

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ FORA

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

MANOEL CARLOS DOS SANTOS JUNIOR

**SÍNTESE E ESTUDO RAMAN DE GRAFENO BI-
CAMADA RODADO SOB INFLUENCIA E CAMPO
ELÉCTRICO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

JUIZ DE FORA- MG- FEVEREIRO DE 2016

MANOEL CARLOS DOS SANTOS JUNIOR

**SÍNTESE E ESTUDO RAMAN DE GRAFENO BI-
CAMADA RODADO SOB INFLUENCIA E CAMPO
ELÉCTRICO**



Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física, do Instituto de Ciências Exatas, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Benjamin Fragneaud

JUIZ DE FORA- MG - FEVEREIRO DE 2016



*“O mundo pode não ser o bastante.
Mas o que basta é um lugar simples e
calmo para vivermos em paz.” – Manoel
Carlos dos Santos Junior.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por me guiar, confortar e dar esperança em todos os momentos (difíceis e alegres) ao longo dessa difícil jornada que foi a realização desse trabalho;

A toda minha Família, em especial a minha mãe, Iracema Assis de Oliveira Santos, que me ajudou de todas as formas durante a minha graduação em Física;

A minha esposa, Tânia Rosa de Oliveira, que me ajudou, principalmente, nas etapas mais difíceis desse mestrado;

A meu orientador, Benjamin Fragneaud, que acreditou no meu potencial e me orientou de maneira excelente para a realização de todo esse trabalho;

A minha irmã, Márcia Aline Oliveira Santos Rosa, que sempre me acolheu com carinho e dedicação em sua casa durante as minhas férias;

A todos os professores e alunos do grupo *Nano* (Grupo de Nano Ciências e Nanotecnologia da UFJF);

Em especial aos professores, Welber Gianini Quirino, Indhira O. Maciel e Cristiano Legnani, que deixaram à minha disposição todos os equipamentos dos seus laboratórios para que eu pudesse desenvolver minha pesquisa;

A meus amigos e colegas de Laboratório, Alessandro Henrique de Lima e Mônica Melquíades, que me ajudaram/orientaram em algumas partes experimentais do meu trabalho;

A aluna de iniciação científica, Marcela Medeiros Rodrigues, que me ajudou na otimização de uma rota reprodutível para a síntese grafeno bicamada rodado por APCVD

A meu amigo, Reginey Azevedo Barbosa, que me ajudou na resolução de questões das disciplinas de Física e Cálculo na graduação;

A meu amigo, Charles Dias de Brito, que também me deu bastante força em algumas disciplinas do mestrado;

De forma geral, a todos os meus amigos (não citarei os nomes porque não quero me esquecer de ninguém) que me ajudaram na minha formação como pessoa;

À UFJF que me acolheu e confiou no meu potencial para o desenvolvimento desse trabalho de pesquisa;

À CAPES pela bolsa de estudos concedida e também aos outros órgãos que financiaram essa pesquisa: CNPq, FAPEMIG, INEO, INCT Nanomateriais de carbono;

Ao departamento de física da UFJF.

RESUMO

No presente trabalho, usamos os dois principais modos de operação CVD, LPCVD (*low Pressure Chemical Vapor Deposition* – Deposição Química na Vapor em Baixa Pressão) e APCVD (*Ambient Pressure Chemical Vapor Deposition* – Deposição Química na Vapor em Pressão Ambiente), para a produção de filmes de grafeno bicamada rodado (GBR). O modo LPCVD se mostrou mais eficaz para produção de grafeno monocada de alta qualidade e cobrindo grandes áreas. Pelo modo APCVD foi possível otimizar uma rota reprodutível para sintetizar filmes de GBR com todos os ângulos possíveis e com dimensões suficientes para realização de medidas Raman com precisão espacial ($\approx 100 \mu m$). Usamos, microscopia óptica e espectroscopia Raman para caracterizar os filmes de GBR. Posteriormente, os filmes sintetizados foram transferidos para um substrato litografado para confecção de um dispositivo de efeito de campo (FET). Fizemos um estudo sistemático das características Raman do GBR (frequência, largura máxima a meia altura e intensidades relativas das bandas G e 2D) como função da altura do nível de Fermi. Observamos uma diminuição das *Anomalias de Kohn* e um aumento do tempo de vida dos fônons responsáveis pela banda G tanto do grafeno quanto do GBR quando a tensão de porta é sintonizada. Observamos também que, para ângulos grandes, $20^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$, as principais características Raman do GBR se mantêm constantes quando sintonizamos uma tensão de porta, em outras palavras, as curvas da frequência e da largura máxima a meia altura das bandas G e 2D assumem o mesmo comportamento. Contudo, para ângulos pequenos, menores que $\theta < 7,5^\circ$, observamos alterações nas características Raman do grafeno quando uma tensão de porta é aplicada, principalmente na banda 2D. Ainda são necessários mais estudos para a compreensão correta desses fenômenos. Porém, atribuímos essas diferenças de comportamento das características Raman do GBR a uma diminuição da velocidade de Fermi dos elétrons nesse material para ângulos pequenos. Para ângulos grandes, não observamos nenhuma diferença nas características Raman do GBR. Isso pode ser explicado pelo fato de que, para ângulos grandes, as camadas do GBR estão praticamente desacopladas, fazendo com que as propriedades do GBR sejam semelhantes às de uma monocamada de grafeno.

Palavras-chave: Grafeno Bicamada Rodado (GBR); Espectroscopia Raman; Deposição Química na Fase Vapor; Dispositivo de Efeito de Campo (FET).

ABSTRACT

In this work, we have employed, both, Low Pressure Chemical Vapor Deposition, (LPCVD) as well as Ambient Pressure Chemical Vapor Deposition (APCVD) to produce large areas of twisted bi-layer graphene. LPCVD allowed us to produce highly crystalline monolayer graphene. However, by using APCVD we were able to obtain twisted bi-layer graphene as large as $\approx 100 \mu m$. All the materials synthesized were carefully analyzed by optical microscopy and Raman spectroscopy. Once we were able to produce ideal bi-layer twisted graphene films; we transferred these materials to a field effect transistor (FET) device. Then we studied the graphene Raman features as a function of the gate voltage. As expected, we observed that the Kohn anomaly was removed by doping graphene by either holes or electrons. Also, the G band phonon lifetime tends to increase as a function of the gate voltage for both monolayer and twisted bi-layer graphene. It seems that large angle twisted bi-layer graphene $20^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ has a Raman behavior, when back-gated, very similar to monolayer graphene. Which seems to be consistent with the fact that those samples behave as two uncoupled monolayer graphene. Even though, we could prove that our FET device was working properly, we could not obtain significant modification of the Raman band features for twisted bi-layer with small angles ($\theta < 7,5^\circ$).

Keywords: Twisted Bilayer Graphene; Raman Spectroscopy; Chemical Vapor Deposition; Back Gated Devices.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELA.....	xviii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 PROPRIEDADES BÁSICAS DO GR E DO GBR.....	4
2.1 ORBITAIS ATÔMICOS DO GRAFENO	4
2.2 ESTRUTURA CRISTALINA DO GRAFENO	5
2.3 ESTRUTURA ELETRÔNICA DO GRAFENO	6
2.4 ESTRUTURA CRISTALINA DO GRAFENO BICAMADA AA E AB	8
2.5 ESTRUTURA ELETRÔNICA DO GRAFENO BICAMADA AB.....	10
2.5.1 GAP ELETRÔNICO EM BICAMADA DE GRAFENO	12
2.6 GRAFENO BICAMADA RODADO (GBR).....	13
3 ESPALHAMENTO RAMAN	16
3.1 TEORIA CLÁSSICA DO ESPALHAMENTO RAMAN.....	16
3.1.1 ESPALHAMNETO RAMAN PARA UM FÔNON	17
3.1.2 ESPALHAMNETO RAMAN PARA DOIS FÔNONS	19
3.2 TEORIA QUÂNTICA DO ESPALHAMNETO RAMAN	20
3.2.1 ESPALHAMNETO RAMAN DE 1° ORDEM.....	20
3.2.2 ESPALHAMNETO RAMAN COM DUPLA RESSONÂNCIA (DR) ...	23
3.3 DISPERSÃO DE FÔNONS NO GRAFENO.....	26
3.4 ESPECTRO RAMAN DO GRAFENO	28
3.5 ESPALHAMENTO RAMAN NO GRAFENO BICAMADA RODADO.....	30
3.5.1 PROCESSO RAMAN <i>INTRAVALLEY</i> : BANDA R'	31

3.5.2	PROCESSO RAMAN <i>INTERVALLEY</i> : BANDA R.....	32
4	REVISÃO DO CRESCIMENTO DE GRAFENO DE UMA OU DUAS CAMADAS EM FOLHAS DE COBRE POR LPCVD E APCVD	35
4.1	PRINCÍPIO DE CRESCIMENTO DE GRAFENO POR CVD EM FOLHAS DE COBRE.....	35
4.1.1	SISTEMA CVD.....	37
4.1.2	O SUSTRATO CATALIZADOR - O COBRE.....	38
4.1.3	GASES USADOS NO CRESCIMENTO CVD DO GRAFENO	39
4.1.4	PRESSÃO PARCIAL DE H_2 NO CRESCIMENTO	40
4.1.5	TEMPERATURA NA FASE DE CRESCIMENTO	42
5	MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA A SÍNTESE DE GRAFENO POR CVD	44
5.1.1	PREPARAÇÃO DAS FOLHAS DE COBRE	44
5.1.2	TRANSFERÊNCIA DO GRAFENO CRESCIDO SOBRE O COBRE PARA OUTRO SUBSTRATO	45
5.2	DETERMINAÇÃO DO ÂNGULO DE ROTAÇÃO DO GRAFENO BICAMADA RODADO.....	46
5.3	SÍNTESE DE GRAFENO BICAMADA RODADO POR CVD	49
5.3.1	CRESCIMENTO POR LPCVD	49
5.3.1.1	MÉTODOS EXPERIMENTAIS	49
5.3.1.2	INFLUÊNCIA DA PRESSÃO DE H_2 DURANTE O AQUESCIMENTO E TRATAMENTO TÉRMICO DO COBRE.....	50
5.3.1.3	INFLUÊNCIA DA PRESSÃO DE H_2CH_4 DURANTE A ETAPA DE CRESCIMENTO	53
5.3.2	CRESCIMENTO DE GRAFENO BICAMADA RODADO POR APCVD	55
5.3.2.1	MÉTODOS EXPERIMENTAIS	55
5.3.2.2	INFLUÊNCIA DA PRESSÃO RELATIVA DE H_2CH_4 DURANTE A ETAPA DE CRESCIMENTO	56
5.3.2.3	INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CRESCIMENTO.....	58

6	DISPOSITIVO DE EFEITO DE CAMPO ELÉTRICO (FET) <i>MODO BACK GATE</i> – PARA O ESTUDO DO GRAFENO MONOCAMADA E BICAMADA RODADO	62
6.1	CONFECÇÃO DOS DIPOSITIVOS.....	65
6.2	ESTUDO RAMAN DO GRAFENO BICAMADA RODADO (GBR) EM DIPOSITIVO DE EFEITO DE CAMPO ELÉTRICO (FET)	67
6.2.1	PROTOCOLO EXPERIMENTAL	67
6.2.2	ESTUDO RAMAN DO GRAFENO MONOCAMADA MONTADO EM DISPOSITIVO DE (FET)- MODO BACK GATE.....	68
6.2.3	ESTUDO RAMAN DO GBR EM DISPOSITIVO DE (FET)-MODO BACK GATE- $\theta \sim 7,5^\circ$	74
6.2.4	ESTUDO RAMAN DO GBR EM DISPOSITIVO DE (FET)-MODO BACK GATE- $\theta \sim 29^\circ$	77
7	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	80
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1- Estrutura cristalina dos principais alótropos do carbono: (a) grafeno; (b) grafite; (c) nanotubos de carbono; (d) fulereno. Figura extraída e adaptada de [2].	1
Figura 2.1 – Ilustração dos orbitais eletrônicos e da rede hexagonal do grafeno. A rede hexagonal do grafeno é formada por meio da ligação, no plano, dos átomos de carbono hibridizados sp² . A ligação entre os orbitais hibridizados sp² é chamada de ligação (σ). A união entre os orbitais 2p_z , não hibridizados, dão origem às ligações (π). Imagem adaptada de [28].	4
Figura 2.2 - (a), Estrutura de rede do grafeno, constituída de duas redes triangulares interpenetradas; (b) Primeira zona de Brillouin (pzB). Os cones de Dirac estão localizados nos pontos K e K'. Imagem adaptada de [29].	6
Figura 2.3 – Dispersão eletrônica na rede hexagonal do grafeno. Espectro de energia (em unidades t) para valores finitos de t e t', com $t = 2,7eV$ e $t' = -0,2t$. Em zoom, bandas de energia para os pontos de Dirac (K e K'). Imagem adaptada de [29].	7
Figura 2.4- Ilustração da bicamada de grafeno com empilhamento AA e AB. a) e b) bicamada de grafeno com empilhamento AA vista de cima e de perfil, respectivamente. c) e d) bicamada de grafeno com empilhamento AB vista de cima e de perfil, respectivamente. Imagens retiradas e adaptadas de [14].	9
Figura 2.5 – Estrutura de rede do grafeno bicamada AB com vários parâmetros de hopping de acordo com o modelo SWM. Imagem adaptada de [29].	11
Figura 2.6 – Estrutura de bandas do grafeno bicamada AB com $\gamma_3 = 0$. Imagem adaptada [29].	12
Figura 2.7 – (a) Ilustração de do dispositivo de porta dupla; (b) imagem de microscopia óptica do dispositivo de grafeno bicamada; (c) esboço mostrando como o gate é induzido pela aplicação dos campos elétricos de deslocamento superior (Dt) e inferior (Db); (d) esquerda, estrutura eletrônica da bicamada com <i>gap</i> nulo (k representa o vetor de onda); direita, os campos elétricos de deslocamento induz um <i>gap</i> diferente de zero e também um deslocamento do nível de Fermi EF . Imagens adaptadas de [15].	12
Figura 2.8 – (a) Esquema de uma bicamada de grafeno rodada, onde a camada superior em vermelho apoia-se sobre a camada inferior em azul. A parte superior e inferior das camadas são deslocadas entre si por um ângulo genérico θ , formando um padrão de Moiré. r_1 e r_2 são o vetores diretos que definem a super célula; x e y são os vetores	

unitários diretos. (b) primeira zona de Brillouin das camadas empilhadas mostrada no painel (a); $\mathbf{b1}$ e $\mathbf{b2}$ são os vetores recíprocos da camada inferior (camada em azul na figura em (a)); $\mathbf{b1}'$ e $\mathbf{b2}'$ são os vetores recíprocos com relação a camada superior (camada em vermelho na figura 9 (a)); \mathbf{kx} e \mathbf{ky} são os vetores de onda unitários. Imagem retirada e adaptada de [23].....	13
Figura 3.1 – Ilustração da conservação do momento linear no espalhamento Raman de Primeira ordem. (a) processo Stokes; (b) processo anti-Stokes;	18
Figura 3.2 – Diagrama de Feynman ilustrando o espalhamento Raman Stokes para um fônon. O elétron do material é excitado pelo fóton incidente e cria um par elétron-buraco. Posteriormente, o elétron é espalhado por um fônon (criado no processo anterior) e se recombina com o buraco emitindo um fóton.....	20
Figura 3.3 – Diagramas de Feynman associados com as seis possíveis ordens para o espalhamento Raman Stokes envolvendo um fônon.	21
Figura 3.4 – Três configurações distintas de energia para o espalhamento Raman Stokes envolvendo um fônon. Em (a), nenhuma transição real é realizada durante o processo de espalhamento; em (b), o fóton incidente tem a mesma energia da transição eletrônica $\phi_i \rightarrow \phi_a$; já em (c), o fóton espalhado tem a mesma energia da transição eletrônica $\phi_i \rightarrow \phi_a$	23
Figura 3.5- Modelo de dupla ressonância <i>intravalley</i> proposto por Thomsen e Reich [35] para explicar a banda D. Contudo, esse é um dos possíveis processos que dá origem à banda D'.	24
Figura 3.6- Diagrama de Feynman relacionado com o processo envolvendo a criação de um fônon representado nas Figuras 3.5 e 3.7.	24
Figura 3.7- Representação do espalhamento Raman de DR que dá origem a banda D no espectro Raman Stokes de amostras desordenadas de grafeno.	26
Figura 3.8 – Relação de dispersão de fônons para o grafeno, mostrando os ramos de fônons iLO, iTO, oTO, iLA, iTA e iTA. Imagem adaptada de [37].	27
Figura 3.9- Espectros Raman de uma amostra de monocamada de grafeno. O espectro em preto foi extraído de uma região sem defeito, sendo possível observar apenas as bandas G e 2D. O espectro em vermelho foi extraído de uma região desordenada da amostra. Assim, além das bandas G e 2D é possível observar as bandas induzidas por desordem D' e D. Os espectros foram obtidos usando uma excitação do laser cujo comprimento de onda é $\lambda = 532nm$	28

Figura 3.10 - Ilustração dos principais processos Raman do grafeno monocamada. (a) processo Raman de primeira ordem que dá origem a banda G. (b) e (c) processos Raman de segunda ordem com um fônon dando origem (b) à banda D (<i>intervalley</i>) e (c) à banda D' (<i>intravalley</i>). (d) processo Raman de segunda ordem com dois fônons dando origem à banda 2D. Imagem adaptada de [37].	29
Figura 3.11- Espectros Raman extraídos de regiões de GBR. Além das bandas G e 2D podemos observar a presença das bandas R' (espectro em azul) e R (espectro em verde). Os espectros forma médios usando uma excitação de laser de comprimento de onda $\lambda = 532nm$.	31
Figura 3.12- (a) pzB da parte superior e inferior das camadas de grafeno rodadas entre si por um pequeno ângulo θ ; (b) esquema do processo de dupla ressonância <i>intravalley</i> . Esse processo envolve o espalhamento elástico do elétron por um potencial estático. Imagem adaptada de [23].	32
Figura 3.13 - Ramos de fônons iTO e iLO ao longo das direções de alta simetria da pzB do grafeno. O acoplamento elétron-fônon é mais forte para os ramos de fônons iLO e iTO perto do ponto Γ e K, respectivamente, onde atribuímos <i>Qintra</i> e <i>Qinter</i> . Imagem adaptada de [23].	32
Figura 3.14- (a) pzB da parte superior e inferior das camadas de grafeno rodadas entre si por um ângulo θ grande; (b) esquema de um processo de dupla ressonância <i>intervalley</i> . Esse processo também envolve o espalhamento elástico do elétron por um potencial estático. Imagens retiradas e adaptadas de [23].	33
Figura 3.15 – Frequência das bandas R' ($\omega R'$) (curva pontilhada) e R (ωR) (curva preenchida) em função do ângulo de rotação θ . Os pontos nas curvas são dados experimentais. Imagem adaptada de [22].	34
Figura 4.1- Estágios do crescimento do grafeno em cobre: (a) cobre com óxido nativo; (b) folha de cobre exposta a <i>H2CH4</i> em uma temperatura de $\sim 1000^{\circ}C$ que leva a nucleação de ilhas de grafeno; (c) o aumento dos flocos com diferentes orientações cristalográficas. Imagem adaptada de [46].	36
Figura 4.2- Diagrama esquemático da síntese de grafeno por CVD em folha de cobre. Basicamente, de 1-5 átomos de carbono e outras espécies de átomos e moléculas originados das reações químicas anteriores atingem a superfície do substrato de cobre. Em 6, mediante a processos de ativação de superfície o grafeno é depositado na superfície do cobre. De 7-9 os subprodutos das reações são levados embora pela corrente principal de gás.	36

Figura 4.3 – Esquema de um típico sistema CVD ilustrando suas partes mais importantes: controladores de gás, forno + tubo de quartzo e saída de gás (ou bomba de vácuo para o crescimento LPCVD).	37
Figura 4.4- Fotografia do sistema CVD usado para crescer poucas camadas de grafeno no laboratório de materiais de carbono na UFJF.	38
Figura 4.5 – Dependência da forma dos grãos de grafeno com a pressão parcial de hidrogênio na fase de crescimento para o processo LPCVD. A barra de escala corresponde à 10 μm Imagens adaptadas de [50].	41
Figura 4.6- Dependência da forma dos grãos de grafeno com a pressão parcial de hidrogênio na fase de crescimento para o processo APCVD. A barra de escala corresponde à 10 μm . Imagens adaptadas de [50].	41
Figura 4.7 – Imagem (MEV) do crescimento de grafeno em função da temperatura com $H_2CH_4 = 2/35$ e tempo de crescimento de 20s: (a) 1213K, (b) 1253K, (c) 1273K e (d) 1303K;. Imagens adaptadas de [61].	42
Figura 4.8- Densidade de ilhas de grafeno em função de $1000T$, onde T é a temperatura de crescimento: curva em vermelho $H_2CH_4 = 1: 5$, 10s; curva em verde $H_2CH_4 = 2: 7$, 10s; curva em azul $H_2CH_4 = 2: 35$, 20s. Imagens adaptadas de [61].....	43
Figura 5.1 – Fluxograma ilustrando todo processo CVD, desde a preparação da folha de cobre até a transferência do grafeno crescido para o substrato desejado.	44
Figura 5.2 Principais etapas do processo de transferência dos filmes de grafeno. À esquerda o filme de grafeno + PMMA é corroído pela solução de $FeCl_3 + HCl$. Em seguida, o filme de grafeno + PMMA (centro da figura) é retirado da solução e colocado/transferido para seis banhos com água DI. Por fim (quadro à direita), o grafeno é “pescado” com substrato final de seu interesse, normalmente substrato de $SiSiO_2$ com 300 nm de SiO_2	46
Figura 5.3 - Espectros Raman característicos de amostras de grafeno de poucas camadas.	47
Figura 5.4- Espectros Raman do GBR mostrando a banda G próxima da ressonância para diferentes excitações de laser. No espectro em vermelho, a banda R em $\sim 1530\text{cm} - 1$ indica um ângulo de aproximadamente $\theta \sim 10^\circ$. O espectro em verde apresenta um banda R em $\sim 1490\text{cm} - 1$, o que indica uma ângulo aproximado de $\theta \sim 12, 5^\circ$	48
Figura 5.5- Etapas CVD para o crescimento de grafeno.	50

Figura 5.6- Em (a)-(b), Imagens de microscopia óptica do grafeno crescido em condições LPCVD, com variação da pressão parcial de H₂ nas etapas de aquecimento e tratamento térmico do cobre. (c)-(d), espectros Raman do grafeno em pontos aleatórios de cada amostra. A figura (a) compartilha a mesma escala indicada em (b).....	52
Figura 5.7- (a)-(c), Imagens de microscopia óptica do grafeno crescido em condições LPCVD, variando a pressão total dos gases H₂CH₄ na etapa de crescimento do filme. (c)-(d), espectros Raman das amostra (a)-(c) em pontos aleatórios. As figuras (a)-(b) compartilham a mesma escala de (c).....	54
Figura 5.8- Etapas APCVD para o crescimento de grafeno. Em nosso trabalho variamos apenas o fluxo de metano e o tempo de crescimento do grafeno.	56
Figura 5.9- Imagens de microscopia óptica do grafeno crescido em condições APCVD, com variação da pressão relativa dos gases H₂CH₄ na etapa de crescimento do filme. (a) H₂CH₄ = 50 ; (b) H₂CH₄ = 10 ; (c) H₂CH₄ = 5 ; (d) H₂CH₄ = 2, 5	57
Figura 5.10 - (a), Espectros Raman das regiões de monocamada de grafeno correspondentes a cada síntese reportada na Tabela 5.4. (b) Intensidade normalizada <i>IDIG</i> em função da concentração de metano.	58
Figura 5.11- Imagens de microscopia óptica do grafeno crescido em condições APCVD, com variação do tempo na etapa de crescimento dos filmes. (a) 7 min ; (b) 15 min ; (c) 30min ; (d) 60 min ; (e) 120 min ; (f) 150 min . Todas as figuras compartilham a mesma barra de escala indicada.....	59
Figura 5.12- Espectros Raman das regiões de monocamada de grafeno correspondentes a cada síntese reportada na Tabela 5.5. A quase ausência da banda D comprova que uma monocamada continua, cobrindo grandes áreas e sem defeitos estruturais já está crescida completamente a partir de 7 min de síntese.....	60
Figura 5.13- Espectros Raman de pontos aleatórios das amostras 9 e 10 representadas pelas Figuras 5.11 (e)-(f), respectivamente. Em (a), espectros Raman medidos na amostra9. Em (b), espectros Raman medidos na amostra 10.	61
Figura 6.1 – Esquema representativo do dispositivo de efeito de campo elétrico em <i>modo back-gate</i>	62
Figura 6.2- Estrutura eletrônica de banda do grafeno monocamada nos pontos de Dirac. Em (a), nenhuma tensão é aplicada no grafeno; em (b), uma tensão negativa injeta buracos no grafeno (dopagem tipo-p); em (c), uma tensão positiva injeta elétrons no grafeno (dopagem tipo-n).	63

Figura 6.3- Corrente elétrica (fonte-dreno) em função da tensão de porta V_g para nossas amostras de grafeno. Também são apresentados os valores de energia de Fermi, calculados a partir da expressão (6.4), correspondente a cada tensão de porta aplicada em nosso experimento para a região de GR monocamada.....	64
Figura 6.4 – Etapas do processo de confecção dos nossos dispositivos de efeito de campo. Basicamente, o substrato limpo de SiSiO2 é coberto apropriadamente com uma máscara de fita isolante. Em seguida o ouro é depositado termicamente sobre todo o substrato. Por fim, a máscara é retirada e o substrato-dispositivo (depois de limpo) pode ser usado para “pescar” o grafeno pelo processo ilustrado na Figura 5.1 desse trabalho. Para maiores detalhes de cada etapa do processo é recomendado consultar o texto abaixo.....	65
Figura 6.5 – (a) Imagem do grafeno + PMMA imediatamente após ele ser “pescado” com substrato-dispositivo. Em (b), é mostrada uma imagem de vários dispositivos já prontos para serem estudados.....	67
Figura 6.6 – Arranjo experimental para medição Raman do grafeno montado em dispositivo de efeito de campo elétrico (FET). (a) ilustração esquemática do grafeno montado em dispositivo de (FET) com acesso óptico para registro Raman. (b) imagem óptica da região onde foram realizadas as medidas Raman. Nessa imagem é possível ver os domínios de grafeno bicamada sobre uma monocamada de grafeno de fundo.	67
Figura 6.7 – (a)Espectros Raman das regiões indicadas na imagem óptica do quadro (b) com tensão de porta nula.	68
Figura 6.8- (a) Frequência e (b) FWHM da banda G em função da tensão de porta V_g para uma monocamada de grafeno.	69
Figura 6.9- Os dois possíveis vetores, (a) $\mathbf{q} = \Gamma$ e (b) $\mathbf{q} = \mathbf{K}$, que podem conectar dois estados eletrônicos na superfície de Fermi (esferas vermelhas) do grafeno.....	70
Figura 6.10- Em (a), diagrama de Feynman que descreve o processo de RF. O primeiro nó mostra o decaimento do fônon banda-G em um par elétron-buraco. O segundo nó mostra a recombinação do par elétron-buraco resultando na emissão de um fônon; Em (b), a RF é permitida quando $\Delta E_F < \hbar\omega_{G2}$ (Figura à esquerda) e reprimida quando $\Delta E_F > \hbar\omega_{G2}$ (Figura à direita).	70
Figura 6.11- (a) Frequência e (b) FWHM banda 2D em função da tensão de porta V_g . 72	
Figura 6.12- Razão entre as intensidades das bandas 2D e G em função da tensão de porta V_g para o grafeno monocamada.	73

Figura 6.13- (a) Frequência e (b) FWHM banda G em função de V_g para GBR com $\theta \sim 7,5^\circ$	74
Figura 6.14- (a) Frequência e (b) FWHM banda 2D em função de V_g para GBR com $\theta \sim 7,5^\circ$	75
Figura 6.15- Razão entre as intensidades das bandas 2D e G em função da tensão de porta V_g para GBR com $\theta \sim 7,5$	76
Figura 6.16- (a) Frequência e (b) FWHM banda R' em função de V_g para GBR com $\theta \sim 7,5^\circ$	77
Figura 6.17- (a) Frequência e (b) FWHM banda G em função de V_g para GBR com $\theta \sim 29^\circ$	78
Figura 6.18 (a) Frequência e (b) FWHM banda 2D em função de V_g para GBR com $\theta \sim 29^\circ$	78
Figura 6.19- Razão entre as intensidades das bandas 2D e G em função da tensão de porta V_g para GBR com $\theta \sim 29^\circ$	79

LISTA DE TABELA

Tabela 5-1- Faixa aproximada da largura máxima à meia altura e da razão das intensidades das bandas 2D e G para o grafeno monocamada, bicamada AB, GBR e tricamada.	47
Tabela 5-2- Processo de crescimento de grafeno em condições LPCVD com variação da pressão parcial de H₂ nas etapas de aquecimento e tratamento térmico do substrato de cobre.	51
Tabela 5-3- Processo de crescimento de grafeno em condições LPCVD com variação da pressão dos gases H₂CH₄ na etapa de crescimento.	53
Tabela 5-4- Processo de crescimento de grafeno em condições APCVD com diversas concentrações de CH₄	56
Tabela 5-5- Parâmetros de crescimento de grafeno em APCVD com variação do tempo de crescimento.	58
Tabela 5-6- Parâmetros otimizados de crescimento de GBR por APCVD.	61

1 INTRODUÇÃO

As ligações entre átomos de carbono (C- C) propiciam a formação de um conjunto de substâncias com diferentes propriedades físicas, químicas e estruturais, conhecidas como formas alotrópicas do Carbono [1]. As formas alotrópicas do carbono mais conhecidas são: grafeno, grafite, diamante, fulerenos, nanotubos de carbono e carbono amorfo.

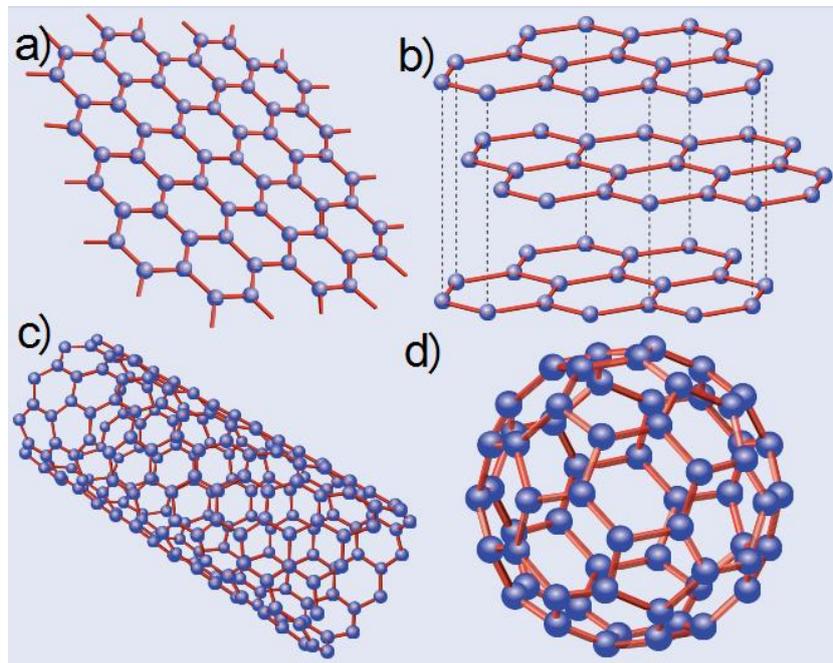


Figura 1.1- Estrutura cristalina dos principais alotropos do carbono: (a) grafeno; (b) grafite; (c) nanotubos de carbono; (d) fulereno. Figura extraída e adaptada de [2].

Na Figura 1.1 são apresentados esquemas das formas alotrópicas do carbono que são originados a partir do grafeno. Na Figura 1.1(a) temos a estrutura cristalográfica do grafeno (GR). Esse material consiste em uma “folha” de átomos de carbono, onde os átomos se arranjam em uma estrutura hexagonal, e cada folha de GR possui uma espessura de apenas um átomo. O GR é também o cristal bidimensional mais fino e estável existente na natureza. Devido, principalmente, às suas excelentes propriedades eletrônicas [3], mecânicas [4] e térmicas [5], o grafeno vem sendo testado constantemente em diversas aplicações da indústria eletrônica. O motivo de tanto interesse no GR, além de boa resistência mecânica e condutividade térmica, reside na estrutura de bandas: o GR pode apresentar transporte balístico. Isso deixa a mobilidade de portadores (elétrons e

buracos) muito alta, tornando o GR um forte candidato a sucessor do silício na indústria eletrônica [6]. Além disso, o grafeno é um semicondutor de *gap* nulo com dispersão de energia linear próximo ao ponto de Dirac [7]. Existem, porém, trabalhos na literatura a respeito da possibilidade de abertura de *gap* sob determinadas condições como dopagens e cortes em geometrias específicas [8-10]. Seus portadores de carga possuem uma alta mobilidade se comparados aos do silício, algo bastante desejável na confecção de transistores de efeito de campo de alta frequência [11]. Adicionalmente, por absorver somente 2,3% da luz visível e ser moldável a todos os tipos de superfícies, várias empresas estão investindo em sua aplicação como condutor transparente para o desenvolvimento de telas flexíveis e sensíveis ao toque [12].

É interessante mencionar que, no grafeno, os elétrons da banda de condução se movimentam a velocidades extremamente altas. A velocidade eletrônica é independente da energia, dessa forma eles se comportam como partículas praticamente sem massa, sendo portanto chamados de férmions de Dirac [13].

A orientação do empilhamento entre as folhas de grafeno desempenha um papel significativo sobre as propriedades eletrônicas do GR bicamada resultante. Apesar do grafeno bicamada com empilhamento Bernal ou com camadas rodadas entre si por um ângulo genérico θ serem compostas do mesmo material elementar, suas propriedades eletrônicas são essencialmente diferentes [14]. O grafeno bicamada com empilhamento AB atraiu o interesse da comunidade científica, principalmente, pela descoberta de um *gap* continuamente ajustável, por efeito de campo, de 0 até 250 *meV* [15].

Investigações experimentais e teóricas têm sugerido que as propriedades eletrônicas e ópticas do GR bicamada rodado (GBR) depende fortemente do ângulo de rotação entre as duas camadas empilhadas [16-21]. O (GBR) apresenta duas singularidades de van Hove (VHSs) na densidade de estados eletrônicos (DOS), simétricas em relação ao nível de Fermi [19]. Essas singularidades de Van Hove originam uma forte absorção óptica, o que é de grande interesse para a engenharia optoeletrônica de dispositivos baseados em grafeno [22]. *Carozo et al* [22, 23] mostraram que a diferença de energia entre os estados das VHSs pode ser ajustada controlando-se o ângulo θ de rotação entre as duas camadas de grafeno [19]. Além disso, a energia de Fermi é proporcional à densidade de portadores de carga [24, 25]. Pode-se, assim, tentar

aproximar a energia de Fermi do VHSs e conseguir sintonizar as propriedades elétricas do grafeno bicamada rodado [19].

Nessa dissertação, abordamos a síntese de GBR crescido por deposição química na fase vapor (CVD, *chemical vapor deposition*). Posteriormente esses filmes de GBR foram transferidos para um dispositivo de efeito de campo elétrico (FET), produzido em nosso laboratório, onde fizemos um estudo das principais propriedades Raman do GBR em função de uma tensão de porta aplicada diretamente sobre um substrato de Silício dopado *tipo-p*. Esse dispositivo de FET funciona como um capacitor de placas paralelas, onde uma das placas é o próprio filme de GBR e a outra é o substrato de Silício dopado *tipo-p*.

No capítulo 2, faremos uma revisão sobre as principais propriedades cristalinas e eletrônicas do grafeno. Dentro desse contexto, mostraremos também alguns resultados importantes da literatura relacionados com às propriedades eletrônicas do grafeno bicamada AB. Para fechar esse capítulo, apresentaremos uma breve revisão sobre o GBR, destacando sua estrutura atômica e suas principais propriedades ópticas e eletrônicas. Dando seguimento, no capítulo 3, apresentaremos a técnica experimental usada para a caracterização dos nossos filmes de GR: a espectroscopia Raman. Posteriormente, veremos também como funciona espalhamento Raman no GR e no GBR. No capítulo 4, é realizada uma revisão da literatura sobre os mecanismos de crescimento dos filmes de grafeno e do GBR por CVD, onde buscamos ter um entendimento melhor sobre a dinâmica de crescimento dos filmes de GBR. No capítulo 5, mostramos nossos resultados das sínteses, ou seja, toda parte experimental necessária para produção dos filmes de GRB e o consequente estudo sistemáticos dos filmes de GBR por microscopia óptica e espectroscopia Raman. Nas primeiras sessões do capítulo 6 é mostrado esquematicamente a fabricação e o funcionamento dos dispositivos de FET. Posteriormente apresentaremos os resultados preliminares do estudo Raman do grafeno GBR em dispositivo de FET. Será discutido, dentre outras coisas, o comportamento da frequência e da largura máxima à meia altura (FWHM) das bandas G e 2D em função de uma tensão de porta. Por fim, no capítulo 7, apresentaremos as conclusões do trabalho e as perspectivas futuras.

2 PROPRIEDADES BÁSICAS DO GR E DO GBR

2.1 ORBITAIS ATÔMICOS DO GRAFENO

Para compreender a configuração eletrônica e os tipos de ligações entre os átomos de carbono é fundamental entender qual o tipo de hibridização dos orbitais eletrônicos existente nesse elemento. A distribuição eletrônica de um átomo de carbono no estado fundamental é dada por $1s^2 2s^2 2p^2$. Isso significa que ele possui seis elétrons, sendo que quatro deles são de valência. Os dois interiores são chamados de elétrons de caroço (*core electrons*), pois estão fortemente ligados ao núcleo atômico no orbital $1s$. Os elétrons de valência, que são mais fracamente ligados devido à blindagem do orbital $1s$, se distribuem nos orbitais $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ [7]. Como os elétrons de valência têm energias próximas ou similares, as funções de onda desses orbitais podem combinar-se formando novos estados chamados estados hibridizados [26]. A combinação do orbital $2s$ com os $n = 1, 2, 3$ orbitais $2p$ é chamada hibridização sp^n e, basicamente, as propriedades elétricas e mecânicas dos materiais de carbono advém desses tipos de hibridização [27].

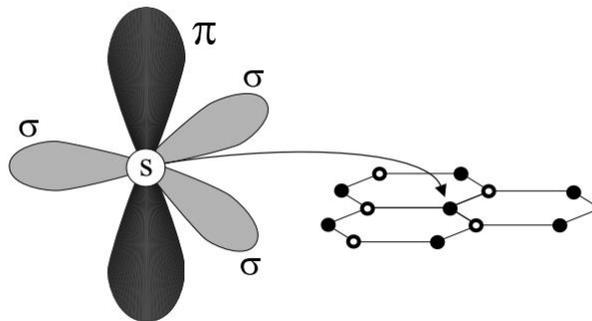


Figura 2.1 – Ilustração dos orbitais eletrônicos e da rede hexagonal do grafeno. A rede hexagonal do grafeno é formada por meio da ligação, no plano, dos átomos de carbono hibridizados sp^2 . A ligação entre os orbitais hibridizados sp^2 é chamada de ligação (σ). A união entre os orbitais $2p_z$, não hibridizados, dão origem às ligações (π). Imagem adaptada de [28].

A hibridização dos carbonos do grafeno é do tipo sp^2 , nela ocorre a combinação de um orbital $2s$ com dois orbitais $2p$ formando três orbitais equivalentes do tipo sp^2 , como mostrado na Figura 2.1. Na hibridização sp^2 , cada átomo de carbono passa a ter três

orbitais híbridos simetricamente espaçados no plano x-y, separados por ângulos de 120° , e o orbital $2p_z$ é mantido inalterado, perpendicular ao plano x-y. Quando carbonos hibridizados sp^2 se ligam covalentemente nos orbitais planares, o resultado é a formação de um cristal hexagonal. Como pode ser observado na Figura 2.1, as ligações covalentes entre orbitais sp^2 , chamadas ligações sigma σ , são responsáveis pela rigidez e estabilidade mecânica do grafeno, mas pelo fato dos elétrons dessas ligações estarem fortemente ligados, os mesmos não contribuem para as propriedades de transporte elétrico. Por outro lado, os elétrons dos orbitais $2p_z$, que correspondem às ligações tipo π estão mais fracamente ligados aos átomos e podem assim se locomover na rede cristalina, ou ainda serem excitados para outros estados eletrônicos mais energéticos.

2.2 ESTRUTURA CRISTALINA DO GRAFENO

O grafeno é formado por um conjunto de átomos de carbono dispostos em uma estrutura hexagonal, como mostrado na Figura 2.2. Essa estrutura pode ser moldada como uma rede triangular com base de dois átomos não-equivalentes, designados por A e B, por célula unitária. Os vetores \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 da rede real são dados, em coordenadas cartesianas, por:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \quad \text{e} \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}), \quad (2.1)$$

onde $a = 1,42\text{\AA}$ é a distância entre os átomos de carbono vizinhos [29] e $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = 2,46\text{\AA}$ é o parâmetro de rede da folha de grafeno [13].

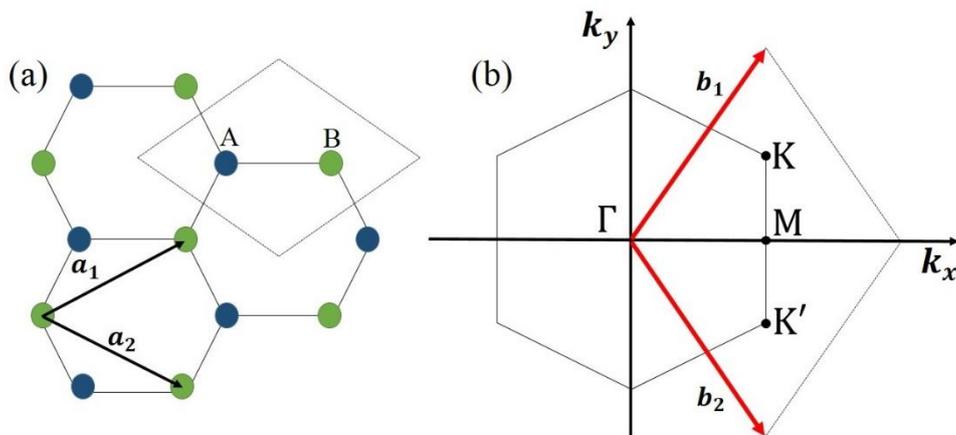


Figura 2.2 - (a), Estrutura de rede do grafeno, constituída de duas redes triangulares interpenetradas; (b) Primeira zona de Brillouin (pzB). Os cones de Dirac estão localizados nos pontos K e K'. Imagem adaptada de [29].

Em uma rede de Bravais, os vetores da rede recíproca \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 são obtidos a partir de relação $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$. δ_{ij} é o delta de Kronecker. Como estamos descrevendo uma rede bidimensional, $i, j = 1, 2$ e, logo:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \quad \text{e} \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}), \quad (2.2)$$

onde $|\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2| = 4\pi/3a$ é o parâmetro de rede da folha de grafeno no espaço recíproco [13].

Relevantes para a física do grafeno são os pontos K e K' nos cantos da pzB do grafeno (ver Figura 2.2 (b)). Esses pontos são chamados de “*pontos de Dirac*”. Suas posições no espaço dos momentos são dadas por [29]:

$$\mathbf{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right) \quad \text{e} \quad \mathbf{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right). \quad (2.3)$$

2.3 ESTRUTURA ELETRÔNICA DO GRAFENO

Apresentaremos de maneira muito simplificada o método de elétrons fortemente ligados (*tight-binding*). Tal método pode ser usado, considerando-se apenas interações entre primeiros vizinhos, para calcular a relação de dispersão de energia dos estados eletrônicos π , que são os estados eletrônicos relevantes para as propriedades de transporte elétrico para as transições ópticas na região do visível do grafeno. O modelo *Tight-Binding* descreve a dinâmica de elétrons livres no grafeno pelo seguinte hamiltoniano [29]:

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (a_{\sigma,i}^\dagger b_{\sigma,i} + a_{\sigma,i} b_{\sigma,i}^\dagger) - t' \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle, \sigma} (a_{\sigma,i}^\dagger a_{\sigma,i} b_{\sigma,i}^\dagger b_{\sigma,i} + a_{\sigma,i} a_{\sigma,i}^\dagger b_{\sigma,i} b_{\sigma,i}^\dagger), \quad (2.4)$$

onde o operador $a_{\sigma i}(a_{\sigma,i}^\dagger)$ aniquila (cria) um elétron com spin $\sigma(\sigma = \uparrow\downarrow)$ na posição \mathbf{R}_i sobre a sub-rede A. Uma definição equivalente é usada para sub-rede B. A constante t ($\approx 2.8eV$) é a energia de *hopping* de vizinhos próximos, ou primeiros vizinhos e $t' = 0,2t$ é a energia de *hopping* de segundos vizinhos (energia de *hopping* na mesma sub-rede) [29]. A distribuição de bandas de energia obtida após o cálculo desse hamiltoniano é representada pela seguinte relação de dispersão [29]:

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t\sqrt{3 + \omega(\mathbf{k})} - t'\omega(\mathbf{k}), \quad (2.5)$$

onde o sinal positivo se aplica à banda superior (π^*), ou banda de condução, e o sinal negativo à banda inferior (π), ou banda de valência do grafeno. Nesse caso, $\omega(\mathbf{k})$ é dado por uma soma de exponenciais sobre os vetores da rede do grafeno:

$$\omega(\mathbf{k}) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right). \quad (2.6)$$

Através da equação (2.5), pode-se observar que a distribuição de bandas é simétrica em torno dos pontos $\mathbf{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right)$ e $\mathbf{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right)$ e a energia $E(\mathbf{k})$ ou $E(\mathbf{k}')$ são iguais a zero, se $t'=0$. Por outro lado, para valores finitos de t' , a simetria elétron-buraco é quebrada e as bandas π e π^* se tornam assimétricas. A Figura 2.3 mostra a estrutura de bandas completa do grafeno para valores finitos de t e t' .

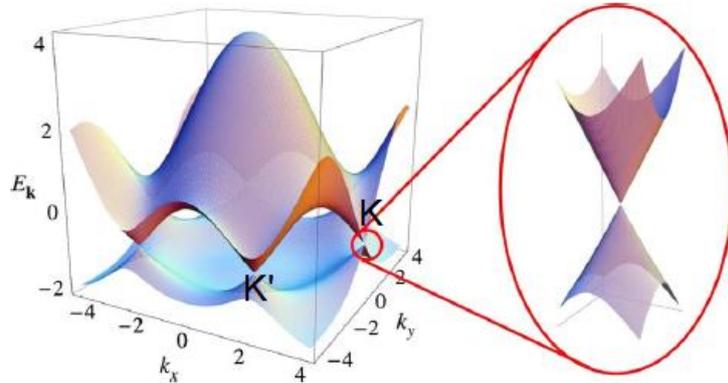


Figura 2.3 – Dispersão eletrônica na rede hexagonal do grafeno. Espectro de energia (em unidades t) para valores finitos de t e t' , com $t = 2,7eV$ e $t' = -0,2t$. Em zoom, bandas de energia para os pontos de Dirac (K e K'). Imagem adaptada de [29].

A relação de dispersão de energia dos estados eletrônicos π procurada pode ser obtida pela expansão da estrutura de banda completa, com a equação (2.6) substituída na equação (2.5), perto dos vetores \mathbf{K} (ou \mathbf{K}'), equação (2.3), com $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}$ e $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{K}|$:

$$E_{\pm}(\mathbf{q}) = \pm \hbar v_F |\mathbf{q}|. \quad (2.7)$$

Na equação (2.7), \mathbf{q} representa o momento medido em relação ao ponto de Dirac e $v_F = \sqrt{3}ta/2\hbar \approx 10^6 m/s$ é a velocidade de Fermi dos elétrons próximo do ponto de Dirac. Esta velocidade é independente da densidade de portadores de carga, como consequência a dispersão de energia corresponde a dois cones ao encontro do ponto \mathbf{K} (ver o zoom Figura 2.3) com dependência linear com seu vetor de onda.

2.4 ESTRUTURA CRISTALINA DO GRAFENO BICAMADA AA E AB

Bicamada de grafeno são encontradas principalmente no chamado empilhamento AB, também conhecido como Bernal [14]. Essas camadas interagem fracamente e são mantidas unidas por forças do tipo van der Waals [14]. Contudo, padrões de Moiré-que é um padrão de interferência criado, por exemplo, por um ângulo de rotação entre as duas camadas- observados em imagens de STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) de bicamadas e multicamadas de grafeno indicam configurações de empilhamento alternativas, onde uma camada está girada por certo ângulo em relação à outra. Bicamada de grafeno com empilhamento AA tem atraído interesse teórico dos pesquisadores por causa de investigações experimentais que mostram a presença desse tipo de empilhamento em certas amostras e sugerem sua viabilidade experimental [14]. Bicamada de grafeno com empilhamento AB é de interesse significativo, pois esse material pode ser aplicado em transistores de efeito de campo elétrico (FETs). O uso desse material nesses tipos de transistores se torna viável por causa da possibilidade de abertura de uma *gap* amplamente ajustável de 0 até 250 mV pela aplicação de campos elétricos verticais [15].

Na Figura 2.4, pode ser visto um modelo ilustrativo da estrutura atômica de bicamada de grafeno com empilhamento AA e AB. No empilhamento AA, as camadas de grafeno são dispostas de modo que os átomos da subrede A da camada superior (A_2) estão diretamente acima dos átomos da subrede A da camada inferior (A_1) e os átomos da subrede B da camada superior (B_2) estão diretamente acima de átomos da subrede B da camada inferior (B_1) (Figura 2.4 (a)-(b)).

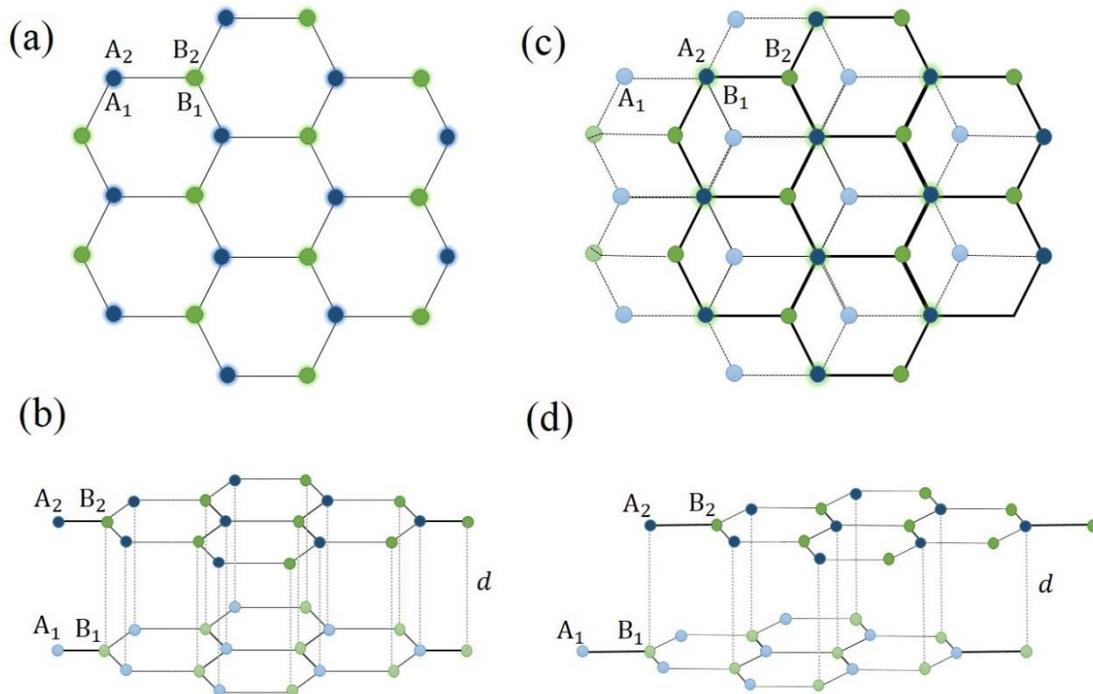


Figura 2.4- Ilustração da bicamada de grafeno com empilhamento AA e AB. a) e b) bicamada de grafeno com empilhamento AA vista de cima e de perfil, respectivamente. c) e d) bicamada de grafeno com empilhamento AB vista de cima e de perfil, respectivamente. Imagens retiradas e adaptadas de [14].

Para o empilhamento AB as camadas de grafeno são dispostas de modo que os átomos da subrede A da camada superior (A_2) estão diretamente acima dos átomos da subrede B da camada inferior (B_1) e os átomos da subrede B da camada superior (B_2) estão acima do centro do hexágono formado pela camada inferior (Figura 2.4 (c)-(d)). Então, a bicamada de grafeno no empilhamento AB possui dois sítios atômicos não-equivalentes:

- O sítio atômico no qual os átomos de carbono da camada superior ficam exatamente sobre os átomos da camada inferior (sítio α);

- O sítio atômico no qual os átomos de carbono da camada superior ficam exatamente sobre o centro do hexágono formado pelos átomos de carbono da camada inferior (sítio β).

Para bicamada de grafeno com empilhamento AA, não temos distinção entre os sítios α e β . A distância interfacial de equilíbrio (d) entre as camadas possui um valor de aproximadamente $3,35\text{\AA}$ tanto para grafeno bicamada com empilhamento AB quanto para grafeno bicamada com empilhamento AA. Como mencionado no capítulo 1, a orientação do empilhamento entre as “folhas” de grafeno desempenha um papel significativo com relação as propriedades eletrônicas e ópticas da bicamada de grafeno resultante. Dentro desse contexto, é válido frisar que as propriedades eletrônicas e ópticas de materiais compostos por camadas atômicas dependem não somente do número de camadas, mas também do tipo de empilhamento entre elas [14].

2.5 ESTRUTURA ELETRÔNICA DO GRAFENO BICAMADA AB

Como discutido na sessão 2.4, a bicamada de grafeno consiste de um material puramente bidimensional (2D). Ela pode ser constituída através da repetição periódica de sua célula unitária, que é composta por quatro átomos, A_1 , A_2 , B_1 e B_2 , como mostrado na Figura 2.5. As dimensões e formas dos vetores primários e da célula unitária são iguais à da monocamada de grafeno. Sendo assim, a representação da bicamada é feita no espaço recíproco, como no grafeno, com sua zona de Brillouin hexagonal com vértices K e K' equivalentes (Figura 2.2 (b)).

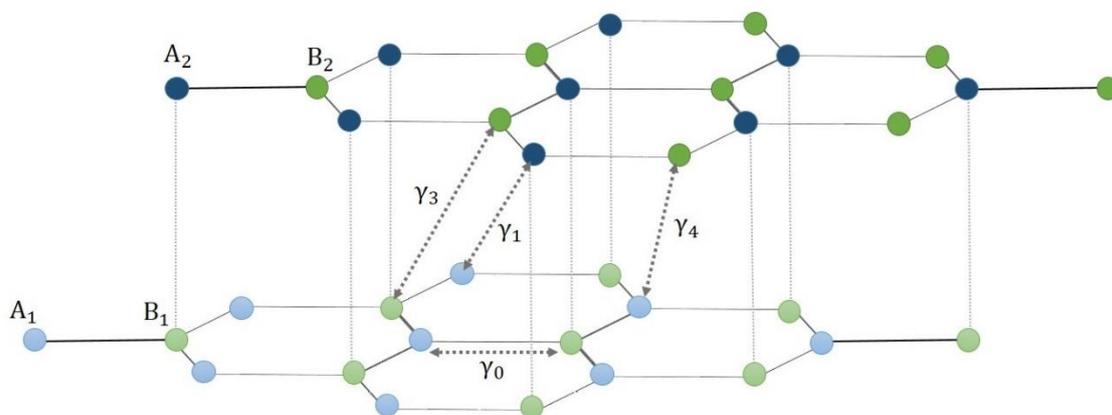


Figura 2.5 – Estrutura de rede do grafeno bicamada AB com vários parâmetros de hopping de acordo com o modelo SWM. Imagem adaptada de [29].

A descrição de ligação forte (*Tight-Binding*) pode ser adaptada para estudar a estrutura eletrônica do grafeno bicamada assumindo um tipo de empilhamento específico entre as duas camadas. Como exemplo, considerando o tipo de empilhamento AB, o Hamiltoniano *Tight-Binding* é construído considerando-se as interações entre diferentes tipos de átomos desta estrutura. Nesse caso, nós usamos a nomenclatura do grafite para os parâmetros de *hopping*: γ_0 é o fator de *hopping* entre os átomos de uma mesma camada, ou seja, A_1 e B_1 ou A_2 e B_2 ; γ_1 é o fator de *hopping* entre os átomos, A_1 e A_2 ; γ_4 é o fator de *hopping* entre os átomos A_1 e B_2 e A_2 e B_1 ; γ_3 é o fator de *hopping* que conecta os átomos B_1 e B_2 . As interações entre os demais vizinhos são muito fracas, então podem ser desconsideradas. No limite contínuo, expandindo o momento próximo ao ponto K na zona de Brillouin e considerando $v_F k \ll \gamma_1$, o Hamiltoniano efetivo é dado por:

$$\mathcal{H}_k = \begin{pmatrix} 0 & \frac{v_F^2 k^2}{\gamma_1} + 3\gamma_3 a k^* \\ \frac{v_F^2 (k^*)^2}{\gamma_1} + 3\gamma_3 a k & 0 \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

O fator de *hopping* γ_4 leva a um acoplamento entre as sub-redes dependentes de k ou a uma pequena renormalização de γ_1 . A mesma regra é aplicada pela inequivalência entre sub-redes dentro de uma camada. Para $\gamma_3 = 0$, a equação (2.8) resulta em duas bandas hiperbólicas, onde as bandas π_1 e π_1^* se tocam em $\epsilon = 0$ (Figura 2.6). O espectro elétron-buraco é simétrico. Existem também duas bandas adicionais, π_2 e π_2^* , que começam em $\pm\gamma_1 \sim 0,4$ eV (Figura 2.6). Dentro desta aproximação, o grafeno bicamada AB apresenta comportamento metálico com uma densidade de estados constante.

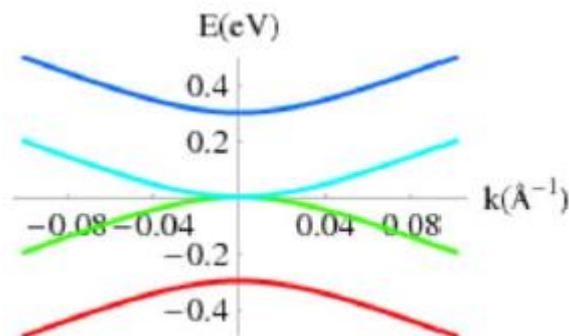


Figura 2.6 – Estrutura de bandas do grafeno bicamada AB com $\gamma_3 = 0$. Imagem adaptada [29].

2.5.1 GAP ELETRÔNICO EM BICAMADA DE GRAFENO

Do ponto de vista teórico, *Mc Cann et al* [30] mostraram que a aplicação de um campo elétrico no eixo vertical leva à ruptura da simetria de inversão de uma amostra de grafeno bicamada AB. Há, também, a abertura de uma *gap* eletrônico, no grafeno bicamada AB, proporcional à diferença de potencial aplicada entre as duas camadas de grafeno. Experimentalmente, essa descrição da estrutura eletrônica do grafeno bicamada AB foi feita pela primeira vez em 2006 por *Ohta et al* [31] por meio de ARPES (*Angle Resolved Photoemission Spectroscopy*).

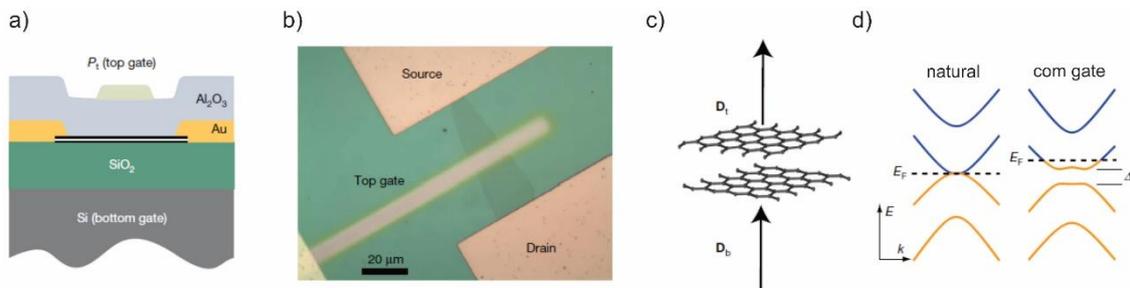


Figura 2.7 – (a) Ilustração de do dispositivo de porta dupla; (b) imagem de microscopia óptica do dispositivo de grafeno bicamada; (c) esboço mostrando como o gate é induzido pela aplicação dos campos elétricos de deslocamento superior (D_t) e inferior (D_b); (d) esquerda, estrutura eletrônica da bicamada com *gap* nulo (k representa o vetor de onda); direita, os campos elétricos de deslocamento induz um *gap* diferente de zero e também um deslocamento do nível de Fermi E_F . Imagens adaptadas de [15].

A possibilidade de quebrar a simetria de inversão de bicamada de grafeno AB por meio de aplicação de um campo elétrico externo perpendicular as camadas foi investigada experimentalmente por *Zhang et al* [15]. Eles demonstraram, usando um transistor de efeito de campo com porta dupla sobre o grafeno bicamada AB, que um *gap* eletrônico pode ser continuamente ajustável de 0 até 250 *meV*. Figura 2.7 (a), apresentamos a ilustração da arquitetura do dispositivo usado no experimento para estudar o grafeno bicamada AB. Em (b), pode se ver a imagem de microscopia óptica da região do grafeno bicamada AB analisada. Na Figura 2.7 (c), é mostrada a ilustração do campo de deslocamento elétrico superior D_t e inferior D_b que surgem de duas tensões de porta independente na parte superior e inferior da amostra (V_t e V_b). Por fim, na Figura 2.7 (d) é mostrada a ilustração da estrutura eletrônica de bandas de um grafeno bicamada AB no

estado natural e submetido a um campo elétrico. Os dois campos de deslocamento D_b e D_t produzem dois efeitos: (i) a diferença $\Delta D = D_b - D_t$, gera uma dopagem líquida de portadores que se reflete em deslocamento do nível de Fermi; (ii) a média $D = D_b + D_t/2$ quebra a simetria de inversão da bicamada de grafeno e provoca a abertura de *gap*. Dessa maneira a posição do nível de Fermi e o tamanho da abertura de *gap* podem ser controlados de forma independente.

2.6 GRAFENO BICAMADA RODADO (GBR)

Quando duas monocamadas de grafeno são colocadas uma por cima da outra, elas podem formar um padrão de Moiré, que é uma estrutura de super-rede gerada por um ângulo de rotação entre as duas camadas [23]. Camadas de grafeno rodadas podem aparecer naturalmente na superfície da grafite e no grafeno sintetizado por CVD (*Chemical vapor Deposition*). A super-rede gerada por uma bicamada de grafeno empilhada com uma camada girada com relação à outra origina um potencial periódico [22, 23]. Nesses trabalhos, *Carozo et al* [22, 23], mostraram que a estrutura eletrônica do grafeno bicamada rodado (GBR) apresenta singularidades de van Hove cuja energia depende somente do ângulo θ de rotação entre as camadas.

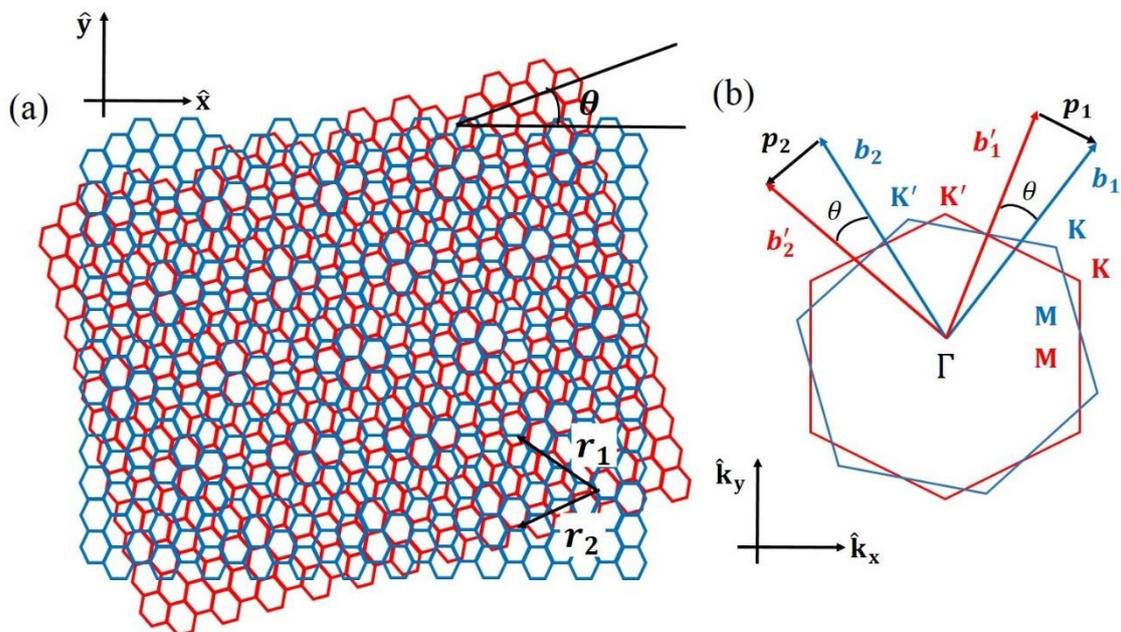


Figura 2.8 – (a) Esquema de uma bicamada de grafeno rodada, onde a camada superior em vermelho apoia-se sobre a camada inferior em azul. A parte superior e inferior das camadas são deslocadas entre si por um ângulo genérico θ , formando um padrão de Moiré. \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 são o

vetores diretos que definem a super célula; \hat{x} e \hat{y} são os vetores unitários diretos. (b) primeira zona de Brillouin das camadas empilhadas mostrada no painel (a); \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 são os vetores recíprocos da camada inferior (camada em azul na figura em (a)); \mathbf{b}'_1 e \mathbf{b}'_2 são os vetores recíprocos com relação a camada superior (camada em vermelho na figura 9 (a)); $\hat{\mathbf{k}}_x$ e $\hat{\mathbf{k}}_y$ são os vetores de onda unitários. Imagem retirada e adaptada de [23].

A Figura 2.8 (a) mostra um grafeno bicamada rodado com a camada em vermelho repousada por cima da camada em azul. A parte superior e inferior das camadas são rodadas entre si por um ângulo genérico θ , gerando uma padrão de Moiré [23]. A Figura 2.8 (b) mostra a estrutura da bicamada rodada no espaço recíproco. \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 são vetores recíprocos da camada inferior (camada em azul na Figura 2.8 (a)). Esses dois vetores recíprocos \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 podem ser escritos da seguinte maneira, $\mathbf{b}_1 = (2\pi/a)[(\sqrt{3}/3)(\hat{\mathbf{k}}_x + \hat{\mathbf{k}}_y)]$ e $\mathbf{b}_2 = (2\pi/a)[(-\sqrt{3}/3)(\hat{\mathbf{k}}_x + \hat{\mathbf{k}}_y)]$, onde $a = 2,46 \text{ \AA}$ é o parâmetro de rede do grafeno, $\hat{\mathbf{k}}_x$ e $\hat{\mathbf{k}}_y$ são os vetores de onda unitários. \mathbf{b}'_1 e \mathbf{b}'_2 são os vetores recíprocos com relação à camada superior (camada em vermelho na Figura 2.8 (b)). Eles podem ser obtidos a partir do produto direto entre a matriz de rotação $\hat{\mathbf{R}}(\theta)$ e os vetores de onda \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 , de tal forma que:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}'_1(\theta) &= \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} [(\cos \theta - \sqrt{3}\sin \theta)\hat{\mathbf{k}}_x + (\sqrt{3}\cos \theta + \sin \theta)\hat{\mathbf{k}}_y] \text{ e} \\ \mathbf{b}'_2(\theta) &= \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} [(-\cos \theta - \sqrt{3}\sin \theta)\hat{\mathbf{k}}_x + (\sqrt{3}\cos \theta - \sin \theta)\hat{\mathbf{k}}_y]. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Como mostrado na Figura 2.8, a rotação entre as duas camadas gera uma super-rede periódica, cujo vetores recíprocos de rotação \mathbf{p}_1 e \mathbf{p}_2 podem ser avaliados com base na diferença entre os vetores das redes recíprocos das duas redes: $\mathbf{p}_1 = \mathbf{b}'_1 - \mathbf{b}_1$ e $\mathbf{p}_2 = \mathbf{b}'_2 - \mathbf{b}_2$.

Os valores absolutos dos vetores de onda de rotação são dados por:

$$p(\theta) = \frac{8\pi}{\sqrt{3}a} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right). \quad (2.10)$$

Devido à simetria hexagonal da rede de grafeno, nossa análise se restringe para ângulos no intervalo de $0 \leq \theta \leq 30^\circ$ [23].

Os vetores diretos \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 que definem a supercélula podem ser obtidos a partir do produto $\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{p}_i = 2\pi\delta_{ij}$, onde $\{i, j\} = \{1, 2\}$ e δ_{ij} é o delta de Kronecker. A Figura 2.8

(a) mostra os vetores \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 calculados para um ângulo θ específico de rotação. O módulo dos vetores diretos determina a periodicidade da célula e é dado por:

$$r_1 = r_2 = r = a / \left[2 \sin \left(\frac{\theta}{2} \right) \right], \quad (2.11)$$

com r sendo o módulo do vetor da super-rede, a o módulo do vetor da rede do grafeno e θ o ângulo entre as direções das duas redes do grafeno. Isso quer dizer que podemos criar super-redes na escala nanométrica com alternâncias de regiões de empilhamento Bernal A-B ou A-A. No grafeno bicamada rodado, as propriedades físicas básicas evoluí, quase que continuamente, com o padrão periódico Moiré de interferência, que, por sua vez, varia continuamente com o ângulo de rotação [32].

3 ESPALHAMENTO RAMAN

O espalhamento Raman é uma técnica experimental empregada no estudo de propriedades de excitações elementares em sólidos, como fônons, plasmas, etc. Além disso, através do chamado efeito Raman ressonante é possível obter informações sobre a estrutura eletrônica dos materiais. O espectro Raman de um material representa a intensidade da luz espalhada pela amostra em função da diferença entre as frequências da radiação incidente e espalhada. Essa diferença é chamada de frequência (ou deslocamento) Raman, e seu valor é dado em unidade de números de onda $(cm)^{-1}$. As componentes da luz espalhada devido à criação de excitações, como fônons por exemplo, são chamadas de componentes Stokes, enquanto aquelas relacionadas à destruição dessas excitações são denominadas de componentes anti-Stokes do espalhamento Raman [33].

3.1 TEORIA CLÁSSICA DO ESPALHAMENTO RAMAN

Os átomos que compõem uma rede cristalina vibram em torno de suas posições de equilíbrio no cristal. Essas vibrações, quantizadas em fônons, podem induzir à flutuações na susceptibilidade elétrica do material, dando origem ao espalhamento inelástico da luz. Em primeira ordem, essa polarização será diretamente proporcional ao campo elétrico da radiação incidente:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \chi \vec{E}(\vec{r}, t), \quad (3.1)$$

onde χ é a susceptibilidade elétrica do material, um tensor de segunda ordem que descreve a resposta do material ao campo elétrico aplicado, e ε_0 é a permissividade (ou constante dielétrica) do vácuo.

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

$$Q_k(\vec{r}, t) = Q_{0k} \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_q t) \text{ e} \quad (3.2)$$

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t), \quad (3.3)$$

onde \vec{q} e \vec{k}_i correspondem aos vetores de onda do modo de vibração e da radiação incidente, respectivamente, ω_q e ω_i às respectivas frequências, e Q_{0k} e \vec{E}_0 às respectivas amplitudes. Considerando a expansão do tensor susceptibilidade elétrica (χ_{ij}) até segundo termo [33], e algumas manipulações matemáticas, a i -ésima componente do vetor polarização, $P_i = \chi_{ij}E_j$, será então dada por:

$$P_i = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \sum_k \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 E_j Q_{0k} \{ \cos[(\vec{k}_i + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i + \omega_q)t] + \cos[(\vec{k}_i - \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i - \omega_q)t] \} \quad (3.4)$$

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

3.1.1 ESPALHAMENTO RAMAN PARA UM FÔNON

A conservação da energia e do momento linear no processo de espalhamento Raman leva a uma regra de seleção que classifica os fônons com possibilidade de participarem do processo de espalhamento. No caso do espalhamento Raman de primeira ordem em cristais, a conservação do momento leva a uma importante regra de seleção: apenas fônons cujo módulo do vetor de onda q é aproximadamente nulo podem participar do processo. As condições de conservação da energia e do momento linear no processo de espalhamento Raman de primeira ordem podem ser escritas por:

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_x \pm \hbar\omega_q \quad (3.5)$$

$$\hbar\vec{k}_i = \hbar\vec{k}_x \pm \hbar\vec{q}, \quad (3.6)$$

em que os sinais + e - correspondem ao processo Stokes ($\omega_x = \omega_S$ e $\vec{k}_x = \vec{k}_S$) e anti-Stokes ($\omega_x = \omega_{AS}$ e $\vec{k}_x = \vec{k}_{AS}$), respectivamente. Na Figura 3.1, é mostrada a ilustração

da conservação do momento linear para ambos os processos. Considerando o espalhamento Stokes, o módulo do vetor de onda do fônon (q) mostrado na Figura 3.1 (a) é escrito como:

$$q^2 = k_i^2 + k_S^2 - 2k_i k_S \cos \alpha. \quad (3.7)$$

Analisando a equação (3.7), percebemos que o valor máximo permitido de q acontece quando o ângulo $\alpha = 180^\circ$, ou seja, no caso de um retroespalhamento. O módulo do vetor de onda do fóton incidente é dado por $k_i = 2\pi/\lambda_i$. Para comprimentos de onda na região do visível, temos: $k_i \approx 10^6 \text{ cm}^{-1}$. Como as energias dos fônons são pequenas se comparadas com a energia da luz incidente, é possível considerar os módulos dos vetores de onda k_i e k_S aproximadamente iguais a k , ou seja, $k_i = k_S = k$. Assim, segundo a equação (3.7), o valor máximo do vetor de onda q do fônon permitido para participar do espalhamento é: $q \approx 2k \approx 2 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$.

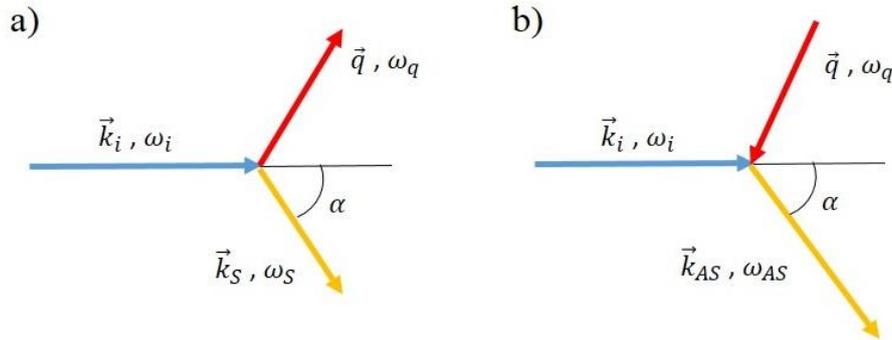


Figura 3.1 – Ilustração da conservação do momento linear no espalhamento Raman de Primeira ordem. (a) processo Stokes; (b) processo anti-Stokes;

O vetor de onda de um fônon em um cristal pode assumir qualquer valor no interior da primeira zona de Brillouin (pzB) do sólido. A dimensão da pzB para o grafeno é de aproximadamente $\pi/a \approx 2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1}$, onde $a = 2,46 \text{ \AA}$ é o parâmetro de rede do grafeno. Ao analisar os resultados para o grafeno (que pode ser generalizado para outro material qualquer), $q \approx 2 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ e $\pi/a \approx 2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-1}$, percebemos que o máximo valor do vetor de onda do fônon que é passível de participar do processo de espalhamento é cerca de quatro ordens de grandeza menor que as dimensões máximas da primeira zona de Brillouin. Nesse sentido, a conservação do momento no processo de espalhamento Raman de primeira ordem implica na condição de que apenas fônons com vetor de onda próximos ao ponto Γ ($q \sim 0$) da pzB do sólido pode participar do processo de espalhamento Raman de primeira ordem.

3.1.2 ESPALHAMENTO RAMAN PARA DOIS FÔNONS

Quando existe o envolvimento de dois fônons, o espalhamento Raman pode acontecer de três formas distintas: ambos os fônons são criados, ambos são destruídos, ou um fônon é criado e outro é destruído. Vamos analisar o caso em que os dois fônons com vetores de onda \vec{q}_1 e \vec{q}_2 são criados (processo Stokes). Para esse processo, a conservação da energia e do momento linear são escritos como:

$$\hbar\omega_{q_1} + \hbar\omega_{q_2} = \hbar\omega_i - \hbar\omega_s, \quad (3.8)$$

$$\hbar\vec{q}_1 + \hbar\vec{q}_2 = \hbar\vec{k}_i - \hbar\vec{k}_s. \quad (3.9)$$

Pelo fato dos vetores de onda dos fótons envolvidos serem muito pequenos se comparados às dimensões típicas da pzB dos sólidos, podemos considerar que:

$$\vec{q}_1 + \vec{q}_2 \approx 0 \quad (3.10)$$

A expressão (3.10) evidencia que, baseando-se na conservação do momento linear, fônons com vetores de onda por toda pzB podem participar do espalhamento Raman de segunda ordem. A intensidade de uma banda de segunda ordem devido ao espalhamento Stokes por dois fônons irá depender da densidade de estados de fônons disponíveis que satisfaçam a equação (3.10). Assim, o espalhamento Raman de segunda ordem também é muito útil na determinação da densidade de estados de fônons dos materiais [33].

3.2 TEORIA QUÂNTICA DO ESPALHAMNETO RAMAN

3.2.1 ESPALHAMNETO RAMAN DE 1º ORDEM

A Figura 3.2 mostra o diagrama de Feynman associado com um processo Stokes envolvendo a criação de um fônon. O processo pode ser descrito da seguinte forma: primeiramente, o fóton incidente de energia ($\hbar\omega_i$) excita o elétron do material, inicialmente no estado fundamental, criando um par elétron-buraco e levando o sistema do estado inicial $|i\rangle$ para um estado intermediário $|a\rangle$. Em seguida, o elétron é espalhado pelo fônon criado ($\hbar\omega_q$), levando o sistema para outro estado intermediário, chamado de $|b\rangle$. Por fim, no estado final $|f\rangle$, o par elétron-buraco se recombina e o elétron emite um fóton (fóton espalhado) de energia ($\hbar\omega_s = \hbar\omega_i - \hbar\omega_q$), retornando ao seu estado inicial $|i\rangle$.

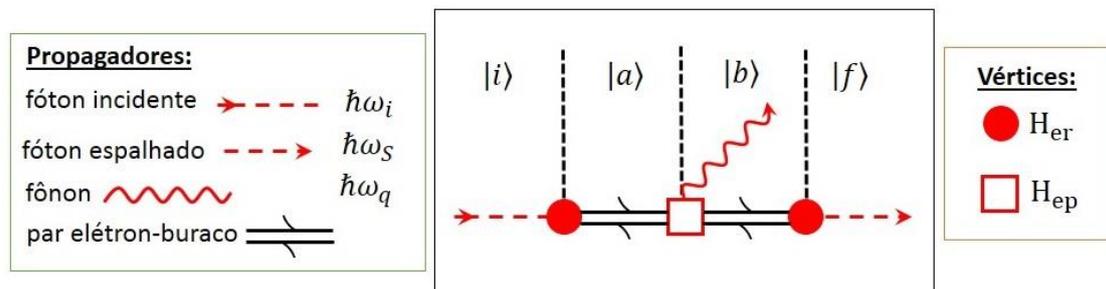


Figura 3.2 – Diagrama de Feynman ilustrando o espalhamento Raman Stokes para um fônon. O elétron do material é excitado pelo fóton incidente e cria um par elétron-buraco. Posteriormente, o elétron é espalhado por um fônon (criado no processo anterior) e se recombina com o buraco emitindo um fóton.

O espalhamento Raman Stokes para um fônon representado na Figura 3.2 é um processo quântico que pode ser tratado com teoria de perturbação de terceira ordem [28]. O hamiltoniano \mathbf{H} que descreve o sistema é composto por quatro termos e é dado por:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1. \quad (3.11)$$

Onde $H_0 = H_m + H_r$ e $H_1 = H_{er} + H_{ep}$. H_1 é tratado como perturbação do sistema e os estados quânticos $|y\rangle$, com $y = i, a, b, f$, são tratados como autoestados de H_0 associados com seus respectivos autovalores $\hbar\omega_y$. H_m é o Hamiltoniano que descreve o material excluindo as interações elétron-fônon; H_r descreve a radiação eletromagnética; H_{er} descreve a interação entre os elétrons do material com o campo de radiação (para radiação com energia na região do visível); H_{ep} descreve a interação dos elétrons com os fônons no material.

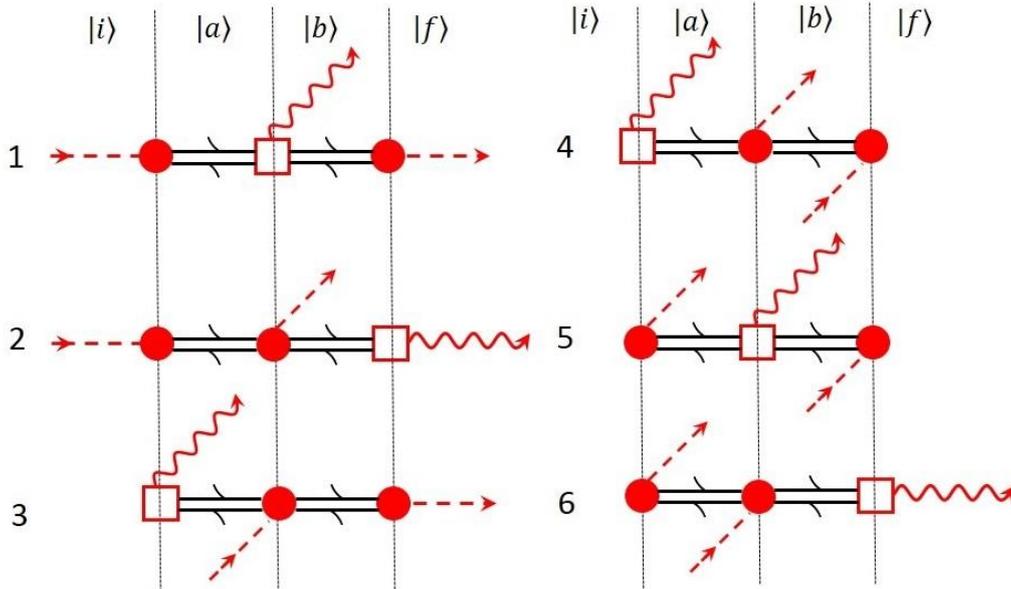


Figura 3.3 – Diagramas de Feynman associados com as seis possíveis ordens para o espalhamento Raman Stokes envolvendo um fônon.

No processo mostrado na Figura 3.2, o sistema passa por quatro autoestados de \mathbf{H}_0 : o estado inicial $|i\rangle$, dois estados intermediários $|a\rangle$ e $|b\rangle$ e o estado final $|f\rangle$. Estes autoestados são determinados por quatro elementos do sistema: o número de fótons incidentes no interior do volume \mathbf{v} (\mathbf{n}_i), o número de fótons espalhados no interior do volume \mathbf{v} (\mathbf{n}_s), o número de fônons que satisfazem a condição de conservação da energia e do momento (\mathbf{n}_q), e a função de estado do elétron que é designada por ϕ_y . Nesse formato, os autoestados do hamiltoniano \mathbf{H}_0 são escritos na seguinte forma: $|y\rangle = |\mathbf{n}_i, \mathbf{n}_s; \mathbf{n}_q; \phi_y\rangle$ [28, 33, 34].

Para o espalhamento Raman Stokes de 1º ordem, a equação para a sessão de choque completa deve incluir termos de perturbação correspondentes às permutações dos vértices da

Figura 3.2. Como são três vértices, então haverá seis possíveis ordens de eventos que são descritos pelos diagramas de Feynman representados na Figura 3.3. Assim, a expressão completa para a seção de choque para o espalhamento Raman Stokes envolvendo um fônon é dada por [28]:

$$\begin{aligned}
 \sigma = & \left(\frac{\hbar\omega_i}{\bar{I}_0} \right) \left(\frac{2\pi}{\hbar^2} \right) \sum_f \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_{er}(\omega_S) | b \rangle \langle b | H_{ep} | a \rangle \langle a | H_{er}(\omega_i) | i \rangle}{(\hbar\omega_i - \hbar\omega_{eh}) [\hbar\omega_i - (\hbar\omega_{eh} - \hbar\omega_q)]} + \right. \\
 & \frac{\langle f | H_{ep} | b \rangle \langle b | H_{er}(\omega_S) | a \rangle \langle a | H_{er}(\omega_i) | i \rangle}{(\hbar\omega_i - \hbar\omega_{eh}) [\hbar\omega_i - (\hbar\omega_S + \hbar\omega_{eh})]} + \\
 & \frac{\langle f | H_{er}(\omega_S) | b \rangle \langle b | H_{er}(\omega_i) | a \rangle \langle a | H_{ep} | i \rangle}{[\hbar\omega_i - (\hbar\omega_q + \hbar\omega_{eh} + \hbar\omega_i)] [\hbar\omega_i - (\hbar\omega_q + \hbar\omega_{eh})]} + \\
 & \frac{\langle f | H_{er}(\omega_i) | b \rangle \langle b | H_{er}(\omega_S) | a \rangle \langle a | H_{ep} | i \rangle}{[\hbar\omega_i - (\hbar\omega_q + \hbar\omega_{eh} + \hbar\omega_i)] [\hbar\omega_i - (\hbar\omega_q + \hbar\omega_{eh} + \hbar\omega_S)]} + \\
 & \left. \frac{\langle f | H_{er}(\omega_i) | b \rangle \langle b | H_{ep} | a \rangle \langle a | H_{er}(\omega_S) | i \rangle}{[\hbar\omega_i - (\hbar\omega_{eh} + \hbar\omega_S)] [\hbar\omega_i - (\hbar\omega_S + \hbar\omega_q + \hbar\omega_{eh})]} + \right. \\
 & \left. \frac{\langle f | H_{ep} | b \rangle \langle b | H_{er}(\omega_i) | a \rangle \langle a | H_{er}(\omega_S) | i \rangle}{[\hbar\omega_i - (\hbar\omega_S + \hbar\omega_{eh} + \hbar\omega_i)] [\hbar\omega_i - (\hbar\omega_S + \hbar\omega_{eh})]} \right|^2 \delta[\hbar\omega_i - (\hbar\omega_q + \hbar\omega_S)],
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

em que os autovalores de energia foram avaliados fazendo a soma das energias dos propagadores presentes em cada autoestado de H_0 Figura 3.3. $\hbar\omega_{eh}$ é a energia do par elétron-buraco. Se um ou mais termos nos denominadores da equação (3.12) forem nulos, a sessão de choque para o espalhamento diverge, dando origem a bandas muito intensas no espectro Raman do material e esse efeito é chamado de Raman ressonante. Vale lembrar que na equação (3.12), o tempo de vida do elétron no estados intermediários é zero, e isso não corresponde a uma situação física real. Introduzindo um termo imaginário $i\Gamma_n$ em cada parcela da equação (3.12), a sessão de choque não diverge, mas atinge valores muito elevados quando seus denominadores passam por algum mínimo [33].

A Figura 3.4 mostra três configurações de energias distintas para o espalhamento Raman Stokes envolvendo um fônon. No processo (a), nenhuma transição real é realizada durante o processo de espalhamento, e nenhuma ressonância ocorre. No processo (b), o fóton incidente tem a mesma energia que a transição eletrônica $\phi_i \rightarrow \phi_a$. Neste caso, $\hbar\omega_i = \hbar\omega_{eh}$, e o primeiro termo no denominador da primeira e segunda parcelas da equação (3.12) se anulam. Assim, os processos 1 e 2 mostrados na Figura 3.3 são processos de ressonância para a configuração mostrada na Figura 3.4 (b). No processo descrito na Figura 3.4 (c) o fóton espalhado possui a mesma energia da transição eletrônica $\phi_i \rightarrow \phi_a$ e temos que $\hbar\omega_i = \hbar\omega_{eh} + \hbar\omega_q$. Neste caso, o segundo termo do denominador da

primeira e terceira parcelas da equação (3.12) são nulos. Então, os processos 1 e 3 mostrados na Figura 3.3 são ressonantes para a configuração mostrada na Figura 3.4 (c) [28].

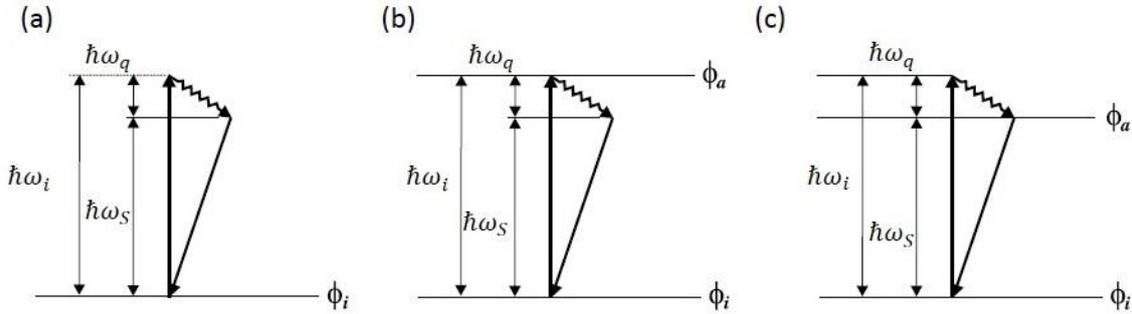


Figura 3.4 – Três configurações distintas de energia para o espalhamento Raman Stokes envolvendo um fônon. Em (a), nenhuma transição real é realizada durante o processo de espalhamento; em (b), o fóton incidente tem a mesma energia da transição eletrônica $\phi_i \rightarrow \phi_a$; já em (c), o fóton espalhado tem a mesma energia da transição eletrônica $\phi_i \rightarrow \phi_a$.

Em síntese, sabendo que a dispersão de energia para os elétrons no grafeno é linear e simétrica em relação ao nível de Fermi, a absorção ou emissão óptica pode sempre ser ressonante para excitação por radiação na faixa do espectro visível. Portanto, o espalhamento Raman do GR envolve sempre processos de ressonância.

3.2.2 ESPALHAMNETO RAMAN COM DUPLA RESSONÂNCIA (DR)

O espalhamento Raman com dupla ressonância foi resolvido analiticamente por Thomsen e Reich [35] para explicar a origem da banda D no espectro Raman do grafite. Nesse modelo, como ilustrado na Figura 3.5, o processo inicia-se com a absorção de fóton com energia E_L e vetor de onda \mathbf{k}_0 , gerando um par elétron-buraco com vetor de onda \mathbf{k}_1 medido a partir do ponto K. Posteriormente, o elétron é espalhado elasticamente por um defeito \mathbf{d} da rede para outro ponto com vetor de onda $\mathbf{k}_2 = -\mathbf{k}_1$ pertencente ao mesmo círculo com raio k_1 . Um fônon com vetor de onda \mathbf{q} é criado na rede e o elétron é inelasticamente retroespalhado para o ponto de momento \mathbf{k}_1 . Finalmente, o elétron recombina com um buraco e um fóton com energia $\hbar\omega_s = E_L - \hbar\omega_q$ (sendo $\hbar\omega_q$ a frequência do fônon) e vetor de onda \mathbf{k}_s é emitido. Esse processo Raman é chamado de *intravalley*, uma vez que ele liga dois estados eletrônicos pertencentes ao mesmo cone de Dirac. A conservação do momento só é alcançada se a condição $\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_s = \mathbf{d} + \mathbf{q}$ for

satisfeita. Se k_0 e k_s forem pequenos em comparação com tamanho da pzB, a condição de conservação do momento fica reduzida a $q = -d$.

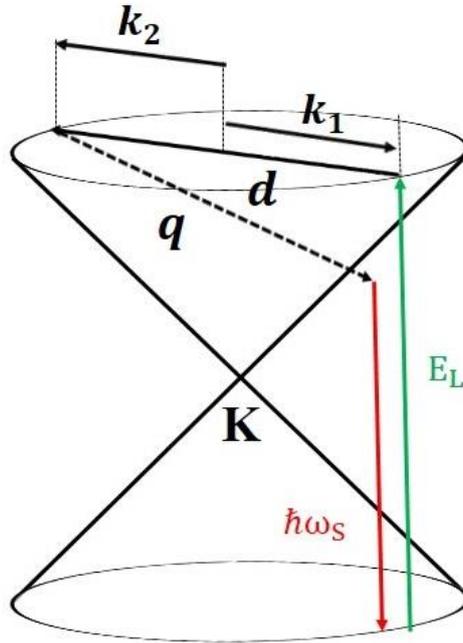


Figura 3.5- Modelo de dupla ressonância *intravalley* proposto por Thomsen e Reich [35] para explicar a banda D. Contudo, esse é um dos possíveis processos que dá origem à banda D’.

A Figura 3.6 mostra o diagrama de Feynman associado com o processo representado na Figura 3.5. O processo começa com o sistema em um estado inicial $|i\rangle$. Nesse estágio, o sistema material (o filme de grafeno) está em seu estado fundamental e existe o fóton incidente de energia E_L e um defeito. Em seguida, o grafeno absorve o fóton incidente, criando um par elétron-buraco. Nessa etapa, o sistema se encontra em seu primeiro estado intermediário $|a\rangle$. Posteriormente, um fônon com energia $\hbar\omega_q$ é criado na rede e o sistema avança para o estado intermediário $|b\rangle$. Depois disso, o elétron é elasticamente espalhado por um defeito e o sistema passa para o estado intermediário $|c\rangle$. Finalmente, o elétron recombina-se com o buraco e emite um fóton de energia $\hbar\omega_s = E_L - \hbar\omega_q$.

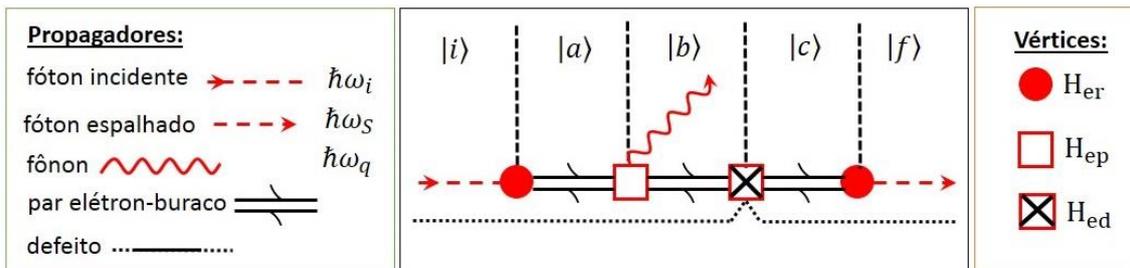


Figura 3.6- Diagrama de Feynman relacionado com o processo envolvendo a criação de um fônon representado nas Figuras 3.5 e 3.7.

O espalhamento Raman envolvendo a criação de um fônon representado nas Figuras 3.5 e 3.6 é um processo quântico que pode ser tratado com teoria de perturbação dependente do tempo de quarta ordem. Assim, o termo dominante da seção de choque será dado por:

$$\sigma = \left(\frac{\hbar\omega_i}{I_0}\right) \left(\frac{2\pi}{\hbar^2}\right) \sum_f \left| \sum_{a,b,c} \frac{\langle f|H_{er}|c\rangle\langle c|H_{ed}|b\rangle\langle b|H_{ep}|a\rangle\langle a|H_{er}|i\rangle}{(E_i - E_a)(E_i - E_b)(E_i - E_c)} \right|^2 \delta[E_i - E_f]. \quad (3.13)$$

Para entender porque o espalhamento Raman representado nas Figuras 3.5 e 3.6 é um processo de dupla ressonância (DR), os três termos do denominador da equação (3.13) deve ser calculados e o resultado para dois deles deve ser nulo. De fato, pode-se mostrar por meio do cálculo das autoenergias associadas com os autoestados de H_0 que os termos $(E_i - E_a)$ e $(E_i - E_b)$ no denominador da equação (3.13) são nulos, uma vez que os autovalores de energia E_i , E_a e E_b são iguais a energia do fóton incidente $E_L = \hbar\omega_i$ [28]. Assim, o processo representado pelas Figuras 3.5 e 3.6 é, de fato, um processo de dupla ressonância e a seção de choque diverge. Como observado na seção 3.2.1, uma análise completa para a soma dentro do módulo quadrado da equação (3.13) deve conter as possíveis ordens temporais para o espalhamento Raman. Contudo, essa soma é composta por vinte e quatro termos em um processo Raman de quarta ordem, e a avaliação para esses demais termos de espalhamento não dá qualquer informação adicional importante.

Em 2000, Saito, R. *et al* [36] publicou um trabalho explicando que o espalhamento Raman de dupla ressonância que dá origem a banda D é um processo *intervalley*, uma vez que o elétron (ou buraco) é espalhado por um fônon (ou defeito) de um ponto pertencente a um círculo centrado no ponto K para outro ponto inequivalente pertencente ao círculo centrado no ponto K'. A Figura 3.7 mostra o um dos possíveis processos *intervalley* proposto por Saito, R. *et al* para explicar a origem da banda D no espectro Raman do grafite e consequentemente do grafeno. Nesse modelo, o processo se inicia com o elétron com vetor de onda \mathbf{k}_1 (medido a partir do ponto K) absorvendo um fóton de energia E_L . Posteriormente, o elétron é espalhado inelasticamente por um fônon, com vetor de onda \mathbf{q} e energia E_q , para um ponto ao redor do círculo centrado no ponto K', cujo raio é $|\mathbf{k}_2|$. Depois disso, o elétron é espalhado elasticamente de volta para \mathbf{k}_1 por

um defeito com vetor de onda $\mathbf{d} = -\mathbf{q}$. Finalmente, a recombinação do par elétron-buraco ocorre em \mathbf{k}_1 e um fóton de energia $E_L - E_q$ é emitido.

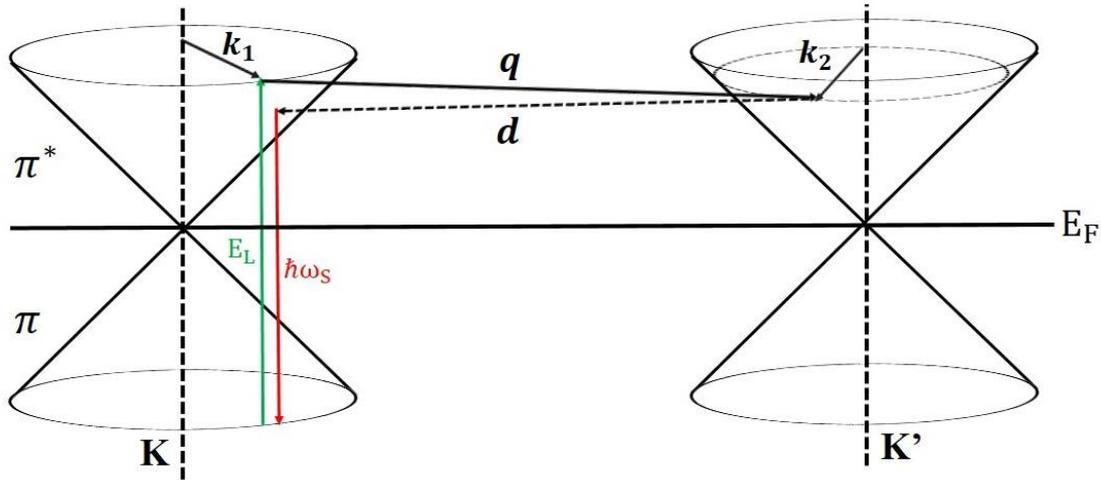


Figura 3.7- Representação do espalhamento Raman de DR que dá origem a banda D no espectro Raman Stokes de amostras desordenadas de grafeno.

3.3 DISPERSÃO DE FÔNONS NO GRAFENO

A célula unitária da monocamada de grafeno possui dois átomos de carbono inequivalentes, designados por A e B. Cada átomo possui três graus de liberdade, o que leva a existência de seis ramos na dispersão de fônons do GR, como mostrado na Figura 3.8. Temos três ramos de fônons acústicos (A) e os outros três ramos de fônons são ópticos (O). Para um ramo de fônons acústicos (A) e outro óptico (O), as vibrações atômicas são perpendiculares ao plano do grafeno e correspondem ao modo de fônons fora do plano (o). Para dois ramos de fônons acústicos (A) e dois ramos ópticos (O) as vibrações são no plano (i). Tradicionalmente, as direções de vibração são consideradas no que diz respeito à direção dos átomos de carbono-carbono mais próximos e, conseqüentemente, os modos de fônons são classificados como longitudinal (L) ou transversal (T) de acordo com as vibrações paralelas ou perpendiculares, respectivamente, às direções dos átomos de carbono A e B. Por tanto, ao longo das direções de alta simetria ΓM e ΓK , as seis curvas de dispersão de fônons são atribuídas a iLO, iTO, oTO, iLA, iTA e oTA (Figura 3.8).

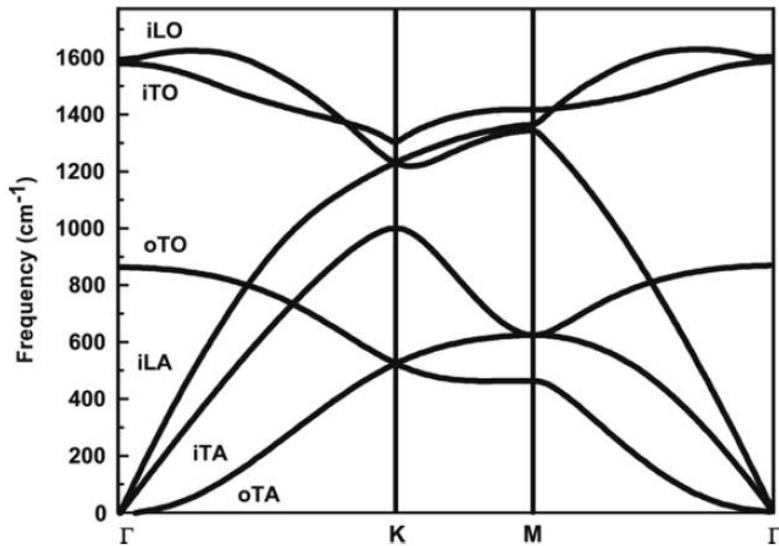


Figura 3.8 – Relação de dispersão de fônons para o grafeno, mostrando os ramos de fônons iLO, iTO, oTO, iLA, iTA e oTA. Imagem adaptada de [37].

Perto do centro da primeira zona de Brillouin (Γ), os modos ópticos no plano iTO e iLO correspondem às vibrações da subrede A em oposição à subrede B e estes são modos degenerados no ponto Γ . Os modos de fônons degenerados iLO e iTO no centro da zona pertencem à representação em duas dimensões E_{2g} e conseqüentemente são modos Raman ativos [37]. A degenerescência dos fônons iLO e iTO desaparece para outros pontos dentro da pzB. Os modos dos fônons em torno do ponto K são de particular importância, uma vez que estão envolvidos no processos Raman que dão origem as bandas D e 2D. Para descrever corretamente a dispersão dos ramos de fônons iLO e iTO perto dos pontos Γ e K é importante considerar a renormalização das energias dos fônons, que são associadas com um processo no qual um fônon pode criar um par elétron-buraco [37]. Esse acoplamento elétron-fônon não pode ser entendido utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer, e dá origem a um efeito conhecido como *anomalia de Kohn* [37]. Essa anomalia é responsável pelo amolecimento dos fônons iLO e iTO nos pontos Γ e K [39, 40].

3.4 ESPECTRO RAMAN DO GRAFENO

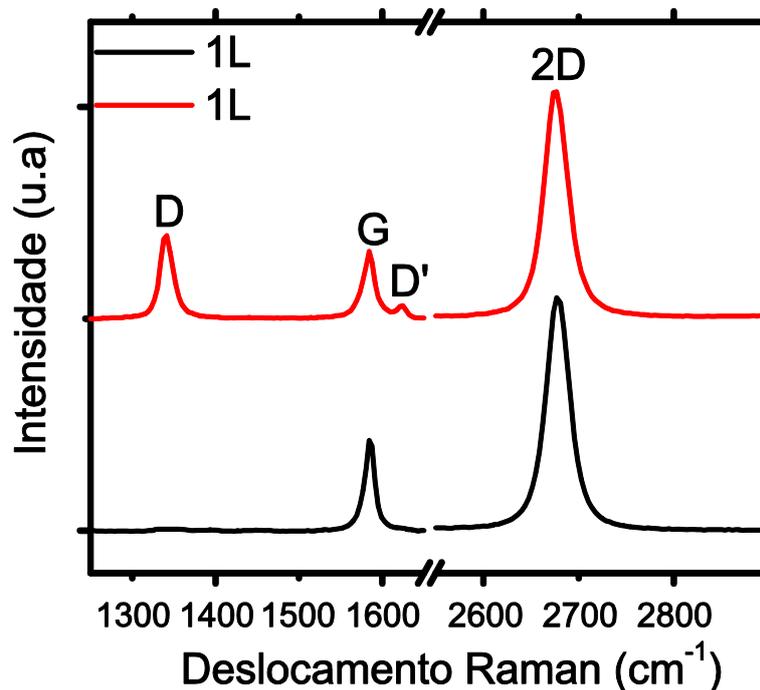


Figura 3.9- Espectros Raman de uma amostra de monocamada de grafeno. O espectro em preto foi extraído de uma região sem defeito, sendo possível observar apenas as bandas G e 2D. O espectro em vermelho foi extraído de uma região desordenada da amostra. Assim, além das bandas G e 2D é possível observar as bandas induzidas por desordem D' e D. Os espectros foram obtidos usando uma excitação do laser cujo comprimento de onda é $\lambda = 532\text{nm}$.

As bandas mais relevantes do espectro Raman do grafeno são: a banda G ($\sim 1582\text{cm}^{-1}$) e a banda 2D ($\sim 2700\text{cm}^{-1}$) para excitação do laser cujo $\lambda = 532\text{nm}$ (Figura 3.9). Para espectros tirados nas bordas (ou regiões desordenadas) de uma amostra de grafeno, pode-se observar também a banda D. Essa banda é induzida por desordem na amostra e aparece em torno de ($\sim 1350\text{cm}^{-1}$) para excitação incidente cujo $\lambda = 532\text{nm}$ (Figura 3.9). Outra banda menos intensa induzida por desordem aparece no espectro Raman do grafeno em ($\sim 1620\text{cm}^{-1}$) e é chamada de banda D' (ver espectro em vermelho na Figura 3.9). A banda G é associada com os modos de fônons com simetria E_{2g} duplamente degenerados (iTO e iLO) no centro da zona Brillouin. A banda G é a única banda proveniente de um processo de espalhamento Raman de primeira ordem no grafeno (Figura 3.10 (a)). Por outro lado, a banda 2D se origina a partir de um processo de segunda ordem envolvendo dois fônons iTO perto do ponto K. A banda D tem origem em um processo de segunda ordem envolvendo um fônon iTO e um defeito. Ambas as

bandas D e 2D apresentam comportamentos dispersivos, ou seja, suas frequências mudam em função da energia do laser incidente [37].

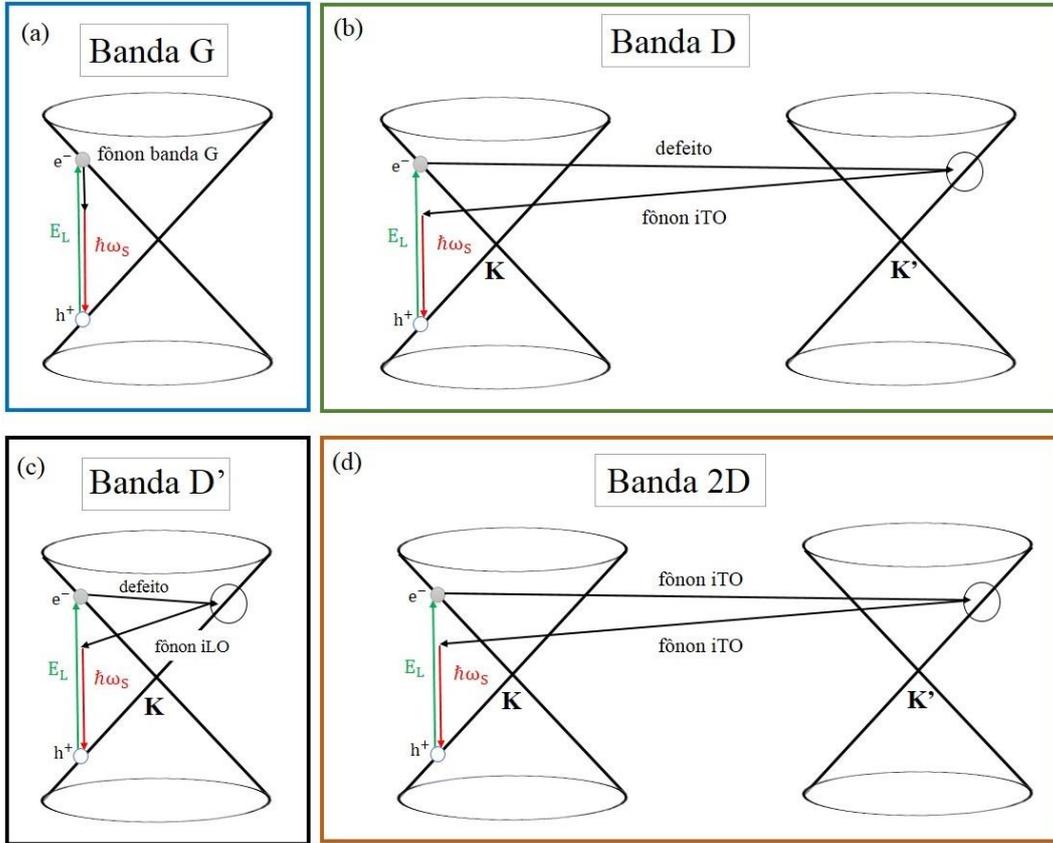


Figura 3.10 - Ilustração dos principais processos Raman do grafeno monocamada. (a) processo Raman de primeira ordem que dá origem a banda G. (b) e (c) processos Raman de segunda ordem com um fônon dando origem (b) à banda D (*intervalley*) e (c) à banda D' (*intravalley*). (d) processo Raman de segunda ordem com dois fônons dando origem à banda 2D. Imagem adaptada de [37].

Como já avaliados na seção 3.2.2, os processos de dupla ressonância (DR) mostrados na Figura 3.10 (b), (c) e (d) começam com um elétron com vetor de onda \mathbf{k}_1 (medido a partir do ponto K) absorvendo energia de um fóton do laser incidente E_L . Em seguida, o elétron é inelasticamente espalhado por um fônon (com vetor de onda \mathbf{q} e energia E_q) ou um defeito pontual da rede para um ponto pertencente ao círculo ao redor do ponto K', cujo vetor de onda é $\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}$ [37]. O elétron é então espalhado de volta para o estado de momento \mathbf{k}_1 e emite um fóton após recombinar-se com o buraco. No caso da banda D, os dois processos de espalhamento são: um processo de espalhamento elástico mediado por um defeito do cristal e outro processo de espalhamento inelástico por emissão ou absorção de um fônon, como mostrado na Figura 3.6 (b). No caso da

banda 2D, ambos os processos são eventos de espalhamento inelástico e dois fônons estão envolvidos. Relembrando, esse mecanismo de DR que acontece para as bandas D e 2D é chamado de processo *intervalley* porque ele conecta pontos em círculos em torno dos pontos não-equivalentes K e K' da primeira zona de Brillouin do grafeno. Por outro lado, o processo de DR responsável pela banda D' é chamado de processo *intravalley*, uma vez que liga dois pontos pertencentes ao mesmo círculo em torno do ponto K (ou K') [37].

3.5 ESPALHAMENTO RAMAN NO GRAFENO BICAMADA RODADO

O espectro Raman do grafeno bicamada apresenta também as mesmas bandas existentes para o grafeno monocamada: G e 2D. Porém, quando duas camadas de grafeno estão empilhadas de maneira que exista um ângulo θ entre elas pode aparecer no espectro Raman duas novas bandas designadas por R' e R [23]. A Figura 3.11 apresenta dois espectros Raman referentes a regiões de GBR para ângulos específicos. Podemos ver claramente a presença de duas novas bandas Raman: a banda R' em $\sim 1625\text{cm}^{-1}$ (espectro em azul) e a banda R em $\sim 1490\text{cm}^{-1}$ (espectro em verde). A descrição e o comportamento dessas novas bandas será abordado agora com maiores detalhes.

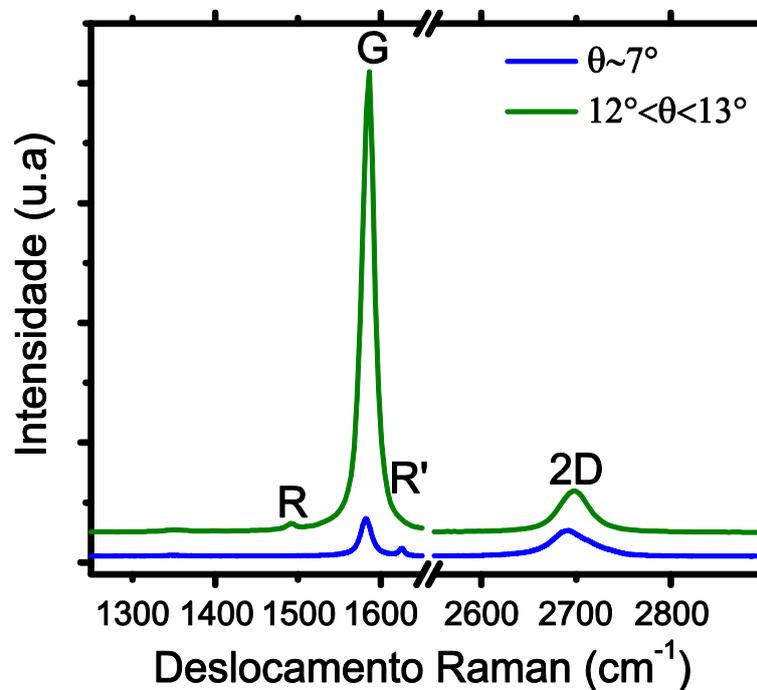


Figura 3.11- Espectros Raman extraídos de regiões de GBR. Além das bandas G e 2D podemos observar a presença das bandas R' (espectro em azul) e R (espectro em verde). Os espectros forma médios usando uma excitação de laser de comprimento de onda $\lambda = 532nm$.

3.5.1 PROCESSO RAMAN INTRAVALLEY: BANDA R'

A Figura 3.12 (a) mostra as pzB da parte superior e inferior das camadas de grafeno rodadas entre si por um pequeno ângulo θ . Já a Figura 3.12 (b) mostra o esquema do processo de dupla ressonância *intravalley* (processo que envolve o espalhamento elástico do elétron por um potencial estático). Como mostrado na Figura 3.12 (b), esse mecanismo é parecido com o processo Raman que dá origem a banda D' [23]. O processo inicia-se com a absorção de fóton com energia E_L e vetor de onda \mathbf{k}_0 , gerando um par de elétron-buraco com vetor de onda \mathbf{k}_{intra} medido a partir do ponto K. O potencial estático transfere momento com o vetor de onda rotacional \mathbf{p} , e o elétron é espalhado elasticamente para outro ponto com vetor de onda $\mathbf{k}'_{intra} = -\mathbf{k}_{intra}$ pertencente ao mesmo círculo com raio k_{intra} . Um fônon com vetor de onda \mathbf{Q}_{intra} é criado na rede e o elétron é inelasticamente retroespalhado para o ponto de momento \mathbf{k}_{intra} . Finalmente, o elétron recombina-se com um buraco e um fóton com energia $\hbar\omega_s = E_L - \hbar\omega$ (sendo ω a frequência do fônon) e vetor de onda \mathbf{k}_s é emitido. Uma vez mais, esse processo Raman é chamado de *intravalley*, uma vez que ele liga dois estados eletrônicos pertencentes ao mesmo cone de Dirac, e dá origem à banda Raman de rotação R'. A conservação do momento só é possível se a condição $\mathbf{k}_0 + \mathbf{k}_s = \mathbf{p}(\theta) - \mathbf{Q}_{intra}$ for satisfeita. Se k_0 e k_s forem pequenos em comparação com tamanho da pzB, a condição de conservação do momento fica reduzida a $\mathbf{Q}_{intra} = \mathbf{p}(\theta)$. O módulo de $\mathbf{p}(\theta)$ é dado pela equação (2.10).

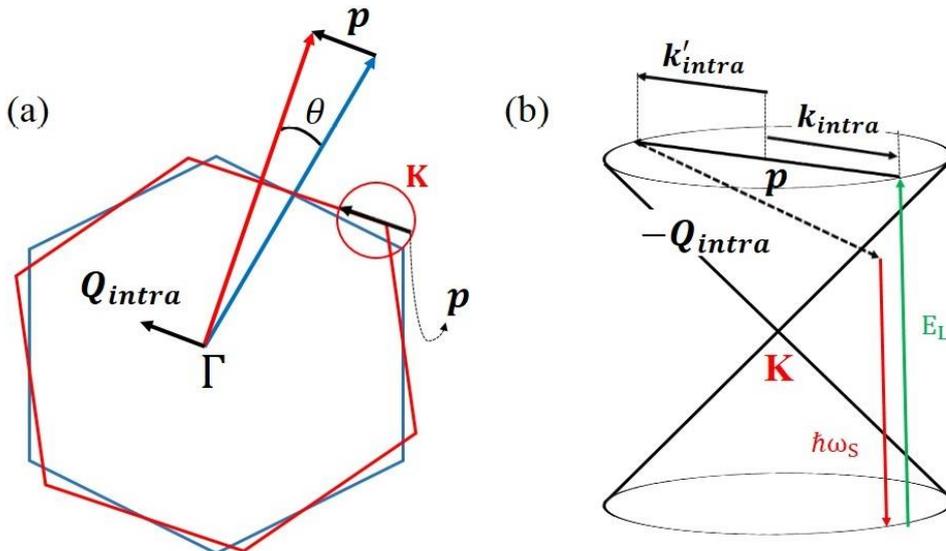


Figura 3.12- (a) pzB da parte superior e inferior das camadas de grafeno rodadas entre si por um pequeno ângulo θ ; (b) esquema do processo de dupla ressonância *intravalley*. Esse processo envolve o espalhamento elástico do elétron por um potencial estático. Imagem adaptada de [23].

A Figura 3.13 mostra os ramos de fônons iTO e iLO ao longo das direções de alta simetria da pzB do grafeno. Para ângulos pequenos ($\theta \leq 10^\circ$), ver Figura 3.13 (a), o vetor de onda Q_{intra} localiza-se próximo ao ponto Γ da pzB do grafeno na direção ΓK . Uma vez que o acoplamento elétron-fônon é especialmente forte para o ramo de fônon iLO perto do ponto Γ , a frequência da banda R' pode ser atribuída a esse ramo. Nota-se, que para ângulos grandes (valores maiores que Q_{intra}) é improvável que a banda R' seja observada, isso porque o elemento de matriz do forte acoplamento elétron-fônon é drasticamente reduzido para o ramo de fônon iLO [23].

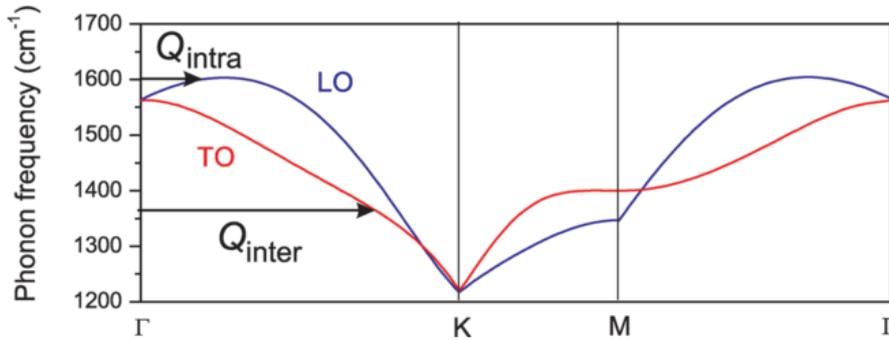


Figura 3.13 - Ramos de fônons iTO e iLO ao longo das direções de alta simetria da pzB do grafeno. O acoplamento elétron-fônon é mais forte para os ramos de fônons iLO e iTO perto do ponto Γ e K, respectivamente, onde atribuímos Q_{intra} e Q_{inter} . Imagem adaptada de [23].

3.5.2 PROCESSO RAMAN *INTERVALLEY*: BANDA R

O processo *intervalley* também dá origem a banda R no espectro Raman do grafeno bicamada rodado. Esse processo está representado nas Figuras 3.14. Nesse caso, o vetor de onda de rotação $p(\theta)$ conecta um estado eletrônico com vetor de onda k_{inter} (medido a partir do ponto K) a um estado eletrônico com vetor de onda k'_{inter} (medido a partir do ponto K'), como mostrado na Figura 3.14 (b). A partir da regra de seleção da conservação do momento, o vetor de onda do fônon envolvido no processo Raman pode ser relacionado com o vetor de onda rotacional por $Q_{inter} \approx p(\theta)$. Como mostrado na Figura 3.14 (a), este vetor de onda se encontra próximo do ponto K (ou K') da pzB. Porém é

mais conveniente trabalhar com o vetor de onda do fônon \mathbf{Q}'_{inter} (medido a partir do ponto K) que pode ser avaliado como $\mathbf{Q}'_{inter}(\theta) = \mathbf{p}(\theta) - \Gamma\mathbf{K}$, com módulo

$$Q'_{inter}(\theta) = \frac{4\pi}{3a} \sqrt{7 - 2\sqrt{3} \sin \theta - 6 \cos \theta}. \quad (3.13)$$

Uma vez que o acoplamento elétron-fônon perto do ponto K é muito forte para o ramo transversal ótico (iTO) do fônon e é esse ramo que domina o processo (*intervalley*) [23].

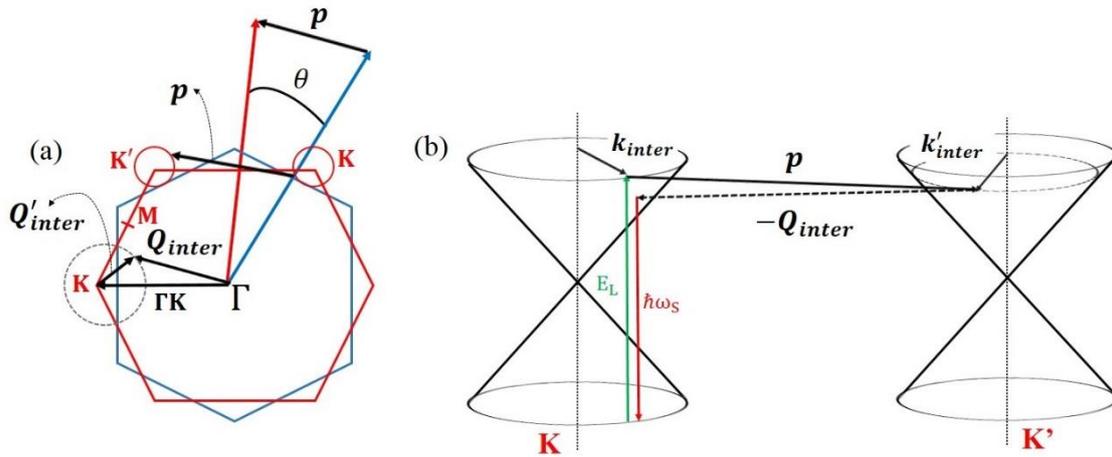


Figura 3.14- (a) pzB da parte superior e inferior das camadas de grafeno rodadas entre si por um ângulo θ grande; (b) esquema de um processo de dupla ressonância *intervalley*. Esse processo também envolve o espalhamento elástico do elétron por um potencial estático. Imagens retiradas e adaptadas de [23].

É importante destacar que \mathbf{Q}_{intra} e \mathbf{Q}'_{inter} são exclusivamente determinados pelo ângulo θ (ver equações (2.10) e (3.13)). Portanto, as frequências das bandas R' e R são fixadas para uma determinada rotação do ângulo θ entre as duas camadas de grafeno, não importando a energia do laser que está sendo usado no experimento. E isso é diferente do que acontece com as bandas D' e D, que são dispersivas - suas frequências aumentam com a energia do laser [28, 41]. A razão para esta diferença se encontra no espalhamento elástico dos elétrons no processo de dupla ressonância [23]. Resumidamente, no caso das bandas induzidas por defeitos (D e D'), o elétron é espalhado por barreiras de potenciais geradas por defeitos que geralmente são localizadas no espaço real [23]. Isso não acontece

para as bandas R' e R, cujo vetores de onda dos fônos Q_{intra} e Q'_{inter} são unicamente determinadas pelo vetor de onda de rotação p , que por sua vez, é determinado por θ [23].

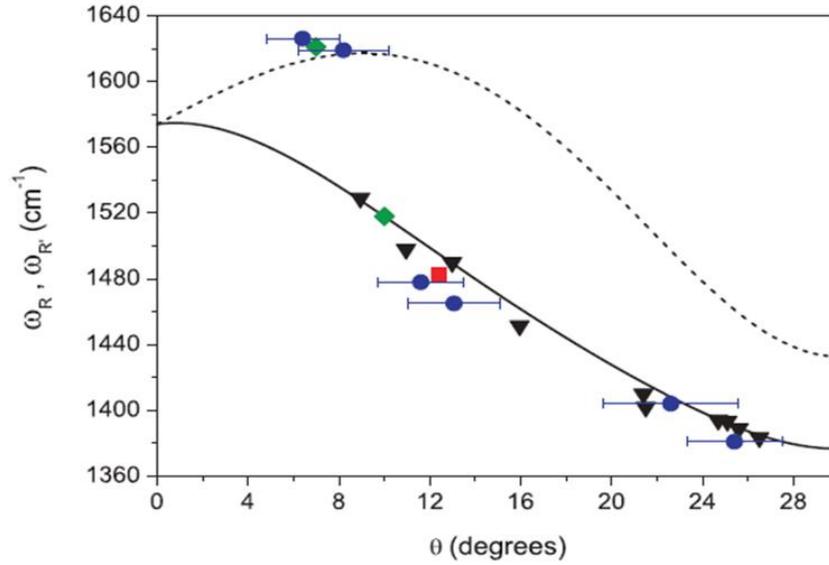


Figura 3.15 – Frequência das bandas R' ($\omega_{R'}$) (curva pontilhada) e R (ω_R) (curva preenchida) em função do ângulo de rotação θ . Os pontos nas curvas são dados experimentais. Imagem adaptada de [22].

Na Figura 3.15, é mostrada a frequência das bandas R' ($\omega_{R'}$) e R (ω_R) em função do ângulo de rotação θ . Então, sabendo a posição de uma dessas bandas no espectro Raman do grafeno, podemos estimar de maneira simples o ângulo θ de rotação entre as camadas de grafeno na amostra estudada. Por exemplo, a banda R se encontra em $\sim 1490 cm^{-1}$ no espectro em verde na Figura 3.11. Assim, a região de GBR apresenta um ângulo $\theta \sim 12^\circ$. A banda R' aparece em $\sim 1625 cm^{-1}$ no espectro em azul da Figura 3.11 e isso indica um ângulo $\theta \sim 7^\circ$.

4 REVISÃO DO CRESCIMENTO DE GRAFENO DE UMA OU DUAS CAMADAS EM FOLHAS DE COBRE POR LPCVD E APCVD

As maneiras mais comuns de se obter poucas camadas de grafeno, em especial monocamada e bicamada/bicamada rodada, encontradas na literatura são: a) esfoliação mecânica [3] e química [42, 43] de cristais de grafite; b) crescimento epitaxial de grafeno sobre substratos de carbetto de silício (*SiC*) [44]; c) deposição química na fase vapor (CVD, *chemical vapor deposition*) [45-52]. A síntese de poucas camadas de grafeno por deposição química na fase de vapor (CVD) é o método mais utilizado atualmente. A razão é que esse método é reprodutível, produz GR de poucas camadas em grandes áreas, e mais, pode-se controlar o empilhamento e o número de camadas do GR. Além disso, é possível transferir o grafeno crescido para qualquer tipo de substrato.

Nas próximas sessões serão abordados os fatores que são determinantes para formação de um filme de grafeno de alta qualidade. Nesse sentido, faremos agora uma espécie de revisão sobre o crescimento de poucas camadas de GR em folhas de cobre por CVD.

4.1 PRINCÍPIO DE CRESCIMENTO DE GRAFENO POR CVD EM FOLHAS DE COBRE

A síntese de grafeno em folhas de cobre usando a técnica CVD consiste em inserir um gás fonte de carbono (CH_4) e outros gases de arraste como o *Ar* e o H_2 na câmara onde se encontra um substrato catalizador (o cobre), sobre o qual queremos crescer o material de interesse (grafeno). O forno fornece calor para a câmara e a temperatura quebra as moléculas de gás. Assim, os átomos livres são depositados sobre o substrato (processo de difusão). Os três estágios de crescimento do grafeno em folhas de cobre por CVD são mostrados na Figura 4.1: (a) a folha de cobre com óxido nativo é tratada por meio do processo de recozimento em atmosfera de hidrogênio promovendo a redução do óxido, aumento do grão do cobre e a eliminação da maioria dos defeitos de superfícies presentes; (b) em seguida, é feita a exposição da folha de cobre ao metano e sítios uniformes de nucleação de grafeno começam a se formar. Os domínios (ou ilhas) podem, a princípio, possuir diferentes orientações de rede dependendo da orientação

REVISÃO DO CRESCIMENTO DE GRAFENO DE UMA OU DUAS CAMADAS EM FOLHAS DE COBRE POR LPCVD E APCVD

crystalográfica do cobre; (c) com o passar do tempo, os domínios de grafeno vão aumentando de maneira que eventualmente venham a coalescer e formar um filme contínuo [46].

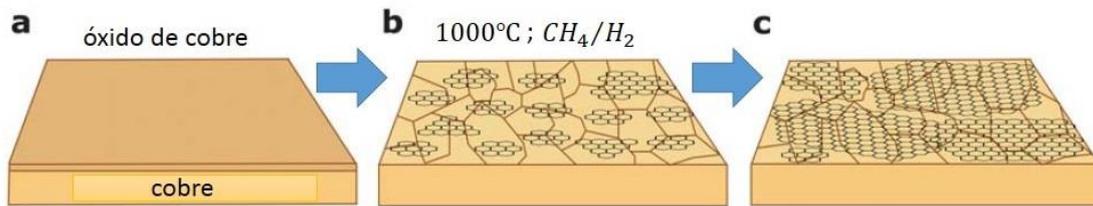


Figura 4.1- Estágios do crescimento do grafeno em cobre: (a) cobre com óxido nativo; (b) folha de cobre exposta a H_2/CH_4 em uma temperatura de $\sim 1000^\circ C$ que leva a nucleação de ilhas de grafeno; (c) o aumento dos flocos com diferentes orientações cristalográficas. Imagem adaptada de [46].

A Figura 4.2 mostra detalhadamente cada etapa do processo de crescimento do grafeno por CVD em folhas de cobre: (1) – ocorre o transporte dos reagentes por uma corrente de convecção forçada, onde o argônio é o gás de arraste; (2) – ocorre a ativação térmica redefinindo as moléculas iniciais dos reagentes; (3) – transporte dos reagentes modificados por difusão do gás por meio da corrente de convecção principal para o limite da camada; (4) – adsorção dos reagentes sobre a superfície do substrato de cobre; (5) – pequena dissolução e difusão de grandes quantidades de espécies no substrato de cobre; (6) – ativação térmica mediante processos de ativação de superfície, incluído a decomposição química (catálise), reação, migração para superfície de fixação (passos de nível atômico), incorporação e outras reações heterogêneas de superfície; (7) – saída de subprodutos da superfície do cobre; (8) – transporte dos subprodutos por difusão através da camada limite para a corrente principal de gás; (9) – transporte de subprodutos por convecção forçada para longe da região de deposição.

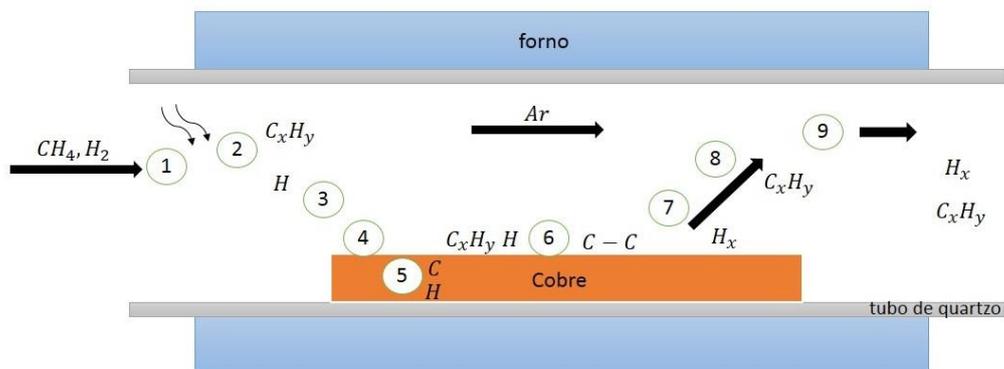


Figura 4.2- Diagrama esquemático da síntese de grafeno por CVD em folha de cobre. Basicamente, de 1-5 átomos de carbono e outras espécies de átomos e moléculas originados das reações químicas anteriores atingem a superfície do substrato de cobre. Em 6, mediante a processos de ativação de superfície o grafeno é depositado na superfície do cobre. De 7-9 os subprodutos das reações são levados embora pela corrente principal de gás.

REVISÃO DO CRESCIMENTO DE GRAFENO DE UMA OU DUAS CAMADAS EM FOLHAS DE COBRE POR LPCVD E APCVD

O crescimento de grafeno por CVD em folhas de cobre é auto-limitado. Isso significa que a folha de GR é depositada na superfície do cobre e o carbono passa a agir como um redutor da atividade catalítica do cobre (processo conhecido na literatura como “envenenamento” catalítico), devido ao fato de que, agora, o catalisador está protegido pela primeira camada de GR, e com isso o processo se interrompe. Isso é o principal fator que dificulta um crescimento com maior controle de grafeno bicamada. Contudo, Para permitir o crescimento contínuo de bicamada de grafeno, uma razão de H_2/CH_4 muito mais elevada pode ser utilizada para quebrar o efeito auto-limitante [51, 53]. Nie et al [48], em seus estudos, mostram que a segunda camada de GR cresce sob a primeira camada já depositada, “como um bolo de casamento invertido”. E isso dificulta o crescimento contínuo de uma segunda camada, pois nesse modelo as duas camadas deveriam crescer ao mesmo tempo, o que não acontece. Na verdade, a segunda camada, depositada sob a camada já existente, cresce lentamente em comparação com a camada já depositada [45, 48].

4.1.1 SISTEMA CVD

O sistema CVD é composto por controladores de fluxo de gases, um tubo de quartzo, um forno que atinge temperaturas superiores a 1200°C e que tenha suporte para o encaixe do tubo de quartzo e uma bomba de vácuo (no caso do crescimento a baixa pressão). Na Figura 4.3 é ilustrado um sistema típico CVD evidenciando suas partes mais significativas.

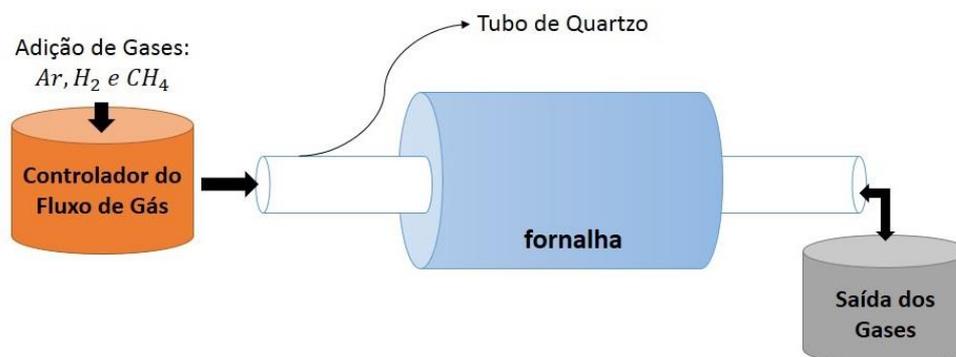


Figura 4.3 – Esquema de um típico sistema CVD ilustrando suas partes mais importantes: controladores de gás, forno + tubo de quartzo e saída de gás (ou bomba de vácuo para o crescimento LPCVD).

REVISÃO DO CRESCIMENTO DE GRAFENO DE UMA OU DUAS CAMADAS EM FOLHAS DE COBRE POR LPCVD E APCVD

Na Figura 4.4, é mostrada uma fotografia do sistema CVD usado no laboratório de matérias de carbono na UFJF para o crescimento de poucas camadas de grafeno.



Figura 4.4- Fotografia do sistema CVD usado para crescer poucas camadas de grafeno no laboratório de materiais de carbono na UFJF.

A técnica CVD apresenta dois modos operacionais, são eles: o LPCVD (do inglês *Low Pressure Chemical Vapor Deposition*) para pressões na faixa de 10^{-4} a 10^{-1} Torr e APCVD (do inglês *Ambient Pressure Chemical Vapor Deposition*) para pressões ambiente. É fato que estes métodos são distintos, uma vez que a cinética de interação é diferente em cada tipo de operação. Porém, eles são equivalentes quando se procura sintetizar grafeno de poucas camadas (em particular mono e bicamada). Nesse sentido, pode-se usar qualquer um dos métodos para produzir grafeno de uma [50, 54-56] ou duas camadas [48, 51, 53, 57-59].

Nesse trabalho usamos os dois modos de operação, o LPCVD e o APCVD. Contudo, foi com o modo APCVD que obtivemos os resultados esperados para o crescimento de GBR.

4.1.2 O SUSTRATO CATALIZADOR - O COBRE

Uma variedade de metais de transição [46, 47] já foram testados na síntese de grafeno. Os metais de transição agem como catalisadores no processo de decomposição do hidrocarboneto, onde os átomos de carbono dissociados vão sendo absorvidos pelas camadas do metal, ou se difundem na superfície resultando na formação do grafeno posteriormente. Dois mecanismos de crescimento de grafeno são discutidos na literatura, atualmente. O primeiro trata do crescimento por meio da formação de um precipitado, em

que os átomos de carbono primeiramente se dissolvem no metal e, somente durante o processo de resfriamento, ao ser expelido para superfície, o precipitado vai se transformando em grafeno [1]. Assim, durante o processo de resfriamento, devido à mudança na solubilidade de carbono, os átomos de carbono são expelidos para superfície do material. Esse mecanismo está associado aos metais de transição que formam algum tipo de carbetos, como o níquel, devido à forte interação entre o metal e o átomo de carbono, e favorece a fabricação de grafeno de múltiplas camadas (grafite). O segundo mecanismo trata de um processo de difusão, em que os átomos de carbono permanecem ou são difundidos na superfície do metal, formando o GR imediatamente sobre a superfície do metal. Esse mecanismo ocorre nos metais que não apresentam a fase binária de carbetos, como o cobre, e que apresenta baixa solubilidade de carbono. Esse tipo de mecanismo favorece o crescimento de grafeno de uma ou duas camadas [1, 60]. A maior vantagem do cobre com relação aos demais substratos analisados é baixa solubilidade de carbono [46].

O processo de crescimento do grafeno é fortemente afetado pela qualidade da superfície do cobre. A microtopografia do cobre afeta a uniformidade do GR, enquanto que a pureza do filme de cobre determina o número de camadas crescidas. Então, além da baixa solubilidade, o que influencia o crescimento do GR é o estado de oxidação da superfície do cobre. Em geral, o cobre apresenta em sua superfície uma camada de óxido nativo, CuO e Cu_2O , que reduz sua atividade catalítica. Logo, pode-se fazer um tratamento químico (com ácido acético, ácido nítrico, por exemplo) para fazer uma redução da camada de óxido. Outro processo realizado com a finalidade de reduzir óxido nativo é fazer um tratamento térmico do cobre em atmosfera de H_2 durante o processo CVD, antes da inserção da fonte de carbono. Esse recozimento serve também para aumentar o tamanho dos grãos de cobre, reorganizando a morfologia da superfície, extinguindo defeitos estruturais e proporcionando um melhor crescimento dos flocos de grafeno [50].

4.1.3 GASES USADOS NO CRESCIMENTO CVD DO GRAFENO

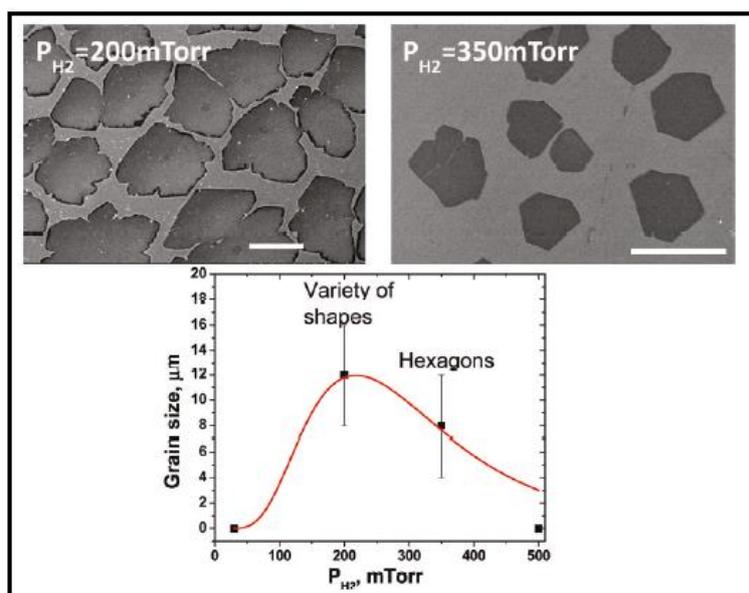
Os gases mais usados no processo de crescimento de grafeno encontrado na literatura são: argônio (Ar), hidrogênio (H_2) e metano (CH_4). O argônio é um gás inerte. Neste processo, ele é utilizado como gás de “arraste” que ajuda a limpar o interior do tubo

REVISÃO DO CRESCIMENTO DE GRAFENO DE UMA OU DUAS CAMADAS EM FOLHAS DE COBRE POR LPCVD E APCVD

de quartzo onde ocorrerá o crescimento do GR. Ele também é utilizado durante o processo de crescimento, para diminuir a interação do substrato com impurezas, ou mesmo para diluir outros gases que vão interagir com o substrato. Já o hidrogênio apresenta uma função dupla. Uma delas é passivar o carbono, o que induz o crescimento de poucas camadas. Sua segunda função é de agir como um *etching* de superfície que controla a morfologia e o tamanho do grão de grafeno, além de reduzir os óxidos de cobre. E mais, a taxa de crescimento tem um máximo como função da pressão parcial de hidrogênio, assim como o tamanho e a morfologia dos grãos de GR [50]. Por fim, o metano é utilizado como fonte de carbono. O controle da pressão parcial desse gás permite obter uma densidade menor ou maior de sítios de nucleação, interferindo nos tamanhos dos grãos e possibilitando uma síntese mais controlada e uniforme do grão do grafeno de poucas camadas [61].

4.1.4 PRESSÃO PARCIAL DE H_2 NO CRESCIMENTO

O processo de crescimento de grafeno por LPCVD ou APCVD sofre forte influência da pressão parcial dos gases inseridos na câmara de síntese. Na Figura 4.5 é mostrada a variação do tamanho dos grãos em função da pressão de H_2 durante a etapa de crescimento para um processo LPCVD. Percebe-se que existe uma região de máximo onde a pressão de hidrogênio promove grãos maiores, mas os sítios de nucleação assumem diferentes formas. Para outras regiões com valores diferentes de pressão parcial, o tamanho dos grãos é menor, mas os sítios possuem formas bem específicas, como no caso das formas hexagonais para pressão de H_2 de 350 *mtorr* [50].



REVISÃO DO CRESCIMENTO DE GRAFENO DE UMA OU DUAS CAMADAS EM FOLHAS DE COBRE POR LPCVD E APCVD

Figura 4.5 – Dependência da forma dos grãos de grafeno com a pressão parcial de hidrogênio na fase de crescimento para o processo LPCVD. A barra de escala corresponde à **10 μm** . Imagens adaptadas de [50].

Para um processo APCVD, não se observa crescimento de grafeno para pressões de hidrogênio muito baixas [50]. Para pressões de hidrogênio intermediárias, próximas as taxas máximas de crescimento, os grãos apresentam forma de borda mais irregulares, e há também o surgimento de duas ou mais camadas de grafeno com orientações irregulares com relação à primeira camada (Figura 4.6). Hexágonos quase perfeitos são observados para pressões de hidrogênio mais elevadas ($> 10 \text{ torr}$ para $30 \text{ ppm } \text{CH}_4$) e o seu crescimento cessa a um tamanho que é dependente da pressão de hidrogênio. Na Figura 4.6 é apresentada a dependência da forma dos grãos de GR com a pressão parcial do hidrogênio para um processo APCVD [50].

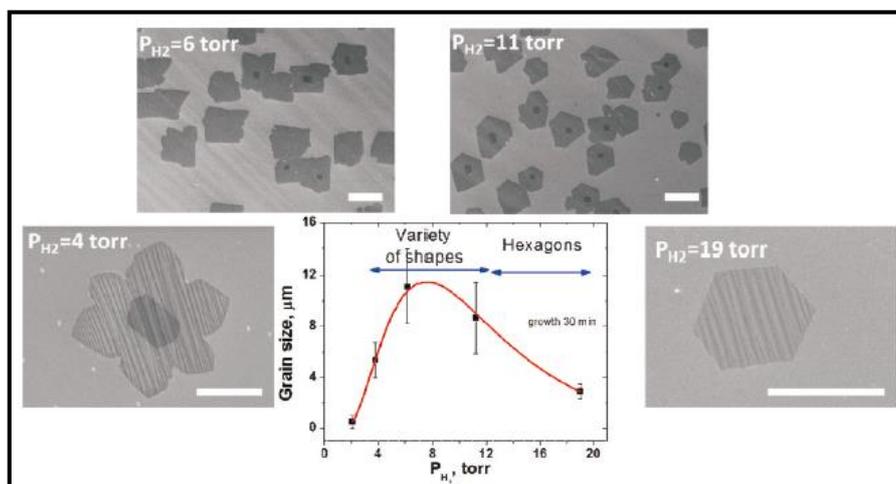


Figura 4.6- Dependência da forma dos grãos de grafeno com a pressão parcial de hidrogênio na fase de crescimento para o processo APCVD. A barra de escala corresponde à **10 μm** . Imagens adaptadas de [50].

4.1.5 TEMPERATURA NA FASE DE CRESCIMENTO

A temperatura fixa durante o crescimento afeta a taxa de reação e também a microestrutura do filme depositado. Por exemplo, baixas temperaturas fazem com que a folha de grafeno tenha grãos pequenos devido à diminuição do comprimento de difusão do carbono dissociado, e isso não é o desejável, já que grãos maiores favorece o processo de coalescência das ilhas, o que leva ao crescimento contínuo dos filmes de grafeno. A principal influência da temperatura no crescimento está relacionada ao tamanho e à quantidade de sítios de nucleação (Figura 4.7 (a)-(d)). Para baixas temperaturas, menores que 1273K, o número de sítios aumenta (Figura 4.7 (a)-(c)), por que o comprimento de difusão do carbono diminui, de modo que promove a formação de novos sítios de nucleação. No entanto, o tamanho dos grão já formados aumenta com a adição dos átomos de carbono, mas se forma pequenos aglomerados de grafeno [61].

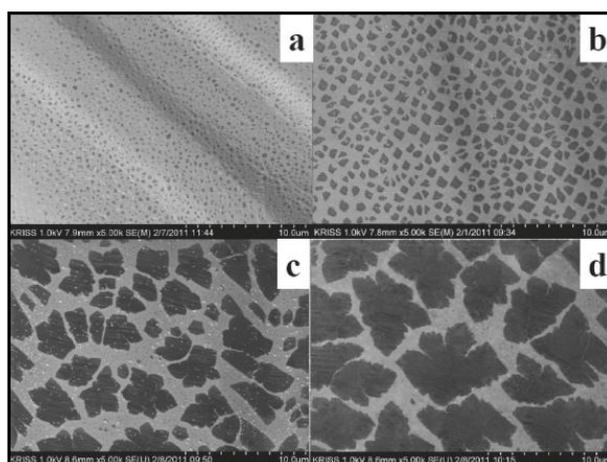


Figura 4.7 – Imagem (MEV) do crescimento de grafeno em função da temperatura com $H_2/CH_4 = 2/35$ e tempo de crescimento de 20s: (a) 1213K, (b) 1253K, (c) 1273K e (d) 1303K;. Imagens adaptadas de [61].

Observando a Figura 4.7, as ilhas começam a crescer em tamanho (b-d), porque a temperatura aumenta o comprimento de difusão do carbono. Nesse estágio a densidade de sítios é suficientemente grande para que os átomos de carbono possam alcançar facilmente essas ilhas por processo de difusão. A formação de novos sítios de nucleação só é possível se uma situação de supersaturação for obtida. Essa supersaturação aumenta com o aumento da temperatura, bem como o aumento da taxa de decomposição do CH_4 [61]. Na Figura 4.8, é mostrada a densidade de sítios de nucleação em função da temperatura de crescimento para diferentes condições de crescimento. Percebe-se que à medida que a temperatura do processo diminui, há um aumento expressivo no número de sítios. Nota-se que, para baixas temperaturas a variação na densidade de sítios é pequena.

REVISÃO DO CRESCIMENTO DE GRAFENO DE UMA OU DUAS CAMADAS EM FOLHAS DE COBRE POR LPCVD E APCVD

No entanto, acima de 1273K (0,78 na Figura 4.8) a variação se torna grande e isso dá um indicativo de que processo de coalescência ocorre por meio do processo conhecido por “*smoluchowski ripening*” (difusão das ilhas sobre a superfície do substrato), que acontece por meio da difusão e agregação das ilhas [61]. Além disso, por meio da inclinação das curvas, observa-se que a barreira de migração das ilhas de carbono é dependente da taxa de fluxo de CH_4 [61].

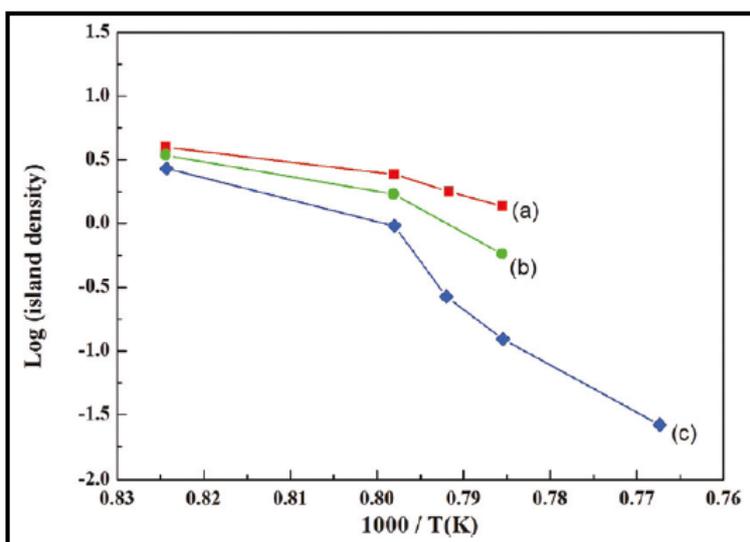


Figura 4.8- Densidade de ilhas de grafeno em função de $1000/T$, onde T é a temperatura de crescimento: curva em vermelho $H_2/CH_4 = 1:5$, 10s; curva em verde $H_2/CH_4 = 2:7$, 10s; curva em azul $H_2/CH_4 = 2:35$, 20s. Imagens adaptadas de [61].

5 MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA A SÍNTESE DE GRAFENO POR CVD

Nessa sessão apresentaremos os detalhes experimentais para a síntese de GR em folhas de cobre por CVD. Nesse sentido, mostraremos os processos experimentais que utilizamos desde a preparação dos substratos de cobre até transferência do grafeno crescido para substratos diversos, usando os processos LPCVD e APCVD.

5.1.1 PREPARAÇÃO DAS FOLHAS DE COBRE

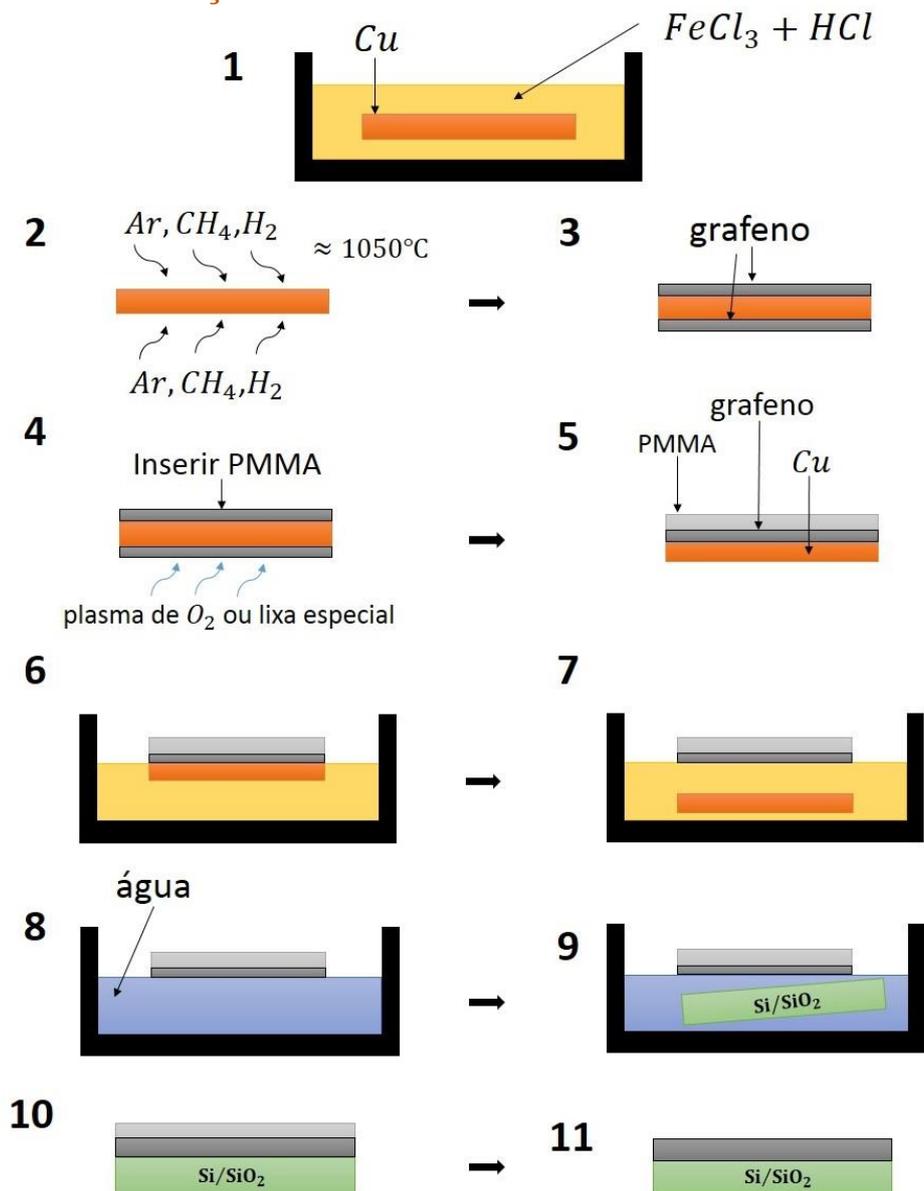


Figura 5.1 – Fluxograma ilustrando todo processo CVD, desde a preparação da folha de cobre até a transferência do grafeno crescido para o substrato desejado.

MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA A SÍNTESE DE GRAFENO POR CVD

O crescimento do grafeno é feito em folhas de cobre policristalinas de 0,025mm de espessura. As folhas de cobre são levadas a um banho em uma solução de 5g de $FeCl_3$, 10 ml de HCl e 100 ml de água DI (etapa 1 na Figura 5.1) para uma breve redução/polimento da superfície do cobre. Isto permite remover grande parte dos óxidos nativos da superfície do cobre. Essa etapa é realizada em um banho de ultrassom ~ 40s. Depois disso, as folhas de cobre são colocadas em água DI para remoção de vestígios remanescentes da solução. Secamos as folhas com jatos de nitrogênio (N_2) e as cortamos no formato desejado para o crescimento – geralmente retângulos de 1x2 cm. Assim, terminada a preparação das folhas de cobre, as introduzimos no interior do tubo de quartzo (que faz parte do sistema CVD ilustrado nas Figuras 4.3 e 4.4) e o processo de crescimento CVD do grafeno pode ser iniciado.

5.1.2 TRANSFERÊNCIA DO GRAFENO CRESCIDO SOBRE O COBRE PARA OUTRO SUBSTRATO

A folha de cobre após crescimento apresenta grafeno em ambas as faces, como indicado na Figura 5.1(3). Pelo nosso método de transferência, só é possível aproveitar o GR de uma das faces, então escolhemos uma delas (a face exposta diretamente aos gases) e cobrimos a face escolhida com um filme de polimetil-metacrilato (PMMA), como mostrado na Figura 5.1(4). O PMMA, além de proteger o GR de contaminações durante o processo, serve para dar sustentação/estabilidade mecânica ao após a remoção do cobre abaixo dele. Em seguida, levamos a amostra a uma câmara de corrosão por ozônio e retiramos o grafeno da face desprotegida. O GR é retirado do cobre usando um processo de corrosão desse metal como ilustrado no processo da Figura 5.1(6)-(7). Terminada essa etapa, “pescamos” a membrana flutuante de grafeno + PMMA da solução, e colocamos essa membrana em uma vasilha com água DI para limpeza de impurezas e contaminação do grafeno, como descrito na Figura 5.1 (8). Repetimos essa etapa pelo menos por seis vezes, durante o qual a água DI é trocada cada 30 minutos. Como dito acima, isso é feito para garantir uma maior limpeza do filme de GR. No fim desses banhos com água DI o grafeno está pronto para ser transferido para qualquer substrato desejado, exceto substratos que solubilizem em água.

Para avaliarmos a qualidade da transferência, geralmente fazemos a “pesca” (etapa (9)) com substrato de (Si/SiO_2) com 300 nm de (SiO_2), pois com esse tipo de substrato podemos identificar por contraste óptico em um microscópio óptico se há ou não

grafeno e também estimar o número de camadas do GR no filme. Finalmente, temos que remover o filme de PMMA do grafeno (etapa 10). Isso é feito deixando a amostra em banho de acetona por 24h, depois a amostra é colocada em uma nova acetona e então é levada a 45°C por 20min. Depois desse processo, a amostra é resfriada e levada a um banho de álcool isopropílico (C_3H_7OH) por 40min. Assim, o grafeno está pronto para ser caracterizado (ver etapa (11)). Na Figura 5.2 são apresentadas imagens do processo de transferência, desde a corrosão do cobre até a “pesca” para o substrato final, do grafeno realizado no laboratório de materiais de carbono da UFJF.



Figura 5.2 Principais etapas do processo de transferência dos filmes de grafeno. À esquerda o filme de grafeno + PMMA é corroído pela solução de ($FeCl_3 + HCl$). Em seguida, o filme de grafeno + PMMA (centro da figura) é retirado da solução e colocado/transferido para seis banhos com água DI. Por fim (quadro à direita), o grafeno é “pescado” com substrato final de seu interesse, normalmente substrato de Si/SiO_2 com 300 nm de SiO_2 .

5.2 DETERMINAÇÃO DO ÂNGULO DE ROTAÇÃO DO GRAFENO BICAMADA RODADO

Em nosso estudo, usamos o método reportado por *Carozo et al* [22, 23] para determinar o ângulo de rotação entre as duas camadas de grafeno. Contudo, em muitos espectros não obtivemos bandas R ou R' intensas o suficiente para serem referências do ângulo de rotação. De fato, as intensidades das bandas R' ou R são fracas para energias do laser incidente fora da ressonância. Assim, quando não tivermos certeza das frequências das bandas R' ou R, usaremos principalmente as características da banda 2D

MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA A SÍNTESE DE GRAFENO POR CVD

para determinar o número de camadas, distinguir o empilhamento entre as camadas e consequentemente determinar a faixa aproximada do ângulo de rotação do GBR. Isso é possível porque a banda 2D é mais sensível à mudanças dos ângulos de rotação [20].

A Tabela 5.1 apresenta as características da banda 2D que nos permite estimar o tipo de empilhamento das camadas de grafeno e os ângulos de rotação do GBR para uma excitação de laser cujo $\lambda = 532 \text{ nm}$.

	FWHM – 2D	I_{2D}/I_G
Monocamada (1L)	$26\text{cm}^{-1} - 32\text{cm}^{-1}$	1,5 – 4
Bicamada AB	$42\text{cm}^{-1} - 50\text{cm}^{-1}$	1,2 – 1,5
$\theta \leq 10^\circ$	$39\text{cm}^{-1} - 50\text{cm}^{-1}$	0,3 – 1,0
$10 \leq \theta \leq 13^\circ$	$33\text{cm}^{-1} - 38\text{cm}^{-1}$	0,5 – 0,8
$14 \leq \theta \leq 20^\circ$	$32\text{cm}^{-1} - 42\text{cm}^{-1}$	1,2 – 3
$20 \leq \theta \leq 30^\circ$	$21\text{cm}^{-1} - 27\text{cm}^{-1}$	4,2 – 5
Tricamada (3L)	$51\text{cm}^{-1} - 62\text{cm}^{-1}$	0,3 – 0,9

Tabela 5-1- Faixa aproximada da largura máxima à meia altura e da razão das intensidades das bandas 2D e G para o grafeno monocamada, bicamada AB, GBR e tricamada.

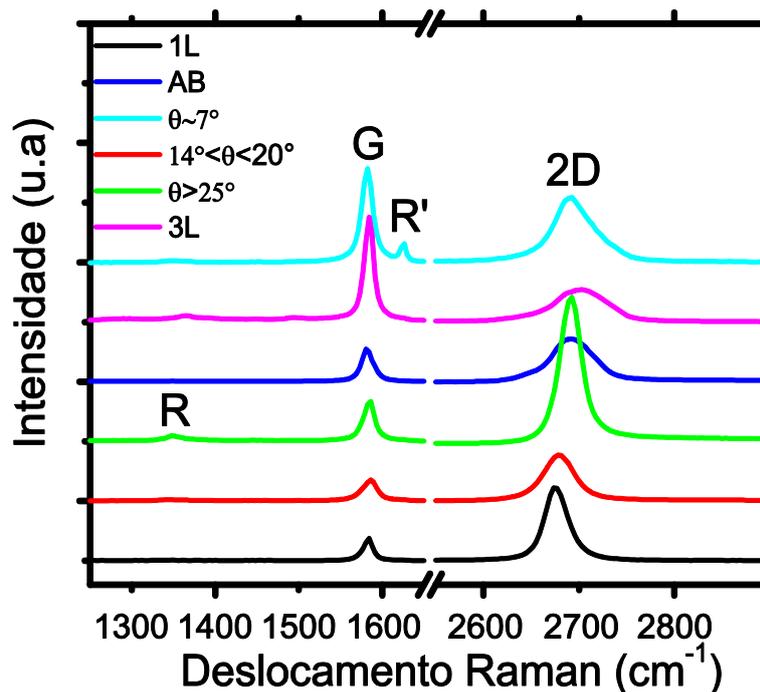


Figura 5.3 - Espectros Raman característicos de amostras de grafeno de poucas camadas.

Podemos observar pela Tabela 5.1 que as características da banda 2D para o GBR com ângulos médios ($14^\circ \leq \theta \leq 20^\circ$) e ângulos grandes ($20^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$) são muito parecidas com as de uma monocamada de grafeno. Para ângulos pequenos ($\theta \leq 10^\circ$), as características Raman da banda 2D e consequentemente o espectro Raman são mais próximas do grafeno de 2-3 camadas. No ângulo crítico, aqui $\theta_c \approx 12,5^\circ$, a razão I_{2D}/I_G

se torna muito pequena, pois a intensidade da banda G está em ressonância com a linha de laser (532 nm). A medida em que se afasta da condição ressonância ($10^\circ \leq \theta \leq 13^\circ$), a banda G ainda se encontra mais intensa do que a banda 2D e as características da banda 2D são mostradas na quarta linha da Tabela 5.1.

Na Figura 5.3 mostramos alguns espectros Raman característicos dos tipos de grafeno apresentados na Tabela 5.1. O espectro em preto se refere a uma monocamada de grafeno, pois o FWHM-2D é de $\sim 26 \text{ cm}^{-1}$ e $I_{2D}/I_G \sim 3,4$. No espectro em vermelho, FWHM-2D é de $\sim 35 \text{ cm}^{-1}$ e $I_{2D}/I_G \sim 2,2$ e nessa faixa temos um GBR com ângulo entre $14^\circ \leq \theta \leq 20^\circ$. O espectro em verde claro apresenta uma banda R em $\sim 1532,0 \text{ cm}^{-1}$ o que indica um ângulo $\sim \theta \geq 25^\circ$ [22, 23]. Contudo, características desse espectro como, FWHM-2D de $\sim 24 \text{ cm}^{-1}$ e $I_{2D}/I_G \sim 4,2$ são suficientes para confirmar que o ângulo de rotação está nessa faixa. No espectro em azul escuro, temos uma FWHM-2D de $\sim 45 \text{ cm}^{-1}$ e $I_{2D}/I_G \sim 1,5$, o que indica um grafeno bicamada com empilhamento AB. O espectro em rosa, mostra uma FWHM-2D de $\sim 56 \text{ cm}^{-1}$ e $I_{2D}/I_G \sim 0,3$, o que indica um grafeno de 3-4 camadas. Por fim, o espectro em azul claro apresenta uma FWHM-2D de $\sim 45 \text{ cm}^{-1}$ e $I_{2D}/I_G \sim 0,7$ e isso são características de um GBR com $\theta \leq 10^\circ$. Porém, a banda R' em $\sim 1624 \text{ cm}^{-1}$ indica com mais precisão um ângulo $\theta \sim 7^\circ$ [22, 23].

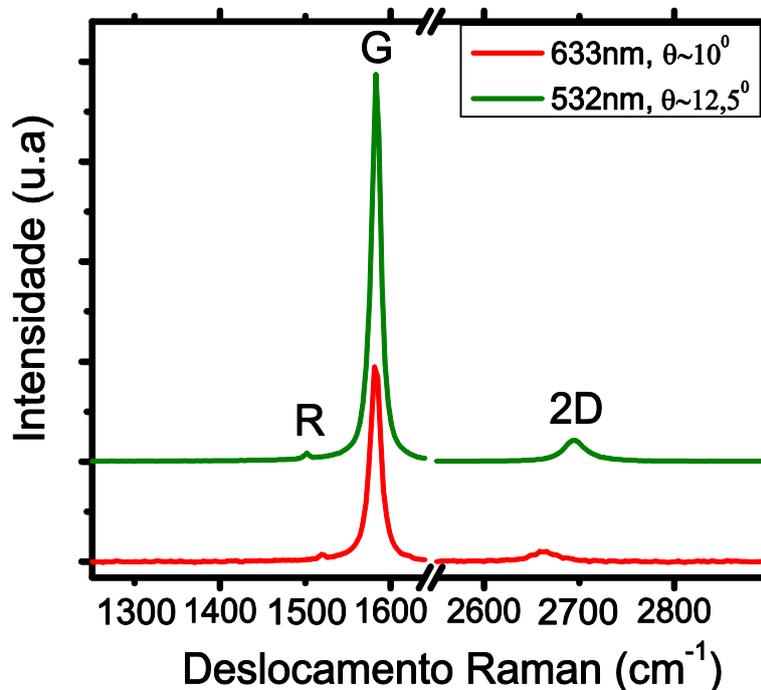


Figura 5.4- Espectros Raman do GBR mostrando a banda G próxima da ressonância para diferentes excitações de laser. No espectro em vermelho, a banda R em $\sim 1530 \text{ cm}^{-1}$ indica um ângulo de aproximadamente $\theta \sim 10^\circ$. O espectro em verde apresenta um banda R em $\sim 1490 \text{ cm}^{-1}$, o que indica um ângulo aproximado de $\theta \sim 12,5^\circ$.

Próximo do θ_c , a energia entre as singularidades de VHS nas bandas de valência e de condução é ressonante com a energia do laser incidente. Isso gera um aumento da absorção óptica do GBR, fazendo com que a intensidade da banda G aumente significativamente [22, 25]. Por exemplo, para uma excitação cujo comprimento de onda do laser é de $\lambda = 532 \text{ nm}$, esse aumento da intensidade da banda G ocorre para um ângulo $\theta_c \approx 12,5^\circ$. Para um $\lambda = 633 \text{ nm}$, esse fenômeno de ressonância ocorre para um ângulo $\theta_c \approx 10,5^\circ$ [25]. Na Figura 5.4 mostramos os espectros Raman do GBR para ângulos próximo do θ_c .

5.3 SÍNTESE DE GRAFENO BICAMADA RODADO POR CVD

Nesta sessão, apresentaremos os resultados dos crescimentos de GBR, utilizando-se LPCVD e APCVD.

5.3.1 CRESCIMENTO POR LPCVD

5.3.1.1 METODOS EXPERIMENTAIS

Antes de cada síntese, o substrato de cobre foi tratado em um banho de ácido nítrico afim de remover os óxidos nativos da superfície do substrato. O crescimento de grafeno por LPCVD constitui-se de quatro etapas fundamentais: aquecimento; tratamento térmico do substrato catalisador (recozimento), crescimento e resfriamento. No aquecimento, o substrato de cobre é exposto a um fluxo de hidrogênio (H_2), onde sua temperatura era elevada até 1000°C a uma taxa de $30^\circ\text{C}/\text{min}$. Em seguida, acontece a etapa de tratamento térmico do cobre. Nessa etapa, o cobre ainda é mantido a uma temperatura 1000°C com um determinado fluxo de hidrogênio (H_2) por 60 min , para retirar os óxidos e diminuir os defeitos estruturais [50]. Após o tratamento térmico, inicia-se a etapa de crescimento do grafeno com a inserção do metano CH_4 . Ainda nessa etapa é mantido o fluxo de hidrogênio (H_2) e uma temperatura constante de 1000°C . *Hwang, C., et al* [61], mostraram que nessa temperatura o comprimento da decomposição do metano é máximo, e isso leva a um aumento do tamanho das ilhas de grafeno.

MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA A SÍNTESE DE GRAFENO POR CVD

Consequentemente, as ilhas maiores vão incorporando as menores e o filme contínuo de grafeno é formado via processo de coalescência dessas ilhas. Fixamos o tempo de crescimento em 150 *min*. Posteriormente, o filme é resfriado até atingir a temperatura ambiente mantendo os fluxos de CH_4 e H_2 constantes. O processo de resfriamento dura em torno de 30 minutos. A Figura 5.5 resume de maneira sistemática as etapas CVD descrita nesse parágrafo.

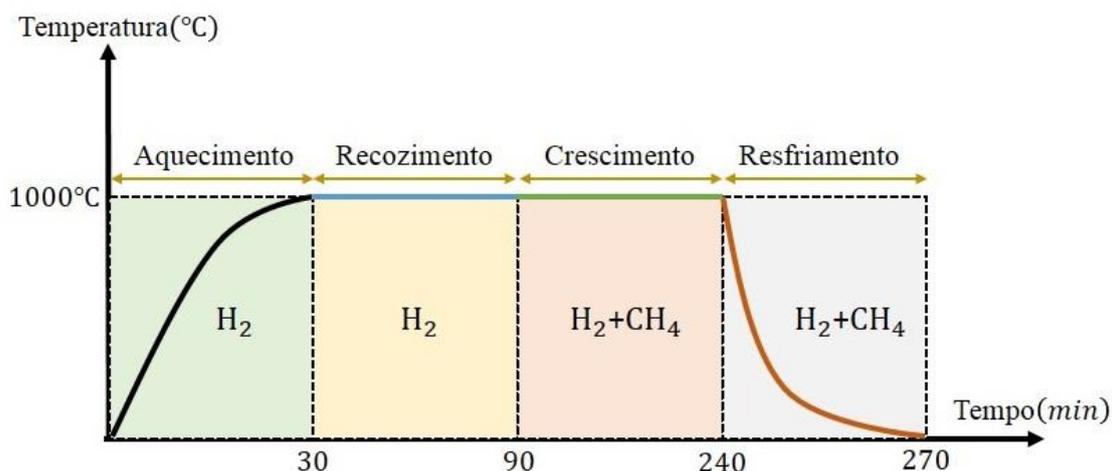


Figura 5.5- Etapas CVD para o crescimento de grafeno.

É importante destacar que o vácuo em nosso sistema CVD era realizado por meio de uma bomba de vácuo turbo molecular. Não possuímos um medidor de pressão em nosso sistema CVD, porém estimamos nossa pressão base de trabalho em $\approx 1 \times 10^{-5}$ torr. Após o processo de síntese, cada amostra foi transferida para um substrato de Si/SiO_2 (~ 300 nm de SiO_2), pelo processo mostrado na Figura 5.1. Observamos, por microscopia óptica, os materiais sintetizados afim de controlar a qualidade e a uniformidade geral dos filmes de grafeno, antes de realizar as medidas Raman. Posteriormente, procedemos a uma análise Raman das amostras usando um laser de 532 nm de comprimento de onda, uma potência de 2 mW e um tempo de aquisição de 60s.

5.3.1.2 INFLUÊNCIA DA PRESSÃO DE H_2 DURANTE O AQUECIMENTO E TRATAMENTO TÉRMICO DO COBRE

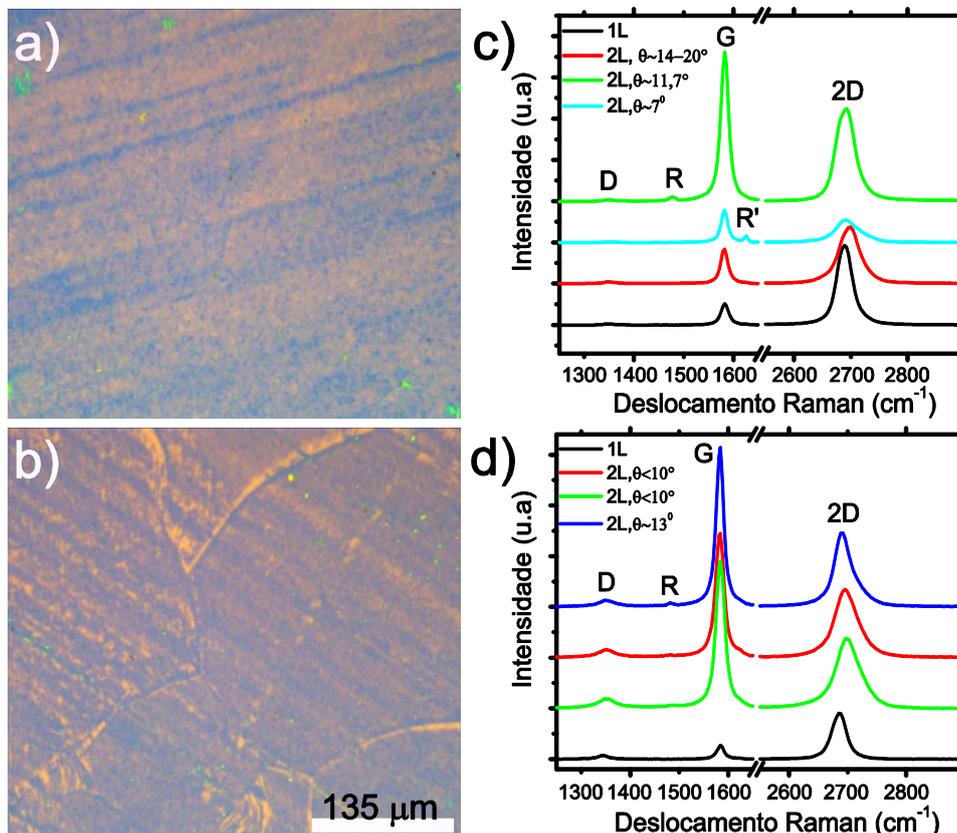
Nessas primeiras sínteses, cujo parâmetros são mostrados na Tabela 5.2 avaliamos o impacto da pressão parcial de H_2 nas etapas de aquecimento e tratamento térmico do substrato de cobre. É importante registrar que avaliamos inúmeras sínteses, porém apresentaremos sempre as mais representativas, uma vez que as demais sínteses seguem a mesma tendência das que são apresentadas e a discussão de todos resultados seria

MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA A SÍNTESE DE GRAFENO POR CVD

repetitivo e desnecessário. Fixamos a relação entre os fluxos de CH_4 e H_2 na etapa de crescimento em uma razão de 1:2 [1, 50]. Nas Figura 5.6 (a)-(b) observamos imagens de microscopia óptica referente às sínteses 1 e 2. A tonalidade roxa escura observada nessas imagens indica a presença de múltiplas camadas de grafeno formadas por pequenas ilhas de nucleação que não conseguiram coalescer. Na Figura 5.6 (b), além de uma elevada densidade de sítios de nucleação, percebemos também rasgos no filme de grafeno. Segundo *Tiano W, et al* [1], elevados fluxo de H_2 nas etapas de aquecimento e tratamento térmico faz com que o H_2 seja absorvido e dissociado pela superfície do cobre. Na etapa de resfriamento, quando o grafeno está terminado de ser formado, as moléculas de H_2 precipitam e voltam a dissolver átomos de carbono do grafeno gerando novamente moléculas de CH_4 . E isto provoca rasgos na superfície do material. Nesse sentido, altos fluxos de H_2 durante as etapas de aquecimento e tratamento térmico não são ideais para produção de filmes contínuos de grafeno.

Síntese	Aquecimento H_2 (sccm)	Recozimento H_2 (sccm)	Crescimento(sccm)	
			H_2	CH_4
1	68	68	50	25
2	90	90	50	25

Tabela 5-2- Processo de crescimento de grafeno em condições LPCVD com variação da pressão parcial de H_2 nas etapas de aquecimento e tratamento térmico do substrato de cobre.



MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA A SÍNTESE DE GRAFENO POR CVD

Figura 5.6- Em (a)-(b), Imagens de microscopia óptica do grafeno crescido em condições LPCVD, com variação da pressão parcial de H_2 nas etapas de aquecimento e tratamento térmico do cobre. (c)-(d), espectros Raman do grafeno em pontos aleatórios de cada amostra. A figura (a) compartilha a mesma escala indicada em (b).

As Figura 5.6 (c)-(d) mostram uma série de espectros Raman de pontos aleatórios de cada uma das amostras. Os espectros Raman da Figura 5.6 (c) foram obtidos da amostra 1. O espectro em preto mostra a presença da banda G em $\sim 1583\text{ cm}^{-1}$. A banda 2D se encontra em $\sim 2689\text{ cm}^{-1}$ e tem uma largura máxima à meia altura (FWHM) de 28 cm^{-1} . A razão entre as bandas 2D e G é de $I_{2D}/I_G \sim 3,5$. Essas características Raman indicam a presença de uma monocamada de grafeno de fundo cobrindo todo substrato. Como mostrado anteriormente, além de múltiplas camadas, essa amostra está coberta também por pequenas regiões de GBR. Por exemplo, na Figura 5.6 (c) o espectro em azul mostra a presença de uma banda 2D em $\sim 2693\text{ cm}^{-1}$ com FWHM-2D de 44 cm^{-1} e uma razão $I_{2D}/I_G \sim 0,7$. A banda R' está na posição de $\sim 1625\text{ cm}^{-1}$, o que significa que GBR têm um ângulo de $\theta \sim 7^\circ$ entre as camadas [22, 23]. Nessa amostra, observamos outros GBR como mostrado pelo espectro verde da Figura 5.6 (c). Nesse espectro notamos a presença de uma banda R em $\sim 1477\text{ cm}^{-1}$ indicando um ângulo de $\theta \sim 12^\circ$ entre as camadas de GBR [22, 23]. Outros espectros, como o espectro em vermelho nessa mesma figura permitem mostrar a presença de GBR com ângulo $14^\circ \leq \theta \leq 20^\circ$. Mesmo quando as banda Raman R' e R não aparecem, determinamos a faixa aproximada do ângulo de rotação com base nas características do espectro [20]. O espectros Raman em preto na Figura 5.6 (d) (referentes à amostra em (b)), onde a banda 2D apresenta uma largura máxima à meia altura (FWHM) de 26 cm^{-1} e intensidade relativa $I_{2D}/I_G \sim 3,3$, indica a presença de uma monocamada de grafeno de fundo. Contudo, essa amostra é coberta por regiões de múltiplas camadas, contendo também regiões de GBR. Analisado os espectros Raman da Figura 5.6 (d) (referentes à amostra em (b)) percebemos uma banda D muito mais intensa ($I_D/I_G \sim 0,3$) se comparada com a da primeira síntese. Isso indica presença de defeitos estruturais, como rachaduras (ver Figura 5.6 (b)), causados por meio do elevado fluxo de H_2 nas etapas de aquecimento e tratamento térmico do cobre. Em contraste, os espectros Raman da Figura 5.6 (c) (síntese 1) nos mostra uma banda D com baixa intensidade ($I_D/I_G \sim 0,1$), indicando que a pressão parcial de H_2 mantida nas etapas de aquecimento e tratamento térmico é favorável para o crescimento de grafeno com boa qualidade cristalina.

5.3.1.3 INFLUÊNCIA DA PRESSÃO DE H_2/CH_4 DURANTE A ETAPA DE CRESCIMENTO

Variamos a pressão dos gases H_2/CH_4 (ver Tabela 5.3) na etapa de crescimento dos filmes de grafeno, mantendo sempre a proporção desses gases em 2:1, com o objetivo de avaliar a qualidade do filme de GR sintetizado. A concentração do CH_4 durante a etapa de crescimento do GR está ligada com o número de camadas do grafeno sintetizado [61].

Síntese	Aquecimento H_2 (sccm)	Recozimento H_2 (sccm)	Crescimento(sccm)	
			H_2	CH_4
1	68	68	50	25
3	68	68	15	7,5
4	68	68	7,5	3,8

Tabela 5-3- Processo de crescimento de grafeno em condições LPCVD com variação da pressão dos gases H_2/CH_4 na etapa de crescimento.

Nas Figuras 5.7 (a)-(c), observamos imagens de microscopia óptica referentes às sínteses 1, 3 e 4, da Tabela 5.3. A análise dessas imagens nos mostra a existência de uma camada contínua de grafeno coberta por domínios de múltiplas camadas. Nas Figuras 5.7 (b)-(c), correspondente às sínteses com pressão de metano menores, os domínios de GBR apresentam dimensões maiores com valores da ordem de $\sim 10 \mu m$. Nas Figuras 5.7 (d)-(f), é mostrada uma série de espectros Raman referentes a pontos aleatórios de cada uma das amostras obtidas nas sínteses 1, 3 e 4. A redução do fluxo de metano, mantendo sempre a proporção de $H_2/CH_2 = 2/1$, favoreceu o crescimento de poucas camadas de grafeno, principalmente bi e tricamada. Os espectros Raman em preto na Figura 5.7 (e)-(f) (referentes às síntese 3 e 4, respectivamente) mostram uma banda G localizada em $\sim 1583 \text{ cm}^{-1}$. A banda 2D apresenta uma largura à meia altura (FWHM-2D) de $\sim 28 \text{ cm}^{-1}$ e uma razão entre as bandas 2D e G de $I_{2D}/I_G \sim 3,7$. Essas características Raman são referentes a uma monocamada de grafeno. Como observado nas Figuras 5.7 (a)-(c), a região de monocamada é coberta por ilhas de bi e tricamadas. Por exemplo, na Figura 5.7 (e) o espectro em verde, onde a FWHM-2D é de 46 cm^{-1} e razão $I_{2D}/I_G \sim 1,2$, indica presença de grafeno bicamada AB. O espectro em azul, onde a FWHM-2D é de 52 cm^{-1} e razão $I_{2D}/I_G \sim 0$, mostra um grafeno de três camadas. As regiões de bicamada também se encontram rodadas, como se pode observar nos espectros azul escuro e verde

na Figura 5.7 (f), onde os ângulos entre as camadas do GBR analisados estão na faixa de $\theta \leq 13^\circ$.

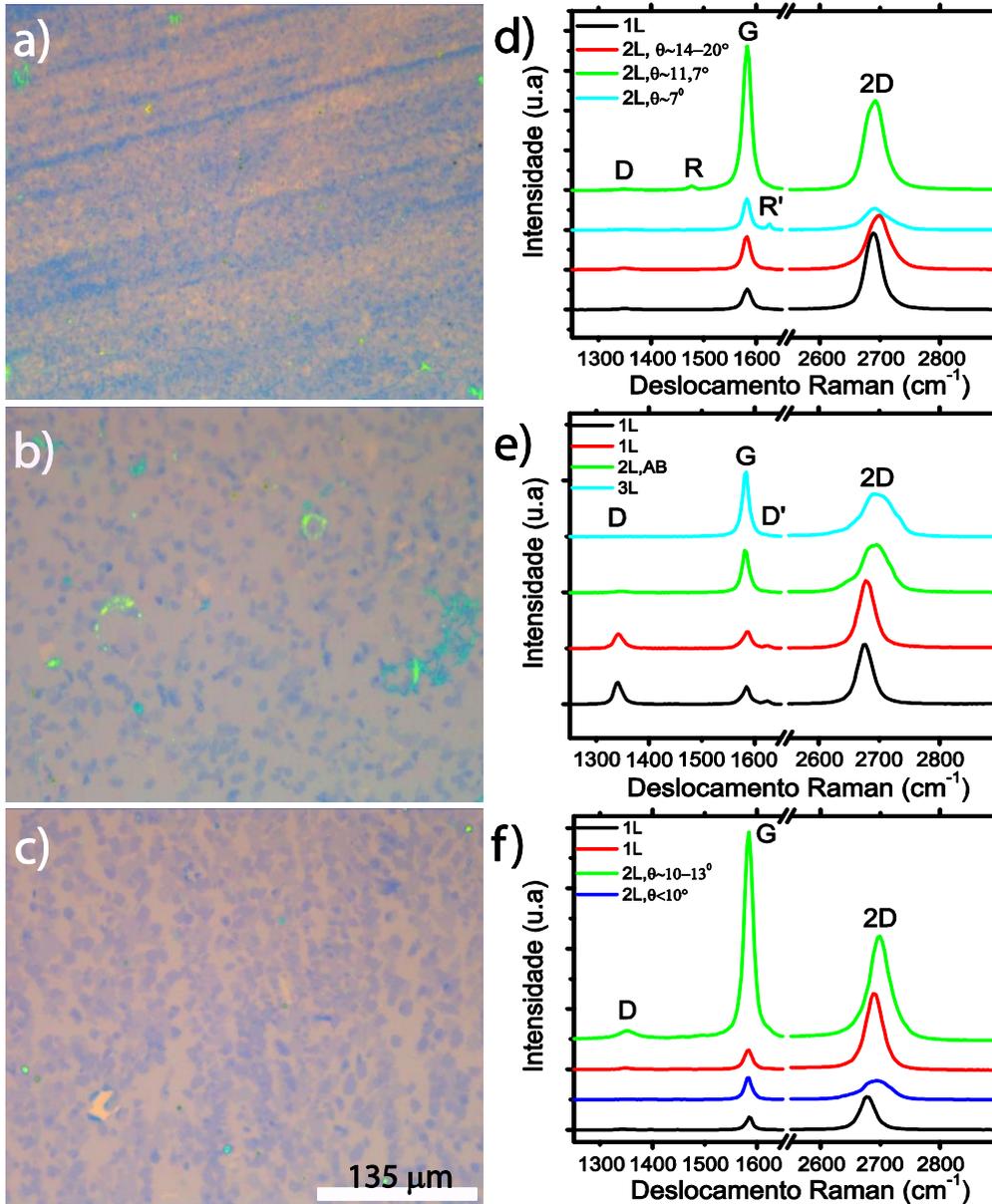


Figura 5.7- (a)-(c), Imagens de microscopia óptica do grafeno crescido em condições LPCVD, variando a pressão total dos gases H_2/CH_4 na etapa de crescimento do filme. (c)-(d), espectros Raman das amostra (a)-(c) em pontos aleatórios. As figuras (a)-(b) compartilham a mesma escala de (c).

Observamos que um maior fluxo de metano na etapa de crescimento do grafeno favoreceu o crescimento pequenos sítios de nucleação de múltiplas camadas de grafeno que não conseguiram coalescer. Com menores fluxos de CH_4 , conseguimos obter grafeno com uma manocada contínua e cobrindo grandes áreas coberta de grafeno bicamada. Destacamos a síntese 4, onde os domínios de bicamada atingiram valores da ordem de $\sim 10 \mu m$, que é cerca de duas vezes maior do que os domínios obtidos na síntese 3. As

regiões de grafeno bicamada rodada (GBR) são ainda pequenas para o nosso objetivo que é medir o comportamento de um dispositivo de efeito de campo elétrico (FET) por espectroscopia Raman.

5.3.2 CRESCIMENTO DE GRAFENO BICAMDA RODADO POR APCVD

Não conseguimos obter uma rota reprodutível para sintetizar grafeno bicamada rodado por LPCVD com tamanhos razoáveis para medidas Raman, uma vez que não obtivemos êxito em quebrar o efeito auto-limitante que dificulta o crescimento da segunda camada de grafeno. Esse efeito auto-limitante é irrelevante para o crescimento de grafeno bicamada em condição de pressão atmosférica (APCVD), que será discutido nessa sessão.

5.3.2.1 METODOS EXPERIMENTAIS

Em todas as sínteses por APCVD, os tempos e os fluxos dos gases no aquecimento, tratamento térmico e resfriamento formam mantidos inalterados. O aumento da temperatura, durante a etapa de aquecimento, foi mantido a $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Nessa etapa, mantivemos apenas um fluxo de 1000 sccm de argônio. Esse tipo de crescimento é conhecido como “crescimento semeado” e difere do crescimento convencional (estudado na seção 5.3.1) pelo fato de apenas o argônio ser usado na etapa CVD de aquecimento [56]. Durante o tratamento térmico de 60 minutos, o substrato de cobre ficava exposto a um fluxo de 1000 sccm de argônio e 50 sccm de H_2 . Depois, para crescer o grafeno, foi mantido juntamente com o CH_4 um fluxo de 50 sccm de H_2 e 1000 sccm de Ar . As condições de pressão parcial de CH_4 , assim como o tempo de crescimento foram variados. Durante a etapa de resfriamento, mantivemos o fluxo de Ar a 1000 sccm enquanto o forno era resfriado o mais rápido possível. As amostras de grafeno sintetizadas foram novamente transferidas para substrato de Si/SiO_2 para avaliação por microscopia

óptica e espectroscopia Raman. A Figura 5.8 resume de maneira sistemática as etapas CVD descrita nesse parágrafo.

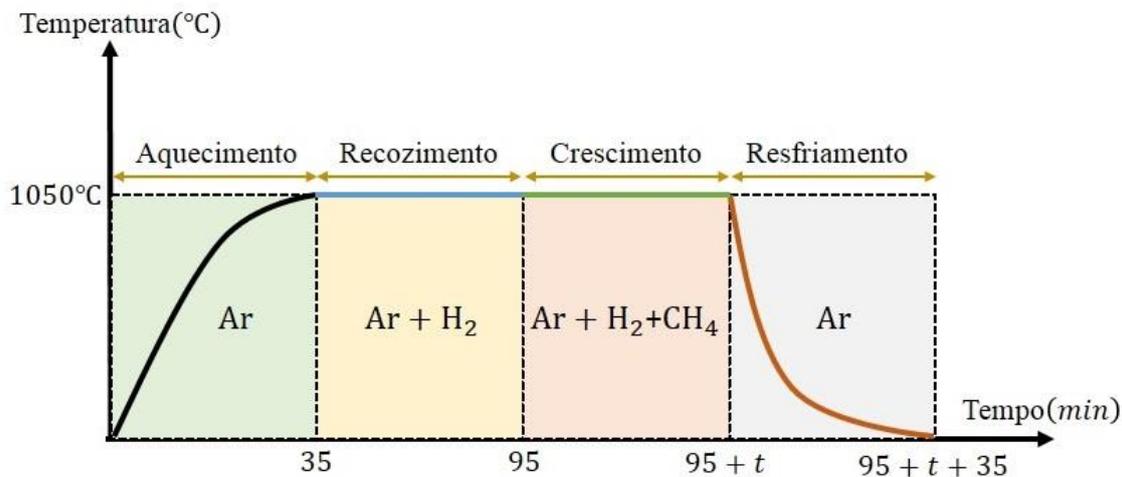


Figura 5.8- Etapas APCVD para o crescimento de grafeno. Em nosso trabalho variamos apenas o fluxo de metano e o tempo de crescimento do grafeno.

5.3.2.2 INFLUÊNCIA DA PRESSÃO RELATIVA DE H_2/CH_4 DURANTE A ETAPA DE CRESCIMENTO

Sínteses	Crescimento (sccm)		Tempo de Crescimento (min)
	H_2	CH_4	
1	50	1	30
2	50	5	30
3	50	10	30
4	50	20	30

Tabela 5-4- Processo de crescimento de grafeno em condições APCVD com diversas concentrações de CH_4 .

Primeiramente, testamos a influência da concentração de metano durante a etapa de crescimento dos filmes de grafeno. Os fluxos de CH_4 investigados se estendem de 1 até 20 sccm. As condições usadas no crescimento são resumidas na Tabela 5.4. Na Figura 5.9 (a)-(d), observamos as imagens de microscopia óptica referente às sínteses 1-4. A Figura 5.9 (a) nos mostra a existência de uma camada contínua de grafeno coberta por ilhas de grafeno bicamada rodado (GBR) com dimensões da ordem de $50 \mu m$. Vale destacar que as regiões de GBR apresentam-se em formatos “estrelares”, onde cada “estrela” de GBR é composta por seis pontas. Isso tende a mostrar que a simetria da segunda camada manteve a forma hexagonal do próprio grafeno. À medida em que elevamos a concentração de CH_4 no sistema, os filmes de GR ainda apresentam uma

MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA A SÍNTESE DE GRAFENO POR CVD

monocamada de grafeno de fundo e as ilhas de GR que cobrem a monocamada ficam menos organizadas e mais espessas, e isso é coerente com outros resultados apresentados na literatura [50]. Percebemos também, pelas imagens da Figura 5.9, furos ao longo dos filmes de grafeno. Acreditamos que isso seja devido ao processo de transferência. Também devido a esse processo de transferência podemos observar vestígios de polímero (que se traduz em manchas verdes na Figura 5.9 (a)) remanescentes nos filmes de grafeno. Vale destacar que dificilmente se consegue retirar todo polímero do grafeno. Contudo, mediante ao processo padrão de transferência aqui adotado (ver sessão 5.1), conseguimos obter grandes áreas de grafeno livres de vestígios polímero.

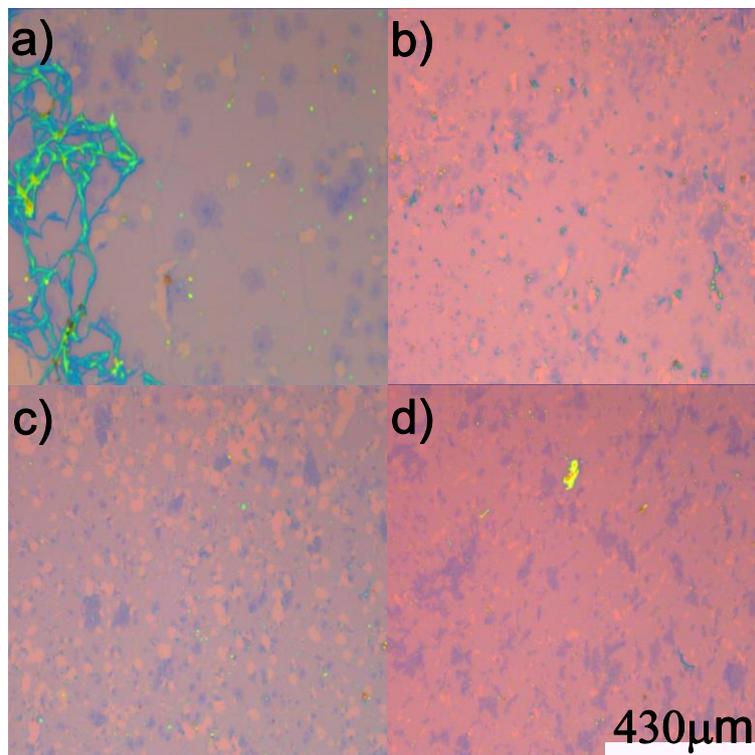


Figura 5.9- Imagens de microscopia óptica do grafeno crescido em condições APCVD, com variação da pressão relativa dos gases H_2/CH_4 na etapa de crescimento do filme. (a) $H_2/CH_4 = 50$; (b) $H_2/CH_4 = 10$; (c) $H_2/CH_4 = 5$; (d) $H_2/CH_4 = 2,5$;

Como mostrado na Figura 5.10 (b), fizemos uma análise da relação de defeitos estruturais no filme de grafeno pela intensidade relativa da banda D em função da concentração de metano (CH_4). A Figura 5.10 (a) apresenta os espectros Raman da região de grafeno monocamada referente a cada síntese reportada na Tabela 5.4. Vemos claramente no gráfico da Figura 5.10 (b), que a intensidade normalizada da banda Raman D aumenta, quase linearmente, com a concentração do metano no sistema. Isso indica que uma maior concentração metano, além favorecer o crescimento de múltiplas camadas de grafeno, provoca também defeitos estruturais no filme. Assim, para minimizar os

defeitos, decidimos fixar em 1 *sccm* o fluxo de metano CH_4 para o estudo da influência do tempo de crescimento.

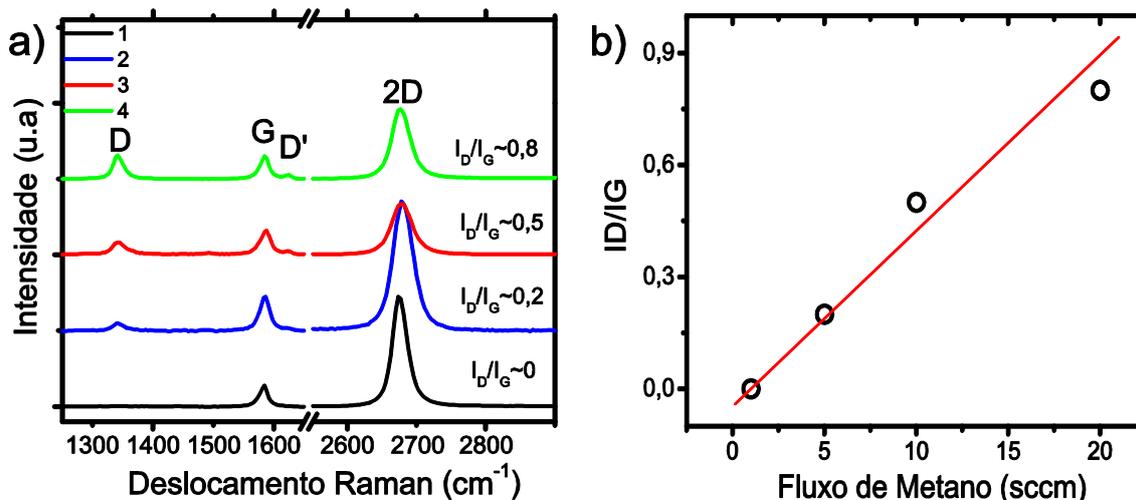


Figura 5.10 - (a), Espectros Raman das regiões de monocamada de grafeno correspondentes a cada síntese reportada na Tabela 5.4. (b) Intensidade normalizada I_D/I_G em função da concentração de metano.

5.3.2.3 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CRESCIMENTO

Usamos um fluxo de H_2 de 50 *sccm* em todas as etapas APCVD (com exceção da etapa de resfriamento) [21] para diferentes tempos de crescimento mostrados na Tabela 5.5.

Sínteses	Crescimento (sccm)		Tempo de Crescimento (min)
	H_2	CH_4	
5	50	1	7
6	50	1	15
7	50	1	30
8	50	1	60
9	50	1	120
10	50	1	150

Tabela 5-5- Parâmetros de crescimento de grafeno em APCVD com variação do tempo de crescimento.

Na Figura 5.11 (a)-(f), observamos as imagens de microscopia óptica referente às sínteses 5-10. A análise da Figura 5.11 (a) nos mostra que um tempo de 7 minutos já é suficiente para o crescimento de uma monocamada de grafeno contínua e coberta por domínios de bicamada. Para tempos de crescimento maiores, os domínios de GBR assumem dimensões maiores, atingindo tamanhos da ordem de $\sim 50 \mu m$. Elevando ainda mais o tempo de crescimento, os domínios de GBR assumem formatos “hexagonais e

estrelados”. Os domínios de bicamada de grafeno desses filmes chegam a atingir até $100\ \mu\text{m}$ de diâmetro. Na Figura 5.11 (f), onde mantivemos o maior tempo de crescimento - 150 min, a amostra apresenta domínios de bicamada de grafeno essencialmente hexagonais. Também podemos notar que cada hexágono apresentam-se em empilhamentos de múltiplas camadas, chegando até quatro camadas de grafeno.

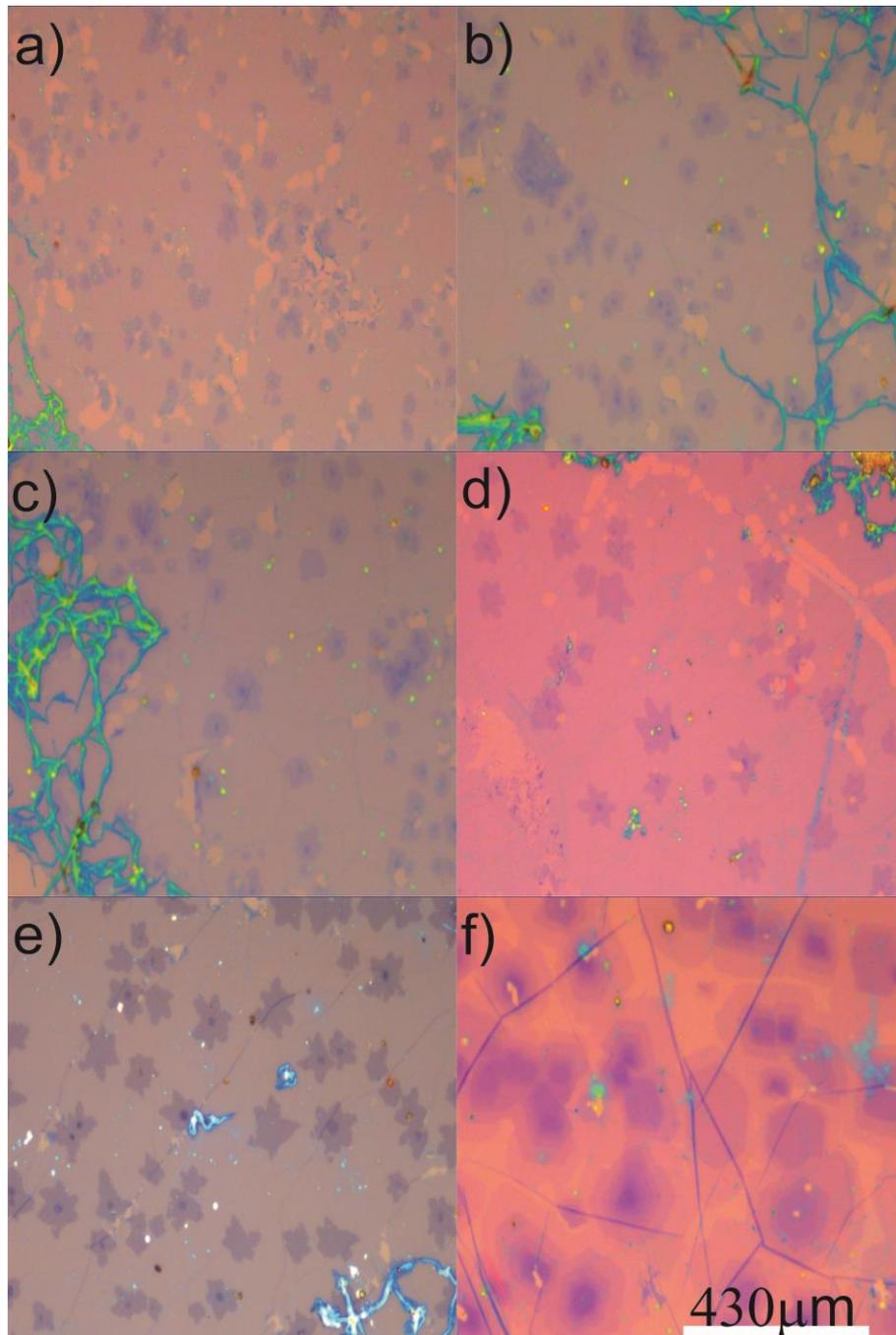


Figura 5.11- Imagens de microscopia óptica do grafeno crescido em condições APCVD, com variação do tempo na etapa de crescimento dos filmes. (a) **7 min**; (b) **15 min**; (c) **30min**; (d) **60 min**; (e) **120 min**; (f) **150 min**. Todas as figuras compartilham a mesma barra de escala indicada.

Na Figura 5.12 mostramos os espectros Raman das regiões de monocamada referente às sínteses 5-9. Através da análise desses espectros podemos comprovar, por meio da baixíssima intensidade normalizada da banda D, que a monocamada de grafeno cresce continuamente e sem defeitos estruturais a partir dos primeiros minutos de síntese. Essa análise corrobora, também, que o maior tempo no crescimento contribui, quase exclusivamente, para o aumento dos domínios das regiões de grafeno bicamada.

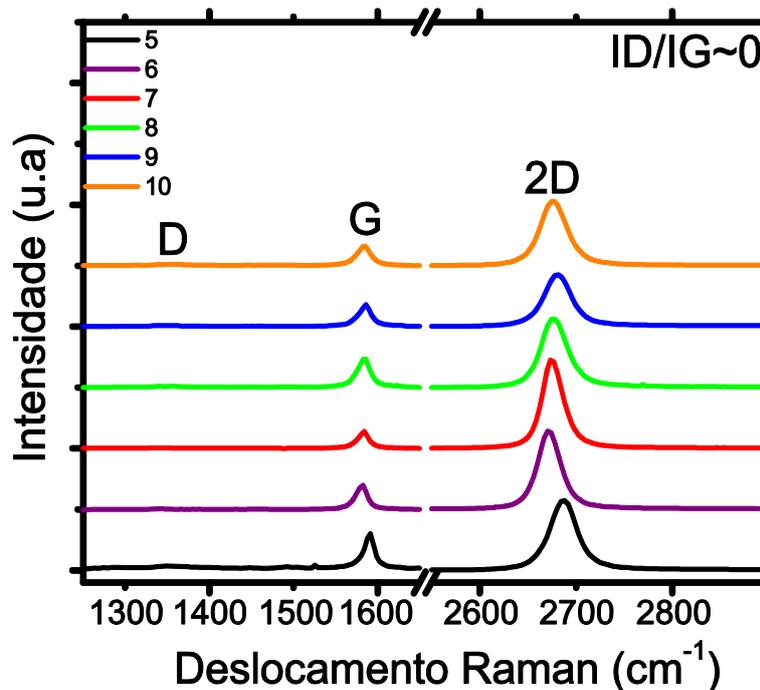


Figura 5.12- Espectros Raman das regiões de monocamada de grafeno correspondentes a cada síntese reportada na Tabela 5.5. A quase ausência da banda D comprova que uma monocamada contínua, cobrindo grandes áreas e sem defeitos estruturais já está crescida completamente a partir de **7 min** de síntese.

A Figura 5.13 apresenta uma série de espectros Raman em pontos aleatórios das amostras 9-10 (Figura 5.12 (e)-(f)). Observa-se diversas faixas de ângulos de rotação em nossas amostras de GBR. A Figura 5.13 (a) mostra os espectros Raman medidos em nas pontas de uma “estrela” de GBR referente a amostra 9 (Figura 5.12 (e)). No espectro em preto, a banda 2D se encontra em $\sim 2679 \text{ cm}^{-1}$ e possui uma largura à meia altura de 35 cm^{-1} . A razão entre as bandas 2D e G é de $I_{2D}/I_G \sim 2,2$. Essas características Raman indicam ângulo na faixa de $\theta \sim 14 - 20^\circ$. Nessa mesma figura, a banda R em $\sim 1352 \text{ cm}^{-1}$ no espectro em azul se refere a um ângulo na faixa de $\theta \sim 25 - 30^\circ$ [22, 23]. Características semelhantes, indicam esse mesmo ângulo no espectro azul escuro da Figura 5.13 (b). Os espectros em vermelho e verde na Figura 5.13 (a) e em vermelho na Figura 5.13 (b) apresentam uma banda 2D em $\sim 2693 \text{ cm}^{-1}$ e uma largura à meia altura

MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA A SÍNTESE DE GRAFENO POR CVD

de 48 cm^{-1} . A razão entre as bandas 2D e G é $I_{2D}/I_G \sim 0,6$. Com essas características, podemos estimar que esses espectros indicam uma faixa de ângulos $\sim \theta \leq 10^\circ$. O espectro em preto na Figura 5.13 (b) se refere a monocamada de grafeno de fundo que cobre todo substrato e o espectro em verde dessa mesma figura é medido em um hexágono empilhado em três camadas.

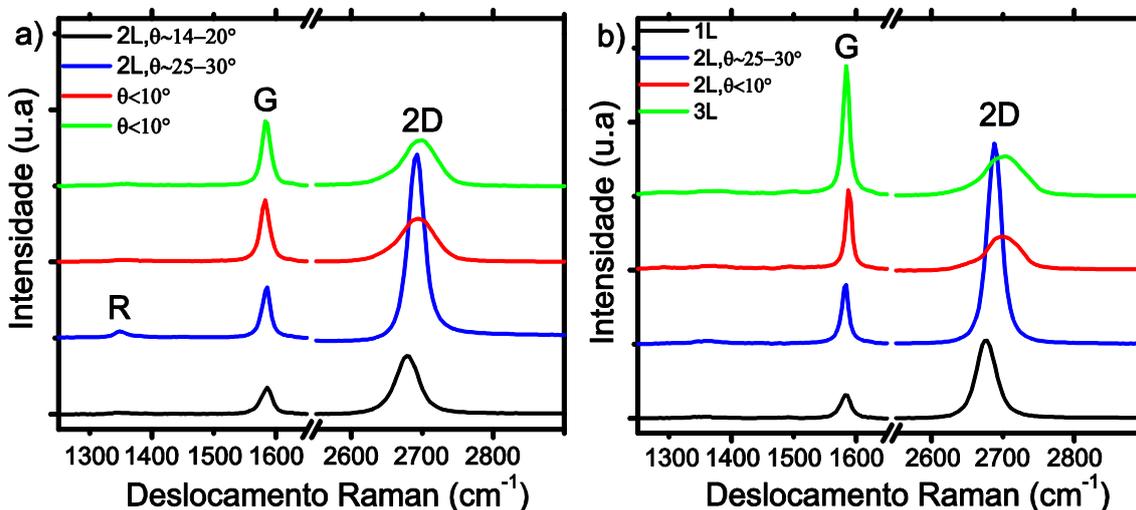


Figura 5.13- Espectros Raman de pontos aleatórios das amostras 9 e 10 representadas pelas Figuras 5.11 (e)-(f), respectivamente. Em (a), espectros Raman medidos na amostra 9. Em (b), espectros Raman medidos na amostra 10.

Por apresentar grãos de GBR com grandes dimensões, vários ângulos de rotação e com poucos defeitos, as amostras da síntese 9 foram então escolhidas para estudo Raman com efeito de campo elétrico externo (dispositivo FET). A Tabela 5.6 resume os parâmetros otimizados para produção de GBR por APCVD.

	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Gás(es)	Fluxo (sccm)
Aquecimento	$\sim 25 \rightarrow 1050$	30	Ar	1000
Recozimento	1050	60	Ar e H_2	1000 e 50
Crescimento	1050	120-150	Ar, H_2 e CH_4	1000, 50 e 1
Resfriamento	$1050 \rightarrow \sim 25$	30	Ar	1000

Tabela 5-6- Parâmetros otimizados de crescimento de GBR por APCVD.

6 DISPOSITIVO DE EFEITO DE CAMPO ELÉTRICO (FET) *MODO BACK GATE* – PARA O ESTUDO DO GRAFENO MONOCAMADA E BICAMADA RODADO

Dois tipos diferentes de dispositivo de efeito de campo elétrico são utilizados com o objetivo de mudar a energia de Fermi de materiais de carbono, como nanotubos e grafeno: (1) dispositivos com o *gate* aplicado diretamente sobre o substrato de silício dopado tipo-p e (2) dispositivos com o *gate* aplicado sobre um eletrólito de polímero [62]. Focaremos nossa atenção para o primeiro tipo de dispositivo.

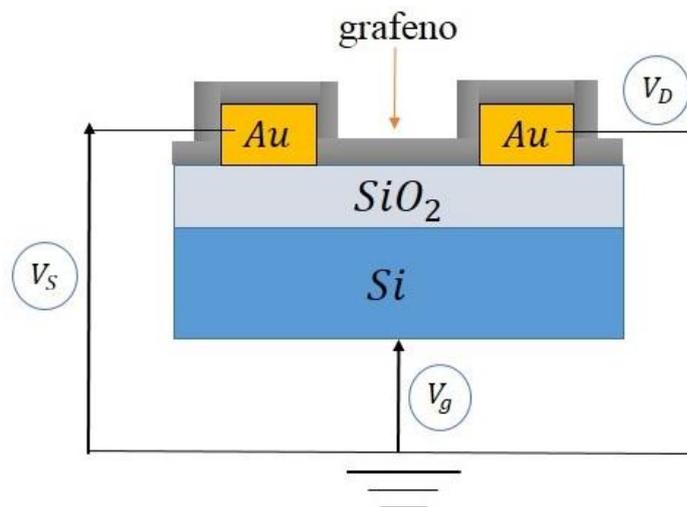


Figura 6.1 – Esquema representativo do dispositivo de efeito de campo elétrico em *modo back-gate*.

Nossos dispositivos em *modo back-gate*, como mostrado na Figura 6.1, uma tensão (V_g) aplicada diretamente no substrato de Si/SiO_2 pode induzir uma diferença de potencial entre o substrato de Si/SiO_2 e o grafeno. Quando uma tensão de porta (V_g) é positiva (ou negativa) em relação a terra, elétrons (ou buracos) são acumulados na camada de grafeno. Na figura 6.2 (a) são ilustradas as bandas de valência π e condução π^* para o grafeno sem aplicação de nenhuma tensão. Nessa configuração, apenas a banda de valência é povoada por elétrons. Vale lembrar que as configurações apresentadas na Figura 6.2 (a)-(c) são tomadas considerando uma temperatura de $T = 0K$.

DISPOSITIVO DE EFEITO DE CAMPO ELÉTRICO (FET) MODO BACK GATE
 – PARA O ESTUDO DO GRAFENO MONOCAMADA E BICAMADA RODADO

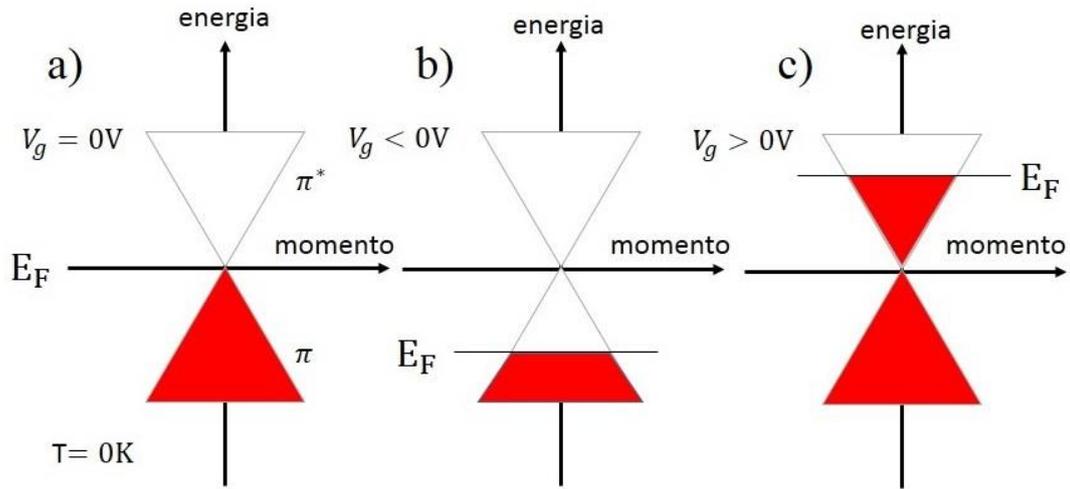


Figura 6.2- Estrutura eletrônica de banda do grafeno monocamada nos pontos de Dirac. Em (a), nenhuma tensão é aplicada no grafeno; em (b), uma tensão negativa injeta buracos no grafeno (dopagem tipo-p); em (c), uma tensão positiva injeta elétrons no grafeno (dopagem tipo-n).

A quantidade de portadores de carga induzida no grafeno pode ser estimada, considerando-se o dispositivo da Figura 6.1 como um capacitor de placas paralelas, em que uma das placas é a folha de grafeno e a outra é o próprio substrato de silício dopado. A camada de SiO_2 funciona como um dielétrico entre as duas camadas condutoras. A capacitância geométrica por unidade de área (C_G) desse sistema é dado por

$$C_G = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d} Fm^{-2}, \quad (6.1)$$

onde $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-2} Fm^{-1}$ e ε são as permissividades do vácuo e da camada de SiO_2 , respectivamente, e d é a espessura da camada SiO_2 . O número de elétrons por unidade de área, n , transferido para o grafeno por aplicação de uma voltagem V_g é dado por [63]

$$n = \frac{\varepsilon\varepsilon_0(V_g - V_0)}{ed} = 7,2 \times 10^{10} cm^{-2} V^{-1}(V_g - V_0), \quad (6.2)$$

onde $e = 1,602 \times 10^{-19} C$ é a carga do elétron. Temos também; $d = 300nm$ e $\varepsilon = 3,9$ para o SiO_2 [64] e V_0 é uma tensão constante para ajustar o nível de Fermi nas proximidades do ponto de Dirac.

O valor de n na equação (6.2) é igual ao número de estados eletrônicos por unidade de área N/A em sistema bidimensional, que escrito como [65]

DISPOSITIVO DE EFEITO DE CAMPO ELÉTRICO (FET) MODO BACK GATE
 – PARA O ESTUDO DO GRAFENO MONOCAMADA E BICAMADA RODADO

$$n = \frac{N}{A} = \frac{gk_F^2}{4\pi}, \quad (6.3)$$

onde N é o número total de estados, A é a área da célula unitária no espaço recíproco, $g = 4$ é o spin (para cima e para baixo) com degenerescência no pontos K e K' e k_F é o vetor de onda no nível de Fermi. Quando assumimos a dispersão linear da $E_F = \hbar v_F k_F$, a energia de Fermi pode ser escrita em termos de V_g como:

$$E_F = \hbar v_F \sqrt{\pi C_G |V_g - V_0|/e}. \quad (6.4)$$

Para o nosso sistema, podemos considerar $C_G = 1,15 \times 10^{-4} F/m^2$, $v_F = 1,0 \times 10^6 m/s$, $V_0 = 0V$ e $k_F = 4,75 \times 10^{-3} \text{Å}^{-1}$. Na Figura 6.3 é apresentado os valores de energia de Fermi, calculados a partir da expressão (6.4), correspondente a cada tensão de porta aplicada em nosso experimento no estudo do grafeno monocamada. Nessa mesma Figura, apresentamos o gráfico da corrente elétrica (fonte-dreno) em função da tensão de porta (V_g) medida em nossa amostra de poucas camadas de grafeno. A observação do gráfico nos mostra que a corrente elétrica (fonte-dreno) apresenta um comportamento quase que simétrico com relação a dopagens por elétrons ou buracos. Isso está diretamente relacionado com a estrutura de bandas do GR, onde a concentração de portadores de carga (elétrons ou buracos) são acessíveis para o deslocar do nível de Fermi desse material.

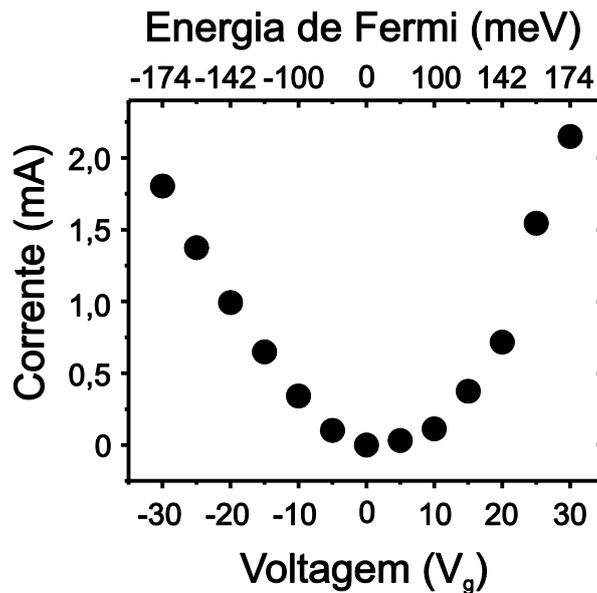


Figura 6.3- Corrente elétrica (fonte-dreno) em função da tensão de porta (V_g) para nossas amostras de grafeno. Também são apresentados os valores de energia de Fermi, calculados a partir

DISPOSITIVO DE EFEITO DE CAMPO ELÉTRICO (FET) MODO BACK GATE – PARA O ESTUDO DO GRAFENO MONOCAMADA E BICAMADA RODADO

da expressão (6.4), correspondente a cada tensão de porta aplicada em nosso experimento para a região de GR monocamada.

Vale lembrar que os resultados apresentados nessa sessão são válidos para uma única camada de grafeno. Para duas ou mais camadas de grafeno, a expressão (6.4) já não é mais válida, pois a relação dispersão de energia dos elétrons para poucas camadas de GR já não é mais linear. Porém, aproximações podem ser realizadas para estimar a mudança do nível de Fermi em função da tensão de porta em poucas camadas de grafeno.

A mudança no nível de Fermi em função da tensão de porta e conseqüentemente da densidade de portadores de cargas (n) também foi estimada para o grafeno bicamada com empilhamento AB, ao considerar o sistema, também, como um capacitor de placas paralelas [66]. Yan *et al* [67] estimou que a mudança da energia de Fermi (E_F) com relação à densidade de portadores de cargas (n), pode ser obtida para o grafeno monocamada de tal forma que $E_F \sim \sqrt{n}$; e para o grafeno bicamada como, $E_F \sim n$. Vale lembrar que no grafeno bicamada rodado, a velocidade de Fermi v_F muda em função do ângulo de rotação entre as camadas [68]. Nesse sentido, uma expressão para a mudança do nível e Fermi em função da tensão de porta deve ser obtida para cada ângulo de rotação.

6.1 CONFECCÃO DOS DIPOSITIVOS

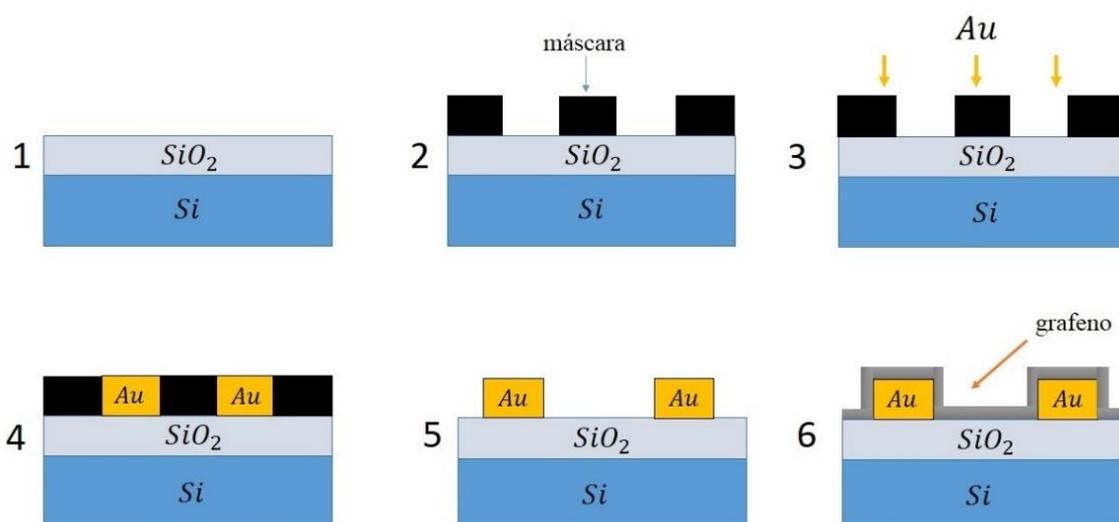


Figura 6.4 – Etapas do processo de confecção dos nossos dispositivos de efeito de campo. Basicamente, o substrato limpo de Si/SiO_2 é coberto apropriadamente com uma máscara de fita isolante. Em seguida o ouro é depositado termicamente sobre todo o substrato. Por fim, a máscara é retirada e o substrato-dispositivo (depois de limpo) pode ser usado para “pescar” o grafeno pelo

DISPOSITIVO DE EFEITO DE CAMPO ELÉTRICO (FET) MODO BACK GATE – PARA O ESTUDO DO GRAFENO MONOCAMADA E BICAMADA RODADO

processo ilustrado na Figura 5.1 desse trabalho. Para maiores detalhes de cada etapa do processo é recomendado consultar o texto abaixo.

Na Figura 6.4, ilustramos as etapas de confecção do dispositivo de efeito de campo elétrico. Na etapa (1) é feita uma limpeza para remoção de partículas e/ou impurezas orgânicas e inorgânicas do substrato de Si/SiO_2 . Essa limpeza consiste em quatro etapas: (i) retirada dos óxidos nativos através da inserção do substrato de Si/SiO_2 em solução de $HF + H_2O$ 1: 10 em temperatura ambiente por 1 min; (ii) para a remoção de gorduras, o substrato é submetido a uma solução de $H_2SO_4 + H_2O_2$ 4: 1 a $80^\circ C$ por 10 min; (iii) o substrato é submetido a uma solução de $NH_4OH + H_2O_2 + H_2O$ 1: 1: 5 a $70^\circ C$ por 10 min afim de remover vestígios de gorduras remanescentes e metais da sua superfície; (iiii) finalmente, o substrato é submetido a uma solução de $HCl + H_2O_2 + H_2O$ 1: 1: 5 a $70^\circ C$ por 10 min para remoção de metais remanescentes da etapa anterior. É importante destacar que, entre uma solução e outra, o substrato é submetido a um enxague com água deionizada (DI) e seco com jato de nitrogênio. Em (2), desenhamos uma máscara do padrão de contatos elétricos usado fita isolante de maneira a deixar as bordas do substrato protegidas. A presença de fita isolante nas laterais do substrato é importante para evitar que o ouro atinja as laterais do Si dopado e comprometa o dispositivo. Em (3), uma camada de $\sim 100\text{ nm}$ de ouro é depositada por evaporação térmica em condições de vácuo de 10^{-6} mbar . Na etapa (4), o substrato é totalmente coberto de ouro, faltando somente retirar a máscara de fita isolante. O resultado final do processo pode ser observado na etapa (5). Finalmente, o substrato (5) passa por um banho com acetona para retirar vestígios de cola remanescentes.

O grafeno é então depositado por cima da dos contatos metálicos, como mostrado em (6), por técnicas de transferência de substrato padrão. Na Figura 6.5 (a) mostramos a fotografia de um dos dispositivos fabricados. Nessa imagem, ainda é possível observar o filme de grafeno + PMMA depositado sobre o substrato de Si/SiO_2 . Em 6.5 (b), temos imagens de alguns dispositivos confeccionados no nosso laboratório com o filme de grafeno puro já fixado no substrato.



DISPOSITIVO DE EFEITO DE CAMPO ELÉTRICO (FET) MODO BACK GATE – PARA O ESTUDO DO GRAFENO MONOCAMADA E BICAMADA RODADO

Figura 6.5 – (a) Imagem do grafeno + PMMA imediatamente após ele ser “pescado” com substrato-dispositivo. Em (b), é mostrada uma imagem de vários dispositivos já prontos para serem estudados.

6.2 ESTUDO RAMAN DO GRAFENO BICAMADA RODADO (GBR) EM DIPOSITIVO DE EFEITO DE CAMPO ELÉTRICO (FET)

Nessa etapa apresentaremos nossos resultados preliminares com relação ao estudo Raman do GBR submetido a uma tensão de porta. Avaliaremos os resultados das medidas para três regiões: (i) monocamada (1L); (ii) GBR, com $\theta \sim 7,5^\circ$; (iii) GBR, com $\theta \sim 29^\circ$.

6.2.1 PROTOCOLO EXPERIMENTAL

A Figura 6.6 (a) mostra a ilustração do arranjo experimental necessário para executar as medidas Raman no grafeno montado em dispositivo de FET. A Figura 6.6 (b) apresenta a imagem óptica da região onde as medidas foram realizadas. Nessa série de medidas usamos as seguintes condições Raman: excitação de laser de 532 nm ; potência 2 mW ; abertura $25 \times 1000\ \mu\text{m}$; lente $50\times$; tempo de acumulação dos espectros 15 s .

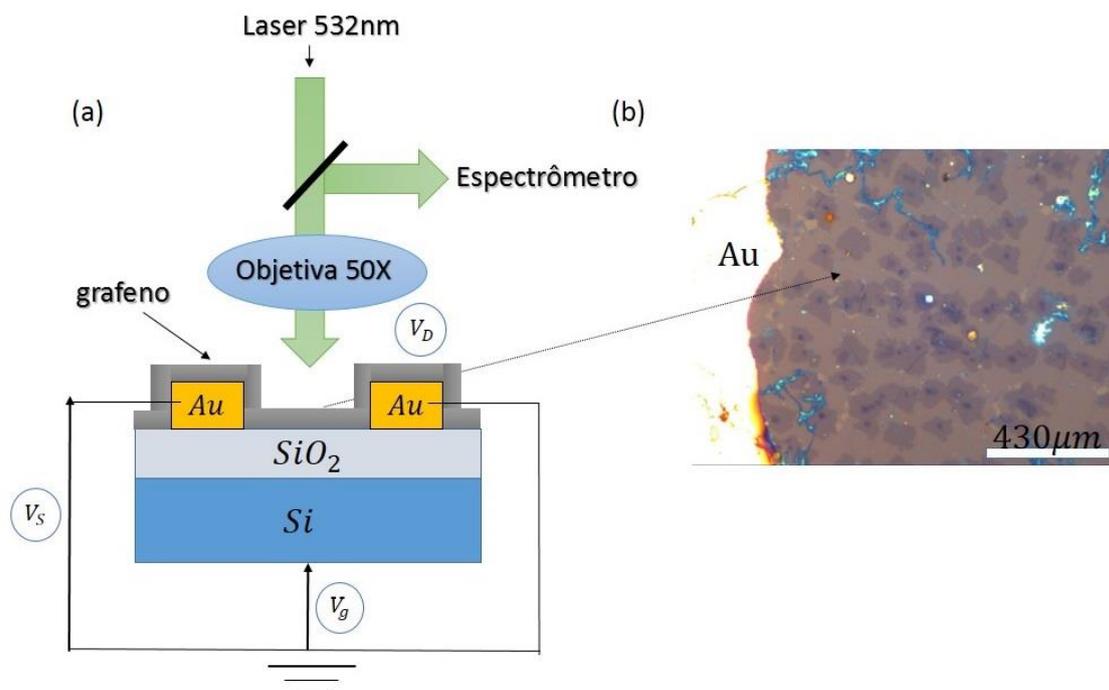


Figura 6.6 – Arranjo experimental para medição Raman do grafeno montado em dispositivo de efeito de campo elétrico (FET). (a) ilustração esquemática do grafeno montado em dispositivo de

DISPOSITIVO DE EFEITO DE CAMPO ELÉTRICO (FET) MODO BACK GATE – PARA O ESTUDO DO GRAFENO MONOCAMADA E BICAMADA RODADO

(FET) com acesso óptico para registro Raman. (b) imagem óptica da região onde foram realizadas as medidas Raman. Nessa imagem é possível ver os domínios de grafeno bicamada sobre uma monocamada de grafeno de fundo.

Na Figura 6.7 (a), mostramos os espectros Raman obtidos sem nenhuma aplicação de tensão dos pontos destacados na imagem óptica da Figura 6.7 (b). As medidas Raman foram realizadas na região de monocamada de grafeno de fundo e em duas pontas de uma “estrela” de GBR, onde cada ponta possuía um ângulo de rotação diferente: $\theta \sim 7,5^\circ$ e $\theta \sim 29^\circ$. Para a monocamada, a posição da banda G se encontra em $\sim 1593 \text{ cm}^{-1}$. A largura máxima à meia altura da banda 2D é de $\sim 32 \text{ cm}^{-1}$ e a razão entre as intensidades das banda 2D e G é de $I_{2D}/I_G \sim 3,6$. A banda R', espectro em vermelho, localizada em $\sim 1623 \text{ cm}^{-1}$ indica que o GBR têm um ângulo $\theta \sim 7,5^\circ$ entre as camadas [22, 23]. A banda R, espectro em cinza, em $\sim 1348 \text{ cm}^{-1}$ indica que o GBR têm um ângulo $\theta \sim 29^\circ$ [22, 23].

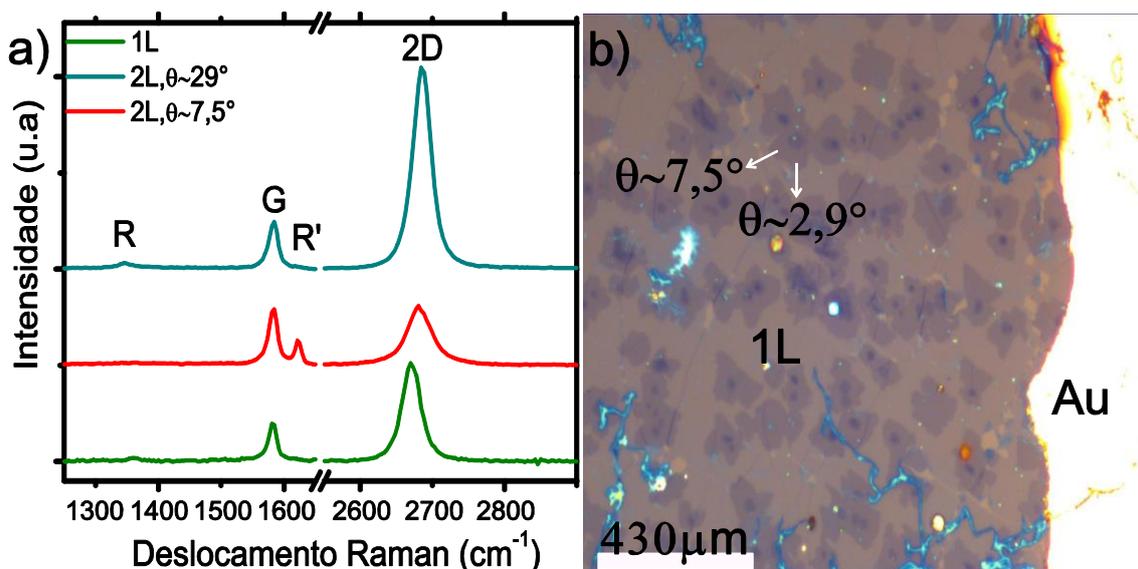


Figura 6.7 – (a) Espectros Raman das regiões indicadas na imagem óptica do quadro (b) com tensão de porta nula.

6.2.2 ESTUDO RAMAN DO GRAFENO MONOCAMADA MONTADO EM DISPOSITIVO DE (FET)- MODO BACK GATE

A Figura 6.8 (a) mostra a frequência ω_G da banda G em função da tensão de porta V_g para uma monocamada de grafeno. Percebe-se que a frequência da banda G tende a aumentar, tanto para tensões de porta negativas quanto para tensões de porta positivas.

DISPOSITIVO DE EFEITO DE CAMPO ELÉTRICO (FET) MODO BACK GATE
 – PARA O ESTUDO DO GRAFENO MONOCAMADA E BICAMADA RODADO

Para tensões positivas (injeção de elétrons) o deslocamento Raman da banda G chega a variar de até $\sim 5,5 \text{ cm}^{-1}$, partindo de um valor inicial de $\sim 1593 \text{ cm}^{-1}$ ($V_g = 0V$) até $\sim 1599 \text{ cm}^{-1}$ ($V_g = 25V$). No caso de tensões negativas (injeção de buracos), a posição da banda G desloca de forma linear em função da tensão de porta até $\sim 1597 \text{ cm}^{-1}$ para uma tensão de porta de $-30V$. Esses resultados são coerentes com os publicados por *Pisana S. et al* [69] e *Yan J. et al* [70]. Nesses trabalhos, os autores observam deslocamentos maiores, da ordem de 10 cm^{-1} . Isso pode ser explicado pelo fato de usarem um intervalo de tensão de porta indo $-100V$ até $100V$. Em nosso experimento, as medidas Raman foram realizadas em temperatura ambiente com tensões de porta variando de $-30V$ até $30V$. Outros trabalhos [24, 25] reportam variações de ω_G da ordem de $\sim 25 \text{ cm}^{-1}$ com o uso de *top-gate*, e isso permite induzir maiores concentrações de portadores de carga no material.

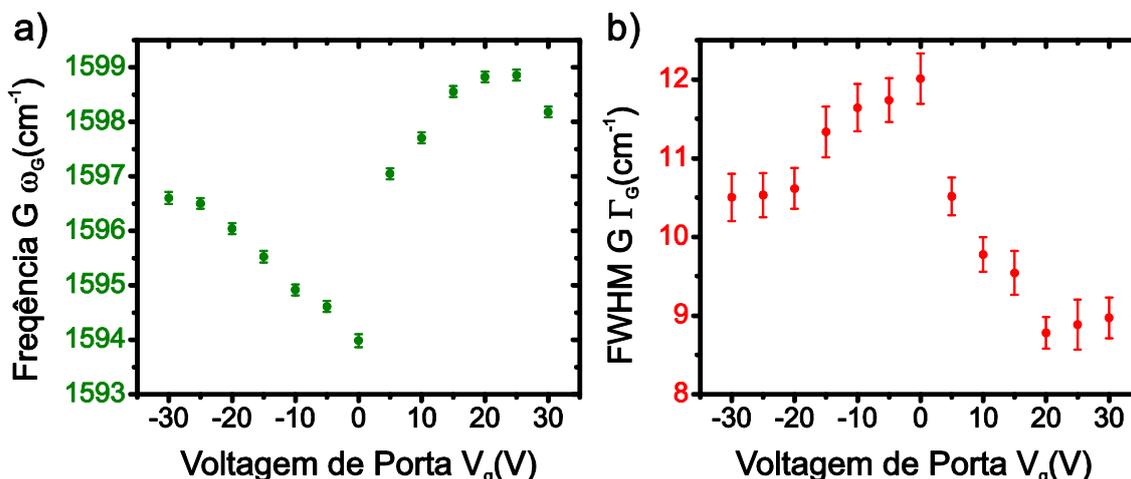


Figura 6.8- (a) Frequência e (b) FWHM da banda G em função da tensão de porta V_g para uma monocamada de grafeno.

Para explicar os resultados descritos acima, *Piscanec et al* [39] demonstraram que, devido ao fato do grafeno ser um semicondutor de *gap* zero, perto do nível de Fermi há um forte acoplamento elétron-fônon. Esse acoplamento leva a uma renormalização da dispersão de fônons do grafeno. Essa renormalização é conhecida como *anomalia de Kohn* (AK). Em outras palavras, a AK acontece em função de uma mudança abrupta da blindagem eletrônica devido às vibrações da rede cristalina. Isso resulta em uma diminuição (ou amolecimento) na frequência dos fônons, ou seja, uma descontinuidade na derivada primeira da frequência com relação ao vetor de onda que pode ser observada na dispersão de fônons do material. Kohn previu, em seu artigo de 1959 [71], que essa anomalia acontece para determinados fônons cujo vetor de onda \mathbf{q} satisfaça a seguinte condição: $\mathbf{q} = \mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2$. Onde, \mathbf{K}_1 e \mathbf{K}_2 são os vetores de onda dos estados eletrônicos

DISPOSITIVO DE EFEITO DE CAMPO ELÉTRICO (FET) MODO BACK GATE
 – PARA O ESTUDO DO GRAFENO MONOCAMADA E BICAMADA RODADO

próximos do nível de Fermi. Para o grafeno, os vetores de onda de Fermi \mathbf{K}_1 e \mathbf{K}_2 correspondem aos vértices da PZB (ou seja, os vetores \mathbf{K} e \mathbf{K}'). Nesse contexto, existem dois vetores de onda do fônon que podem conectar dois estados eletrônicos na superfície de Fermi, $\mathbf{q} = \Gamma$ e $\mathbf{q} = \mathbf{K}$, como está representado na Figura 6.9.

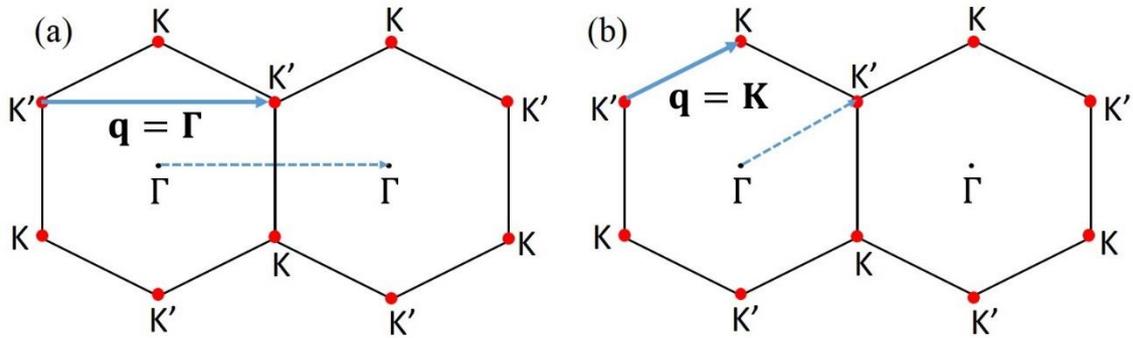


Figura 6.9- Os dois possíveis vetores, (a) $\mathbf{q} = \Gamma$ e (b) $\mathbf{q} = \mathbf{K}$, que podem conectar dois estados eletrônicos na superfície de Fermi (esferas vermelhas) do grafeno.

De fato, *Piscanec et al* [39] mostraram que, para o grafeno, esse efeito ocorre no ramo longitudinal óptico (iLO) no ponto Γ e no ramo (iTO) no ponto K.

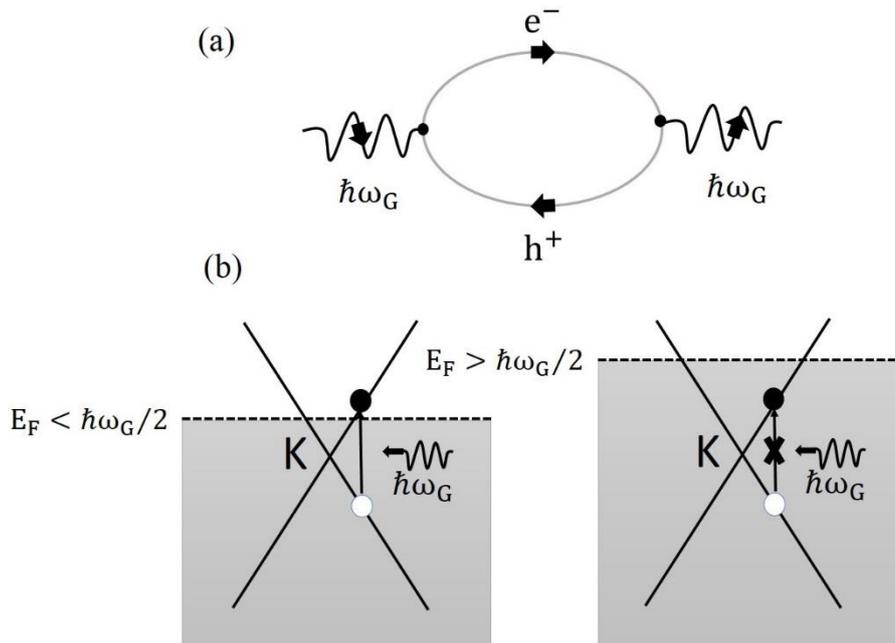


Figura 6.10- Em (a), diagrama de Feynman que descreve o processo de RF. O primeiro nó mostra o decaimento do fônon banda-G em um par elétron-buraco. O segundo nó mostra a recombinação do par elétron-buraco resultando na emissão de um fônon; Em (b), a RF é permitida quando $\Delta E_F < \hbar\omega_G/2$ (Figura à esquerda) e reprimida quando $\Delta E_F > \hbar\omega_G/2$ (Figura à direita).

A origem física para a AK no grafeno é explicada pelo mecanismo ilustrado na Figura 6.10 (a) e conhecido por *Rernormalização da energia do fônon* (RF). A RF é

fortemente dependente da posição do nível de Fermi - que pode ser ajustado no grafeno mediante a injeção de elétrons ou buracos. Dentro desse contexto, a RF, que é muito eficaz para $E_F = 0$ (nível de Fermi posicionado no ponto de Dirac no grafeno monocamada), é inibida quando a mudança no E_F é $E_F > \hbar\omega_G/2$ para a banda G (ver Figura 6.10 (b)). Isso acontece porque a RF não será mais possível devido ao princípio da exclusão de Pauli. Dentro desse contexto, o aumento da frequência da banda G (Figura 6.8 (a)) é devido ao fato que elevamos/abaixamos a energia do nível de Fermi e assim minimizamos o acoplamento elétron-fônons [24, 69, 70]. Em outras palavras, esse aumento da frequência da banda G é resultado da diminuição das AK perto do ponto Γ .

A Figura 6.8 (b) mostra a largura máxima à meia altura Γ_G da banda G em função da tensão de porta V_g . Percebemos que há uma diminuição da largura máxima a meia altura da banda G para tensões positivas e negativas. Em nossas medidas, a variação de Γ_G não é simétrica e diminui de $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$ quando $V_g = 20V$ e apenas de $\sim 2,5 \text{ cm}^{-1}$ para tensões de $-20V$. Em outros trabalhos [69, 70], o aumento da densidade de portadores de carga (elétrons ou buracos) no grafeno provoca também o aumento do tempo de vida dos fônons nesse material. Isso acontece devido a inibição do processo de decaimento dos fônons em pares elétron-buraco por meio da renormalização da energia do fônon. Em outras palavras, quando a energia de Fermi, medida a partir do ponto de Dirac, for maior que metade da energia do fônon, devido ao princípio de exclusão de Pauli, a criação do par elétron-buraco não será mais possível (ver Figura 6.10 (b)), e, portanto, o tempo de vida do fônon no sistema aumenta consideravelmente, diminuindo Γ_G [24, 69, 70].

Em síntese, para a banda G do grafeno monocamada, ao movermos o nível de Fermi a partir do ponto de Dirac, espera-se, principalmente, um endurecimento (ou aumento) da frequência e um estreitamento (ou diminuição) da largura máxima a meia altura (FWHM) do fônon. De fato, essas constatações forma confirmadas pelos resultados apresentados na Figura 6.8.

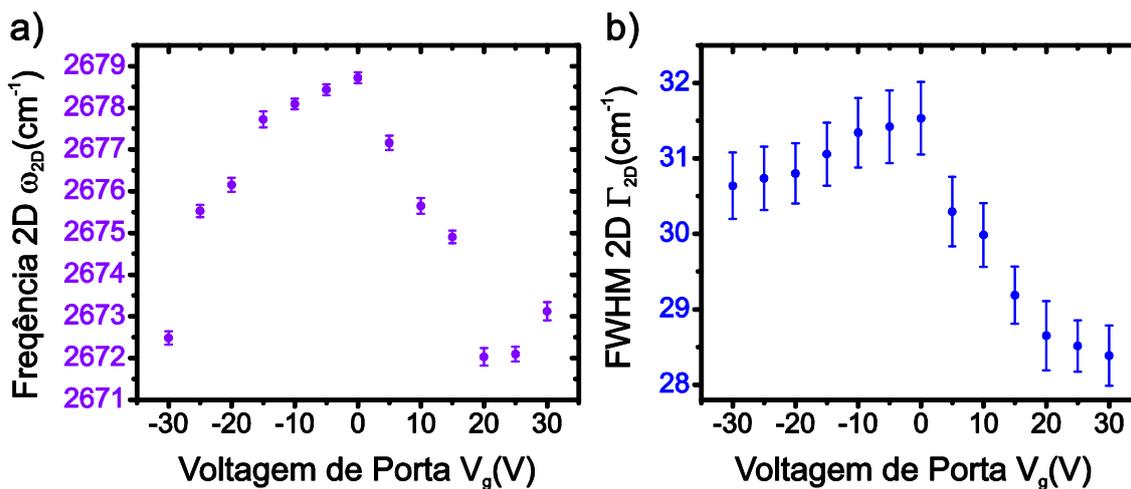


Figura 6.11- (a) Frequência e (b) FWHM banda 2D em função da tensão de porta V_g .

A Figura 6.11 (a) mostra a frequência da banda 2D em função da tensão de porta V_g para o grafeno monocamada. O gráfico nos mostra que há uma diminuição da frequência da banda 2D de $\sim 7 \text{ cm}^{-1}$ para ambas as tensões, tanto positivas quanto negativas. Cálculos feitos por *Das et al* [24], usando a teoria do funcional da densidade (DFT) dentro de uma aproximação adiabática, mostraram que a frequência da banda 2D tende a diminuir drasticamente para elevadas concentrações de elétrons no sistema. Nesse mesmo trabalho, *Das et al* [24], usando dispositivo de FET modo *top gate*, comprovam essa previsão teórica e observam um deslocamento para maiores energias de $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ na frequência da banda 2D. Os cálculos teóricos mostram que, ao contrário da banda G, a banda 2D não é afetada pela AK. De fato, os fônons envolvidos no processo de dupla ressonância que dá origem à banda 2D estão longe da condição necessária para que ocorra AK ($\mathbf{q} < 2\mathbf{K}$).

A Figura 6.11 (b) mostra o comportamento da largura máxima à meia altura Γ_{2D} da banda 2D em função da tensão de porta V_g para uma monocamada de grafeno. Podemos observar uma diminuição de Γ_{2D} de $\sim 3,5 \text{ cm}^{-1}$ para tensões positivas e de $\sim 1,5 \text{ cm}^{-1}$ para tensões negativas. O comportamento de Γ_{2D} é semelhante ao observado para a Γ_G . Contudo, em [25] a largura máxima à meia altura da banda 2D aumenta em $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$ para ambas as dopagens. Nesse sentido, o comportamento da Γ_{2D} em nosso trabalho se mostrou o inverso do resultado reportado por *Chung et. al* [25]. Como as variações que observamos em Γ_{2D} são muito pequenas, fica difícil chegar a uma conclusão segura.

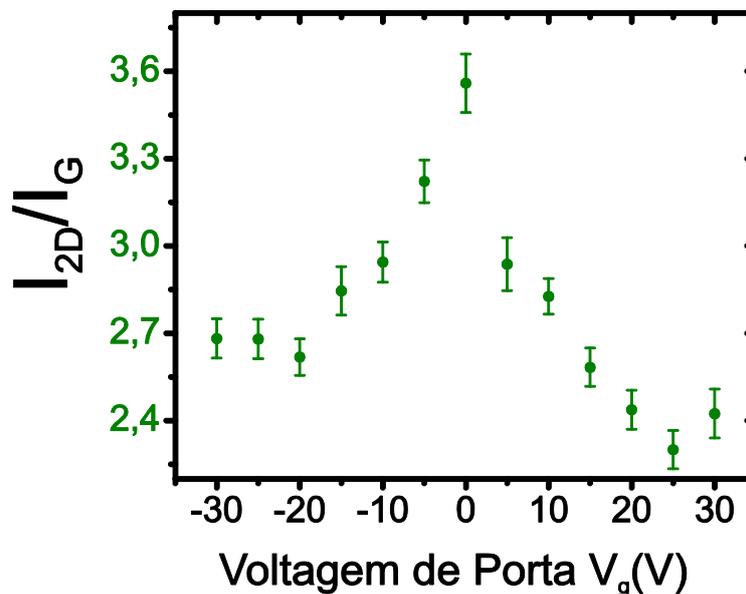


Figura 6.12- Razão entre as intensidades das bandas 2D e G em função da tensão de porta (V_g) para o grafeno monocamada.

Na Figura 6.12, mostramos a razão das intensidades das bandas 2D e G I_{2D}/I_G em função da tensão de porta para um grafeno monocamada. Vemos claramente que a razão I_{2D}/I_G diminui em cerca de uma unidade tanto para tensões positivas quanto para tensões negativas. Esse resultado é consistente com o resultado apresentado por *Das et. al* [24]. A dependência da intensidade da banda 2D com V_g é sempre mais forte quando comparada com a dependência da intensidade banda G. Então, I_{2D}/I_G tende a diminuir rapidamente quando variamos a tensão de porta. Isso pode ser um parâmetro para estimar a densidade da dopagem [24].

6.2.3 ESTUDO RAMAN DO GBR EM DISPOSITIVO DE (FET)-MODO BACK GATE- $\theta \sim 7,5^\circ$

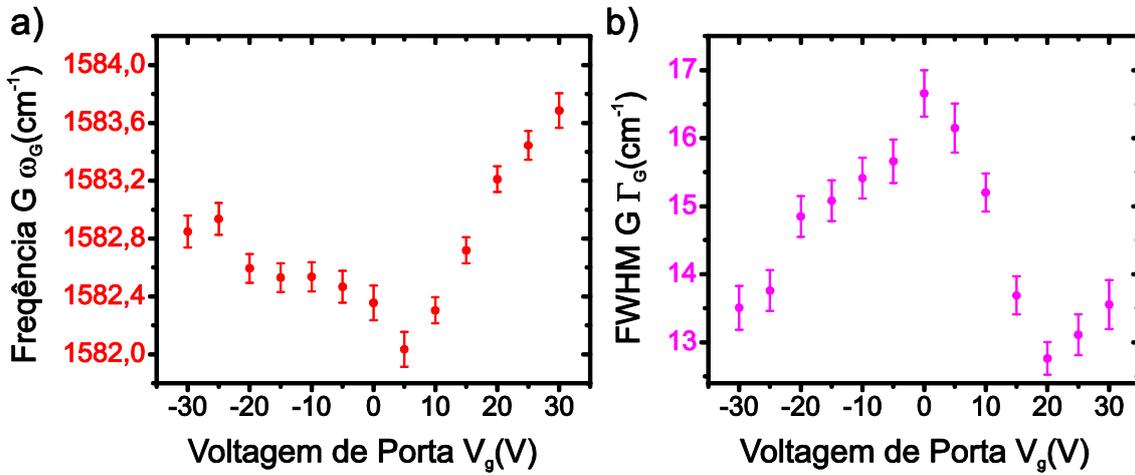


Figura 6.13- (a) Frequência e (b) FWHM banda G em função de V_g para GBR com $\theta \sim 7,5^\circ$.

A Figura 6.13 (a) mostra a frequência ω_G da banda G em função da tensão de porta V_g para um GBR com ângulo de $\theta \sim 7,5^\circ$. Percebemos que o mínimo da curva ocorre para uma tensão de 5V. Isso indica que o material já possui uma pequena dopagem intrínseca [72]. Para tensões negativas, não se observa quase nenhum aumento de ω_G ($\sim 1 \text{ cm}^{-1}$). Para tensões positivas, o aumento da frequência da banda G é próximo de $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$. Novamente observa-se uma diminuição da AK [24, 25, 69, 70]. Porém, o deslocamento do nível de Fermi em função da quantidade de portadores de carga no grafeno bicamada é mais fraco quando comparado grafeno monocamada [25, 67]. A Figura 6.13 (b) mostra a largura máxima à meia altura Γ_G da banda G em função da tensão de porta. É perceptível que Γ_G diminui de $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$ para tensões positivas e negativas. Essa diminuição de Γ_G também indica um aumento do tempo de vida dos fônons no sistema, uma vez que a tensão de porta ajusta o nível de Fermi do material e isso inibe o processo de decaimento dos fônons em pares elétron-buraco devido ao princípio de exclusão de Pauli.

Chung et al [25], usando dispositivo de FET *modo top-gate*, observaram uma divisão da banda G em duas componentes: G_T (camada superior) e G_B (camada inferior) para um GBR com ângulo de $\theta \sim 13^\circ$. Nesse ângulo, e usando uma linha de laser de 532 nm , a intensidade da banda G é fortemente amplificada devido à ressonância do laser com a SVH do GBR [22, 25]. Para explicar a divisão da banda G, os autores argumentam que a blindagem eletrostática entre as duas camadas faz com que a camada de cima tenha

mais cargas acumuladas que a camada de baixo. Nesse mesmo trabalho, os autores também mostram que é possível tirar um grafeno bicamada rodado da ressonância com a linha de laser. Porém, nada foi feito para mostrar que é possível sintonizar as SVHs com a linha de laser usando uma tensão de porta. Com o dispositivo que utilizamos, nenhum desses fenômenos de ressonância ou divisão de bandas pôde ser observado.

Vale destacar que *Chung et al* [25] mostraram que a frequência e a largura máxima à meia altura da banda G se comportam de modo análogo à banda G do grafeno monocamada quando existe uma variação do nível de Fermi mediante à aplicação de uma tensão de porta. Essa semelhança de comportamento do GBR também é observada nos gráficos apresentados na Figura 6.13.

A Figura 6.14 (a) apresenta a frequência da banda 2D em função da tensão de porta. No caso de uma GBR com ângulo pequeno, é difícil especular sobre as variações da posição da banda 2D, já que a amplitude máxima do deslocamento chega a atingir somente $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$. *Chung et al* [25], mostraram experimentalmente que, para a banda 2D do GBR ($\theta \sim 13^\circ$) a frequência se mantém quase que constante para dopagens por buracos. Contudo, a frequência da banda 2D diminui até $\sim 7 \text{ cm}^{-1}$ para dopagens por elétrons. A Figura 6.14 (b) mostra a largura máxima à meia altura Γ_{2D} da banda 2D em função da tensão de porta. Embora as variações observadas não sejam significantes, é interessante notar que Γ_{2D} tem uma forma de “W”, ou seja, alcança um mínimo quando $V_g = 15\text{V}$ e quando $V_g = -10\text{V}$.

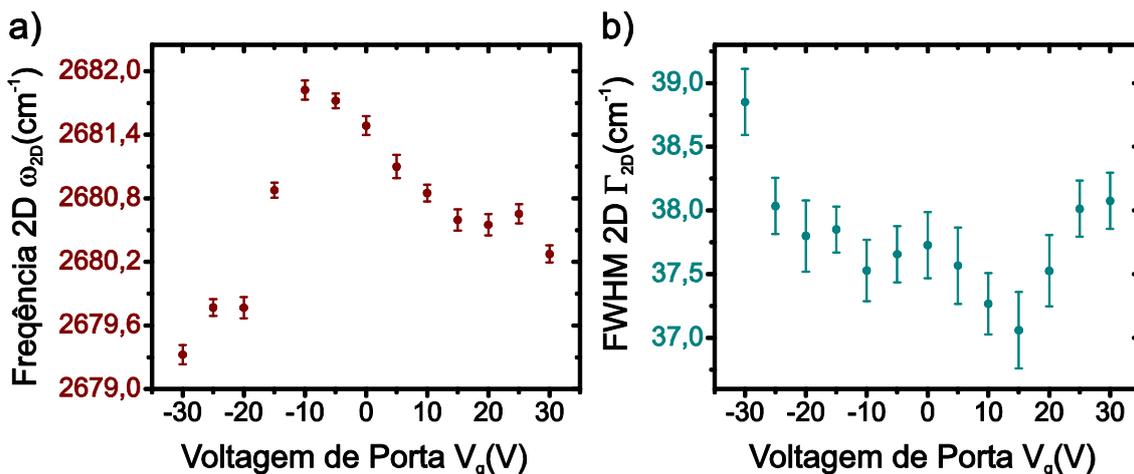


Figura 6.14- (a) Frequência e (b) FWHM banda 2D em função de V_g para GBR com $\theta \sim 7,5^\circ$.

A Figura 6.15 mostra a razão de intensidades I_{2D}/I_G em função de V_g . Percebemos que a intensidade da banda 2D sofre uma maior influência da tensão de porta, como observado para o grafeno monocamada.

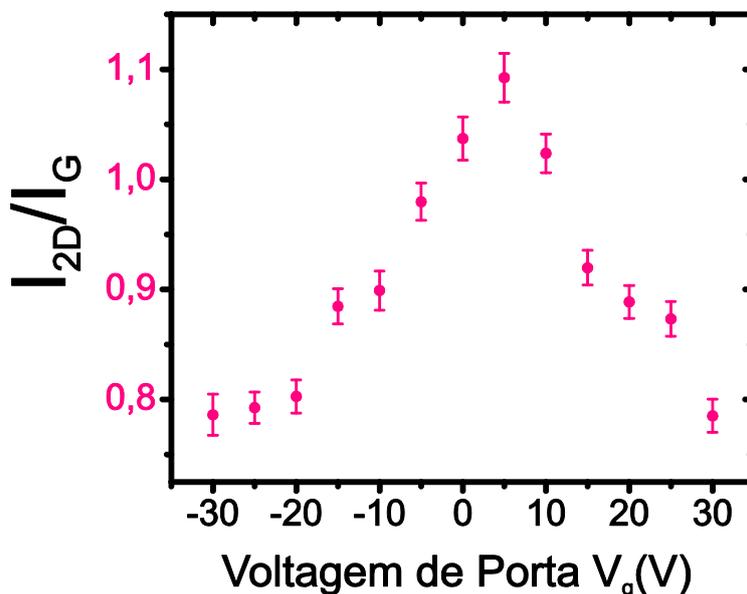


Figura 6.15- Razão entre as intensidades das bandas 2D e G em função da tensão de porta V_g para GBR com $\theta \sim 7,5$.

A Figura 6.16 (a) apresenta a frequência da banda R' em função de V_g . As variações da frequência $\omega_{R'}$ são muito fracas, e dificilmente podemos inferir alguma tendência nesse resultado. O comportamento de $\omega_{R'}$ é próximo do observado para ω_{2D} , isso pode ser explicado pelo fato de que as bandas 2D e R' são ambas originadas por um processo de dupla ressonância [25]. A Figura 6.16 (b) mostra a largura máxima a meia altura $\Gamma_{R'}$ da banda R' em função de V_g . $\Gamma_{R'}$ apresenta um máximo em 5V e diminui em $\sim 0,6 \text{ cm}^{-1}$ para tensões positivas. Para tensões negativas, $\Gamma_{R'}$ diminui em $\sim 0,3 \text{ cm}^{-1}$ e depois aumenta $\sim 0,5 \text{ cm}^{-1}$ para menores tensões de porta. Vale destacar que não temos registros na literatura sobre o estudo das características Raman da banda R' em função de V_g . Como as variações obtidas aqui são muito pequenas, são necessários mais estudos para compreender o comportamento dessa banda quando variamos a concentração de portadores de cargas no GBR com ângulos pequenos. Além das variações Raman serem muito pequenas, é importante destacar também que a barra de erro observada na Figura 6.16 é maior do que aquelas observadas nas figuras anteriores. Isso acontece porque a banda R' apresenta uma baixa intensidade o que acaba acarretando uma maior imprecisão na obtenção dos dados Raman para essa banda.

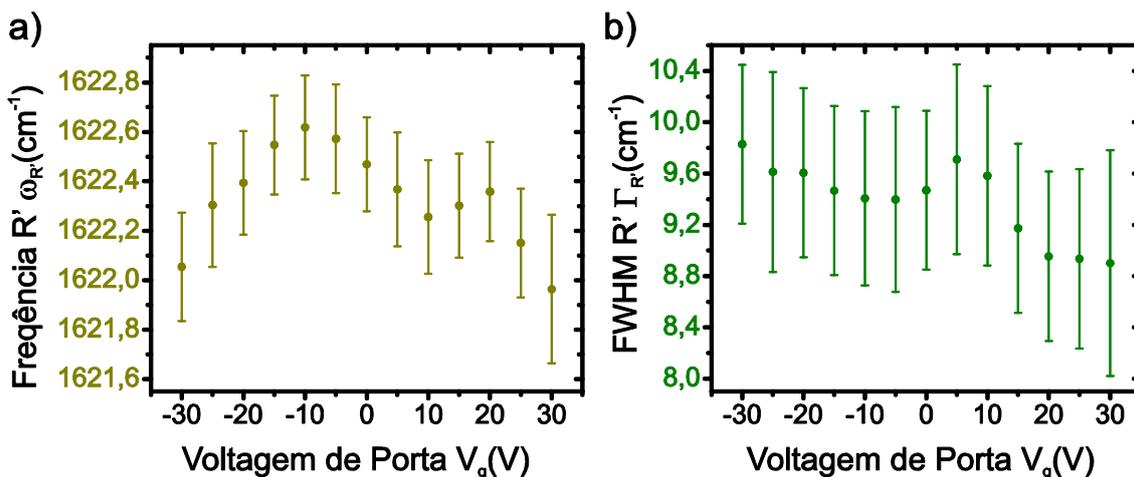


Figura 6.16- (a) Frequência e (b) FWHM banda R' em função de V_g para GBR com $\theta \sim 7,5^\circ$.

6.2.4 ESTUDO RAMAN DO GBR EM DISPOSITIVO DE (FET)-MODO BACK GATE- $\theta \sim 29^\circ$

A Figura 6.17 (a) mostra a frequência da banda G em função de V_g um GBR com ângulo $\theta \sim 29^\circ$. O gráfico mostra que ω_G aumenta de maneira simétrica em $\sim 1,5 \text{ cm}^{-1}$ para ambas as tensões a partir de 0V. Esse resultado também é uma evidência da diminuição da AK perto do ponto Γ [24, 69, 70]. É interessante ressaltar que a AK parece ser removida com tensões de porta baixas. Ao parecer, isso seria possível somente se tivesse poucos estados eletrônicos populados perto do nível de Fermi. A Figura 6.17 (b) mostra a largura máxima à meia altura Γ_G da banda G em função de V_g . É notório que Γ_G diminui de $\sim 3,0 \text{ cm}^{-1}$ de modo simétrico a partir de 0V. Assim como pontuado nas duas últimas sessões, esse resultado indica um aumento do tempo de vida dos fônons no sistema. Percebemos pela análise da Figura 6.17 que ω_G e Γ_G do GBR com ângulo grande se comporta de maneira semelhante a uma monocamada de grafeno. Isso é consistente, uma vez que para ângulos grandes as camadas do GBR agem como se fossem desacopladas. Assim, cada camada se comporta como uma camada de grafeno isolada.

A Figura 6.18 (a) apresentada a frequência da banda 2D em função de V_g . Vemos que ω_{2D} aumenta em $\sim 2,2 \text{ cm}^{-1}$ para tensões positivas. Para tensões negativas, o aumento de ω_{2D} é de $\sim 1,0 \text{ cm}^{-1}$ até -20V. Depois ω_{2D} tende a diminuir para tensões menores. Para o GBR na ressonância, *Chung et al* [25] mostraram que a frequência da banda 2D tende a diminuir para elevadas concentrações de elétrons, resultado semelhante

ao observado por *Das et al* [24] para o grafeno manocada. Contudo, apesar dos nossos resultados serem consistentes, os deslocamentos observadas para ω_{2D} são muito fracos o que dificulta uma discussão mais elaborada com relação ao resultado..

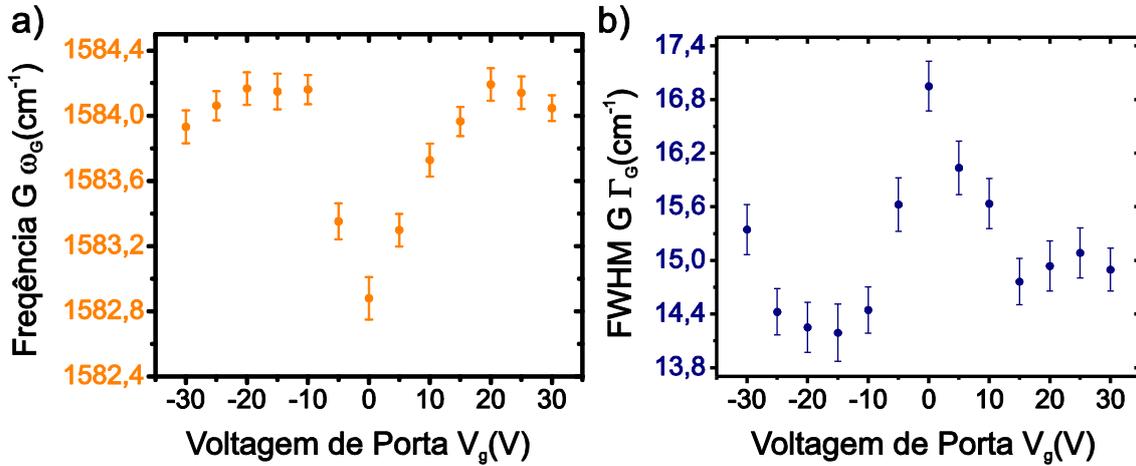


Figura 6.17- (a) Frequência e (b) FWHM banda G em função de V_g para GBR com $\theta \sim 29^\circ$.

A Figura 6.18 (b) mostra a largura máxima à meia altura Γ_{2D} da banda 2D em função de V_g . Γ_{2D} diminui de modo simétrico em $\sim 1,5 cm^{-1}$ para ambas as tensões a partir de 0V. Esse resultado também é semelhante ao observado em nossas medidas referentes a uma monocamada de grafeno. Nesse sentido, podemos argumentar que diminuição de Γ_{2D} para ambas as concentrações de portadores de carga indica um aumento do tempo de vida dos fônons no sistema.

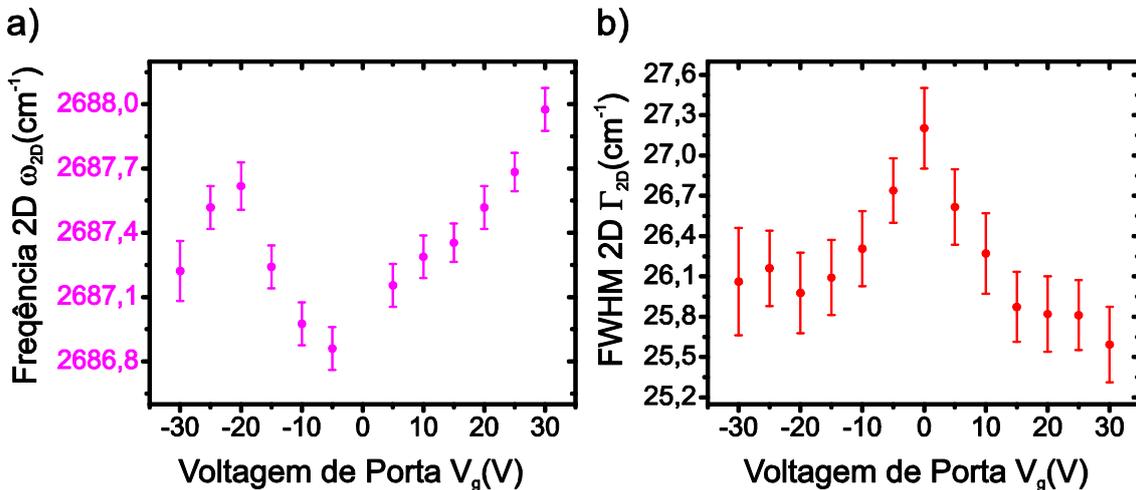


Figura 6.18 (a) Frequência e (b) FWHM banda 2D em função de V_g para GBR com $\theta \sim 29^\circ$.

Finalmente, a Figura 6.19 mostra a razão da intensidades I_{2D}/I_G em função de V_g para o GBR com $\theta \sim 29$. Como já esperado, uma vez que o GBR com ângulo grande se comporta de modo análogo ao grafeno monocamada, I_{2D}/I_G tende a diminuir para ambas

DISPOSITIVO DE EFEITO DE CAMPO ELÉTRICO (FET) MODO BACK GATE
– PARA O ESTUDO DO GRAFENO MONOCAMADA E BICAMADA RODADO

as concentrações de portadores de carga. Nesse caso, I_{2D}/I_G diminuiu em cerca de uma unidade para ambas as concentrações de portadores de carga.

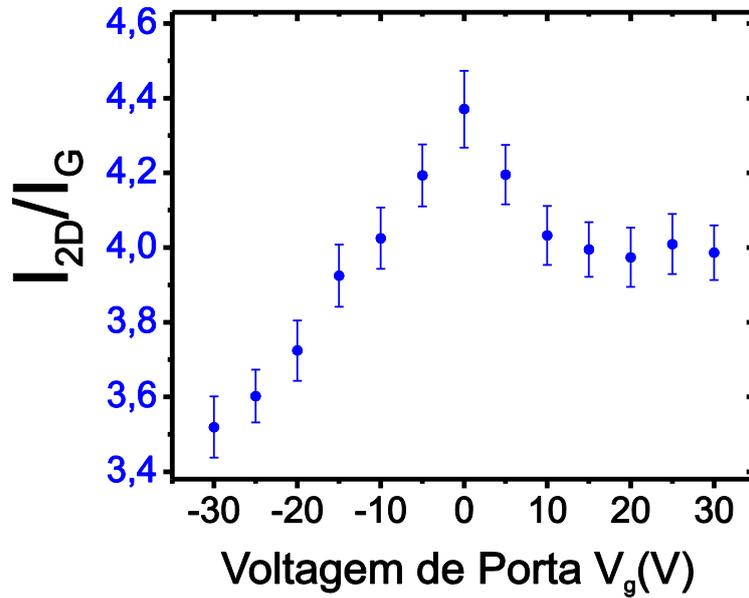


Figura 6.19- Razão entre as intensidades das bandas 2D e G em função da tensão de porta (V_g) para GBR com $\theta \sim 29^\circ$.

7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

No presente trabalho, usamos os dois principais modos de operação CVD, LPCVD (*low Pressure Chemical Vapor Deposition* – Deposição Química na Vapor em Baixa Pressão) e APCVD (*Ambient Pressure Chemical Vapor Deposition* – Deposição Química na Vapor em Pressão Ambiente), para a produção dos nossos filmes de grafeno bicamada rodado (GBR). Contudo, o modo LPCVD se mostrou mais eficaz para produção de grafeno monocada de alta qualidade e cobrindo grandes áreas. Dentro desse contexto, foi através do modo APCVD que conseguimos otimizar uma rota reprodutível para sintetizar filmes de GBR com todos os ângulos possíveis e com dimensões ($\approx 100 \mu\text{m}$) suficientes para realização de medições Raman com total segurança. Usamos basicamente microscopia óptica e espectroscopia Raman para caracterizar nossos filmes de GBR. Análises por microscopia óptica e espectroscopia Raman mostraram que os filmes de GBR crescidos por APCVD apresentam uma monocamada de fundo com regiões de bicamada rodada com dimensões de até $\approx 100 \mu\text{m}$ de diâmetro. A técnica de espectroscopia Raman indicou a presença de todos os ângulos possíveis de rotação $2^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ e a total ausência de defeitos estruturais (ausência das bandas D' e D) nos filmes otimizados. Como mencionado no início do parágrafo, O modo LPCVD foi eficaz para produzir grafeno monocamada. Estudo por microscopia óptica e espectroscopia Raman mostrou que os filmes apresentam um monocamada de grafeno contínua e cobrindo grandes áreas com baixa densidade de defeitos. Em resumos, desenvolvemos uma rota reprodutível para produzir filmes de GBR por APCVD e de grafeno monocamada por LPCVD. Dentro desse contexto, estabelecemos também um método eficaz e escalável de transferência dos filmes de grafeno do substrato de cobre para substrato de Si/SiO_2 ou outro substrato arbitrário.

Posteriormente, os filmes de GBR sintetizados foram transferidos para um substrato litografado para confecção de um dispositivo de efeito de campo (FET). Este substrato-dispositivo foi produzido aqui nosso laboratório da maneira descrita na sessão 6.1. Neste trabalho, tentamos sintonizar a diferença de energia entre as singularidades de VHSs mediante a uma aplicação de uma tensão de porta. Para isso, fizemos um estudo sistemático das características Raman do GBR (frequência, largura máxima a meia altura e intensidades relativas das bandas G e 2D) como função da altura do nível de Fermi.

Basicamente, observamos uma diminuição das *Anomalias de Kohn* com relação à banda G do grafeno e do GBR e um aumento do tempo de vida dos fônons responsáveis pelas bandas G e 2D, tanto do grafeno quanto do GBR quando a tensão de porta é sintonizada. Observamos também que para ângulos grandes, $20^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$, as principais características Raman do GBR se mantêm constantes quando sintonizamos uma tensão de porta. Em outras palavras, para esse ângulos, as frequências das bandas G e 2D aumentam e a largura máxima à meia altura (FWHM) dessas bandas diminuem para ambas as concentrações de portadores de carga (elétrons e buracos). Contudo, para ângulos pequenos, menores que $\theta < 7,5^\circ$, observamos alterações nas características Raman do grafeno (quando uma tensão de porta é aplicada), principalmente na banda 2D. Nesse contexto, a frequência da banda G aumenta e a FWHM diminui, assim como acontece no grafeno monocamada e no GBR com $20^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$. Porém, tanto a frequência quanto a FWHM da banda 2D apresentam comportamentos distintos dos observado para o grafeno monocamada e o GBR com ângulos grandes. Ainda são necessários mais estudos para a compreensão correta desses fenômenos. Porém, atribuímos essas diferenças de comportamento das características Raman do GBR (quando esse material está submetido a uma tensão de porta) a uma diminuição da velocidade de Fermi para ângulos pequenos ($\theta < 7,5^\circ$). Essa observação é válida, pois para ângulos grandes não observamos nenhuma diferença das características Raman do GBR. Isso pode ser explicado pelo fato de que para ângulos grandes, as camadas do GBR estão praticamente desacopladas, fazendo com que as propriedades do GBR sejam semelhantes às de uma monocamada de grafeno.

Quanto às perspectivas, nossa meta é a realização de um aprimoramento do dispositivo de FET. Isso se faz necessário para que possamos conseguir induzir uma maior densidade de portadores de carga nos filmes de GBR, e assim, obtermos variações (deslocamentos) mais significativas das características Raman do GBR como função da tensão de porta (V_g). Para obtermos esse melhoramento da concentração de portadores no GBR, mudaremos a arquitetura do nosso dispositivo. Até então, a tensão de porta era aplicada diretamente sobre o substrato de *Si/SiO₂* dopado *tipo-p*. Com o novo dispositivo, a tensão de porta será aplicada em um eletrodo imerso em um eletrólito em contato direto com o filme de GBR, assim obteremos uma concentração de portadores de carga no filme de GBR muito mais elevada do que no dispositivo que usamos até

agora. Para uma melhor compreensão dos detalhes experimentais e da própria Física desse novo dispositivo, recomenda-se a referência [62].

Dentro das ideias e possibilidades para o estudo Raman do GBR em dispositivo FET, nossa ideia inicial e a primeira a ser aplicada será a realização do estudo Raman do GBR para vários ângulos de rotação usando variadas linha de Laser. Esse é um trabalho inédito e as chance de publicação em uma revista de renome se torna maior. Outra ideia que pode ser aplicada na fase inicial do doutorado é uma possível publicação da nossa rota reprodutível para produção de GBR por APCVD, uma vez que conseguimos sintetizar filmes altamente cristalinos, sem defeitos e com domínios de GBR com dimensões superiores a $\approx 100 \mu m$. Para isso, além da caracterização por microscopia óptica e espectroscopia Raman, pode usar outras técnicas de caracterização para avaliarmos outras propriedades do filme de GBR e assim publicarmos um resultado mais completo.

Finalmente, *Chung, et al* [25] e *Yeh et al* [73], mostraram que é possível tirar o GBR da ressonância mediante a aplicação de um campo elétrico perpendicular. Eles avaliaram uma amostra de GBR com ângulo $\theta 13^\circ$, que é próximo da ressonância para energia de excitação de $\lambda = 532nm$. Nesses trabalhos, eles mostram que uma tensão de porta tem um efeito semelhante ao de mudar o ângulo de rotação do GBR. Contudo, eles não analisaram a possibilidade de sintonizar as VHSs para essa linha de laser usando uma tensão de porta. Recentemente, *Wong, D et al* [74] mostram, usando STM (*Microscopia de Tunelamento com Varredura*), que uma tensão de porta muda o padrão de Moiré de uma amostra de GBR, o que torna possível sintonizar as VHSs. Dentro desse contexto, iremos estudar as amostras de GBR submetidas a dois campos elétricos perpendiculares resultantes da aplicação de uma dupla tensão de porta: uma tensão inferior (*back-gate*) e uma superior (*top-gate*). Com isso, esperamos sintoniza as VHSs mediante a variação da altura do nível de Fermi e também observar outras propriedades ópticas e eletrônicas no GBR, como por exemplo, abertura e controle de uma *gap eletrônico*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. Ramos, W.T.d.S., *Influência do tratamento de hidrogênio no crescimento de grafeno a baixa pressão*. Dissertação de Mestrado, UFMG, 2013.
- [2]. Castro Neto, A.H., F. Guinea, and N.M.R. Peres, *Drawing conclusions from graphene*. Physics World, 2006. **19**(11): p. 33-37.
- [3]. Novoselov, K.S., et al., *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science, 2004. **306**(5696): p. 666-9.
- [4]. Lee, C., et al., *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. Science, 2008. **321**(5887): p. 385-388.
- [5]. Balandin, A.A., et al., *Superior thermal conductivity of single-layer graphene*. Nano Letters, 2008. **8**(3): p. 902-907.
- [6]. Schonemberger, C., *Bandstructure of Graphene and Carbon Nanotubes: An Exercise in Condensed Matter Physics*. 2000.
- [7]. Neto, A.H.C., *Les Houches Notes on Graphene*. arXiv:1004.3682v1, 2010.
- [8]. Elias, D.C., et al., *Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane*. Science, 2009. **323**(5914): p. 610-613.
- [9]. Sofo, J.O., A.S. Chaudhari, and G.D. Barber, *Graphane: A two-dimensional hydrocarbon*. Physical Review B, 2007. **75**(15).
- [10]. Zhang, W.J., et al., *Opening an Electrical Band Gap of Bilayer Graphene with Molecular Doping*. Acs Nano, 2011. **5**(9): p. 7517-7524.
- [11]. Schwierz, F., *Graphene transistors*. Nature Nanotechnology, 2010. **5**(7): p. 487-496.
- [12]. Srinivasan, Y.O.a.P., *Graphene: Is It the Future for Semiconductors? An Overview of the Material, Devices, and Applications*. The Electrochemical Society Interface 2011.
- [13]. Lima, D.B.d., *Variações do Grafeno: Uma Abordagem AB-Initio De Novas Estruturas Bidimensionais* 2012.
- [14]. SOUZA, E.D.S., *ESTUDO TEÓRICO DE BICAMADA DE GRAFENO EM SUPERFÍCIE CU(111)*. UFES, 2014.
- [15]. Zhang, Y., et al., *Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene*. Nature, 2009. **459**(7248): p. 820-3.
- [16]. Havener, R.W., et al., *Angle-resolved Raman imaging of interlayer rotations and interactions in twisted bilayer graphene*. Nano Lett, 2012. **12**(6): p. 3162-7.
- [17]. Othmen, R., et al., *Direct transfer and Raman characterization of twisted graphene bilayer*. Applied Physics Letters, 2015. **106**(10).
- [18]. Wang, Z.F., F. Liu, and M.Y. Chou, *Fractal Landau-level spectra in twisted bilayer graphene*. Nano Lett, 2012. **12**(7): p. 3833-8.
- [19]. Li, G.H., et al., *Observation of Van Hove singularities in twisted graphene layers*. Nature Physics, 2010. **6**(2): p. 109-113.
- [20]. Kim, K., et al., *Raman spectroscopy study of rotated double-layer graphene: misorientation-angle dependence of electronic structure*. Phys Rev Lett, 2012. **108**(24): p. 246103.
- [21]. Lu, C.C., et al., *Twisting Bilayer Graphene Superlattices*. Acs Nano, 2013. **7**(3): p. 2587-2594.
- [22]. Carozo, V., et al., *Resonance effects on the Raman spectra of graphene superlattices*. Physical Review B, 2013. **88**(8).

- [23]. Carozo, V., et al., *Raman signature of graphene superlattices*. Nano Lett, 2011. **11**(11): p. 4527-34.
- [24]. Das, A., et al., *Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor*. Nature Nanotechnology, 2008. **3**(4): p. 210-215.
- [25]. Chung, T.F., et al., *Optical Phonons in Twisted Bilayer Graphene with Gate-Induced Asymmetric Doping*. Nano Letters, 2015. **15**(2): p. 1203-1210.
- [26]. Riichiro Saito, G.D., Mildred Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. 1998.
- [27]. Ferrari, G.A., *Produção e Caracterização de Membranas Suspensas de Grafeno*. UFMG, 2014.
- [28]. Cançado, L.G.d.O.L., *RAMAN SPECTROSCOPY OF NANOGRAFITES*. UFMG, 2006.
- [29]. Castro Neto, A.H., et al., *The electronic properties of graphene*. Reviews of Modern Physics, 2009. **81**(1): p. 109-162.
- [30]. McCann, E., *Asymmetry gap in the electronic band structure of bilayer graphene*. Physical Review B, 2006. **74**(16).
- [31]. Ohta, T., et al., *Controlling the electronic structure of bilayer graphene*. Science, 2006. **313**(5789): p. 951-954.
- [32]. Moon, P., Y.W. Son, and M. Koshino, *Optical absorption of twisted bilayer graphene with interlayer potential asymmetry*. Physical Review B, 2014. **90**(15).
- [33]. Pereira, A.P.G., *Estudo da Interação Elétron-Fônon em Nanotubos de Carbono por Espectroscopia Raman Ressonante*. UFMG, 2009.
- [34]. Mafra, D.L., *Dispersão de fônons na vizinhança do ponto de Dirac do grafeno por espalhamento Raman*. UFMG, 2008.
- [35]. Thomsen, C. and S. Reich, *Double resonant raman scattering in graphite*. Phys Rev Lett, 2000. **85**(24): p. 5214-7.
- [36]. Saito, R., et al., *Probing phonon dispersion relations of graphite by double resonance Raman scattering*. Physical Review Letters, 2002. **88**(2).
- [37]. Malard, L.M., et al., *Raman spectroscopy in graphene*. Physics Reports-Review Section of Physics Letters, 2009. **473**(5-6): p. 51-87.
- [38]. Cardona, P.Y.Y.M., *Fundamentals of Semiconductores*. 2010. **4**°.
- [39]. Piscanec, S., et al., *Kohn anomalies and electron-phonon interactions in graphite*. Physical Review Letters, 2004. **93**(18).
- [40]. Piscanec, S., et al., *Optical phonons in carbon nanotubes: Kohn anomalies, Peierls distortions, and dynamic effects*. Physical Review B, 2007. **75**(3).
- [41]. Pimenta, M.A., et al., *Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007. **9**(11): p. 1276-1291.
- [42]. Dreyer, D.R., et al., *The chemistry of graphene oxide*. Chemical Society Reviews, 2010. **39**(1): p. 228-240.
- [43]. Stankovich, S., et al., *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. Carbon, 2007. **45**(7): p. 1558-1565.
- [44]. Hass, J., et al., *Why multilayer graphene on 4H-SiC(000(1)over-bar) behaves like a single sheet of graphene*. Physical Review Letters, 2008. **100**(12).
- [45]. Fang, W., et al., *Rapid Identification of Stacking Orientation in Isotopically Labeled Chemical-Vapor Grown Bilayer Graphene by Raman Spectroscopy*. Nano Letters, 2013. **13**(4): p. 1541-1548.
- [46]. Mattevi, C., H. Kim, and M. Chhowalla, *A review of chemical vapour deposition of graphene on copper*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(10): p. 3324-3334.

- [47]. Munoz, R. and C. Gomez-Aleixandre, *Review of CVD Synthesis of Graphene*. Chemical Vapor Deposition, 2013. **19**(10-12): p. 297-322.
- [48]. Nie, S., et al., *Growth from below: bilayer graphene on copper by chemical vapor deposition*. New Journal of Physics, 2012. **14**.
- [49]. Vlasiouk, I., et al., *Large scale atmospheric pressure chemical vapor deposition of graphene*. Carbon, 2013. **54**: p. 58-67.
- [50]. Vlasiouk, I., et al., *Role of Hydrogen in Chemical Vapor Deposition Growth of Large Single-Crystal Graphene*. ACS Nano, 2011. **5**(7): p. 6069-6076.
- [51]. Yan, K., et al., *Formation of Bilayer Bernal Graphene: Layer-by-Layer Epitaxy via Chemical Vapor Deposition*. Nano Letters, 2011. **11**(3): p. 1106-1110.
- [52]. Zhang, X.Y., et al., *Role of Hydrogen in Graphene Chemical Vapor Deposition Growth on a Copper Surface*. Journal of the American Chemical Society, 2014. **136**(8): p. 3040-3047.
- [53]. Liu, L., et al., *High-yield chemical vapor deposition growth of high-quality large-area AB-stacked bilayer graphene*. ACS Nano, 2012. **6**(9): p. 8241-9.
- [54]. Li, X.S., et al., *Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils*. Science, 2009. **324**(5932): p. 1312-1314.
- [55]. Bhaviripudi, S., et al., *Role of kinetic factors in chemical vapor deposition synthesis of uniform large area graphene using copper catalyst*. Nano Lett, 2010. **10**(10): p. 4128-33.
- [56]. Gan, L. and Z.T. Luo, *Turning off Hydrogen To Realize Seeded Growth of Subcentimeter Single-Crystal Graphene Grains on Copper*. ACS Nano, 2013. **7**(10): p. 9480-9488.
- [57]. Robertson, A.W. and J.H. Warner, *Hexagonal Single Crystal Domains of Few-Layer Graphene on Copper Foils*. Nano Letters, 2011. **11**(3): p. 1182-1189.
- [58]. Sheng, Y.W., et al., *Uniformity of large-area bilayer graphene grown by chemical vapor deposition*. Nanotechnology, 2015. **26**(39).
- [59]. Lee, S., K. Lee, and Z.H. Zhong, *Wafer Scale Homogeneous Bilayer Graphene Films by Chemical Vapor Deposition*. Nano Letters, 2010. **10**(11): p. 4702-4707.
- [60]. Janeza Tridine, C., *Physics and Applications of graphene - Theory*. Intech, 2011.
- [61]. Hwang, C., et al., *Initial Stage of Graphene Growth on a Cu Substrate*. Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(45): p. 22369-22374.
- [62]. R. Saito a, n., K.Sato a, P.T.Araujo b, D.L.Mafra b, M.S.Dresselhaus b,c, *Gatemodulated Raman spectroscopy of grapheneandcarbon nanotubes*. 2013.
- [63]. Novoselov, K.S., et al., *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. Nature, 2005. **438**(7065): p. 197-200.
- [64]. MEYER, P.R.G.P.J.H.S.H.L.R.G., *ANALYSIS AND DESIGN OF ANALOG INTEGRATED CIRCUITS*.
- [65]. Mermin, N.W.A.e.N.D., *Solid State Physics*.
- [66]. L. M. Malard, D.C.E., E. S. Alves, and M. A. Pimenta, *Observation of Distinct Electron-Phonon Couplings in Gated Bilayer Graphene*. PHYSICAL REVIEW LETTERS, 2008. **101**: p. 257401.
- [67]. Yan, J., et al., *Observation of anomalous phonon softening in bilayer graphene*. Physical Review Letters, 2008. **101**(13).
- [68]. A. Luican, G.L., A. Reina, J. Kong, R. R. Nair, K. S. Novoselov, A. K. Geim, and E.Y. Andrei, *Single-Layer Behavior and Its Breakdown in Twisted Graphene Layers*. PHYSICAL REVIEW LETTERS, 2011. **106**: p. 126802 (1-4).
- [69]. Pisana, S., et al., *Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene*. Nat Mater, 2007. **6**(3): p. 198-201.

- [70]. Yan, J., et al., *Electric field effect tuning of electron-phonon coupling in graphene*. Physical Review Letters, 2007. **98**(16).
- [71]. Kohn, W., *Image of the Fermi Surface in the Vibration Spectrum of a Metal*. Physical Review Letters, 1959. **2**(9): p. 393-394.
- [72]. Gava, P., et al., *Probing the electrostatic environment of bilayer graphene using Raman spectra*. Physical Review B, 2009. **80**(15).
- [73]. Yeh, C.H., et al., *Gating Electron-Hole Asymmetry in Twisted Bilayer Graphene*. Acs Nano, 2014. **8**(7): p. 6962-6969.
- [74]. Wong, D., et al., *Local spectroscopy of moire-induced electronic structure in gate-tunable twisted bilayer graphene*. Physical Review B, 2015. **92**(15).