



Gil Capote Mastrapa

**Desenvolvimento de um sensor de gás baseado
em grafeno CVD**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Física da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Fernando Lázaro Freire Júnior

Rio de Janeiro
julho de 2018



Gil Capote Mastrapa

**Desenvolvimento de um sensor de gás baseado
em grafeno CVD**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Física da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Fernando Lázaro Freire Júnior

Orientador

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Daniel Lorscheitter Baptista

– UFRGS

Prof. Rubem Luis Sommer

– CBPF

Prof. Dante Ferreira Franceschini Filho

– UFF

Prof. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 20 de julho de 2018

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Gil Capote Mastrapa

Graduou-se em Engenharia em Tecnologias Energéticas y Nucleares pelo Instituto Superior de Tecnologias y Ciências Aplicadas (Havana, Cuba-2008). Obteve título de Mestre em Ciências Físicas pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro em 2014.

Ficha Catalográfica

Capote Mastrapa, Gil

Desenvolvimento de um sensor de gás baseado em grafeno CVD / Gil Capote Mastrapa; orientador: Fernando Lázaro Freire Júnior. – Rio de Janeiro: PUC-Rio, Departamento de Física , 2018.

v., 104 f: il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física .

Inclui bibliografia

1. Física – Teses. 2. Física do estado sólido – Teses. 3. Grafeno CVD;. 4. Sensor de gás;. 5. Poliuretano;. 6. Defeitos;. 7. Espectroscopia Raman;. I. Freire Júnior, Fernando Lázaro. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física . III. Título.

CDD: 530.11

Agradecimentos

Ao meu orientador Lázaro, não apenas pela dedicação e grande paciência comigo, mas pela amizade durante todos estes anos.

Aos meus colegas do Laboratório, os que estiveram e os que ainda estão junto a mim nessa luta. Vocês sabem o quanto significam para mim, mas se tiverem dúvidas, aqui vai um lembrete: Obrigado por tudo, não teria conseguido sem vocês.

Aos meus professores do Departamento de Física, pelas boas discussões e por tudo o que tenho aprendido nestes anos.

Aos funcionários do Van de Graaff, obrigado por me fazer sentir em casa.

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro sem o qual tudo isto não seria possível.

Aos meus pais. Só depois de ter a minha filha, percebo o quanto é difícil lidar com a gente. Obrigado mesmo!

À minha esposa e filha, obrigado por virar meu mundo de cabeça para baixo. Não poderia desejar nada melhor.

Resumo

Capote Mastrapa, Gil; Freire Júnior, Fernando Lázaro. **Desenvolvimento de um sensor de gás baseado em grafeno CVD**. Rio de Janeiro, 2018. 104p. Tese de Doutorado – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste trabalho foi obtido um sensor de gás baseado no grafeno crescido por CVD. Amostras foram transferidas usando o polímero Poliuretano (PU) como camada de sacrifício, sendo confirmada a eficácia do método proposto quando comparado com aqueles existentes na literatura. Foi confirmada a qualidade do filme monocamada transferido mediante o controle dos defeitos gerados durante a transferência e a fabricação do dispositivo. Foram depositados sobre o grafeno contatos na forma de um circuito interdigitado e estudada a mudança da resistência do sensor construído para gases de NO_2 e NH_3 . Espectroscopia Raman foi usada também neste trabalho para investigar o impacto da densidade dos defeitos no filme de grafeno na resposta do sensor de gás. O dispositivo proposto foi capaz de detectar baixas concentrações dos gases alvo testados.

Palavras-chave

Grafeno CVD; Sensor de gás; Poliuretano; Defeitos; Espectroscopia Raman;

Abstract

Capote Mastrapa, Gil; Freire Júnior, Fernando Lázaro (Advisor).
Development of a gas sensor based on CVD graphene. Rio de Janeiro, 2018. 104p. Tese de doutorado — Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In this work a gas sensor based on graphene grown by CVD was obtained. Samples were transferred using Polyurethane (PU) polymer as the sacrificial layer, and the efficacy of the proposed method was confirmed when compared with those in the literature. The quality of the transferred monolayer film was confirmed by controlling the defects generated during the transfer and fabrication of the device. Contacts were deposited on top of the transferred film in the form of an interdigitated circuit and the sensor's resistance evolution was studied in the presence of NO_2 and NH_3 . Raman spectroscopy was also used to investigate the impact of graphene defects density on the gas sensor response. The proposed device was able to detect low concentrations of the tested target gases.

Keywords

CVD Graphene; Gas sensor; Polyurethane; Defects; Raman Spectroscopy;

Sumário

1	Introdução	17
2	Grafeno	20
2.1	Estrutura e propriedades eletrônicas	21
2.2	Obtenção do grafeno	24
2.2.1	Esfoliação mecânica	24
2.2.2	Sublimação de carbetos	25
2.2.3	Deposição química na fase vapor (<i>CVD</i>)	25
2.3	Transferência de grafeno <i>CVD</i>	27
2.3.1	Métodos de transferência em meio úmido	27
2.3.2	Métodos de transferência em meio seco	30
3	Sensores de gás	32
3.1	Sensores de gás. Princípio de operação e tipos de sensores.	32
3.2	Grafeno como material sensor	34
4	Preparação das amostras. Fabricação do dispositivo.	41
4.1	Técnicas de caracterização	41
4.1.1	Microscopia Ótica	41
4.1.2	Espectroscopia Raman	43
4.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (<i>MEV</i>)	48
4.2	Preparação das amostras	48
4.2.1	Crescimento das amostras por <i>CVD</i>	48
4.2.2	Transferência das amostras mediante o uso de Poliuretano (<i>PU</i>)	50
4.2.3	Caracterização preliminar	53
4.3	Fabricação do dispositivo	57
4.3.1	Métodos de deposição	57
4.3.2	Dispositivo	63
5	Sensor de gás de grafeno <i>CVD</i> .	70
5.1	Procedimentos Experimentais	70
5.1.1	Sensoreamento preliminar	73
5.2	Geração de defeitos induzidos por plasma. Efeitos na resposta do sensor.	77
5.2.0.1	Relação entre defeitos e sensibilidade do sensor	83
5.2.1	Variação da concentração dos gases alvo	88
6	Conclusões	92
	Referências bibliográficas	94

Lista de figuras

Figura 2.1	Diagrama orbital do carbono	20
Figura 2.2	Hibridização sp^2 dos orbitais no carbono.	20
Figura 2.3	Alótropos de carbono formados por hibridização sp^2 .(7)	21
Figura 2.4	Estrutura cristalina do grafeno. a) Célula unitária (losango pontilhado) formada por dois átomos independentes A e B, assim como os respectivos vectores primitivos da rede no espaço real. b) Representação da primeira zona de Brillouin no espaço recíproco com os vectores b_1 e b_2 correspondentes.	22
Figura 2.5	Curvas de dispersão do grafeno na primeira zona de Brillouin. No insert se ressalta o comportamento linear da dispersão próxima dos pontos de Dirac. (8)	23
Figura 2.6	Imagem ótica de filme de grafeno obtido por esfoliação mecânica depositado sobre um substrato de óxido de silício. Observa-se a diferença no contraste para o grafite(regiões mais claras na imagem da esquerda) e para diferentes números de camadas de grafeno (diferentes tons de roxo na imagem ampliada da direita). (11)	25
Figura 2.7	Esquema do mecanismo de crescimento do grafeno na superfície de um filme de Cobre. Adaptada de (29).	26
Figura 2.8	Esquema transferência em meio úmido com camada de sacrifício.	28
Figura 2.9	Transferência de grafeno <i>CVD</i> mediante delaminação eletroquímica	30
Figura 2.10	Esquema típico de um método de transferência em meio seco. (a) grafeno/substrato e polímero no momento inicial. (b) Acoplamento metal/grafeno/camada polimérica. (c) Delaminação do substrato metálico. (d) Colocação no substrato alvo. (adaptado de (48))	30
Figura 3.1	Mudanças na resistividade, ρ , causadas pela exposição do grafeno a vários gases diluídos em concentração de 1 parte por milhão (<i>ppm</i>). (Tomado de (4))	35
Figura 3.2	Imagem ótica do dispositivo usado por Rigoni e colaboradores (75) (esquerda). Na direita da figura é mostrada a resposta elétrica do sensor de grafeno na presença de NO_2 e NH_3 , tanto para RH 0 %(superior) como para RH 30 %(inferior).	38
Figura 3.3	Resposta elétrica do SG para monocamada, bicamada e multicamada de grafeno na presença de diferentes concentrações de NH_3 (76).	39
Figura 3.4	Comparação da sensibilidade para NO_2 e NH_3 para filmes de grafeno crescido por CVD: Puro (superior) e dopado (inferior) (78).	40

- Figura 4.1 Características topográficas destacadas em imagens de Microscopia Óptica de grafeno transferido sobre substratos de SiO_2/Si . A) Defeitos na estrutura; B) Zonas de bicamada ou múltiplas camadas, com bordas bem definidas; C) Resíduos metálicos ou poliméricos presentes (*Escala equivale a 20 microns*). 42
- Figura 4.2 Microscópio Óptico modelo Zeiss Axio Scope.A1 usado para observar as amostras obtidas 43
- Figura 4.3 Espectro Raman de amostras de grafeno crescido por CVD mostrando as principais bandas características. a) amostra com poucos defeitos. b) amostra defeituosa. Energia do laser 2.62 eV, Potência 0.15mW. 44
- Figura 4.4 Diagrama das vibrações da rede do grafeno correspondentes às principais bandas do espectro Raman. a) Modos de vibração transversal e longitudinal correspondentes à banda G. b) Modo de vibração correspondente à banda D e os seus harmônicos superiores (79). 45
- Figura 4.5 Processos Raman possíveis e correspondência para cada banda do espectro no grafeno. As setas verticais verdes e vermelhas correspondem aos fótons incidentes e espalhados respectivamente. As setas pretas contínuas correspondem à emissão de fônons e as setas com traços horizontais correspondem à dispersão de elétrons em defeitos da amostra. a) Banda G, b) Banda D, c) Banda 2D, d) Bandas correspondentes à processos menores. 46
- Figura 4.6 Esquema do sistema de CVD utilizado. Insert: Foto do interior do forno mostra a posição das amostras no processo de crescimento. 49
- Figura 4.7 Dinâmica do crescimento de grafeno por CVD. Números romanos indicam as diferentes fases do crescimento: I) Aumento da temperatura até a temperatura de trabalho na presença de hidrogênio (taxa de aumento de 25 °C/minuto, II) Tratamento térmico ou "annealing" para a redução dos óxidos nativos, III) Liberação do fluxo de CH_4 à temperatura constante e IV) Resfriamento do sistema após o crescimento (taxa de esfriamento de 300 °C/min aproximadamente) 50
- Figura 4.8 Esquema representativo do processo de transferência modificado. 52
- Figura 4.9 Amostras durante e após o processo de transferência para o substrato de SiO_2/Si seguindo o procedimento descrito anteriormente. 53
- Figura 4.10 Imagens de microscopia óptica de amostras de grafeno crescido por CVD transferidas para superfícies de óxido de Silício SiO_2/Si usando PMMA (a) e diferentes concentrações de PU como camada de suporte. (b) 0.5% (c) 1 % (d) 2 % . (*Escala equivale a 20 microns*). 54

- Figura 4.11 Microscopia Óptica de uma amostra de grafeno transferida usando uma solução de *PU* à 0.5% como camada de suporte. Observam-se defeitos causados pelo esticamento excessivo da folha de grafeno (*Escala equivale a 20 microns*). 55
- Figura 4.12 Espectros Raman de grafeno obtido por *CVD* sobre cobre A) e transferido para um substrato de *SiO₂/Si* usando uma solução de *PU* à 1% como camada de suporte B) (*Energia do laser 2.62 eV, potência do laser 0.15 mW, resolução espectral de 3 cm⁻¹*). 56
- Figura 4.13 Imagens de *MEV* de uma amostra de grafeno crescido por *CVD* sobre cobre(esquerda) e transferida sobre *SiO₂/Si*(direita) usando uma solução de *PU* à 1% como camada de suporte(escala em ambas imagens equivale a 1 micron). 57
- Figura 4.14 Esquema passo a passo de um processo de fotolitografia. Num momento inicial uma camada de *Fotoresist* é aplicada sobre o substrato(A-B), logo após se efetua um tratamento térmico (C) e a exposição do *Fotoresist* a um laser UV (D). Ato seguinte, se realiza a exposição do desenho mediante o revelador (E) e a deposição dos contatos por *sputtering*. Num momento final, o excesso de material é removido mediante um solvente. No insert se observa uma imagem do equipamento utilizado, modelo Heidelberg uPG 101. 58
- Figura 4.15 Desenho de circuito interdigitado a) para deposição dos contatos elétricos (valores em microns). b) Esquema da serie realizada para testar a dose, assim como uma foto da amostra irradiada. (c-d) Imagens do revelado para energias do laser de 10 e 16mW respectivamente. Fica claro da figura c) que o resist não é completamente modificado, ao passo que na figura d) foi completamente removido. 60
- Figura 4.16 Grafeno após o processo de revelado durante o processo de fotolitografia. Se observam nas imagens evidencias de filmes delaminados do substrato durante o processo. Na imagem superior direita se observa uma imagem óptica dos contatos metálicos depositados. Baixa aderência do grafeno no substrato provoca o descolamento dos contatos incluso após ocorrida a deposição dos contatos, segundo comprovado por espectroscopia Raman no gráfico da esquina inferior direita. 61
- Figura 4.17 Diagrama simples de um sistema de deposição por evaporação(esquerda). Imagem do sistema de deposição usado modelo UNIVEX 450 (direita). 62
- Figura 4.18 Amostra de grafeno com contatos de *Cr/Au* depositados. Na direita pode se observar uma imagem óptica da própria amostra correspondente ao quadrado negro marcado na imagem da esquerda. (*Distância entre os dedos do circuito é de 60 microns*). 63

- Figura 4.19 Microscopia óptica da região interna do circuito interdigitado depositado sobre o grafeno transferido usando uma solução ao 1% molar de *PU* em *THF*. Se observam pequenas rugas no filme transferido, assim como alguns resíduos menores. As regiões dos quadrados marcados (vermelho e azul) correspondem às medidas Raman e AFM, respectivamente, mostradas nas figuras 4.20 e 4.21. (*Barra de escala: 10 um*). 64
- Figura 4.20 Imagem realizada por AFM da região marcada no quadro azul na amostra da figura 29. A rugosidade média (RMS) da amostra é similar com os valores do substrato de óxido de silício. No gráfico da direita se observa o perfil de altura correspondente à linha horizontal azul marcada na imagem da esquerda (*modo semicontato*). 65
- Figura 4.21 Mapa Raman da região interdigitada depositada por evaporação, correspondente ao quadrado vermelho marcado na figura 29. Grafeno monocamada claramente ocupa *quase* toda a área estudada, segundo evidenciado pelos valores da taxa de intensidade da banda 2D/G. Rugas e zonas de multicamada são facilmente identificadas a partir das imagens das variações dos indicadores ($\frac{I_{2D}}{I_G}$) e FWHM da banda 2D. Pequenos defeitos são localizados a partir da variação da razão de intensidade entre as bandas D e G. Setas pretas e vermelhas na imagem superior direita representam a posição dos espectros mostrados no gráfico adicional que correspondem, respectivamente, a grafeno monocamada e grafeno multicamada. 66
- Figura 4.22 Espectro geral XPS de uma amostra transferida para *SiO₂* (esquerda). (direita) Espectro detalhado do pico de carbono. 68
- Figura 5.1 Esquema da câmara de atmosfera controlada usada nas medidas de resistência elétrica. 71
- Figura 5.2 Foto do sistema de sensoriamento de gases(esquerda) e disposição do porta amostras no interior da câmara para a medição(direita) 71
- Figura 5.3 Gráfico I/V do SG de grafeno fabricado. 72
- Figura 5.4 Foto da instrumentação utilizada nos experimentos: (superior) Modelo Keithley SMU 2400 com fonte de corrente e multímetro digital integrado, (inferior) unidade de controle analógica de fluxo modelo MKS 247d. 73
- Figura 5.5 Resposta normalizada do SG de grafeno crescido por CVD e transferido usando PU como camada de suporte (1%) quando exposto a uma concentração de *NO₂* de 150 ppm(acima) e *NH₃* de 100 ppm (abaixo). A área em roxo representa a janela de exposição ao gás alvo. 75
- Figura 5.6 Mudança da resistência elétrica do SG quando exposto aos gases alvo e comparação com uma amostra de controle(sem grafeno). Região cinza corresponde com o período de exposição aos gases. 76

- Figura 5.7 Resposta do SG fabricado a exposições sucessivas de NH_3 (100ppm). 77
- Figura 5.8 Mapa Raman da região ativa de um SG após tratada com radiação plasma durante um período de 5 segundos. O histograma dos valores correspondentes a cada imagem é mostrado no lado direito em cada caso. Na esquina superior direita da figura é mostrado um espectro típico da amostra dita. 79
- Figura 5.9 Mapa Raman da região ativa de um SG após tratada com radiação plasma durante um período de 10 segundos. O histograma dos valores correspondentes a cada imagem é mostrado no lado direito em cada caso. Na esquina superior direita da figura é mostrado um espectro típico da amostra dita. 80
- Figura 5.10 Mapa Raman da região ativa de um SG após tratada com radiação plasma durante um período de 20 segundos. O histograma dos valores correspondentes a cada imagem é mostrado no lado direito em cada caso. Na esquina superior direita da figura é mostrado um espectro típico da amostra dita. 81
- Figura 5.11 Mapa Raman da região ativa de um SG após tratada com radiação plasma durante um período de 30 segundos. O histograma dos valores correspondentes a cada imagem é mostrado no lado direito em cada caso. Na esquina superior direita da figura é mostrado um espectro típico da amostra dita. 82
- Figura 5.12 Valores médios das razões de intensidade entre as bandas 2D e G e D e G para amostras submetidas ao tratamento com plasma (1680 espectros em cada caso). 83
- Figura 5.13 Resposta normalizada do SG de grafeno tratado com plasma durante 10 segundos quando exposto a uma concentração de NO_2 de 150 ppm. A área em roxo representa a janela de exposição ao gás alvo. 84
- Figura 5.14 Resposta normalizada do SG de grafeno tratado com plasma durante 20 segundos quando exposto a uma concentração de NO_2 de 150 ppm. A área em roxo representa a janela de exposição ao gás alvo. 85
- Figura 5.15 Resposta normalizada do SG de grafeno tratado com plasma durante 30 segundos quando exposto a uma concentração de NO_2 de 150 ppm. A área em roxo representa a janela de exposição ao gás alvo. 85
- Figura 5.16 Resposta normalizada do SG de grafeno tratado com plasma durante 10 segundos quando exposto a uma concentração de NH_3 de 100 ppm. A área em roxo representa a janela de exposição ao gás alvo. 86
- Figura 5.17 Resposta normalizada do SG de grafeno tratado com plasma durante 20 segundos quando exposto a uma concentração de NH_3 de 100 ppm. A área em roxo representa a janela de exposição ao gás alvo. 87

Figura 5.18 Resposta normalizada do SG de grafeno tratado com plasma durante 30 segundos quando exposto a uma concentração de NH_3 de 100 ppm. A área em roxo representa a janela de exposição ao gás alvo.	87
Figura 5.19 Resumo de mudança da resistência dos SG tratados com plasma para diferentes períodos. Os erros são da ordem do tamanho dos pontos experimentais. A linha cheia é uma guia para os olhos.	88
Figura 5.20 Comportamento do SG tratado com 30 segundos de plasma para diferentes níveis de concentração de NH_3 , variando de 100ppm até 12ppm.	89
Figura 5.21 Comportamento do SG tratado com 30 segundos de plasma para diferentes níveis de concentração de NO_2 , variando de 150ppm até 20ppm.	89
Figura 5.22 Resumo variação resistência dos sensor tratado com plasma por um período de 30 segundos para diferentes concentrações dos gases alvo.	90

Lista de tabelas

Tabela 4.1	Soluções poliméricas testadas como camada de suporte.	51
Tabela 4.2	Valores médios dos Indicadores Raman de amostras de grafeno transferido substrato de SiO_2/Si	56
Tabela 4.3	Indicadores Raman do grafeno mostrado nas figuras 4.19, 4.20 e 4.21. †	66
Tabela 4.4	Concentrações estimadas por XPS dos elementos na superfície do grafeno sobre SiO_2/Si .	68

Lista de Abreviaturas

CVD – Deposição química na fase vapor
SG – Sensor de Gás
RH – Umidade relativa
UV – Radiação ultravioleta
sccm – Centímetros cúbicos padrão por minuto
rpm – Revoluções por minuto
MEV – Microscopia eletrônica de Varredura
ppm – Parte por milhão
2D – Bidimensional
... – ...

*Don't listen to the person who has the answers;
listen to the person who has the questions.*

Albert Einstein, .

1

Introdução

A recente preocupação internacional relacionada com a contaminação atmosférica, produto da ação do homem, tem incrementado a necessidade de monitorar a presença de numerosos gases perigosos através de sistemas precisos e confiáveis. Diversas pesquisas na área tem estimulado descobertas recentes de grande interesse para a comunidade científica (1, 2).

A maior parte destas descobertas tem se concentrado no estudo de materiais que permitam a fabricação de dispositivos que consigam transformar diretamente um volume de ligações químicas ocorridas no material ativo em mudanças discretas das suas propriedades elétricas. Neste sentido, alguns óxidos metálicos semicondutores tem sido amplamente usados durante décadas (3).

Materiais bidimensionais(2D) consistem em camadas atômicas cristalinas que apresentam propriedades diferentes dos seus análogos tridimensionais. Dado que os sensores de gás são baseados na interação entre uma superfície ativa e um gás alvo, a boa relação entre área superficial e volume em materiais 2D faz deles candidatos ideais para possíveis aplicações.

O grafeno é um material bidimensional formado por átomos de carbono dispostos em uma rede hexagonal. Além da grande área superficial, o grafeno possui alta estabilidade química e térmica, assim como propriedades elétricas únicas (4). Devido a isto, o potencial para aplicações baseadas no grafeno é muito atrativo. Para isso, alguns obstáculos devem ser superados, como a obtenção reprodutível de amostras de grande área e o controle da funcionalização do material obtido.

Os primeiros estudos sobre o uso do grafeno na detecção de moléculas de gás absorvidas na superfície demonstraram a alta sensibilidade do grafeno (5). Além disso, foi comprovada a relação linear entre a mudança nas propriedades eletrônicas do grafeno e a pressão do gás medida. Foram identificados diferentes níveis de resposta na presença de diversas moléculas gasosas.

A técnica de crescimento de filmes de grafeno por deposição química na fase vapor (CVD), tem sido demonstrada como a mais eficaz para a obtenção de amostras em grande área e alta reprodutibilidade. Os filmes monocamada obtidos desta maneira requerem de um processo de transferência para o

substrato final, dado que o crescimento ocorre usualmente sobre um catalisador metálico que limita o uso do grafeno em aplicações.

O principal objetivo deste trabalho é investigar o desenho e fabricação de um sensor de gás baseado em grafeno monocamada obtido por CVD e transferido para um substrato de Óxido de Silício (SiO_2).

Este trabalho está organizado em 6 capítulos, incluindo os capítulos inicial e final correspondentes com a introdução e as conclusões.

O capítulo 2 apresenta uma descrição básica da estrutura e propriedades eletrônicas do grafeno. Também neste capítulo foram descritos brevemente os principais métodos de obtenção do grafeno com suas vantagens e desvantagens. Além disso foi detalhadamente explicada a necessidade do processo de transferência de amostras crescidas por CVD, assim como as diferentes abordagens para lidar com essa questão, tanto em meio seco como úmido. Foi estudada a importância de controlar a geração de defeitos no filme de grafeno, assim como a contaminação química inerente em vários dos processos envolvidos. Para isto foram discutidos avanços reportados na literatura.

O capítulo 3 introduz uma visão geral sobre sensores de gás e os variados mecanismos de detecção envolvidos. Foi apresentada uma revisão da literatura sobre o campo de sensoreamento de gases, assim como o uso de sensores resistivos. Também foram estudados os diversos materiais usados para sensoreamento de gases, assim como os pontos fortes e fracos de cada um destes materiais.

A segunda parte deste capítulo foi exclusivamente dedicada ao grafeno. Foram estudadas as características do grafeno que fazem dele um bom material ativo, assim como os desafios existentes até a data para a implementação do grafeno em dispositivos confiáveis de sensoreamento.

O capítulo 4 descreve os processos realizados para a obtenção das amostras e fabricação dos dispositivos. A metodologia de crescimento das amostras é detalhada, assim como as diferentes etapas pós-processamento das amostras até a fabricação do dispositivo final.

Este capítulo ilustra as técnicas de caracterização usadas para realizar a caracterização preliminar das amostras criadas. Foi descrito o processo de transferência usando Poliuretano(PU) como camada de sacrifício e os estudos realizados para minimizar a introdução de defeitos e contaminação nas amostras. Por último foram estudados alguns processos de fabricação do dispositivo resistivo e obtidas as amostras finais para o sensoreamento.

No capítulo 5 foi estudado o comportamento dos sensores de gás de grafeno fabricados na detecção de vários gases alvo, operando a temperatura ambiente, na presença de umidade e para pressões similares à pressão ambiente.

O sistema de sensoriamento e a instrumentação foi descrita, assim como a metodologia dos testes realizados. Além disto foram também analisados os efeitos no desempenho do sensor do aumento da densidade de defeitos na estrutura do grafeno de maneira controlada.

2 Grafeno

O carbono é um dos elementos mais abundantes e ao mesmo tempo fascinantes da natureza. Uma enorme versatilidade da suas ligações permite a formação de inúmeras estruturas baseadas nele. Entre seus alótropos podem-se contar materiais com propriedades elétricas e mecânicas bem diversas. O carbono ocupa a posição numero 6 na tabela periódica, o que faz que a configuração de estados eletrônicos para o estado fundamental seja $1s^2 2s^2 2p^2$. Na figura 2.1 pode se observar um esquema da distribuição dos orbitais atômicos.

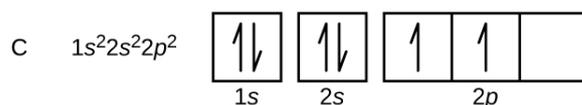


Figura 2.1: Diagrama orbital do carbono

A natureza tetravalente do carbono é explicada pelo fato de que um dos elétrons nos orbitais $2s$ pode ocupar o orbital $2p$ vacante. Em consequência, o carbono apresenta múltiplas combinações possíveis entre os orbitais atômicos s e p , chamados de hibridizações sp , sp^2 e sp^3 . A combinação simples de um orbital s com dois orbitais p , ou hibridização sp^2 , provoca o arranjo dos três orbitais hibridizados sp num plano com ângulos de 120° entre eles (orbitais σ). O orbital p restante forma um orbital π perpendicular ao plano (figura 2.2).

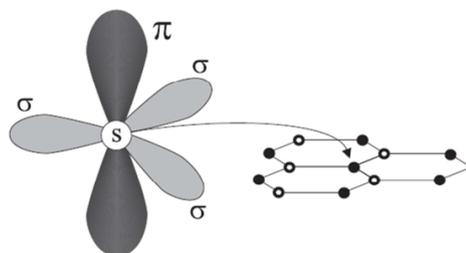


Figura 2.2: Hibridização sp^2 dos orbitais no carbono.

O grafeno é um nanomaterial isolado pela primeira vez no 2004 (6), composto por uma monocamada de átomos de carbono dispostos em uma rede

hexagonal com elétrons no estado de hibridização sp^2 . Constitui a forma mais básica de disposição de átomos de carbono nessa configuração, onde orbitais σ são responsáveis pelas ligações no plano e um orbital π perpendicular ao plano responsável pelo transporte eletrônico e ligações fora da estrutura do grafeno. Cada átomo da rede do grafeno apresenta orbitais π livres fora do plano, o que faz que as suas propriedades eletrônicas sejam extremamente suscetíveis a mudanças em seu ambiente imediato.

Esta estrutura básica da rede do grafeno serve como base para outros alótropos de carbono, seja mediante o empilhamento sucessivo de camadas de grafeno individuais no caso do grafite, assim como o enrolamento da folha de grafeno para formar nanotubos de carbono e fullerenos segundo mostrado na figura 2.3.

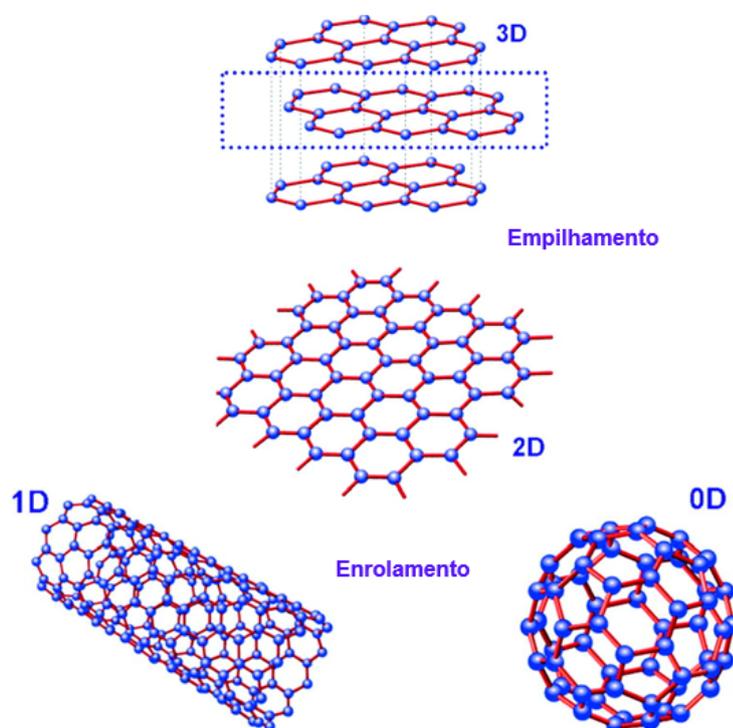


Figura 2.3: Alótropos de carbono formados por hibridização sp^2 .(7)

2.1

Estrutura e propriedades eletrônicas

A estrutura cristalina do grafeno segundo já visto é formada por átomos de carbono com elétrons no estado de hibridização sp^2 . Dado que os átomos da estrutura da rede hexagonal do grafeno não correspondem à simetria de uma rede de Bravais, é necessário que a célula unitária esteja formada por

dois átomos, neste caso tomando-se qualquer par de átomos vizinhos não equivalentes, tratando o problema da rede hexagonal como um problema de duas sub-redes triangulares superpostas (figura 2.4).

Daqui é possível calcular os vetores do espaço real como:

$$a_1 = \frac{a_{c-c}}{2} (3, \sqrt{3})$$

$$a_2 = \frac{a_{c-c}}{2} (3, -\sqrt{3})$$

Onde $a_{c-c} = 0.142nm$ é a distância entre dois átomos na rede. A rede recíproca pode ser determinada satisfazendo a condição de ortogonalidade:

$$a_i b_j = 2\pi \delta_{ij}$$

onde δ_{ij} é a delta de Kronecker. A partir daqui são escritos os vetores da rede recíproca como:

$$b_1 = \frac{2\pi}{3a_{c-c}} (1, \sqrt{3})$$

$$b_2 = \frac{2\pi}{3a_{c-c}} (1, -\sqrt{3})$$

Com esse valores podemos definir a posição dos pontos de simetria no espaço dos momentos, especialmente os pontos K e K' (figura 2.4 (b)). As coordenadas destes pontos são dadas por $\frac{2\pi}{3a} (1, \frac{1}{\sqrt{3}})$ e $\frac{2\pi}{3a} (1, \frac{1}{\sqrt{3}})$ e eles são especialmente importantes porque se encontram nos limites da primeira zona de Brillouin do grafeno.

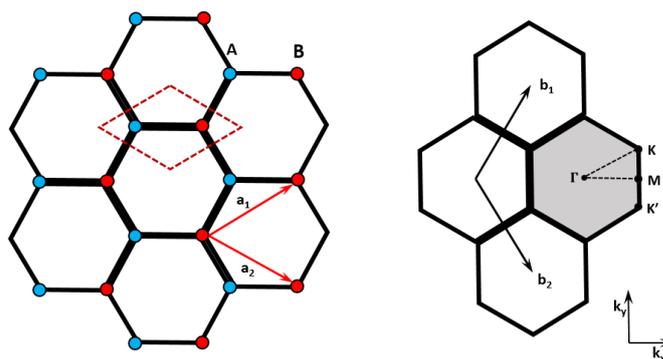


Figura 2.4: Estrutura cristalina do grafeno. a) Célula unitária (losango pontilhado) formada por dois átomos independentes A e B, assim como os respectivos vetores primitivos da rede no espaço real. b) Representação da primeira zona de Brillouin no espaço recíproco com os vetores b_1 e b_2 correspondentes.

Os pontos de Dirac, nome pelo qual são chamados os pontos K e K' ,

correspondem aos pontos em que as bandas de valência (π) e de condução (π^*) se tocam. Através de um modelo *tight binding*, baseado na combinação linear de orbitais atômicos π considerando apenas os primeiros vizinhos, é possível calcular as curvas de dispersão do grafeno na primeira zona de Brillouin. Ditas curvas são mostradas na figura 2.5.

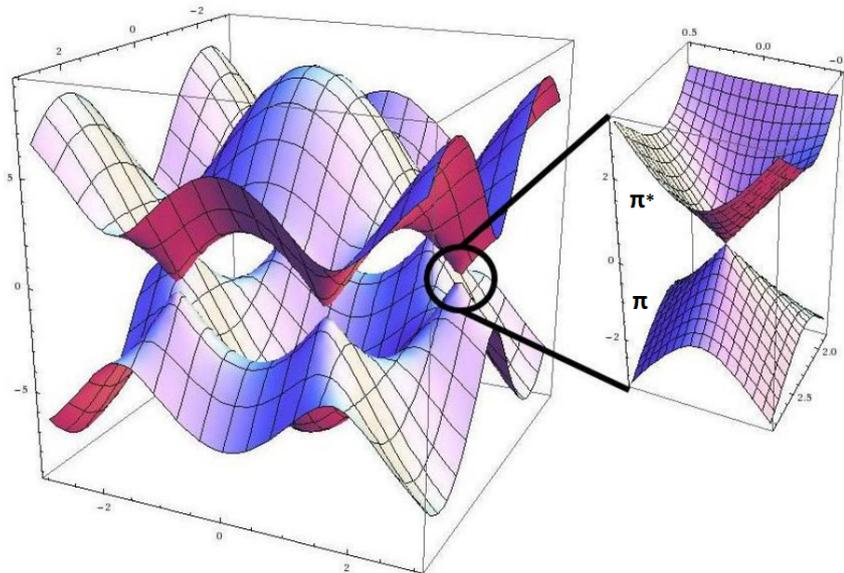


Figura 2.5: Curvas de dispersão do grafeno na primeira zona de Brillouin. No insert se resalta o comportamento linear da dispersão próxima dos pontos de Dirac. (8)

Observa-se que a dispersão de energia na vizinhança dos pontos de Dirac tem uma relação linear com o momento, descrita como:

$$E = \hbar k \nu_F$$

Onde o parâmetro ν_F é a velocidade de Fermi, com valor aproximado de $\nu_F \approx \frac{c}{300}$ (sendo c a velocidade da luz no vácuo), e k corresponde ao vetor de onda. Esta relação linear na proximidade dos pontos de Dirac explica o comportamento balístico dos portadores de carga no grafeno nesta região de baixas energias (*quase* partículas sem massa). Dado que no grafeno o cone inferior da figura 2.5 ($E < 0$), correspondente à banda de valência (π) encontra-se preenchido, o grafeno apresenta contato pontual entre as bandas de valência e de condução nos pontos de Dirac, o que explica porque o grafeno é comumente classificado como um semimetal.

2.2

Obtenção do grafeno

2.2.1

Esfoliação mecânica

A esfoliação mecânica foi o método básico de fabricação utilizado por Geim e colaboradores (6) que originou o estudo e posterior desenvolvimento de uma série de pesquisas voltadas a materiais bidimensionais. Este método consiste na separação mecânica de monocamadas de grafeno a partir de fragmentos de grafite pirolítico altamente ordenado (*HOPG*) (do inglês Highly Oriented Pyrolytic Graphite), tipicamente envolvendo o uso de uma fita adesiva na delaminação gradual do filme de grafite.

A maior limitação desta técnica consiste em que, apesar da simplicidade, seu uso em aplicações em grande escala é muito limitado devido ao tamanho dos filmes obtidos (na faixa de dezenas de microns) e à natureza aleatória da área e distribuição dos filmes obtidos (9).

Por outro lado, amostras criadas desta forma apresentam reduzidos níveis de defeitos e estrutura monocristalina, o que permite obter amostras com propriedades ópticas e eletrônicas superiores aquelas obtidas por outros procedimentos, permitindo a validação experimental de resultados teóricos.

O estudo dos filmes de grafeno monocamada foi possível pela natureza do substrato utilizado após a delaminação do grafite. De fato, para um substrato de Silício com uma pequena camada de óxido amorfo de espessura cuidadosamente escolhida (100 e 300 nm), o grafeno nele depositado torna-se visível ao microscópio ótico devido a um pequeno contraste causado pela interferência com respeito ao substrato limpo.

Observou-se ainda que este efeito é altamente sensível à quantidade de camadas de grafeno e ao comprimento de onda da luz incidente (10), o qual é mostrado na figura 2.6.



Figura 2.6: Imagem ótica de filme de grafeno obtido por esfoliação mecânica depositado sobre um substrato de óxido de silício. Observa-se a diferença no contraste para o grafite (regiões mais claras na imagem da esquerda) e para diferentes números de camadas de grafeno (diferentes tons de roxo na imagem ampliada da direita). (11)

2.2.2

Sublimação de carbetos

Este método de obtenção de grafeno é baseado na utilização de Carbetos de Silício (SiC) como precursor de grafeno mediante um processo de sublimação. A técnica aproveita a diferença entre as temperaturas de fusão do Carbono e do Silício para, de forma controlada, provocar a sublimação dos átomos de Silício da superfície e a reorganização dos átomos de carbono na superfície (12). O crescimento pode ser feito tanto na face do silício quanto na face do carbono do SiC , com características próprias em cada caso. Todo processo deve ser realizado num ambiente altamente controlado, usualmente na presença de uma atmosfera de gás nobre ou em ultra alto vácuo, que evite a introdução de novas espécies nas vacâncias criadas e permita um melhor controle da taxa de sublimação. As maiores limitações deste método estão ligadas ao controle da uniformidade e rugosidade do material.

2.2.3

Deposição química na fase vapor (CVD)

A deposição química na fase vapor (CVD) é um processo amplamente utilizado na indústria de semicondutores para depositar ou crescer filmes finos, cristalinos ou amorfos, a partir de precursores químicos de muitos materiais na fase de vapor (13). A escolha dos precursores geralmente depende da composição do filme desejado, assim como das características gerais do substrato. Existem vários tipos de processos de CVD, sendo classificados

dependendo da pressão de operação, da temperatura do crescimento, assim como de tipo de técnicas aplicadas no processo, como plasma, laser ou feixes de fótons.

O processo *CVD* tipicamente utilizado em crescimentos de filmes de grafeno envolve ambientes submetidos à altas temperaturas e catalisadores metálicos. Os elementos já usados no crescimento de grafeno incluem entre outros o Níquel (14, 15, 16, 17), o Rutênio (18, 19), Iridio (20, 21), Platina (22), Cobalto (23) e Paládio (24, 25). Recentes descobertas também indicam que diminuindo a temperatura do crescimento, é possível usar substratos semicondutores como o Germânio (26). Ainda assim, o Cobre continua sendo o principal catalizador utilizado em crescimentos de grafeno (27, 28). As causas desta preferência estão no baixo custo dos filmes deste metal e, mais importante, na baixa solubilidade dos átomos de carbono no cobre, o que anula efeitos de segregação do carbono no interior do substrato e faz que o crescimento do filme seja autolimitado.

O processo de crescimento começa normalmente com o aquecimento do catalizador até a temperatura de trabalho. Um tratamento térmico inicial é realizado com o objetivo de remover óxidos nativos e diminuir a rugosidade da superfície do substrato. Quando o gás precursor é liberado, as altas temperaturas provocam a decomposição da molécula, e em seguida os átomos de carbono são absorvidos na superfície do metal. Os resíduos são descartados do sistema.

O crescimento do filme no substrato ocorre de forma irregular, já que o carbono cresce simultaneamente a partir de *sítios de nucleação*, pequenas ilhas de carbono iniciais que ao coalescer formam um filme contínuo segundo descrito pelo esquema da figura 2.7. Cada sítio de nucleação gera um monocristal independente, pelo qual o grafeno crescido por *CVD* é policristalino por definição. O tamanho e a densidade dos cristais individuais de grafeno pode ser controlado através dos parâmetros de crescimento.

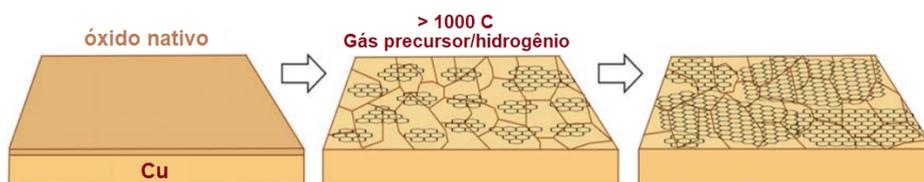


Figura 2.7: Esquema do mecanismo de crescimento do grafeno na superfície de um filme de Cobre. Adaptada de (29).

Esta é uma das principais desvantagens da técnica de *CVD*: os defeitos da estrutura cristalina gerados nas fronteiras entre os grãos afetam conside-

ravelmente as propriedades elétricas e de transporte do grafeno obtido desta forma, particularmente quando comparado com os filmes obtidos por esfoliação mecânica. Estudos recentes tem conseguido diminuir o número de sítios de nucleação, sendo reportados crescimentos de grafeno monocristalino em grande área (30, 31, 32).

Por outro lado, o fato do crescimento depender somente da superfície do catalizador faz com que seja possível crescer de forma reprodutível amostras homogêneas de grafeno com diversas formas e tamanhos desejados. Por esta razão a técnica de crescimento por *CVD*, especialmente em substratos de cobre, é considerada a rota mais promissória para a obtenção de grafeno para aplicações em grande escala. A fim de atingir esse objetivo, se faz necessário a transferência do grafeno produzido sobre superfícies metálicas para substratos isolantes que permitam o uso do filme em aplicações eletrônicas.

2.3

Transferência de grafeno *CVD*

Um processo de transferência bem sucedido deve ser capaz de resolver dois problemas: a) Conseguir a completa separação do grafeno *CVD* do substrato metálico e b) preservar a integridade do filme durante e após a transferência. Em geral, os métodos de transferência do grafeno *CVD* podem ser classificados como transferência em meio úmido ou seco, dependendo do ambiente onde o grafeno toca o substrato alvo (33, 34).

2.3.1

Métodos de transferência em meio úmido

Segundo o nome indica, uma técnica de transferência em meio úmido geralmente envolve a presença de um líquido em contato com o filme de grafeno. Dado que a folha de grafeno está formada por definição por uma ou poucas camadas atômicas, deve-se observar extremo cuidado na manipulação do filme. Com o fim de preservar a integridade física do grafeno, usualmente é depositada uma camada de sacrifício sobre o filme crescido.

Uma boa camada de sacrifício deve possuir as seguintes características, a fim de minimizar a degradação da qualidade do grafeno durante a transferência: a) ser flexível, b) fornecer suporte mecânico suficiente e c) ser facilmente removível da superfície do grafeno no final do processo.

Diferente polímeros são usados atualmente como camadas de sacrifício, devido principalmente às suas propriedades mecânicas e químicas, assim como seu baixo custo. Estas moléculas são formadas por longas cadeias de subunidades básicas repetidas e contam entre outros atributos altos níveis de

tenacidade e viscoelasticidade, assim como baixa reatividade química. Além disso, a solubilidade da maioria dos polímeros em numerosos solventes orgânicos garante uma deposição fácil e homogênea da camada de sacrifício mediante técnicas de *spin coating*, assim como a remoção total após a transferência.

Outro fato importante a ter em conta é que o grafeno possui um coeficiente de expansão térmica negativo (35), enquanto a maioria dos polímeros tem um coeficiente positivo. Conseqüentemente, uma camada de sacrifício de polímero é muito provável que cause tensões ou rachaduras no grafeno após submetida à mudanças de temperatura enquanto estiverem em contato.

Um processo de transferência úmido envolve inicialmente a deposição do filme polimérico sobre o grafeno seguido do ataque químico do substrato metálico subjacente mediante o uso de solventes corrosivos como o cloreto de Ferro ($FeCl_3$), ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3), nitrato de Ferro (III) ($Fe(NO_3)_3$) e cloreto de Cobre ($CuCl_2$). Após concluída a corrosão do catalizador, a solução é substituída por sucessivas lavagens de água destilada. Finalmente, a estrutura polímero/grafeno é retirada da superfície da água pelo substrato alvo, tipicamente um substrato de óxido de Silício (SiO_2/Si) e depois colocada submetida a um tratamento térmico para eliminar resíduos de água e melhorar a aderência do filme. Na figura 2.8 se mostra um esquema simples do procedimento descrito.

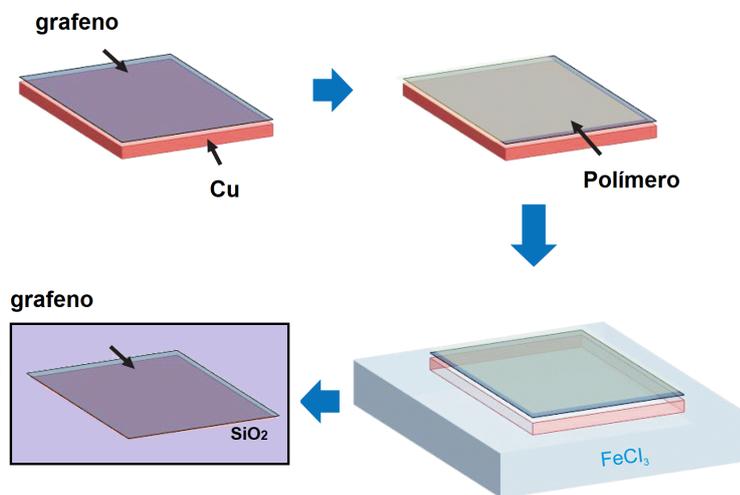


Figura 2.8: Esquema transferência em meio úmido com camada de sacrifício.

O principal polímero usado na maioria dos métodos de transferência na literatura é o poli-metilmetacrilato (PMMA), com acetona usada como solvente (36, 37, 38). Em todos esses casos, o filme transferido apresentava resíduos de PMMA na superfície ou defeitos causados pelo stress mecânico sofrido durante o processo. Trabalhos sucessivos tem melhorado a metodologia da transferência

usando PMMA, seja mediante a aplicação de uma segunda camada de PMMA (31), o uso de tratamento térmico a altas temperaturas numa atmosfera inerte (39), tratamento a laser (40) ou até o uso de camadas intermediárias de outros polímeros (41). Contudo, trabalhos recentes reportam a ocorrência de ligações químicas não previstas entre o PMMA e o substrato quando submetido a altas temperaturas, causando a formação de resíduos rígidos não removíveis na superfície do filme (42).

Numerosos outros trabalhos tem estudado a possibilidade do uso de outros polímeros como camada de sacrifício, incluindo o Poli-isobutileno (*PIB*) (43), o Poli-estireno (*PS*) (41), Poli-metilglutarimida (*PMGI*) (44) e outros. No nosso caso serão usadas soluções de baixa concentração de Poli-Uretano (*PU*) em Tetrahidrofurano (*THF*). O PU é um polímero elastomérico muito conhecido pela alta resistência ao stress mecânico e resistência à deformações. Neste trabalho foi possível obter amostras com baixos níveis de defeitos após transferência e mínima presença de resíduos finais na superfície do filme em provas realizadas no nosso laboratório .

Processos de transferência sem utilizar a camada de sacrifício do polímero tem sido estudado como outra possível solução ao problema da contaminação do filme de grafeno com resíduos poliméricos. Em trabalho recente, foi usado um suporte fino de grafite como uma área de confinamento para a monocamada de grafeno e usando um controle automático do fluxo e lavagem das amostras durante o ataque e remoção do substrato metálico (45). A tensão superficial do grafeno na solução pode ser controlada desta maneira. Apesar disto, a falta da camada de sacrifício faz com que a manipulação do filme seja extremamente difícil e dificilmente reproduzível.

Outro método descoberto usando meio úmido é chamado de delaminação eletroquímica, onde é possível realizar a transferência do grafeno crescido em ambos os lados dos substratos metálicos (46, 47). O substrato de metal pode ser reutilizado. Usualmente se deposita uma camada de PMMA sobre o grafeno crescido por *CVD* e se usa logo após a pilha PMMA/grafeno/catalizador como eletrodo catódico. Após inserida numa solução aquosa e aplicada uma diferença de potencial elétrico, as bolhas de hidrogênio emergidas na interface grafeno/metal pela eletrolise da água provocam a separação do filme sem precisar de corrosão química. Um diagrama simples deste processo é mostrado na figura 2.9.

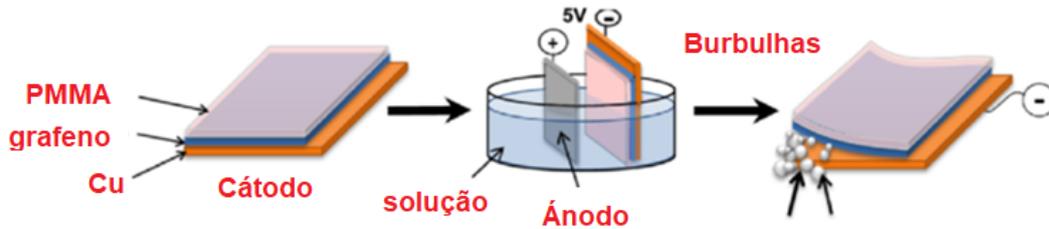


Figura 2.9: Transferência de grafeno *CVD* mediante delaminação eletroquímica

2.3.2 Métodos de transferência em meio seco

Os processos de transferência em meio seco, como o nome indica, são aqueles nos quais o grafeno é transferido sem a presença de uma solução química em contato com o filme. Usualmente estas técnicas envolvem a delaminação mecânica do grafeno do substrato metálico, usualmente cobre, aproveitando a baixa aderência do filme de carbono na superfície. Habitualmente são usadas camadas de polímeros como suporte estabilizador entre o substrato metálico e a superfície alvo em contato, a transferência do grafeno para a camada polimérica sendo forçada mediante tratamento térmico. Este procedimento elimina a necessidade da corrosão química do catalizador e evita a aparição de defeitos na estrutura do grafeno originados pela tensão superficial da solução. Um esquema do processo é mostrado na figura 2.10.

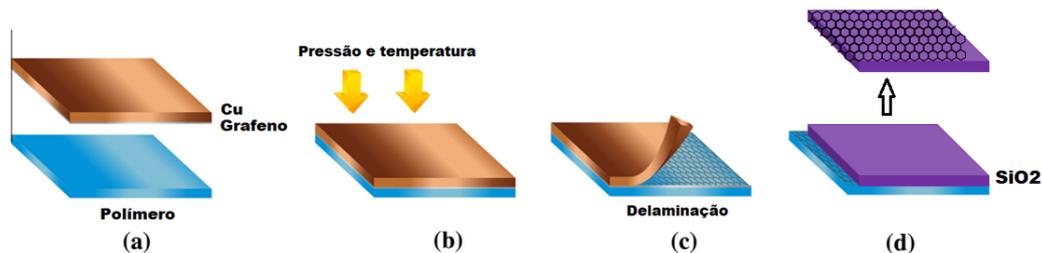


Figura 2.10: Esquema típico de um método de transferência em meio seco. (a) grafeno/substrato e polímero no momento inicial. (b) Acoplamento metal/grafeno/camada polimérica. (c) Delaminação do substrato metálico. (d) Colocação no substrato alvo. (adaptado de (48))

A eficácia destes métodos de transferência depende fundamentalmente da ocorrência de uma adesão uniformemente forte entre toda a superfície do grafeno e o substrato alvo. Consequentemente, a limpeza das superfícies em contato e a rugosidade do substrato alvo são parâmetros vitais para

evitar a fragmentação e degradação do filme transferido. Neste sentido estes métodos possuem a limitação inerente aos processos de obtenção de grafeno por exfoliação mecânica: quanto maior for a área das amostras a transferir maior é a probabilidade de fragmentação do grafeno devido a irregularidades no contato entre os dois sólidos.

Em numerosos trabalhos na literatura são usados selos transparentes e flexíveis de Polidimetilsiloxano (PDMS), dado que este polímero líquido de secagem rápida assegura um contato de conformação no filme de grafeno, sendo possível depois retirá-lo mecanicamente e reverter o processo no substrato alvo (41, 49).

Em trabalhos mais recentes também foi reportado o uso de outros polímeros em processos de transferência em meio seco, entre eles o Poli-estireno (*PS*) (50), Poli-etileno e o Ácido Poli-L-Láctico (PLLA) (48), assim como resinas fotossensíveis submetidas a um processo de fotopolimerização (51).

Os métodos de transferência de grafeno *CVD* em meio seco como regra geral não constituem um método comercializável de transferência de grafeno em grande área para substratos sólidos, devido principalmente à fragmentação que em menor ou maior escala ocorre durante a transferência. Apesar disto, grande parte deles tem se mostrado uma solução eficaz na transferência direta do grafeno para substratos poliméricos.

3

Sensores de gás

3.1

Sensores de gás. Princípio de operação e tipos de sensores.

Um sensor, no sentido mais geral da palavra, descreve um dispositivo que identifica e mede quantidades físicas ou químicas e converte estas quantidades em sinais facilmente interpretados por um observador. Em particular, sensores de gás (*SG*) usualmente podem ser divididos em dois grupos ou categorias: aqueles que usam princípios de variação nas propriedades elétricas do material para detectar a presença de gases e aqueles que usam métodos não elétricos na medição, sejam eles óticos, acústicos ou calorimétricos (3, 52).

Para avaliar o desempenho de um *SG* devem se considerar vários indicadores importantes:

1. **Sensibilidade:** Concentração mínima de detecção do gás alvo
2. **Seletividade:** Capacidade do *SG* para identificar um gás específico na presença de misturas
3. **Tempo de resposta:** Período de tempo desde o momento em que o gás atinge uma concentração específica até o momento em que o *SG* emite um sinal
4. **Reversibilidade:** Capacidade do *SG* de voltar ao estado original
5. **Capacidade de absorção:** Relacionado à saturação do dispositivo
6. **Custos**

Além disso deve se considerar que um bom sensor deve oferecer um comportamento estável e reprodutível, de maneira que o dispositivo seja imune a efeitos de degradação do sinal detectado tais como mudanças estruturais ou de fase no material ou envenenamento causado por reações químicas.

SGs baseados na variação de propriedades elétricas tem sido muito usados ao longo dos últimos 50 anos (53). Entre as principais vantagens se encontram a alta sensibilidade e estabilidade dos sensores e sobretudo a facilidade do uso,

dados que a variação do sinal elétrico é diretamente medida e analisada. Isto permite que estes sensores possuam na maior parte tempos de resposta baixos e alta precisão. É altamente desejável também que sensores resistivos de gás tenham uma grande área de superfície, de modo que consigam absorver a maior quantidade possível da molécula alvo e portanto tenham uma resposta mais forte, especialmente para baixas concentrações.

Os materiais mais frequentemente usados na fabricação de *SG* são os óxidos metálicos semicondutores, em geral na forma de filme fino (3). Ao entrar em contato com diferentes gases na superfície do sólido ocorrem efeitos diversos nas propriedades eletrônicas, dependendo da molécula de gás em cada caso doar ou aceitar elétrons e o nível de transferência de carga ocorrido. Em geral são usados como material sensível óxidos de metais de transição, dado que estes podem formar vários estados de oxidação na superfície, que são utilizados como pontos de absorção no sensoreamento.

O princípio de funcionamento destes sensores de óxidos metálicos se baseia na ocorrência de reações redox na superfície, nas quais os radicais O^- do óxido reagem com os gases alvo, causando uma mudança na concentração dos portadores de carga no material. Dependendo do semicondutor que seja o material do sensor em questão, tipo **n** ou tipo **p**, os efeitos observados na presença de um gás oxidante ou redutor se invertem.

A espessura dos filmes metálicos constitui uma das principais causas de variação no desempenho do sensor, sendo observado que sensores com espessura nanométrica renderam os melhores resultados (54).

O óxido metálico mais usado na fabricação de *SG* ainda hoje é o Dióxido de estanho (SnO_2). Já na década dos 70, Taguchi e colaboradores (55) desenharam o primeiro dispositivo que usava um filme fino poroso de SnO_2 como material sensível. Nesse mesmo trabalho foi determinada a importância da escolha do catalizador adequado como substrato do filme de SnO_2 , a fim de aumentar a sensibilidade, seletividade e estabilidade do sensor. Em outros trabalhos foi demonstrada a capacidade do SnO_2 no sensoreamento de numerosos compostos orgânicos (56, 57), sendo comprovado também que a relação entre a resistência do material e a concentração de gás alvo é não-linear.

Outros óxidos metálicos já utilizados extensamente como base para *SGs* são o Óxido de zinco (ZnO) (58) e o Dióxido de Titânio (TiO_2) (59).

Apesar de todas as vantagens mencionadas os óxidos metálicos apresentam vários inconvenientes, tais como as altas temperaturas de operação, os longos períodos de recuperação após um uso único e a baixa seletividade (60).

Outra série de materiais usados na fabricação de *SGs* desde os anos

80 (61) envolve o uso de polímeros condutores, principalmente na detecção de compostos orgânicos voláteis. Deve-se destacar que a condutividade de polímeros puros é muito baixa para que funcionem como materiais ativos em sensores de gás. Portanto, para realizar esta função deve-se submeter o polímero a um processo de dopagem para melhorar suas propriedades elétricas. Uma ampla variedade de polímeros deste tipo está agora em uso, incluindo diferentes variações de Poli-pirrol (*PPy*), Poli-tiofenos (*PTs*), Poli-indóis e Poli-anilina (*PAni*) (62, 63, 64).

SGs baseados em polímeros têm vantagens como alta sensibilidade e tempos de resposta curtos. Além disso, os sensores baseados em polímeros operam à temperatura ambiente. Méritos adicionais incluem o benefício adicional do baixo custo de fabricação, estruturas simples e portáteis, e a reprodutibilidade em grande escala.

A instabilidade a longo prazo é a principal desvantagem dos sensores baseados em polímeros condutores, já que são na maior parte termicamente instáveis. Adicionalmente, problemas de desempenho e irreversibilidade podem ser relacionados com as condições do ambiente de trabalho do sensor.

Dadas as superiores propriedades condutoras do grafeno, a sua utilização como material ativo em um sensor poderia e deveria melhorar o seu desempenho.

3.2

Grafeno como material sensor

Nos últimos anos, o grafeno vem mostrando muito potencial para a sua aplicação em dispositivos de sensoreamento de gás. Os primeiros estudos sobre o uso do grafeno na detecção de moléculas de gás absorvidas na superfície foram realizados pelo grupo da Universidade de Manchester (4). Os experimentos foram conduzidos com medições de resistividade Hall em um ambiente de vácuo para filmes de grafeno esfoliado. Além da alta sensibilidade demonstrada do grafeno, foi comprovada a relação linear entre a mudança nas propriedades eletrônicas do grafeno e a pressão do gás medida. Vários tipos de moléculas de gás foram investigados e verificou-se que NO_2 e H_2O atuaram como receptores de elétrons, enquanto NH_3 e CO foram doadores de elétrons, segundo é mostrado na figura 3.1.

Eles concluíram que a relação entre a área superficial e o volume no grafeno e os níveis muito baixos de ruídos intrínsecos eram as principais razões para a surpreendente sensibilidade do grafeno. Além disso, foi comprovada a reversibilidade do processo após um tratamento térmico, sendo isto possível pelas propriedades inertes do grafeno.

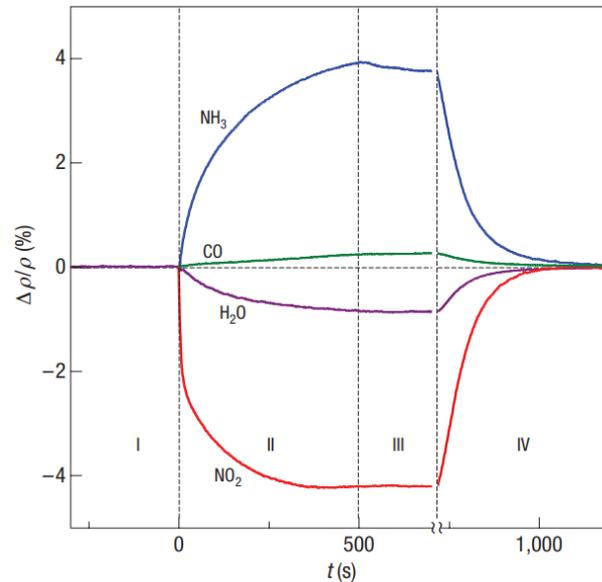


Figura 3.1: Mudanças na resistividade, ρ , causadas pela exposição do grafeno a vários gases diluídos em concentração de 1 parte por milhão (*ppm*). (Tomado de (4))

Após este primeiro trabalho, diversos estudos têm sido desenvolvidos com o objetivo de investigar a viabilidade do grafeno como material sensor em *SGs*. O principal obstáculo nos primeiros estudos se encontrava nos métodos de obtenção do grafeno: a exfoliação mecânica, método usado nos estudos iniciais, era inviável para utilização em longa escala. Com o descobrimento de novos métodos de crescimento de grafeno (65), voltou a se pensar na possibilidade de desenvolver sensores baseados no grafeno.

As características únicas do grafeno geram também alguns desafios singulares que requerem solução para a implementação de sensores de gás. Um *SG* baseado no grafeno requer que o filme usado no sensor apresente sítios que promovam a absorção de espécies alheias, tipicamente defeitos ou bordas com radicais livres. Isto significa que a sensibilidade do sensor cresce na medida em que ele consegue absorver maior quantidade de moléculas.

Por outra parte, muitos defeitos promovem a absorção mas diminuem substancialmente a condutividade do filme. Além disto, similar aos sensores de óxidos metálicos, os sensores baseados no grafeno apresentam problemas com a seletividade, requerendo estudos que levem a funcionalizações adicionais da superfície que promovam a absorção de espécies químicas específicas e o uso de "arrays" de sensores que permitam identificar espécies individuais na presença de misturas de gases.

Dependendo do método de obtenção do grafeno, existem basicamente três mecanismos nos quais é possível a introdução de defeitos no grafeno: durante

o crescimento, mediante a irradiação com partículas carregadas e através de tratamentos químicos.

No primeiro caso, os defeitos originam-se de maneira diferente dependendo da técnica de obtenção. No caso de crescimentos por *CVD*, por exemplo, a camada atômica cresce a partir de numerosos sítios de nucleação que coalescem até formar um filme contínuo. As fronteiras dos grãos formados geram numerosos defeitos na rede cristalina.

No segundo caso a irradiação das amostras provoca a geração de defeitos pontuais para grandes áreas, usualmente de maneira uniformemente espaçada.

A respeito de tratamentos químicos, este tipo de situações podem ocorrer de maneira deliberada ou acidental. Uma das reações mais comuns em que isto ocorre envolve a oxidação do grafeno durante o processo de transferência na presença de ácidos como o Ácido nítrico (HNO_3) e o Ácido sulfúrico (H_2SO_4), usados na remoção do filme catalisador. Estes tratamentos podem permitir anexar oxigênio e grupos hidroxila (OH) ou carboxila ($COOH$) na superfície do grafeno.

A introdução de defeitos na estrutura do grafeno para melhorar a sensibilidade tem sido confirmado também em numerosos estudos teóricos (66, 67). Quando comparada a simulação da interação entre filmes de grafeno e vários gases de teste, os resultados indicam que na maior parte dos casos um filme defeituoso possui maior capacidade de absorção que filmes dopados ou puros. Além do mais, numerosos experimentos tem confirmado os resultados teóricos. Por exemplo, no trabalho de Salehi-Khojin e colaboradores (68) é demonstrado que sensores deliberadamente defeituosos não só mostram maior resposta em comparação com o filme sem defeitos, mas também como a combinação de diferentes tipos de defeitos melhora a resposta de forma geral.

Outros estudos têm usado óxido de grafeno reduzido como material para *SGs* (69, 70). O óxido de grafeno é obtido mediante a forte oxidação do grafite, provocando a separação das suas folhas individuais. Após um processo de dispersão aquosa são obtidas as folhas micrométricas de óxido de grafeno, que conservam numerosas propriedades do grafeno mas apresentam átomos de oxigênio na estrutura, o que aumenta notavelmente a reatividade mas diminui a condutividade. A remoção do oxigênio num processo térmico de redução devolve propriedades condutoras conservando a natureza reativa do material. Filmes deste material podem ser obtidos mediante a dispersão de uma solução do material na superfície desejada.

Em um estudo foi observada a resposta de um sensor fabricado com óxido de grafeno reduzido a diferentes temperaturas, até $300^\circ C$, após um pré-tratamento com vapor de hidrazina para concentrações de até 2 ppm de dióxido

de Nitrogênio (71). Foi comprovado que temperaturas de tratamento térmico mais altas aumentaram a sensibilidade e o tempo de resposta, mas também o período de dessorção das moléculas de gás absorvidas.

Em outro trabalho foi comprovado que aumentando o tempo de exposição ao vapor de hidrazina na redução do óxido de grafeno é possível aumentar a sensibilidade e diminuir o ruído (72). Foram observadas respostas do sensor para concentrações de até partes por bilhão (*ppb*) para diversas moléculas tóxicas e explosivas. Ainda permanecem problemas que limitam a aplicação desta técnica, relacionados principalmente com a natureza fragmentada do óxido de grafeno e a precariedade dos contatos elétricos com o filme depositado.

Estudos sobre *SGs* baseados no grafeno obtido por *CVD* são relativamente recentes, principalmente porque os processos de transferência necessários para colocar o filme obtido sobre substratos desejados de óxido de silício normalmente envolvem a geração de resíduos químicos nem sempre facilmente removíveis. Isto dificulta a confiabilidade e repetitividade dos experimentos.

Embora isto seja certo, foi demonstrada a eficácia de sensores de grafeno *CVD* em grande área e com alta sensibilidade para a detecção de oxigênio (73) e hidrogênio (74). Neste último caso, o sensor de grafeno decorado com paládio, na forma de um transistor de efeito de campo, mostrou uma variação da resistência de mais do 10 % para uma concentração de 1 % de hidrogênio e registrou variações perceptíveis da resistência para concentrações de até 0.0025 % (25 ppm).

Em (75), Rigoni e colaboradores usaram filmes de grafeno crescidos por *CVD* e transferidos usando PMMA como camada de sacrifício na fabricação de um sensor resistivo para gases de NO_2 e NH_3 à temperatura ambiente e pressão atmosférica. O circuito usado é mostrado na figura 3.2 (esquerda). Na figura 3.2 (direita) se observam as respostas do sensor. Foram estudados os efeitos da mudança da umidade relativa (*RH*) e da exposição à radiação ultravioleta (*UV*) na sensibilidade e propriedades do grafeno, sendo comprovado que a resposta do sensor é maior na presença de radiação *UV* e que os efeitos da *RH* na sensibilidade variam dependendo da molécula de gás senseada. Foi observado um aumento na resistência do grafeno para valores de *RH* maiores, devido principalmente à injeção de elétrons na banda de valência pelas moléculas de água absorvidas na superfície.

Em (76), Song e colaboradores estudaram a dependência do número de camadas na sensibilidade do grafeno em presença de NH_3 . Foi comprovado não só uma maior sensibilidade como também menores tempos de resposta para menor quantidade de camadas, o que indica que um crescimento controlado e uniforme de monocamada de grafeno é essencial na otimização das proprieda-

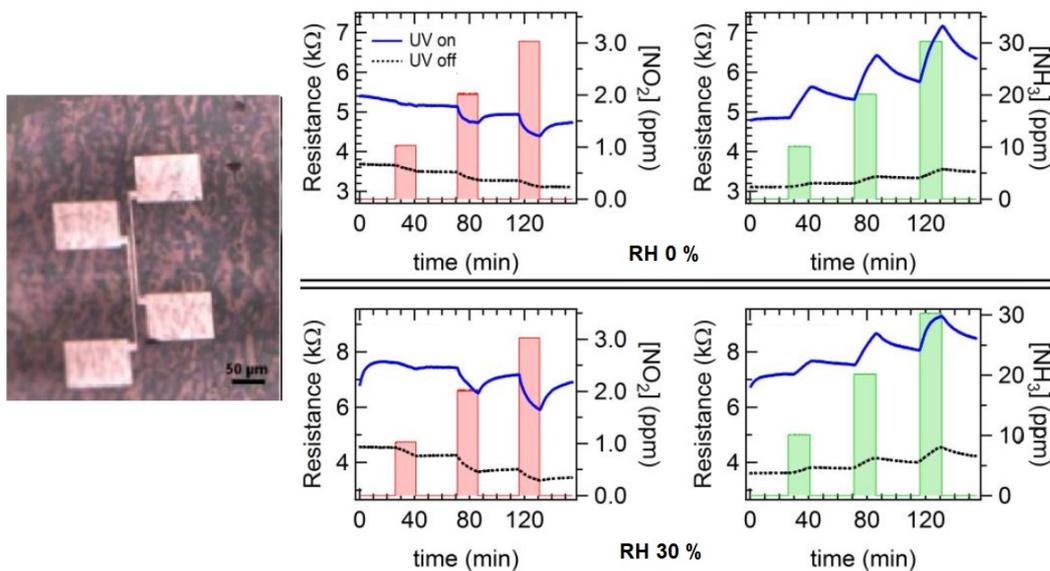


Figura 3.2: Imagem óptica do dispositivo usado por Rigoni e colaboradores (75) (esquerda). Na direita da figura é mostrada a resposta elétrica do sensor de grafeno na presença de NO_2 e NH_3 , tanto para RH 0 % (superior) como para RH 30 % (inferior).

des de detecção do *SG*. Na figura 3.3 é mostrado um gráfico da resposta do sensor à presença de vapor de Amônia para grafeno monocamada, bicamada e multicamada.

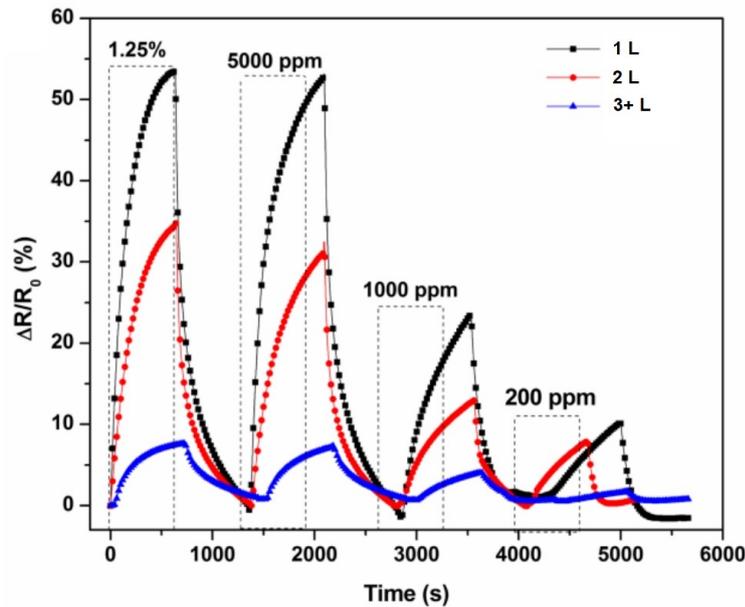


Figura 3.3: Resposta elétrica do SG para monocamada, bicamada e multicamada de grafeno na presença de diferentes concentrações de NH_3 (76).

Em outro trabalho relacionado, Choi e colaboradores usaram filmes de grafeno crescido por *CVD* na fabricação de um sensor de NO_2 sobre uma superfície flexível com aquecedor integrado (77). Foram obtidos valores de 10 % de resposta para 1 ppm de concentração, assim como tempos de recuperação menores de 1 minuto com a ajuda do aquecimento.

Por último, no estudo feito por Ruitao e colaboradores (78), foram crescidos filmes de grafeno dopado com Boro em grande área para investigar as suas propriedades como material sensor. Foi demonstrado que o grafeno dopado é capaz de detectar concentrações extremamente baixas, na faixa das partes por bilhão. Na figura 3.4 é mostrada uma comparação entre a resposta elétrica em uma amostra de grafeno puro e a resposta de uma amostra de grafeno dopado.

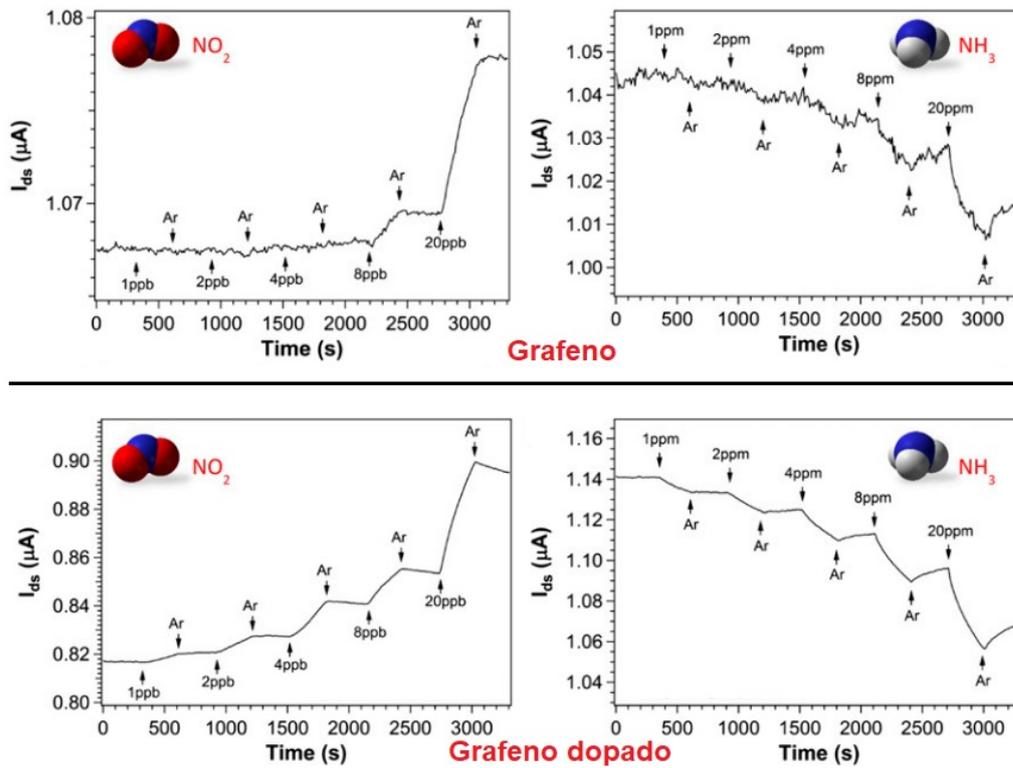


Figura 3.4: Comparação da sensibilidade para NO_2 e NH_3 para filmes de grafeno crescido por CVD: Puro (superior) e dopado (inferior) (78).

4

Preparação das amostras. Fabricação do dispositivo.

Neste capítulo são descritos os processos realizados para a obtenção das amostras, desde o crescimento por *CVD*, a transferência para um substrato de SiO_2 até a caracterização dos filmes produzidos por diferentes técnicas.

4.1

Técnicas de caracterização

Todas as amostras usadas durante o desenvolvimento desta pesquisa foram submetidas a diversas técnicas de caracterização: Microscopia Ótica, Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de varredura *MEV* e Microscopia de Força Atômica *AFM*. Ocasionalmente foi usada também a técnica de Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por Raios X *XPS* para determinar impurezas incorporadas na transferência.

Por outro lado, as propriedades elétricas serão monitoradas, tanto durante o processo de obtenção das amostras como na presença de mudanças produzidas pela exposição do sensor aos diferentes gases.

4.1.1

Microscopia Ótica

Uma das principais técnicas qualitativas empregadas em estudos de filmes de grafeno é a microscopia ótica.

A visibilidade do grafeno sobre um substrato é o resultado das diferenças entre a reflectância da luz visível do grafeno e do substrato subjacente. Segundo analisado no capítulo 2, o imageamento ótico do grafeno é tipicamente feito sobre substratos de silício cobertos por um filme nanométrico de SiO_2 . A interferência que ocorre é capaz de aumentar o contraste do grafeno. A camada de sílica permite que a luz experimente múltiplas reflexões internas dentro dela e o contraste pode ser maximizado mediante o ajuste da espessura da camada e o comprimento de onda da luz incidente (10).

Em consequência, é possível realizar uma avaliação qualitativa das amostras transferidas neste tipo de substratos, sendo possível a identificação de defeitos estruturais nos filmes, assim como presença de resíduos químicos presentes na superfície, bem como a uniformidade da amostra. Neste trabalho

foram usados substratos de Silício oxidado com espessura de 300nm crescido termicamente sobre bolachas de Silício. Os substratos foram adquiridos no Graphene Supermarket.

Na figura 4.1 podem se apreciar as diferentes características topográficas visíveis em imagens óticas de filmes de grafeno transferidos para substratos de SiO_2/Si .

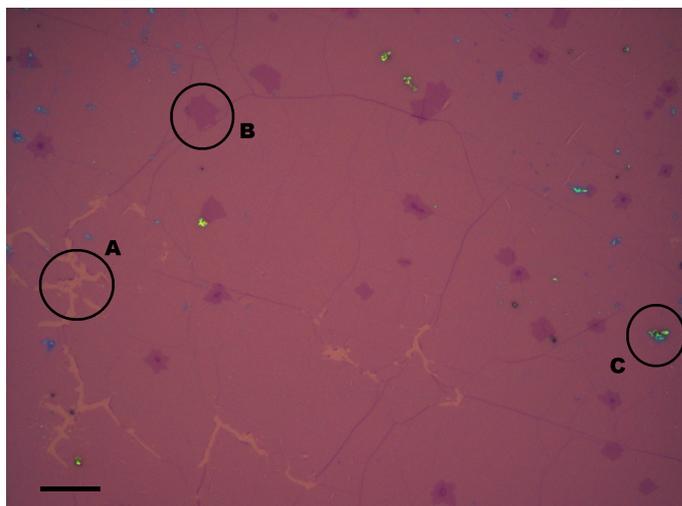


Figura 4.1: Características topográficas destacadas em imagens de Microscopia Óptica de grafeno transferido sobre substratos de SiO_2/Si . A) Defeitos na estrutura; B) Zonas de bicamada ou múltiplas camadas, com bordas bem definidas; C) Resíduos metálicos ou poliméricos presentes (*Escala equivale a 20 microns*).

O Microscópio Óptico usado neste trabalho e na imagem da figura 4.1 foi um modelo ZEISS Axio Scope.A1, mostrado na figura 4.2. Este modelo conta com lentes objetivas na faixa de 5x a 100x e integração completa com um computador mediante o software *Axio Vision*.



Figura 4.2: Microscópio Óptico modelo Zeiss Axio Scope.A1 usado para observar as amostras obtidas

4.1.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma das técnicas mais poderosas no estudo de materiais baseados no carbono. Trata-se de uma ferramenta de caracterização não destrutiva, rápida e com alta resolução que pode oferecer informação estrutural e eletrônica.

Basicamente, o efeito Raman estuda a perda ou ganho de energia que ocorre durante o espalhamento inelástico da luz num material. A variação da energia no fóton espalhado é explicada pela absorção ou criação de um fônon, diminuindo ou aumentando a energia vibracional do material. As mudanças causadas pela criação ou destruição de um fônon podem ser analisadas medindo-se a intensidade da luz em função das frequências espalhadas.

O espectro Raman normalmente se reduz a um gráfico de intensidade da luz espalhada vs deslocamento Raman (Raman shift), parâmetro que representa a diferença em energia dos fótons incidentes e espalhados e depende do chamado número de onda n , definido por:

$$n = \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right)$$

onde λ_0 e λ correspondem ao comprimento de onda incidente e espalhado. O deslocamento Raman de um fônon correspondente a uma banda determinada i é dado por:

$$E_i = hv_i = hcn_i$$

sendo c a velocidade da luz e h a constante de Planck.

No caso específico do carbono com hibridização sp^2 , a técnica resulta especialmente efetiva devido à grande seção de choque para esse processo, o

que permite estudar estados vibracionais característicos de cada um dos seus alótropos. As relações de dispersão no grafeno podem ser determinadas a partir da representação da frequência dos fônons em função dos pontos de simetria na rede recíproca.

Na figura 4.3 é possível observar dois espectros Raman de filmes de grafeno de uma camada, um referente à amostras com poucos defeitos (A), e outro referente a uma amostra defeituosa. Em ambos os casos a amostra foi transferida para o substrato de SiO_2/Si . Podem ser observadas as principais bandas características. Dependendo dos processos envolvidos, estas bandas podem ser analisadas em subgrupos; seja pelo número de fônons envolvidos, pela presença de defeitos ou pela ocorrência do espalhamento dos elétrons dentro de um cone de Dirac ou entre diferentes cones de Dirac.

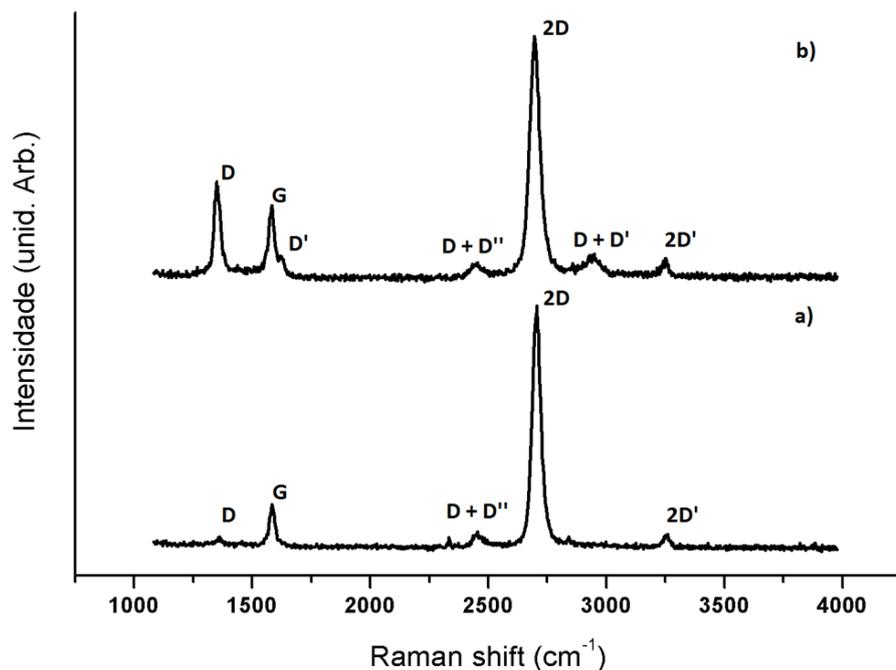


Figura 4.3: Espectro Raman de amostras de grafeno crescido por *CVD* mostrando as principais bandas características. a) amostra com poucos defeitos. b) amostra defeituosa. Energia do laser 2.62 eV, Potência 0.15mW.

A chamada banda G do grafeno é considerada a banda mais importante do espectro devido a sua presença em todos os materiais de carbono com hibridação sp^2 . Localizada ao redor de 1580 cm^{-1} , a posição desta banda apresenta pequena dependência da energia do laser incidente, pelo qual é ideal para estudar variações na estrutura da rede. Esta banda é relacionada à vibração dos átomos de carbono ligados no plano da rede hexagonal em direções opostas para os dois átomos independentes da célula unitária, seja

de modo longitudinal ou transversal. A representação dos modos de vibração correspondentes à banda G é mostrada na figura 4.4 (a).

O mecanismo que dá origem à banda G começa com um fóton incidente que excita um par virtual de elétron-buraco no grafeno. O elétron ou o buraco é espalhado pelo fônon emitido. Quando o par se recombina novamente emite de volta um fóton com uma energia dependente da energia cedida ao grafeno na forma do fônon. Pode-se observar um diagrama do processo na figura 4.5 (a).

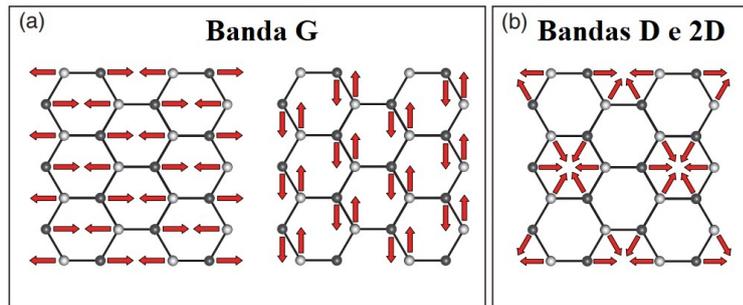


Figura 4.4: Diagrama das vibrações da rede do grafeno correspondentes às principais bandas do espectro Raman. a) Modos de vibração transversal e longitudinal correspondentes à banda G. b) Modo de vibração correspondente à banda D e os seus harmônicos superiores (79).

Outra Banda de interesse no espectro é a chamada de banda D. Localizada em torno de 1350 cm^{-1} , esta banda é geralmente associada à presença de defeitos na rede cristalina. Precisamente são os defeitos que provocam uma quebra da simetria no modo de vibração gráfitica usual, gerando vibrações dos hexágonos num padrão de respiro, segundo mostrado na figura 4.4 (b).

No processo que dá origem à banda D, temos dois processos de dispersão inelástica causados por diferentes causas. Num momento inicial um fônon provoca a dispersão do elétron do ponto K até o ponto equivalente no cone K'. Como o processo Raman deve conservar energia e momento, o elétron deve se dispersar de volta a K antes de se recombinar com o buraco. Dado que a banda D é um processo que ocorre em presença de um fônon só, a dispersão de volta ocorre somente na presença de um defeito que a promove. Neste sentido um defeito é qualquer quebra da simetria da rede de grafeno. Pode-se observar um diagrama do processo na figura 4.5 (b).

Para o caso de grafeno de uma camada, a posição do pico D aumenta linearmente com a energia do laser usada. A intensidade e largura deste pico podem ser usadas para quantificar e classificar tipos de defeitos. A relação de intensidades normalizadas dos picos D e G têm sido muito usada como um indicador de defeitos em diferentes amostras.

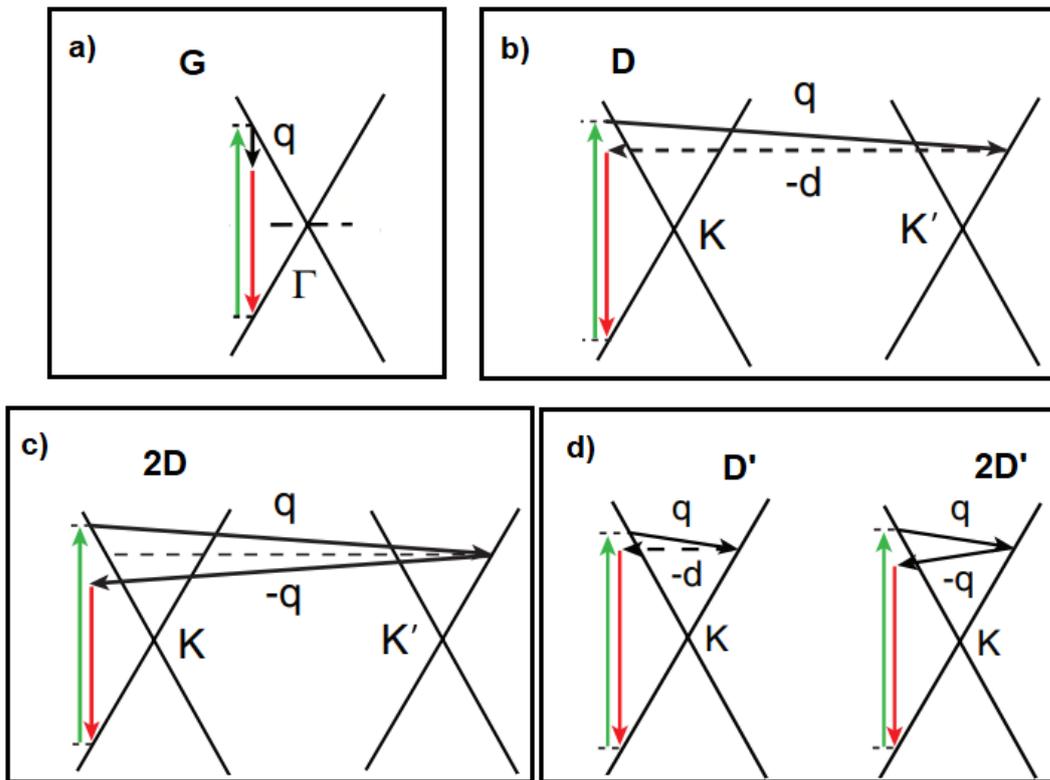


Figura 4.5: Processos Raman possíveis e correspondência para cada banda do espectro no grafeno. As setas verticais verdes e vermelhas correspondem aos fótons incidentes e espalhados respectivamente. As setas pretas contínuas correspondem á emissão de fônons e as setas com traços horizontais correspondem á dispersão de elétrons em defeitos da amostra. a) Banda G, b) Banda D, c) Banda 2D, d) Bandas correspondentes à processos menores.

A banda 2D é também característica de todos os materiais de carbono com hibridação sp^2 . Por esta causa foi muito tempo considerada como um harmônico superior da banda G quando na realidade, segundo o seu nome indica, corresponde a um harmônico superior da banda D, e não precisa de defeito algum para a sua ativação (80).

O processo que da origem á banda 2D é similar ao mecanismo que gera a banda D, mas neste caso são emitidos dois fônons que provocam dispersões entre os cones K e K' de ida e volta. Precisamente por isso, é especialmente sensível à mudanças na estrutura eletrônica e dos fônons em materiais grafiticos. O processo correspondente com a banda 2D é mostrado na figura 4.5 (c). Experimentalmente a banda 2D oferece informação sobre o número de camadas atômicas de um filme de grafeno, principalmente porque a banda, além da variação da intensidade, pode ser ajustada na forma de uma ou varias lorentzianas dependendo do número real de camadas. Desta forma, a banda 2D de um grafeno monocamada é descrita por uma lorentziana,

enquanto no caso de um grafeno bicamada a forma da banda ajusta quatro lorentzianas (80).

No espectro de grafeno é também possível identificar uma serie de bandas menores que representam ordens superiores de bandas já conhecidas, como o caso da banda 2D, ou combinações de diferentes bandas de primeiro ordem ativadas ou não por defeitos. Na figura 4.5 (d) observam-se alguns exemplos possíveis. Uma revisão detalhada sobre espectroscopia Raman em grafeno pode ser encontrada na Nature Nanotechnology (81).

No nosso trabalho foram usados dois indicadores fundamentais para identificar a presença de um filme de grafeno monocamada:

- Largura a média altura da banda 2D (*FWHM*) (*do inglês Full Width at Half Maximum*): Quanto menor seja este valor maior é a chance de que o ajuste da banda 2D corresponda a uma única lorentziana e portanto seja monocamada .
- Relação de intensidade das bandas 2D e G ($\frac{I_{2D}}{I_G}$): ambas bandas são sensíveis ao número de camadas, quanto maior seja o numero maior a chance do grafeno estudado ser monocamada.

De forma adicional a relação de intensidades das bandas D e G ($\frac{I_D}{I_G}$) é um indicador essencial da densidade de defeitos no grafeno estudado.

O espectrômetro Raman utilizado neste trabalho foi um Raman Confocal (configuração Upright) da NT-MDT, tipo NTEGRA SPECTRA, equipado com um detector CCD (*Do inglês charge-coupled device*) com sistema de resfriamento termoelétrico baseado no efeito Peltier (com temperatura de trabalho de $-50^{\circ}C$) e um microscópio ótico com uma única lente objetiva de 100x de aumento e de grande abertura numérica (0,7), utilizada para focalizar o feixe do laser na amostra e para coletar a luz retro espalhada. Este equipamento conta com uma fonte laser com comprimento de onda de 473 nm de comprimento de onda e potência máxima de 50 mW.

Além disso, este equipamento permite também a realização de medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM). Com essa técnica é possível analisar a superfície do material com alta resolução. Um uso bastante comum refere-se à análise do perfil da superfície, já que a sensibilidade desta técnica permite detectar variações na altura na faixa de até 1 nm.

Imagens foram realizadas durante o desenvolvimento deste trabalho, todas obtidas no modo semi-contacto, no qual o cantilever é excitado com frequências e amplitudes de oscilação constantes, sem que haja contato físico entre a ponta e a superfície. A variação na amplitude do sinal refletido pela ponta está diretamente ligada à variação da topografia. Como resultado deste

método, as forças de atrito presentes no modo contato são eliminadas e ao mesmo tempo são obtidas imagens em alta resolução através deste contato intermitente.

4.1.3

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permite a obtenção de imagens da superfície de amostras com alta resolução e elevada profundidade de foco. De forma geral, a técnica consiste na varredura de uma amostra com um feixe focalizado de elétrons, de maneira que estes interagem com os átomos na superfície produzindo elétrons secundários. Estes elétrons secundários fornecem informação sobre a topografia e composição da amostra. A resolução do microscópio, assim como a profundidade de campo característica desta técnica estão estreitamente ligadas ao diâmetro do feixe incidente, para menor diâmetro maior é a resolução obtida e a aparência tridimensional das imagens.

O equipamento usado foi um modelo JSM-6701F, da JEOL, com canhão de elétrons com emissão por efeito de campo (FEG) de catodo frio operando em ultra alto vácuo e integrado a uma sofisticada tecnologia digital para a obtenção de alta resolução espacial e imagens de microestruturas de alta qualidade. A faixa de magnificação máxima compreende desde 25 vezes até 650.000 vezes e a voltagem de trabalho máxima chega a 30kV.

4.2

Preparação das amostras

4.2.1

Crescimento das amostras por CVD

As amostras de grafeno que serão usadas no protótipo de sensor foram crescidas num sistema de CVD para baixa pressão (*LPCVD*) (*Do inglês Low Pressure Chemical Vapour Deposition*), usando filmes de cobre de alta pureza de 25 μm de espessura (Alfa Aesar) como catalisador dentro de um forno tubular aquecido até uma temperatura de 1050 $^{\circ}\text{C}$. Um esquema do sistema usado é mostrado na figura 4.6, junto com uma imagem do interior do forno e das amostras crescidas. No esquema é identificável a presença de um forno tubular, sistemas de bombeamento de ambos os lados (bombas mecânica e turbo) e diversas entradas de gases no lado esquerdo do sistema (entrada do fluxo).

O sistema descrito vem sendo usado intensamente na produção de amostras de grafeno de alta qualidade no Laboratório de Revestimentos

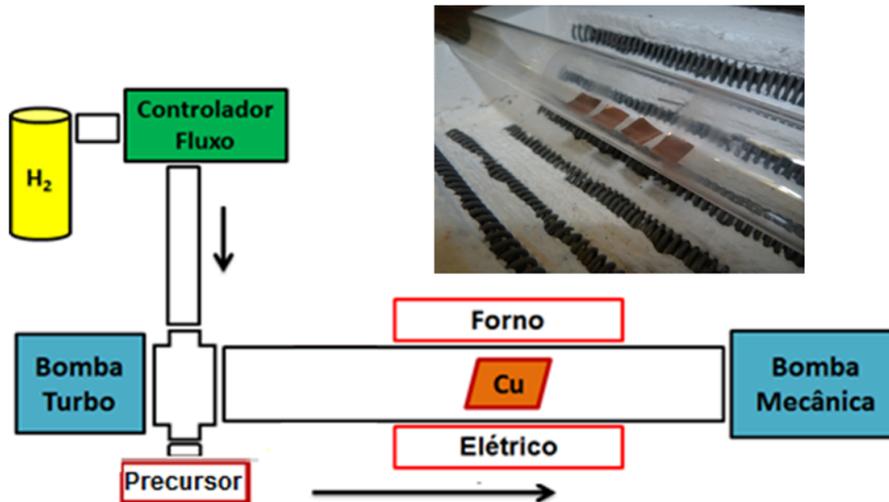


Figura 4.6: Esquema do sistema de CVD utilizado. Insert: Foto do interior do forno mostra a posição das amostras no processo de crescimento.

Protetores e Materiais Nanoestruturados do Departamento de Física da PUC-Rio, usando fontes orgânicas sólidas, líquidas ou gasosas. Isto possibilita ampla flexibilidade na hora de escolha dos parâmetros e substâncias precursoras no processo de deposição, com o objetivo de otimizar características identificadas como favoráveis para a fabricação de grafeno de camada única (82, 83).

A preparação dos substratos de cobre para o crescimento foi realizada mediante a ultrassônica das amostras de cobre (1 cm de lado em média), sucessivamente em acetona e álcool isopropílico ao 99,5 %. O objetivo é tirar possíveis resíduos e homogeneizar a superfície antes do crescimento. O forno tubular usado possui uma zona quente (*exposta à temperatura*) com comprimento de 22,4 cm e o diâmetro interno do tubo de quartzo usado é de 2,74 cm. As bombas se alternam na função de criação de vácuo, sendo a mecânica a usada durante o crescimento. A bomba turbo garante uma atmosfera limpa (pressão absoluta base $\approx 10^{-5} Torr$)

A dinâmica do crescimento por *LPCVD* é detalhada na figura 4.7. Num primeiro momento, o sistema é submetido a um fluxo de Hidrogênio de 6 centímetros cúbicos padrão por minuto (*sccm*), o que junto com a criação de vácuo mediante as bombas realiza uma limpeza inicial do ambiente. A pressão do sistema durante este processo é de 200 mTorr. Após o forno então é levado até a temperatura de trabalho de 1050 °C, com uma taxa de aumento da temperatura de 25 °C por minuto. Quando o sistema atinge a temperatura desejada é mantido nas condições fixas de temperatura e fluxo durante um período de 20 minutos, intervalo no qual ocorre a redução dos óxidos nativos do catalisador. O crescimento acontece posteriormente, mediante a liberação

do gás de Metano (fluxo de 1,2 *sccm*) durante 30 minutos. Após este passo, as amostras são esfriadas rapidamente com uma taxa aproximada de 300 °C por minuto mediante a abertura do forno. A pressão máxima do sistema durante a síntese do grafeno nunca supera o valor de 500 mTorr.

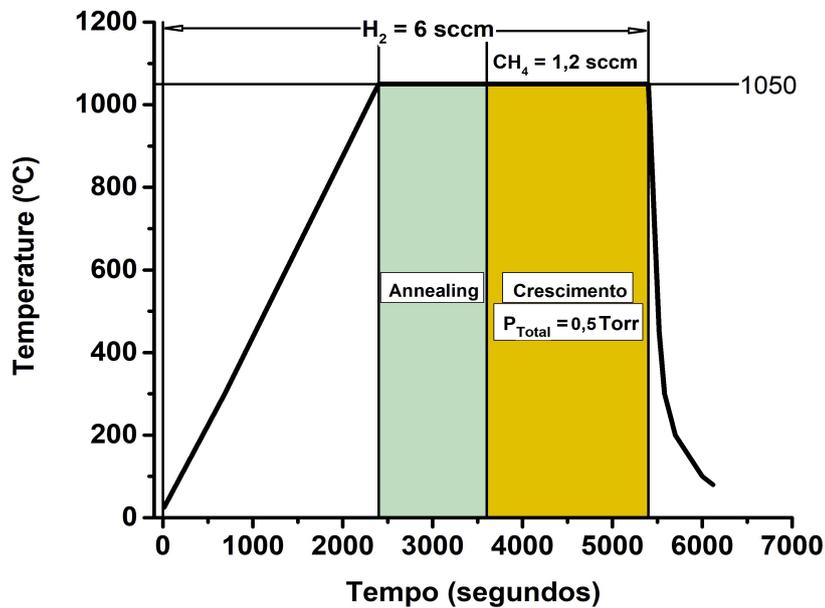


Figura 4.7: Dinâmica do crescimento de grafeno por *CVD*. Números romanos indicam as diferentes fases do crescimento: I) Aumento da temperatura até a temperatura de trabalho na presença de hidrogênio (taxa de aumento de 25 °C/minuto, II) Tratamento térmico ou "annealing" para a redução dos óxidos nativos, III) Liberação do fluxo de CH_4 à temperatura constante e IV) Resfriamento do sistema após o crescimento (taxa de esfriamento de 300 °C/min aproximadamente)

4.2.2

Transferência das amostras mediante o uso de Poliuretano (*PU*)

Segundo analisado em capítulos anteriores, a principal desvantagem da técnica de obtenção de grafeno por *CVD* reside no uso de filmes de metais de transição como substrato catalisador. A transferência do grafeno para substratos convenientes para aplicações que envolvam medidas elétricas implica no uso de uma solução polimérica como camada de suporte.

De modo geral, os polímeros usados na transferência por meios úmidos devem prover resistência mecânica, flexibilidade e inércia química. Neste trabalho estamos propondo a utilização de um polímero diferente dos normalmente usados na literatura para seu uso no processo de transferência.

Os materiais poliméricos dentro da família dos poliuretanos formam uma família de polímeros com uma grande variedade nas suas propriedades e aplicações. A sua composição típica compreende uma cadeia de unidades orgânicas unidas por ligações uretânicas. É amplamente usado em espumas rígidas e flexíveis resistentes ao frio, em fibras, vedações e tintas entre outras aplicações. A grande estabilidade química na presença de numerosos solventes orgânicos, assim como a natureza elastomérica e transparente dos filmes de *PU*, fazem dele um candidato indicado para o uso como camada de suporte em transferências em meio úmido.

Neste trabalho foi proposto um método de transferência diferente dos apresentados na literatura até a data atual. (84, 85).

Foram usados nos testes de transferência das amostras soluções poliméricas de *PU* no solvente *THF*, para diferentes concentrações, assim como uma solução de *PMMA* em Anisole, normalmente utilizada por outros. Na tabela 4.1 se mostram as diferentes soluções experimentadas.

Tabela 4.1: Soluções poliméricas testadas como camada de suporte.

Polímero	Solvente	Concentração (%)	Remoção
PU	THF	2	THF
PU	THF	1	THF
PU	THF	0,5	THF
PMMA	Anisole	5	Acetona

O processo é composto de 6 passos segundo ilustrado na figura 4.8. Num primeiro momento, o filme de cobre com grafeno crescido em ambas faces é irradiado com um plasma de ar durante 1 min para eliminar a camada inferior do grafeno. A limpeza é realizada utilizando um equipamento modelo Harrick plasma PDC-32G. Posteriormente é depositada uma camada de suporte por centrifugação a 3000 *rpm* durante 30 segundos na superfície do filme obtido, utilizando um *spin coater* modelo SCS G3P-8.

O objetivo destes experimentos é diminuir a quantidade efetiva de polímero colocado em contato com o grafeno até um valor mínimo sem comprometer a estrutura do grafeno durante a transferência. Quanto menor for a quantidade de polímero na solução, mais efetiva será a remoção dos resíduos no momento final do processo. No nosso trabalho conseguimos definir uma camada de suporte mínima que garante a integridade do grafeno durante a transferência.

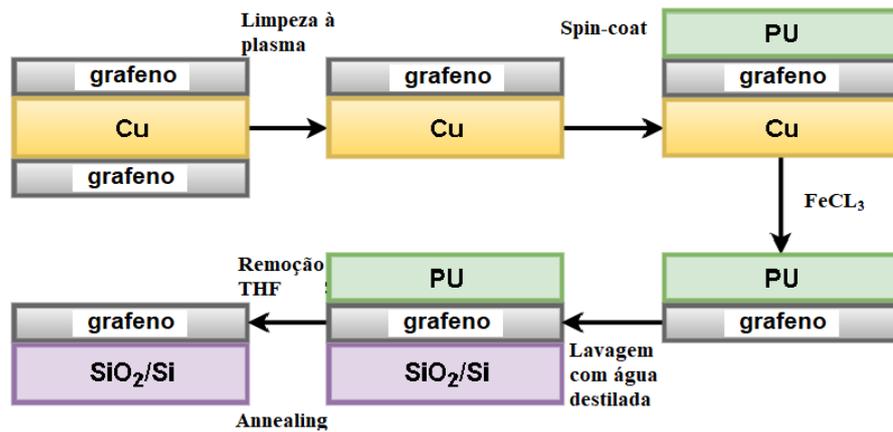


Figura 4.8: Esquema representativo do processo de transferência modificado.

Depois da deposição da camada de suporte, as amostras são submetidas durante 10 minutos a um tratamento térmico a 50 °C para garantir a vaporização total do solvente.

Num momento posterior, foi usada uma solução aquosa de ($FeCl_3$) com uma concentração de 0.13 g/ml para remover o catalisador de Cobre. O ataque químico ocorre durante um período de aproximadamente 30 minutos. Após a remoção do cobre, a solução resultante é retirada e substituída por água destilada, trocando-a três vezes em intervalos regulares de uma hora cada. Posteriormente, o grafeno com o polímero é extraído da água com uma lâmina de silício previamente lavada sucessivamente em acetona e álcool isopropílico aplicando ultrassom em cada etapa e secada com um jato de N_2 . Logo após ser retirado da água, o filme de carbono depositado sobre o silício é colocado numa placa quente e tratado a uma temperatura de 100 °C durante 15 minutos. Este tratamento térmico melhora a aderência do filme no substrato e elimina possíveis resíduos aquosos. No passo final o PU é removido mediante a ação do solvente THF , num banho morno (40 °C) durante 3 horas. Imagens das amostras submetidas ao processo são mostradas na figura 4.9, assim como o resultado final do processo de transferência usando o PU .

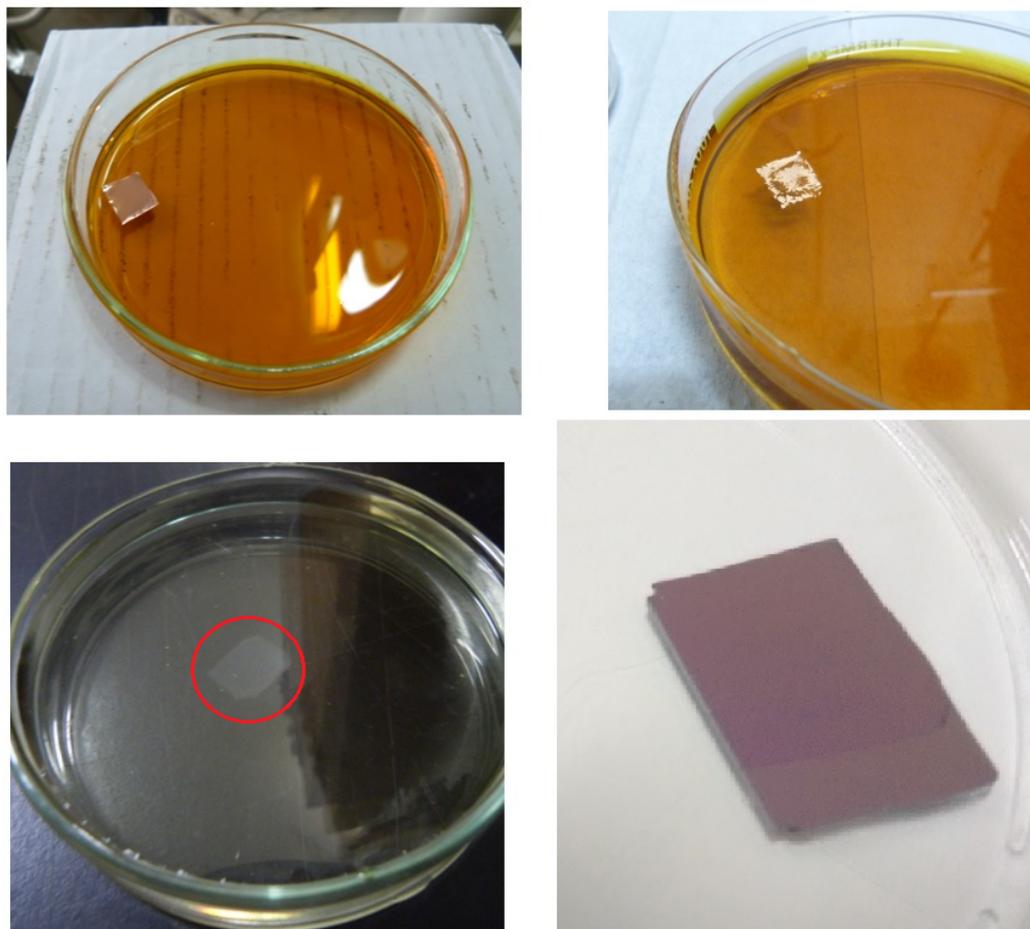


Figura 4.9: Amostras durante e após o processo de transferência para o substrato de SiO_2/Si seguindo o procedimento descrito anteriormente.

Afim de realizar uma análise comparativa da eficácia do método usado, amostras de grafeno similarmente obtidas foram também transferidas usando um processo de transferência, tendo *PMMA* como camada de suporte e acetona como solvente. A caracterização preliminar das amostras obtidas é mostrada na próxima secção deste trabalho.

4.2.3 Caracterização preliminar

Todas as amostras obtidas mediante o processo de CVD anteriormente descrito e transferidas para substratos de óxido de Silício (SiO_2/Si) foram caracterizadas seguindo o mesmo procedimento. Na figura 4.10 são apresentadas imagens ópticas obtidas de amostras de grafeno crescidas com o precursor de metano segundo o método descrito anteriormente e transferidas mediante um procedimento similar. Diferenças apreciáveis são observadas no volume de resíduos entre as amostras transferidas usando *PMMA* e aquelas que usaram

PU como camada de suporte.

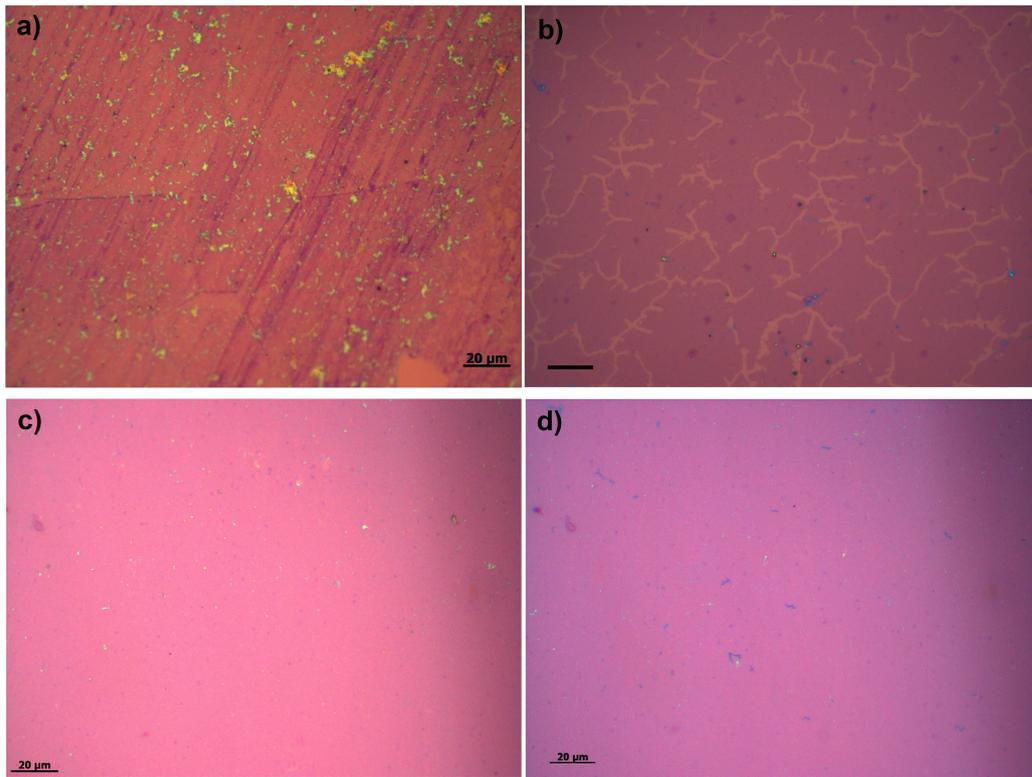


Figura 4.10: Imagens de microscopia óptica de amostras de grafeno crescido por CVD transferidas para superfícies de óxido de Silício SiO_2/Si usando *PMMA* (a) e diferentes concentrações de *PU* como camada de suporte. (b) 0.5% (c) 1 % (d) 2 % . (Escala equivale a 20 microns).

Adicionalmente, observa-se nas amostras transferidas usando o novo método com o *PU* uma relaxação das linhas de laminação herdadas do cobre presentes na transferência com o *PMMA* (a). Isto pode ser explicado pelo carácter elastomérico do *PU* comparado com a rigidez do *PMMA*, sendo que a eliminação das impressões ocorre durante o período em que a pilha *PU*/grafeno encontra-se flutuando na superfície da água.

A quantidade de defeitos observados variou dependendo de cada amostra, aumentando na medida em que a concentração da solução polimérica diminui. Estudos posteriores dos espectros Raman permitiram quantificar melhor a natureza e densidade dos defeitos.

Também foi observado nos testes um comportamento diferente no processo de transferência com *PU*. Quando trabalhando com *PMMA*, com a concentração das soluções muito baixa, a amostra se fragmenta devido ao stress mecânico provocado pela tensão superficial da água. No caso do *PU*, a diminuição da concentração das soluções poliméricas para valores muito baixos como no caso de (0,5%) provoca que o filme obtido seja extremadamente difi-

cil de manipular e tenha uma tendência a se dobrar e enrolar com facilidade. Nestes casos também é comum se observar defeitos no grafeno transferido causados pela falta de rigidez da camada de suporte, de maneira que a amostra não se fragmenta completamente mas sim aparecem nela estrias causadas por alongamento excessivo. Uma imagem que exemplifica esse comportamento está mostrada na figura 4.11 .

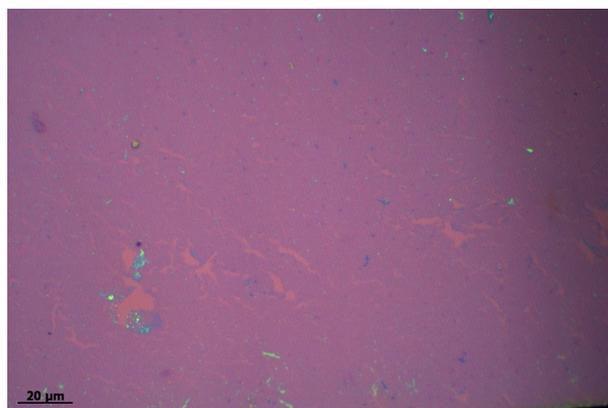


Figura 4.11: Microscopia Óptica de uma amostra de grafeno transferida usando uma solução de *PU* à 0.5% como camada de suporte. Observam-se defeitos causados pelo esticamento excessivo da folha de grafeno (*Escala equivale a 20 microns*).

Além das imagens de microscopia óptica, todas as amostras são colocadas no espectrômetro Raman para estudo. Na figura 4.12 mostra o espectro de uma amostra crescida por *CVD* sobre cobre (A) e após transferida (B) para um substrato de *SiO₂/Si* usando *PU* como camada de suporte (1% molar). Em ambos espectros as bandas G e 2D do grafeno se encontram bem definidas e a relação de intensidade entre elas corresponde ao esperado para o caso de um filme de grafeno monocamada. Da mesma forma, a ausência da banda D no espectro sobre *SiO₂/Si* é um indicativo importante da qualidade da transferência realizada.

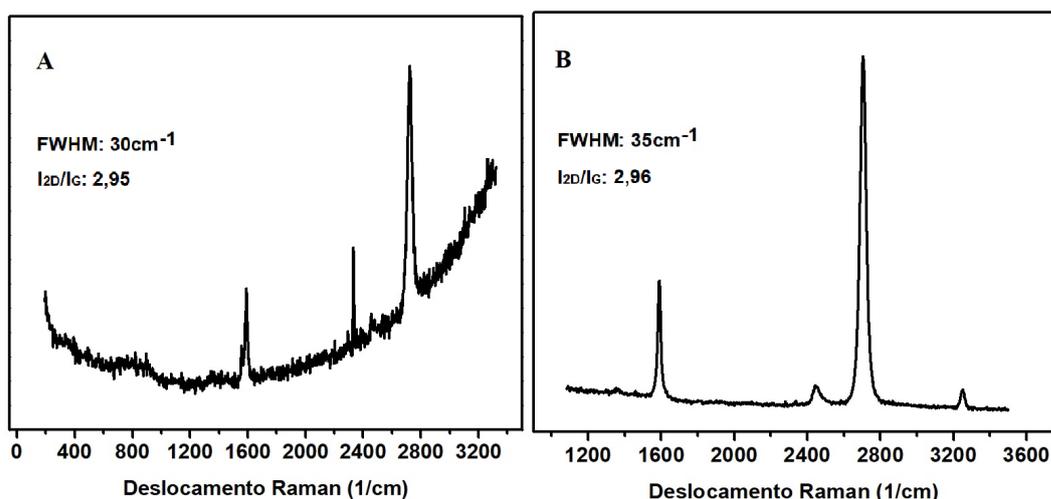


Figura 4.12: Espectros Raman de grafeno obtido por *CVD* sobre cobre A) e transferido para um substrato de SiO_2/Si usando uma solução de *PU* à 1% como camada de suporte B) (*Energia do laser 2.62 eV, potência do laser 0.15 mW, resolução espectral de 3 cm⁻¹*).

Foram realizados mapas Raman de várias das amostras transferidas, sendo comprovada a uniformidade das medidas para grande área. Na tabela 4.2 se mostram os valores médios dos indicadores Raman para amostras de grafeno transferido com 1 e 2 % de concentração de *PU*. Em cada caso, foram realizadas aproximadamente 500 medidas individuais em uma região de 25 x 25 microns. As amostras transferidas com a solução de *PU* ao 0,5 % não foram medidas pela alta densidade de defeitos encontradas em diferentes regiões das amostras, o que as torna não uniformes.

Tabela 4.2: Valores médios dos Indicadores Raman de amostras de grafeno transferido substrato de SiO_2/Si

Amostra	FWHM (cm^{-1})	I_{2D}/I_G
PU (1%)	38,6	3,28
PU (2%)	36,9	2,93

Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura foram também obtidas. Na figura 4.13 se observam imagens realizadas para uma amostra de grafeno crescido por *CVD* sobre cobre (esquerda) e transferida sobre SiO_2/Si (direita), usando a metodologia descrita e uma solução de *PU* ao 1% em *THF* como camada de suporte. Nas imagens são visíveis regiões com tonalidade mais escuras que são atribuídas a regiões de nucleação de grafeno multicamada geradas no crescimento. Confirmando o observado na microscopia óptica na figura 4.10 c), a imagem da amostra transferida apresenta muita pouca

contaminação remanente, só apreciável na forma de pequenos pontos claros que aparentam estar por cima do plano do filme.

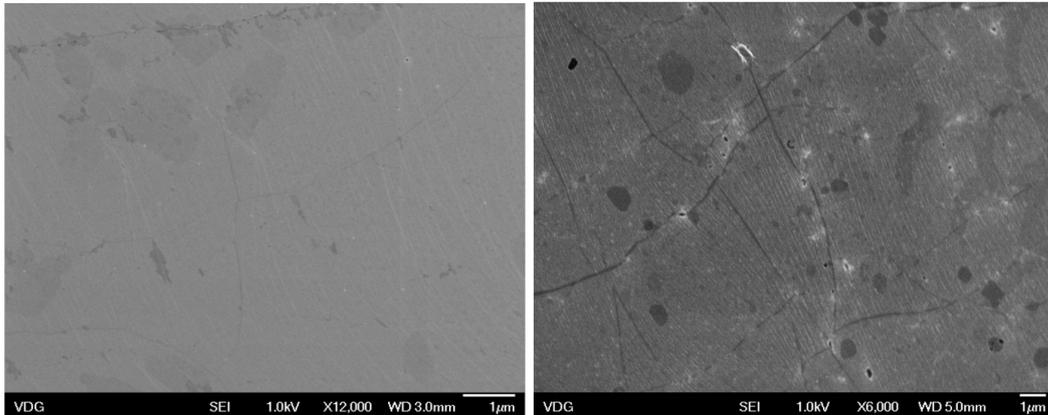


Figura 4.13: Imagens de *MEV* de uma amostra de grafeno crescido por *CVD* sobre cobre (esquerda) e transferida sobre SiO_2/Si (direita) usando uma solução de *PU* à 1% como camada de suporte (escala em ambas imagens equivale a 1 micrón).

4.3

Fabricação do dispositivo

Após a obtenção das amostras transferidas para o substrato desejado, o próximo passo no trabalho de pesquisa envolveu o desenho e deposição dos contatos necessários para a construção do nosso sensor de gás. Nestas situações, procura-se usualmente utilizar uma configuração geométrica que maximize a área de contacto evitando ao máximo danos adicionais na estrutura do material ativo.

Dada a baixa aderência do grafeno no substrato alvo de SiO_2/Si , causado em maior parte pela inércia química do grafeno e o coeficiente de expansão térmica negativo deste material, devemos achar um método de deposição dos contatos elétricos que evite o descascamento do filme por stress mecânico ou dano físico.

4.3.1

Métodos de deposição

– Fotolitografia

Primeiramente foram realizadas provas usando uma técnica de Fotolitografia. Neste método de deposição se usa uma fonte de luz ultravioleta (*UV*) para desenhar padrões geométricos desejados sobre uma camada fotossensível

aplicada na amostra. Um esquema simplificado do processo se mostra na figura 4.14.

Ao ser exposta a um laser UV a camada fotossensível, usualmente chamada de *Fotorezist*, tem sua composição e estrutura modificada. Esta mudança química permite que parte do *Fotorezist* seja removido através de uma solução especial chamada de revelador. Existem dois tipos de *Resist*: Positivos, que são aqueles no quais se solubilizam as partes que foram expostas à luz sem afetar o resto; e Negativos, aqueles nos quais de forma oposta as regiões não expostas são atacadas.

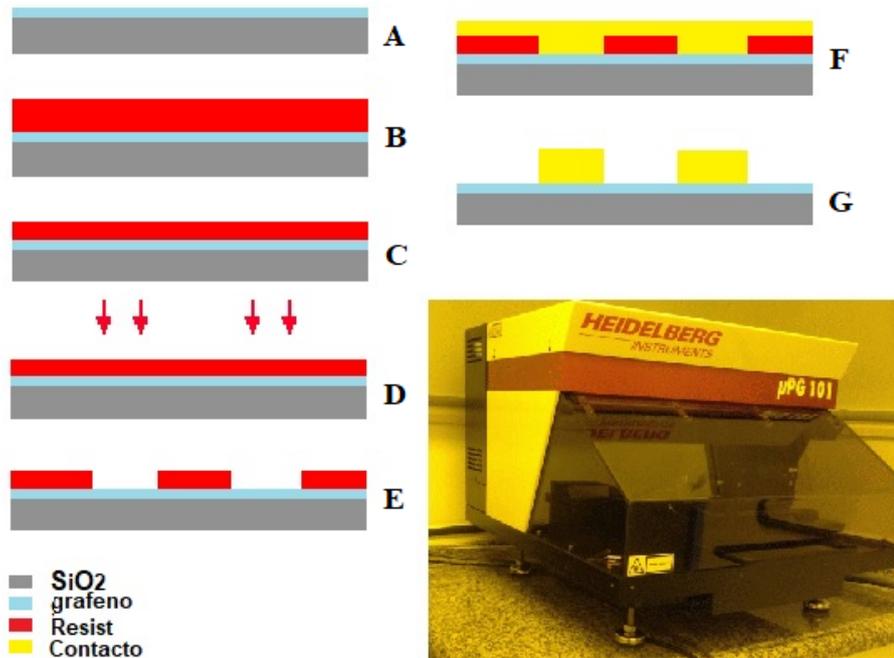


Figura 4.14: Esquema passo a passo de um processo de fotolitografia. Num momento inicial uma camada de *Fotorezist* é aplicada sobre o substrato (A-B), logo após se efetua um tratamento térmico (C) e a exposição do *Fotorezist* a um laser UV (D). Ato seguinte, se realiza a exposição do desenho mediante o revelador (E) e a deposição dos contatos por *sputtering*. Num momento final, o excesso de material é removido mediante um solvente. No insert se observa uma imagem do equipamento utilizado, modelo Heidelberg uPG 101.

Os materiais sensíveis à luz são depositados por meio de diferentes técnicas que variam dependendo da aplicação, mas em geral são aplicados sobre o substrato na forma de uma solução que é depositada por meio da técnica de *spincoating*. O procedimento permite um controle fino da espessura na deposição, vital no cálculo da dose de luz necessária.

Após a deposição e antes da exposição, usualmente se realiza um tratamento térmico leve para, entre outras coisas, melhorar a aderência do filme depositado e eliminar os possíveis resíduos do solvente da solução depositada

(86). Usualmente este tratamento é recomendado que seja realizado durante um minuto a temperatura de 100°C . A exposição excessiva ao calor nesta fase pode provocar uma perda parcial do material sensível. O objetivo a ser atingido é um equilíbrio entre a remoção total do solvente e a perda gradativa do *Fotoresist*.

Num momento posterior a amostra é exposta à ação do laser, seguindo um padrão introduzido pelo software desde o computador. Toda a região exposta apresenta mudanças na estrutura. Deve-se determinar a dose requerida dependendo do tipo e espessura do *Fotoresist*. Esta dose está determinada pela velocidade do laser ao longo do trajeto previsto e deve ser suficiente para penetrar toda a espessura do *Fotoresist* sem danificar o substrato subjacente.

Posteriormente, é revelado o desenho gravado após a exposição à luz UV fornecida pelo laser. Uma solução especial é usada para solubilizar as partes do material sensível que foram expostas, deixando marcado já o positivo do circuito desenhado pela luz.

Subsequentemente se depositam os contatos sobre toda a superfície da amostra mediante um processo de *sputtering*, de maneira que num momento final quando a camada do *Fotoresist* é eliminada, o único contato metálico que sobreviva seja aquele depositado diretamente sobre o substrato.

O equipamento usado nos experimentos foi o modelo Heidelberg uPG 101 (mostrado no insert da figura 4.14), equipado com um laser que emite no UV (405 nm de comprimento de onda). Em ambos os casos o *Fotoresist* usado é o AZ-1505, com uma camada de espessura aproximada de meio micron (4000 rpm durante 45 segundos no *spincoater*). A deposição dos contatos é feita mediante um processo de *sputtering* sucessivo de camadas nanométricas de cromo e ouro de 5 e 40 nm respetivamente. A decolagem do excesso de material (*lift off*) é feita usando acetona como solvente.

O desenho proposto é mostrado na figura 4.15 (esquerda) consiste de um circuito interdigitado micrométrico que maximiza a área de contato coberta pelo filme. Testes de dose foram realizados com o objetivo de definir taxas adequadas. Foi realizada uma série com doses do laser variando entre 10mW e 24mW de energia do laser segundo mostrado no esquema e na foto da figura 4.15 b). Foi constatado que para doses menores de 12mW o laser não consegue modificar completamente a camada do *Fotoresist*, como mostrado nas imagens da figura 4.15 c) para uma energia do laser de 10mW.

Apesar de se conseguir depositar contatos elétricos na superfície das amostras transferidas de grafeno, observaram-se numerosos problemas com a aderência do grafeno ao substrato ao longo do processo de deposição. A submersão do grafeno em meios líquidos durante os processos de revelação e

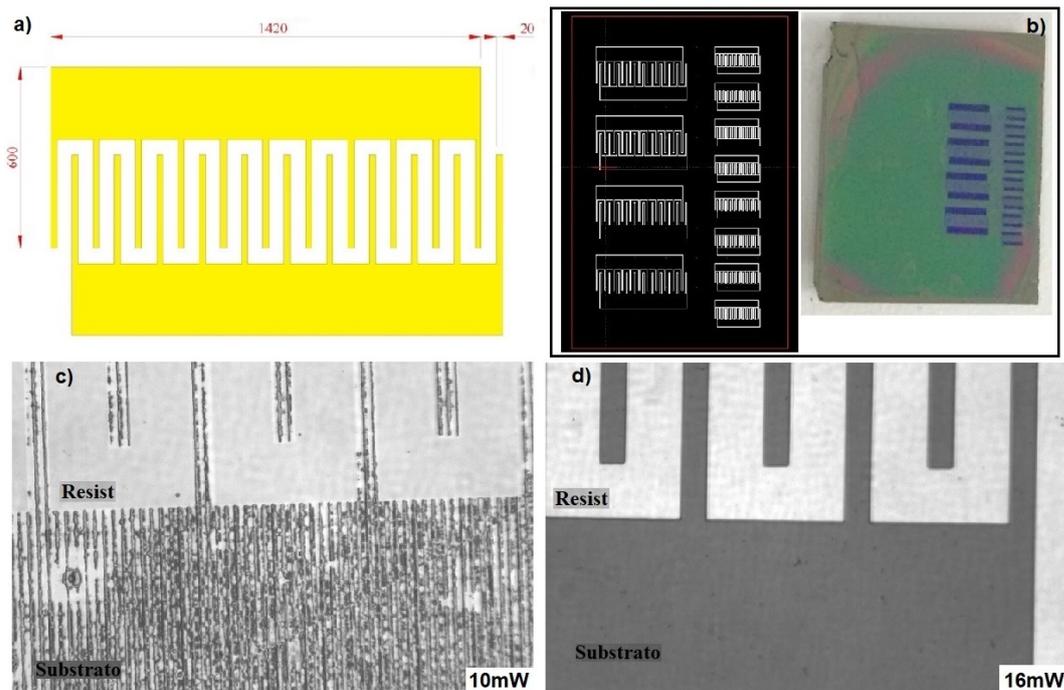


Figura 4.15: Desenho de circuito interdigitado a) para deposição dos contatos elétricos (valores em microns). b) Esquema da serie realizada para testar a dose, assim como uma foto da amostra irradiada. (c-d) Imagens do revelado para energias do laser de 10 e 16mW respectivamente. Fica claro da figura c) que o resist não é completamente modificado, ao passo que na figura d) foi completamente removido.

no *lift off* no final, assim como a diferença entre os coeficientes de expansão térmica do substrato, do grafeno e do *Fotore Resist* introduzem estresse mecânico que acaba por danificar o circuito.

Além disso, dada a sensibilidade do grafeno à radiação *UV*, é lógico pensar que a menor alteração no processo de deposição e tratamento térmico iria causar uma sobrexposição do grafeno à ação do laser, o que poderia criar fissuras que seriam ampliadas pelo estresse mecânico no momento em que o filme é submergido.

Na figura 4.16 (esquerda) se mostram amostras de grafeno após o processo de revelação. Já nesta fase é possível observar numerosos pontos onde o grafeno descolou do substrato e se enrolou, deixando a área do substrato sobre o qual o contato seria depositado sem contato algum. Na direita da figura na parte superior, é possível observar também como, em outro caso, apesar de se efetuar o processo completo de litografia com sucesso, a baixa aderência do grafeno mais uma vez provoca o descolamento do contato junto com o grafeno, segundo comprovado através da microscopia óptica (contraste na área faltante) e de espectrometria Raman. Note que o espectro Raman obtido do ponto 3 não

indica a presença do grafeno sobre o substrato. Por estas e outras razões, este processo de litografia foi descartado no nosso trabalho.

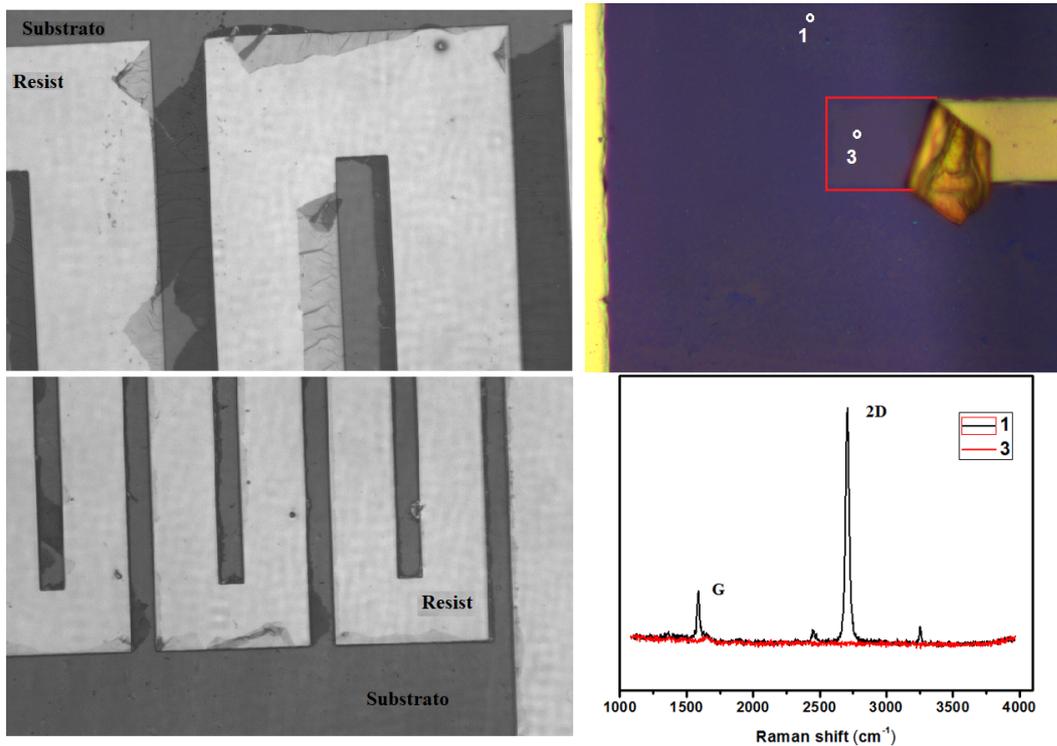


Figura 4.16: Grafeno após o processo de revelado durante o processo de fotolitografia. Se observam nas imagens evidências de filmes delaminados do substrato durante o processo. Na imagem superior direita se observa uma imagem óptica dos contatos metálicos depositados. Baixa aderência do grafeno no substrato provoca o descolamento dos contatos incluso após ocorrida a deposição dos contatos, segundo comprovado por espectroscopia Raman no gráfico da esquina inferior direita.

– Deposição por evaporação

A deposição por evaporação térmica tem sido o método mais tradicional e simples de realizar deposições de filmes metálicos em diferentes substratos. O processo todo está baseado em dois processos básicos; o aquecimento direto de um metal até a temperatura de ebulição num ambiente de alto vácuo e a deposição por condensação da nuvem de vapor metálico que ocorre na superfície do substrato alvo.

Uma das principais necessidades deste processo é o fato de ocorrer num ambiente de alto vácuo. Desta forma as partículas metálicas vaporizadas podem percorrer longas distâncias sem colidir com moléculas de gás residual que as fariam perder energia e, em numerosas ocasiões, não atingirem o alvo. Isto atenta contra a determinação exata de espessura da deposição, dado que o

cálculo da taxa de deposição de um metal sobre uma amostra está em relação direta com a taxa de evaporação do dito metal.

Na prática dois modos de evaporação podem ser distinguidos, dependendo se o vapor metálico emana diretamente do metal sólido ou de uma fonte líquida. A maior parte dos metais precisam primeiramente mudar de fase de sólida para líquida para vaporizar suficiente quantidade de átomos para efetuar uma deposição. Por outra parte, elementos como o Cromo (*Cr*), o Titânio (*Ti*), Molibdeno (*Mo*), Ferro (*Fe*) e Silício (*Si*) que possuem altíssimas temperaturas de fusão conseguem sublimar átomos diretamente do material sólido para efetuar deposições por evaporação a temperaturas bem mais baixas (87).

Um sistema de evaporação térmica usualmente está formado por uma câmara fechada submetida a alto vácuo, na qual existem duas áreas bem definidas: uma área inferior em que um cadinho que contém o elemento metálico a depositar é aquecido mediante um filamento de Tungstênio até a temperatura de deposição e na parte superior o substrato ou substratos que vão ser depositados.

Na figura 4.17 pode se apreciar um esquema simples de um sistema de evaporação térmica, assim como uma foto do sistema de deposição modelo UNIVEX 450 usado nesta pesquisa. Este equipamento possui também a possibilidade de realizar deposições por erosão catódica (rf-sputtering), em ambos os casos com controle de espessura automático e controle de temperatura do substrato.

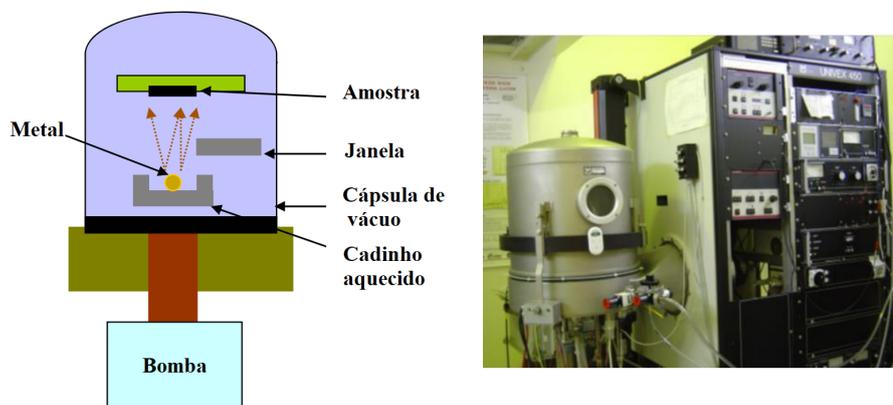


Figura 4.17: Diagrama simples de um sistema de deposição por evaporação (esquerda). Imagem do sistema de deposição usado modelo UNIVEX 450 (direita).

Ao ocorrer de forma livre a vaporização do metal, são necessárias máscaras no substrato alvo para garantir que o contato seja depositado somente nas áreas desejadas. Aqui está a maior limitação desta técnica: A fabricação de máscaras para a deposição em pequena escala limitou durante muito tempo as

aplicações a experimentos de laboratórios em pequena escala. Com o avanço de técnicas de corte por laser mais sofisticadas e o uso extensivo da robótica, tem sido possível a criação de novas máscaras adequadas para a deposição de contatos ou circuitos em substratos em escala micrométrica.

4.3.2 Dispositivo

Para a fabricação do sensor de gás foi utilizada uma máscara micrométrica de um circuito interdigitado. Foram depositados por evaporação contatos sucessivos de (*Cr*) e (*Au*) com espessuras de 5 e 45 nm respectivamente, sendo que o filme de *Cr* foi usado para melhorar a aderência no grafeno. Dada a taxa de deposição lenta e a baixa energia cinética em que os átomos metálicos atingem o substrato alvo, são minimizados os danos à estrutura do grafeno durante o processo.

Na figura 4.18 é possível apreciar uma imagem de uma amostra com o circuito interdigitado depositado. Na direita da própria figura podemos também ver uma imagem óptica da própria amostra, sendo que a imagem representa exatamente a área marcada pelo quadrado em preto na foto da esquerda.

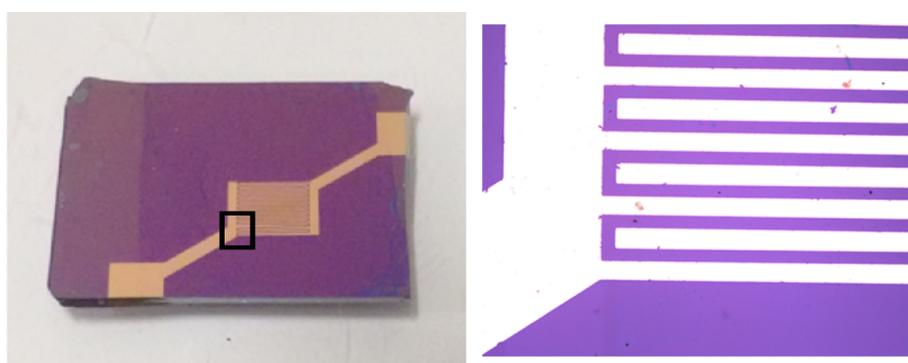


Figura 4.18: Amostra de grafeno com contatos de *Cr/Au* depositados. Na direita pode se observar uma imagem óptica da própria amostra correspondente ao quadrado negro marcado na imagem da esquerda. (*Distância entre os dedos do circuito é de 60 microns*).

As amostras submetidas ao processo de evaporação tiveram na totalidade dos casos a superfície ativa de contato (área entre os dentes do circuito) preservada pela máscara, como foi evidenciado pela análise realizada. Precisamente nesta região de contato, vital para o bom funcionamento do sensor de gás desenhado, foram realizados vários estudos com o objetivo de comprovar o estado do filme após ser submetido a todos os processos previamente descritos.

Na figura 4.19 é possível observar uma imagem óptica da região localizada entre dois filamentos do circuito interdigitado da figura anterior, sendo possível observar a topografia do grafeno transferido em detalhe. Nessa magnificação, a máxima possível no nosso microscópio ($100x$) é possível observar um filme contínuo de grafeno, com alguns pequenos resíduos químicos presentes assim como alguns defeitos característicos de grafeno criados no crescimento por *CVD* ou gerados durante o processo de transferência, tais como rugas e pequenas zonas de multicamada identificáveis pela tonalidade mais escura.

Foram realizadas medidas co-localizadas de AFM e Mapa Raman nas regiões marcadas pelos quadrados mostrados na figura 4.19. Na figura 4.20 podemos observar a topografia do filme de grafeno transferido, correspondente à região azul de $10x10$ microns marcada anteriormente.

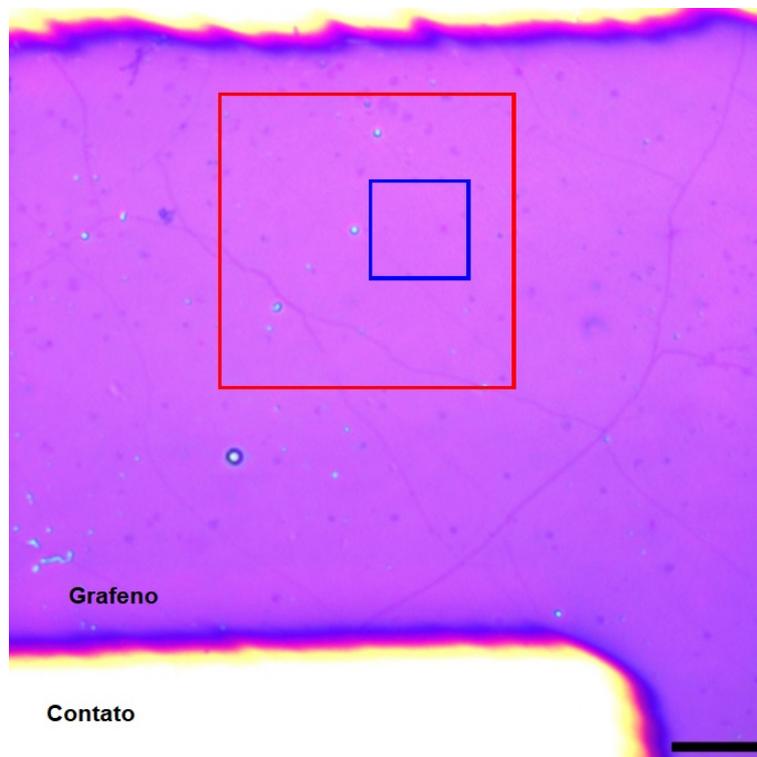


Figura 4.19: Microscopia óptica da região interna do circuito interdigitado depositado sobre o grafeno transferido usando uma solução ao 1% molar de *PU* em *THF*. Se observam pequenas rugas no filme transferido, assim como alguns resíduos menores. As regiões dos quadrados marcados (vermelho e azul) correspondem às medidas Raman e AFM, respectivamente, mostradas nas figuras 4.20 e 4.21. (*Barra de escala: 10 um*).

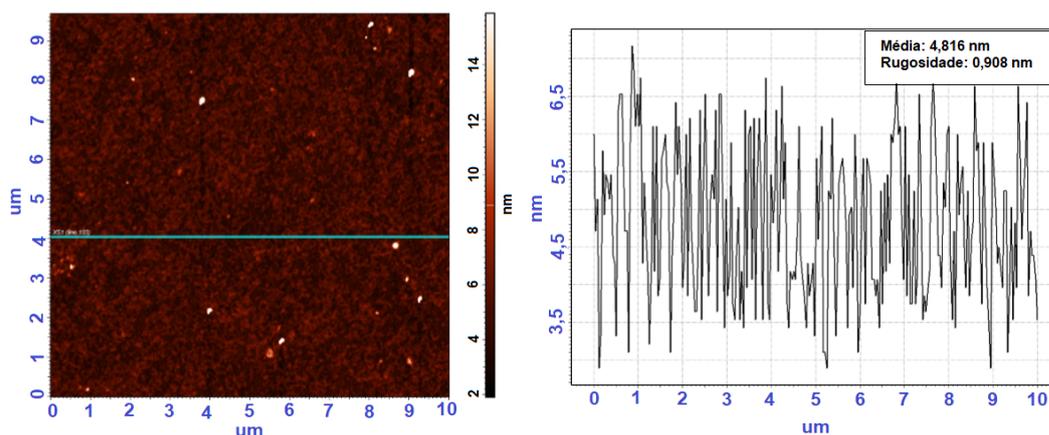


Figura 4.20: Imagem realizada por AFM da região marcada no quadro azul na amostra da figura 29. A rugosidade média (RMS) da amostra é similar com os valores do substrato de óxido de silício. No gráfico da direita se observa o perfil de altura correspondente à linha horizontal azul marcada na imagem da esquerda (*modo semicontato*).

Em geral e segundo demonstrado pelo imagem e pelo perfil de altura mostrado na parte direita da figura 4.20, podemos concluir que a superfície do filme é bastante uniforme, sendo comprovado que o valor de rugosidade calculado, mostrado na figura, é da mesma ordem de aquele típico de um filme de Sílica (88). Alguns pequenos pontos isolados na imagem podem corresponder à variações pontuais da altura atribuíveis à presença de resíduos químicos.

Na figura 4.21 são mostradas imagens do mapa Raman realizado da região marcada em vermelho na figura 4.19. É de destacar que todas as amostras medidas apresentaram filmes de grafeno monocamada de alta qualidade. Isto fica claro no mapa de $\frac{I_{2D}}{I_G}$ que tem valor médio superior a 2,5.

A largura da banda 2D, com valores menores de 40cm^{-1} na maior parte da imagem, também sinaliza a existência de um único modo de vibração (81). Isto constitui outro sinal indicativo da presença de grafeno monocamada na região estudada. Na tabela 4.3 são apresentados os valores médios dos indicadores Raman da amostra estudada. Os valores são calculados sobre todos os espectros medidos, incluindo as regiões que correspondem a multicamadas e trincos, que ficam claramente ilustrados na pequena marca na parte superior da imagem e na linha na parte inferior, respectivamente.

Além disso foram comprovados níveis de presença de defeitos muito pequenos, isto inferido da imagem que mostra a relação da banda D ativada por defeitos e da banda G gráfica do grafeno.

Tabela 4.3: Indicadores Raman do grafeno mostrado nas figuras 4.19, 4.20 e 4.21. †

Amostra	FWHM (cm^{-1})	I_{2D}/I_G
Grafeno (1%PU)	43,1	2,59

† Valores médios para 1260 espectros.

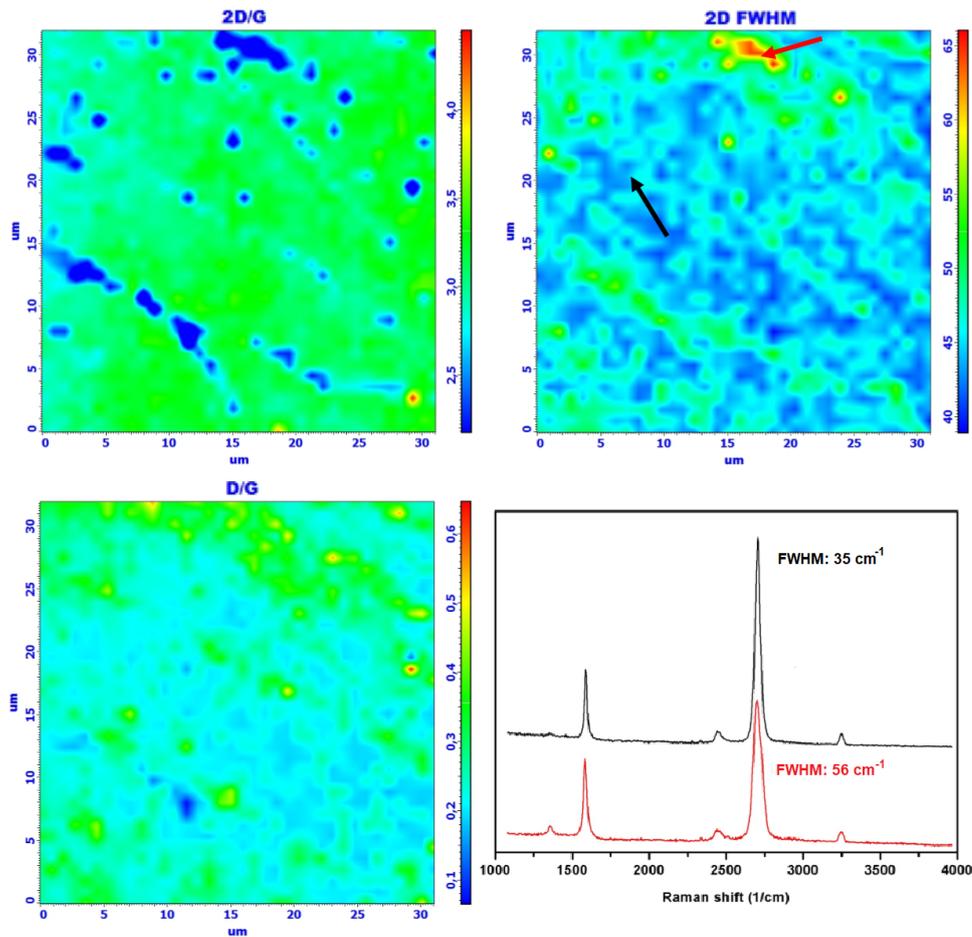


Figura 4.21: Mapa Raman da região interdigitada depositada por evaporação, correspondente ao quadrado vermelho marcado na figura 29. Grafeno monocamada claramente ocupa *quase* toda a área estudada, segundo evidenciado pelos valores da taxa de intensidade da banda 2D/G. Rugas e zonas de multicamada são facilmente identificadas a partir das imagens das variações dos indicadores ($\frac{I_{2D}}{I_G}$) e FWHM da banda 2D. Pequenos defeitos são localizados a partir da variação da razão de intensidade entre as bandas D e G. Setas pretas e vermelhas na imagem superior direita representam a posição dos espectros mostrados no gráfico adicional que correspondem, respectivamente, a grafeno monocamada e grafeno multicamada.

Uma última prova foi realizada com o objetivo de verificar a remoção dos resíduos gerados durante o processo de transferência foi realizado através da técnica de espectroscopia por fotoelétrons induzida por raios X (*XPS*). Esta técnica é baseada no efeito fotoelétrico, o qual afirma que se a energia da radiação incidente for suficiente, um elétron da camada interna do núcleo pode ser arrancado e a sua energia cinética resultante medida é diretamente proporcional ao fator de sensibilidade do elemento químico e sua camada eletrônica. Desta forma é possível determinar quantitativamente a composição química por elementos de uma amostra conhecendo a energia inicial do feixe de raios X incidente e detectando a energia cinética dos elétrons arrancados no processo, da seguinte maneira:

$$E_B = E_x - (E_k + \phi)$$

sendo E_k a energia cinética do elétron medida, E_x a energia incidente, E_B a energia de ligação própria de cada elemento e ϕ a função trabalho dependente do analisador e do material.

Além disso, é possível identificar ligações químicas entre elementos, devidas à ocorrência de pequenas mudanças no espectro correspondente ao ambiente químico em que se encontra o átomo.

Experimentalmente um sistema de medição de *XPS* é constituído por uma fonte de raios X, normalmente a partir de magnésio ou alumínio, e um analisador eletrostático de energia de elétrons. Todo isto precisa ficar em uma câmara em ultra alto vácuo para garantir a limpeza da superfície e evitar a formação de óxidos.

A medida foi realizada em um espectrômetro que usa uma fonte de magnésio K_α ($\hbar\nu = 1253.6\text{eV}$) e um analisador comercial hemisférico de elétrons VG Thermo Alpha 110. As amostras transferidas sobre o silício foram medidas numa posição rasante respeito ao analisador. As medidas são realizadas para grande área, pelo qual os resultados obtidos correspondem praticamente à área total da amostra.

Foram feitos espectros de baixa resolução (survey) com 1eV de passo para identificar elementos nas amostras. Na figura 4.22 (esquerda) é representado o espectro geral da amostra estudada acima. Segundo esperado, os elementos de Carbono e Oxigênio constituem mais do 85% da composição da amostra medida. A análise da composição da amostra foi ajustado para refletir somente a área de grafeno exposta: desta forma o pico que corresponde ao elemento de Ouro, observado no espectro de baixa resolução, é eliminado dos cálculos por encontrar-se localizado na área correspondente aos contatos do dispositivo fabricado.

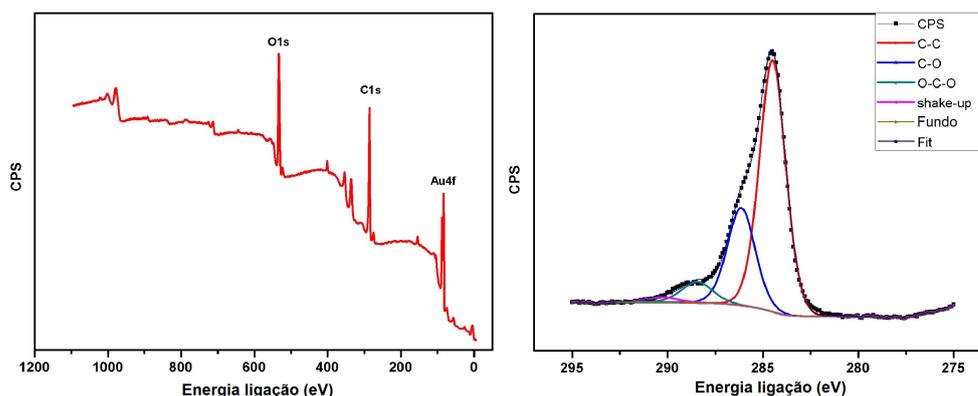


Figura 4.22: Espectro geral XPS de uma amostra transferida para SiO_2 (esquerda). (direita) Espectro detalhado do pico de carbono.

Análises também foram realizadas para cada elemento presente na amostra com um passo de $0.1eV$ e energia de passagem de $20eV$. A posição do pico correspondente ao Carbono sp^2 (C_{1s}) foi corrigida para a energia de $284.5eV$ e usada para calibrar a posição de todas as bandas restantes. Além do Carbono e Oxigênio, foram analisadas as bandas dos elementos Silício, Nitrogênio, Cobre, Ferro e Cloro. Além do Silício do substrato, os outros elementos foram identificados como possíveis contaminantes da superfície da amostra. Na figura 4.22 (direita) é representado o espectro do pico C_{1s} . As ligações sp^2 do grafeno constituem a maior parte das ligações do carbono observado, segundo esperado. As ligações C-O, em sua maioria, decorrem da exposição da amostra ao ambiente.

Na tabela 4.4 é apresentado um resumo da composição do grafeno na amostra. Pequenas porcentagens de Fe e Cl parecem indicar a presença de alguns resíduos químicos gerados durante o processo de transferência. Uma pequena quantidade de resíduo de PU é identificável pela porcentagem de Nitrogênio observada. Traços de Cobre não foram identificados.

Tabela 4.4: Concentrações estimadas por XPS dos elementos na superfície do grafeno sobre SiO_2/Si .

Elemento	Concentração (%)
C	67,98
O	23,24
Si	4,79
N	2,75
Fe	0,69
Cl	0,55

Todo esto nos leva a concluir que a metodologia descrita consegue transferir o grafeno para substratos de SiO_2/Si com eficiência e baixa presença de resíduos, preservando a integridade do filme de grafeno monocamada.

5

Sensor de gás de grafeno CVD.

Este capítulo ilustra o comportamento de um *SG* baseado em filmes de grafeno crescido por *CVD*, na detecção de diferentes gases alvo e operando à temperatura ambiente, na presença de umidade e para pressões similares à pressão ambiente. Na primeira seção, é descrito todo o experimento, assim como a instrumentação de sistema de sensoriamento. Também nela é estudado o desempenho do *SG* para os gases de estudo de Ammonia (NH_3) e óxido de Nitrogênio (NO_2). Também neste capítulo, são estudados os efeitos no desempenho do sensor da presença de defeitos na estrutura do grafeno mediante o uso de tratamento por plasma atmosférico.

5.1

Procedimentos Experimentais

O sensor de gás resistivo baseado no grafeno foi fabricado segundo a metodologia do capítulo anterior. O procedimento envolveu a transferência de filmes de grafeno crescido por *CVD* para substratos de SiO_2/Si mediante o uso de poliuretano como camada de suporte e posteriormente a deposição de um circuito interdigitado de Cr/Au por cima da superfície do filme. Foi comprovada a integridade do filme ao longo do procedimento, assim como a eliminação dos resíduos químicos.

As amostras criadas foram introduzidas num sistema de sensoriamento de gases, segundo se mostra no esquema da figura 5.1. As medidas são realizadas dentro de uma câmara de aço inox de 1.7 litros de volume, onde os gases reagem com a superfície do filme num ambiente de pressão controlada. Todas as medidas foram realizadas a temperatura e umidade relativa ambiente, com valores de $295K$ e de 50% respectivamente.

A câmara possui 4 acessos no total, sem incluir a tampa principal superior que encontra-se usualmente fechada durante as medidas. Uma foto do sistema é mostrada na figura 5.2 a). Além dos acessos reservados para entrada de gases e criação de vácuo, o sistema conta com uma entrada ocupada por um manômetro capacitivo modelo MKS Baratron 622C, com uma escala de trabalho de 1 até 1000 torr. Este tipo de sensor consegue medir a pressão de maneira independente do gás a ser medido, o qual é ideal para o seu uso em

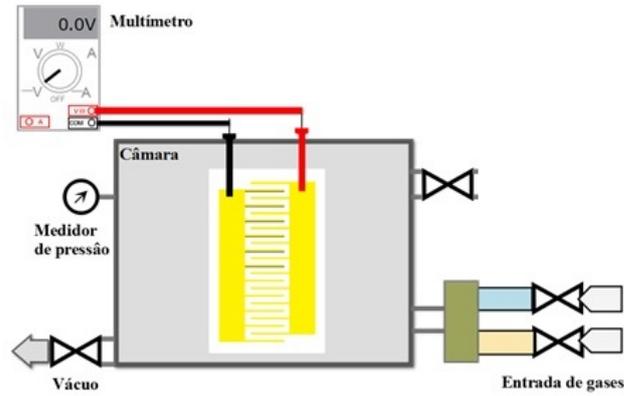


Figura 5.1: Esquema da câmara de atmosfera controlada usada nas medidas de resistência elétrica.

ambientes de misturas de gás. O quarto acesso foi usado com uma válvula de entrada de ar.

A pressão do sistema é ajustada para 700 torr em cada caso, o que permite um controle fino dos fluxos de entrada e saída dos gases mediante a leitura do manômetro. A câmara é bombeada por uma pequena bomba de diafragma de corrente contínua, modelo TYAP-127, que apresenta uma vazão nominal máxima de 9 litros por minuto, ajustável através do valor da tensão administrada (0 – 12V).



Figura 5.2: Foto do sistema de sensoriamento de gases(esquerda) e disposição do porta amostras no interior da câmara para a medição(direita)

As amostras foram colocadas numa placa de suporte modelo Ecopia SPCB-1, com contatos revestidos em ouro e molas que garantem um bom contato ôhmico com o nosso dispositivo. Esta placa é capaz de receber amostras quadradas de até 2 centímetros de comprimento. A placa de suporte é fixada à tampa da câmara e dois cabos transmitem o sinal elétrico de entrada e saída do sistema. Os pinos elétricos que conduzem o sinal desde dentro da câmara

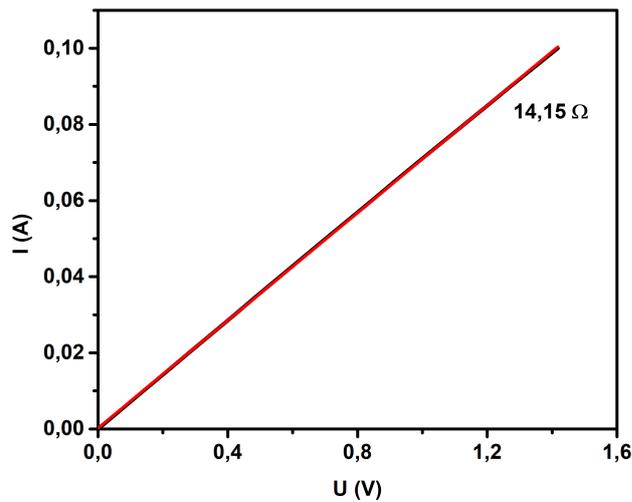


Figura 5.3: Gráfico I/V do SG de grafeno fabricado.

foram colocados através de uma placa isolante de teflon que forma parte da tampa da câmara. Todo o sistema encontra-se aterrado. Na figura 5.2 b) é mostrada uma foto da placa de suporte na posição de trabalho.

Foi realizada uma caracterização volt-amperométrica das amostras para verificar a ohmicidade dos contatos depositados. Na figura 5.3 se mostra um gráfico I/V de um SG fabricado segundo descrito acima. Ao ajustar os dados, uma resistência igual a $14,1\Omega$ pode ser extrapolada, indicando uma boa adesão entre o grafeno e os contatos, enquanto o comportamento simétrico atesta a natureza ôhmica do dispositivo.

As medidas de resistência foram realizadas usando um equipamento modelo Keithley SMU 2400. Este modelo integra os recursos de fonte de corrente e multímetro digital num equipamento só, oferecendo alta precisão nas medidas de corrente (1 pA) e voltagem (100 nV). Na figura 5.4 (superior) é mostrada uma foto do modelo em uso. Os valores da resistência são automaticamente calculadas pelo equipamento. As medidas foram realizadas com uma fonte de alimentação de corrente contínua de 100 mA. Os valores medidos são transferidos diretamente para um computador através do software LabView.

As misturas dos gases alvo foram preparadas da forma padrão industrial, com concentrações fixas certificadas de 100 ppm para o caso de NH_3 e 150 ppm para NO_2 , ambas com N_2 como gás extra na mistura. Os fluxos foram controlados através de controladores analógicos de fluxo de massa modelo MKS mfc 1179a, conetados a uma unidade de controle modelo MKS 247d. Na figura 5.4 (inferior) é mostrada uma foto do controlador.

Cada experimento foi realizado da seguinte forma: Num primeiro mo-



Figura 5.4: Foto da instrumentação utilizada nos experimentos: (superior) Modelo Keithley SMU 2400 com fonte de corrente e multímetro digital integrado, (inferior) unidade de controle analógica de fluxo modelo MKS 247d.

mento o sistema colocado em vácuo durante 3 horas, com uma pressão base de aproximadamente 450 Torr. Durante este tempo se atinge um valor base estável da resistência, de maneira que a variação do valor da resistência seja menor do que 0.5% em 10 minutos. A determinação da linha base é um passo muito importante para garantir a reprodutibilidade dos experimentos.

Apos atingida o valor base da resistência da amostra em vácuo, a câmara é preenchida com um fluxo de ar até a pressão de trabalho de 700 Torr. O sistema é mantido a pressão constante durante uma hora para aguardar novamente até a estabilização da linha base, dado que esta varia devido à mudança da pressão no sistema e da entrada de ar úmido.

No passo seguinte, o fluxo de ar é substituído por um fluxo da mistura alvo. Durante este período a pressão total do sistema se mantém constante, para garantir que as mudanças ocorridas na resistência das amostras estudadas não sejam causadas pela mudança da pressão. O tempo típico de exposição à mistura foi de 600 segundos.

Posteriormente, o fluxo da mistura alvo é substituído por um fluxo de ar. A recuperação para o valor inicial da resistência ocorre durante essa etapa.

5.1.1 Sensoreamento preliminar

Cada amostra foi submetida ao procedimento descrito na seção anterior para observar possíveis mudanças das suas propriedades elétricas na presença

de NO_2 e NH_3 . Além disso, foram depositados contatos sobre o substrato de SiO_2/Si (sem grafeno) para usar como amostra de controle.

Na figura 5.5 é observado o comportamento da resistência de uma amostra de grafeno crescida por CVD e transferida usando PU como camada de suporte (1%) quando exposta a uma concentração de NO_2 de 150 ppm (acima) e de NH_3 de 100 ppm (abaixo) segundo o procedimento antes descrito. A resistência média dos SG antes da exposição aos gases alvo foi de 14Ω .

Observa-se uma variação da resistência do sensor em ambos casos segundo esperado. O sentido da variação da resistência do SG pela absorção dos gases de NO_2 e NH_3 na superfície ocorre em correspondência com a naturezas oxidante e redutora das moléculas alvo, provocando efeitos opostos no valor absoluto da resistência do grafeno. Este comportamento foi observado no grafeno pela primeira vez pelo grupo de Schedin e colaboradores (4).

Dos gráficos anteriores podemos concluir que existe uma transferência de portadores de carga na superfície do grafeno que resulta na mudança das propriedades elétricas em cada caso. Em outras palavras, obtemos sinais de que o dispositivo resistor fabricado baseado em grafeno e operando à temperatura ambiente é capaz de detectar concentrações baixas dos gases alvo.

Também é importante destacar que a mudança do sinal não apresentou saturação durante o período de exposição aos gases alvo em ambos casos. Isto significa que nosso filme de grafeno transferido apresenta uma quantidade significativa de sítios de absorção. Alguns defeitos na estrutura gerados durante o processo de transferência e fabricação poderiam explicar este comportamento.

É importante destacar que o SG ideal seria aquele que consiga replicar o comportamento do gás analisado, ou seja, que a variação das propriedades elétricas replicasse o perfil da presença do gás no sistema (região em azul na figura 5.5).

Apesar do comportamento das propriedades elétricas não replicar o perfil de liberação do gás, é observada uma variação instantânea no momento de entrada do gás na câmara, o qual é um indicador claro da sensibilidade do sensor à presença destes gases.

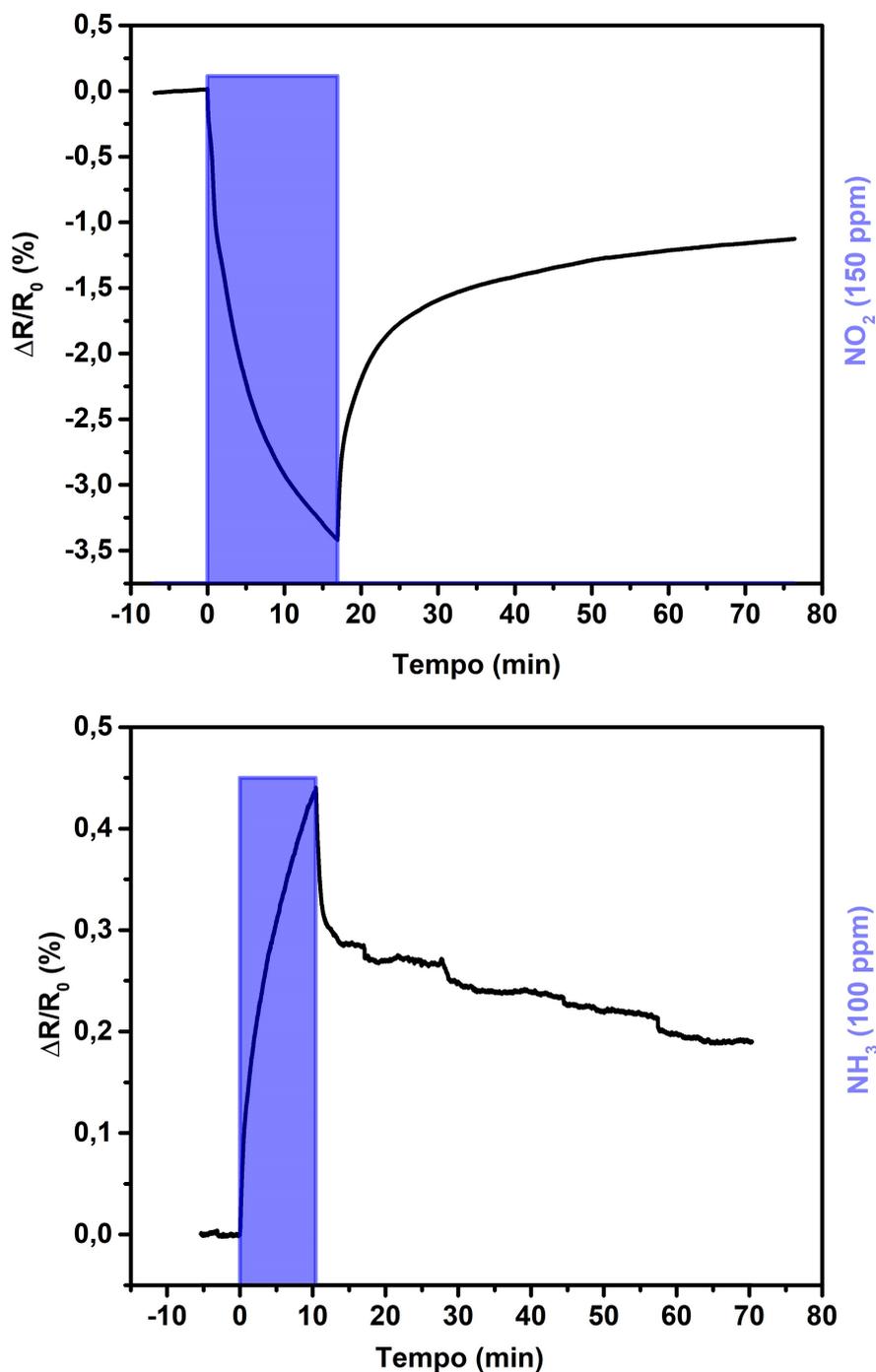


Figura 5.5: Resposta normalizada do SG de grafeno crescido por CVD e transferido usando PU como camada de suporte (1%) quando exposto a uma concentração de NO_2 de 150 ppm(acima) e NH_3 de 100 ppm (abaixo). A área em roxo representa a janela de exposição ao gás alvo.

Na figura 5.6 é mostrada a resposta do dispositivo fabricado quando exposto aos gases alvo NH_3 e NO_2 e a resposta de uma amostra de controle à exposição ao gás de NO_2 . Segundo esperado, a amostra de controle não apresentou mudança significativa da resistência na presença de ambos os gases alvo. Daqui é possível afirmar que a resposta percebida é devido ao filme de grafeno CVD transferido.

Foi observado também que exposições sucessivas ao gás alvo provocam uma resposta reprodutível. Na figura 5.7 pode se observar como a mudança do valor da resistência é verificado em exposições sucessivas ao gás de NH_3 . O valor da mudança para o mesmo período de tempo foi de 0,44% em ambos os casos.

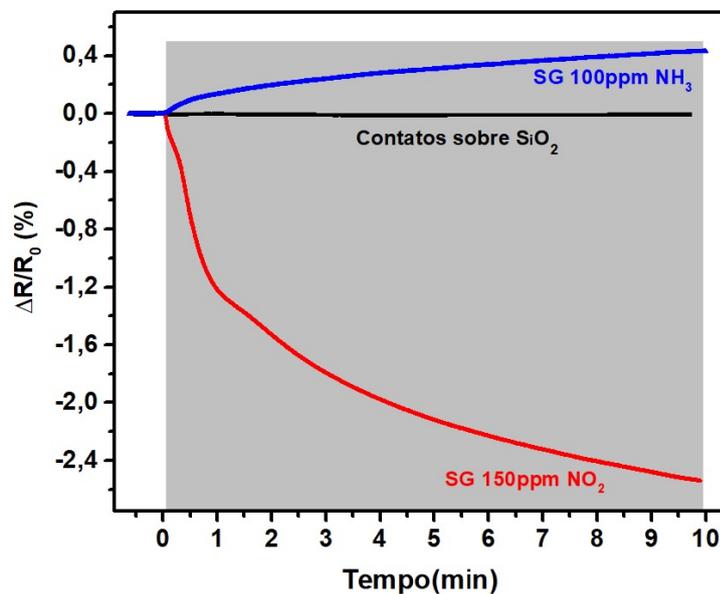


Figura 5.6: Mudança da resistência elétrica do SG quando exposto aos gases alvo e comparação com uma amostra de controle (sem grafeno). Região cinza corresponde com o período de exposição aos gases.

A maior discordância com o comportamento ideal ocorre no processo de recuperação do sensor. Este comportamento é similar ao que acontece em sensores de óxidos metálicos, onde as espécies absorvidas precisam de um processo de dessorção que tipicamente requer altas temperaturas. Como trabalhamos a temperatura ambiente, é de se esperar uma recuperação parcial e lenta para os valores iniciais.

Esta é a principal razão pela qual usamos ar em vez de N_2 ou outro gás inerte no processo de recuperação do SG: numerosas pesquisas provaram que os átomos de oxigênio presentes no ar, contribuem de forma importante

à remoção das moléculas ligadas na superfície, especialmente aquelas de gases oxidantes como o NO_2 (75).

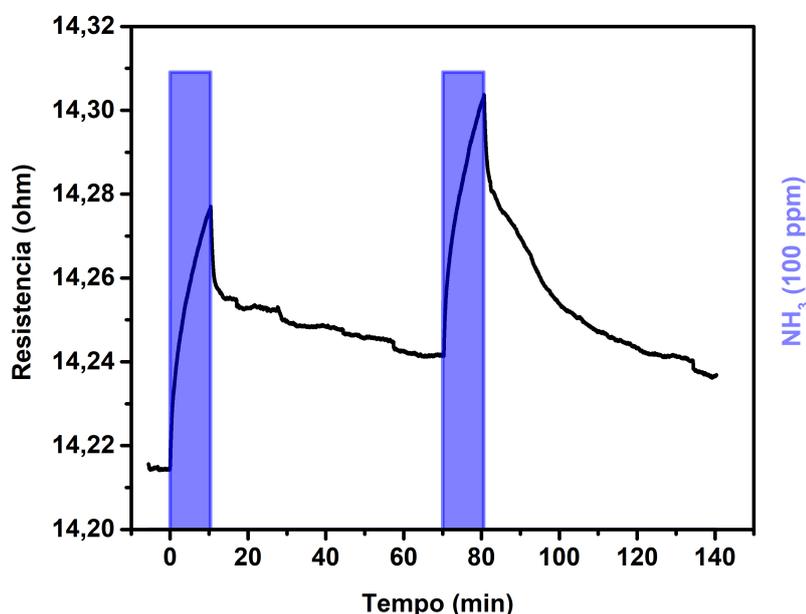


Figura 5.7: Resposta do SG fabricado a exposições sucessivas de NH_3 (100ppm).

5.2

Geração de defeitos induzidos por plasma. Efeitos na resposta do sensor.

Nos últimos anos numerosos trabalhos tem indicado a necessidade de funcionalizar os filmes de grafeno para aumentar a densidade de sítios de nucleação e promover a absorção de moléculas na superfície (89). No epígrafe anterior foi mostrado que o grafeno crescido por CVD e transferido segundo a metodologia descrita consegue medir concentrações baixas dos gases alvo NH_3 e NO_2 . Com o objetivo de aumentar a sensibilidade do grafeno foi realizada uma série de experimentos para aumentar a densidade de defeitos na superfície ativa. Para isto foi utilizado um plasma atmosférico obtido mediante o mesmo equipamento de limpeza assistida por plasma usado no processo de transferência (Modelo Harrick plasma PDC-32G). Este equipamento possui uma potência máxima do plasma de $18mW$ aplicada dentro de uma câmara de quartzo cilíndrica. Os períodos de exposição ao plasma foram de 5, 10, 20 e 30 segundos. A forma simétrica da câmara de plasma garantiu a homogeneidade espacial dos defeitos gerados na superfície.

Após as amostras serem submetidas ao processo de bombardeio de íons, foram realizados mapas Raman nas áreas ativas do sensor em cada caso para investigar os efeitos do plasma na estrutura do grafeno do dispositivo e verificar a homogeneidade dos defeitos gerados.

Nas figura 5.8 - 5.11 podem se observar os espectros das quatro amostras submetidas ao bombardeio com plasma para períodos de 5, 10, 20 e 30 segundos.

Dos espectros é possível perceber o aumento gradativo da densidade de defeitos, evidenciada pela mudança nos principais indicadores:

- Aumento considerável da intensidade da banda D
- Aumento da FWHM da Banda 2D
- Diminuição do valor da razão de intensidade entre as bandas 2D e G
- Surgimento da banda G' ($\sim 1600\text{cm}^{-1}$)

As medidas de mapas Raman demonstraram a homogeneidade dos defeitos gerados na superfície para grandes áreas, sendo que cada uma das regiões analisadas tem 40 microns de lado, para um total de 1680 espectros em cada caso. Algumas mudanças locais observadas nos espectros são explicadas pelos defeitos originalmente presentes na superfície de cada amostra antes do ataque.

Na figura 5.12 é possível observar o comportamento médio das razões de intensidade entre as bandas 2D e G e D e G. O sentido oposto da mudança de ambos os indicadores anteriores é um sinal adicional do aumento da densidade dos defeitos nas amostras. Além disso é observado um aumento linear da razão $\frac{D}{G}$ a partir dos 10 segundos, em concordância com o aumento do período de exposição ao plasma.

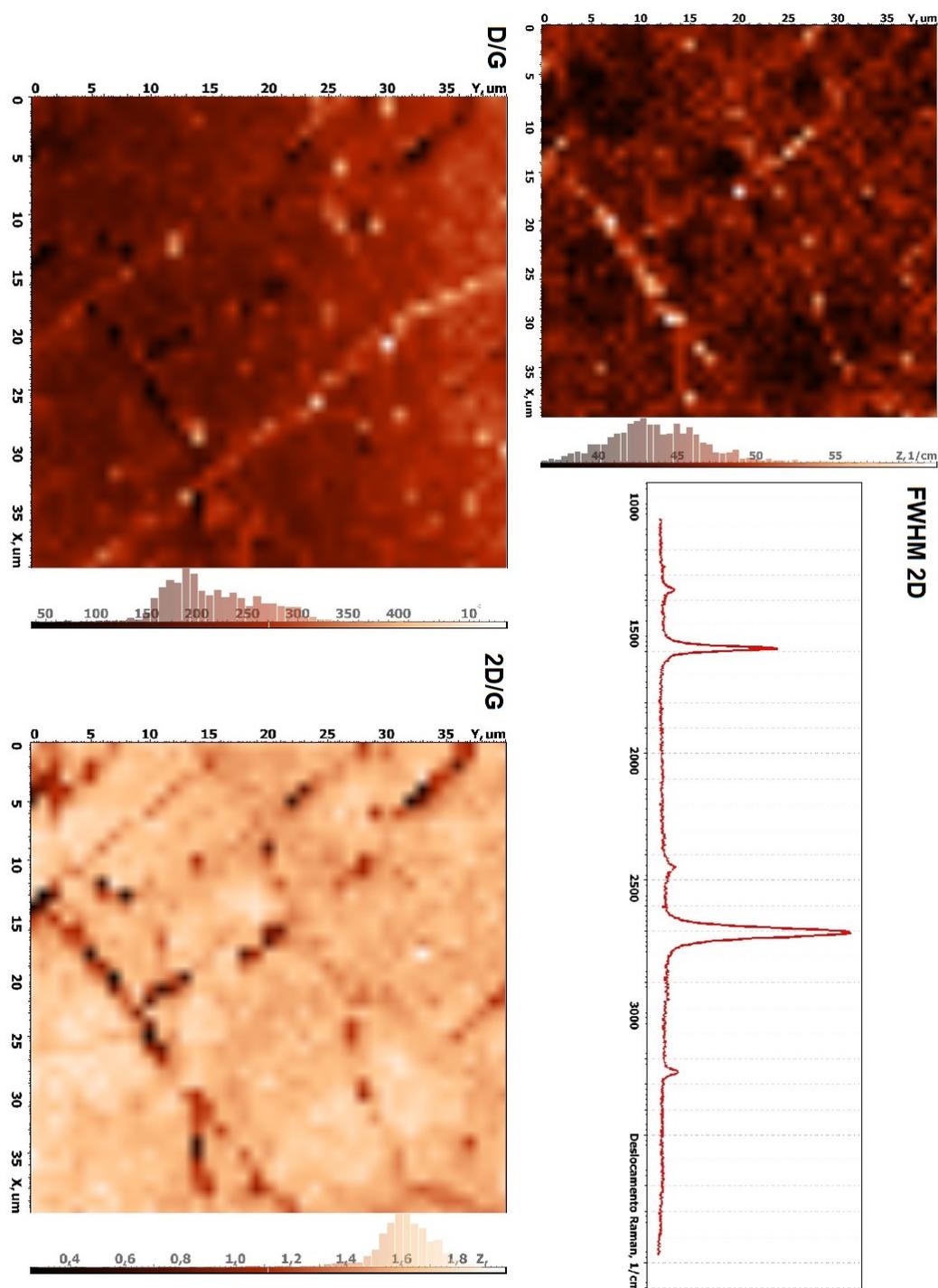


Figura 5.8: Mapa Raman da região ativa de um SG após tratada com radiação plasma durante um período de 5 segundos. O histograma dos valores correspondentes a cada imagem é mostrado no lado direito em cada caso. Na esquina superior direita da figura é mostrado um espectro típico da amostra dita.

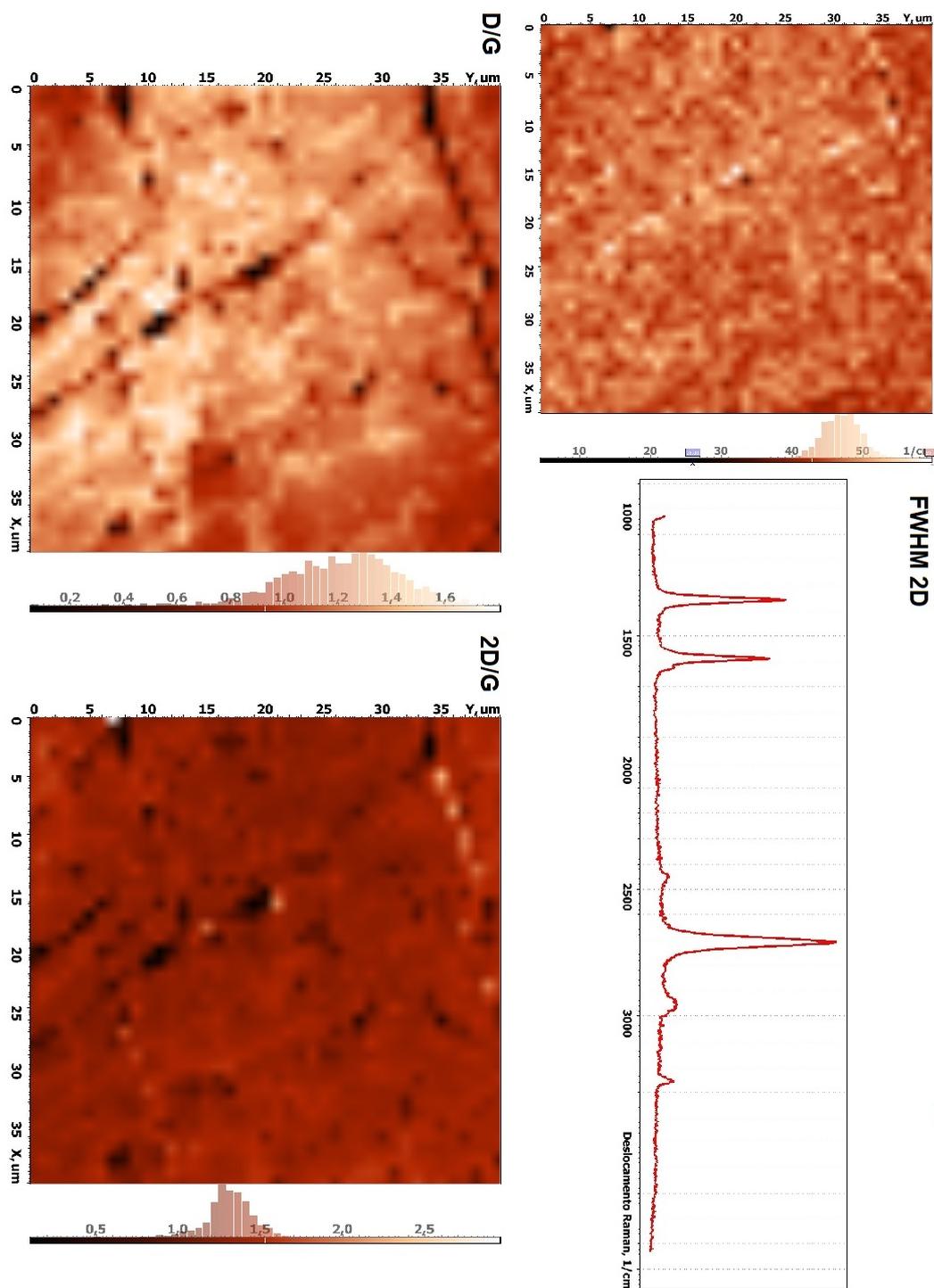


Figura 5.9: Mapa Raman da região ativa de um SG após tratada com radiação plasma durante um período de 10 segundos. O histograma dos valores correspondentes a cada imagem é mostrado no lado direito em cada caso. Na esquina superior direita da figura é mostrado um espectro típico da amostra dita.

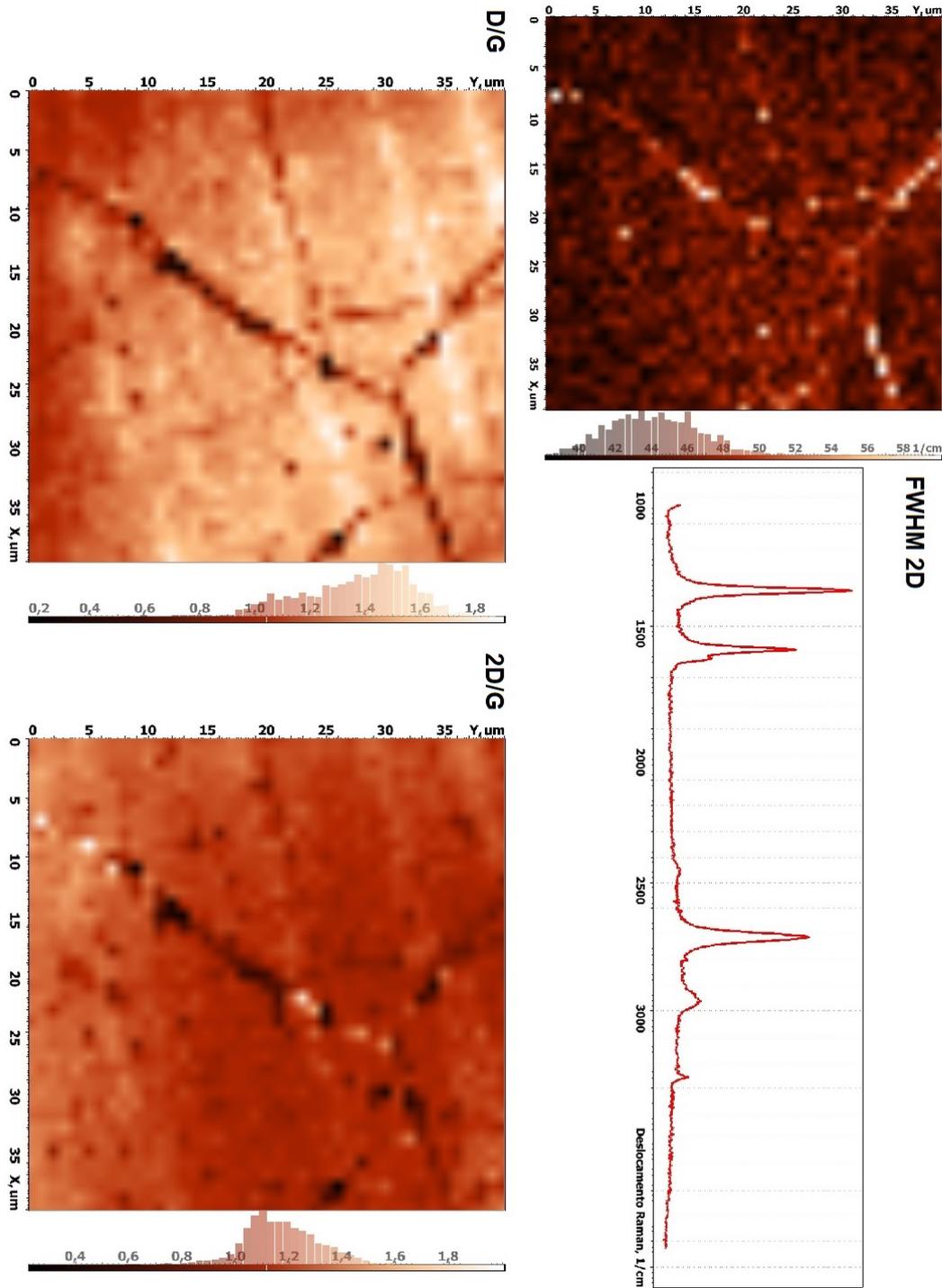


Figura 5.10: Mapa Raman da região ativa de um SG após tratada com radiação plasma durante um período de 20 segundos. O histograma dos valores correspondentes a cada imagem é mostrado no lado direito em cada caso. Na esquina superior direita da figura é mostrado um espectro típico da amostra dita.

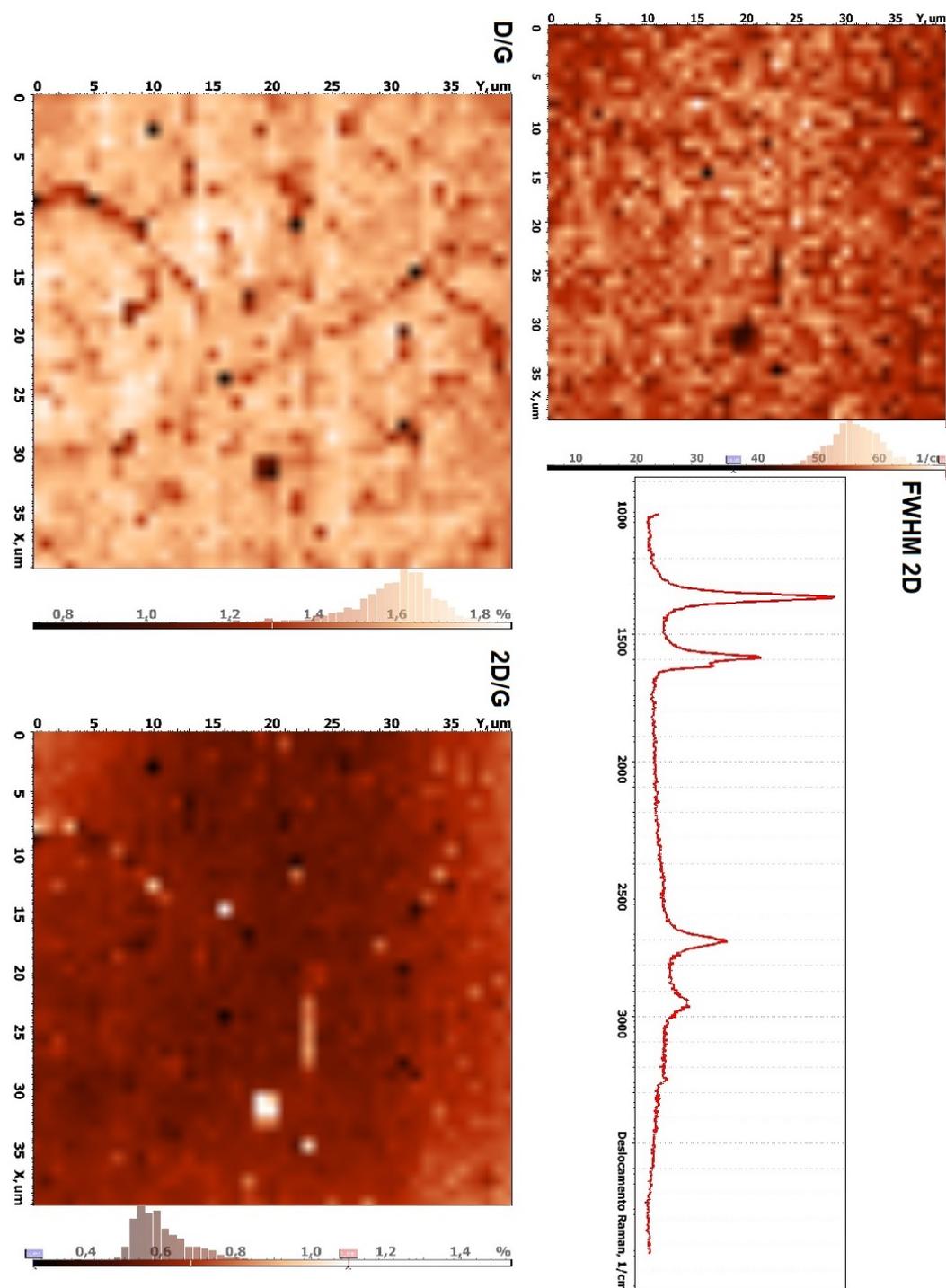


Figura 5.11: Mapa Raman da região ativa de um SG após tratada com radiação plasma durante um período de 30 segundos. O histograma dos valores correspondentes a cada imagem é mostrado no lado direito em cada caso. Na esquina superior direita da figura é mostrado um espectro típico da amostra dita.

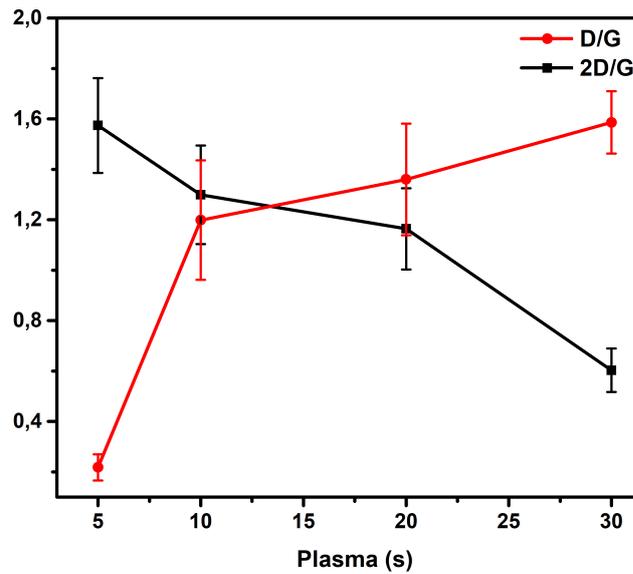


Figura 5.12: Valores médios das razões de intensidade entre as bandas 2D e G e D e G para amostras submetidas ao tratamento com plasma (1680 espectros em cada caso).

5.2.0.1

Relação entre defeitos e sensibilidade do sensor

As amostras tratadas com plasma mediante o procedimento anterior foram colocadas no sistema de sensoriamento descrito previamente e testadas na presença dos gases para as concentrações de 100ppm de NH_3 e 150ppm de NO_2 . Nos casos das amostras tratadas durante 5 segundos, não foram observadas diferenças substanciais entre o comportamento do SG tratado respeito do SG originalmente testado.

Este comportamento é de certa forma esperado devido ao baixo período de exposição ao plasma e aos espectros Raman altamente similares de ambos dispositivos. Como observado na figura 5.12 na seção anterior, somente a partir das amostras submetidas a 10 segundos de plasma é que é possível identificar mudanças consideráveis nos espectros Raman.

Na figura 5.13 até 5.15 são mostrados os comportamentos dos dispositivos submetidos a 10, 20 e 30 segundos na presença do gás de NO_2 respectivamente. Com o objetivo de verificar a reprodutibilidade do SG, as amostras são submetidas a três sequencias consecutivas de exposição ao gás e dessorção em ambiente de ar. Todas as medidas são realizadas para pressões constantes de 700 torr.

É identificada uma maior resposta do sensor à presença do gás para as amostras com uma maior densidade de defeitos. A resposta de todas as amostras da serie foi superior à aquela medida para o dispositivo original, o qual indica que o aumento dos defeitos na estrutura do grafeno provoca uma maior sensibilidade do sensor para a mesma concentração de gás alvo. A maior mudança na resistência ocorreu para a amostra submetida ao plasma durante 30 segundos, tendo uma resposta que em média foi uma ordem de grandeza superior à do SG empregando o grafeno CVD transferido original.

Em geral a resposta do sensor para as sequencias de exposição provou-se reprodutível, mas é necessário destacar que foi observada uma dessorção parcial do gás em todos os casos, sendo mais evidente para a primeira sequencia em todos os casos estudados. A razão para a diferença entre a primeira e as outras etapas pode ser provavelmente explicada considerando o atraso do dispositivo para se adaptar às condições da câmara de teste e à incerteza presente na determinação da linha base da resistência.

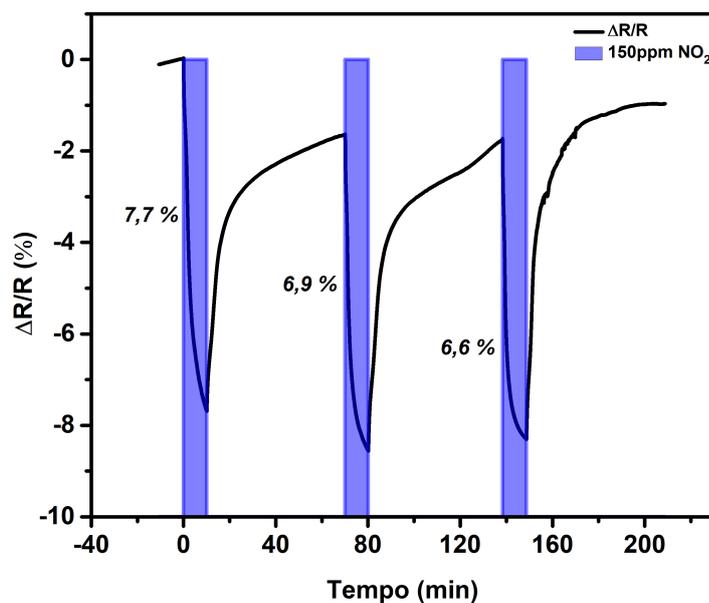


Figura 5.13: Resposta normalizada do SG de grafeno tratado com plasma durante 10 segundos quando exposto a uma concentração de NO_2 de 150 ppm. A área em roxo representa a janela de exposição ao gás alvo.

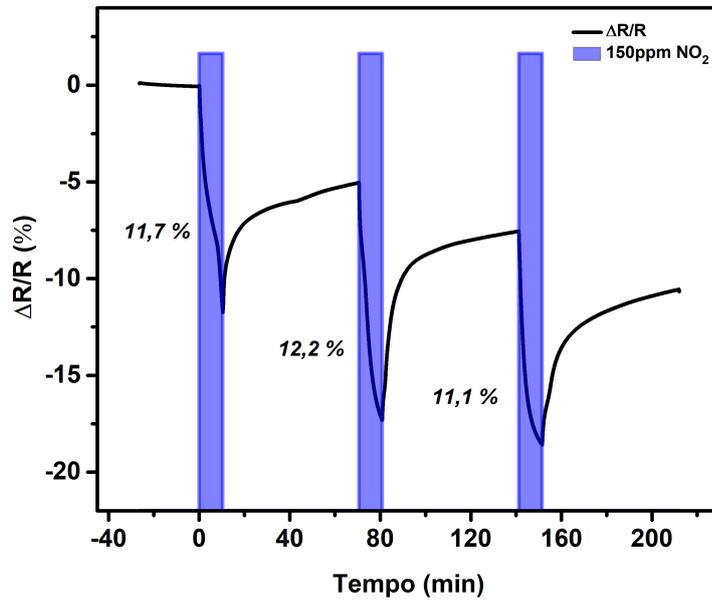


Figura 5.14: Resposta normalizada do SG de grafeno tratado com plasma durante 20 segundos quando exposto a uma concentração de NO_2 de 150 ppm. A área em roxo representa a janela de exposição ao gás alvo.

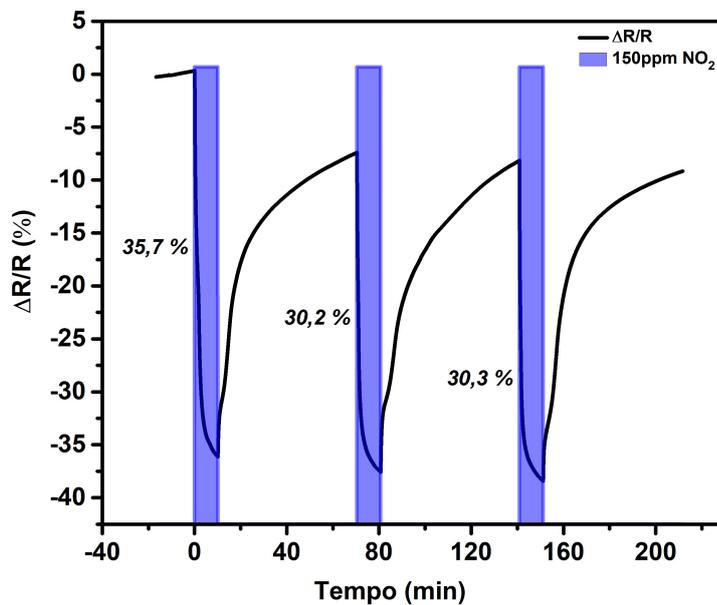


Figura 5.15: Resposta normalizada do SG de grafeno tratado com plasma durante 30 segundos quando exposto a uma concentração de NO_2 de 150 ppm. A área em roxo representa a janela de exposição ao gás alvo.

A mesma série de amostras tratadas foi submetida a um gás de NH_3 segundo é mostrado nas figuras 5.16 até 5.18. Neste caso observou-se o mesmo comportamento observado para o SG original em que ocorreu um aumento da resistência do dispositivo. Da mesma forma, todas as amostras tratadas tiveram uma resposta superior à presença do gás, especialmente as amostras com maior densidade de defeitos. Além disso, foi comprovada a reprodutibilidade dos resultados para sequencias consecutivas de exposição, da mesma forma que para o caso do gás de NO_2 .

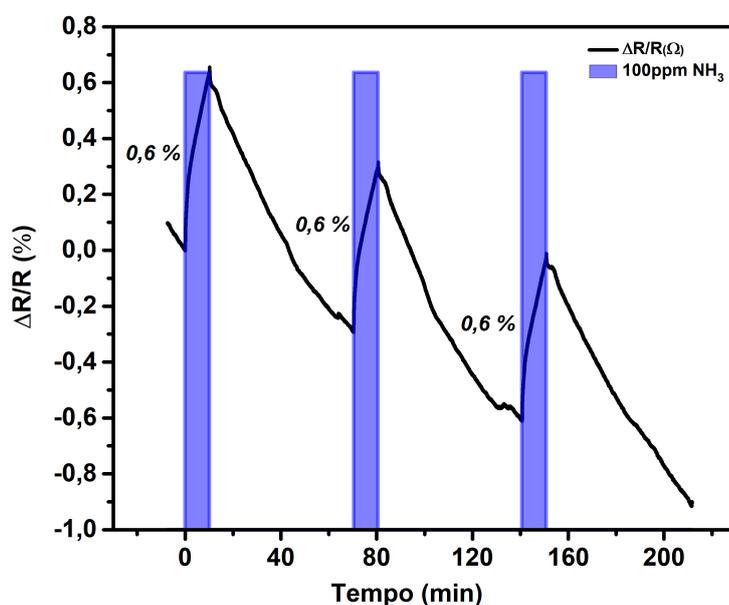


Figura 5.16: Resposta normalizada do SG de grafeno tratado com plasma durante 10 segundos quando exposto a uma concentração de NH_3 de 100 ppm. A área em roxo representa a janela de exposição ao gás alvo.

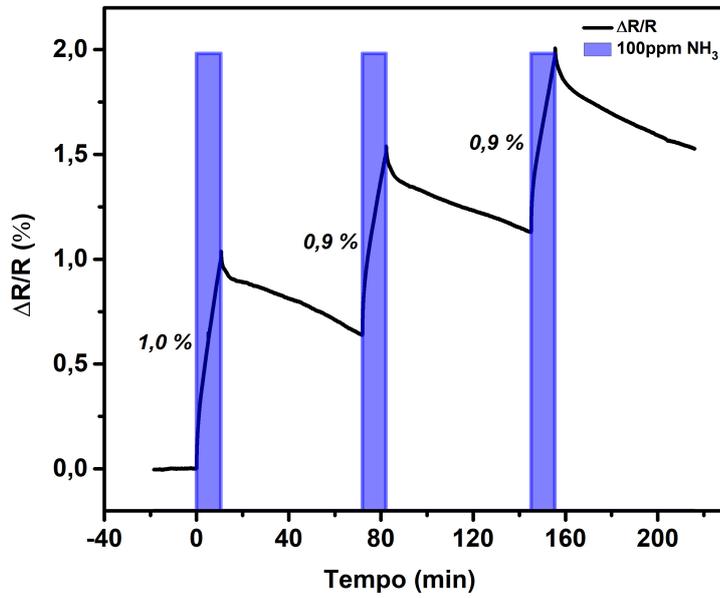


Figura 5.17: Resposta normalizada do SG de grafeno tratado com plasma durante 20 segundos quando exposto a uma concentração de NH_3 de 100 ppm. A área em roxo representa a janela de exposição ao gás alvo.

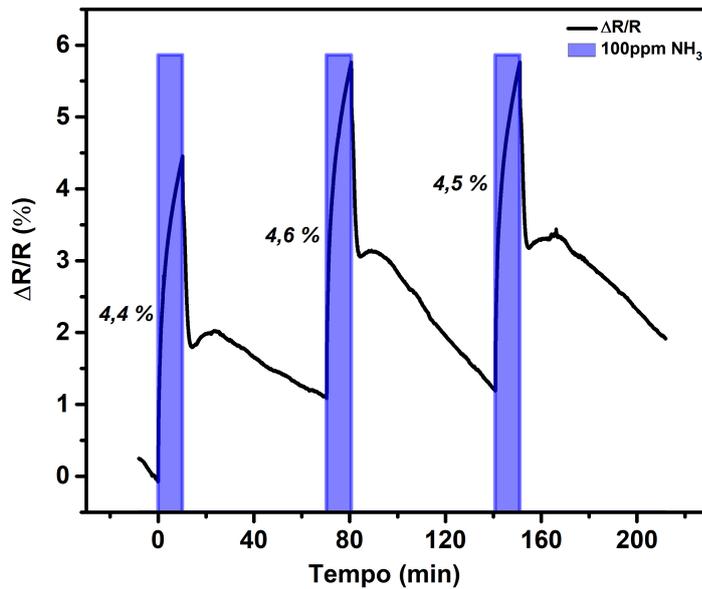


Figura 5.18: Resposta normalizada do SG de grafeno tratado com plasma durante 30 segundos quando exposto a uma concentração de NH_3 de 100 ppm. A área em roxo representa a janela de exposição ao gás alvo.

Das medidas anteriores é possível concluir que a densidade de defeitos no filme de grafeno é um fator muito importante na sensibilidade dos SG. Na figura 5.19 pode-se observar o comportamento da sensibilidade do grafeno aos gases alvo para diferentes períodos de exposição ao plasma. É possível perceber como a amostra tratada durante 30 segundos apresentou uma resposta consideravelmente superior para ambos gases.

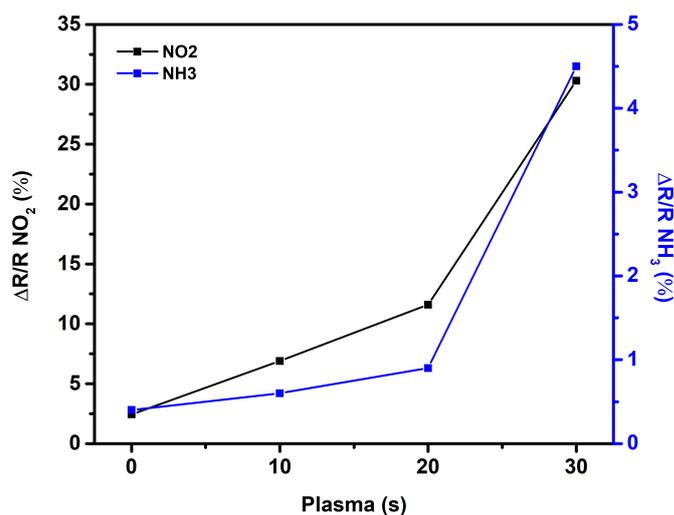


Figura 5.19: Resumo de mudança da resistência dos SG tratados com plasma para diferentes períodos. Os erros são da ordem do tamanho dos pontos experimentais. A linha cheia é uma guia para os olhos.

5.2.1

Varição da concentração dos gases alvo

Com o objetivo de estudar o comportamento das mudanças das propriedades elétricas para diferentes concentrações de gases alvo, foram realizadas medidas utilizando o SG tratado durante 30 segundos de plasma.

As concentrações foram ajustadas mediante o uso de um controlador de fluxo de massa extra que controlasse um fluxo adicional de Nitrogênio (99,99%). A pressão de entrada da mistura de gases e do gás de nitrogênio foi ajustada para o mesmo valor, com o objetivo de garantir que a pressão de entrada fosse a mesma para ambos gases. Assim, foram ajustadas as proporções de fluxo de cada entrada de gás a fim de obter concentrações menores mantendo ao mesmo tempo a pressão total dentro do sistema.

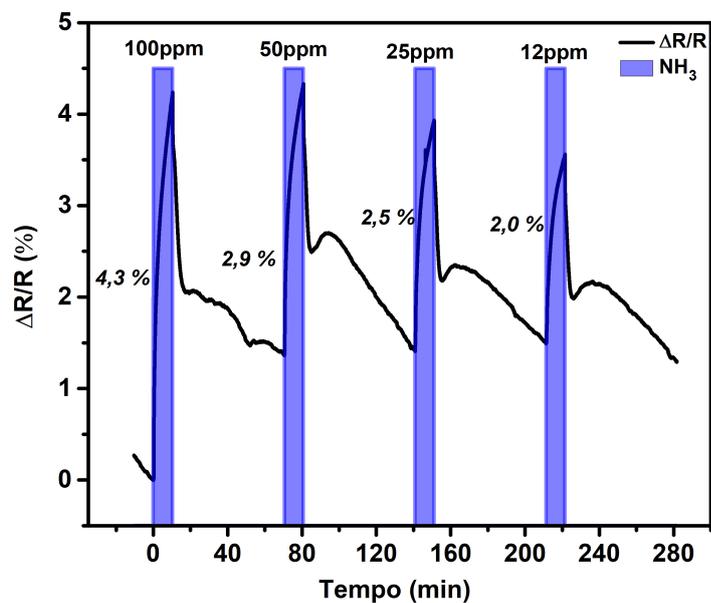


Figura 5.20: Comportamento do SG tratado com 30 segundos de plasma para diferentes níveis de concentração de NH_3 , variando de 100ppm até 12ppm.

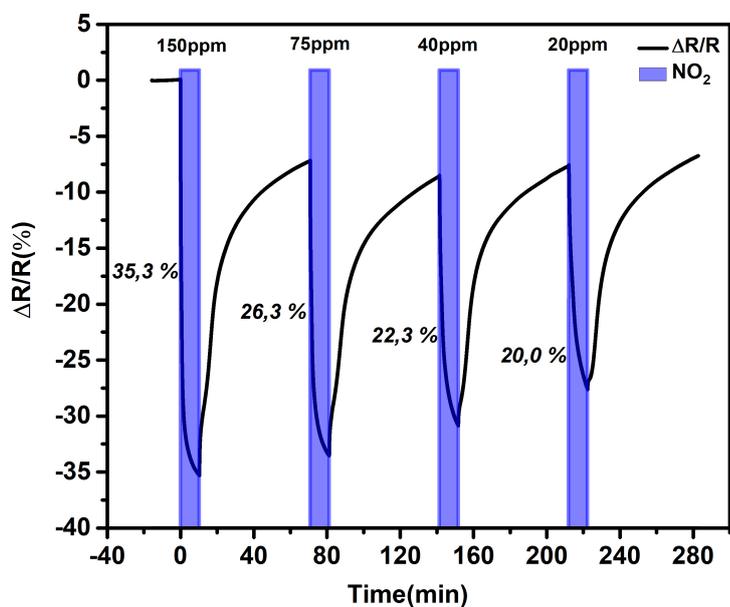


Figura 5.21: Comportamento do SG tratado com 30 segundos de plasma para diferentes níveis de concentração de NO_2 , variando de 150ppm até 20ppm.

Desta maneira foi possível medir concentrações de NH_3 de 50, 25 e 12ppm, assim como valores de 75, 40 e 20ppm de NO_2 . Nas figuras 5.20 e 5.21 é possível observar as mudanças da resistência do SG para sequências de concentrações variáveis dos gases de estudo. Os valores obtidos permitem concluir que o SG de grafeno CVD obtido e tratado com plasma possui uma alta sensibilidade aos gases de NH_3 e NO_2 .

Na figura 5.22 é mostrado um gráfico que resume a variação da resistência do SG dependendo da concentração do gás alvo. Dos resultados é possível inferir que a mudança da resistência para ambos gases no rango de concentrações estudados foi quase linear.

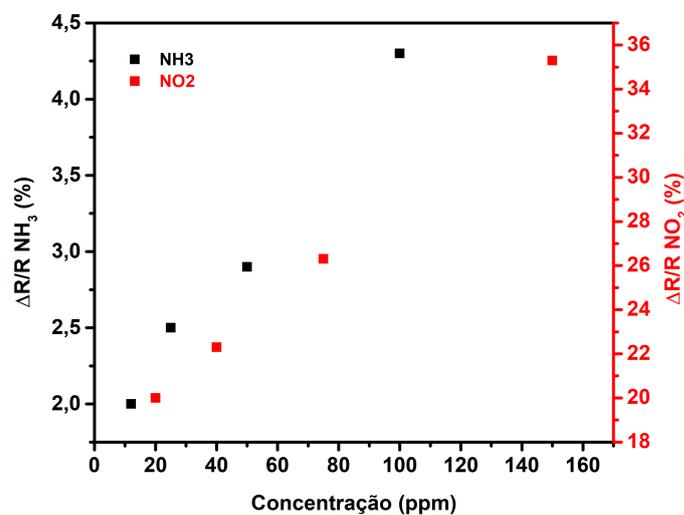


Figura 5.22: Resumo variação resistência dos sensor tratado com plasma por um período de 30 segundos para diferentes concentrações dos gases alvo.

Os resultados obtidos são favoráveis se comparados com trabalhos recentes na literatura. Em (90), um grupo da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) usou um sensor de grafeno CVD transferido para diferentes substratos para demonstrar o aumento da resposta do sensor para o gás de NH_3 dependendo da distância entre o grafeno e o substrato escolhido. Os dispositivos fabricados no nosso trabalho apresentaram uma resposta quantitativamente superior a todos os dispositivos testados no trabalho anterior, ainda aqueles sendo transferidos sobre o substrato de nitrato de boro hexagonal (hBN). Isto nos inclina a concluir que a densidade dos defeitos na superfície do grafeno, em especial as vacâncias ocasionadas pelo plasma, constituem um fator vital na sensibilidade do SG.

Num outro trabalho recente de um grupo italiano (91), grafeno CVD é crescido diretamente sobre um filme nanométrico de Molibdeno previamente

depositado sobre o substrato de sílica. O grafeno obtido, crescido desta forma para evitar o processo de transferência, apresenta qualidade inferior ao grafeno crescido sobre cobre e transferido no nosso trabalho, segundo apreciado pelos espectros Raman e a maior rugosidade da superfície quando comparado aos valores obtidos neste trabalho. A sensibilidade obtida no trabalho acima mencionado para o gás de NO_2 é bastante similar à obtida no dispositivo fabricado no nosso trabalho se extrapolados os valores de concentração de gás alvo e períodos de exposição por eles usados, especialmente para o caso em que o nosso dispositivo foi tratado com plasma durante 30 segundos.

É também importante destacar que os dispositivos fabricados apresentaram um alto nível de confiabilidade, sem degradação do sinal após três meses de exposição ao ambiente. Todos os dispositivos testados conservaram seus valores originais de resistência e sensibilidade aos gases alvo após este período, mesmo aqueles que submetidos ao tratamento com plasma.

6

Conclusões

A presente tese esteve focada em dois temas principais: a obtenção de um método de transferência eficiente de filmes de grafeno CVD usando PU como camada de sacrifício e o uso dos filmes transferidos para o desenvolvimento de um sensor de gás resistivo.

Inicialmente foi obtida uma metodologia para a otimização do processo de transferência de grafeno CVD em meio úmido, garantindo-se um nível de contaminação química da superfície mínimo sem introduzir defeitos na superfície do grafeno. Medidas de Raman antes e após a transferência provaram a preservação do filme ao longo do processo, e imagens de microscopia obtidas corroboraram esse resultado. Além disso, medidas de XPS conseguiram demonstrar níveis de contaminação química da superfície comparáveis com os melhores resultados obtidos até a data segundo a literatura estudada. Mapas Raman realizados permitiram evidenciar a homogeneidade dos filmes de grafeno transferidos.

Após isto contatos foram depositados sobre o grafeno e foi comprovado o comportamento ôhmico dos dispositivos fabricados. As amostras foram submetidas aos gases de NO_2 e NH_3 comprovando-se a mudança da resistência do sensor, tudo isto para condições de temperatura, umidade relativa e pressão atmosféricas. Observou-se em geral uma maior resposta para quando exposta ao gás de NO_2 . As mudanças observadas para ambos gases provaram-se reproduzíveis, sendo repetidos os períodos de exposição ao gás em sequência com resultados similares. A recuperação da resistência do sensor para o valor base inicial ocorre de maneira parcial, sugerindo uma retenção parcial das moléculas ligadas na superfície de grafeno.

Os dispositivos fabricados não apresentaram sinais de degradação após um período de 3 meses, o que os torna ideais para aplicações em situações de monitoramento contínuo ou em aplicações industriais.

Varias das amostras fabricadas foram submetidas a um tratamento com plasma atmosférico como parte de um estudo da variação da sensibilidade do sensor com o aumento da densidade dos defeitos na superfície ativa. Mapas de medidas Raman permitiram comprovar o aumento gradativo dos defeitos para maiores períodos de exposição ao plasma. Foi descoberto que uma densidade

maior de defeitos provoca maior sensibilidade do sensor a ambos os gases, o que permite inferir que as vacâncias ocasionadas pelo plasma atuam como sítios de absorção das moléculas alvo.

Finalmente, foi estudada a mudança da resposta do sensor quando submetidos a um rango de concentrações dos gases alvo de NO_2 e NH_3 . Foi observado um comportamento quase-linear da resposta do sensor dentro da faixa de concentrações testadas.

É possível concluir então que o sensor de gás de grafeno CVD transferido desenvolvido nesta tese apresenta alto desempenho e reprodutibilidade no sensoreamento de ambos os gases de estudo.

No futuro é necessário continuar estudando a possibilidade de funcionalização do material ativo do sensor para aumentar a seletividade, assim como a modulação das propriedades elétricas em dependência da aplicação requerida. Para isto poderia-se pensar na dopagem do grafeno com heteroátomos ou moléculas.

É importante também realizar um estudo mais detalhado dos limites de detecção dos dispositivos para cada um dos gases de estudo além das faixas de valores estudados nessa tese.

Referências bibliográficas

- [1] LLOBET, EDUARD. **Gas sensors using carbon nanomaterials: A review.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, 179:32–45, 2013.
- [2] WANG, CHENGXIANG AND YIN, LONGWEI AND ZHANG, LUYUAN AND XIANG, DONG AND GAO, RUI. **Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors.** *Sensors*, 10(3):2088–2106, 2010.
- [3] CAPONE, SIMONE AND FORLEO, A AND FRANCIOSO, L AND RELLA, R AND SICILIANO, P AND SPADAVECCHIA, J AND PRESICCE, DS AND TAURINO, AM. **Solid state gas sensors: state of the art and future activities.** *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 5(5):1335–1348, 2003.
- [4] NOVOSELOV, KONSTANTIN S AND FAL, VI AND COLOMBO, L AND GELLERT, PR AND SCHWAB, MG AND KIM, K AND OTHERS. **A roadmap for graphene.** *nature*, 490(7419):192, 2012.
- [5] SCHEDIN, F AND GEIM, AK AND MOROZOV, SV AND HILL, EW AND BLAKE, P AND KATSNELSON, MI AND NOVOSELOV, KS. **Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene.** *Nature materials*, 6(9):652, 2007.
- [6] NOVOSELOV, K. S. AND GEIM, A. K. AND MOROZOV, S. V. AND JIANG, D. AND ZHANG, Y. AND DUBONOS, S. V. AND GRIGORIEVA, I. V. AND FIRSOV, A. A.. **Electric field effect in atomically thin carbon films.** *science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [7] BHASKAR GARG AND TANUJA BISHT AND YONG-CHIEN LING. **Graphene-based nanomaterials as heterogeneous acid catalysts: a comprehensive perspective.** *Molecules*, 19 9:14582–614, 2014.
- [8] CASTRO NETO, A. H. AND GUINEA, F. AND PERES, N. M. R. AND NOVOSELOV, K. S. AND GEIM, A. K.. **The electronic properties of graphene.** *Rev. Mod. Phys.*, 81:109–162, Jan 2009.
- [9] CATERINA SOLDANO; ATHER MAHMOOD; ERIK DUJARDIN. **Production, properties and potential of graphene.** *Carbon*, 48:2127–2150, 2010.

- [10] BLAKE, P.; HILL, E. W.; CASTRO NETO, A. H.; NOVOSELOV, K. S.; JIANG, D.; YANG, R.; BOOTH, T. J.; GEIM, A. K.. **Making graphene visible**. Applied Physics Letters, 91:63124, 2007.
- [11] URSEL BANGERT AND RECEP ZAN AND QUENTIN RAMASSE AND DEMIE KEPAPTSOGLU AND RASHID JALIL. **Atomic structure of graphene and h-bn layers and their interactions with metals**. In: Aliofkhazraei, M., editor, ADVANCES IN GRAPHENE SCIENCE, chapter 1. InTech, Rijeka, 2013.
- [12] EMTSEV, KONSTANTIN V AND BOSTWICK, AARON AND HORN, KARSTEN AND JOBST, JOHANNES AND KELLOGG, GARY L AND LEY, LOTHAR AND MCCHESENEY, JESSICA L AND OHTA, TAISUKE AND RESHANOV, SERGEY A AND RÖHRL, JONAS AND OTHERS. **Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide**. Nature materials, 8(3):203, 2009.
- [13] BALES, GS AND REDFIELD, AC AND ZANGWILL, A. **Growth dynamics of chemical vapor deposition**. Physical review letters, 62(7):776, 1989.
- [14] YANJIE WANG; CONGQIN MIAO; BO-CHAO HUANG; JING ZHU; WEI LIU; YOUNGJU PARK; YA-HONG XIE; WOO, J.C.S.. **Scalable synthesis of graphene on patterned ni and transfer**. IEEE Transactions on Electron Devices, 57:3472–3476, 2010.
- [15] REINA, ALFONSO; JIA, XIAOTING; HO, JOHN; NEZICH, DANIEL; SON, HYUNGBIN; BULOVIC, VLADIMIR; DRESSELHAUS, MILDRED S.; KONG, JING. **Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition**. Nano Letters, 9:30–35, 01 2009.
- [16] ZHANG, YI; GOMEZ, LEWIS; ISHIKAWA, FUMIAKI N.; MADARIA, ANUJ; RYU, KOUNGMIN; WANG, CHUAN; BADMAEV, ALEXANDER; ZHOU, CHONGWU. **Comparison of graphene growth on single-crystalline and polycrystalline ni by chemical vapor deposition**. The Journal of Physical Chemistry Letters, 1:3101–3107, 10 2010.
- [17] ZHEN-YU JUANG; CHIH-YU WU; ANG-YU LU; CHING-YUAN SU; KEH-CHYANG LEOU; FU-RONG CHEN; CHUEN-HORNG TSAI. **Graphene synthesis by chemical vapor deposition and transfer by a roll-to-roll process**. Carbon, 48:3169–3174, 2010.

- [18] LOGINOVA, ELENA; BARTELT, NORMAN C; FEIBELMAN, PETER J; MCCARTY, KEVIN F. **Evidence for graphene growth by c cluster attachment.** *New Journal of Physics*, 10:93026, 2008.
- [19] KORDATOS, APOSTOLIS; KELALIDIS, NIKOLAOS; GIAMINI, SIGIAVA AMINALRAGIA; MARQUEZ-VELASCO, JOSE; XENOGIANNOPOULOU, EVANGELIA; TSIPAS, POLYCHRONIS; KORDAS, GEORGE; DIMOULAS, ATHANASIOS. **Ab stacked few layer graphene growth by chemical vapor deposition on single crystal rh(111) and electronic structure characterization.** *Applied Surface Science*, p. 251–256, 2 2016.
- [20] LOGINOVA, E; BARTELT, N C; FEIBELMAN, P J; MCCARTY, K F. **Factors influencing graphene growth on metal surfaces.** *New Journal of Physics*, 11:63046, 2009.
- [21] JOHANN CORAUX AND ALPHA T N'DIAYE AND MARTIN ENGLER AND CARSTEN BUSSE AND DIRK WALL AND NIEMMA BUCKANIE AND FRANK-J MEYER ZU HERINGDORF AND RAOUL VAN GASTEL AND BENE POELSEMA AND THOMAS MICHELY. **Growth of graphene on ir(111).** *New Journal of Physics*, 11(2):023006, 2009.
- [22] SUTTER, PETER; SADOWSKI, JERZY T.; SUTTER, ELI. **Graphene on pt(111): Growth and substrate interaction.** *Physical Review B*, 80:245411–, 12 2009.
- [23] AGO, HIROKI; ITO, YOSHITO; MIZUTA, NORIAKI; YOSHIDA, KAZUMA; HU, BAOSHAN; OROFEO, CARLO M.; TSUJI, MASAHARU; IKEDA, KEN-ICHI; MIZUNO, SEIGI. **Epitaxial chemical vapor deposition growth of single-layer graphene over cobalt film crystallized on sapphire.** *ACS Nano*, 4:7407–7414, 12 2010.
- [24] KWON, SOON-YONG; CIOBANU, CRISTIAN V.; PETROVA, VANIA; SHE-NOY, VIVEK B.; BARENO, JAVIER; GAMBIN, VINCENT; PETROV, IVAN; KODAMBAKA, SUNEEL.. **Growth of semiconducting graphene on palladium.** *Nano Letters*, 9:3985–3990, 12 2009.
- [25] JIAN-HUA GAO; NOBUYUKI ISHIDA; ISAACSON SCOTT; DAISUKE FUJITA. **Controllable growth of single-layer graphene on a pd(1 1 1) substrate.** *Carbon*, 50:1674–1680, 2012.
- [26] MENDOZA, C.D.; CALDAS, P.G.; FREIRE, F.L.; MAIA DA COSTA, M.E.H.. **Growth of single-layer graphene on ge (100) by chemical vapor deposition.** *Applied Surface Science*, p. 816–821, 4 2018.

- [27] WEI LIU; HONG LI; CHUAN XU; YASIN KHATAMI; KAUSTAV BANERJEE. **Synthesis of high-quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition.** *Carbon*, 49:4122–4130, 2011.
- [28] LI, XUESONG; COLOMBO, LUIGI; RUOFF, RODNEY S.. **Synthesis of graphene films on copper foils by chemical vapor deposition.** *Advanced Materials*, p. 6247–6252, 03 2016.
- [29] MATTEVI, CECILIA AND KIM, HOKWON AND CHHOWALLA, MANISH. **A review of chemical vapour deposition of graphene on copper.** *J. Mater. Chem.*, 21:3324–3334, 2011.
- [30] YAN, ZHENG; LIN, JIAN; PENG, ZHIWEI; SUN, ZHENGZONG; ZHU, YU; LI, LEI; XIANG, CHANGSHENG; SAMUEL, E. LOÏC; KITTRELL, CARTER; TOUR, JAMES M.. **Toward the synthesis of wafer-scale single-crystal graphene on copper foils.** *ACS Nano*, 6:9110–9117, 10 2012.
- [31] HAO, Y.; BHARATHI, M. S.; WANG, L.; LIU, Y.; CHEN, H.; NIE, S.; WANG, X.; CHOU, H.; TAN, C.; FALLAHAZAD, B.; RAMANARAYAN, H.; MAGNUSON, C. W.; TUTUC, E.; YAKOBSON, B. I.; MCCARTY, K. F.; ZHANG, Y.-W.; KIM, P.; HONE, J.; COLOMBO, L.; RUOFF, R. S.. **The role of surface oxygen in the growth of large single-crystal graphene on copper.** *Science*, 342:720–723, 11 2013.
- [32] ZHOU, HAILONG; YU, WOO JONG; LIU, LIXIN; CHENG, RUI; CHEN, YU; HUANG, XIAOQING; LIU, YUAN; WANG, YANG; HUANG, YU; DUAN, XIANGFENG. **Chemical vapour deposition growth of large single crystals of monolayer and bilayer graphene.** *Nature Communications*, 4:2096, 6 2013.
- [33] CHEN, YI; GONG, XIAO-LEI; GAI, JING-GANG. **Progress and challenges in transfer of large-area graphene films.** *Advanced Science*, p. 1500343, 02 2016.
- [34] LEE, H. CHEUN; LIU, WEI-WEN; CHAI, SIANG-PIAO; MOHAMED, ABDUL RAHMAN; AZIZ, AZIZAN; KHE, CHENG-SEONG; HIDAYAH, N. M. S.; HASHIM, U.. **Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene.** *RSC Advances*, 7:15644–15693, 2017.

- [35] YOON, DUHEE; SON, YOUNG-WOO; CHEONG, HYEONSIK. **Negative thermal expansion coefficient of graphene measured by raman spectroscopy.** *Nano Letters*, 11:3227–3231, 08 2011.
- [36] LI, XUESONG; ZHU, YANWU; CAI, WEIWEI; BORYSIK, MARK; HAN, BOYANG; CHEN, DAVID; PINER, RICHARD D.; COLOMBO, LUIGI; RU-OFF, RODNEY S.. **Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes.** *Nano Letters*, 9:4359–4363, 12 2009.
- [37] LIANG, XUELEI; SPERLING, BRENT A.; CALIZO, IRENE; CHENG, GUANGJUN; HACKER, CHRISTINA ANN; ZHANG, QIN; OBENG, YAW; YAN, KAI; PENG, HAILIN; LI, QILIANG; ZHU, XIAOXIAO; YUAN, HUI; HIGHT WALKER, ANGELA R.; LIU, ZHONGFAN; PENG, LIAN-MAO; RICHTER, CURT A.. **Toward clean and crackless transfer of graphene.** *ACS Nano*, 5:9144–9153, 11 2011.
- [38] LI, XUESONG; ZHU, YANWU; CAI, WEIWEI; BORYSIK, MARK; HAN, BOYANG; CHEN, DAVID; PINER, RICHARD D.; COLOMBO, LUIGI; RU-OFF, RODNEY S.. **Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes.** *Nano Letters*, 9:4359–4363, 12 2009.
- [39] BORIN BARIN, GABRIELA; SONG, YI; DE FÁTIMA GIMENEZ, IARA; SOUZA FILHO, ANTONIO GOMES; BARRETO, LEDJANE SILVA; KONG, JING. **Optimized graphene transfer: Influence of polymethylmethacrylate (pmma) layer concentration and baking time on graphene final performance.** *Carbon*, 84:82–90, 04 2015.
- [40] JIA, YUEHUI; GONG, XIN; PENG, PEI; WANG, ZIDONG; TIAN, ZHONGZHENG; REN, LIMING; FU, YUNYI; ZHANG, HAN. **Toward high carrier mobility and low contact resistance: Laser cleaning of pmma residues on graphene surfaces.** *Nano-Micro Letters*, 8:336–346, 10 2016.
- [41] SONG, JIE; KAM, FONG-YU; PNG, RUI-QI; SEAH, WEI-LING; ZHUO, JING-MEI; LIM, GEOK-KIENG; HO, PETER K. H.; CHUA, LAY-LAY. **A general method for transferring graphene onto soft surfaces.** *Nature Nanotechnology*, 8:356–362, 4 2013.
- [42] CHOI, WOOSUK; SEO, YOUNG-SOO; PARK, JUN-YOUNG; KIM, K. B.; JUNG, JONGWAN; LEE, NAESUNG; SEO, YONGHO; HONG, SU-KLYUN. **Effect of annealing in ar/h₂ environment on chemical**

- vapor deposition-grown graphene transferred with poly (methyl methacrylate). *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 14:70–74, 1 2015.
- [43] MILAN, BOUŠA AND MARTIN, KALBÁČ AND IVAN, JIRKA AND LADISLAV, KAVAN AND OTAKAR, FRANK. **Experimental study of pib-based cvd graphene transfer efficiency**, 2015.
- [44] MATSUMAE, TAKASHI AND KOEHLER, ANDREW D AND SUGA, TADATOMO AND HOBART, KARL D. **A scalable clean graphene transfer process using polymethylglutarimide as a support scaffold**. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(6):E159–E161, 2016.
- [45] LIN, WEI-HSIANG AND CHEN, TING-HUI AND CHANG, JAN-KAI AND TAUR, JIEH-I AND LO, YUAN-YEN AND LEE, WEI-LI AND CHANG, CHIA-SENG AND SU, WEI-BIN AND WU, CHIH-I. **A direct and polymer-free method for transferring graphene grown by chemical vapor deposition to any substrate**. *ACS nano*, 8(2):1784–1791, 2014.
- [46] WANG, XIAOHAN AND TAO, LI AND HAO, YUFENG AND LIU, ZHIHONG AND CHOU, HARRY AND KHOLMANOV, ISKANDAR AND CHEN, SHANSHAN AND TAN, CHENG AND JAYANT, NISHANT AND YU, QING-KAI AND OTHERS. **Direct delamination of graphene for high-performance plastic electronics**. *Small*, 10(4):694–698, 2014.
- [47] WANG, YU AND ZHENG, YI AND XU, XIANGFAN AND DUBUISSON, EMILIE AND BAO, QIAOLIANG AND LU, JIONG AND LOH, KIAN PING. **Electrochemical delamination of cvd-grown graphene film: toward the recyclable use of copper catalyst**. *ACS nano*, 5(12):9927–9933, 2011.
- [48] FECHINE, GUILHERMINO JM AND MARTIN-FERNANDEZ, INIGO AND YIAPANIS, GEORGE AND BENTINI, RICARDO AND KULKARNI, EESHAN SANDEEP AND DE OLIVEIRA, RICARDO V BOF AND HU, XIAO AND YAROVSKY, IRENE AND NETO, ANTÔNIO H CASTRO AND OEZYILMAZ, BARBAROS. **Direct dry transfer of chemical vapor deposition graphene to polymeric substrates**. *Carbon*, 83:224–231, 2015.
- [49] LEE, YOUNGBIN AND BAE, SUKANG AND JANG, HOUK AND JANG, SUKJAE AND ZHU, SHOU-EN AND SIM, SUNG HYUN AND SONG, YOUNG IL AND HONG, BYUNG HEE AND AHN, JONG-HYUN. **Wafer-scale synthesis and transfer of graphene films**. *Nano letters*, 10(2):490–493, 2010.

- [50] LOCK, EVGENIYA H AND BARAKET, MIRA AND LASKOSKI, MATTHEW AND MULVANEY, SHAWN P AND LEE, WOO K AND SHEEHAN, PAUL E AND HINES, DANIEL R AND ROBINSON, JEREMY T AND TOSADO, JACOB AND FUHRER, MICHAEL S AND OTHERS. **High-quality uniform dry transfer of graphene to polymers.** *Nano letters*, 12(1):102–107, 2011.
- [51] KESSLER, FELIPE; MUÑOZ, PABLO A.R.; PHELAN, CIARAN; ROMANI, ERIC C.; LARRUDÉ, DUNIESKYS R.G.; FREIRE, FERNANDO L.; THOROH DE SOUZA, EUNÉZIO A.; DE MATOS, CHRISTIANO J.S.; FECHINE, GUILHERMINO J.M.. **Direct dry transfer of cvd graphene to an optical substrate by in situ photo-polymerization.** *Applied Surface Science*, 440:55–60, 05 2018.
- [52] LIU, XIAO; CHENG, SITIAN; LIU, HONG; HU, SHA; ZHANG, DAQIANG; NING, HUANSHENG. **A survey on gas sensing technology.** *Sensors*, 12:9635–9665, 07 2012.
- [53] SEIYAMA, TETSURO AND KATO, AKIO AND FUJIISHI, KIYOSHI AND NAGATANI, MASANORI. **A new detector for gaseous components using semiconductive thin films.** *Analytical Chemistry*, 34(11):1502–1503, 1962.
- [54] KOROTCENKOV, G.. **Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?** *Materials Science and Engineering: B*, 139(1):1–23, 2007.
- [55] TAGUCHI, NAOYOSHI. **Gas-detecting device**, Dec. 28 1971. US Patent 3,631,436.
- [56] WATSON, JOSEPH AND IHOKURA, KOUSUKE AND COLES, GARY SV. **The tin dioxide gas sensor.** *Measurement Science and Technology*, 4(7):711, 1993.
- [57] HOEFER, ULRICH AND BÖTTNER, HARALD AND FELSKE, ARNE AND KÜHNER, GERD AND STEINER, KLAUS AND SULZ, GERD. **Thin-film SnO_2 sensor arrays controlled by variation of contact potential—a suitable tool for chemometric gas mixture analysis in the tlv range.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, 44(1-3):429–433, 1997.
- [58] TAMAEKONG, NITTAYA AND LIEWHIRAN, CHAIKARN AND WISITSO-RAAT, ANURAT AND PHANICHPHANT, SUKON. **Flame-spray-made**

- undoped zinc oxide films for gas sensing applications. *Sensors*, 10(8):7863–7873, 2010.
- [59] KOMEM, Y AND ANKONINA, G AND ROTHSCHILD, A AND IM, JS AND CHUNG, UJ. **Titanium oxide thin film gas sensors**. *Physica Scripta*, 2007(T129):157, 2007.
- [60] LIU, XIAO AND CHENG, SITIAN AND LIU, HONG AND HU, SHA AND ZHANG, DAQIANG AND NING, HUANSHENG. **A survey on gas sensing technology**. *Sensors*, 12(7):9635–9665, 2012.
- [61] MIASIK, JAN J AND HOOPER, ALAN AND TOFIELD, BRUCE C. **Conducting polymer gas sensors**. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 82(4):1117–1126, 1986.
- [62] XIE, DAN AND JIANG, YADONG AND PAN, WEI AND LI, DAN AND WU, ZHIMING AND LI, YANRONG. **Fabrication and characterization of polyaniline-based gas sensor by ultra-thin film technology**. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 81(2-3):158–164, 2002.
- [63] MAKSYMIUK, KRZYSZTOF. **Chemical reactivity of polypyrrole and its relevance to polypyrrole based electrochemical sensors**. *Electroanalysis*, 18(16):1537–1551, 2006.
- [64] CHANG, JOSEPHINE B AND LIU, VINCENT AND SUBRAMANIAN, VIVEK AND SIVULA, KEVIN AND LUSCOMBE, CHRISTINE AND MURPHY, AMANDA AND LIU, JINSONG AND FRÉCHET, JEAN MJ. **Printable polythiophene gas sensor array for low-cost electronic noses**. *Journal of Applied Physics*, 100(1):014506, 2006.
- [65] LEE, H CHEUN AND LIU, WEI-WEN AND CHAI, SIANG-PIAO AND MOHAMED, ABDUL RAHMAN AND AZIZ, AZIZAN AND KHE, CHENG-SEONG AND HIDAYAH, N MS AND HASHIM, U. **Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene**. *RSC Advances*, 7(26):15644–15693, 2017.
- [66] SANYAL, BIPLAB AND ERIKSSON, OLLE AND JANSSON, ULF AND GRENNBERG, HELENA. **Molecular adsorption in graphene with divacancy defects**. *Phys. Rev. B*, 79:113409, Mar 2009.
- [67] TIT, NACIR AND SAID, KHADIJA AND MAHMOUD, NADIN M AND KOUSER, SUMMAYYA AND YAMANI, ZAIN H. **Ab-initio investigation**

- of adsorption of co and co₂ molecules on graphene: Role of intrinsic defects on gas sensing. *Applied Surface Science*, 394:219–230, 2017.
- [68] SALEHI-KHOJIN, AMIN AND ESTRADA, DAVID AND LIN, KEVIN Y AND BAE, MYUNG-HO AND XIONG, FENG AND POP, ERIC AND MASEL, RICHARD I. **Polycrystalline graphene ribbons as chemiresistors**. *Advanced Materials*, 24(1):53–57, 2012.
- [69] TODA, KEI AND FURUE, RYO AND HAYAMI, SHINYA. **Recent progress in applications of graphene oxide for gas sensing: a review**. *Analytica chimica acta*, 878:43–53, 2015.
- [70] ARSAT, RASHIDA AND BREEDON, MICHAEL AND SHAFIEI, MAHNAZ AND SPIZZIRI, PG AND GILJE, SCOTT AND KANER, RB AND KALANTAR-ZADEH, KOUROSH AND WLODARSKI, WOJTEK. **Graphene-like nano-sheets for surface acoustic wave gas sensor applications**. *Chemical Physics Letters*, 467(4-6):344–347, 2009.
- [71] LU, GANHUA AND OCOLA, LEONIDAS E AND CHEN, JUNHONG. **Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors**. *Nanotechnology*, 20(44):445502, 2009.
- [72] ROBINSON, JEREMY T AND PERKINS, F KEITH AND SNOW, ERIC S AND WEI, ZHONGQING AND SHEEHAN, PAUL E. **Reduced graphene oxide molecular sensors**. *Nano letters*, 8(10):3137–3140, 2008.
- [73] CHEN, CW AND HUNG, SC AND YANG, MD AND YEH, CW AND WU, CH AND CHI, GC AND REN, FPSJ AND PEARTON, SJ. **Oxygen sensors made by monolayer graphene under room temperature**. *Applied Physics Letters*, 99(24):243502, 2011.
- [74] WU, WEI AND LIU, ZHIHONG AND JAUREGUI, LUIS A AND YU, QINGKAI AND PILLAI, RAJEEV AND CAO, HELIN AND BAO, JIMING AND CHEN, YONG P AND PEI, SHIN-SHEM. **Wafer-scale synthesis of graphene by chemical vapor deposition and its application in hydrogen sensing**. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 150(1):296–300, 2010.
- [75] RIGONI, F AND MAITI, R AND BARATTO, C AND DONARELLI, M AND MACLEOD, J AND GUPTA, B AND LYU, M AND PONZONI, A AND SBERVEGLIERI, G AND MOTTA, N AND OTHERS. **Transfer of cvd-grown graphene for room temperature gas sensors**. *Nanotechnology*, 28(41):414001, 2017.

- [76] SONG, HUI AND LI, XIN AND CUI, PING AND GUO, SHIXI AND LIU, WEIHUA AND WANG, XIAOLI. **Sensitivity investigation for the dependence of monolayer and stacking graphene nh₃ gas sensor.** *Diamond and Related Materials*, 73:56–61, 2017.
- [77] CHOI, HONGKYW AND CHOI, JIN SIK AND KIM, JIN-SOO AND CHOE, JONG-HO AND CHUNG, KWANG HYO AND SHIN, JIN-WOOK AND KIM, JIN TAE AND YOUN, DOO-HYEB AND KIM, KI-CHUL AND LEE, JEONG-IK AND OTHERS. **Flexible and transparent gas molecule sensor integrated with sensing and heating graphene layers.** *Small*, 10(18):3685–3691, 2014.
- [78] LV, RUITAO AND CHEN, GUGANG AND LI, QING AND MCCREARY, AMBER AND BOTELLO-MÉNDEZ, ANDRÉS AND MOROZOV, SV AND LIANG, LIANGBO AND DECLERCK, XAVIER AND PEREA-LÓPEZ, NESTOR AND CULLEN, DAVID A AND OTHERS. **Ultrasensitive gas detection of large-area boron-doped graphene.** *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(47):14527–14532, 2015.
- [79] RYAN BEAMS AND LUIZ GUSTAVO CANÇADO AND LUKAS NOVOTNY. **Raman characterization of defects and dopants in graphene.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27(8):083002, 2015.
- [80] FERRARI, A. C. AND MEYER, J. C. AND SCARDACI, V. AND CASIRAGHI, C. AND LAZZERI, M. AND MAURI, F. AND PISCANEC, S. AND JIANG, D. AND NOVOSELOV, K. S. AND ROTH, S. AND GEIM, A. K.. **Raman spectrum of graphene and graphene layers.** *Phys. Rev. Lett.*, 97:187401, Oct 2006.
- [81] FERRARI, ANDREA C AND BASKO, DENIS M. **Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene.** *Nature nanotechnology*, 8(4):235, 2013.
- [82] MASTRAPA, GC AND DA COSTA, MEH MAIA AND LARRUDE, DG AND FREIRE JR, FL. **Synthesis and characterization of graphene layers prepared by low-pressure chemical vapor deposition using triphenylphosphine as precursor.** *Materials Chemistry and Physics*, 166:37–41, 2015.
- [83] VILANI, C AND ROMANI, EC AND LARRUDÉ, DG AND BARBOSA, GELZA M AND FREIRE JR, FL. **Direct transfer of graphene films for polyurethane substrate.** *Applied Surface Science*, 356:1300–1305, 2015.

- [84] HER, MICHAEL AND BEAMS, RYAN AND NOVOTNY, LUKAS. **Graphene transfer with reduced residue**. *Physics Letters A*, 377(21-22):1455–1458, 2013.
- [85] BARIN, GABRIELA BORIN AND SONG, YI AND DE FÁTIMA GIMENEZ, IARA AND SOUZA FILHO, ANTONIO GOMES AND BARRETO, LEDJANE SILVA AND KONG, JING. **Optimized graphene transfer: Influence of polymethylmethacrylate (pmma) layer concentration and baking time on graphene final performance**. *Carbon*, 84:82–90, 2015.
- [86] MADOU, MARC J. **Fundamentals of microfabrication: the science of miniaturization**. CRC press, 2002.
- [87] OHRING, MILTON. **Materials science of thin films**. Elsevier, 2001.
- [88] JOYCE, ROBIN AND SINGH, KULWANT AND VARGHESE, SONEY AND AKHTAR, JAMIL. **Effective cleaning process and its influence on surface roughness in anodic bonding for semiconductor device packaging**. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 31:84–93, 2015.
- [89] LEE, GEONYEOP AND YANG, GWANGSEOK AND CHO, ARA AND HAN, JEONG WOO AND KIM, JIHYUN. **Defect-engineered graphene chemical sensors with ultrahigh sensitivity**. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(21):14198–14204, 2016.
- [90] CADORE, AR AND MANIA, E AND ALENCAR, AB AND REZENDE, NP AND DE OLIVEIRA, S AND WATANABE, K AND TANIGUCHI, T AND CHACHAM, H AND CAMPOS, LC AND LACERDA, RG. **Enhancing the response of nh₃ graphene-sensors by using devices with different graphene-substrate distances**. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 266:438–446, 2018.
- [91] RICCIARDELLA, FILIBERTO AND VOLLEBREGT, STEN AND POLICETTI, TIZIANA AND MISCUGLIO, MARIO AND ALFANO, BRIGIDA AND MIGLIETTA, MARIA L AND MASSERA, ETTORE AND DI FRANZIA, GIROLAMO AND SARRO, PASQUALINA M. **Effects of graphene defects on gas sensing properties towards no₂ detection**. *Nanoscale*, 9(18):6085–6093, 2017.