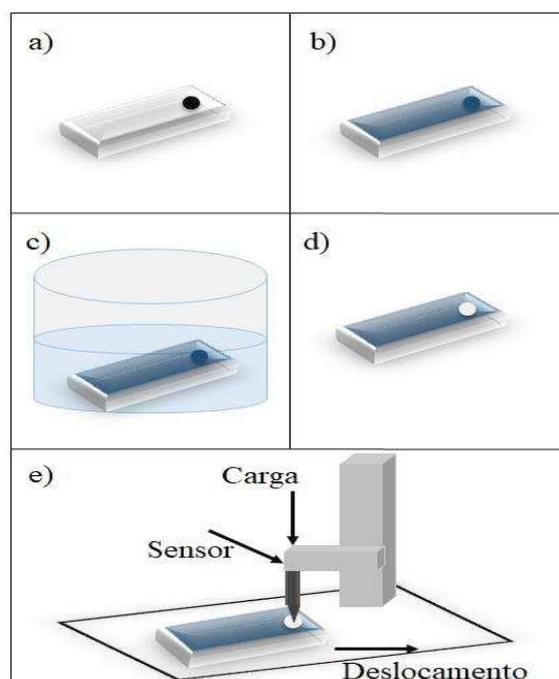


Figura 35. Esquema ilustrativo do processo utilizado para a obtenção das espessuras dos filmes finos.

4.4 Medidas elétricas

A técnica de Efeito Hall foi utilizada para medir as propriedades elétricas dos filmes de grafeno. As medidas foram obtidas através do equipamento desenvolvido pela ECOPIA (HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM, modelo HMS-3000), mostrado na Figura 36. Antes de efetuar as medidas, é necessário fazer a montagem do substrato contendo o filme sobre o suporte de sustentação, também mostrado na Figura 36, que se encaixa no porta-amostra do equipamento. A análise Hall é feita levando-se em consideração o campo magnético e a corrente elétrica. O valor do campo magnético utilizado foi de $0,564 T$ e o valor da corrente elétrica de $2 mA$.



Figura 36. Sistema de medidas de Efeito Hall fabricado pela ECOPIA, modelo: HMS-3000. A figura também mostra o suporte de sustentação dos filmes que se encaixa no porta-amostra do equipamento.

4.5 Medidas ópticas

Para a caracterização óptica dos filmes finos, medimos a transmitância óptica e a absorbância em substratos de quartzo. As medidas foram realizadas com o espectrofotômetro óptico UV-Vis fabricado pela SHIMADZU, modelo UV-1800, mostrado na Figura 37, do laboratório do Núcleo Multifuncional de Pesquisas Químicas (NUPEQ) da UFJF-MG.

Para a análise, a amostra deve ser colocada no caminho óptico do equipamento, em seguida uma luz UV ou visível de um determinado comprimento de onda atravessa a amostra. Parte desta luz é absorvida pela amostra e parte é transmitida. O equipamento mede a intensidade de luz absorvida ou transmitida pelo material, onde os resultados são plotados em um espectro como uma função do comprimento de onda da radiação incidente.

As varreduras foram realizadas no intervalo de 1100 nm a 200 nm, em passo de 0,2 nm permanecendo 0,33 s em cada passo.

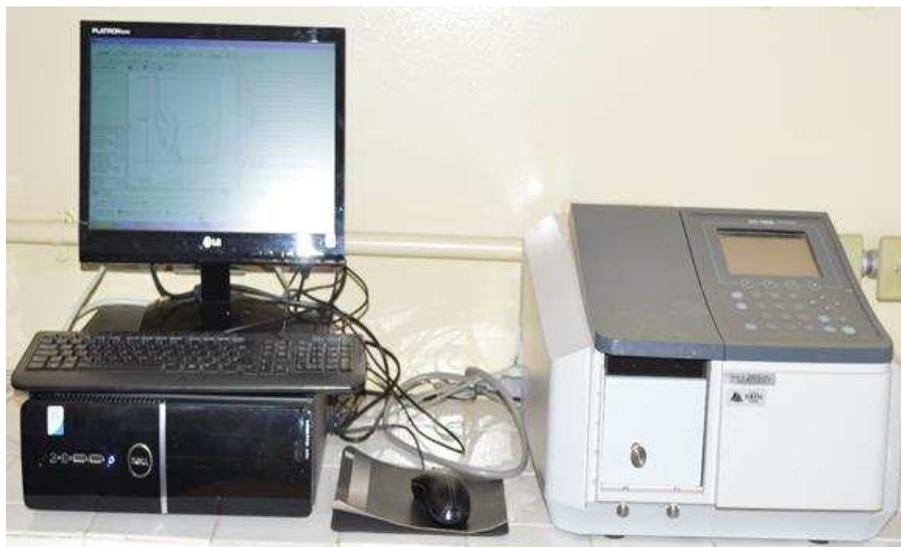


Figura 37. Espectrofotômetro óptico UV-Vis fabricado pela SHIMADZU, modelo: UV-1800.

4.6 Medidas de difração de raios-X

O estudo da estrutura cristalina dos filmes de α -C foi realizado utilizando a técnica de difração de raios-X. As análises foram realizadas no difratômetro de raios-X fabricado pela BRUKER modelo D8 ADVANCE do Laboratório de cristalografia da UFJF-MG mostrado na Figura 38, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$), com detecção em 2θ , de 10° a 50° , com passo de $0,02^\circ$ permanecendo 30 s em cada passo. A análise dos difratogramas obtidos permite a identificação das fases cristalinas presentes no material.

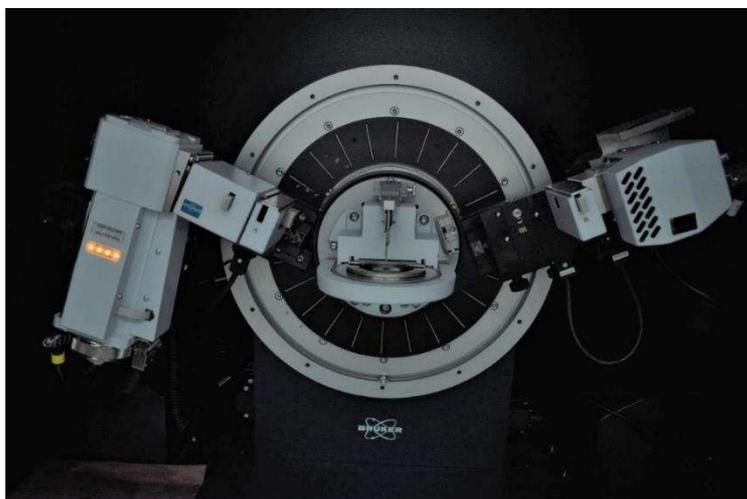


Figura 38. Difratômetro de raios-X fabricado pela BRUKER modelo D8 ADVANCE do Laboratório de cristalografia da UFJF-MG.

4.7 Medidas Raman

Os espectros Raman dos filmes de grafeno foram obtidos utilizando o espectrofotômetro fabricado pela BRUKER do Laboratório de Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular da UFJF-MG, mostrado na Figura 39. As medidas foram feitas utilizando o laser de 633 nm, com uma resolução de $\sim 3\text{-}5\text{ cm}^{-1}$, em uma faixa espectral de $40\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, com uma lente objetiva de x50 e x20, abertura de $50\times 1000\text{ }\mu\text{m}$ e potência de 2 mW.



Figura 39. Espectrofotômetro Raman fabricado pela BRUKER do laboratório de Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular da UFJF-MG .

5.0 RESULTADOS

5.1 Filmes finos de carbono amorfo como camada eletroluminescente em dispositivos optoeletrônicos.

Filmes finos de carbono amorfo puros e dopados com nitrogênio foram crescidos utilizando a técnica de pulverização catódica de radiofrequência assistida por um campo magnético constante sobre diferentes condições:

1) Variando a concentração do gás N_2 em relação ao gás de trabalho Ar a partir de 0 % à 100 % com um fluxo total de 300 sccm, fixando a espessura em 50 nm e a potência em 200 W. Nesta série de deposições, os filmes foram crescidos com as seguintes concentrações de N_2 : 0%, 5%, 7%, 13%, 50% e 100%.

2) Variando a espessura de 20 nm à 140 nm, com potência fixada em 200 W e o fluxo dos gases em 300 sccm (50% N_2 :50% Ar em fluxo). Nesta série de deposições, os filmes foram crescidos com as seguintes espessuras: 20 nm, 50 nm, 80 nm, 100 nm, 110 nm e 140 nm.

3) Variando a potência de pulverização de 50 W à 200 W, com espessura fixada em 50 nm e o fluxo dos gases em 300 sccm (50% N_2 :50% Ar em fluxo). Nesta série de deposições, os filmes foram crescidos com as seguintes potências de pulverização: 50 W, 80 W, 100 W e 200 W.

Para o crescimento foi utilizado um alvo de carbono grafitico (99,999% pureza). Durante as deposições, os substratos não foram intencionalmente aquecidos e a distância entre o alvo e o porta-substratos foi mantida em 13 cm. Em todas as deposições, a câmara de vácuo foi evacuada até uma pressão base de $5,0 \times 10^{-6}$ mbar e utilizada uma pressão de trabalho de 0,08 mbar. Para a construção dos dispositivos, os filmes de carbono amorfo foram depositados entre um filme de ITO comercial, utilizados como ânodo transparente, e um filme fino de alumínio utilizado com cátodo. Os filmes de alumínio com 120 nm de espessura foram crescidos por evaporação térmica resistiva com uma taxa de $2,0 \text{ \AA/s}$. Todos os filmes de carbono amorfo também foram crescidos sobre substratos de quartzo, vidro, e vidro/ITO, para que fossem submetidos às técnicas de caracterização de absorção óptica, difração de raios-X e XPS.

Também foram realizadas as otimizações da potência de deposição, espessura dos filmes e das concentrações dos gases utilizados durante o crescimento de filmes finos utilizando um alvo de grafite pirolítico. Os resultados das caracterizações ópticas dos filmes e das caracterizações dos dispositivos optoeletrônicos, inseridos no apêndice E deste trabalho, são semelhantes aos obtidos utilizando o alvo de carbono grafitico.

5.1.1 Composição dos filmes

Os filmes de *a*-C crescidos com fluxo do gás de N₂ de 0 %, 5 %, 7 %, 13 %, 50 % e 100 % em fluxo foram submetidos a medidas de XPS para se obter informações sobre suas composições com o objetivo de correlacioná-las com as caracterizações dos dispositivos optoeletrônicos fabricados utilizando estes filmes como camada eletroluminescente. Os espectros de XPS do C1s e do N1s dessas amostras estão apresentados, nessa ordem, na Figura 40 e na Figura 41. O pico C1s foi deconvolvido em quatro componentes localizadas em $284,8 \pm 0,1$ eV (C1), $286,1 \pm 0,1$ eV (C2), $287,4 \pm 0,1$ eV (C3) e $288,6 \pm 0,1$ eV (C4), que podem ser atribuídos, nessa ordem, às ligações de carbono-carbono, seja $sp^2 C = C$ ou $sp^3 C - C$, $sp^2 C - N$, $sp^3 C - N$ e $sp^2 C = O$ ^{219,220}. O pico N1s foi deconvolvido em duas componentes localizadas em $399,1 \pm 0,2$ eV (Pyri-N) e $400,3 \pm 0,3$ eV (Pyrr-N), atribuídas, respectivamente, às ligações $sp^3 C - N$ (N Piridínico) e $sp^2 C = N$ (N Pirrólico) ^{219,220}. A Tabela 1 mostra as concentrações de nitrogênio (N), carbono (C), oxigênio (O) e argônio (Ar), e a razão N/C existentes nesses filmes.

A presença de oxigênio em todas as amostras e a de nitrogênio na amostra fabricada com 100% Ar indica que as superfícies dessas amostras foram contaminadas quando expostas a atmosfera ambiente após serem removidas da câmara de deposição para serem submetidas às medidas de XPS. Durante as deposições, a quantidade de nitrogênio incorporada nos filmes rapidamente aumentou e saturou em aproximadamente 35% com o aumento do fluxo do gás de N₂ utilizado durante as deposições. Esse comportamento também foi observado em outros trabalhos ^{7,221}.

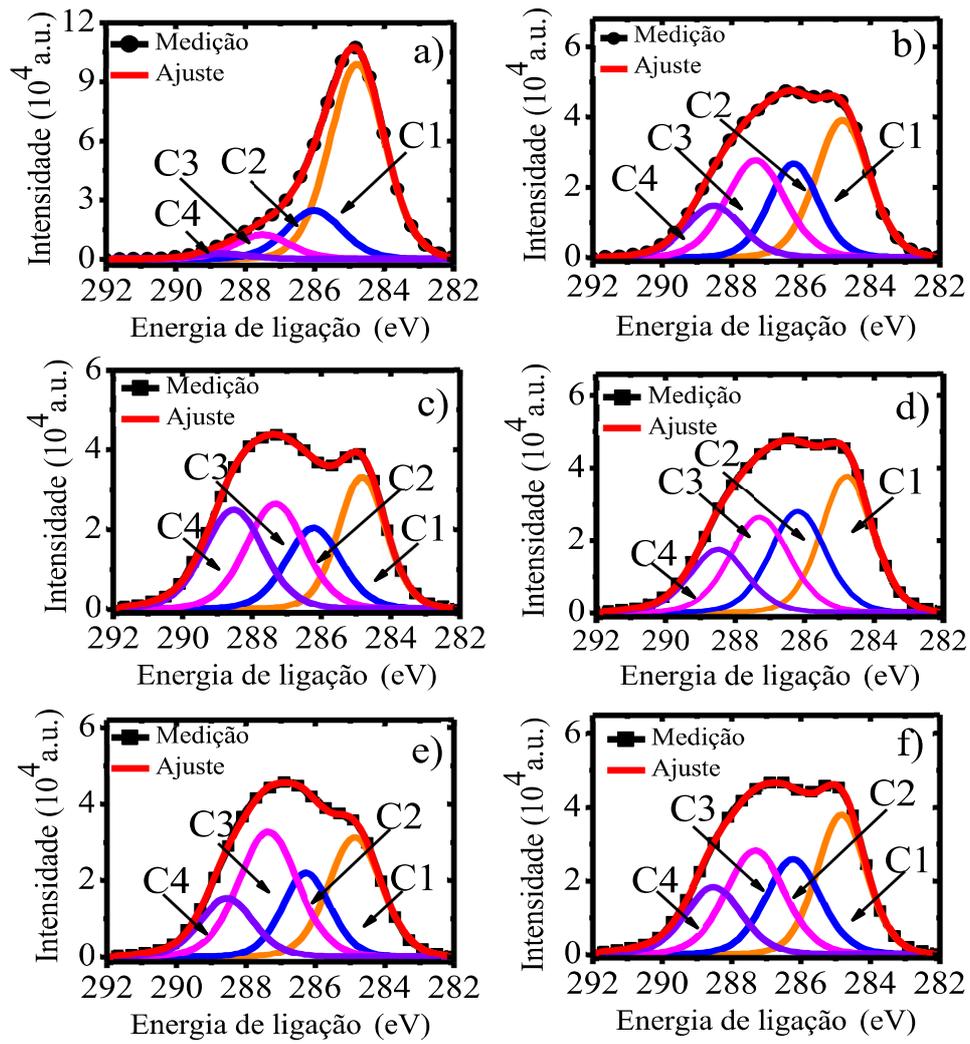


Figura 40. Espectros de XPS do C1s dos filmes de α -C crescidos com fluxo do gás de N_2 de (a) 0 %, (b) 5 %, (c) 7 %, (d) 13 %, (e) 50 % e (f) 100%, com potência fixa em 200 W e espessura fixa em 50 nm.

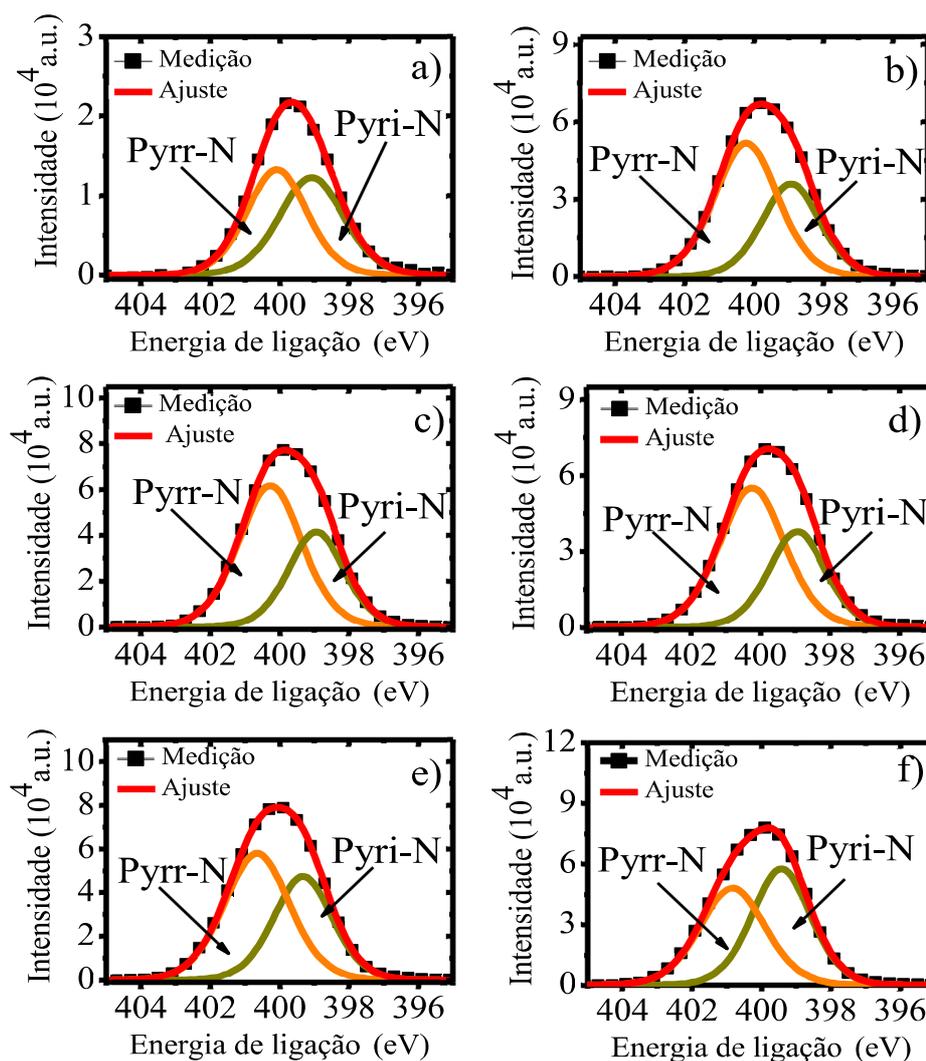


Figura 41. Espectros de XPS do N1s dos filmes de *a*-C crescidos com fluxo do gás de N_2 de (a) 0 %, (b) 5 %, (c) 7 %, (d) 13 %, (e) 50 % e (f) 100%, com potência fixa em 200 W e espessura fixa em 50 nm.

Tabela 1. Concentrações de nitrogênio (N), carbono (C), oxigênio (O) e argônio (Ar), e a razão N/C existentes nos filmes de *a*-C crescidos variando a porcentagem do fluxo do gás de N_2 , com potência fixa em 200 W e espessura fixa em 50 nm.

Amostra	N, %	C, %	O, %	Ar, %	N/C
0 % N_2	9,1	75,9	14,6	0,4	0,1
5 % N_2	28,7	56,0	15,1	0,2	0,5
7 % N_2	34,6	52,1	13,1	0,2	0,7
13 % N_2	30,8	55,2	13,9	0,2	0,6
50 % N_2	33,0	53,0	13,8	0,2	0,6
100 % N_2	34,5	55,3	10,0	0,2	0,6

Como pode ser visto a partir da Figura 41, foram obtidos dois tipos de configurações de dopagem através da introdução do nitrogênio nos filmes de *a*-C crescidos neste trabalho, N piridínico e N pirrólico. Para uma melhor análise, as porcentagens de cada uma dessas configurações estão exibidas na Figura 42. A quantidade de N piridínico aumentou substancialmente com o aumento do fluxo do gás de N₂ utilizado no crescimento dos filmes o que pode ter sido ocasionado pelo aumento da densidade de vacâncias de carbono nos filmes, onde a presença destas vacâncias contribuem para a formação de N piridínico ²²².

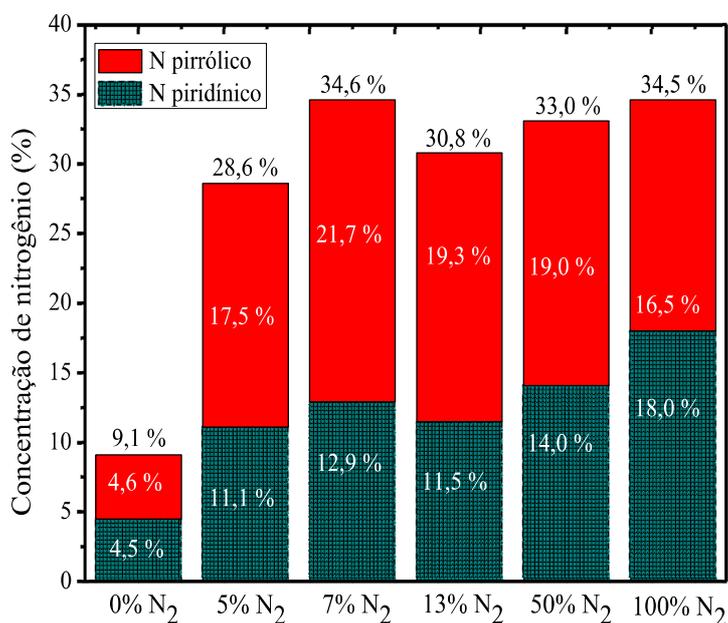


Figura 42. Porcentagem dos tipos de configurações de dopagem do total de átomos de nitrogênio existentes na matriz dos filmes de *a*-C.

5.1.2 Caracterização estrutural

As propriedades estruturais dos materiais em geral podem influenciar fortemente suas propriedades físicas. Uma análise desses parâmetros pode ajudar na busca de uma correlação entre as propriedades físicas desejadas e os processos utilizados durante o crescimento de tais materiais em laboratórios. Utilizando a técnica de difração de raios-X é possível obter o grau de cristalinidade dos materiais a partir dos difratogramas obtidos. Em filmes de carbono amorfo, a existência de domínios de dispersões coerentes

em sua estrutura pode ser provada pela presença de halos correspondentes às reflexões do grafite, tais como as reflexões (002), (100) e (110). A partir da área, forma e posição dessas reflexões é possível obter a aromaticidade (f_a) e o tamanho médio dos domínios de dispersões coerentes dados por L_π (altura) e L_a (tamanho da lateral). A assimetria do halo (002) indica que ele pode ser ajustado com duas gaussianas, em 2θ igual a aproximadamente 20° , que representa a banda γ , e 26° , que representa banda π , onde, as suas respectivas áreas correspondem à porção de átomos de carbonos alifáticos e de átomos de carbonos aromáticos.

A f_a é calculada pela Equação 5.1. Ela mostra a proporção de átomos de carbono aromáticos (C_{ar}) pelo total de átomos de carbono (C), que é dado pela soma dos átomos de carbonos aromáticos e alifáticos (C_{al}). C_{ar} e C_{al} são obtidos através da área sob, respectivamente, a banda π (A_π) e a banda γ (A_γ).

$$f_a = \frac{C_{ar}}{C} = \frac{C_{ar}}{C_{ar} + C_{al}} = \frac{A_\pi}{A_\pi + A_\gamma} \quad (5.1)$$

O tamanho dos domínios de dispersões coerentes, L_a e L_π , pode ser calculado utilizando a equação de Scherrer dada pela Equação 5.2, onde k é a constante de Scherrer dependente do plano de reflexão, λ é o comprimento de onda do raio-X incidente (CuK α = 0.15406 nm), β a FWHM do pico de difração e θ o ângulo de difração.

$$L_{a/\pi} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5.2)$$

A partir dos difratogramas obtidos com os filmes de α -C foi possível observar que todos os filmes exibiram halos largos de difração, centrado em aproximadamente 23° , e um halo adicional de baixa intensidade próximo a 42° . Estes picos correspondem aos planos (002) e (100) da estrutura turbostrática do grafite, estrutura intermediária entre o estado amorfo e o estado cristalino^{223,224}. Os materiais estudados não apresentam periodicidade de longo alcance, o que é necessário para ter interferência construtiva das ondas de raios-X espalhadas. Contudo, como o halo mais intenso apresenta assimetria, é possível realizar uma deconvolução do mesmo em duas bandas, a banda γ em 23° e a banda π em 30° , em que, na recente literatura²²⁴⁻²³⁰, são atribuídas, nessa ordem, aos espaçamentos interatômicos típicos de átomos de carbono saturados “alifáticos” e

insaturados “aromáticos”. Para todas as amostras, a banda γ exibiu maior intensidade do que a banda π , indicando que existe uma maior quantidade de carbono alifático do que carbonos aromáticos nas mesmas. Em razão do comportamento dessas bandas não permanecer constante com as mudanças nos parâmetros de deposição, com os dados da difração de raios-X, os parâmetros fenomenológicos (relacionados à estrutura) foram calculados. Para isto foi utilizado as Equações 5.1 e 5.2. Para a obtenção do tamanho do domínio de dispersão coerente, escolhemos utilizar a constante de Scherrer k como sendo igual a 1, pois temos como objetivo apenas analisar a tendência relativa desses parâmetros, a detrimento de sua precisão.

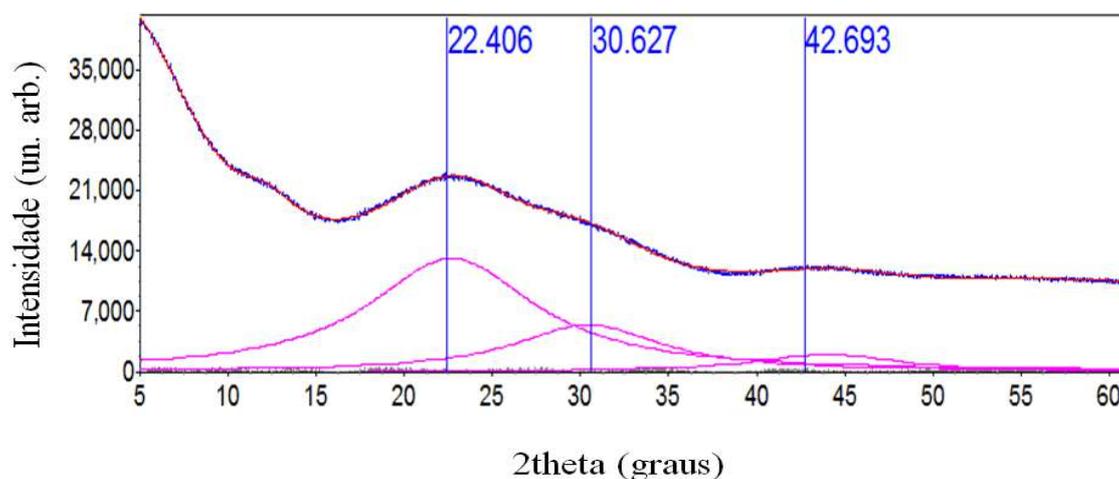


Figura 43. Difratograma de raios-X do filme crescido com fluxo do gás de N_2 de 7 %, potência de deposição de 200 W e espessura de 50 nm. Esta figura é representativa para todos os outros difratogramas, inseridos no apêndice D deste trabalho, dos filmes de a -C crescidos com diferentes espessuras e fluxos do gás de N_2 .

Todos os difratogramas obtidos dos filmes de a -C dopados e não dopados exibiram um espectro de fundo de alta intensidade como mostra o difratograma exibido pelo filme de a -C crescido com fluxo de gás N_2 de 7%, apresentado na Figura 43, representativo para todos filmes. A alta intensidade do espectro de fundo é devido a alta concentração de carbono amorfo nos filmes. Esta concentração não contribui para a intensidade dos halos referentes aos planos (002) e (100)^{223,225}. Após o ajuste das bandas utilizando o programa TOPAS²³¹, os valores dos parâmetros relacionados à estrutura, tamanho dos domínios de dispersões coerentes, L_π e L_a , e a aromaticidade f_a foram obtidos e estão listados na Tabela 2. Os resultados mostram que filmes crescidos com menores concentrações de N_2 no gás de trabalho (0% e 5%) exibem maiores domínios de dispersões coerentes, L_π e L_a , contudo menores valores de f_a . O filme crescido com fluxo

de N₂ de 7% exibiu o maior valor de f_a (juntamente com o filme crescido com fluxo de N₂ de 13%), menor dimensão de L_π e L_a , e maior razão L_π/L_a . Este comportamento, pode indicar que os átomos de carbono aromáticos deste filme tendem a se organizar preferencialmente na direção perpendicular à superfície do filme. Filmes crescidos com fluxos maiores de N₂ (13%, 50% e 100%) exibiram praticamente o mesmo tamanho de L_π , e os tamanhos de L_a foram constantemente aumentando, influenciando na redução da razão L_π/L_a . O filme crescido com espessura de 80 nm exibiu o menor valor de f_a , o maior valor de L_π e considerável maior razão L_π/L_a do que os outros filmes crescidos com menores e maiores espessuras.

Tabela 2. Valores da A_π , A_γ , θ_π (Posição da banda π), θ_a (Posição da banda em $\sim 43^\circ$), β_π (FWHM da banda π), β_a (FWHM da banda em $\sim 43^\circ$), f_a , L_π e L_a , e a razão L_π/L_a dos filmes de *a*-C crescidos com diferentes fluxos do gás de N₂ e espessuras.

Filmes	A_γ	A_π	θ_π	θ_a	β_π	β_a	f_a	L_π , (Å)	L_a , (Å)	$\frac{L_\pi}{L_a}$
0 % N₂	65.734	59.906	29,8	43,3	9.4	6,7	0,47	8,6	12,51	0,72
5 % N₂	24.505	23.170	30,0	43,4	9.6	7,1	0,49	8,4	11,91	0,73
7 % N₂	103.146	130.227	30,6	42,7	10.7	11,0	0,59	7,4	7,82	0,74
13 % N₂	54.915	77.744	29,8	43,1	10.9	8,5	0,59	7,4	9,92	0,73
50 % N₂	61.443	78.722	30,0	43,0	10.8	8,1	0,56	7,5	10,32	0,61
100 % N₂	24.123	33.089	29,7	43,1	10.8	8,2	0,58	7,5	10,39	0,61
20 nm	67.166	97.390	29,8	43,0	11,2	8,1	0,59	7,5	10,38	0,69
50 nm	61.443	78.722	30,0	43,0	10,8	8,1	0,56	7,5	10,32	0,71
80 nm	58.319	51.522	30,0	43,1	9,5	7,3	0,47	8,5	11,44	0,95
100 nm	58.604	55.509	29,9	43,2	9,6	7,3	0,49	8,4	11,55	0,75
110 nm	15.453	15.023	29,8	43,2	9,6	6,9	0,49	7,5	12,20	0,73
140 nm	15.776	16.878	29,7	43,4	9,9	6,7	0,52	7,7	12,56	0,72
Desvio padrão			0,1	0,1	0,7	0,6				

5.1.3 Caracterização óptica

A dopagem com nitrogênio também pode influenciar a redução do *gap* de energia óptico como observado neste e em outros trabalhos ^{232–234}, sendo este outro atrativo para crescer filmes de *a*-CN_x. Em filmes finos de *a*-C, as transições eletrônicas ocorridas entre as bandas de valência e de condução são atribuídas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ ou $n \rightarrow \pi^*$ ¹⁰. As diferenças de energia entre os níveis eletrônicos têm sido relacionadas à razão sp^3/sp^2 ⁸ e a quantidade de H ⁹ ou N ¹⁶ nos filmes. Para analisar as propriedades ópticas, os filmes de *a*-C dopados e não dopados com nitrogênio foram crescidos em substratos de quartzo e depois submetidos a medidas de absorção óptica utilizando um espectrofotômetro UV-Vis. A Figura 44, Figura 45 e Figura 46 apresentam, nessa ordem, o espectro de absorbância e o *gap* de energia óptico, como função da concentração do gás de N₂ utilizado durante as deposições, da espessura dos filmes e da potência de deposição. A intensidade da banda de absorção aumenta substancialmente com o aumento da concentração de N₂ utilizado durante as deposições, com o aumento da espessura dos filmes e com o aumento da potência de deposição, dessa forma, diminuindo a transmitância óptica.

Os espectros de absorção óptica dos filmes de *a*-C exibem uma banda de absorção centralizada em 298 nm e 448 nm. Como mostrado na Seção 3.6.1, baseado nos dados da absorbância, é possível calcular o *gap* de energia óptico dos filmes. Os filmes crescidos com 0 %, 5 %, 7 %, 13 %, 50 % e 100 % de fluxo do gás de N₂ exibiram os seguintes valores de *gap* de energia: 3,40 eV, 4,00 eV, 4,12 eV, 4,16 eV, 3,69 eV e 3,27 eV. Os filmes com espessuras de 20 nm, 50 nm, 80 nm, 100 nm, 110 nm e 140 nm, exibiram os seguintes valores de *gap* de energia óptico: 2,77 eV, 3,69 eV, 4,12 eV, 3,58 eV, 3,63 eV e 3,51 eV. Os filmes crescidos com as potências de deposição de 50 W, 80 W, 100 W, e 200 W, exibiram os seguintes valores de *gap* de energia óptico: 3,50 eV, 3,61 eV, 3,67 eV e 3,69 eV, não sendo um parâmetro fortemente influenciador no *gap* de energia dos filmes de *a*-CN_x.

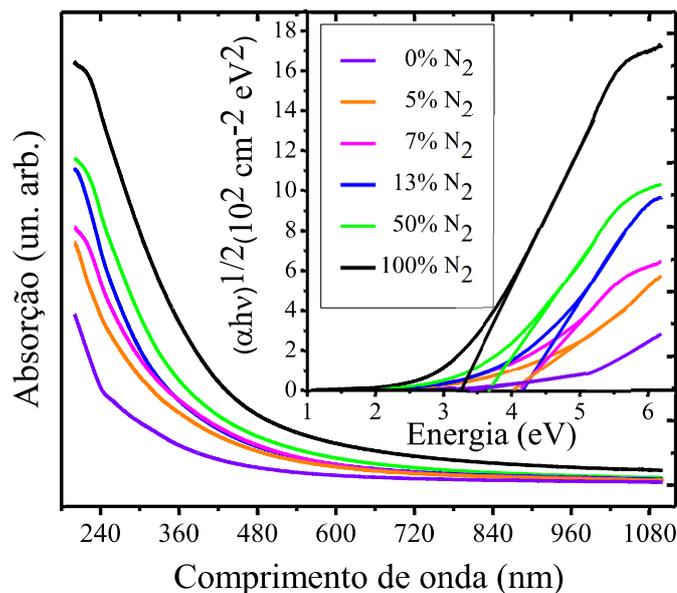


Figura 44. Absorbância e *gap* de energia óptica dos filmes de *a*-C dopados e não dopados crescidos com diferentes fluxos do gás de N_2 , potência de deposição fixa em 200 W e espessura fixa em 50 nm.

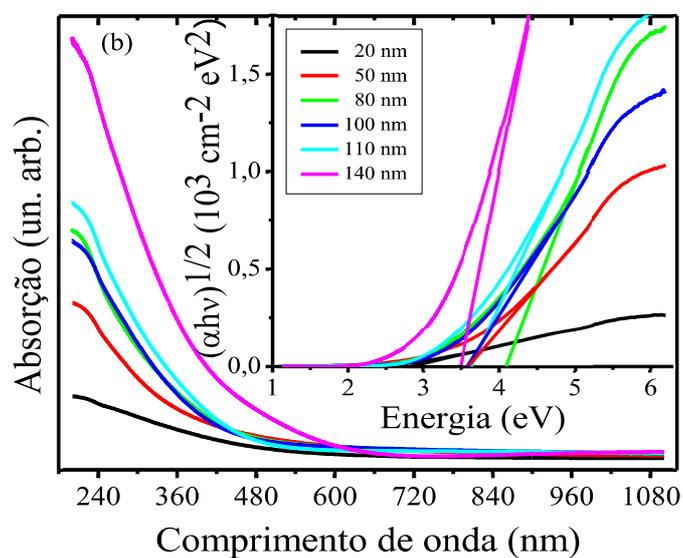


Figura 45. Absorbância e *gap* de energia óptica dos filmes de *a*-C dopados crescidos com diferentes espessuras, potência de deposição fixa em 200 W e fluxo dos gases fixo em 300 sccm (50% N_2 :50% Ar em fluxo).

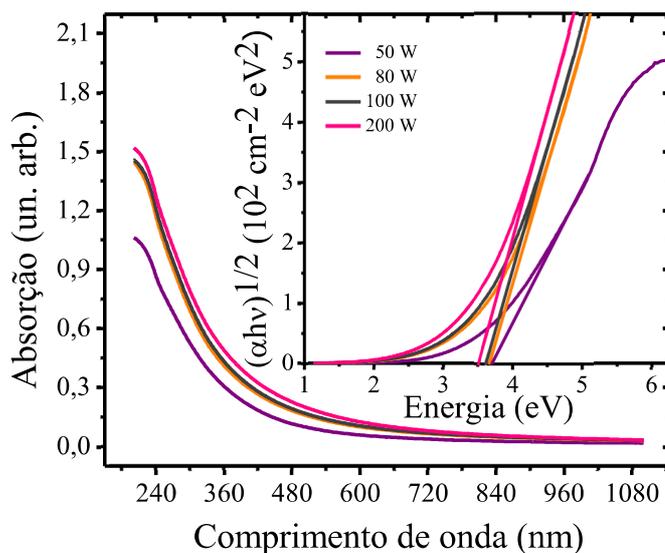


Figura 46. Absorbância e *gap* de energia óptico dos filmes de *a*-C dopados crescidos com diferentes potências de deposição, espessura fixa em 50 nm e fluxo dos gases fixo em 300 sccm (50% N₂:50% Ar em fluxo).

5.1.4 Propriedades de emissão eletroluminescente

As Figura 47 e 48 mostram, nessa ordem, as curvas de luminescência e de eficiência de corrente dos dispositivos fabricados utilizando filmes finos de carbono crescidos variando-se a porcentagem do fluxo de gás de N₂ dentro da câmara de deposição. O dispositivo fabricado com o filme de carbono crescido com fluxo de gás de N₂ de 0 % não acendeu sob nenhuma voltagem aplicada exibindo uma curva JxV ôhmica, como mostra a Figura 49. Por outro lado, todos os dispositivos fabricados utilizando filmes de carbono crescidos em atmosfera de N₂ e Ar acenderam e exibiram diferentes comportamentos com o aumento do fluxo do gás de N₂. A tensão em que os dispositivos acedem é dependente da barreira de energia para injeção de carga ²³⁵, e pode ser analisada pelo gráfico de luminescência. Como mostra a Figura 47, todos os dispositivos acederam em um valor de luminescência de 1x10⁻³ cd/m² em diferentes tensões aplicadas. Os dispositivos que acenderam com menor valor de tensão foram fabricados com filmes de *a*-C crescidos com 100 % e 50 % de N₂, seguido dos dispositivos fabricados com filmes de *a*-C crescidos com fluxos de N₂ de 7 %, 13 % e 5 %. Este comportamento pode ter sido influenciado pelas propriedades composicionais destes filmes de *a*-C que exibiram

diferentes concentrações de N piridínico, respectivamente iguais a 18,0 %, 14,0 %, 12,0 %, 11,5% e 11,1 %, como mostra a Figura 42. Maiores concentrações de N piridínico podem ter influenciado na redução da barreira de energia para a injeção de cargas, possibilitando que os dispositivos acendessem em um menor valor de tensão aplicada. Entretanto, o máximo de luminescência e de eficiência de corrente exibida por esses dispositivos podem ter sido afetadas pelo grau de organização estrutural dos filmes de *a*-C. Dispositivos que exibiram maiores valores de luminescência e de eficiência de corrente foram fabricados com filmes de *a*-C que exibiram maiores valores da razão L_{π}/L_a (ver Tabela 2) que provavelmente contribuiu para uma melhor injeção de carga, durante o funcionamento dos dispositivos, que ocorre na direção perpendicular à superfície do substrato. O dispositivo fabricado com fluxo do gás de N₂ de 5 % exibiu uma luminescência máxima de 0,10 cd/m² em uma tensão aplicada de 12,40 V, e eficiência de corrente de $1,90 \times 10^{-5}$ cd/A a $4,83 \times 10^{-4}$ mA/cm². Com o aumento da concentração de N₂ para 7%, a luminescência aumentou para 0,47 cd/m² a 9,70 V, e o máximo da eficiência de corrente aumentou para $2,20 \times 10^{-5}$ cd/A a $1,20 \times 10^{-4}$ mA/cm², exibindo o melhor comportamento. Utilizando maiores concentrações de N₂, a luminescência e a eficiência de corrente dos dispositivos fabricados a partir destes filmes começaram a diminuir, exibindo, respectivamente, 0,02 cd/m² em 7,10 V e $2,27 \times 10^{-6}$ cd/A em $7,61 \times 10^{-4}$ mA/cm² para o dispositivo fabricado utilizando um fluxo de gás de 100% N₂.

Diferentes espessuras de filmes *a*-C também forneceram dispositivos com desempenhos significativamente diferentes. O dispositivo que acendeu em um menor valor de tensão foi fabricado com o filme de *a*-C de 50 nm de espessura, seguido dos dispositivos fabricados com os filmes de *a*-C crescidos com 20 e 80 nm (que acederam com valor de tensão similar), 100 nm e 110 nm, como mostra a Figura 50. Aumentando a espessura de 20 nm para 80 nm, o máximo da luminescência aumentou para 0,09 cd/m² em 12,70 V (Figura 50) e o máximo da eficiência de corrente aumentou para $1,53 \times 10^{-5}$ cd/A a $4,86 \times 10^{-3}$ mA/cm² (Figura 51). Estes maiores valores de luminescência e de eficiência de corrente corroboram com a hipótese de que filmes que apresentam maior razão L_{π}/L_a resultam em dispositivos mais eficientes. Dispositivos fabricados com filmes de *a*-C de 100 nm e 110 nm de espessura exibiram o menor valor de luminescência de, respectivamente, 0,04 cd/m² em 18,20 V e 0,02 cd/m² em 20,9 V, como mostra a Figura 50. O dispositivo fabricado com um filme de *a*-C de 140 nm de espessura não

acendeu em nenhuma tensão aplicada. Com o aumento da espessura da camada emissiva, a taxa de recombinação não radiativa aumenta em função da quantidade de defeitos existentes na rede dos filmes, sejam defeitos estruturais ou presença de impurezas, que aprisionam os portadores de carga ²³⁶, onde suas energias são liberadas através da emissão de fônons, influenciando os valores de eletroluminescência. O dispositivo fabricado com o filme de *a*-C crescido com espessura de 140 nm, embora tenha apresentando características de retificação, apresenta um valor de densidade de corrente muito baixo, duas ordens de grandeza menor do que nos demais dispositivos, o que pode explicar o seu comportamento não emissivo, pois esse valor baixo de densidade de corrente pode não ser suficiente para gerar uma intensidade luminosa emitida pelo dispositivo.

Como função da potência de deposição, os dispositivos acederam em uma luminescência de 1×10^{-3} cd/m² na seguinte ordem: 50 W, 200 W, 80 W e 100 W. O maior valor de luminescência, de 0,09 cd/m² em 13,00 V (Figura 53), e de eficiência de corrente de $1,69 \times 10^{-5}$ cd/A a $3,59 \times 10^{-4}$ mA/cm² (Figura 54), foi obtido com o filme de *a*-C crescido com uma potência de deposição de 80 W.

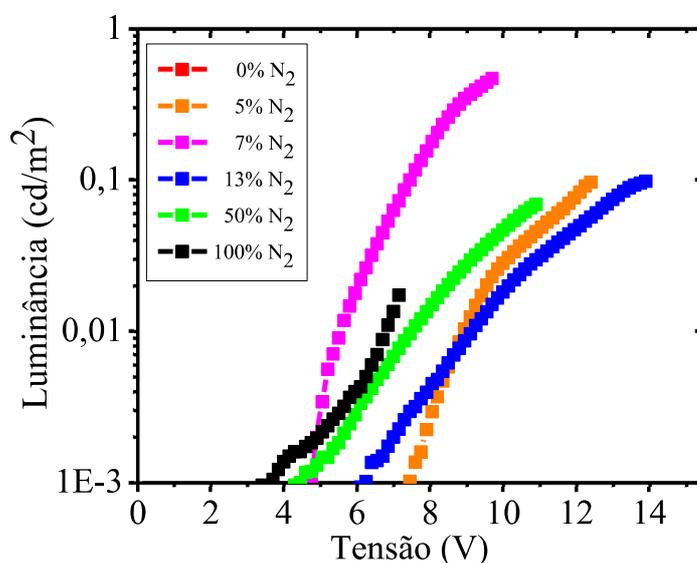


Figura 47. Curvas de luminescência dos dispositivos fabricados a partir dos filmes de *a*-C crescidos com diferentes fluxos do gás de N₂, espessura fixa em 50 nm e potência de deposição fixa em 200 W.

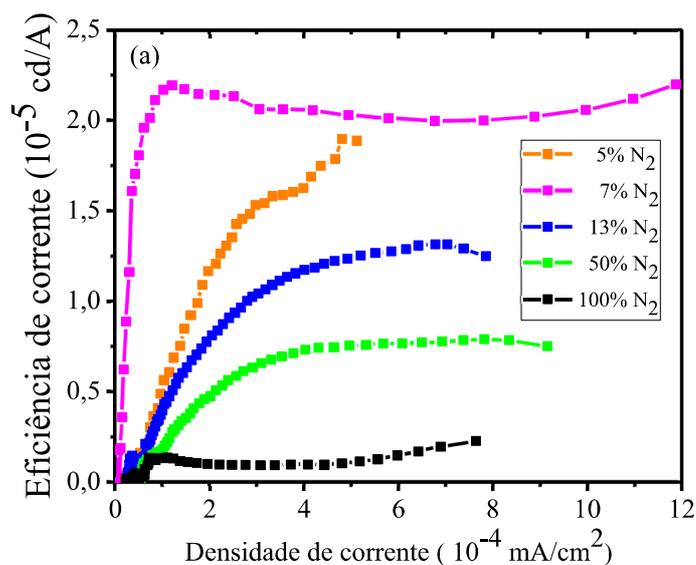


Figura 48. Eficiência de corrente dos dispositivos fabricados a partir dos filmes α -C crescidos com diferentes fluxos do gás do N₂, espessura fixa em 50 nm e potência de deposição fixa em 200 W.

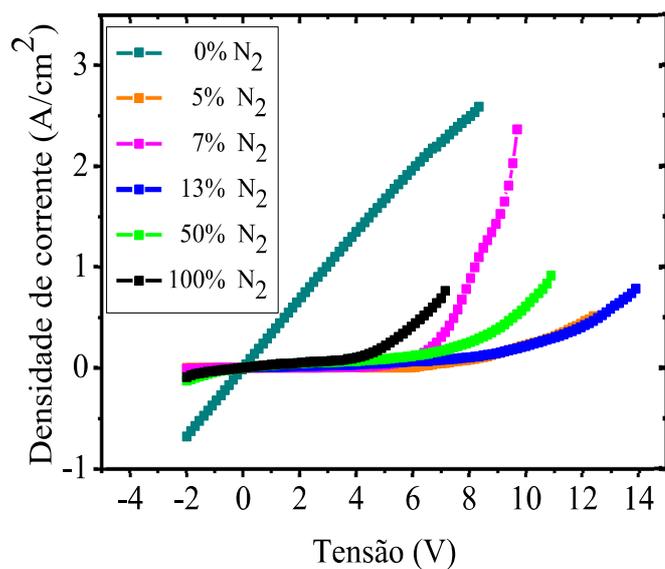


Figura 49. Densidade de corrente dos dispositivos fabricados a partir dos filmes α -C crescidos com diferentes fluxos do gás do N₂, espessura fixa em 50 nm e potência de deposição fixa em 200 W.

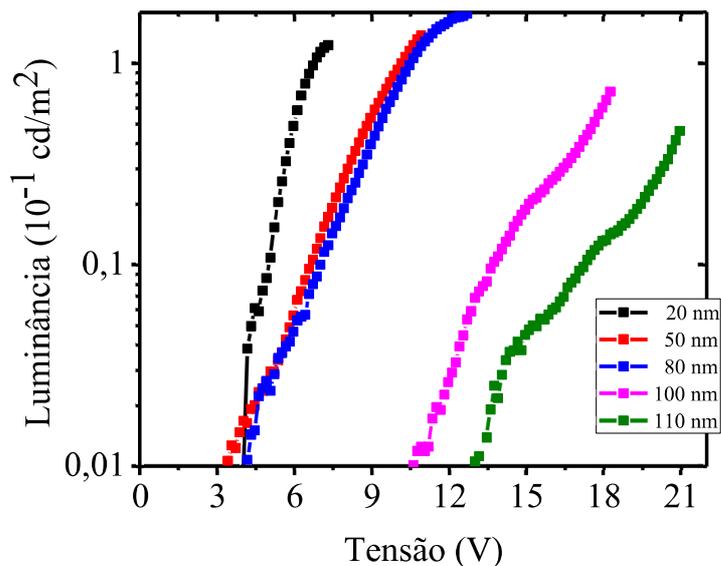


Figura 50. Curvas de luminescência dos dispositivos fabricados a partir dos filmes de *a*-C crescidos com diferentes espessuras, fluxo dos gases fixo em 300 sccm (50% N_2 :50% Ar em fluxo) e potência de deposição fixa em 200 W.

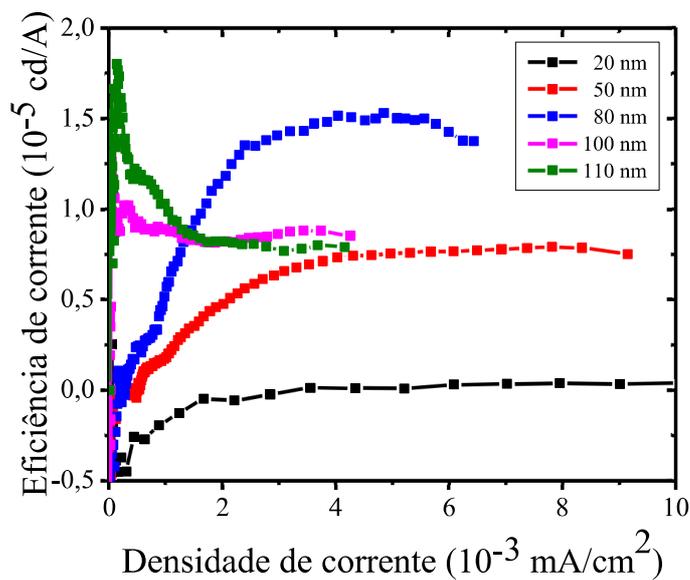


Figura 51. Eficiência de corrente dos dispositivos fabricados a partir dos filmes *a*-C crescidos com diferentes espessuras, fluxo dos gases fixo em 300 sccm (50% N_2 :50% Ar em fluxo) e potência de deposição fixa em 200 W.

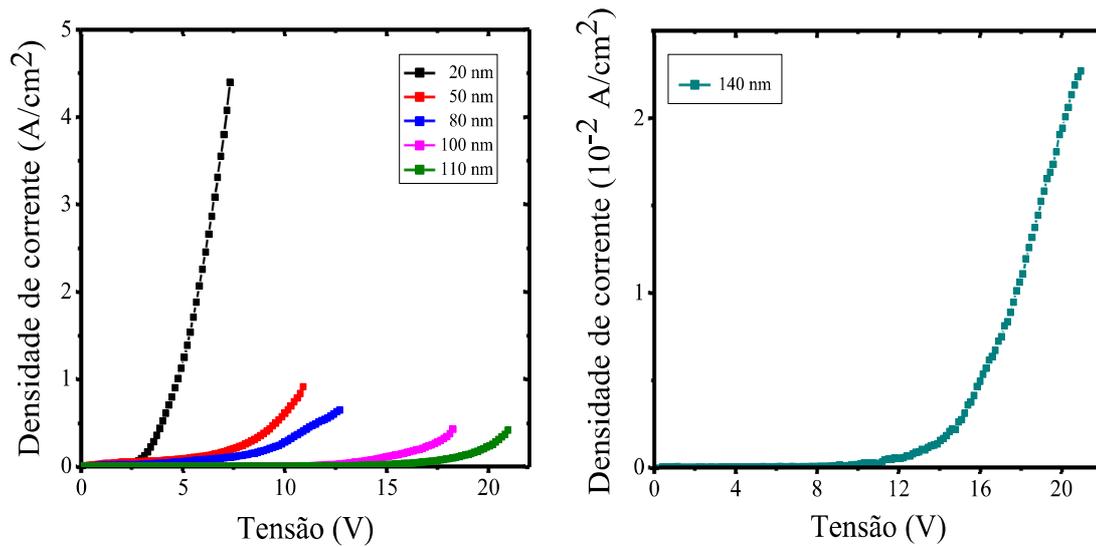


Figura 52. Densidade de corrente dos dispositivos fabricados a partir dos filmes α -C crescidos com diferentes espessuras, fluxo dos gases fixo em 300 sccm (50% N₂:50% Ar em fluxo) e potência de deposição fixa em 200 W.

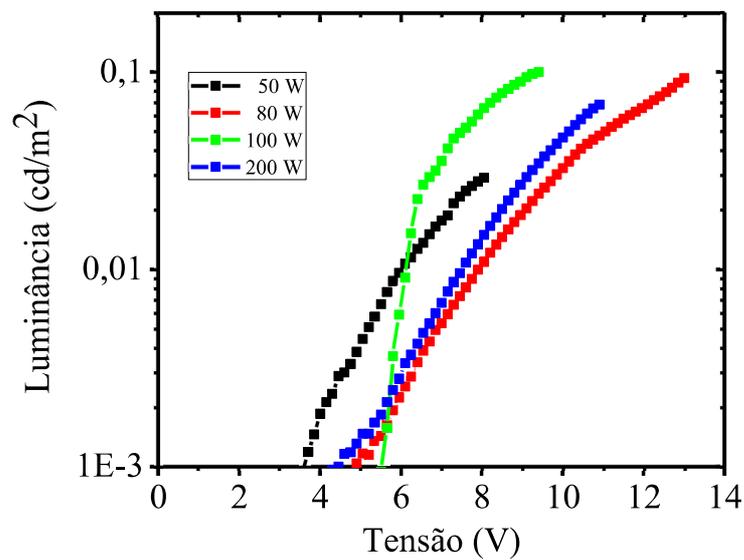


Figura 53. Curvas de luminescência dos dispositivos fabricados a partir dos filmes de α -C crescidos com diferentes potências de deposição, fluxo dos gases fixo em 300 sccm (50% N₂:50% Ar em fluxo) e espessura fixa em 50 nm.

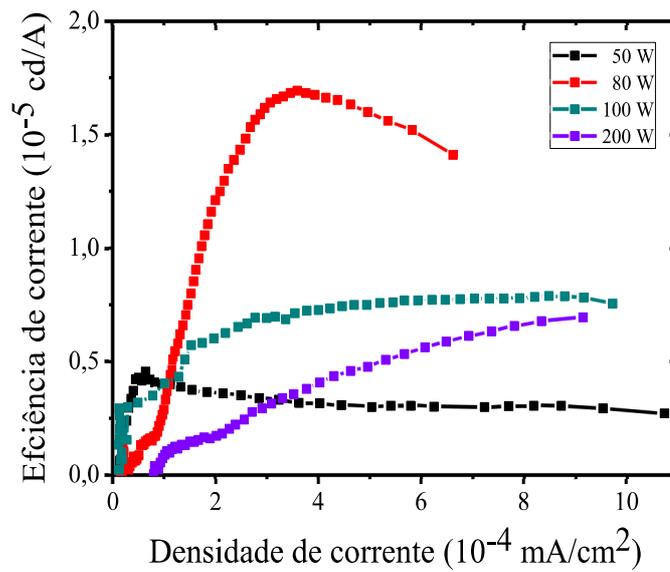


Figura 54. Eficiência de corrente dos dispositivos fabricados a partir dos filmes de *a*-C crescidos com diferentes potências de deposição, fluxo dos gases fixo em 300 sccm (50% N₂:50% Ar em fluxo) e espessura fixa em 50 nm.

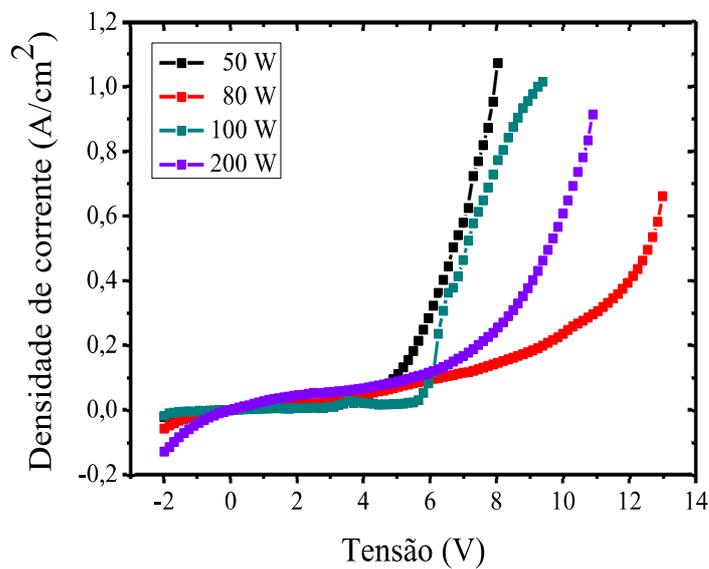


Figura 55. Densidade de corrente dos dispositivos fabricados a partir dos filmes *a*-C crescidos com diferentes espessuras, fluxo dos gases fixo em 300 sccm (50% N₂:50% Ar em fluxo) e espessura fixa em 50 nm.

5.1.5 Dispositivo otimizado

Por fim, com a caracterização espectroscópica, elétrica e estrutural dos filmes de α -C, foram fabricados dispositivos otimizados crescidos com espessura de 80 nm, fluxo de N_2 de 7% e potência de deposição de 80 W. O espectro de eletroluminescência (EL) desse dispositivo, mostrado na Figura 56, se estendeu de 350 a 750 nm cobrindo praticamente toda a região do espectro visível, correspondendo a região branca amarelada, coordenadas ($x=0,33$, $y=0,41$) no diagrama CIE_x (Comissão Internacional de L'Eclairage - CIE_x), Figura 57. A luminescência, mostrada na Figura 58, e a eficiência de corrente, mostrada na Figura 59, aumentaram gradualmente com o aumento da tensão aplicada e da densidade de corrente, atingindo um máximo de 206 cd/m^2 , em uma tensão aplicada de 9,86 V, e $1,31 \times 10^{-2} \text{ cd/A}$ em uma densidade de corrente de $15,62 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$. Estes valores são aproximadamente três ordens de grandeza maiores do que similares dispositivos encontrados na literatura ²

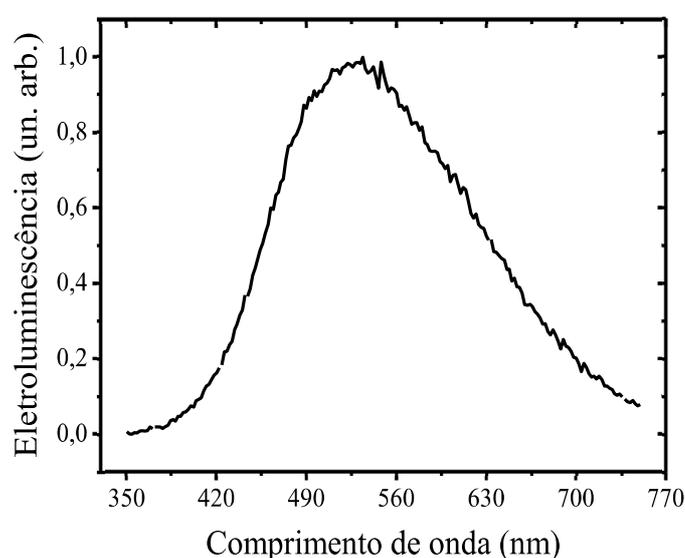


Figura 56. Espectro de eletroluminescência do dispositivo otimizado.

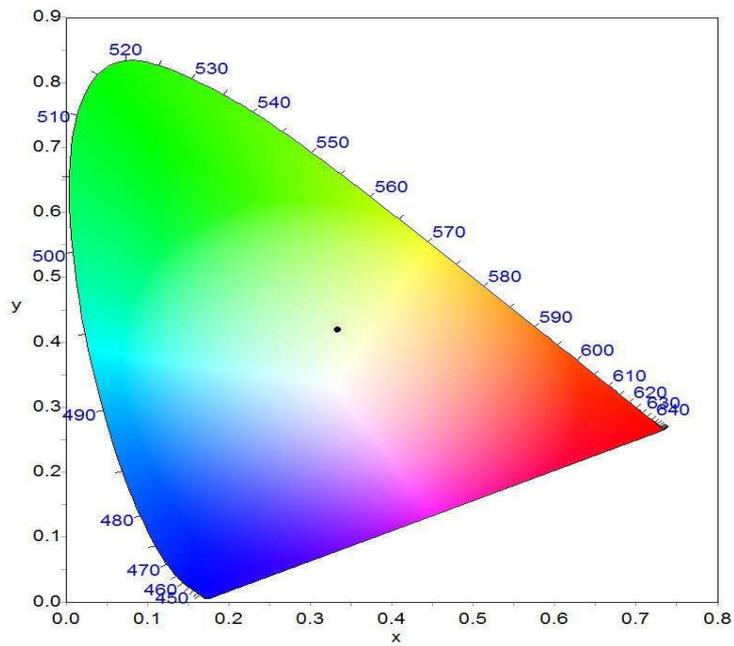


Figura 57. Diagrama de cor do dispositivo otimizado. O ponto preto no diagrama indica qual a cor emitida através do dispositivo, neste caso, branca amarelada, coordenadas ($x=0,33$, $y=0,41$).

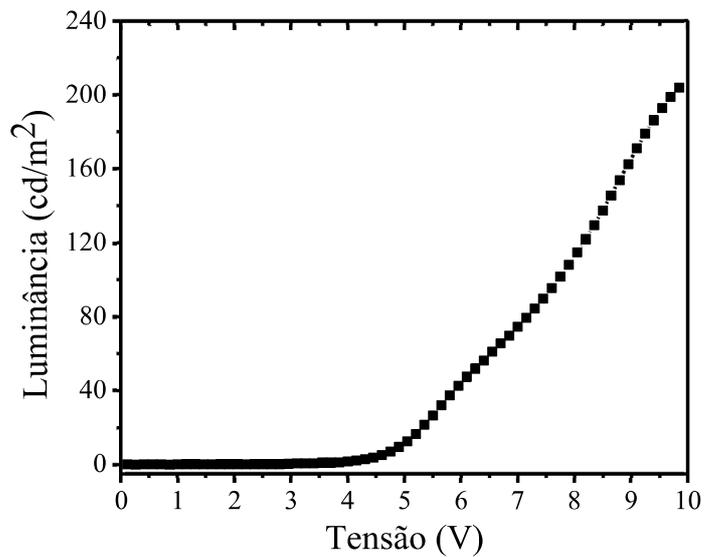


Figura 58. Curva de luminescência do dispositivo otimizado.

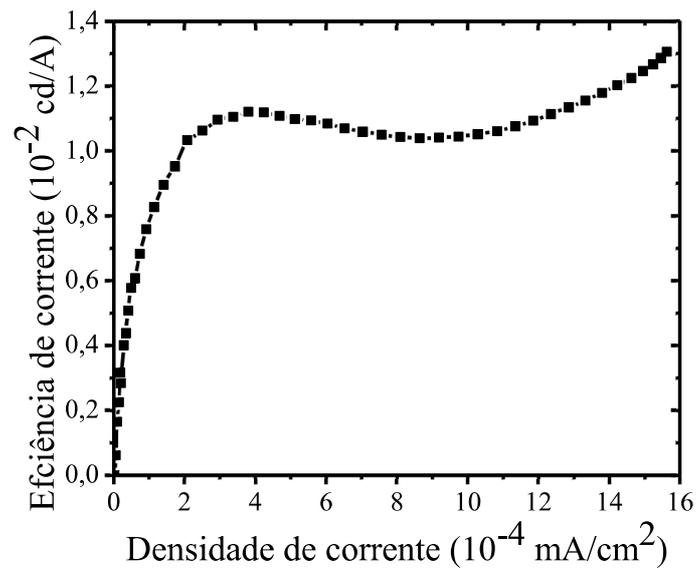


Figura 59. Eficiência de corrente do dispositivo otimizado.

5.2 Filmes de grafeno como ânodo em OLEDs

Nesse trabalho, como descrito na Seção 4.2, filmes de grafeno foram crescidos em substratos de cobre utilizando a técnica CVD a pressão atmosférica. Durante a síntese, com tempo de crescimento de 30 min e temperatura de 1050 °C, os gases de argônio (700 sccm), hidrogênio (35 sccm) e metano (2,5 sccm) foram utilizados. Estes filmes foram caracterizados opticamente, eletricamente e estruturalmente, e utilizados como ânodo na fabricação de OLEDs. Os OLEDs foram caracterizados e os resultados obtidos foram comparados com a caracterização de um OLED fabricado utilizando o ITO comercial como ânodo.

5.2.1 Caracterização estrutural

As imagens de microscopia óptica, feitas em substratos de Si/SiO_2 , mostram que existem regiões distintas nos filmes de grafeno. Medidas Raman foram feitas nessas regiões e os espectros e as imagens dos filmes, com um círculo que identifica a região que foi submetida a medida Raman, estão apresentados na Figura 60, Figura 61, Figura 62 e Figura 63.

Todos os espectros exibiram as bandas D, G, D' e 2D e, além dessas bandas comumente observadas em um espectro Raman de um filme de grafeno^{30,199,200,214}, outros picos também foram observados. Com a análise dos espectros, informações quantitativas foram obtidas e listadas na Tabela 3, bem como, a razão da intensidade da banda G em relação à intensidade da banda 2D (I_G/I_{2D}) e a FWHM da banda 2D (FWHM (2D)). Com essas informações, é possível estimar o número de camadas de grafeno existentes em uma dada região. Quanto maior for a razão I_G/I_{2D} e a FWHM da banda 2D, maior será o número de camadas de grafeno, e vice-versa^{24,58}. Dessa maneira, de acordo com os dados quantitativos informados na Tabela 3, é possível estimar que os filmes de grafeno crescidos neste trabalho são compostos majoritariamente por regiões de duas ou mais camadas de grafeno (Para duas ou três camadas a razão I_G/I_{2D} é aproximadamente igual a 1, e nas regiões onde a razão I_G/I_{2D} é maior foram crescidas multicamadas de grafeno).

Esses dados foram confirmados com repetitivas medidas Raman nessas diferentes regiões dos filmes de grafeno.

Como é possível observar nos espectros apresentados na Figura 60, Figura 61, Figura 62 e Figura 63, além das bandas D, G, D' e 2D, outros picos foram observados nas posições Raman de 1450 cm^{-1} e 1530 cm^{-1} sendo atribuídos, nessa ordem, aos modos vibracionais de átomos localizados em bordas zigzag e em bordas armchair terminadas com átomos de hidrogênio de nanofitas de grafeno ²³⁷. O crescimento das possíveis nanofitas de grafeno existentes nos filmes não foi proposital, e suas causas ainda estão sendo investigadas.

Tabela 3. Razão I_G/I_{2D} e FWHM (2D) das diferentes regiões nos filmes de grafeno crescidos neste trabalho.

Espectros	I_G/I_{2D}	FWHM (2D), cm^{-1}
Figura 60	1,09	40
Figura 61	3,58	77
Figura 62	3,22	60
Figura 63	1,98	59

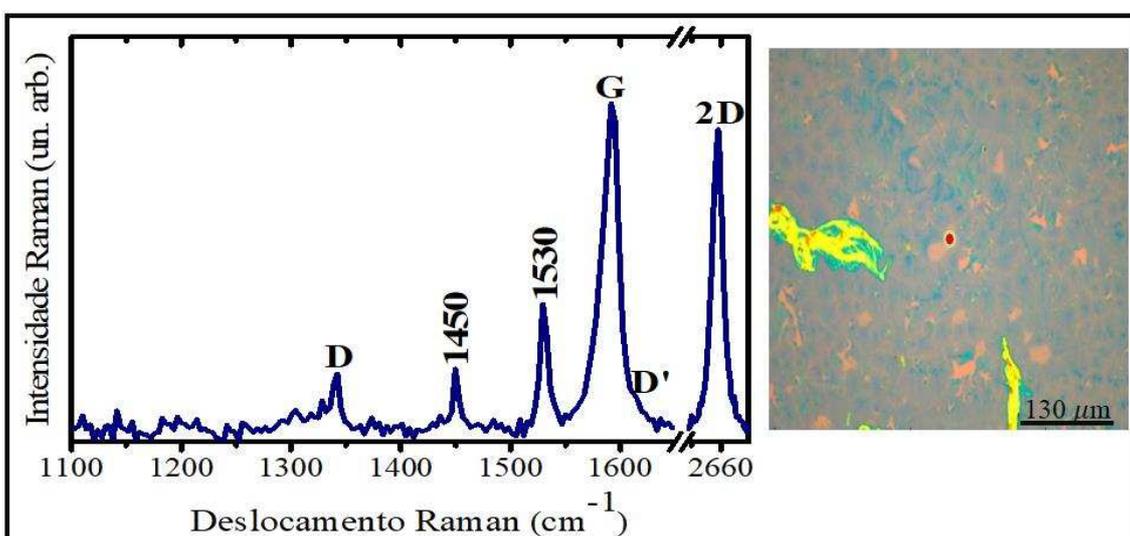


Figura 60. Espectro Raman correspondente a região identificada com um círculo na imagem ao lado, do filme de grafeno em substrato de Si/SiO_2 , observada com uma ampliação de 50x.

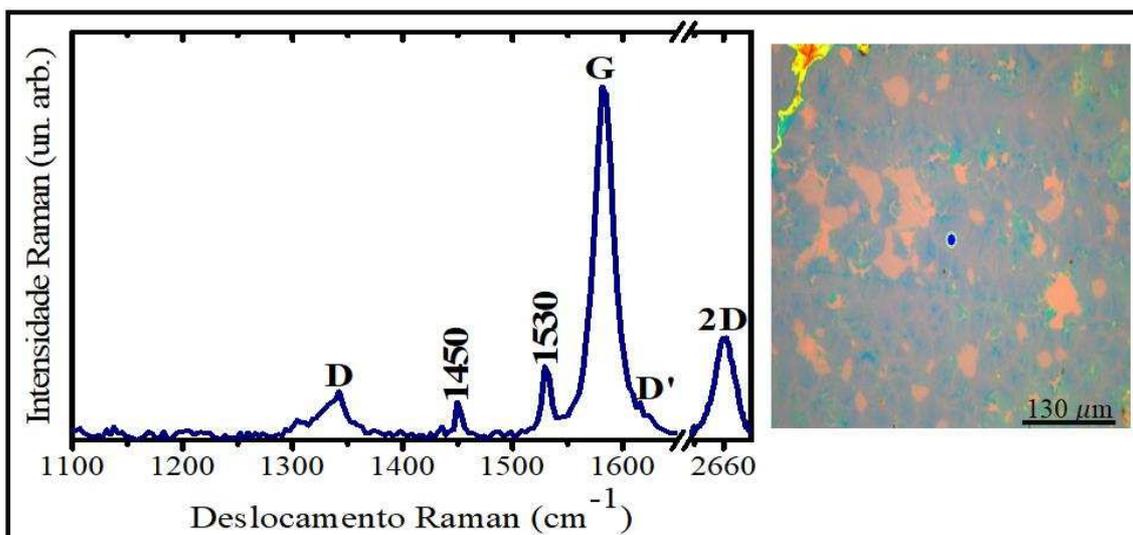


Figura 61. Espectro Raman correspondente a região identificada com um círculo na imagem ao lado, do filme de grafeno em substrato de Si/SiO_2 , observada com uma ampliação de 50x.

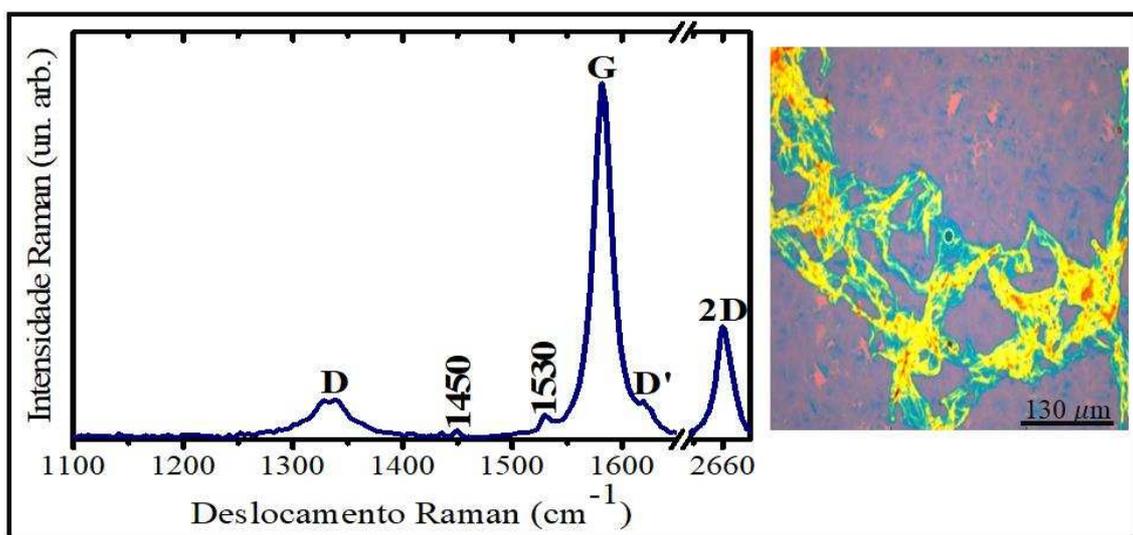


Figura 62. Espectro Raman correspondente a região identificada com um círculo na imagem ao lado, do filme de grafeno em substrato de Si/SiO_2 , observada com uma ampliação de 50x.

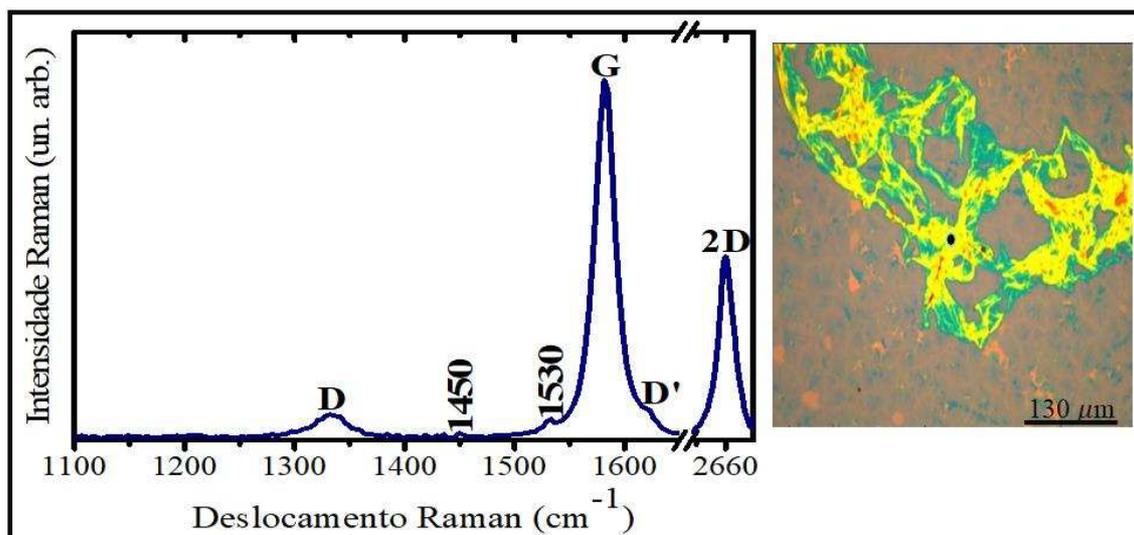


Figura 63. Espectro Raman correspondente a região identificada com um círculo na imagem ao lado, do filme de grafeno em substrato de Si/SiO_2 , observada com uma ampliação de 50x.

Com as imagens de microscopia óptica dos filmes de grafeno apresentadas anteriormente, podemos ver que dentre as regiões crescidas nos filmes, uma delas apresenta características visuais diferentes do que estamos habituados em ver em filmes de grafeno transferidos para substratos de Si/SiO_2 , que são as regiões que apresentam coloração amareladas e azuladas. Essas mesmas regiões também podem ser facilmente vistas em substratos de vidro como mostra a Figura 64, onde, pela semelhança da razão I_G/I_{2D} igual a 1,41 e da FWHM da banda 2D de 65 cm^{-1} , foi constatado que se tratam das mesmas regiões. Inicialmente pensou-se que as mesmas poderiam ser camadas de grafeno crescidas na face oposta do cobre que fica exposta aos gases durante as sínteses de crescimento e poderiam ter se sobreposto ao grafeno da superfície superior do cobre. Entretanto, essa possibilidade foi descartada quando nós passamos a utilizar o processo de limpeza da face inferior do cobre, após a síntese, com papel resistente à solvente umedecido com acetona como relatado na Seção 4.2.1. A eficiência desse procedimento foi verificada com um simples teste: friccionando as duas faces do cobre com papel resistente a solvente umedecido com acetona e dando continuidade ao processo de transferência, onde, ao retirar o PMMA, foi possível observar que não havia nenhum sinal de grafeno nos substratos.

Contudo, mesmo verificando que ainda existiam essas regiões nos filmes depois de ser limpa a face oposta do cobre diretamente exposta aos gases, houve uma preocupação se todas essas regiões seriam compostas apenas de grafeno ou se juntamente com elas haveriam resíduos de PMMA, pois esses resíduos funcionariam como centros

de dispersão de portadores de carga diminuindo a mobilidade de carga no grafeno, o que poderia prejudicar o desempenho dos dispositivos optoeletrônicos que seriam fabricados a partir destes filmes. Ainda, tais estruturas resultariam em uma rugosidade que poderia prejudicar a continuidade dos filmes orgânicos depositados sobre o grafeno. Dessa forma, a fim de verificar a total composição dessas regiões, filmes de grafeno em substratos de vidro foram submetidos a três tipos de tratamentos utilizados na literatura que se dizem eficazes para a quase remoção total de resíduos de PMMA. Antes disso, ainda no processo de transferência, todos os substratos foram submetidos ao processo de remoção do PMMA com acetona utilizado neste trabalho como descrito na Seção 4.2.1, pois, findado os tratamentos poderíamos então concluir se o nosso procedimento seria/ou não eficaz. Os três tratamentos posteriores estão descritos nos parágrafos a seguir.

Tratamento 1: No trabalho de Gabriela Borin Barin et al. ²³⁸, o procedimento utilizado para a remoção de resíduos de PMMA nos filmes de grafeno é feito com a imersão dos substratos em acetona seguido de tratamento térmico como descrito a seguir:

- Imersão em acetona por 20 min.
- Imersão em acetona por 2 horas.
- Imersão em acetona por 20 minutos seguido de 2 horas de tratamento térmico à 500 °C, usando um fluxo de 100 sccm de H₂ e 500 sccm de Ar, mantendo a temperatura em 400 °C).

Tratamento 2: No trabalho de Michael Her et al. ²³⁹, o procedimento utilizado é feito com a imersão dos substratos em ácido acético como descrito a seguir:

- Imersão em ácido acético por 24 horas, após esse tempo, os substratos foram limpos em uma solução de água DI e metanol (1:1).

Tratamento 3: No trabalho de Kunpeng Jia et al. ²⁴⁰, o procedimento é feito utilizando acetona e álcool etílico como descrito a seguir:

- Imersão em acetona por três vezes, trocando o solvente, por 5 min cada vez.
- Imersão em álcool etílico por três vezes, trocando o solvente, por 5 min cada vez, após isso, os substratos são limpos com água DI.

Antes de submeter os filmes aos tratamentos, imagens foram feitas em um microscópio óptico com uma ampliação de 20x para que fosse possível realizar uma comparação do antes e do depois dos tratamentos. Essas imagens estão apresentadas na Figura 65. Assim, a partir dessas imagens, podemos concluir que essas regiões são compostas apenas de grafeno sem/ou com poucos resíduos de PMMA, pois não foi

possível perceber alterações nas superfícies dos filmes após os tratamentos. Com isso, seguimos com a caracterização elétrica e óptica dos filmes.

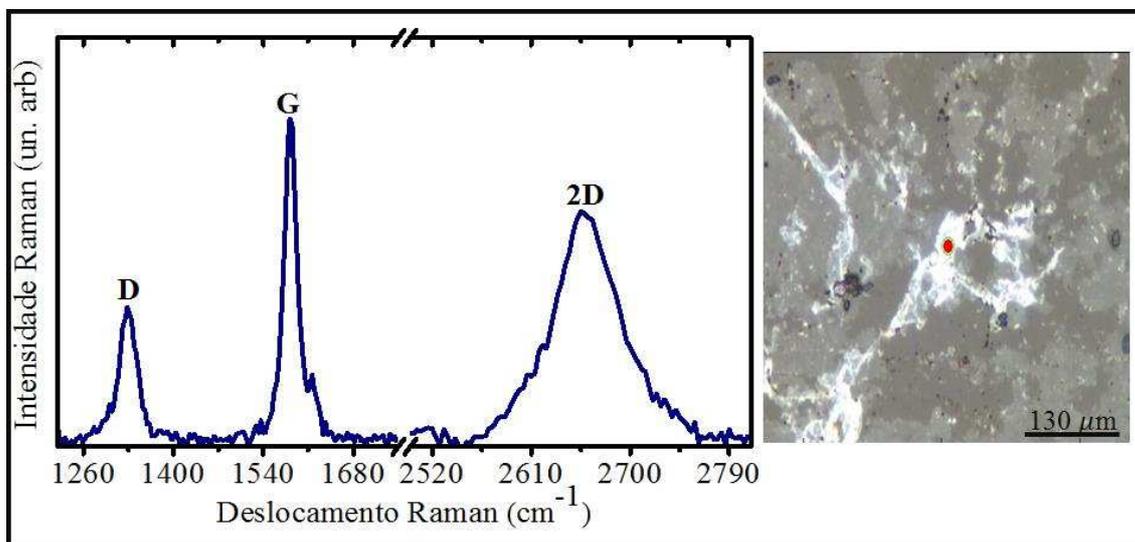


Figura 64. Espectro Raman correspondente a região identificada com um círculo na imagem ao lado, do filme de grafeno em substrato de vidro, observada com uma ampliação de 50x.

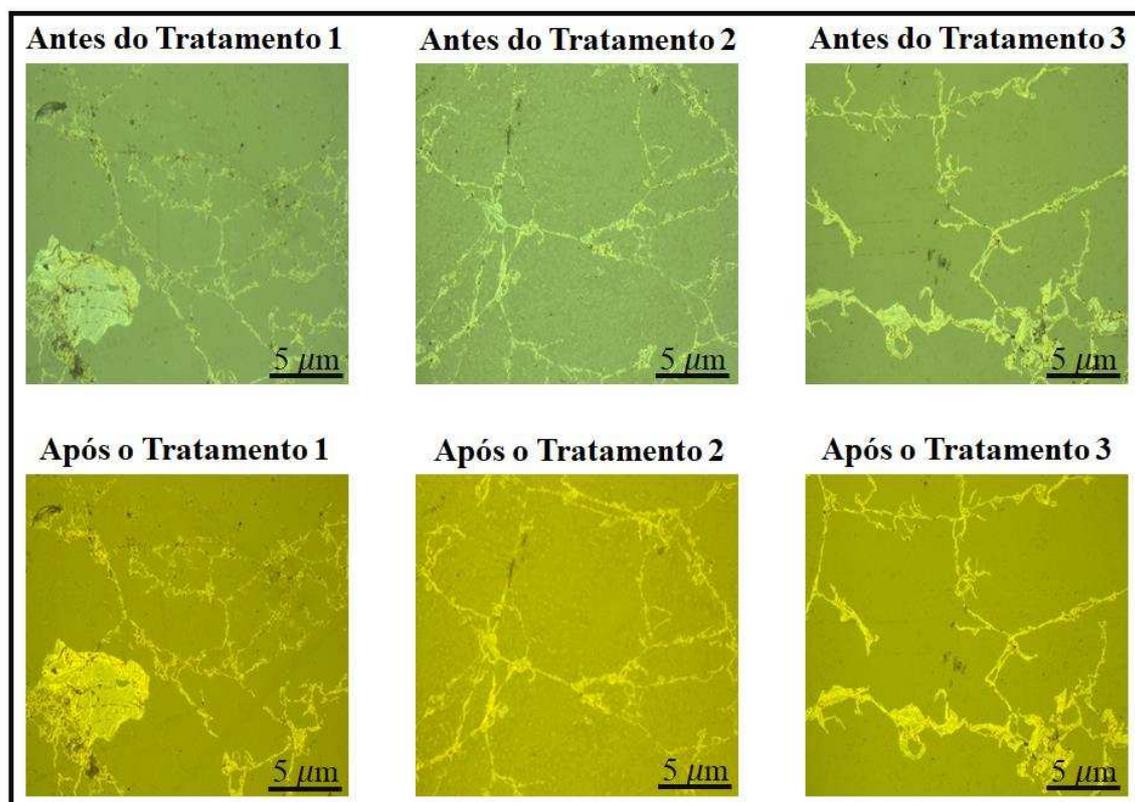


Figura 65. Imagens de uma pequena parte dos filmes de grafeno, em substratos de vidro, observadas com uma ampliação de 20x, antes e depois de serem submetidos aos tratamentos 1, 2 e 3.

5.2.2 Caracterização elétrica e óptica

A concentração dos portadores de carga, a mobilidade de carga e a resistência elétrica de folha dos filmes de grafeno crescidos neste trabalho foram medidas e seus valores estão listados na Tabela 4 bem como os valores para o filme do ITO comercial. Como mostra a concentração de portadores, os filmes de grafeno crescidos neste trabalho apresentam condutividade do tipo p diferentemente do filme do ITO comercial que é do tipo n . Ainda, as concentrações de portadores nos filmes de grafeno são três ordens de grandeza menores do que no filme do ITO, o que implicou nos altos valores de resistência de folha nos filmes de grafeno. Contudo, os filmes de grafeno crescidos neste trabalho apresentam altos valores de mobilidade de carga, duas ordens de grandeza maiores do que no filme do ITO.

O espectro de transmitância óptica está apresentado na Figura 66. Como podemos observar, os filmes de grafeno, em substratos de quartzo, são transparentes na região do visível e do infravermelho próximo, apresentando transmitância óptica a 550 nm de 89% e um pico de absorção em 270 nm devido à transição $\pi-\pi^*$ de ligações de C-C dos anéis aromáticos^{38,241-247}. Assim, devido às suas propriedades elétricas e ópticas e sua grande uniformidade em grandes áreas, os filmes de grafeno crescidos neste trabalho foram utilizados como ânodo na fabricação de OLEDs.

Tabela 4. Concentração de portadores (n), mobilidade de carga (μ) e resistência de folha (R_s) do filme de ITO comercial e de diferentes filmes de grafeno crescidos neste trabalho.

Amostras	n (cm^{-2})	μ (cm^2/Vs)	R_s (Ω/\square)
ITO	$-1,37 \times 10^{16}$	38	12
Grafeno	$4,24 \times 10^{13}$	108	600
Grafeno	$2,47 \times 10^{13}$	185	800
Grafeno	$2,69 \times 10^{13}$	186	1245
Grafeno	$0,45 \times 10^{13}$	899	1539

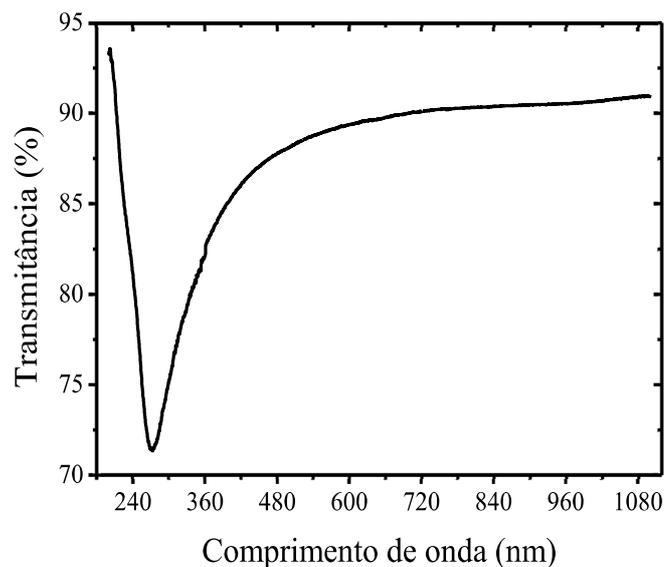


Figura 66. Transmissão óptica do filme de grafeno.

5.2.3 Caracterização dos OLEDs

Os OLEDs fabricados utilizando os filmes de grafeno como ânodo transparente (G-OLED) foram fabricados com a seguinte arquitetura: grafeno (1 camada)/CuPc (30 nm)/ β -NPB (45 nm)/Alq3 (50 nm)/Al (120 nm), onde o CuPc foi usado como camada injetora de buracos, o β -NPB como camada transportadora de buracos, o Alq3 como camada emissora e injetora de elétrons, e o alumínio como cátodo. Um OLED de referência com a mesma arquitetura foi fabricado, para comparação, utilizando ITO comercial como ânodo (I-OLED). Os OLEDs foram devidamente caracterizados e os resultados estão apresentados nos parágrafos seguintes.

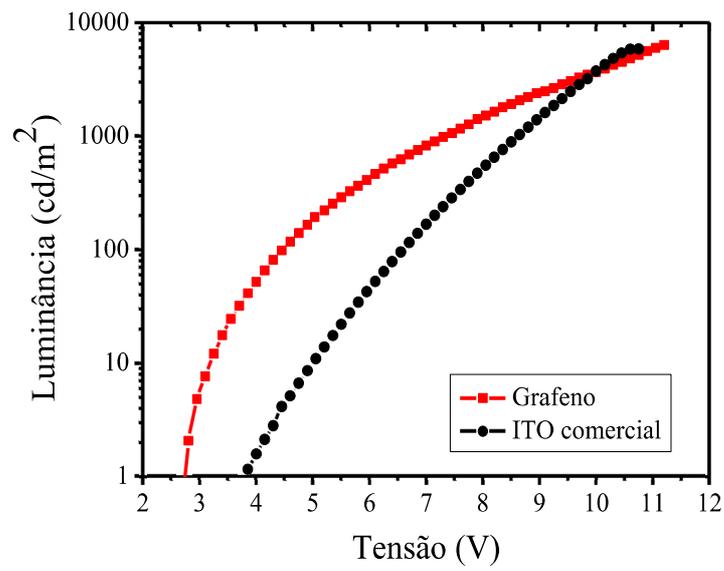


Figura 67. Curva de luminescência dos OLEDs fabricados a partir dos filmes de grafeno e ITO comercial.

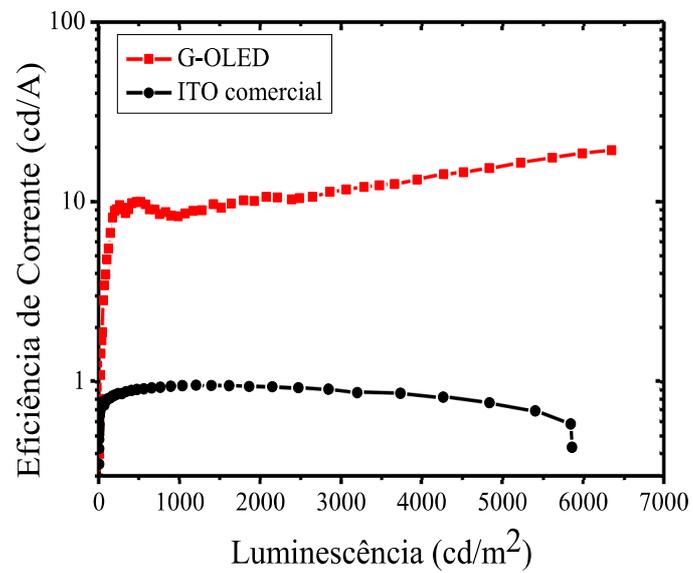


Figura 68. Eficiência de corrente dos OLEDs fabricados a partir dos filmes de grafeno e ITO comercial.

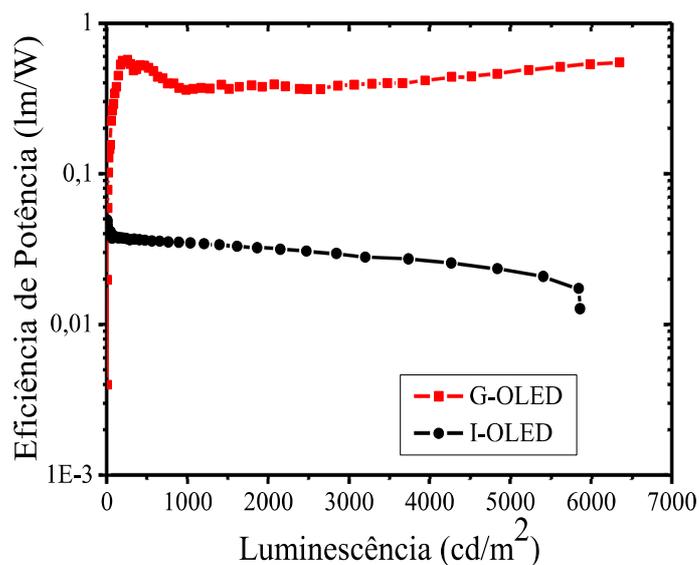


Figura 69. Eficiência de potência dos OLEDs fabricados a partir dos filmes de grafeno e ITO comercial.

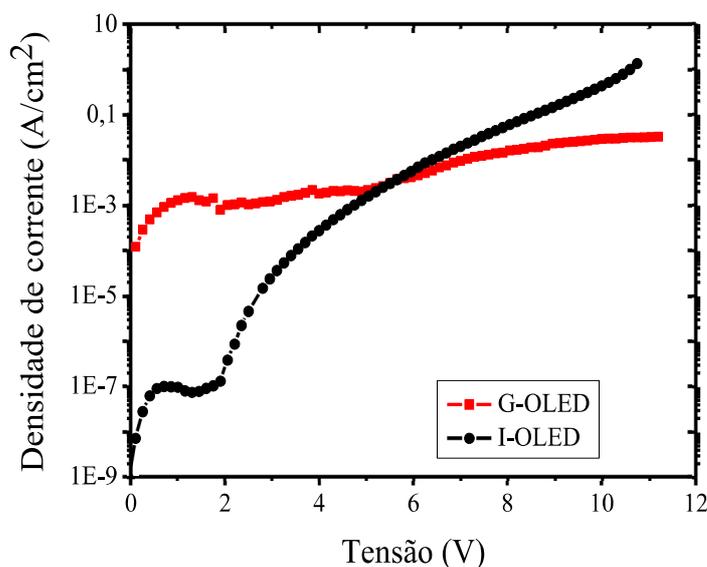


Figura 70. Densidade de corrente dos OLEDs fabricados a partir dos filmes de grafeno e ITO comercial.

O G-OLED acendeu sob uma tensão de 2,75 V e o I-OLED acendeu sob uma tensão de 3,84 V como mostra a Figura 67, que é a tensão requerida para produzir uma luminescência de 1 cd/m² ^{248–250}. A menor tensão em que o G-OLED acendeu, propõe que a função trabalho do filme de grafeno crescido neste trabalho é maior do que a do ITO comercial ⁴, o que já era esperado devido a condutividade do tipo *p* dos filmes de

grafeno. O máximo da luminescência atingida pelo I-OLED foi de 5.863 cd/m² em 10,75 V. Para o G-OLED, a luminescência nessa mesma tensão de 10.75 V foi de 5.223 cd/m², contudo, o máximo de luminescência atingida foi de 6.351 cd/m² em 11,20 V, valor maior do que o atingido pelo I-OLED como mostra a Figura 67. A eficiência de potência do G-OLED é uma ordem de grandeza maior do que a do I-OLED, sendo a máxima atingida pelo G-OLED de $5,6 \times 10^{-1}$ lm/W em 254 cd/m² e pelo I-OLED de $4,9 \times 10^{-2}$ l/W em 0,27 cd/m² como mostra a Figura 69. Como mostra a Figura 68, o máximo de eficiência de corrente atingida pelo I-OLED foi de 0,95 cd/A com uma luminescência de 1.400 cd/m². Para o G-OLED, o máximo de eficiência de corrente foi de 19,26 cd/A em 6.351 cd/m², duas ordens de grandeza maior do que a atingida pelo I-OLED. Devido a dopagem do tipo *p* do filme de grafeno crescido neste trabalho, acreditamos que o melhor comportamento do G-OLED em relação ao I-OLED seja atribuído a uma eficiente injeção de buracos a partir do filme de grafeno para o LUMO do CuPc. A dopagem do tipo *p* pode ter induzido um maior valor de função trabalho em relação ao filme de ITO comercial que apresenta dopagem do tipo *n*. Desta forma, contribuindo em uma menor altura da barreira de energia para a injeção de buracos, acarretando em um menor valor de tensão em que o G-OLED acende, menor tensão de operação, maior valor de luminescência e eficiência de potência em relação ao I-OLED 251,252.

5.2.4 Imagens microscópicas dos OLEDs de grafeno acesos

Como visto na seção anterior, a alta resistência de folha dos filmes de grafeno não foi um empecilho para que o G-OLED exibisse maior luminescência, eficiência de potência e de corrente em relação ao I-OLED, isso sem o uso de multicamadas de grafeno, dopagem ou o uso de polímeros condutores. A fim de entender o porquê desse comportamento, imagens foram feitas em um microscópio óptico, com ampliação de 20x, dos G-OLEDs acesos. Nas imagens, apresentadas na Figura 71, todo o OLED está aceso, entretanto, existem regiões que acendem com um maior brilho formando desenhos de linhas que aparentemente não são contínuas em intensidade luminosa. Pela ativação dos picos em 1450 e 1530 cm⁻¹ nos espectros Raman dos filmes de grafeno, acreditamos que essas regiões correspondam a regiões de bordas de nanofitas de grafeno que podem alterar

localmente as propriedades elétricas do grafeno. Para verificar essa hipótese, algumas dessas regiões foram submetidas a um mapeamento Raman, onde, o filme de Al, de Alq3 e de β -NPB foram facilmente removidos com a imersão dos dispositivos em acetona seguido de agitação ultra-sônica por alguns minutos. Entretanto, não foi possível remover o filme de CuPc da superfície dos filmes de grafeno devido a forte adsorção entre eles, onde nos espectros Raman, os picos ativados pela estrutura do filme de CuPc sobrepuseram os picos Raman dos filmes grafeno, impossibilitando as devidas análises. Assim, para tentar resolver esse problema, foram feitos OLEDs sem o filme de CuPc, contudo, eles não acenderam. Uma nova tentativa foi feita utilizando como camada injetora de buracos, como substituto para o CuPc, um filme de PEDOT:PSS de 40 nm de espessura depositado por *spin-coating*. Esses OLEDs acederam, e nas imagens ópticas, apresentadas na Figura 72 e Figura 73, é possível observar que o fenômeno se repete, entretanto, os desenhos de linhas formados agora são aparentemente contínuos, onde o uso do filme de PEDOT pode ter contribuído para esse efeito. Novamente os dispositivos foram imergidos em acetona e colocados em agitação ultra-sônica para a remoção dos filmes de Al, de Alq3, de β -NPB e do PEDOT. Contudo, não foi possível remover completamente o filme de PEDOT da superfície dos filmes de grafeno, mas nos espectros, diferentemente do filme de CuPc, foi possível observar a banda G e 2D dos filmes de grafeno que compõe essas regiões, onde, somente com o mapeamento Raman, ainda não foi possível concluir as causas desse fenômeno, necessitando ainda de novas análises, ou ainda, de outras caracterizações.

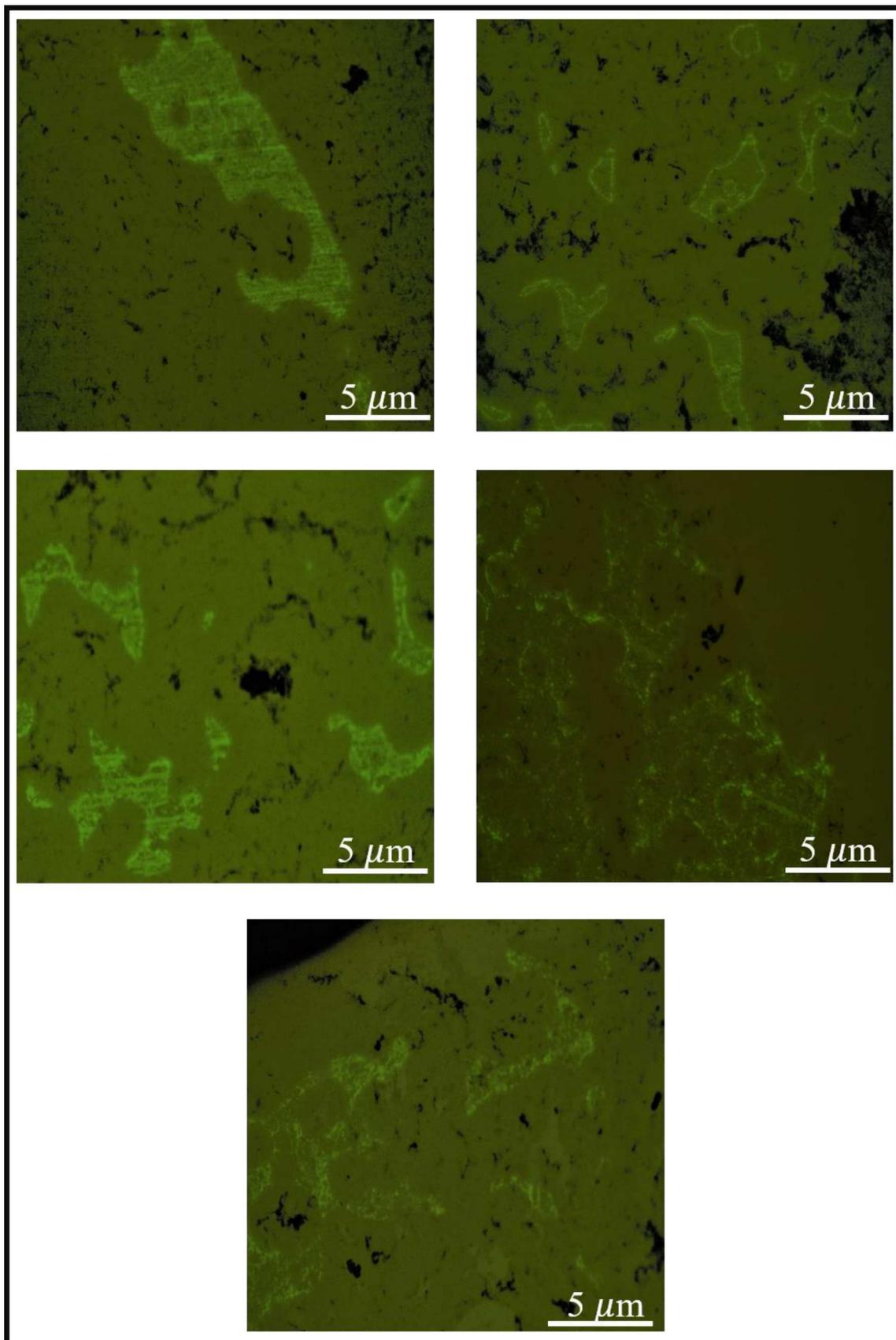


Figura 71. Imagens obtidas com um microscópio óptico com uma ampliação de 20x dos OLEDs acesos fabricados com a seguinte arquitetura: Grafeno/CuPc/ β -NPB/Alq3/Al.

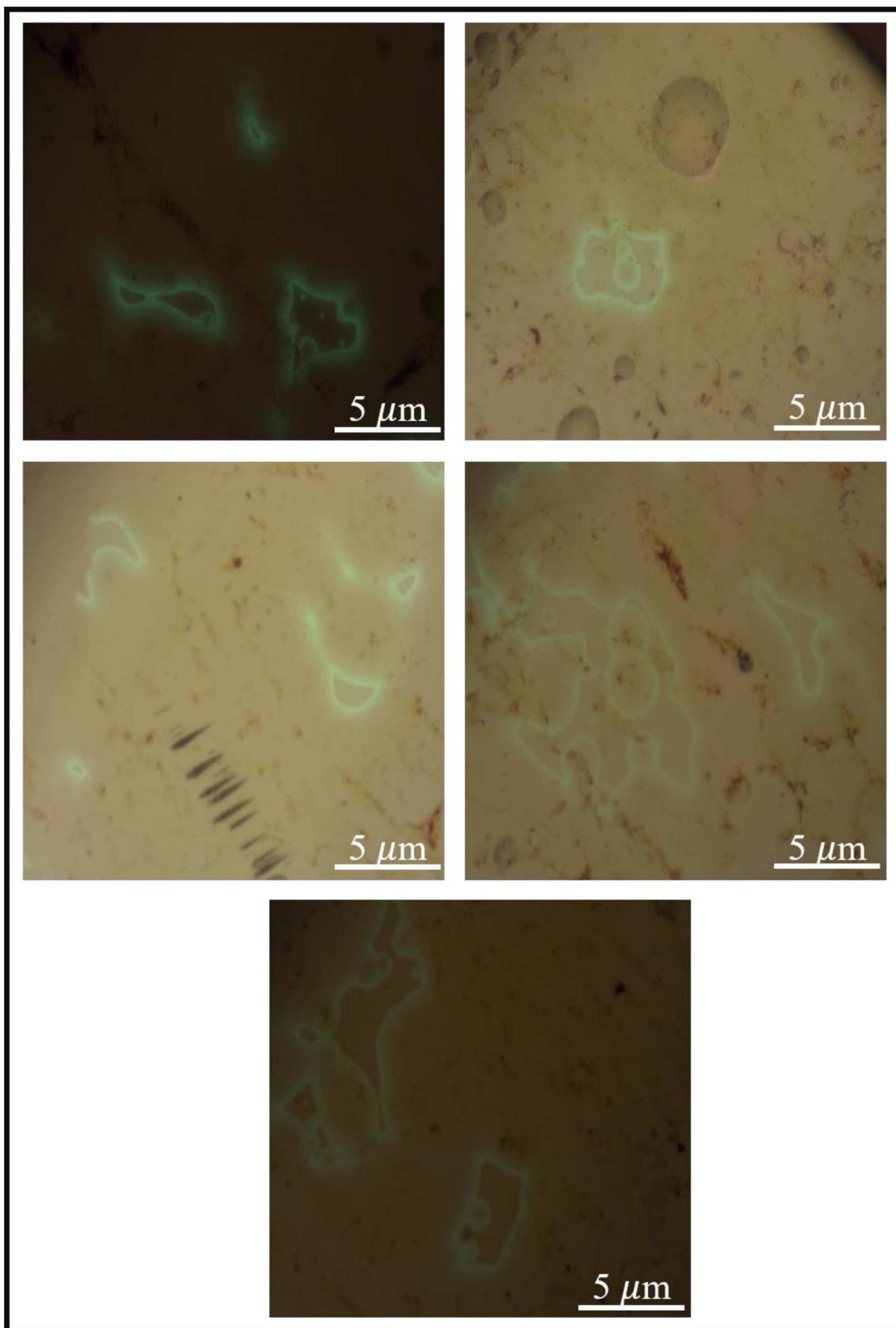


Figura 72. Imagens obtidas com um microscópio óptico com uma ampliação de 20x dos OLEDs acesos fabricados com a seguinte arquitetura: Grafeno/PEDOT:PSS/ β -NPB/Alq3/Al.

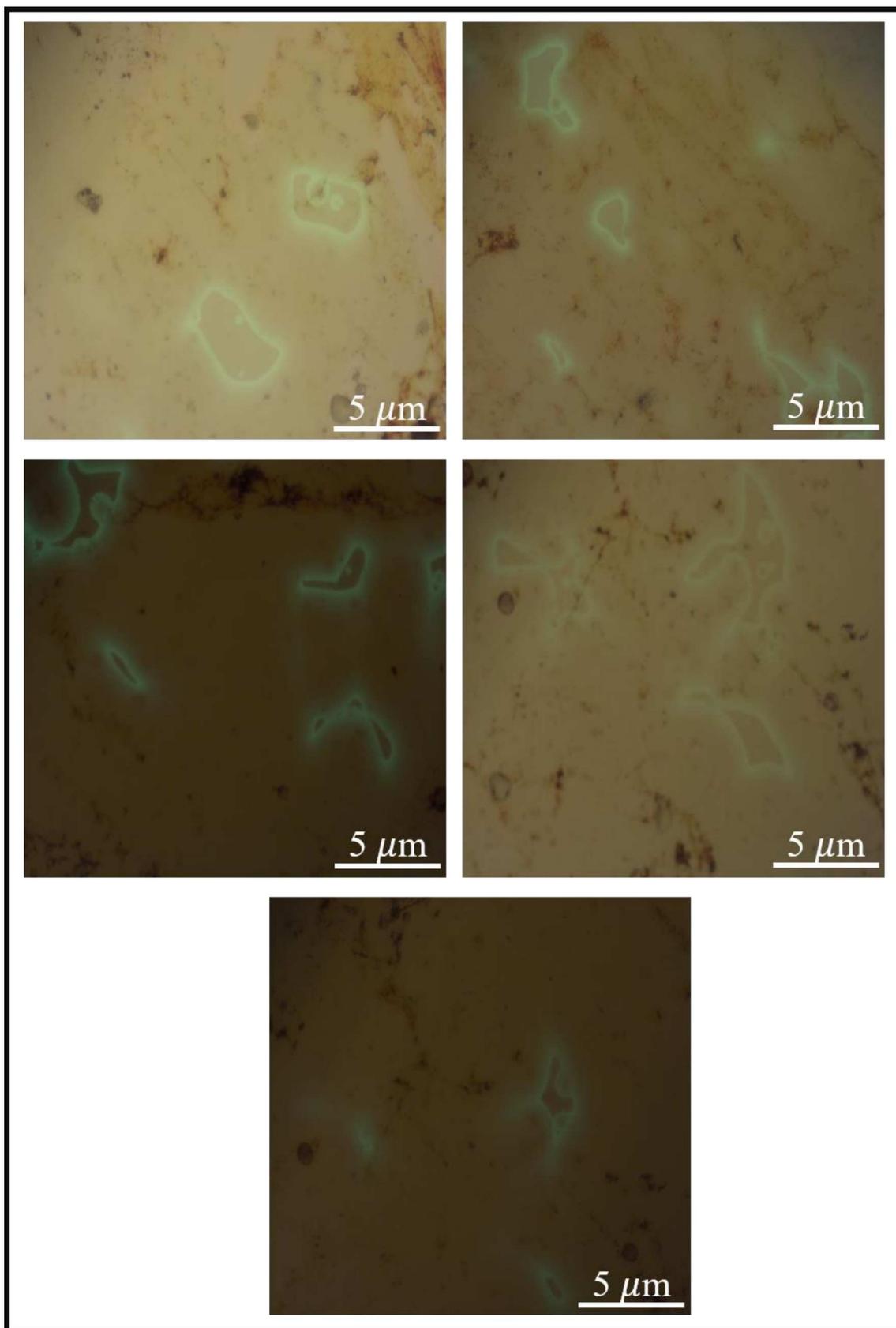


Figura 73. Imagens obtidas com um microscópio óptico com uma ampliação de 20x dos OLEDs acesos fabricados com a seguinte arquitetura: Grafeno/PEDOT:PSS/ β -NPB/Alq3/Al.

6.0 CONCLUSÕES

Filmes finos de carbono amorfo puros e dopados com nitrogênio foram crescidos utilizando a técnica de RF *Magnetron Sputtering*, utilizando um alvo de carbono grafitico (99,999 % puro), e a utilizamos como camada eletroluminescente em dispositivos emissores de luz. As propriedades composicionais, estruturais e ópticas destes filmes foram analisadas com relação à concentração de gás N₂ utilizado durante as deposições, espessuras das amostras e potência de deposição. Dispositivos mais eficientes foram obtidos utilizando filmes de *a*-CN_x que exibiram maior razão L_{π}/L_a . Uma maior razão L_{π}/L_a indica que os átomos de carbonos aromáticos, destes filmes, se organizaram preferencialmente na direção perpendicular à superfície do substrato. Tal fator pode ter contribuído para uma melhor injeção de cargas, que ocorre nessa mesma direção durante o funcionamento dos dispositivos. O dispositivo fabricado com o filme de *a*-C crescido em atmosfera de Ar não acendeu exibindo uma curva JxV ôhmica, claramente não apresentando características de retificação. Os dispositivos fabricados com filmes de *a*-C crescidos com diferentes espessuras apresentaram constantes aumentos dos valores das tensões de operação e constantes diminuições dos valores das densidades de corrente como o aumento da espessura de 20 nm para 110 nm, conseqüentemente menores valores de luminescência foram atingidos. O dispositivo fabricado com o filme de *a*-C crescido com espessura de 140 nm apresenta um valor de densidade de corrente muito baixo, duas ordens de grandeza menor do que nos demais dispositivos, o que pode explicar o seu comportamento não emissivo. Valores baixos de densidade de corrente podem não ter sido suficientes o bastante para gerar uma intensidade luminosa emitida. O melhor dispositivo, fabricado a partir dos parâmetros de deposição otimizados, exibiu um espectro de eletroluminescência que cobre praticamente toda a região do visível, com um máximo de luminescência de 206 cd/m² em uma tensão aplicada de 9,86 V e eficiência de corrente de $1,31 \times 10^{-2}$ cd/A em uma densidade de corrente de $15,62 \times 10^{-4}$ mA/cm². Estes valores são aproximadamente três ordens de grandeza maiores do que outros similares dispositivos encontrados na literatura ².

Os filmes de grafeno foram crescidos em substratos de cobre utilizando a técnica CVD em pressão atmosférica. O crescimento foi realizado a uma temperatura de 1050 °C com duração de 30 min, utilizando o gás de Ar (700 sccm) como gás de arraste, o H₂ (35 sccm) como gás diluidor e CH₄ (2,5 sccm) como fonte de carbono.

A espectroscopia Raman foi utilizada para estimar o número de camadas de grafeno existentes em cada amostra e para obter informações sobre sua estrutura de borda. Todos os espectros Raman exibiram as bandas D, G e 2D, e a partir da razão I_G/I_{2D} e FWHM da banda 2D, foi possível estimar o número de camadas de grafeno existentes nas amostras. Os resultados quantitativos mostram que os filmes de grafeno são compostos por regiões de duas ou mais camadas de grafeno. Além desses picos, comumente observados em um espectro Raman de filmes de grafeno, outros foram exibidos com frequências em 1450 cm^{-1} e 1530 cm^{-1} , que são ativados por modos vibracionais de átomos localizados em bordas zigzag ou armchair de nanofitas de grafeno terminadas com átomos de hidrogênio.

Os filmes de grafeno crescidos neste trabalho apresentam resistência de folha mínima de $600\ \Omega/\text{quadrado}$, valor bastante alto quando comparado com a resistência de folha do filme de ITO comercial devido a menor concentração de portadores nos filmes de grafeno. Por outro lado, os filmes de grafeno apresentam mobilidade de portadores duas ordens de grandeza maiores do que o filme do ITO comercial, sendo transparentes na região do visível com 89% de transparência a 550 nm , região em que o olho humano é mais sensível. Portanto, apresentam características elétricas e ópticas necessárias para que sejam utilizados como ânodo em dispositivos optoeletrônicos. Assim os filmes de grafeno foram utilizados na fabricação de OLEDs crescidos com a seguinte arquitetura: grafeno (1 camada)/CuPc (30 nm)/ β -NPB (45 nm)/Alq3 (50 nm)/Al (120 nm), denominados neste trabalho como G-OLED. Também foi fabricado um OLED de referência, com a mesma arquitetura, utilizando o ITO comercial como ânodo (I-OLED). O G-OLED acendeu em uma tensão de $2,75\text{ V}$ e o I-OLED em uma tensão de $3,84\text{ V}$, resultado que propõem que a função trabalho do filme de grafeno crescido neste trabalho é maior do que a do ITO comercial, o que já era esperado devido a condutividade do tipo p nos filmes de grafeno crescidos neste trabalho. O máximo da luminescência atingida pelo I-OLED foi de 5.863 cd/m^2 em $10,75\text{ V}$. Para o G-OLED, o máximo de luminescência foi de 6.351 cd/m^2 em $11,20\text{ V}$, valor maior do que o atingido pelo I-OLED. O máximo de eficiência de corrente atingida pelo I-OLED foi de $0,95\text{ cd/A}$ em uma luminescência próxima 1.400 cd/m^2 . Para o G-OLED, a eficiência de corrente, para próximo desse mesmo valor de luminescência (1.400 cd/m^2) foi de $9,67\text{ cd/A}$, atingindo o máximo de $19,26\text{ cd/A}$ em 6.351 cd/m^2 . A eficiência de potência do G-OLED é uma ordem de grandeza maior do que a do I-OLED, sendo a máxima atingida pelo G-OLED de $5,6 \times 10^{-1}\text{ lm/W}$ em 254 cd/m^2 e pelo o I-OLED de $4,9 \times 10^{-2}\text{ l/W}$ em $0,27\text{ cd/m}^2$.

Imagens em um microscópio óptico foram feitas dos OLEDs de grafeno acesos, mostrando que existem regiões que ascendem com maior brilho, onde, devido aos picos ativados nos espectros Raman, acreditamos que esse efeito é induzido pela estrutura de bordas no grafeno que podem alterar localmente as propriedades elétricas do grafeno. Para confirmar essa hipótese, ainda se faz necessário estudar as diferentes propriedades físicas que essas regiões apresentam em relação as outras regiões em que o fenômeno não ocorre.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Cremona, M., Reyes, R., Achete, C. A., Távora Britto, R. & Camargo, S. S. Amorphous carbon nitride thin films as electron injection layer in organic LEDs. *Thin Solid Films* **447–448**, 74–79 (2004).
2. Reyes, R. *et al.* Room-temperature low-voltage electroluminescence in amorphous carbon nitride thin films. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4017–4019 (2003).
3. Xu, Y. *et al.* Multilayer Graphene with Chemical Modification as Transparent Conducting Electrodes in Organic Light-Emitting Diode. *Nanoscale Res. Lett.* 1–7 (2017). doi:10.1186/s11671-017-2009-9
4. Li, N. *et al.* Efficient and bright organic light-emitting diodes on single-layer graphene electrodes. *Nat. Commun.* **4**, 1–7 (2013).
5. Lejeune, M. *et al.* Correlation between plasma parameters, microstructure and optical properties of sputtering magnetron CN_x films. **444**, 1–8 (2003).
6. Gammon, W. J., Kraft, O., Reilly, A. C. & Holloway, B. C. Experimental comparison of N(1s) X-ray photoelectron spectroscopy binding energies of hard and elastic amorphous carbon nitride films with reference organic compounds. *Carbon N. Y.* **41**, 1917–1923 (2003).
7. Kleinsorge, B. *et al.* Bonding regimes of nitrogen in amorphous carbon. *Diam. Relat. Mater.* **9**, 643–648 (2000).
8. Dwivedi, N. *et al.* Correlation of sp³ and sp² fraction of carbon with electrical, optical and nano-mechanical properties of argon-diluted diamond-like carbon films. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 6804–6810 (2011).
9. Hammer, P., Victoria, N. M. & Alvarez, F. Electronic structure of hydrogenated carbon nitride films. *J. Vac. Sci. Technology A* **16**, 2941–2949 (1998).
10. Li, Y. *et al.* Nitrogen-Rich Carbon Nitride Hollow Vessels: Synthesis, Characterization, and Their Properties. **3**, 9429–9434 (2010).
11. Rodil, S. E., Ferrari, A. C., Robertson, J. & Milne, W. I. Raman and infrared modes of hydrogenated amorphous carbon nitride. *J. Appl. Phys.* **89**, 5425–5430 (2001).
12. Chowdhury, S., Laugier, M. T. & Rahman, I. Z. Characterization of DLC coatings deposited by rf magnetron sputtering. *J. Mater. Process. Technol.* **153–154**, 804–810 (2004).
13. Coşkun, Ö. D. & Zerrin, T. Optical, structural and bonding properties of diamond-

- like amorphous carbon films deposited by DC magnetron sputtering. *Diam. Relat. Mater.* **56**, 29–35 (2015).
14. Wano, Y. I., Ittaka, T. K., Abuchi, H. T. & Oukawa, M. S. Study of Amorphous Carbon Nitride Films Aiming at White Light Emitting Devices Study of Amorphous Carbon Nitride Films Aiming at White Light Emitting Devices. **7842**, 1–4
 15. Valentini, L., Kenny, J. M., Montekali, R. M., Lozzi, L. & Santucci, S. Influence of nitrogen and temperature on the plasma deposition of fluorinated amorphous carbon films. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **20**, 1210 (2002).
 16. Yu, Y. H. *et al.* Optical and electrical properties of nitrogen incorporated amorphous carbon films. *J. Appl. Phys.* **87**, 2874 (2000).
 17. Hayashi, Y. *et al.* Optical and structural properties of nitrogen doped amorphous carbon films grown by rf plasma-enhanced CVD. *Diam. Relat. Mater.* **10**, 1002–1006 (2001).
 18. Zhang, F., Chen, G., Zhang, Y. & Li, Y. A study of electroluminescence in hydrogenated amorphous carbon films. *J. Non. Cryst. Solids* **115**, 87–89 (1989).
 19. Zhang, M., Nakayama, Y. & Kume, M. Room-temperature electroluminescence from hydrogenated amorphous carbon nitride film. **110**, 679–683 (1999).
 20. Yeh, R., Yu, T., Lo, S. & Hong, J. Alternating-Current White Thin-Film Light-Emitting. **18**, 2341–2343 (2006).
 21. Lo, S., Yeh, R., Yu, T. & Hong, J. Effects of Hydrogenation on Optoelectronic Properties of a-C:H Thin-Film White-Light-Emitting Diodes With Composition-Graded. **56**, 57–64 (2009).
 22. Lee, S., Jo, Y., Hong, S., Kim, D. & Lee, H. W. Multilayered Graphene Electrode using One-Step Dry Transfer for Optoelectronics. **1**, 7–11 (2017).
 23. Jorio, A., Dresselhaus, M. S., Saito, R. & Dresselhaus, G. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems - Ado Jorio, Mildred S. Dresselhaus, Riichiro Saito, Gene Dresselhaus - Google Books.* (2011).
 24. Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. Raman spectroscopy in graphene. *Phys. Rep.* **473**, 51–87 (2009).
 25. Wall, M. The Raman Spectroscopy of Graphene and the Determination of Layer Thickness. *Thermo Sci.* **5** (2011).
 26. Cho, H. *et al.* Optical Effects of Graphene Electrodes on Organic Light-Emitting Diodes. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **22**, 2000306 (2016).

27. Hwang, J. *et al.* Blue fluorescent organic light emitting diodes with multilayered graphene anode. *Mater. Res. Bull.* **47**, 2796–2799 (2012).
28. Kwon, K. C., Kim, S., Kim, C., Lee, J. L. & Kim, S. Y. Fluoropolymer-assisted graphene electrode for organic light-emitting diodes. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **15**, 3154–3161 (2014).
29. Moon, J. *et al.* Technical issues in graphene anode organic light emitting diodes. *Diam. Relat. Mater.* **57**, 68–73 (2015).
30. Shin, S., Kim, J., Kim, Y.-H. & Kim, S.-I. Enhanced performance of organic light-emitting diodes by using hybrid anodes composed of graphene and conducting polymer. *Curr. Appl. Phys.* **13**, S144–S147 (2013).
31. Han, T. *et al.* Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode. **6**, 105–110 (2012).
32. Zhu, X. Z. *et al.* The application of single-layer graphene modified with solution-processed TiO_x and PEDOT:PSS as a transparent conductive anode in organic light-emitting diodes. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **14**, 3348–3354 (2013).
33. Meyer, J. *et al.* Metal Oxide Induced Charge Transfer Doping and Band Alignment of Graphene Electrodes for Efficient Organic Light Emitting Diodes. *Sci. Rep.* **4**, 5380 (2015).
34. Sussuchi, E. M. & Santos, D. O. Teoria do Orbital Molecular. Available at: http://www.cesadufs.com.br/ORBI/public/uploadCatalago/11023017012017Quimica_Inorganica_I_aula_07.pdf.
35. Sussuchi, E. M. & Santos, D. O. Ligação metálica. Available at: http://www.cesadufs.com.br/ORBI/public/uploadCatalago/11025617012017Quimica_Inorganica_I_aula_09.pdf. (Accessed: 25th November 2018)
36. Redinz, J. A. A JUNÇÃO P-N E O DIODO RETIFICADOR. 1–9 (2000). Available at: <http://www.dpf.ufv.br/docs/juncaopn.pdf>. (Accessed: 25th November 2018)
37. Baccaro, A. & Gutz, I. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. *Quim. Nova* **41**, 326–339 (2018).
38. Halliday, David; Resnick, Robert; Walker, J. *Fundamentos de Física 4 - Óptica e Física Moderna.* (2016).
39. Swart, J. W. Conceitos Básicos para Semicondutores. Available at: <https://www.ebah.com.br/content/ABAAABHMcAA/conceitos-basicos-semicondutores>. (Accessed: 25th November 2018)

40. Energy bands in semiconductors. Available at: <http://web.ift.uib.no/AMOS/PHYS208/larsP-N/p-n-chapter-lars.pdf> (Accessed: 25th November 2018)
41. Ramos, J. M., Izolani, A. O. & Santos, M. J. G. dos. O Conceito de Hibridização. *Química Nov. na Esc.* **28**, 24–27 (2008).
42. Silveira, A. J. *QUÍMICA ORGÂNICA TEÓRICA*. (2014).
43. Peschel, G. Carbon-Carbon bonds: Hybridization. **2**, 1–6 (2011).
44. Noked, M., Soffer, A. & Arubach, D. The electrochemistry of activated carbonaceous materials: Past, present, and future. *J. Solid State Electrochem.* **15**, 1563–1578 (2011).
45. Zarbin, A. J. G. & Oliveira, M. M. *Quim. Nova.*, **36**, 1533–1539 (2013).
46. Aqel, A., El-Nour, K. M. M. A., Ammar, R. A. A. & Al-Warthan, A. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. *Arab. J. Chem.* **5**, 1–23 (2012).
47. Ray, B. S. New york academy of medicine, section of neurology and psychiatry, and the new york neurological society. *Arch. Neurol. Psychiatry* **65**, 649–656 (1951).
48. Chavan, R., Desai, U., Mhatre, P. & Chinchole, R. A review: Carbon nanotubes. *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.* **13**, 124–134 (2012).
49. Ferrari, A. C. & Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B Condens. Matter* **61**, 95–107 (2000).
50. Ferrari, A. C. Non-destructive characterisation of carbon films. *Tribol. Diamond-Like Carbon Film. Fundam. Appl.* 25–82 (2008). doi:10.1007/978-0-387-49891-1_2
51. da Silva, D. S. *et al.* Application of amorphous carbon based materials as antireflective coatings on crystalline silicon solar cells. *J. Appl. Phys.* **110**, (2011).
52. Hayashi, Y. *et al.* Spectroscopic properties of nitrogen doped hydrogenated amorphous carbon films grown by radio frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.* **89**, 7924–7931 (2001).
53. Charitidis, C., Koumoulos, E. & Dragatogiannis, D. Nanotribological Behavior of Carbon Based Thin Films: Friction and Lubricity Mechanisms at the Nanoscale. *Lubricants* **1**, 22–47 (2013).
54. Chen, J., Wang, X., Cui, X., Yang, G. & Zheng, W. Amorphous carbon enriched with pyridinic nitrogen as an efficient metal-free electrocatalyst for oxygen

- reduction reaction. *Chem. Commun.* **50**, 557–559 (2014).
55. Wiggins-Camacho, J. D. & Stevenson, K. J. Effect of Nitrogen Concentration on Capacitance, Density of States, Electronic Conductivity, and Morphology of N-Doped Carbon Nanotube Electrodes. *J. Phys. Chem. C* **113**, 19082–19090 (2009).
 56. Lee, W. J., Lim, J. & Kim, S. O. Nitrogen Dopants in Carbon Nanomaterials: Defects or a New Opportunity? *Small Methods* **1**, 1600014 (2017).
 57. Robertson, J. Diamond-like amorphous carbon. *Reports A Rev. J.* **37**, 129–281 (2002).
 58. Ferrari, A. C. & Basko, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 235–246 (2013).
 59. Beams, R., Gustavo Cançado, L. & Novotny, L. Raman characterization of defects and dopants in graphene. *J. Phys. Condens. Matter* **27**, 083002 (2015).
 60. Rao, R., Tishler, D., Katoch, J. & Ishigami, M. Multiphonon Raman scattering in graphene. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **84**, (2011).
 61. Ferrari, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun.* **143**, 47–57 (2007).
 62. Ferrari, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **143**, 47–57 (2007).
 63. Das, A., Chakraborty, B. & Sood, A. K. Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects. *Bull. Mater. Sci.* **31**, 579–584 (2008).
 64. Ferrari, A. C. *et al.* Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 1–4 (2006).
 65. Childres, I., Jauregui, L., Park, W., Cao, H. & Chen, Y. Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials. *New Dev. Phot. Mater. Res.* 1–20 (2013). doi:10.1016/B978-0-444-53175-9.00016-7
 66. Mafra, D. L. Dispersão de fônons na vizinhança do ponto de Dirac do grafeno por espalhamento Raman. *Thesis* 67 (2008).
 67. Utermohlen, F. Tight-binding model for graphene. (2018). doi:10.1103/PhysRevB.87.195450
 68. Nunes, E. de O. Propriedades de Transporte em Barreiras Magnéticas em Grafeno Propriedades de Transporte em Barreiras Magnéticas em Grafeno. (Universidade Federal de São Carlos, 2015).
 69. CHARLIER Reader Simon DUBOIS, J.-C. & Hackens, B. École polytechnique de

- Louvain (EPL) Development of a tight-binding model to study Hofstadter's butterfly in graphene on h-BN exhibiting a moiré pattern. (2016).
70. Dartora, C. A., Jimenez, M. J. S. & Zanella, F. Os fundamentos da física dos férmions de Dirac sem massa em (1+2)-D e o grafeno. *Rev. Bras. Ensino Física* **37**, 3301-1-3301-13 (2015).
 71. Castro Neto, A. H. & Guinea, F. Electron-phonon coupling and Raman spectroscopy in graphene. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **75**, (2007).
 72. Castro, L. V. de. METODO TIGHT-BINDING APLICADO A NANOFITA DE GRAFENO COM CAMPO ELÉTRICO. (Universidade Federal do Ceará, 2014).
 73. Van Tuan, D. *Charge and Spin Transport in Disordered Graphene-Based Materials*. (2016). doi:10.1007/978-3-319-25571-2
 74. Yakovkin, I. Dirac Cones in Graphene, Interlayer Interaction in Layered Materials, and the Band Gap in MoS₂. *Crystals* **6**, 143 (2016).
 75. Current and Resistance. Available at: <http://web.mit.edu/8.02t/www/802TEAL3D/visualizations/coursenotes/modules/guide06.pdf>. (Accessed: 25th November 2018)
 76. MATERIAIS SEMICONDUTORES. Available at: <http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap15.pdf>. (Accessed: 27th November 2018)
 77. Hardesty, J. H. Spectrophotometry and the Beer-Lambert Law: An Important Analytical Technique in Chemistry. Available at: [http://www.collin.edu/chemistry/Handouts 2009/Beer's Law.pdf](http://www.collin.edu/chemistry/Handouts%202009/Beer's%20Law.pdf). (Accessed: 25th November 2018)
 78. Bhattarai, R. Construction of Sheet Resistance Measurement Setup for Tin Dioxide Film Using Four Probe Method. *Am. J. Phys. Appl.* **5**, 60 (2017).
 79. Dartora, C. A. Física dos Semicondutores - Parte 1. Available at: http://www.eletrica.ufpr.br/cadartora/Documentos/TE069/5-Fis_Semic.pdf. (Accessed: 1st November 2018)
 80. O efeito Hall. Available at: <http://www.ufjf.br/fisica/files/2013/10/FIII-06-07-O-efeito-Hall.pdf>. (Accessed: 1st November 2018)
 81. Efeito Hall em semicondutores. Available at: https://www.3bscientific.com.br/PhysicsExperiments/UE6020200_PT.pdf. (Accessed: 1st November 2018)
 82. Física do estado sólido. Available at:

- http://www.lx.it.pt/~alcacer/FisicaEstadoSolido_v4.pdf. (Accessed: 1st November 2018)
83. Maurity, A. J. ., Lunas, F. ., Carvalho, C. ., Reynoso, V. C. . & Aquino, H. A. de. Construção de um sistema de caracterização das propriedades de transporte de filmes finos pelo efeito Hall. *Rev. Bras. Ensino Física* **34**, 1–8 (2012).
 84. The Hall Effect. Available at: http://courses.washington.edu/phys431/hall_effect/hall_effect.pdf. (Accessed: 1st November 2018)
 85. Magnetoresistance in three-dimensional systems. Available at: https://www2.physics.ox.ac.uk/sites/default/files/BandMT_11.pdf. (Accessed: 1st November 2018)
 86. Dinâmica de Elétrons em Sólidos. Available at: <https://www.if.ufrj.br/~capaz/fmc/cap6-dinamica.pdf>. (Accessed: 1st November 2018)
 87. THE STUDY OF THE HALL EFFECT IN SEMICONDUCTORS. Available at: http://www.physics.pub.ro/Referate/FILS_Engleza/BN120_ENGLEZA/III_7_Hall_Effect.pdf. (Accessed: 1st November 2018)
 88. A METHOD OF MEASURING SPECIFIC RESISTIVITY AND HALL EFFECT OF DISCS OF ARBITRARY SHAPE. *Semicond. Devices Pioneer. Pap.* **20**, (1991).
 89. Greer, W. L. & Rice, S. A. On the theory of optical absorption profiles in condensed systems. *Adv. Chem. Phys. Vol. XVII* **74**, 229–274 (1970).
 90. Visible Spectroscopy. Available at: <http://faculty.sites.uci.edu/chem11/files/2013/11/RDGVISSpec.pdf>. (Accessed: 25th November 2018)
 91. Dresselhaus, M. S. Optical Properties of Solids. Available at: <http://web.mit.edu/course/6/6.732/www/6.732-pt2.pdf>. (Accessed: 27th November 2018)
 92. Fox, M. Optical Properties of Solids. (Univerty of Sheffield).
 93. Near-infra, U. V. Absorption / Transmission / Reflection Spectroscopy. Available at: file:///C:/Users/usuario/Downloads/Andor_Learning_Absorption___Transmission___Reflection_Spectroscopy.pdf
 94. UV / VIS Spectroscopy. 1–11 (2017). Available at:

- https://www.chem.uzh.ch/dam/jcr:ff066c7e-67a0-45aa-a18d-40e3f2aa4b88/UVVis_HS17.pdf. (Accessed: 26th November 2018)
95. Kumar, S. Spectroscopy of Organic Compounds. Available at: http://www.uobabylon.edu.iq/eprints/publication_11_8282_250.pdf. (Accessed: 26th November 2018)
 96. Ultraviolet Visible Molecular Absorption Spectroscopy. Available at: http://www.chembio.uoguelph.ca/educmat/chm343/martos_old_pages/Spec_part_a.pdf. (Accessed: 26th November 2018)
 97. Espectroscopia no ultravioleta. Available at: <http://www.ufjf.br/quimicaead/files/2013/05/7-Espectroscopia-no-ultravioleta.pdf>. (Accessed: 26th November 2018)
 98. Basic UV/Visible Spectrophotometry. Available at: <file:///C:/Users/usuario/Downloads/Spectro-Educational-Booklet-07.pdf>. (Accessed: 25th November 2018)
 99. S. L. Kakani, A. K. Material Science. *PhD Propos.* **1**, 382–394 (2004).
 100. ORTEC, E. E. Principles and Applications of Timing Spectroscopy. *Appl. Note AN-42, Oak Ridge, Tennessee* **24** (2000). doi:10.1016/0141-9331(92)90030-W
 101. Liu, P., Longo, P., Zaslavsky, A. & Pacifici, D. Optical bandgap of single- and multi-layered amorphous germanium ultra-thin films. *J. Appl. Phys.* **119**, 182–184 (2016).
 102. Meinert, M. & Reiss, G. Electronic structure and optical band gap determination of NiFe₂O₄. *J. Phys. Condens. Matter* **26**, 4–7 (2014).
 103. Sáenz-Trevizo, A., Amézaga-Madrid, P., Pizá-Ruiz, P., Antúnez-Flores, W. & Miki-Yoshida, M. Optical Band Gap Estimation of ZnO Nanorods. *Mater. Res.* **19**, 33–38 (2016).
 104. Sánchez-Vergara, M. E., Alonso-Huitron, J. C., Rodríguez-Gómez, A. & Reider-Burstin, J. N. Determination of the optical GAP in thin films of amorphous dilithium phthalocyanine using the Tauc and Cody models. *Molecules* **17**, 10000–10013 (2012).
 105. Kumar, V., Kr, S., Sharma, T. P. & Singh, V. Band gap determination in thick films from reflectance measurement. *Opt. Mater. (Amst)*. **12**, 115–119 (1999).
 106. Klazes, R. H., Van Den Broek, M. H., Bezemer, J. & Radelaarj, S. Determination of the optical bandgap of amorphous silicon. *Philos. Mag. B Phys. Condens. Matter; Stat. Mech. Electron. Opt. Magn. Prop.* **45**, 377–383 (1982).

107. Radecka, M., Rekas, M., Trenczek-Zajac, A. & Zakrzewska, K. Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO₂ photoanodes in water photolysis. *J. Power Sources* **181**, 46–55 (2008).
108. López, R. & Gómez, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **61**, 1–7 (2012).
109. Joshi, G. P., Saxena, N. S., Sharma, T. P., Dixit, V. & Misra, S. C. K. Bandgap determination of chemically doped polyaniline materials from reflectance measurements. *Indian J. Pure Appl. Phys.* **41**, 462–465 (2003).
110. Zatsopin, A. F. Optical properties and energy parameters of Gd₂O₃ and Gd₂O₃:Er nanoparticles Optical properties and energy parameters of Gd₂O₃ and Gd₂O₃:Er nanoparticles. 2–6 (2017).
111. Lee, Y. C. & Lee, W. Z. Physical momentum versus crystal momentum of acoustic phonons in a crystal lattice. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **74**, 1–4 (2006).
112. Partanen, M., Häyrynen, T., Oksanen, J. & Tulkki, J. Photon mass drag and the momentum of light in a medium. *Phys. Rev. A* **95**, 1–18 (2017).
113. Cardona, M. & Yu, P. Y. Optical Properties of Semiconductors. *Compr. Semicond. Sci. Technol.* **1–6**, 125–195 (2011).
114. Miller, A. Fundamental optical properties of solids. 1–32 (2010). Available at: http://www.photonics.intec.ugent.be/education/IVPV/res_handbook/v1ch09.pdf. (Accessed: 27th November 2018)
115. Castilho, C. M. C. de *et al.* Difração de elétrons de baixa energia (LEED) e a determinação da estrutura atômica de superfícies ordenadas TT - Low energy electron diffraction and atomic structural determination of ordered surfaces. *Rev. Bras. Ensino Física* **27**, 527–543 (2005).
116. Cristalografia e aplicações: no íntimo da matéria. (2014). Available at: https://www.iycr2014.org/__data/assets/pdf_file/0011/98309/Cristalografia-e-aplicacoes_no-intimo-da-materia_final-2.pdf. (Accessed: 27th November 2018)
117. Romão, M. J. *et al.* Marcos Históricos em Cristalografia. (2014). Available at: https://docentes.fct.unl.pt/almc/files/boletimspq_668_21-30.pdf. (Accessed: 27th November 2018)
118. Humphreys, C. J. The significance of Braggs law in electron diffraction and microscopy, and Braggs second law. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.*

- 69, 45–50 (2013).
119. Structural Properties. Available at: https://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/89919/8/08_chapter_3.pdf (Accessed: 25th November 2018)
 120. Seshadri, R. Miller Planes, the Bragg law etc. Available at: http://www.mrl.ucsb.edu/~seshadri/2004_100A/100A_MillerBragg.pdf (Accessed: 27th November 2018)
 121. Bragg 's Law How Crystals Affect the Scattering of X-Rays. Available at: <http://kinemage.biochem.duke.edu/teaching/bch291/pdfs/05.bragg.pdf> (Accessed: 27th November 2018)
 122. Karzazi, Y. Organic light emitting diodes: Devices and applications. *J. Mater. Environ. Sci.* **5**, 1–12 (2014).
 123. Nie, C. *et al.* Solution-processed flexible blue organic light emitting diodes using graphene anode. *Vacuum* **121**, 70–74 (2015).
 124. Liu, Y.-F. *et al.* Improved efficiency of indium-tin-oxide-free organic light-emitting devices using PEDOT:PSS/graphene oxide composite anode. *Org. Electron.* **26**, 81–85 (2015).
 125. Almeida, W. L. & Neto, V. B. C. R. de M. R. Tecnologia dos diodos orgânicos emissores de luz: uma visão físico-ambiental. *Estação Científica* **3**, 55–64 (2013).
 126. Bagher, A. M. OLED Display Technology. *Am. J. Opt. Photonics* **2**, 32 (2014).
 127. Hümmelgen, I. A., Roman, L. S. & Lima, J. R. de. Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores. *Polímeros* **8**, 55–63 (1998).
 128. Ramalho, S. S., Cândido, K. F. & Albernaz, A. Theoretical Studies of Oligomers Used in the Composition of Photovoltaic Cells or Organic Lighting Emitting Diodes. *Rev. Virtual Química* **8**, 454–465 (2016).
 129. Lindo, V. D. B. & Tomioka, J. Estudo sobre preparação de dispositivos eletroluminescentes OLED (Organic Light Emitting Diodes) e das principais técnicas de caracterizações. 1–3 (2009).
 130. Wei, M. K. *et al.* Open access emission characteristics of organic light-emitting diodes and organic thin-films with planar and corrugated structures. *Int. J. Mol. Sci.* **11**, 1527–1545 (2010).
 131. Gonçalves, T. F. M. DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS ELETROQUÍMICOS E ESPECTROFLUOMÉTRICOS PARA COMPOSTOS

- DE INTERESSE FARMACOLÓGICO: ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS FLUORESCENTES DAS ACRIDINAS APÓS DERIVAÇÃO FOTOQUÍMICA VISANDO CONDIÇÕES SELETIVAS DE DETERMINAÇÃO. (Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2008).
132. Fluorescence and Phosphorescence. Available at: [http://www.uthgsbsmedphys.org/gs02-0093/5.1a-Fluorescence and Phosphorescence.pdf](http://www.uthgsbsmedphys.org/gs02-0093/5.1a-Fluorescence%20and%20Phosphorescence.pdf). (Accessed: 31st October 2018)
 133. Fluorescence and Phosphorescence of Erythrosin. Available at: <https://www.d.umn.edu/~psiders/courses/chem4644/labinstructions/erythrosinPMMMA.pdf>. (Accessed: 31st October 2018)
 134. Yersin, H. Triplet Emitters for OLED Applications. Mechanisms of Exciton Trapping and Control of Emission Properties. 1–26 (2004). doi:10.1007/b96858
 135. Shimizu, T. Trends in Research on Organic Light-emitting Diode. *Broadcast Technol.* 2–9 (2014).
 136. Uoyama, H., Goushi, K., Shizu, K., Nomura, H. & Adachi, C. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature* **492**, 234–238 (2012).
 137. Mitchell, E. W. J. & Mitchell, J. W. The work functions of copper, silver and aluminium. *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* **210**, 70–84 (1951).
 138. CuPc - Copper(II) phthalocyanine. doi:10.1063/1.2898540
 139. Alq3. Available at: <https://www.ossila.com/products/alq3?variant=7285509505>. (Accessed: 17th July 2019)
 140. NPB (NPD). Available at: <https://www.ossila.com/products/npb?variant=7256784129>. (Accessed: 17th July 2019)
 141. Merici, T. A., Saraiva, V. B. & Carmo, A. P. do. Metodologia para identificação de bactérias do solo através da manipulação de cores primárias. *Rev. Int. Ciências* **7**, 180–201 (2017).
 142. Santos, L. F. & Pereira, C. J. Composição de cores através da calibração radiométrica e fotométrica de LEDs: Teoria e experimento. *Rev. Bras. Ensino Fis.* **35**, (2013).
 143. Ghazijahani, H. A., Abdollahzadeh, M., Seyedarabi, H. & Niya, M. J. M. On Error and Bitrate Tradeoff in Visible Light Communication System to ensure HEVC Video Quality. *Int. J. Inf. e Commun. Technol. Res.* **8**, 19–28 (2016).

144. Judd, D. B. & Yonemura, G. T. CIE 1960 UCS Diagram and the Muller Theory of Colour Vision. *J. Res. Natl. Bur. Stand. - A. Phys. Chem.* **74**, 23–30 (1969).
145. Ding, C., Gu, J., Ma, X., Gao, F. & Li, Y. Target recognition in different color spaces. *Int. Conf. Inf. Autom.* (2013).
146. Ekem, N. *et al.* Some physical properties of ZnO thin films prepared by RF sputtering technique. *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 5218–5222 (2009).
147. Li, Z. & Gao, W. ZnO thin films with DC and RF reactive sputtering. *Mater. Lett.* **58**, 1363–1370 (2004).
148. Zhu, H., Wang, H., Wan, W., Yu, S. & Feng, X. Influence of oxygen and argon flow on properties of aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by magnetron sputtering. *Thin Solid Films* **566**, 32–37 (2014).
149. Pierson, J. F., Thobor-keck, A. & Billard, A. Cuprite, paramelaconite and tenorite films deposited by reactive magnetron sputtering. *Appl. Surf. Sci.* **210**, 359–367 (2003).
150. Safi, I. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films : a review. *Surf. Coatings Technol.* **127**, 203–219 (2000).
151. Reeves, C. Graphene: Characterization After Mechanical Exfoliation. 1–23 (2010).
152. Martinez, A., Fuse, K. & Yamashita, S. Mechanical exfoliation of graphene for the passive mode-locking of fiber lasers. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 97–100 (2011).
153. Bunch, J. S. *et al.* Electromechanical resonators from graphene sheets. *Science (80-. .)*. **315**, 490–493 (2007).
154. Chang, Y. M., Kim, H., Lee, J. H. & Song, Y. W. Multilayered graphene efficiently formed by mechanical exfoliation for nonlinear saturable absorbers in fiber mode-locked lasers. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 1–4 (2010).
155. Zhang, L. *et al.* Size-controlled synthesis of graphene oxide sheets on a large scale using chemical exfoliation. *Carbon N. Y.* **47**, 3365–3368 (2009).
156. Zhang, L. *et al.* Controlled synthesis of few-layered graphene sheets on a large scale using chemical exfoliation. *Carbon N. Y.* **48**, 2367–2371 (2010).
157. Thakur, A., Kumar, S. & Rangra, V. S. Synthesis of reduced graphene oxide (rGO) via chemical reduction. 080032 (2015). doi:10.1063/1.4915423
158. Zhou, M. *et al.* Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films. *Chem. - A Eur. J.* **15**, 6116–6120 (2009).
159. Amirov, R. K. *et al.* Synthesis of graphene-like materials by pyrolysis of

- hydrocarbons in thermal plasma and their properties. *J. Phys. Conf. Ser.* **653**, (2015).
160. Liu, J.-Y., Chang, H.-Y., Truong, Q. D. & Ling, Y.-C. Synthesis of nitrogen-doped graphene by pyrolysis of ionic-liquid-functionalized graphene. *J. Mater. Chem. C* **1**, 1713 (2013).
161. Hong, N. *et al.* Facile synthesis of graphene by pyrolysis of poly(methyl methacrylate) on nickel particles in the confined microzones. *Mater. Res. Bull.* **47**, 4082–4088 (2012).
162. Chen, Z. *et al.* Chemical Vapor Deposition Synthesis and Terahertz Photoconductivity of Low-Band-Gap $N = 9$ Armchair Graphene Nanoribbons. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 3635–3638 (2017).
163. Wu, W. *et al.* Control of thickness uniformity and grain size in graphene films for transparent conductive electrodes. *Nanotechnology* **23**, (2012).
164. Wood, J. D., Schmucker, S. W., Lyons, A. S., Pop, E. & Lyding, J. W. Effects of polycrystalline Cu substrate on graphene growth by chemical vapor deposition. *Nano Lett.* **11**, 4547–4554 (2011).
165. Wu, J. Bin, Wang, H., Li, X. L., Peng, H. & Tan, P. H. Raman spectroscopic characterization of stacking configuration and interlayer coupling of twisted multilayer graphene grown by chemical vapor deposition. *Carbon N. Y.* **110**, 225–231 (2016).
166. Bi, H., Kou, K. C., Ostrikov, K. & Zhang, J. Q. Graphitization of nanocrystalline carbon microcoils synthesized by catalytic chemical vapor deposition. *J. Appl. Phys.* **104**, 1–7 (2008).
167. Koo, E., Kim, S. & Ju, S. Y. Relationships between the optical and Raman behavior of van Hove singularity in twisted bi- and fewlayer graphenes and environmental effects. *Carbon N. Y.* **111**, 238–247 (2017).
168. Wang, Y. *et al.* Resonance Raman spectroscopy of G-line and folded phonons in twisted bilayer graphene with large rotation angles. *Appl. Phys. Lett.* **103**, (2013).
169. Losurdo, M., Giangregorio, M. M., Capezzuto, P. & Bruno, G. Graphene CVD growth on copper and nickel: Role of hydrogen in kinetics and structure. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 20836–20843 (2011).
170. Niilisk, A. *et al.* Raman modes in transferred bilayer CVD graphene. *Open Phys.* **13**, 34–40 (2015).
171. Ramnani, P. *et al.* Raman spectra of twisted CVD bilayer graphene. *Carbon N. Y.*

- 123**, 302–306 (2017).
172. Wu, X. *et al.* Growth of Continuous Monolayer Graphene with Millimeter-sized Domains Using Industrially Safe Conditions. *Sci. Rep.* **6**, 2–8 (2016).
 173. Xiao, K., Wu, H., Lv, H., Wu, X. & Qian, H. The study of the effects of cooling conditions on high quality graphene growth by the APCVD method. *Nanoscale* **5**, 5524–5529 (2013).
 174. Trinsoutrot, P. *et al.* High quality graphene synthesized by atmospheric pressure CVD on copper foil. *Surf. Coatings Technol.* **230**, 87–92 (2013).
 175. Liu, L. *et al.* A systematic study of atmospheric pressure chemical vapor deposition growth of large-area monolayer graphene. *J. Mater. Chem.* **22**, 1498–1503 (2012).
 176. Wang, Y., Tong, S. W., Xu, X. F., Özyilmaz, B. & Loh, K. P. Interface Engineering of Layer-by-Layer Stacked Graphene Anodes for High-Performance Organic Solar Cells. 1514–1518 (2011). doi:10.1002/adma.201003673
 177. Hong, W., Xu, Y., Lu, G., Li, C. & Shi, G. Transparent graphene/PEDOT-PSS composite films as counter electrodes of dye-sensitized solar cells. *Electrochem. commun.* **10**, 1555–1558 (2008).
 178. Miao, X. *et al.* High Efficiency Graphene Solar Cells by Chemical Doping. *Nano Lett.* **12**, 2745–2750 (2012).
 179. Zhu, X. *et al.* The application of single-layer graphene modified with solution-processed TiO_x and PEDOT: PSS as a transparent conductive anode in organic light-emitting diodes. *Org. Electron.* **14**, 3348–3354 (2013).
 180. Coraux, J. *et al.* Growth of graphene on Ir (111). (2009).
 181. Kwon, S. Y. *et al.* Growth of semiconducting graphene on palladium. *Nano Lett.* **9**, 3985–3990 (2009).
 182. Nam, J. *et al.* Chemical vapor deposition of graphene on platinum: Growth and substrate interaction. *Carbon N. Y.* **111**, 733–740 (2017).
 183. Karamat, S. *et al.* Synthesis of few layer single crystal graphene grains on platinum by chemical vapour deposition. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **25**, 291–299 (2015).
 184. Rybin, M. G. *et al.* In Situ Control of CVD Synthesis of Graphene Film on Nickel Foil. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **255**, 1–5 (2018).
 185. Chae, S. J. *et al.* Synthesis of large-area graphene layers on poly-nickel substrate by chemical vapor deposition: Wrinkle formation. *Adv. Mater.* **21**, 2328–2333 (2009).
 186. Li, X. *et al.* Large-area graphene single crystals grown by low-pressure chemical

- vapor deposition of methane on copper. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 2816–2819 (2011).
187. Zhao, L. *et al.* Influence of copper crystal surface on the CVD growth of large area monolayer graphene. *Solid State Commun.* **151**, 509–513 (2011).
 188. Seah, C. M., Chai, S. P. & Mohamed, A. R. Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals. *Carbon N. Y.* **70**, 1–21 (2014).
 189. Zhang, Y., Zhang, L. & Zhou, C. Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications. *Acc. Chem. Res.* **46**, 2329–2339 (2013).
 190. Chavez, K. L. & Hess, D. W. A Novel Method of Etching Copper Oxide Using Acetic Acid. *J. Electrochem. Soc.* **148**, G640 (2001).
 191. Butt, M. Z. Effect of hydrogen attack on the strength of high purity copper. *J. Mater. Sci. Lett.* **2**, 1–2 (1983).
 192. Lee, Y. S., Yoon, J. S., Jo, Y. R., Lee, H. & Rha, S. K. Dilute H₂SO₄ solution for copper seed cleaning in electroplating. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* **23**, 562–566 (2013).
 193. Kim, M. S., Woo, J. M., Geum, D. M., Rani, J. R. & Jang, J. H. Effect of copper surface pre-treatment on the properties of CVD grown graphene. *AIP Adv.* **4**, 127107 (2014).
 194. Ibrahim, A., Akhtar, S., Atieh, M., Karnik, R. & Laoui, T. Effects of annealing on copper substrate surface morphology and graphene growth by chemical vapor deposition. *Carbon N. Y.* **94**, 369–377 (2015).
 195. Mattevi, C., Kim, H. & Chhowalla, M. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *J. Mater. Chem.* **21**, 3324–3334 (2011).
 196. Wu, T. *et al.* Triggering the Continuous Growth of Graphene toward Millimeter Size Grain. **15** (2012). doi:10.1002/adfm.201201577
 197. Li, Z. *et al.* Chemical Vapor Deposition Growth of Graphene using Other Hydrocarbon Sources. *Arxiv Prepr. arXiv1101.5664* 1–13 (2011).
 198. Ruan, G., Sun, Z., Peng, Z. & Tour, J. M. Growth of graphene from food, insects, and waste. *ACS Nano* **5**, 7601–7607 (2011).
 199. An, H., Lee, W. J. & Jung, J. Graphene synthesis on Fe foil using thermal CVD. *Curr. Appl. Phys.* **11**, S81–S85 (2011).
 200. Chen, C. Y. *et al.* Rapid growth of single-layer graphene on the insulating substrates by thermal CVD. *Appl. Surf. Sci.* **346**, 41–45 (2015).
 201. Suk, J. W. *et al.* Transfer of CVD-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates. *ACS Nano* **5**, 6916–6924 (2011).

202. Riikonen, J. *et al.* Photo-thermal chemical vapor deposition of graphene on copper. *SciVerse Sci.* **62**, 43–50 (2013).
203. Jiang, J. *et al.* Graphene synthesis by laser-assisted chemical vapor deposition on Ni plate and the effect of process parameters on uniform graphene growth. *Thin Solid Films* **556**, 206–210 (2014).
204. Zhang, C., Zhang, J., Lin, K. & Huang, Y. Laser-assisted chemical vapor deposition setup for fast synthesis of graphene patterns. *Rev. Sci. Instrum.* **88**, (2017).
205. Kim, J. *et al.* Low-temperature synthesis of large-area graphene-based transparent conductive films using surface wave plasma chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 2011–2014 (2011).
206. Woehrl, N., Ochedowski, O., Gottlieb, S., Shibasaki, K. & Schulz, S. Plasma-enhanced chemical vapor deposition of graphene on copper substrates. *AIP Adv.* **4**, 047128 (2014).
207. Kato, T., Hatakeyama, R. & Kaneko, T. Direct growth of graphene and graphene nanoribbon on an insulating substrate by rapid-heating plasma CVD. *Front. Graphene Carbon Nanotub. Devices Appl.* 37–52 (2015). doi:10.1007/978-4-431-55372-4_4
208. Pierson, H. O. *HANDBOOK OF CHEMICAL VAPOR DEPOSITION (CVD) Principles, Technology, and Applications.* (1992). doi:10.1016/B978-081551432-9.50006-1
209. Li, X. *et al.* Graphene films with large domain size by a two-step chemical vapor deposition process. *Nano Lett.* **10**, 4328–4334 (2010).
210. Regmi, M., Chisholm, M. F. & Eres, G. The effect of growth parameters on the intrinsic properties of large-area single layer graphene grown by chemical vapor deposition on Cu. *Carbon N. Y.* **50**, 134–141 (2012).
211. Chaitoglou, S. & Bertran, E. Effect of temperature on graphene grown by chemical vapor deposition. *J. Mater. Sci.* **52**, 8348–8356 (2017).
212. Ullah, Z. *et al.* A comparative study of graphene growth by APCVD, LPCVD and PECVD. *Mater. Res. Express* (2018).
213. Bhaviripudi, S., Jia, X., Dresselhaus, M. S. & Kong, J. Role of Kinetic Factors in Chemical Vapor Graphene Using Copper Catalyst. 4128–4133 (2010). doi:10.1021/nl102355e
214. Zhang, J. *et al.* CVD growth of large area and uniform graphene on tilted copper

- foil for high performance flexible transparent conductive film. *J. Mater. Chem.* **22**, 18283–18290 (2012).
215. Faggio, G. *et al.* High-temperature growth of graphene films on copper foils by ethanol chemical vapor deposition. *J. Phys. Chem. C* **117**, 21569–21576 (2013).
216. CHUNG, T. F. *et al.* Synthetic Graphene Grown By Chemical Vapor Deposition on Copper Foils. *Int. J. Mod. Phys. B* **27**, 1341002 (2013).
217. Jacobberger, R. M. & Arnold, M. S. Graphene growth dynamics on epitaxial copper thin films. *Chem. Mater.* **25**, 871–877 (2013).
218. Shin, H. J. *et al.* Influence of Cu crystallographic orientation on electron transport in graphene. *Appl. Phys. Lett.* **102**, (2013).
219. Scharf, T. W., Ott, R. D., Yang, D. & Barnard, J. A. Structural and tribological characterization of protective amorphous diamond-like carbon and amorphous CN_x overcoats for next generation hard disks. *J. Appl. Phys.* **85**, 3142–3154 (1999).
220. Zheng, X. H. *et al.* Microstructure and Mechanical Properties of a-CN_x Films Prepared by Bias Voltage Assisted PLD with Carbon Nitride Target To cite this version : HAL Id : hal-01088708 Microstructure and Mechanical Properties of a-CN_x Films Prepared by Bias Voltage Assist. (2014).
221. Zheng, W. T. *et al.* Reactive magnetron sputtering of CN_x thin films at different substrate bias. *Thin Solid Films* **308–309**, 223–227 (1997).
222. Kiuchi, H. *et al.* Characterization of nitrogen species incorporated into graphite using low energy nitrogen ion sputtering. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 458–465 (2016).
223. Lu, L., Sahajwalla, V., Kong, C. & Harris, D. Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals. *Carbon N. Y.* **39**, 1821–1833 (2001).
224. Deng, Y. B., Xu, Z. & Dong, J. M. Structure Characteristics Analysis of Long Flame Coal. *Adv. Mater. Res.* **724–725**, 1046–1049 (2013).
225. Li, K. *et al.* Comprehensive Investigation of Various Structural Features of Bituminous Coals Using Advanced Analytical Techniques. *Energy and Fuels* **29**, 7178–7189 (2015).
226. Dun, W., Gujian, L., Ruoyu, S. & Xiang, F. Investigation of Structural Characteristics of Thermally Metamorphosed Coal by FTIR Spectroscopy and X-ray Diffraction. *Energy & Fuels* **27**, 5823–5830 (2013).
227. Manoj, B. & Kunjomana, A. G. Study of stacking structure of amorphous carbon by X-ray diffraction technique. *Int. J. Electrochem. Sci.* **7**, 3127–3134 (2012).

228. Yen, T. F., Erdman, J. G. & Pollack, S. S. Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction. *Anal. Chem.* **33**, 1587–1594 (1961).
229. Boral, P., Varma, A. K. & Maity, S. X-ray diffraction studies of some structurally modified Indian coals and their correlation with petrographic parameters. *Curr. Sci.* **108**, 384–394 (2015).
230. Katsumi, N., Yonebayashi, K. & Okazaki, M. Evaluation of stacking nanostructure in soil humic acids by analysis of the 002 band of their X-ray diffraction profiles. *Soil Sci. Plant Nutr.* **61**, 603–612 (2015).
231. *TOPAS-R. Version 4.2, General profile and structure analysis software for powder diffraction data, Bruker AXS.* (2009).
232. Me, Š., Gudaitis, R., Kopustinskas, V., Tamulevi, S. & Š, K. Diamond & Related Materials Piezoresistive, optical and electrical properties of diamond like carbon and carbon nitride films. **19**, 1249–1253 (2010).
233. Zhang, X. W., Cheung, W. Y. & Wong, S. P. Field electron emission characteristics of nitrogenated tetrahedral amorphous carbon films. **429**, 261–266 (2003).
234. Wang, Q. & Jiang, J. An Overview on Structure and Field Emission Properties of Carbon Nitride Films. **2014**, (2014).
235. Shahul, T. A., Predeep, P. & Baiju, M. R. Organic Light Emitting Diodes: Device Physics and Effect of Ambience on Performance Parameters. *Optoelectron. - Devices Appl.* (2012). doi:10.5772/20716
236. Yang, J., Shi, L., Wang, L. & Wei, S. Non-Radiative Carrier Recombination Enhanced by Two-Level Process: A First-Principles Study. *Nat. Publ. Gr.* 1–10 (2016). doi:10.1038/srep21712
237. Ren, W. *et al.* Edge phonon state of mono- and few-layer graphene nanoribbons observed by surface and interference co-enhanced Raman spectroscopy. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **81**, 1–7 (2010).
238. Barin, G. B. *et al.* Optimized graphene transfer: Influence of polymethylmethacrylate (PMMA) layer concentration and baking time on graphene final performance. *Carbon N. Y.* **84**, 82–90 (2015).
239. Her, M., Beams, R. & Novotny, L. Graphene transfer with reduced residue. *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* **377**, 1455–1458 (2013).
240. Jia, K. *et al.* Evaluation of PMMA Residues as a Function of Baking Temperature and a Graphene Heat-Free-Transfer Process to. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **5**,

- 138–141 (2016).
241. Mehrali, M. *et al.* An ecofriendly graphene-based nano fluid for heat transfer applications. *J. Clean. Prod.* **137**, 555–566 (2016).
 242. Mehl, H., Matos, C. F., Neiva, E. G. C., Domingues, S. H. & Zarbin, A. J. G. Efeito da Variação de Parâmetros Reacionais na Preparação de Grafeno Via Oxidação e Redução do Grafite. *Quim. Nova* **37**, 1639–1645 (2014).
 243. Trapalis, A. *et al.* TiO₂/Graphene Composite Photocatalysts for NO_x Removal: A Comparison of Surfactant-stabilized Graphene and Reduced Graphene Oxide. *Elsevier B.V.* (2015). doi:10.1016/j.apcatb.2015.07.009
 244. Saxena, S. *et al.* Investigation of structural and electronic properties of graphene oxide Investigation of structural and electronic properties of graphene oxide. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 013104 (2011).
 245. Romero, U. A. M., Soto, M. Á. velasco, Jiménez, L. L., Quintana, J. Á. & García, S. A. P. Graphene Derivatives: Controlled Properties, Nanocomposites, and Energy Harvesting Applications. *Intech open Sci.* doi:10.5772/67474
 246. Sur, U. K. *et al.* Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of graphene. *Bull. Mater. Sci.* **39**, 159–165 (2016).
 247. K, P. K. M., Shanthini, S. & Srivastava, C. Electrochemical Exfoliation of Graphite for Producing Graphene Using Saccharin. *RSC Adv.* (2015). doi:10.1039/C5RA07846F
 248. Sarjidan, M. A. M., Za, K., Basri, H. & Zaini, S. Blending effect on small molecule based OLED. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **7**, 498–501 (2013).
 249. Chen, Y., Kao, P. & Chu, S. UV-ozone-treated ultra-thin NaF film as anode buffer layer on organic light emitting devices. *Opt. Express* **18**, (2010).
 250. Shi, S. & Silva, S. R. P. High Luminance Organic Light-Emitting Diodes with Efficient Multi-Walled Carbon Nanotube Hole Injectors. *Carbon N. Y.* **50**, 1–22 (2012).
 251. KRISHNA, M. G. & BHATTACHARYA, A. K. Optical and Electrical Properties of Vanadium Nitride Thin Films. *Int. J. Mod. Phys. B* **13**, 833–839 (2002).
 252. Chittawanij, A. & Locharoenrat, K. Improvement of power efficiency of hybrid white OLEDs based on p-i-n structures. *Rev. Mater.* **23**, (2018).
 253. Chapter 2 Tight-binding Calculation on the honeycomb Lattice of pristine graphene. Available at: https://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/190824/8/08_chapter_2.pdf.

(Accessed: 30th November 2018)

254. Everson Frazão da Silva. Estudo dos Cristais Fotônicos Quasi-Periódicos de Fibonacci, Octonacci e Dodecanacci com Grafenos. (Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2016).
255. Guassi, M. R. Estrutura Eletrônica do Grafeno e Nanofitas: Efeito de Spin-órbita e Strain. (Universidade de Brasília, 2010).

APÊNDICES

Apêndice A - Estrutura de banda para uma camada de grafeno obtida pelo modelo *tight-binding*

A equação de Schrödinger é dada pela Equação 1.1, nesta equação H é a Hamiltoniana do sistema dada pela Equação 1.2, E_k a energia das bandas, $|\psi_k\rangle = |a_k, b_k\rangle$ é a função de onda do elétron ⁶⁷⁻⁷².

$$H|\psi_k\rangle = E_k|\psi_k\rangle \quad (1.1)$$

$$H = -t \sum_{ij} (a_i^\dagger b_j + b_j^\dagger a_i) \quad (1.2)$$

Na equação 1.1, a_i^\dagger (a_i) e b_j^\dagger (b_j) são os operadores que criam (aniquilam) um elétron nos sítios \vec{R}_i e \vec{R}_j nas sub-redes A e B. a_i , b_j , a_i^\dagger e b_j^\dagger são definidos, respectivamente, pelas Equações 1.3, 1.4, 1.5 e 1.6, onde N é o número total de átomos na rede, \vec{k} é o vetor de onda no espaço recíproco e \vec{R}_i e \vec{R}_j são os vetores de posição do i -ésimo átomo, respectivamente, nas sub-redes A e B ^{67,68,70,72,253}.

$$a_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k a_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} \quad (1.3)$$

$$b_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k b_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} \quad (1.4)$$

$$a_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k a_k^\dagger e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} \quad (1.5)$$

$$b_j^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k b_k^\dagger e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} \quad (1.6)$$

Substituindo os operadores de criação e de aniquilação na Equação 1.2, temos:

$$H = -\frac{t}{N} \sum_{i,j} \left(\sum_{k,k'} a_k^\dagger b_{k'} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{R}_j} + \sum_{k,k'} b_{k'}^\dagger a_k e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{R}_j} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} \right) \quad (1.7)$$

Escrevendo a Equação 1.7 em função da distância entre os sítios atômicos \vec{R}_i e \vec{R}_j , temos:

$$H = -\frac{t}{N} \sum_{i,j} \sum_{k,k'} \left(a_k^\dagger b_{k'} e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}_i} e^{-i(\vec{R}_i-\vec{R}_j)\cdot\vec{k}} + b_{k'}^\dagger a_k e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}_i} e^{i(\vec{R}_i-\vec{R}_j)\cdot\vec{k}} \right) \quad (1.8)$$

Utilizando a identidade matemática dada pela Equação 1.9 na Equação 1.8, podemos obter a Equação 1.10, onde $\delta_{kk'}$ é a função delta de kronecker no espaço recíproco ^{67,70,72}.

$$\delta_{kk'} = \frac{1}{N} \sum_i e^{\pm i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}_i} \quad (1.9)$$

$$H = -t \sum_{i,j} \sum_k \left(a_k^\dagger b_k e^{-i(\vec{R}_i-\vec{R}_j)\cdot\vec{k}} + b_k^\dagger a_k e^{i(\vec{R}_i-\vec{R}_j)\cdot\vec{k}} \right) \quad (1.10)$$

Fazendo $\delta_n = \vec{R}_i - \vec{R}_j$ obtemos a Equação 1.11.

$$H = -t \sum_{i,j} \sum_k \left(a_k^\dagger b_k e^{-i\delta_n\cdot\vec{k}} + b_k^\dagger a_k e^{i\delta_n\cdot\vec{k}} \right) \quad (1.11)$$

As distâncias interatômicas entre os átomos vizinhos são dados por $\vec{\delta}_1$, $\vec{\delta}_2$ e $\vec{\delta}_3$, definidos na seção 3.4, assim podemos obter a relação dada pela Equação 1.12.

$$\begin{aligned} \sum_{\delta_n} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_n} &= e^{ik_x \frac{a}{2}} e^{ik_y \frac{\sqrt{3}}{2} a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_x \frac{a}{2}} e^{-ik_y \frac{\sqrt{3}}{2} a} \\ &= e^{-ik_x a} + 2e^{ik_x \frac{a}{2}} \left(k_y \frac{\sqrt{3}}{2} \right) a = f(\vec{k}), \end{aligned} \quad (1.12)$$

onde $f(\vec{k})$ é o fator geométrico da estrutura da rede do grafeno ⁷². Assim, podemos escrever a Equação 1.11 da seguinte maneira:

$$H = -t \sum_k a_k^\dagger b_k f(\vec{k}) + b_k^\dagger a_k f(\vec{k})^* \quad (1.13)$$

Na forma matricial, a Equação 1.1 pode ser escrita da seguinte maneira ^{67,68,70,72}:

$$E_k \begin{pmatrix} a_k \\ b_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -tf(\vec{k}) \\ -tf(\vec{k})^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_k \\ b_k \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

Para encontrar E e H , o determinante da matriz $H - EI$ deve ser igual à zero ^{69,72,254,255}, onde I é a matriz identidade, podendo assim obter a Equação 1.15.

$$E_k^2 = t^2 |f(\vec{k})|^2 \quad (1.15)$$

Onde:

$$\begin{aligned} |f(\vec{k})|^2 &= \left[e^{-ik_x a} + 2e^{ik_x \frac{a}{2}} \left(k_y \frac{\sqrt{3}}{2} \right) a \right] \left[e^{-ik_x a} + 2e^{ik_x \frac{a}{2}} \left(k_y \frac{\sqrt{3}}{2} \right) a \right] \\ &= 1 + 4 \cos^2 \left(\frac{k_x a}{2} \right) + 4 \cos \left(\frac{\sqrt{3} k_y a}{2} \right) \cdot \cos \left(\frac{k_x a}{2} \right) \end{aligned} \quad (1.16)$$

Substituindo a Equação 1.16 na Equação 1.15, podemos obter a Equação 1.17. A partir dessa equação é possível obter a estrutura de banda para uma camada de grafeno, onde o sinal \pm indicam os valores, nessa ordem, da banda de valência e da banda de condução ^{23,70}.

$$E_k = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos^2 \left(\frac{k_x a}{2} \right) + 4 \cos \left(\frac{\sqrt{3} k_y a}{2} \right) \cdot \cos \left(\frac{k_x a}{2} \right)} \quad (1.17)$$

Apêndice B – Obtenção do coeficiente Hall (R_H) para semicondutores intrínsecos

Para semicondutores intrínsecos, a obtenção de R_H é feita partindo da equação de movimento, dada pela Equação 1.1, obtida através do modelo de Drude, que mostra a equação geral do movimento de um elétron em um condutor sujeito a uma força \vec{F} , onde \vec{P} é o momento adquirido.

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \vec{F} - \frac{\vec{P}}{\tau} \quad (1.1)$$

Sob a influência de campos elétricos e magnéticos, temos que \vec{F} será dada pela Equação 1.2, e como $\vec{P} = m\vec{v}$, a Equação 1.1 pode ser reescrita como na Equação 1.3.

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (1.2)$$

$$\frac{m d\vec{v}}{dt} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) - \frac{m\vec{v}}{\tau} \quad (1.3)$$

Considerando que \vec{B} tem somente componente em z , e que como as mudanças em \vec{v} ocorrem sempre perpendicularmente ao \vec{B} , iremos dividir a Equação 1.3 apenas em componentes x e y , podendo assim obter as seguintes relações:

$$m \left(\frac{dv_x}{dt} + \frac{v_x}{\tau} \right) = qE_x + qv_y B_z \quad (1.4)$$

$$m \left(\frac{dv_y}{dt} + \frac{v_y}{\tau} \right) = qE_y + qv_x B_z \quad (1.5)$$

O efeito Hall representa um estado estacionário, sendo assim, dv_x/dt e dv_y/dt são iguais à zero, dessa maneira as componentes v_x e v_y , podem ser escritas das seguintes maneiras:

$$v_x = \frac{qE_x\tau}{m} + \frac{qB_z v_y\tau}{m} \quad (1.6)$$

$$v_y = \frac{qE_y\tau}{m} - \frac{qv_x B_z\tau}{m} \quad (1.7)$$

Substituindo a Equação 1.6 na Equação 1.7, e fazendo a identificação de $q\vec{B}/m = \omega_c$ (frequência de cíclotron), podemos obter a seguinte relação:

$$v_y(1 + \omega_c^2\tau^2) = \frac{q\tau}{m}(E_y - \omega_c\tau E_x) \quad (1.8)$$

Os experimentos de efeito Hall são geralmente realizados utilizando baixos campos magnéticos, implicando que $\omega_c\tau \ll 1$, e como consequência, o termo $\omega_c^2\tau^2$ será aproximadamente igual a zero e não fará diferença nos resultados obtidos podendo ser retirado da Equação 1.8⁸⁴. Assim, podemos escrever v_y como segue.

$$v_y = \frac{q\tau}{m}\left(E_y - \frac{qB_z\tau}{m}E_x\right) \quad (1.9)$$

Como podemos ver a partir da Figura 15, não há densidade de corrente em y , isso implica que:

$$nqv_y = 0 \quad (1.10)$$

Substituindo a Equação 1.10 na Equação 1.11, temos que:

$$\frac{nq^2\tau}{m}\left(E_y - \frac{qB_z\tau E_x}{m}\right) = 0 \quad (1.11)$$

Podemos escrever a Equação 1.11 em função da carga, densidade, massa efetiva e taxa de relaxamento do elétron e do buraco, dados, nessa ordem, por q_n e q_p , n e p , m_n e m_p , τ_n e τ_p .

$$\frac{nq_n^2 t_n}{m_n} \left(E_y - \frac{q_n B_z t_n E_x}{m_n} \right) + \frac{pq_p^2 t_p}{m_p} \left(E_y - \frac{q_p B_z t_p E_x}{m_p} \right) = 0 \quad (1.12)$$

Fazendo $q_n = -e$ e $q_b = +e$, depois identificando a mobilidade do elétron, dada pela Equação 1.13, e a mobilidade do buraco, dada pela Equação 1.14, obteremos a Equação 1.15.

$$\frac{q_n \tau_n}{m_n} = \mu_n \quad (1.13)$$

$$\frac{q_p \tau_p}{m_p} = \mu_p \quad (1.14)$$

$$E_y (n\mu_n + p\mu_p) = E_x B_z (p\mu_p^2 - n\mu_n^2) \quad (1.15)$$

A partir da Equação 1.6 podemos obter a Equação 1.18, onde fizemos $v_y = 0$, pois como explicado anteriormente $j_y = 0$, substituímos a relação para v_x , $v_x = j_x / qn_q$, e a relação para a condutividade elétrica dada pela Equação 1.16 e pela Equação 1.17.

$$\sigma = \frac{nq^2 \tau}{m} \quad (1.16)$$

$$\sigma = |e|(n\mu_c + p\mu_b) \quad (1.17)$$

$$E_x = \frac{j_x}{\sigma} = \frac{j_x}{|e|(n\mu_c + p\mu_b)} \quad (1.18)$$

A partir das Equações 3.19, 3.21, 3.22 e 3.23, mostradas na seção 3.4.1, podemos obter R_H como segue:

$$R_H = \frac{E_y}{J_x B_z} \quad (1.19)$$

Apêndice C – Resolução do oscilador harmônico para descrever o efeito Raman

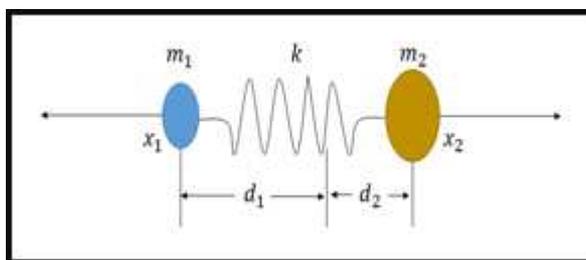


Figura 74. Molécula diatômica formada por dois átomos de massas m_1 e m_2 , conectados por uma ligação química representada por uma mola de constante de força k .

O efeito Raman neste trabalho foi derivado partindo de uma interpretação clássica de uma molécula diatômica, onde os dois átomos são considerados como massas pontuais, m_1 e m_2 , e estão conectados por uma ligação química representada por uma mola de constante de força k , como mostrado na Figura 74.

Esses átomos podem ser tratados como osciladores harmônicos simples, onde as vibrações fazem com que eles apresentem pequenos descolamentos a partir da posição inicial x_0 , e uma força restauradora retorna-os a posição inicial. Para o equilíbrio desse sistema, temos que:

$$m_1 d_1 = m_2 d_2 \quad (1.1)$$

$$m_1 (d_1 + x_1) = m_2 (d_2 + x_2) \quad (1.2)$$

Onde d_1 e d_2 , são as distâncias de cada um dos átomos ao centro de massa do sistema, e x_1 e x_2 são seus deslocamentos de suas respectivas posições de equilíbrio. Das Equações 1.1 e 1.2, podemos obter as seguintes relações:

$$x_1 = \frac{m_2}{m_1} x_2 \quad (1.3)$$

$$x_2 = \frac{m_1}{m_2} x_1 \quad (1.4)$$

A força restauradora é dada pela lei de Hooke:

$$F = -kx = -k(x_1 + x_2) \quad (1.5)$$

Substituindo a Equação 1.3 e a Equação 1.4 na Equação 1.5 temos que:

$$F = -k \left(\frac{m_2}{m_1} x_2 + \frac{m_1}{m_1} x_1 \right) = -kx_1 \left(\frac{m_2 + m_1}{m_2} \right) = -kx_2 \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1} \right) \quad (1.6)$$

A segunda lei de Newton é dada por:

$$F = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad (1.7)$$

Substituindo a Equação 1.6 na Equação 1.7, obteremos as Equações 1.8 para os átomos de massa m_1 e a Equação 1.9 para os átomos de massa m_2 :

$$m_1 \frac{d^2x_1}{dt^2} = -kx_1 \left(\frac{m_2 + m_1}{m_2} \right) \quad (1.8)$$

$$m_2 \frac{d^2x_2}{dt^2} = -kx_2 \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1} \right) \quad (1.9)$$

Multiplicando a Equações 1.8 por $\left(\frac{m_2}{m_2 + m_1} \right)$ e a Equação 1.9 por $\left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \right)$, obtemos:

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \left(\frac{d^2x_1}{dt^2} \right) = -kx_1 \quad (1.10)$$

$$\frac{m_2 m_1}{m_1 + m_2} \left(\frac{d^2x_2}{dt^2} \right) = -kx_2 \quad (1.11)$$

Somando as Equações 1.10 e 1.11:

$$\frac{m_1 m_2}{m_2 + m_1} \left(\frac{d^2 x_1}{dt^2} + \frac{d^2 x_2}{dt^2} \right) = -k(x_1 + x_2) \quad (1.12)$$

Substituindo a relação de massa reduzida μ por $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_2 + m_1}$ e o deslocamento total q por $q(t) = (x_1 + x_2)$, na Equação 1.12, temos que:

$$\mu \left(\frac{d^2 q(t)}{dt^2} \right) = -kq(t) \quad (1.13)$$

Dividindo a Equação 1.13 por μ e fazendo $\omega^2 = \frac{k}{\mu}$ temos que:

$$\frac{d^2 q(t)}{dt^2} + \omega^2 q(t) = 0 \quad (1.14)$$

A Equação 1.14 é uma equação diferencial linear de segunda ordem que segue o seguinte teorema: Se $q_1(t)$ e $q_2(t)$ são soluções da Equação 1.14 e, c_1 e c_2 são constantes quaisquer, então a função:

$$q(t) = c_1 q_1(t) + c_2 q_2(t) \quad (1.15)$$

é uma solução da Equação 1.14.

Uma solução para a Equação diferencial 1.14 pode ser dada por:

$$q(t) = e^{\lambda t}, \quad (1.16)$$

pois estamos procurando uma função que sua derivada segunda seja proporcional a própria função. Desse modo, substituindo a Equação 1.16 na Equação 1.14, e fazendo os cálculos necessários podemos obter as raízes da equação como sendo:

$$\lambda = \pm \omega i \quad (1.17)$$

Logo, a Equação 1.16 será dada por:

$$q(t) = e^{\pm\omega it}, \quad (1.18)$$

e a solução geral da Equação diferencial 1.14 fica:

$$q(t) = c_1 e^{\omega it} + c_2 e^{-\omega it} \quad (1.19)$$

Sabemos que:

$$e^{\pm\omega it} = \cos(\omega t) \pm i \operatorname{sen}(\omega t) \quad (1.20)$$

Substituindo a Equação 1.20 na Equação 1.19, temos que uma das soluções da Equação 1.14 é dada por:

$$q(t) = (c_1 + c_2) \cos(\omega t) = q_0 \cos(2\pi\nu t) \quad (20) \quad (1.21)$$

onde fizemos $c_1 + c_2 = q_0$, que é a intensidade máxima da oscilação, e $\omega = 2\pi\nu$. Onde ν é a frequência de vibração molecular dada por:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1.22)$$

Assim, vemos que a molécula vibra com uma frequência dependente da massa reduzida e da força de ligação, sendo assim, cada molécula apresentará frequências únicas, podendo ser medidas através da mudança na polarizabilidade da molécula, que está relacionada com a quantidade de deformação da nuvem de elétrons na mesma, responsável pela ativação do efeito Raman. A mudança na polarizabilidade da molécula ocorre devido ao momento de dipolo induzido pelo campo elétrico da radiação incidente. Assim, o momento de dipolo induzido \vec{P} é proporcional à polarizabilidade da molécula α e ao campo elétrico da radiação incidente \vec{E} .

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (1.23)$$

O campo elétrico da radiação incidente é dado por:

$$\vec{E} = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (1.24)$$

Onde E_0 é a intensidade e ν_0 é a frequência do campo elétrico da radiação incidente.

Apêndice D – Difractogramas de raios-X dos filmes de *a*-C crescidos com diferentes fluxos de N₂ e espessuras

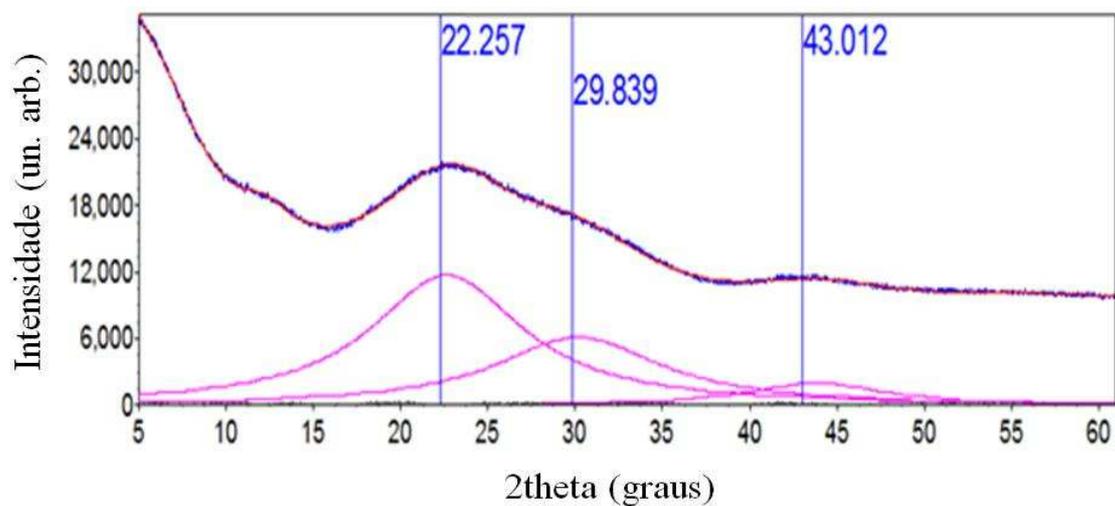


Figura 75. Difractograma de raios-X do filme de *a*-C crescido com espessura de 20 nm, potência de deposição de 200 W e fluxo do gás N₂ de 50 %.

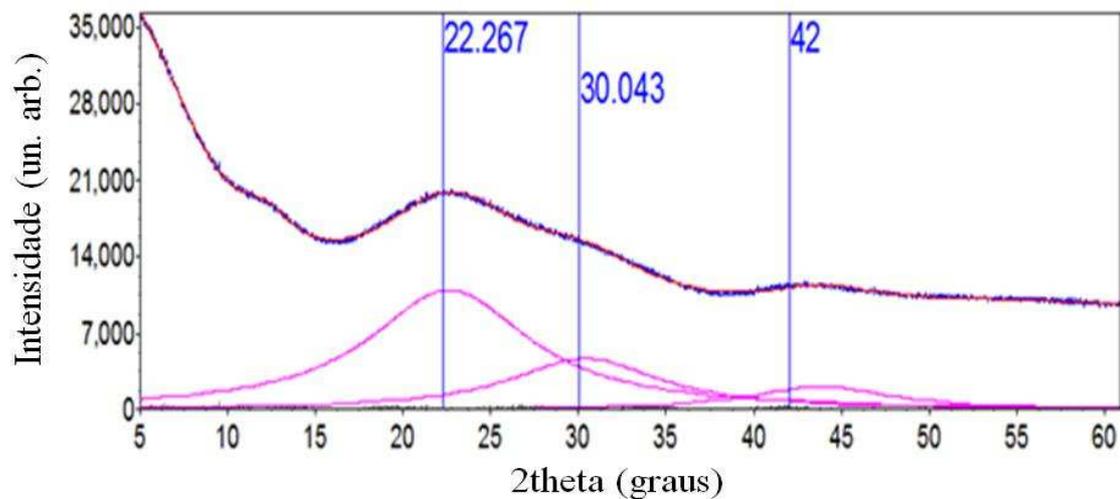


Figura 76. Difractograma de raios-X do filme de *a*-C crescido com espessura de 50 nm, potência de deposição de 200 W e fluxo do gás N₂ de 50 %.

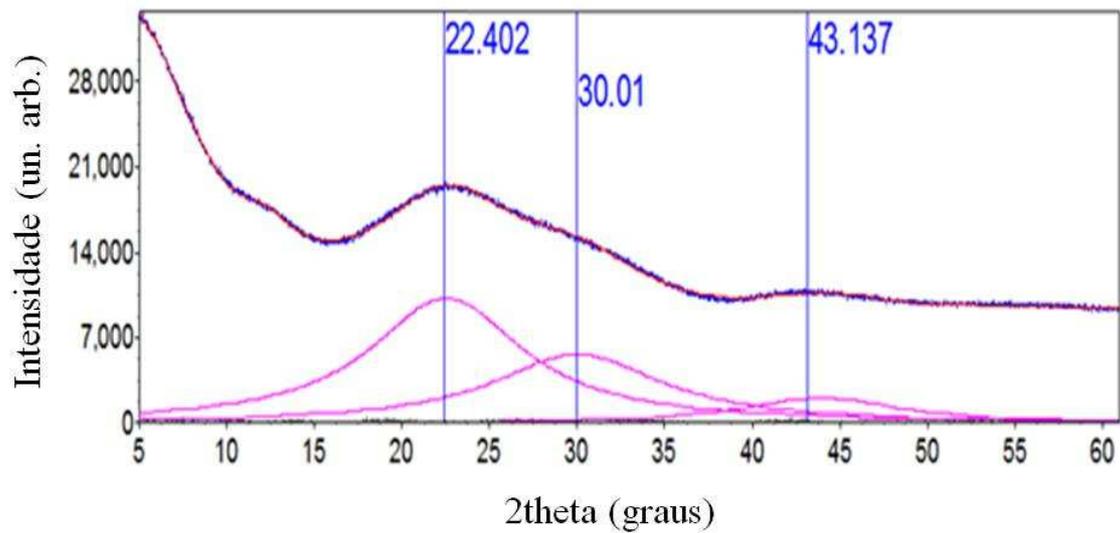


Figura 77. Difratoograma de raios-X do filme de *a*-C crescido com espessura de 80 nm, potência de deposição de 200 W e fluxo do gás N₂ de 50 %.

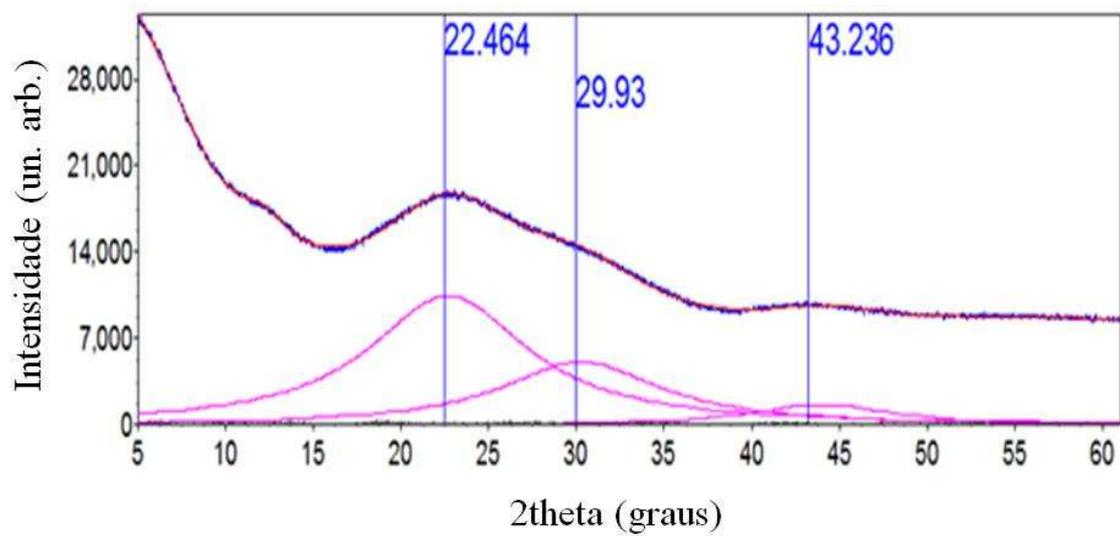


Figura 78. Difratoograma de raios-X do filme de *a*-C crescido com espessura de 100 nm, potência de deposição de 200 W e fluxo do gás N₂ de 50 %.

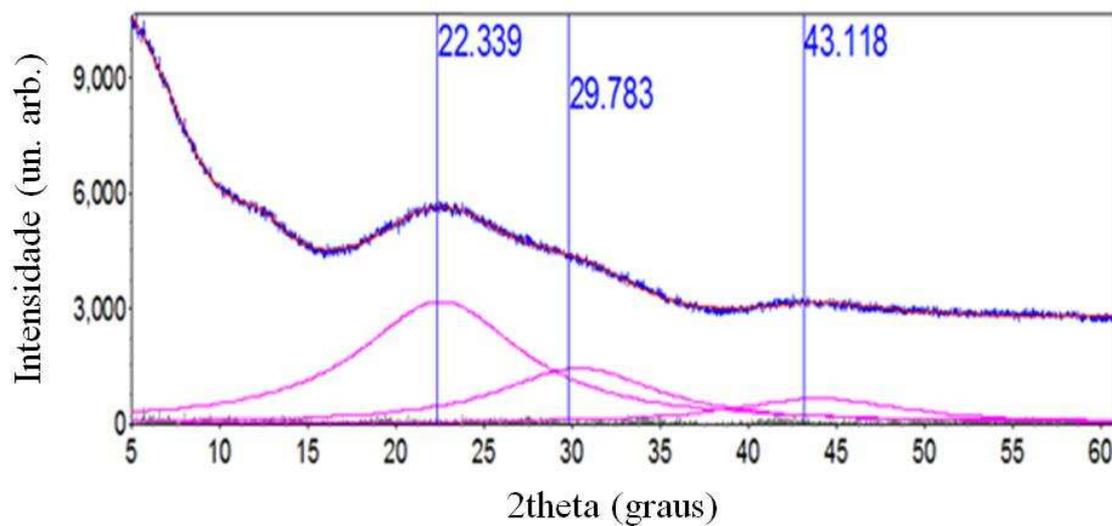


Figura 79. Difratoograma de raios-X do filme de *a*-C crescido com espessura de 110 nm, potência de deposição de 200 W e fluxo do gás N₂ de 50 %.

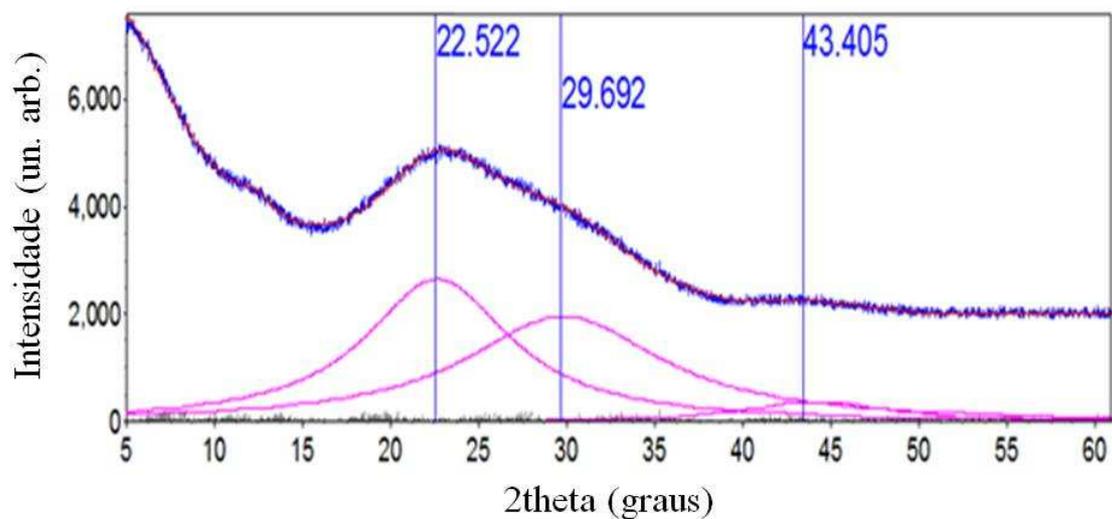


Figura 80. Difratoograma de raios-X do filme de *a*-C crescido com espessura de 140 nm, potência de deposição de 200 W e fluxo do gás N₂ de 50 %.

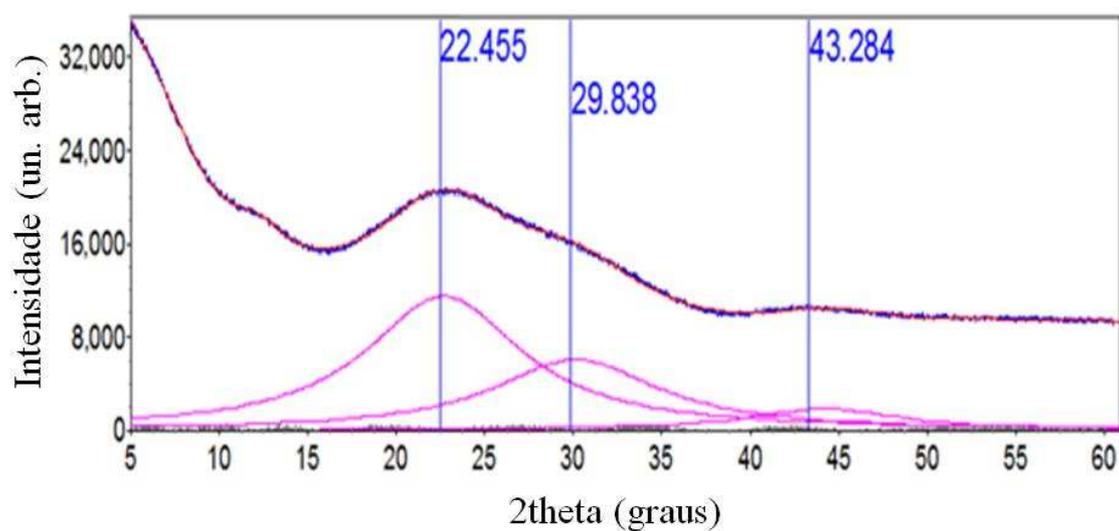


Figura 81. Difratoograma de raios-X do filme de a-C crescido com fluxo do gás N₂ de 0 %, potência de deposição de 200 W e espessura de 50 nm.

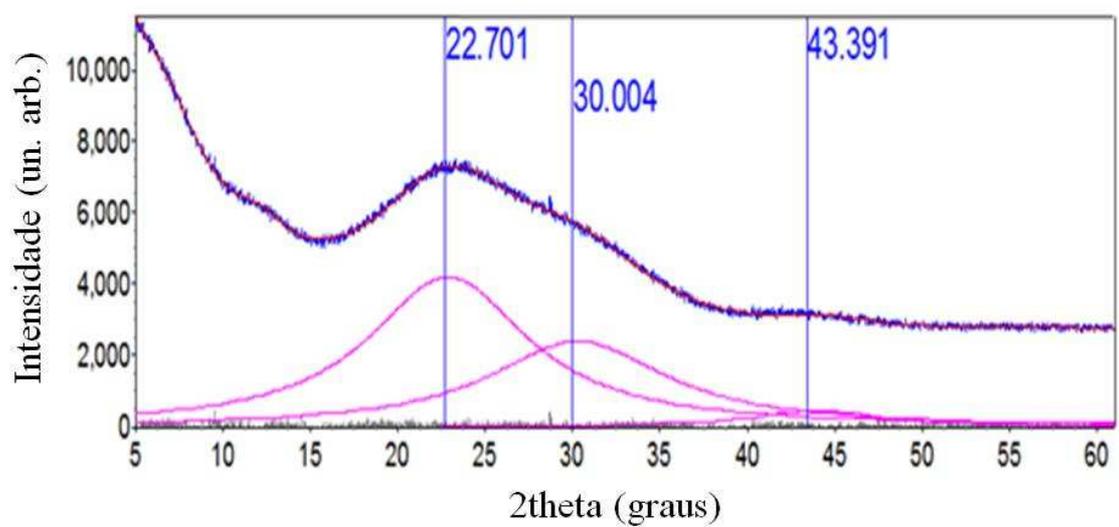


Figura 82. Difratoograma de raios-X do filme de a-C crescido com fluxo do gás N₂ de 5 %, potência de deposição de 200 W e espessura de 50 nm.

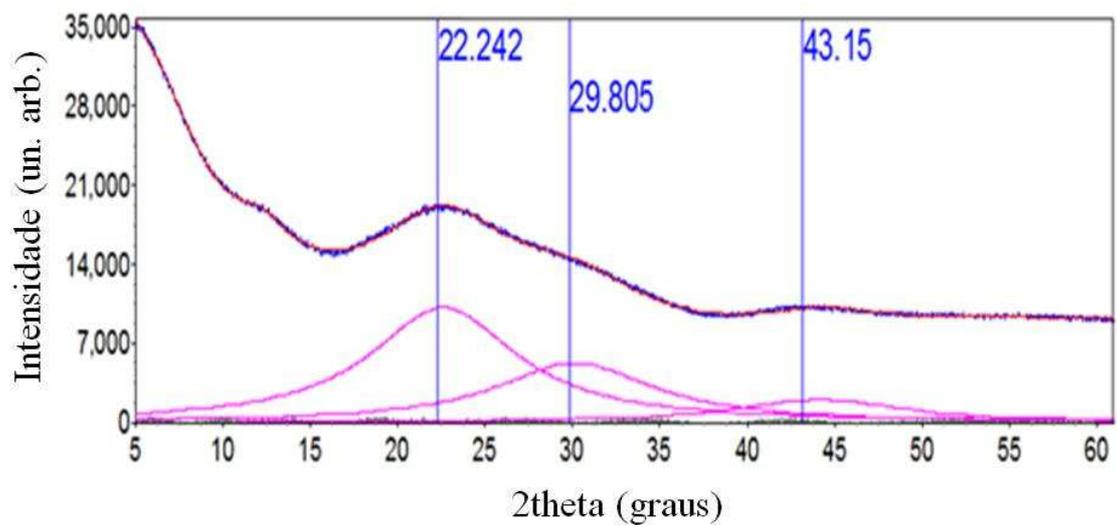


Figura 83. Difratoograma de raios-X do filme de *a*-C crescido com fluxo do gás N₂ de 13 %, potência de deposição de 200 W e espessura de 50 nm.

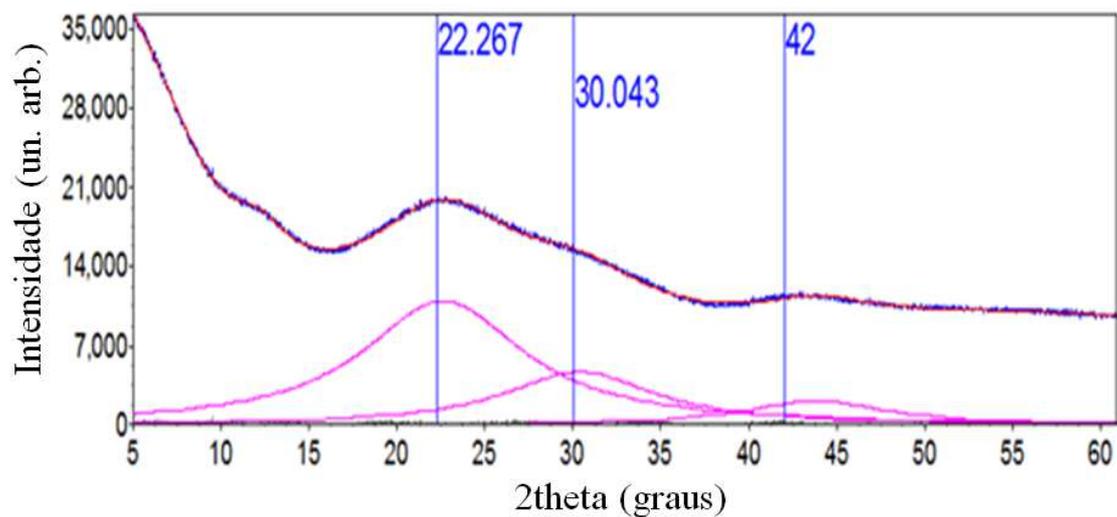


Figura 84. Difratoograma de raios-X do filme de *a*-C crescido com fluxo do gás N₂ de 50 %, potência de deposição de 200 W e espessura de 50 nm.

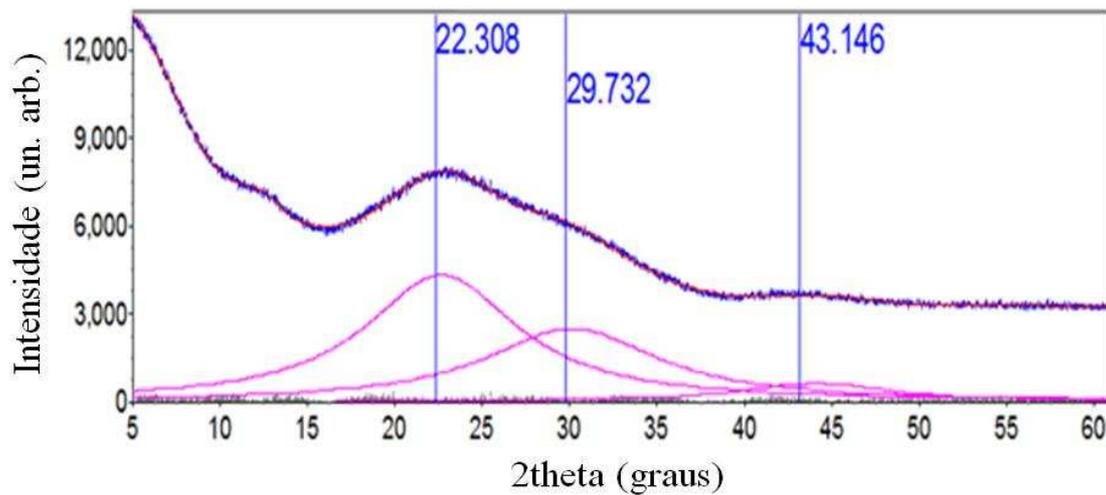


Figura 85. Difratoograma de raios-X do filme de *a*-C crescido com fluxo do gás N₂ de 100 %, potência de deposição de 200 W e espessura de 50 nm.

Apêndice E – Gráficos de luminescência e eficiência de corrente dos dispositivos fabricados a partir dos filmes de carbono pirolítico crescidos com diferentes fluxos de N₂, espessuras e potências de deposição. Nesse apêndice também constam os gráficos de absorvância e *gap* de energia óptico destes filmes.

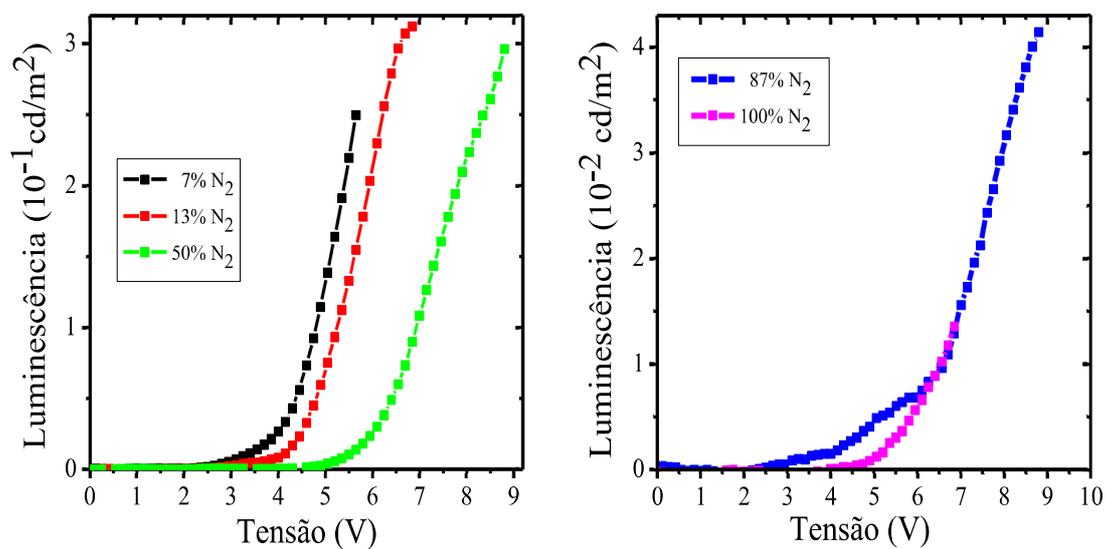


Figura 86. Curvas de luminescência dos dispositivos fabricados a partir dos filmes de carbono pirolítico crescidos com diferentes fluxos do gás N₂, potência de deposição fixa em 200 W e espessura fixa em 50 nm.

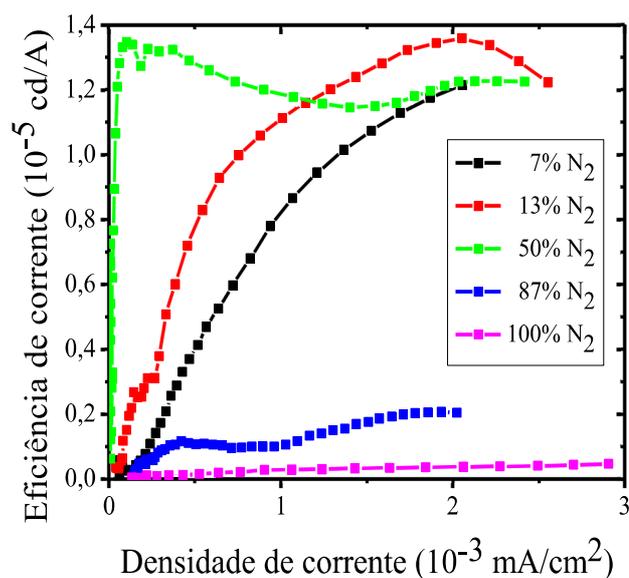


Figura 87. Eficiência de corrente dos dispositivos fabricados a partir dos filmes carbono pirolítico crescidos com diferentes fluxos do gás de N₂, potência de deposição fixa em 200 W e espessura fixa em 50 nm.

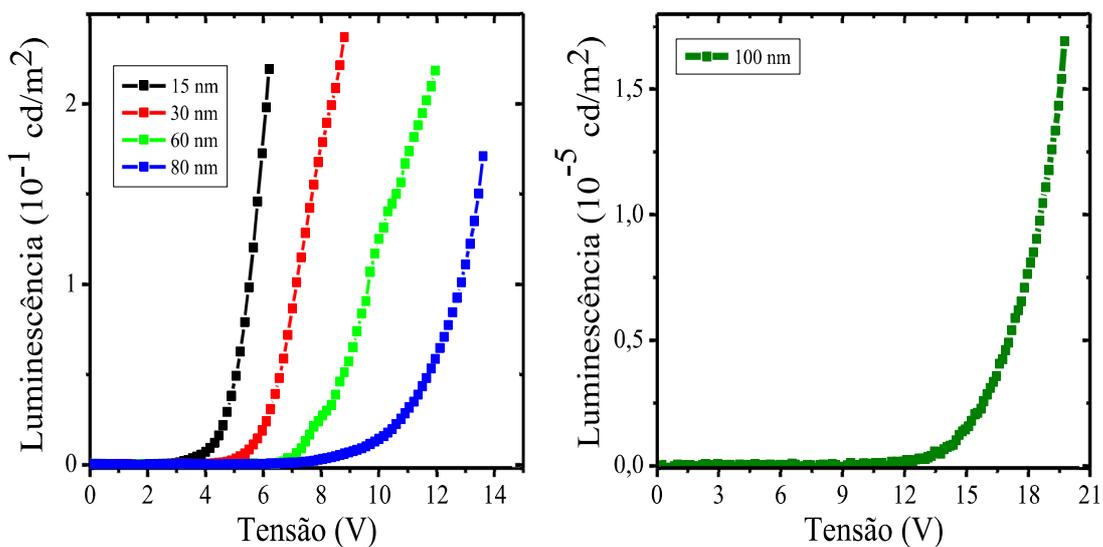


Figura 88. Curvas de luminescência dos dispositivos fabricados a partir dos filmes de carbono pirolítico crescidos com diferentes espessuras, fluxo dos gases fixo em 300 sccm (50% N₂:50% Ar em fluxo) e potência de deposição fixa em 200 W.

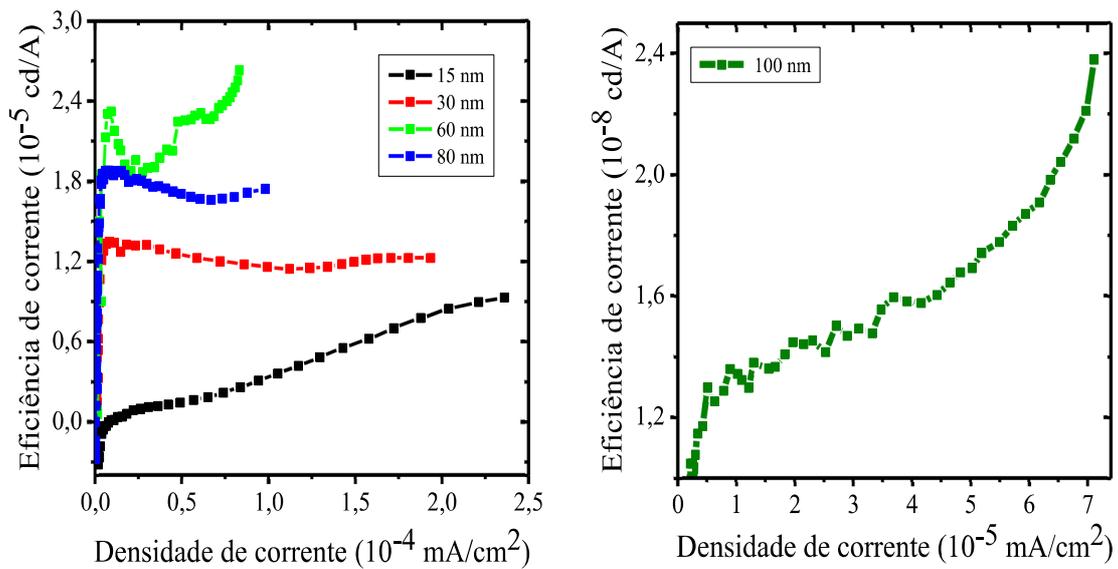


Figura 89. Eficiência de corrente dos dispositivos fabricados a partir dos filmes de carbono pirolítico crescidos com diferentes espessuras, fluxo dos gases fixo em 300 sccm (50% N₂:50% Ar em fluxo) e potência de deposição fixa em 200 W.

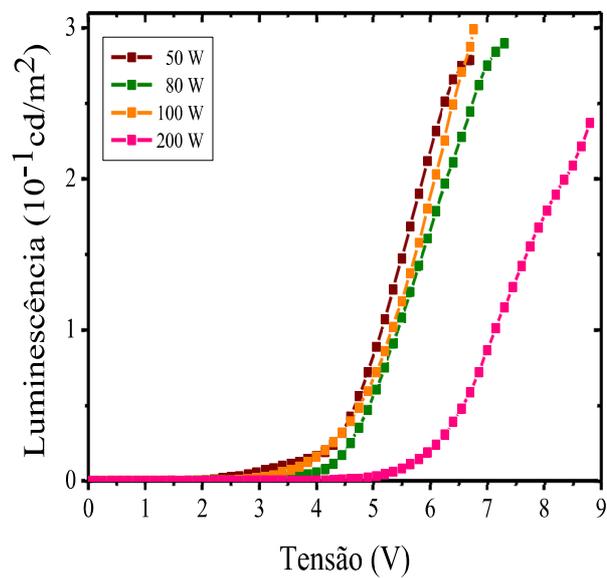


Figura 90. Curvas de luminescência dos dispositivos fabricados a partir dos filmes de carbono pirolítico crescidos com diferentes potências de deposição, fluxo dos gases fixo em 300 sccm (50% N₂:50% Ar em fluxo) e espessura fixa em 50 nm.

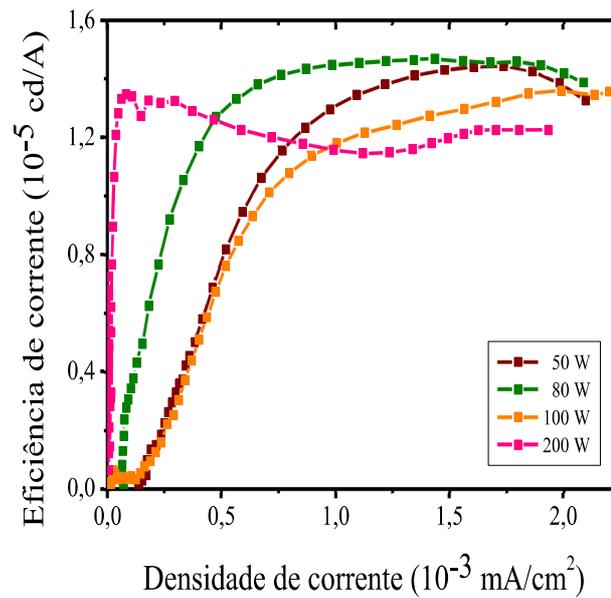


Figura 91. Eficiência de corrente dos dispositivos fabricados a partir dos filmes de carbono pirolítico crescidos com diferentes potências de deposição, fluxo dos gases fixo em 300 sccm (50% N₂:50% Ar em fluxo) e espessura fixa em 50 nm.

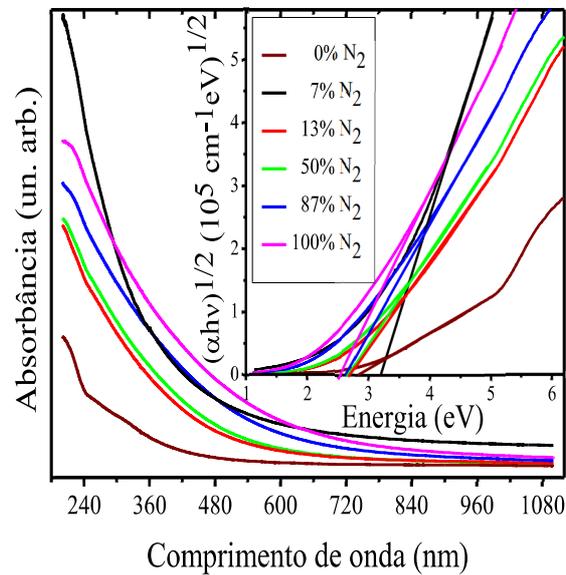


Figura 92. Absorbância e *gap* de energia óptica dos filmes de carbono pirolítico crescidos com diferentes fluxos do gás de N₂, potência de deposição fixa em 200 W e espessura fixa em 50 nm

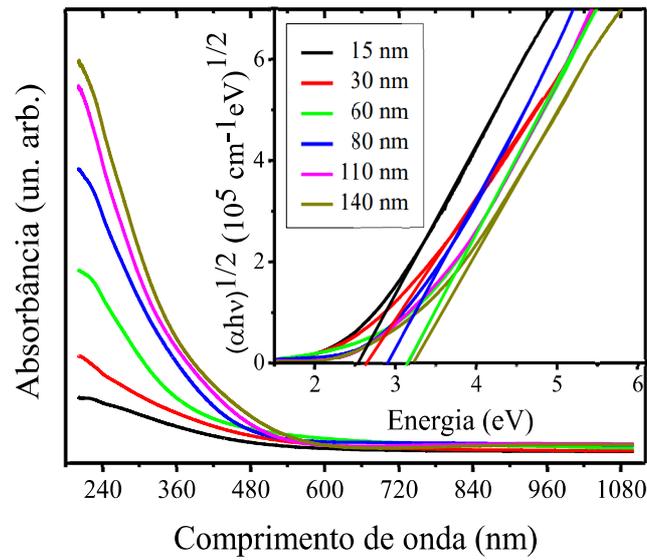


Figura 93. Absorbância e *gap* de energia óptica dos filmes de carbono pirolítico crescidos com diferentes espessuras, fluxo dos gases fixo em 300 sccm (50% N₂:50% Ar em fluxo) e potência de deposição fixa em 200 W.

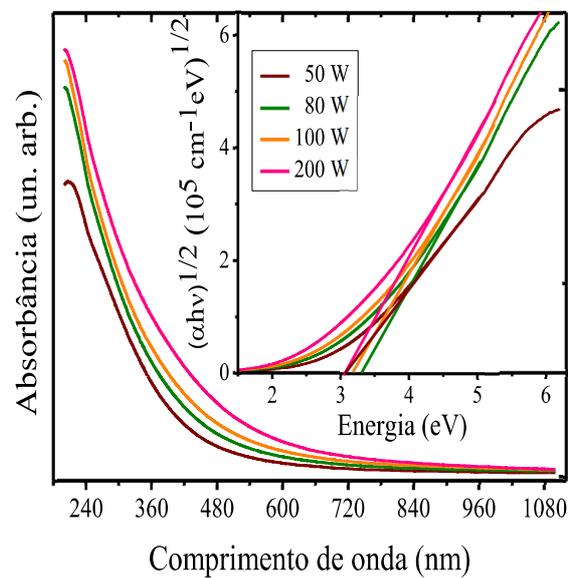


Figura 94. Absorbância e *gap* de energia óptica dos filmes de carbono pirolítico crescidos com diferentes potências de deposição, fluxo dos gases fixo em 300 sccm (50% N₂:50% Ar em fluxo) e espessura fixa em 50 nm.