



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

George Luiz Machado Junior

**Microfabricação de Transistores de Efeito de
Campo de Grafeno para Aplicações em
Biossensores**



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

George Luiz Machado Junior

**Microfabricação de Transístores de Efeito de
Campo de Grafeno para Aplicações em
Biossensores**

Tese de Doutoramento
Programa Doutoral em Engenharia de Materiais

Trabalho realizado sob a orientação de
Professor Doutor João Pedro S. H. A. Alpuim
Doutor Jérôme Gilles O. Borme

DECLARAÇÃO

Nome: George Luiz Machado Junior

Endereço eletrónico: gmj777@gmail.com

Telefone: 962955807

Número do cartão de cidadão: 18016766 9ZZ5

Título da dissertação: Microfabricação de Transístores de Efeito de Campo de Grafeno para Aplicações em Biossensores

Orientadores: João Pedro dos Santos Hall Agorreta Alpuim e Jérôme Borne

Ano de conclusão: 2018

Designação do Doutoramento: Programa Doutoral em Engenharia de Materiais

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA TESE APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE;

Universidade do Minho, ____/____/____

Assinatura: _____

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração da presente tese. Confirmando que em todo o trabalho conducente à sua elaboração não recorri à prática de plágio ou a qualquer forma de falsificação de resultados.

Mais declaro que tomei conhecimento integral do Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Universidade do Minho, _____ de _____ de _____

Nome completo: _____

Assinatura: _____



Agradecimentos

Família: Faço o primeiro e o principal agradecimento ao meu pai, George Luiz Machado, e à minha mãe, Sandra Taveira Monnerat Machado. Eles ajudaram muito nas minhas escolhas, ora erradas, ora acertadas. Sobretudo confiaram em mim e nos amamos muito.

Minha esposa, Cláudia Alexandra Araújo Coelho: foi essencial, fundamental, suportou-me estruturalmente em todas as fases desse trabalho. Como todo membro de família que convive, ela foi única nos momentos de *stress*, nos momentos em que não houve momento, nos dias de lazer, enfim a tese nos consumiu e ela foi brilhante. Diante disso, recebi muito carinho e ajuda dos meus sogros, José Carlos Vaz Coelho e Maria Clara Araújo.

Gostaria muito de referenciar meus familiares que Deus já tem ao seu lado: meus avôs paternos, Saturnino Machado e Rosa Coelho, meus avôs maternos, Maurilio Monnerat e Geralda Taveira. Minha tia e amiga que nunca esqueço Maristela Elias dos Santos, sentimos muitas saudades dela. Meu tio António de Sousa Gomes, que me motivou a vir para Portugal fazer minha vida académica. Não posso esquecer de uma pessoa que foi embora cedo, mas que foi muito importante para muita gente, em particular para os brasileiros, com seus ensinamentos e demonstração de dedicação ao trabalho, o piloto de Fórmula 1, Ayrton Senna da Silva. Referencio minha prima, Maria Laura Monnerat Gomes, que foi para o lado do meu tio António e que cresceu comigo e que deixa saudades e que nesse momento era para estar ao meu lado.

Quero referenciar minha irmã, Amanda Taveira Monnerat Machado, por ter nos dado grande felicidade com meu sobrinho, Allan Taveira Machado. Outra pessoa da família que me ajudou muito foi minha cunhada, Ana Isabel Araújo Coelho, com momentos de descontração em família, que foram e são importantes para minha tranquilidade. Luiz Antônio, meu primo, que gosta de ajudar toda gente. Lembrar os amigos que estão sempre perto e fazem parte da família, André e Fátima, sem comentários pelos seus suportes pessoais e profissionais.

Amigos: Pedro Salomé foi e é um grande amigo que me ajudou muito nos momentos difíceis e que até hoje conversamos sobre pontos críticos na vida e no trabalho. Agradeço o Professor Vicente do Departamento de Física da Universidade do Minho com seus sábios dizeres.

Gostaria de agradecer meus amigos próximos, Tiago Guimarães, Hugo Pinto, Elodie Sampaio, Aurora, Daniela Padrão, Felipe António, Alexandre Bezerra, Anderson, Lilian Beckert, Luís Cunha. Iuri Brandt e Jaqueline Brandt pela amizade comigo e com a minha família.



Colegas de trabalho: Houve grande apoio técnico dos funcionários do INL. Começo por lembrar do João Gaspar, Helder Fonseca, Margaret Costa, Mariam Debs, Elvira Paz, Pieter de-Beule, Adelaide Miranda, Marco Martins, Hefu Han, Enping Tu, Lianwei Wang, Hugo Cortez, Cassiano, Helder Linhares, Adelino Correia, Filipe Guedes, Cristina Padilha, Susana Bastos, Paulo Vaz, Mohammad Tarequzaman, Helder, Gustavo, Antônio, Sara Ferreira e Eugénia Afonso, Elisabete Fernandes, Rosana Dias, enfim e todos os outros membros que possa não me estar a lembrar nesse momento, mas que reconheço que a boa amizade no trabalho me fez executar meu trabalho com eficácia. Também gostaria de agradecer a Margarita, Sónia e Célia dos Serviços Académicos da Universidade do Minho.

Gostaria de agradecer ao Rui Campos por não somente fazer o seu trabalho, mas por ter paciência em me ajudar em tudo que foi necessário com tópicos de conhecimento químicos e biológicos. Assim como, os microscopistas Enrique Carbo e Daniel Stroppa com seus suportes técnicos e amizades. Gostaria de agradecer a amizade e o trabalho do meu coorientador Jérôme Borme, que sempre esteve disposto a ajudar e a realizar as nossas tarefas de trabalho, inclusive boa parte do meu tempo de trabalho foi realizada em conjunto. Dentor do âmbito do trabalho, gostaria de referir o CNPq, insituição de fomento do Brasil que financiou meus estudos.

Momentos de relaxamento foram sempre realizados no restaurante Antigo Mariano, com Emanuel, Susana, João, Conceição, Rosa, assim como, a Elisabete, Glória e Liliana da cantina do INL.

Orientador: Posso repetir o mesmo que no mestrado, que o Pedro Alpuim sempre foi dedicado e sempre me ajudou a crescer profissionalmente e pessoalmente. Não foi fácil nossa subida no desenvolvimento desse trabalho e, sob pressão, estivemos sempre a andar para frente. Hoje posso dizer que sou muito diferente do que era antes de começar a trabalhar com o Pedro Alpuim. Ainda tenho muito que aprender, pois sempre que evoluo, ele também. Por esta razão, já trabalhamos juntos desde 2007 e espero que continuemos mais uns anos raros.

Hoje sempre digo que os jovens devem ter uma referência como eu tive e tenho no Professor Pedro Alpuim, o que não é fácil muitas vezes, mas fundamental para o crescimento. Não é para isso que estamos aqui? Obrigado Professor.

Por último, importa mencionar que este trabalho só foi possível com o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Brasil), mediante a atribuição de uma bolsa de Doutorado (GDE 237630/2012-5).



Resumo

O objetivo desta tese é produzir e caracterizar dispositivos de grafeno em larga escala, abrindo caminho a uma possível industrialização futura. Foram fabricados dois tipos de dispositivos: transístores de estado sólido, com um filme fino dielétrico como contato elétrico da porta, GFET (*Graphene Field Effect Transistors*) e de porta líquida, usando uma solução eletrolítica como dielétrico da porta, EGFET (*Electrolyte Gated Field Effect Transistor*). Todos os dispositivos estudados baseiam-se numa monocamada de carbono, arranjada numa estrutura de favo-de-mel com um átomo de espessura, denominada de grafeno. Toda a fabricação foi desenvolvida num ambiente de sala limpa (*cleanroom*), no Laboratório Ibérico Internacional de Nanotecnologia, em Braga, Portugal (*International Iberian Nanotechnology Laboratory – INL*).

Foi estudada a deposição do grafeno em reatores de parede fria e de parede quente. No reator de parede fria, aqueceram-se os substratos sobre um prato de grafite a ~ 950 °C, e, no reator de parede quente, alcançaram-se temperaturas de 1080 °C durante a deposição. Os resultados, quanto à qualidade estrutural e eletrónica do grafeno, provaram ser superiores no reator de parede quente. A qualidade do processo de produção de dispositivos de grafeno depende também criticamente do processo de transferência do grafeno do substrato catalisador para o substrato final. Daí a atenção dada ao estudo deste processo nesta tese. No ambiente de sala limpa, otimizou-se a transferência do grafeno por dissolução do cobre para alcançar conformidade elevada na cobertura de grafeno em áreas de 15×15 cm², com o intuito de direcionar a fabricação de dispositivos de grafeno para níveis industriais. O grafeno depositado e transferido nesta tese tem uma relação de picos na espectroscopia Raman máxima de $I_{2D}/I_G = \sim 2$ e mínima de $I_D/I_G = 0.05$, valores típicos do grafeno monocamada. Estudou-se a transferência por eletrólise para obter reutilização do substrato catalisador de cobre para deposição do grafeno.

Ensaio de qualidade do grafeno depositado, transferido para substratos de óxido de silício e litograficamente estruturado na forma de transístores de efeito de campo, consistiram na medição das mobilidades eletrónicas entre os contactos do dreno e da fonte, moduladas pelo campo elétrico aplicado no contacto da porta. Em transístores de porta sólida fabricados pelo processo padrão estabelecido na fabricação dos GFET, a mobilidade eletrónica medida foi de $\mu_h = 1921$ cm²/Vs e de $\mu_e = 1608$ cm²/Vs, para buracos e eletrões, respetivamente, em transístores com resistência de folha de ~ 1 k Ω .



Tendo como alvo os dispositivos biossensores, fabricou-se transístores de porta líquida (EGFET) com o elétrodo recuado para o contato da porta fabricado no plano do substrato, tendo-se medido mobilidades eletrônicas de $\mu_{th} = 1833 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e de $\mu_e = 1843 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Para análise dos dispositivos com porta eletrolítica fez-se uso de um modelo de transporte ressonante de impurezas no grafeno, para calcular a capacitância da EDL (*Electric Double Layer*) que forma o contato dielétrico da porta.

A primeira análise biossensora foi dirigida à detecção da microcistina, onde foi detetada uma concentração mínima de $[C]_{\min} = 5 \text{ }\mu\text{g/mL}$.

No âmbito da saúde, realizou-se a detecção de um marcador da transformação hemorrágica da isquemia cerebral, a neuroserpina com EGFET (ImunoFET) encontrando-se $[C]_{\min} = 10 \text{ pg/mL}$. Para outro marcador da isquemia cerebral fez-se detecção do MMP-9 com $[C]_{\min} = 100 \text{ pg/mL}$.

No âmbito de detecção de DNA, o limite de detecção dos sensores de transístor de grafeno alcançou valores bem para além do estado da arte de $[C]_{\min} = 1 \text{ aM}$, com discriminação de SNP, Polimorfismo de nucleotídeo único (*Single nucleotide polymorphism*) e com uma sensibilidade de 24 mV/dec .



Resumen

El objetivo de esta tesis es producir y caracterizar dispositivos de grafeno a gran escala, abriendo camino a una posible industrialización futura. Se han fabricado dos tipos de dispositivos: transistores de estado sólido, con una película fina dieléctrica como contacto eléctrico de la puerta, GFET (*Graphene Field Effect Transistors*) y de puerta líquida, usando una solución electrolítica como dieléctrico de la puerta, EGFET (*Electrolyte Gated Field Effect transistor*). Todos los dispositivos estudiados se basan en una monocapa de carbono, dispuesta en una estructura de panal con un átomo de espesor, denominado grafeno. Toda la fabricación se desarrolló en un ambiente de sala limpia (*cleanroom*), el Laboratorio Ibérico Internacional de Nanotecnología en Braga, Portugal (*International Iberian Nanotechnology Laboratory – INL*).

Se estudió la deposición del grafeno en reactores de pared fría y de pared caliente. En el reactor de pared fría, se calentaron los sustratos sobre un plato de grafito a ~ 950 °C, y en el reactor de pared caliente, se alcanzaron temperaturas de 1080 °C durante la deposición. Los resultados, en cuanto a la calidad estructural y electrónica del grafeno, resultaron ser superiores en el reactor de pared caliente que en el de pared fría. La calidad del proceso de producción de dispositivos de grafeno también depende de forma crítica del proceso de transferencia del grafeno del sustrato catalizador al sustrato final. De ahí la atención dada al estudio de este proceso en la presente tesis. En el ambiente de sala limpia, se optimizó la transferencia del grafeno por disolución del cobre para lograr un cumplimiento elevado en la cobertura en áreas de 15×15 cm² con el propósito de dirigir la fabricación de dispositivos de grafeno a niveles industriales. El grafeno depositado y transferido en esta tesis tiene una relación de picos máxima en la espectroscopía Raman de $I_{2D}/I_G = \sim 2$ y mínima para $I_D/I_G = 0.05$, lo que es típico del grafeno monocapa. Se estudió la transferencia por electrólisis para obtener reutilización del sustrato catalizador de cobre para deposición del grafeno.

Los ensayos de calidad del grafeno depositado, transferidos a sustratos de óxido de silicio y litográficamente estructurados en forma de transistores de efecto de campo, consistieron en la medición de las movilidades electrónicas entre los contactos del drenaje y de la fuente, modulados por el campo eléctrico aplicado en el contacto de la puerta. En transistores de puerta sólida fabricados por el proceso estándar establecido en la fabricación de los GFET, la movilidad electrónica medida fue de $\mu_h = 1921$ cm²/Vs y $\mu_e = 1608$ cm²/Vs, para agujeros y electrones, respectivamente, en transistores con resistencia de hoja de ~ 1 k Ω .



En el caso de los dispositivos biosensores, se fabricaron transistores de puerta líquida (EGFET) con el electrodo recortado para el contacto de la puerta fabricada en el plano del sustrato, habiéndose medido movilidades electrónicas $\mu_h = 1833 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y $\mu_e = 1843 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Para el análisis de los dispositivos con puerta electrolítica se utilizó un modelo de transporte resonante de impurezas en el grafeno, para calcular la capacitancia de la EDL (*Electric Double Layer*) que forma el contacto dieléctrico de la puerta.

El primer análisis biosensorial fue dirigido a la detección de la microcistina, donde se detectó una concentración mínima de $[C]_{\min} = 5 \text{ }\mu\text{g/mL}$.

En el ámbito de la salud, se realizó la detección de un marcador de la transformación hemorrágica de la isquemia cerebral, la neuroserpina con EGFET (InmunoFET) encontrándose $[C]_{\min} = 10 \text{ pg/mL}$. Para otro marcador de la isquemia cerebral se realizó la detección del MMP-9 con $[C]_{\min} = 100 \text{ pg/mL}$.

En el ámbito de detección de ADN, el límite de detección de los sensores de transistor de grafeno alcanzó valores bastante más allá del estado del arte de $[C]_{\min} = 1 \text{ aM}$, con discriminación de SNP y con una sensibilidad de 24 mV/dec .

Abstract

The purpose of this thesis is to produce and characterize graphene devices in large scale, focusing on their industrialization and commercialization. Two types of devices were produced: solid state transistors, having a dielectric thin film as the gate electric contact (GFET, Graphene Field Effect Transistor) and liquid gate FET using an electrolytic solution as the gate dielectric, EGFET (Electrolyte Gated Field Effect Transistor). All the devices analysed are based on a carbon monolayer arranged on a honeycomb structure with one atom of thickness called graphene. Its production was done in the cleanroom facilities at the International Iberian Nanotechnology Laboratory in Braga, Portugal.

The graphene deposition was studied in both cold and hot wall reactors. The samples were heated at ~ 950 °C in the cold wall reactor during the deposition, and in the hot wall reactor the samples temperature reached 1080 °C. The best graphene characteristics, in terms of structural quality and electronic mobility, were achieved in the depositions within the hot wall reactor. The production quality of graphene devices has also a critical dependency on the transfer process of graphene from catalyst substrate to final substrate. Hence, the study of this process has a high focus in this thesis. In cleanroom, the graphene transferring by copper dissolution was studied with the aim of achieving high conformity of graphene coverage in 15×15 cm² substrate areas. The objective is to analyse and select the steps of the process transferable for industrial levels. The Raman spectroscopy characterization of the graphene after deposition and transferring presents peak ratios I_{2D}/I_G of ~ 2 as maximum and 0.05 as minimum, in agreement with a typical graphene monolayer. The electrolysis transfer process was studied to achieve the reutilization of copper catalyst substrates for graphene deposition.

Electronic mobility is a measure of graphene deposition and transferring quality. To characterize this measurand, graphene FET were lithographed in silicon oxide substrate. The electronic mobility between the drain and source contacts was extracted of the transfer curve modulated by the gate voltage. For the GFET produced by the standard CVD recipe established in this thesis the electronic mobility was measured to be $\mu_h = 1921$ cm²/Vs and $\mu_e = 1608$ cm²/Vs, for holes and electrons, respectively, and its sheet resistance was around ~ 1 k Ω .

Having as the final objective to produce biosensors based on GFET, EGFET were produced with planar gate electrode on the substrate. The electronic mobility was $\mu_h = 1833$ cm²/Vs and $\mu_e = 1843$ cm²/Vs. For extraction of the mobility properties, a model of resonant transport of



impurities in graphene was used to determine the capacitance of the Electric Double Layer (EDL), which forms the gate dielectric contact.

The first biosensor was set to detect microcystin, and the minimum concentration it was able to measure was $[C]_{\min} = 5 \mu\text{g/mL}$.

Concerning health applications, the detection of markers of haemorrhagic transformation of cerebral ischemia was performed. Neuroserpin in EGFET (ImunoFET) was detected at $[C]_{\min} = 10 \text{ pg/mL}$. The second marker was MMP-9 and its detection level was $[C]_{\min} = 100 \text{ pg/mL}$.

For DNA analysis, the detection limit of EGFET sensors, $[C]_{\min} = 1 \text{ aM}$, reached values well beyond the state-of-the-art, with SNP (Single nucleotide polymorphism) discrimination and a sensitivity of 24 mV/dec.



Índice

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Índice.....	xi
I. Índice de figuras.....	xvii
II. Índice de tabelas.....	xxvii
III. Siglas e abreviaturas.....	xxix
IV. Símbolos.....	xxxiii
1. Introdução.....	1
1.1. História.....	1
1.2. Materiais 2D.....	2
1.3. Grafeno no mundo, Brasil e Portugal.....	3
1.4. Propriedades e aplicações.....	3
1.5. Revisão bibliográfica.....	6
1.5.1. Produção de grafeno.....	6
1.5.2. Transferência de grafeno.....	12
1.5.3. Transístor de efeito de campo de grafeno (GFET).....	16
1.5.4. Biossensores baseados em transístores de grafeno.....	18
1.6. Objetivos desta tese.....	22
1.7. Motivação.....	22
1.8. Organização da tese.....	22
2. Técnicas aditivas.....	25
2.1. Introdução e descrição dos equipamentos utilizados no INL.....	25
2.1. Deposição de filmes finos.....	25
2.2. Processos de estruturação.....	29
2.3. Deposição química de vapores – CVD para SiN _x , SiO ₂ e alumina.....	34
2.3.1. Deposição CVD.....	35
2.3.2. Deposição auxiliada por plasma, plasma enhanced - PE-CVD para deposição de SiN _x e SiO ₂	38
2.3.3. ALD para deposição de alumina.....	43
2.4. Pulverização catódica, <i>Sputtering</i> – PVD.....	44
2.4.1. Deposição de metais por Pulverização catódica (<i>Sputtering</i>).....	44
2.4.2. Deposição de alumina por Pulverização catódica reativa.....	48
2.4.3. Deposição assistida por Magnetron.....	49
3. Sequência de fabricação litográfica.....	51
3.1. História.....	51



3.2.	O conceito de sala limpa	53
3.3.	O conceito da litografia.....	57
3.3.1.	Pré-tratamento.....	58
3.3.2.	O <i>resist</i> e o <i>spin-coating</i>	59
3.3.3.	Exposição.....	65
3.3.4.	Revelação.....	69
3.4.	Técnicas subtrativas	70
3.4.1.	Ion-milling	71
3.4.2.	Reactive ion etching.....	73
3.4.3.	<i>Wet chemical etching</i>	74
4.	Técnicas de caracterização.....	75
4.1.	Caracterização elementar e estrutural de materiais.....	76
4.1.1.	Difração de raios-X (XRD – <i>X-Ray Diffraction</i>)	76
4.1.2.	Espetroscopia de difusão Raman	79
4.1.3.	Espetroscopia de raios-X por dispersão de energia (XEDS – <i>X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy</i>).....	93
4.2.	Caracterização topográfica de superfícies e filmes finos.....	98
4.2.1.	Microscopia eletrônica de varrimento (MEV, <i>Scanning Electron Microscopy SEM</i>)..	98
4.2.2.	Interferometria ótica.....	100
4.2.3.	Perfilometria	101
4.2.4.	Microscopia de força atômica (AFM, <i>Atomic Force Microscopy</i>)	103
4.3.	Medidas elétricas	107
4.3.1.	Resistência do canal.....	108
4.3.2.	Curvas de transferência.....	109
4.3.3.	Análise dos resultados.....	111
5.	Deposição química de vapor do grafeno	117
5.1.	Técnicas de deposição do grafeno	117
5.2.	Equipamento para deposição de grafeno.....	120
5.3.	Substrato nativo ou substrato catalisador.....	121
5.4.	Deposição do grafeno.....	123
5.5.	Deposição química de vapores assistida por temperatura em parede fria RR	125
5.5.1.	Primeira deposição RR.....	125
5.5.2.	Diluição de Ar durante a deposição com acetileno RR.....	126
5.5.3.	Diluição de Hidrogênio RR.....	127
5.5.4.	Pressão de deposição RR	128
5.5.5.	Duração dos passos de crescimento RR.....	129
5.5.6.	Receitas de deposição RR	131
5.5.7.	Catalisador de folha de cobre.....	132



5.5.8.	Deposição química de vapores assistida por plasma RR	133
5.6.	Deposição química de vapores assistida por temperatura em parede quente ET	135
5.6.1.	Análise de temperatura e duração da deposição ET.....	136
5.6.2.	Baixas temperaturas de deposição ET.....	138
5.6.3.	Otimização na duração do processo na deposição ET	139
5.6.4.	Caixa de confinamento dos precursores ET.....	140
5.6.5.	Deposição em substrato de molibdénio ET.....	145
5.7.	Conclusão do estudo da deposição.....	146
6.	Transferência de grafeno.....	149
6.1.	Introdução à transferência do grafeno.....	149
6.2.	Transferência por dissolução do cobre (processo padrão)	149
6.2.1.	Análise da ordenação dos processos de plasma de O ₂ e deposição de PMMA.....	152
6.2.2.	Estudo da temperatura de secagem das amostras depois da transferência	153
6.2.3.	Substratos finais e limpeza por solvente	154
6.3.	Efeito do uso de diferentes substratos temporários.....	158
6.3.1.	Análise do ouro 100 nm como substrato temporário	159
6.3.2.	Análise do PDMS 5 mm como substrato temporário.....	160
6.3.3.	Análise de dupla camada de polímero de AZ1505 600 nm + PMMA 600 nm como substrato temporário.....	160
6.4.	Casos especiais: flocos de grafeno, grafeno suspenso	161
6.4.1.	Transferência de flocos de grafeno	161
6.4.2.	Amostras de grafeno suspensas.....	163
6.5.	Transferência por eletrólise (processo alternativo)	164
6.6.	Conclusão: dissolução vs eletrólise.....	166
7.	Transístores de grafeno	169
7.1.	Transístores de efeito de campo de grafeno - GFET.....	170
7.2.	Fabricação por litografia ótica	173
7.2.1.	Primeiro transístor de porta sólida (G28).....	178
7.2.2.	Grafeno litografado sobre os contactos do dreno e fonte (G37)	183
7.2.3.	Fabricação de GFET com <i>top gate</i> (G38).....	186
7.2.4.	Individualização dos contactos da porta inferior, <i>bottom gate</i> (G45).....	187
7.2.5.	Al ₂ O ₃ depositado para dielétrico da porta (G47)	189
7.3.	Múltiplo uso da folha de cobre para a deposição do grafeno.....	195
7.3.1.	Primeira reciclagem do catalisador com HCl (G29)	195
7.3.2.	Primeira reciclagem do catalisador com AcOH e tratamento térmico (G30)	199
7.3.3.	Fabricação padrão de GFET e tratamento com acetato de etilo (G48)	202
7.3.4.	Cobre reutilizado através de soluções de AcOH e HCl, (G49) e (G50).....	206
7.4.	Conclusão dos resultados dos GFET	210



8. Transístores de porta líquida	213
8.1. Conceito	213
8.1.1. <i>Electrical double layer</i> (EDL) e a força iónica	215
8.1.2. Esquema de funcionamento do transístor de porta líquida	217
8.2. Arquitetura dos transístores de porta líquida (<i>Receded Gate</i> , planar integrada).....	219
8.2.1. Porta, dreno e fonte	219
8.2.2. Planarização do contacto da porta.....	220
8.3. Fabricação	221
8.4. Caracterização.....	227
8.4.1. Análise da cobertura de grafeno por medições eléctricas	228
8.4.2. Comparação entre grafeno <i>patterned</i> e <i>unpatterned</i>	229
8.4.3. Teste de desempenho do EGFET	234
8.5. Modelização e extração dos parâmetros	237
8.5.1. O modelo de transporte ressonante em impurezas	237
8.5.2. O processo de ajuste às curvas	238
9. Aplicação dos GFET	241
9.1. Conceito	241
9.2. Deteção direta de microcistina	243
9.3. ImunoFETs	245
9.3.1. Neuroserpina	246
9.3.2. MMP-9.....	248
9.3.3. DNA.....	250
9.4. Preparação das soluções.....	253
9.4.1. Microcistina 10 µg/mL.....	253
9.4.2. Microcistina 5 µg/mL.....	253
9.4.3. PBS 10 mM.....	253
9.4.4. PBS 1.5 mM.....	253
9.4.5. PBS 100mM.....	253
9.4.6. PB 10 mM	254
9.4.7. PBS-Tween 20 e PB-Tween 20.....	254
9.4.8. PBSE 10 mM	254
9.4.9. Anti-serpina.....	255
9.4.10. Anti-MMP-9	255
9.4.11. Anti-PDGF-CC	255
9.4.12. Neuroserpina	256
9.4.13. MMP-9 (proteína)	256
9.4.14. BSA.....	257



9.4.15.	Etanolamina	257
9.4.16.	Mercaptohexanol.....	258
9.4.17.	Sulfo-LC-SPDP.....	258
9.4.18.	1-Dodecanethiol (DDT)	258
9.4.19.	Probe DNA.....	258
9.4.20.	DNA complementar	258
9.4.21.	SNP alvo	259
9.4.22.	SNP complementar	259
9.4.23.	DNA propriedades	259
10.	Conclusão geral	261
11.	Anexo.....	265
12.	Bibliografia	267





I. Índice de figuras

FIGURA 1 IMAGENS DOS TRÊS TIPOS DE ESTRUTURAS E OS ARRANJOS PLANARES DOS ÁTOMOS DE CARBONO; A) GRAFENO; B) GRAFINO; C) GRAFIDINO.	1
FIGURA 2 POSICIONAMENTO DOS DOIS TIPOS DE ÁTOMOS DA CÉLULA UNITÁRIA NO CONJUNTO DO PLANO.....	4
FIGURA 3 A) REDE DIRECTA; B) REDE RECÍPROCA.....	4
FIGURA 4 CURVA DE DISPERSÃO DA ENERGIA EM FUNÇÃO DO MOMENTO DA REDE RECÍPROCA PARA ESTRUTURA DO GRAFENO ILUSTRANDO OS GAP ÓTICO NO PLANO X E Y, ONDE O GAP ÓTICO MÍNIMO ENTRE AS BANDAS (VERMELHO E AMARELA) FORMAM OS CONES DE DIRAC; A) PARA UM CONJUNTO DE 6 ÁTOMOS DE CARBONO NO GRAFENO; B) EM DESTAQUE UM CONE REPRESENTANDO O PONTO DE DIRAC.	5
FIGURA 5 GRAFENO COM TRIPLA CAMADA, LIGADAS POR ATRAÇÃO ELETROSTÁTICA PELOS ELETRÔES DOS ORBITAIS π . 6	
FIGURA 6 ILUSTRAÇÃO DO GRAFENO DE TRÊS TIPOS: A) GRAFENO; B) GRAFENO OXIDADO GO; C) GRAFENO OXIDADO REDUZIDO RGO.	19
FIGURA 7 ESQUEMA DE TRANSÍSTOR DE EFEITO DE CAMPO DE GRAFENO COM CONTATO DA PORTA ELETROLÍTICO – EGFET, FIGURA ILUSTRATIVA DA PUBLICAÇÃO: A CURRENT – VOLTAGE MODEL FOR GRAPHENE ELECTROLYTE-GATED FIELD-EFFECT TRANSISTORS [113].	20
FIGURA 8 DIAGRAMA DE FLUXO PARA PROGRAMAÇÃO DO MÉTODO DE DEPOSIÇÃO.	28
FIGURA 9 ABSORÇÃO E ADSORÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DE PRECURSORES NA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO.	29
FIGURA 10 ENERGIA POTENCIAL EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA ATÔMICA ENTRE O ELEMENTO QUÍMICO E A SUPERFÍCIE. 30	
FIGURA 11 MODOS DE CRESCIMENTO DO FILME EM FUNÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL DO FILME E/OU SUBSTRATO; A) FRANK-VAN DER MERWE; B) VOLMER-WEBER; C) STRANSKI-KRASTANOV. ONDE Γ_1 É A TENSÃO SUPERFICIAL NA INTERFACE COM O FILME FINO, Γ_s É A TENSÃO SUPERFICIAL DO SUBSTRATO, Γ_f É A TENSÃO SUPERFICIAL NO FILME.	32
FIGURA 12 ESQUEMATIZAÇÃO DA COBERTURA DO GRAFENO DURANTE A DEPOSIÇÃO, MOSTRANDO A SUA FORMAÇÃO EM TODA SUPERFÍCIE DO CATALISADOR PELA UNIÃO DOS CRISTALITES DE GRAFENO; A) COBRE; B) PEQUENOS DOMÍNIOS DE GRAFENO NO COBRE DURANTE O CRESCIMENTO; C) GRANDES DOMÍNIOS DE GRAFENO APÓS O CRESCIMENTO.....	32
FIGURA 13 A) ENERGIAS DE LIGAÇÃO EM FUNÇÃO DO TIPO DE ESTRUTURA, CRISTALINA OU AMORFA. B) TIPOS DE ESTRUTURAS.	33
FIGURA 14 ÂNGULO AZIMUTAL: ESQUEMA DA DEPOSIÇÃO PVD COM ÂNGULO AZIMUTAL.	34
FIGURA 15 CÂMARA DE DEPOSIÇÃO CVD, ASSISTIDA POR PLASMA.	35
FIGURA 16 TIPO DE COBERTURA DO FILME FINO A) EM PVD E B) EM CVD.	38
FIGURA 17 REGIÕES EM FUNÇÃO DO POTENCIAL NO PLASMA.	40
FIGURA 18 REAÇÕES QUÍMICAS ENVOLVIDAS NA FORMAÇÃO DE UM FILME DE SiO_2 DEPOSITADO POR CVD E A ENERGIA LIVRE DE GIBBS NA FORMAÇÃO DO SiO_2 , A PARTIR DE SILANO.....	42
FIGURA 19 ESQUEMÁTICA DE ALD USANDO REAÇÕES DE SUPERFÍCIE AUTO-LIMITADAS E CICLO DE REAÇÃO [135]. .	44
FIGURA 20 ESQUEMA DE UM SISTEMA DE SPUTTERING.	45
FIGURA 21 VARIAÇÃO DA ENERGIA DE ENTALPIA PARA MODIFICAR A FASE DA AMOSTRA.	46
FIGURA 22 GRÁFICO DA EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DE ÁTOMOS POR ENERGIA DE INCIDÊNCIA DE ÍONS NO ALVO.....	46
FIGURA 23 ESQUEMA DE DEPOSIÇÃO PVD, EFEITO DE ÂNGULO E REMOÇÃO COM REDEPOSIÇÃO; A) EM FUNÇÃO DO ÂNGULO DE INCIDÊNCIA; B) REEMISSÃO; C) REDEPOSIÇÃO.	47
FIGURA 24 EXEMPLO DE CÂMARA DE DEPOSIÇÃO DE SPUTTERING REATIVO; TABELA COM ALGUNS EXEMPLOS DE FILMES FINOS E OS RESPECTIVOS FLUÍDOS REATIVOS.....	48
FIGURA 25 ESQUEMA DE DEPOSIÇÃO POR SPUTTERING COM MAGNETRÃO.	49
FIGURA 26 EVOLUÇÃO DOS TRANSÍSTORES PARA PROCESSADORES; O EIXO VERTICAL É REPRESENTADO PELO TAMANHO DE CADA TRANSÍSTOR EM FUNÇÃO DO TEMPO EM ANO NA INDÚSTRIA [WIKIPEDIA: PROGRESS OF MINIATURISATION, AND COMPARISON OF SIZES OF SEMICONDUCTOR MANUFACTURING PROCESS NODES WITH SOME MICROSCOPIC OBJECTS AND VISIBLE LIGHT WAVELENGTHS].	52
FIGURA 27 A) SALA LIMPA ELABORADA POR MR. CLEAN (EM DESTAQUE NA FOTOGRAFIA). [WILLIS WHITFIELD, INVENTOR OF CLEAN ROOM THAT PURGES TINY PARTICLES, DIES AT 92, NEW YORK TIMES]; B) UNIFORME PARA UTILIZAÇÃO EM SALA LIMPA DO INL EM FRENTE AO CHUVEIRO DE AR.	55
FIGURA 28 ESQUEMA DA SALA LIMPA DO INL COM 700 m ² . EM DESTAQUE O CHUVEIRO DE AR (A AMARELO), ÁREA DE LITOGRAFIA COM PROTEÇÃO COM FILTROS PARA LUZ LARANJA (LARANJA) E BANCADAS QUÍMICAS (A VIOLETA). 56	
FIGURA 29 SEIS PASSOS ATÉ O LIFT-OFF OU ETCHING. OS PASSOS SENSÍVEIS SÃO PROTEGIDOS COM ILUMINAÇÃO LARANJA (RESIST COATING, EXPOSIÇÃO, REVELAÇÃO). A LITOGRAFIA É DISPONÍVEL POR DUAS VIAS: LIFT-OFF OU ETCHING. AMBAS CONTÊM OS PASSOS DE COATING DO RESIST, EXPOSIÇÃO E REVELAÇÃO. SENDO QUE O ETCHING TEM UMA	



DEPOSIÇÃO PRÉVIA DE FILME PARA SER REMOVIDO POSTERIORMENTE, POR UM PROCESSO DE SUBTRAÇÃO. NO PROCESSO POR LIFT-OFF, O FILME É DEPOSITADO DEPOIS DOS PASSOS DE EXPOSIÇÃO E REVELAÇÃO PARA SER REMOVIDO JUNTO COM O RESIST.....	57
FIGURA 30 VAPOR PRIME PARA TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE COM HMDS, YES.	59
FIGURA 31 CAMINHOS DE FOTOLITOGRAFIA EM FUNÇÃO DO TIPO DE RESIST, A) POSITIVO OU B) NEGATIVO.....	60
FIGURA 32 REAÇÕES QUÍMICAS PARA: A) UMA MOLÉCULA DE PMMA APÓS INCIDÊNCIA DE UM FOTÃO; B) AZI500, REAÇÃO FUNDAMENTAL DOS RESISTS BASEADOS EM DNQ (DIAZONAFTOQUINONA), COMO O AZI505.....	60
FIGURA 33 GRÁFICO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO PMMA EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE ROTAÇÃO DO SPINNER. 63	
FIGURA 34 KARL SUSS GAMMA CLUSTER PARA DEPOSIÇÃO E REVELAÇÃO DO RESIST.	64
FIGURA 35 GRÁFICO DA CURVA DE CONTRASTE, A CALIBRAÇÃO DA DOSE DO RESIST POSITIVO.....	65
FIGURA 36 SISTEMA ÓTICO PARA LITOGRAFIA A LASER. DESTAQUE PARA A REGIÃO FOCAL DO LASER NA AMOSTRA.	66
FIGURA 37 EXEMPLOS DO PROCESSO DE ALINHAMENTO, UTILIZANDO AS MARCAS DE ALINHAMENTO DE UMA NOVA MÁSCARA SOBRE AS MARCAS LITOGRAFADAS NA CAMADA INFERIOR.	67
FIGURA 38 A) PERFIL DE LITOGRAFIA PERFEITAMENTE CONFORMAL E B) PERFIS POSSÍVEIS PARA OS RESISTS INDEPENDENTEMENTE DE SEREM POSITIVOS E NEGATIVOS.....	69
FIGURA 39 A) PERFIL APÓS REVELAÇÃO, EM FUNÇÃO DO RESIST, B) PERFIL DA EXPOSIÇÃO ÓTICA NO RESIST.	70
FIGURA 40 PERFIL APÓS REMOÇÃO DO MATERIAL PADRONIZADO: A) ANISOTRÓPICO; B) ISOTRÓPICO.	71
FIGURA 41 ESQUEMA DE GRAVAÇÃO POR FEIXE POR IÕES, UTILIZANDO UM TRÍODO.....	71
FIGURA 42 A) TAXA DE REMOÇÃO PARA MATERIAIS EM FUNÇÃO DA POTÊNCIA EMPREGADA NO PROCESSO NO INL, B) EXEMPLO DE EVOLUÇÃO DE TAXA DE REMOÇÃO EM FUNÇÃO DO ÂNGULO DO FEIXE DE IÕES RELATIVAMENTE A NORMAL DO PLANO DO SUBSTRATO, NO CASO DO DIAMANTE, CROMO E LIGA [154], [155].....	72
FIGURA 43 A) IONIZAÇÃO POR FEIXE DE ELETRÕES. B) ESPECTRO DE MASSA PARA IÕES AU, TA, CU, CR E SI, EM FUNÇÃO DO COEFICIENTE M/Z, EM DESTAQUE UM GRÁFICO DO CRITÉRIO DE RESOLUÇÃO.....	73
FIGURA 44 ESCALAS DE RESOLUÇÃO PARA AS VÁRIAS TÉCNICAS DE IMAGEM UTILIZADAS NESTE TRABALHO. IMAGENS ÓTICAS DE FOLHAS DE GRAFENO NO COBRE ACIMA E NO CANAL DO GFET ABAIXO NA PRIMEIRA COLUNA E RESOLUÇÃO DE 10 MM; IMAGEM POR ESPECTROSCOPIA RAMAN DO GFET E FOLHA DE GRAFENO PARA RESOLUÇÃO DE 1 MM; VARREDURA POR FORÇA ATÔMICA PARA RESOLVER GRÃOS DE CRISTAIS DE COBRE EM 50 NM E VISUALIZAÇÃO DE CANAL DE GFET; IMAGEM PRODUZIDA PELA TÉCNICA DE FEIXE DE ELETRÕES PARA RESOLVER A SUPERFÍCIE DO COBRE NO CRESCIMENTO COM RESOLUÇÃO DESEJADA DE 10 NM E UMA ABORDAGEM DO CANAL DO GFET.....	75
FIGURA 45 ESQUEMA ILUSTRATIVO DO PERCURSO DE DIFERENTES RAIOS X INCIDENTES NUMA AMOSTRA SEGUNDO UM ÂNGULO θ . A LEI DE BRAGG É VERIFICADA QUANDO A SOMA DAS DIFERENÇA DE PERCURSOS ($2 \cdot d \cdot \sin \theta$) FOR PROPORCIONAL À DISTÂNCIA INTERPLANAR.....	77
FIGURA 46 ESQUEMA DE DISPERSÃO DE RAIOS-X: O ÂNGULO DE INCIDÊNCIA DO FEIXE COM A NORMAL DO PLANO DA AMOSTRA É IGUAL AO ÂNGULO DO PERCURSO AO DETETOR COM A NORMAL DO PLANO DA AMOSTRA.....	78
FIGURA 47 ESPECTRO DE XRD PARA FILME FINO DE A) $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ E B) MoO_3	79
FIGURA 48 ESPECTRO DE XRD DE UM FILME FINO DE CU (ÍNDICES DE MILLER).	79
FIGURA 49 A) DIAGRAMA DE ENERGIAS NOS PROCESSOS RAYLEIGH, STOKES E ANTI-STOKES, B) ESPECTRO REPRESENTATIVO DAS TRANSIÇÕES STOKES, RAYLEIGH E ANTI-STOKES.....	81
FIGURA 50 ILUSTRAÇÃO DE ESTADOS DE VIBRAÇÃO DO GRAFENO.....	81
FIGURA 51 CURVAS DE DISPERSÃO DOS FONÕES NO GRAFENO [161].....	83
FIGURA 52 LINHAS A PRETO: CURVA DE DISPERSÃO DOS FONÕES I_{TO} E I_{LO} DO GRAFENO CALCULADA. OS PONTOS A COR SÃO RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA GRAFITE [162], [163].	83
FIGURA 53 ESPECTRO RAMAN TÍPICO DO GRAFENO E DA GRAFITE COM EXCITAÇÃO DE 514NM [164].	84
FIGURA 54 PROCESSOS RAMAN EM GRAFENO. A) ORIGEM DO PICO G DEVIDO A UM PROCESSO DE PRIMEIRA ORDEM; B) ORIGEM DO PICO D E ORIGEM DO PICO D' (D) DEVIDO A UM PROCESSO DE SEGUNDA ORDEM COM UM FONÃO; C) ORIGEM DO PICO 2D (OU G') DEVIDO A UM PROCESSO DE SEGUNDA ORDEM DE 2 FONÕES; E) ESQUEMA PARA A POSSÍVEL TRIPLA RESSONÂNCIA PARA A ORIGEM DO PICO 2D [167].	85
FIGURA 55 ESPETRO RAMAN DO GRAFENO, MONOCAMADA, APÓS TRANSFERIDO PARA O SUBSTRATO FINAL (VIDRO), ONDE SE ENCONTRAM IDENTIFICADOS OS PICOS CARACTERÍSTICOS DESTA MATERIAL: DEFEITOS $-D-$ (1350 cm^{-1}), GRAFITE-G- (1580 cm^{-1}) E 2D (2700 cm^{-1}).	86
FIGURA 56 ESPETRO RAMAN DAS CAMADAS DE GRAFENO NA FAIXA DE FREQUÊNCIA $2675 \pm 125 \text{ cm}^{-1}$. REPRESENTAÇÃO DO DESDOBRAMENTO PARA O PICO 2D COM DUAS CAMADAS DE GRAFENO E OS DESDOBRAMENTOS DOS PICOS 2D1 E 2D2 NA GRAFITE PARA 3 CAMADAS DE GRAFENO.	87
FIGURA 57 A) - INFLUÊNCIA DA DOPAGEM TIPO P E TIPO N NO PARÂMETRO I_{2D}/I_G ; B) - POSIÇÃO DO PICO 2D EM FUNÇÃO DA DOPAGEM. A LINHA A CHEIO É A PREVISÃO TEÓRICA [169].....	88



FIGURA 58 BANDAS ELETRÔNICAS DO GRAFENO E DUPLA CAMADA DE GRAFENO.....	89
FIGURA 59 ESPECTRO RAMAN DO GRAFENO MONOCAMADA ESTUDADO NESTA TESE EM SUBSTRATO DE SiO_2/Si . O MODO A CERCA DE 2450 cm^{-1} , NÃO ESTÁ RELACIONADO COM O GRAFENO [6]. A LINHA EM AMARELO É O ESPECTRO EXPERIMENTAL E A LINHA PRETA O AJUSTE.....	90
FIGURA 60 ESPECTRO RAMAN DO GRAFENO BICAMADA CRESCIDO NO INL APÓS TRANSFERIDO PARA UM SUBSTRATO DE SiO_2	90
FIGURA 61 ESPECTRO RAMAN DO GRAFENO MONOCAMADA, NO SUBSTRATO DE CRESCIMENTO: COBRE (ROXO), APÓS TRANSFERIDO PARA O SUBSTRATO FINAL: SiO_2 (AZUL E VERMELHO). A CURVA A PRETO É O ESPECTRO RAMAN DO SiO_2 (PRETO).....	91
FIGURA 62 ESQUEMA ÓTICO CONVENCIONAL E CONFOCAL.....	92
FIGURA 63 MAPA RAMA DE UMA AMOSTRA DE GRAFENO TRANSFERIDA PARA UMA GRELHA PRA ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM). AGRUPAMENTO DAS FAIXAS DE FREQUÊNCIA DO PICO 2D E A LUMINESCÊNCIA DO COBRE SOB O GRAFENO, QUE CORRESPONDE AO MATERIAL USADO NA GRELHA DE TEM. ...	93
FIGURA 64 ESQUEMA DE UM CANHÃO DE ELETRÕES, COMPOSTO POR FILAMENTO, GRADE DE POTENCIAL, CAMPO MAGNÉTICO PARA FOCAGEM.....	95
FIGURA 65 FASES DE EXCITAÇÃO, RELAXAMENTO E EMISSÃO NO PROCESSO DE CARACTERIZAÇÃO POR EDS.....	95
FIGURA 66 ESQUEMA DE DETEÇÃO NO SISTEMA DE RAIOS-X.....	96
FIGURA 67 TRANSIÇÕES ENERGÉTICAS ATÔMICAS DE RAIOS-X.....	96
FIGURA 68 TABELA PERIÓDICA COM VALORES DE TRANSIÇÃO ATÔMICA DOS ELETRÕES ENTRE ORBITAIS DISPONÍVEIS NA PÁGINA DA INTERNET DA EMPRESA DE CARACTERIZAÇÃO EDAX (HTTP://WWW.EDAX.COM/LITERATURE/PERIODIC.ASPX).....	97
FIGURA 69 A) PERFIL DE PENETRAÇÃO EM FUNÇÃO DOS ELETRÕES GERADOS, B) TRÊS TIPOS DE PENETRAÇÃO PARA A VARIAÇÃO DA ENERGIA DO ELETRÃO INCIDENTE.....	99
FIGURA 70 FOTOGRAFIA OBTIDA POR SEM DO SUBSTRATO Si/SiO_2 COM OS CONTACTOS ELÉTRICOS (FONTE E DRENO) QUE IRÁ RECEBER O GRAFENO.....	100
FIGURA 71 ESPECTRO DE INTERFEROMETRIA ÓTICA COM COMPRIMENTOS DE ONDA NO INTERVALO ENTRE 200 E 1000 NM DO PROGRAMA OPM INSPECTOR SOFTWARE NANOCALC INTERFEROMETER.....	100
FIGURA 72 ESQUEMA DE MULTICAMADAS PARA CÁLCULO DE ESPESSURA NO INTERFERÔMETRO ÓTICO.....	101
FIGURA 73 FORÇAS DE INTERAÇÃO ATÔMICA EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA ENTRE ÁTOMOS.....	102
FIGURA 74 PONTA (TIP) USADA PARA MEDIDAS DE DESVIOS NA SUPERFÍCIE ATRAVÉS DE DESVIO ÓTICOS DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA INCIDENTE E REFLETIDA.....	102
FIGURA 75 ILUSTRAÇÃO DA Sonda DURANTE UM PERCURSO TOPOGRÁFICO DE UMA AMOSTRA.....	103
FIGURA 76 REPRESENTAÇÃO ILUSTRATIVA DA RELAÇÃO ENTRE O TIPO DE FORÇA, MODO DE ANÁLISE E DISTÂNCIA ENTRE Sonda E SUPERFÍCIE DA AMOSTRA [175].....	104
FIGURA 77 ESQUEMA DE DETEÇÃO COM AMOSTRA, Sonda E ATUADOR PIEZOELÉTRICO, LASER, FOTODETETOR E MICROCONTROLADORES OU COMPUTADO.....	105
FIGURA 78 IMAGEM DE AFM DE UMA SUPERFÍCIE DE COBRE APÓS TRATAMENTO TÉRMICO A $900 \text{ }^\circ\text{C}$: A) DIAGRAMA DE ALTURAS 3D COM A ESCALA EM VALORES ABSOLUTOS E B) DIAGRAMA DE ÁREA COM ESCALA EM CORES COM A ESCALA EM VALORES DE RUGOSIDADE MÉDIA.....	106
FIGURA 79 VALORES DE KURTOSIS PARA DIFERENTES TIPOS DE DISTRIBUIÇÃO (LAPLACE, NORMAL E UNIFORME)...	107
FIGURA 80 TRANSÍSTOR DE EFEITO DE CAMPO DE GRAFENO (GFET, GRAPHENE FIELD EFFECT TRANSISTOR).....	110
FIGURA 81 CURVAS DE TRANSFERÊNCIA DE A) GFET E B) JFET.....	110
FIGURA 82 DIAGRAMA DE BANDAS E ENERGIA DE FERMI PARA TRÊS ZONAS DE TENSÃO ELÉTRICA APLICADA NA PORTA, $V_G < 0, > 0$	111
FIGURA 83 GRÁFICO DE DISPERSÃO DO GRAFENO: A) 3D E B) 2D.....	113
FIGURA 84 CURVAS DE TRANSFERÊNCIA ELETRÔNICA DO GRAFENO PARA DUAS AMOSTRAS COM DIFERENTES DOPAGENS.....	113
FIGURA 85 FOTOGRAFIA DO EQUIPAMENTO DE MEDIDAS AUTOMÁTICA POR 4 PONTAS DO INL (INL AUTOMATIC 4 PROBE STATION).....	115
FIGURA 86 GRÁFICO DE QUALIDADE DO GRAFENO EM FUNÇÃO DO PREÇO PARA AS PRINCIPAIS TÉCNICAS [5].....	117
FIGURA 87 IMAGEM ÓTICA DA COBERTURA DE GRAFENO APÓS ESFOLIAÇÃO MECÂNICA [44].....	118
FIGURA 88 ELETRÓLISE DE CARBONO PARA FOLHA DE COBRE.....	118
FIGURA 89 CABEÇA DE IMPRESSÃO DE GRAFENO.....	119
FIGURA 90 ESQUEMAS POSSÍVEIS DA ORGANIZAÇÃO DOS ÁTOMOS DE CARBONO SOBRE MONOCRISTAIS DE Ni COM ORIENTAÇÃO ESPACIAL (111): A) ORIENTAÇÃO CRISTALINA CÚBICA DE FACES CENTRADAS (FCC, FACE-CENTERED CUBIC) DO Ni COM ORGANIZAÇÃO HEXAGONAL DO GRAFENO AO REDOR DOS ÁTOMOS DE Ni; B) DISPOSIÇÃO	



ESPAÇAL HEXAGONAL DO GRAFENO SOBRE ÁTOMOS DE NI ARRANJADOS NO TOPO E NA CAMADA ABAIXO; C) ARRANJO ESPAÇAL DO GRAFENO EM FACES CENTRADAS COM O NI [187].....	121
FIGURA 91 RESULTADO XRD DO FILME FINO DE COBRE DEPOSITADO NO INL; COM TRATAMENTO TÉRMICO (VERMELHO) E SEM TRATAMENTO TÉRMICO (AZUL).....	122
FIGURA 92 CUSTOS PARA GRAFENOS DE DIVERSAS ORIGENS: 1. GRAFENO TRANSFERIDO COMERCIALMENTE, 2. GRAFENO DEPOSITADO COMERCIALMENTE, 3. GRAFENO CRESCIDO NO INL, 4. COBRE E GRAFENO CRESCIDO NO INL ..	123
FIGURA 93 A) IMAGEM DE CORTE DO SUBSTRATO CATALISADOR DURANTE O CRESCIMENTO DE GRAFENO COM RESULTADOS POSSÍVEIS PARA A DURAÇÃO DO ARREFECIMENTO APÓS A DEPOSIÇÃO; B) IMAGEM PLANAR DO GRAFENO CRESCIDO NOS DOIS LADOS DO SUBSTRATO CATALISADOR DEVIDO À ALTA SOLUBILIDADE DO CARBONO NO NÍQUEL [66], [189].....	124
FIGURA 94 MICROSCOPIA ÓTICA DO FILME DE COBRE A) ANTES E B) DEPOIS DA PRIMEIRA DEPOSIÇÃO DE GRAFENO A 1000 °C.....	125
FIGURA 95 A) IMAGEM SEM DA AMOSTRA CVD-G1; B) ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIOS-X NA AMOSTRA CVD-G1, EM QUE A ÁREA VERDE CORRESPONDE A SiO ₂ E A ÁREA VERMELHA A CU E GRAFENO.....	126
FIGURA 96 ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS PREPARADAS COM ACETILENO.....	127
FIGURA 97 A) ESPECTRO RAMAN DOS FILMES DE COBRE COM GRAFENO DEPOSITADOS NA RR EM ATMOSFERA DE METANO; B) TABELA COM A RELAÇÃO DE INTENSIDADES DE PICOS CARACTERÍSTICOS DO ESPETRO RAMAN DAS MESMAS AMOSTRAS.....	128
FIGURA 98 MICROSCOPIA ÓTICA DA SUPERFÍCIE DO COBRE APÓS AS DEPOSIÇÕES DE GRAFENO NA RR, EM ATMOSFERA DE H ₂ /CH ₄ = 1/3. VARIANDO A PRESSÃO: A) 0.6 TORR E B) E C) COM 0.075 TORR. OS TEMPOS DE DEPOSIÇÃO FORAM: A) E C) 5 MIN E B) 8 MIN. A TEMPERATURA MANTEVE-SE CONSTANTE EM 950 °C EM TODAS DEPOSIÇÕES.....	129
FIGURA 99 A) ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS EM QUE SE VARIOU, DE FORMA COMBINADA, O TEMPO E A PRESSÃO DE TRABALHO. B) TABELA COM A RELAÇÃO DE INTENSIDADES DE PICOS CARACTERÍSTICOS DO ESPETRO RAMAN DAS MESMAS AMOSTRAS.....	129
FIGURA 100 A) ESPECTRO RAMAN DOS FILMES DE GRAFENO DEPOSITADOS COM DIFERENTES TIPOS DE VÁCUO, DIFERENTES DURAÇÃO DO AQUECIMENTO E DE TEMPO DE DEPOSIÇÃO. B) TABELA COM A RELAÇÃO DE INTENSIDADES DE PICOS CARACTERÍSTICOS DO ESPETRO RAMAN DAS MESMAS AMOSTRAS.....	130
FIGURA 101 A) RESULTADOS DA ESPECTROSCOPIA RAMAN DO TESTE DE AJUSTE PARA A RECEITA DE DEPOSIÇÃO NA RR DO INL EM FUNÇÃO DE PEQUENAS MODIFICAÇÕES NA RECEITA PADRÃO, CVD-G22. B) TABELA COM A RELAÇÃO DE INTENSIDADES DE PICOS CARACTERÍSTICOS DO ESPETRO RAMAN DAS MESMAS AMOSTRAS.....	132
FIGURA 102 A) ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS GFs PARA ANÁLISES DE FLUXO DE GASES, TEMPO DE AQUECIMENTO E DEPOSIÇÃO. B) TABELA COM A RELAÇÃO DE INTENSIDADES DE PICOS CARACTERÍSTICOS DO ESPETRO RAMAN DAS MESMAS AMOSTRAS.....	133
FIGURA 103 ESQUEMA DE DEPOSIÇÃO CVD ASSISTIDA POR PLASMA COM CONTROLE DE ENERGIA DE IMPLANTAÇÃO DE PRECURSORES (ALTO E BAIXO ENERGIA) ATRAVÉS DO SUBSTRATO CATALISADOR DE NÍQUEL. MOSTRA-SE O RESULTADO DE ALTA ENERGIA PARA DEPOSIÇÃO NA INTERFACE E BAIXA ENERGIA DEPOSIÇÃO SUPERFÍCIE-TOPO.....	134
FIGURA 104 ESPECTRO RAMAN DE FILMES DE CARBONO DEPOSITADOS POR CVD ASSISTIDO POR PLASMA, NA INTERFACE DO SUBSTRATO DE SiO ₂ /SI E DO FILME FINO DO CATALISADOR DE NÍQUEL. AS NOMENCLATURAS DAS AMOSTRAS CORRESPONDEM À CRONOLOGIA DAS DEPOSIÇÕES.....	135
FIGURA 105 GRÁFICO DE VALORES ABSOLUTOS PARA OS PARÂMETROS DE CRESCIMENTO DURANTE O PROCESSO DE DEPOSIÇÃO NO SISTEMA ET (RECEITA PADRÃO ATUAL).....	136
FIGURA 106 A) ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS EM FUNÇÃO DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO: TEMPERATURA E DURAÇÃO. B) TABELA COM A RELAÇÃO DE INTENSIDADES DE PICOS CARACTERÍSTICOS DO ESPETRO RAMAN DAS MESMAS AMOSTRAS.....	137
FIGURA 107 ESPECTRO RAMAN DA AMOSTRA ET92, A 1020 °C E 30 MINUTOS DE DEPOSIÇÃO.....	138
FIGURA 108 ESPECTRO RAMAN DE 2 AMOSTRAS DEPOSITADAS A 960 °C (AZUL) E 970 °C (VERDE).....	139
FIGURA 109 A) ESPECTRO RAMAN DAS AMOSTRAS AA ET114 E GFe ET114. B) TABELA COM A RELAÇÃO DE INTENSIDADES DE PICOS CARACTERÍSTICOS DO ESPETRO RAMAN DAS MESMAS AMOSTRAS.....	140
FIGURA 110 CÂMARA DE DEPOSIÇÃO DE GRAFENO ET A) SEM E B) COM CAIXA DE CONFINAMENTO FEITA DE GRAFITE.....	141
FIGURA 111 IMAGEM SEM DA FOLHA DE COBRE AA COM GRAFENO DEPOSITADO NO SISTEMA EASYTUBE A 1020°C. FLOCOS DE CONTAMINAÇÃO BRILHANTES EM TODA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA.....	141



FIGURA 112 A) ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS DEPOSITADAS EM COBRE COM CAIXA DE CONFINAMENTO EM GRAFITE PARA O EQUIPAMENTO ET. B) TABELA COM A RELAÇÃO DE INTENSIDADES DE PICOS CARACTERÍSTICOS DO ESPETRO RAMAN DAS MESMAS AMOSTRAS.	142
FIGURA 113 A) IMAGEM ÓTICA DE GRAFENO DEPOSITADO NA FOLHA DE COBRE E A ÁREA ENVOLVENTE COM COBRE OXIDADO POR CÂMARA DE DEPOSIÇÃO DE PAREDE QUENTE A 1020 °C, B) IMAGEM ELETRÔNICA DA FORMAÇÃO DE FLOCOS DE GRAFENO NO SUBSTRATO DE COBRE PARA DEPOSIÇÃO EM CÂMARA DE PAREDE FRIA A 900 °C.....	143
FIGURA 114 A) IMAGEM ÓTICA DO LADO SUPERIOR DA AMOSTRA, B) ESPECTRO RAMAN DA AMOSTRA: O VERMELHO CORRESPONDE AO LADO SUPERIOR E O AZUL E PRETO AO LADO INFERIOR, C) IMAGEM ÓTICA DO LADO INFERIOR DA AMOSTRA, AS PARTES ONDULADAS REPRESENTAM O GRAFENO, ANALISADO POR RAMAN (AZUL) E A PARTE LISA, O COBRE SEM GRAFENO (PRETO).	144
FIGURA 115 ESPECTRO RAMAN DO GRAFENO DEPOSITADO SOBRE MO.	145
FIGURA 116 ESPECTRO RAMAN PARA GRAFENO DEPOSITADO NO SISTEMA; A) RR; B) ET E C) ET COM CAIXA DE CONFINAMENTO. OBSERVAM-SE OS PICOS 2700 cm^{-1} PARA A QUALIDADE DA MONOCAMADA DE GRAFENO, 1600 cm^{-1} PARA ESTRUTURAÇÃO DA GRAFITE E 1350 cm^{-1} PARA OS DEFEITOS RELACIONADOS COM O GRAFENO.	146
FIGURA 117 FOTOGRAFIA DO EQUIPAMENTO DE PLASMA DE O_2 COM AMOSTRA DE FOLHA DE COBRE DE 10 X 10 cm^2 PROTEGIDA COM FITA KAPTON (RESISTENTE A 280 °C DE TEMPERATURA) EM REDOR DO COBRE PARA EVITAR PLASMA NA SUPERFÍCIE OPOSTA, ONDE SE QUER PRESERVAR O GRAFENO.	150
FIGURA 118 A) COBRE/GRAFENO/SUBSTRATO TEMPORÁRIO A FLUTUAR, B) GRAFENO E SUBSTRATO A FLUTUAR, C) AMOSTRAS DE SILÍCIO COM FILME DE COBRE SOB GRAFENO E SUBSTRATO TEMPORÁRIO. PROCESSOS EM SOLUÇÕES DE FeCl_3	150
FIGURA 119 IMAGEM ONDE SE OBSERVA UMA QUANTIDADE SUBSTANCIAL DE GRAFENO/PMMA, CADA GRAFENO COM PMMA MARCADO COM CANETA DE ACETATO, A FLUTUAR EM ÁGUA DI.....	151
FIGURA 120 PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA: A) GRAFENO+PMMA A FLUTUAR EM ÁGUA; B) GRAFENO+PMMA TRANSFERIDO COM EXCESSO DE ÁGUA NA INTERFACE COM O SUBSTRATO FINAL; C) FLUXO NA VERTICAL DE NITROGÊNIO PARA REMOÇÃO DO EXCESSO DE ÁGUA NA INTERFACE; D) GRAFENO+PMMA PLANIFICADOS NA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO FINAL.....	151
FIGURA 121 A) IMAGEM ÓTICA DA SUPERFÍCIE DO GRAFENO APÓS TRANSFERÊNCIA, COM A ORDEM DO PROCESSO DE PRÉ-TRATAMENTO REALIZADA POR DEPOSIÇÃO DE PMMA SEGUIDA POR REMOÇÃO DO GRAFENO NO LADO OPOSTO; B) ESPECTRO RAMAN DE AMBAS AMOSTRAS NO ESTUDO DA ORDEM DO PROCESSO DE PRÉ-TRATAMENTO, AZUL DA IMAGEM DA ESQUERDA E LARANJA DA IMAGEM DA DIREITA; C) SUPERFÍCIE DO GRAFENO APÓS TRANSFERÊNCIA, COM A ORDEM DO PROCESSO DE PRÉ-TRATAMENTO REALIZADA PELA REMOÇÃO DO GRAFENO NO LADO ONDE SOFRE A DISSOLUÇÃO DO COBRE SEGUIDA PELA DEPOSIÇÃO DO PMMA NO LADO OPOSTO, SOBRE O GRAFENO.....	152
FIGURA 122 IMAGENS ÓTICAS DO GRAFENO TRANSFERIDO, JÁ SEM SUBSTRATO TEMPORÁRIO, SOBRE SUBSTRATO FINAL (CONTATOS PARA FABRICAÇÃO DE TRANSÍSTORES), COM DIFERENTES TEMPERATURAS DE SECAGEM DO SUBSTRATO TEMPORÁRIO DURANTE A TRANSFERÊNCIA: A) SECAGEM A 180 °C, B) SECAGEM A 80 °C, C) SECAGEM À TEMPERATURA AMBIENTE (22 °C); D), E) E F) ESPECTROS RAMAN DOS GRAFENOS EM A), B) E C), RESPECTIVAMENTE.	153
FIGURA 123 A) GRAFENO TRANSFERIDO APÓS REMOÇÃO DO SUBSTRATO TEMPORÁRIO PARA PLATAFORMA DE TRANSÍSTOR, UTILIZANDO PROCESSO DE SECAGEM A 120 °C; 100 % DE COBERTURA DE GRAFENO, B) ESPECTRO RAMAN DO GRAFENO DA IMAGEM ÓTICA A).	154
FIGURA 124 A) MAPA DE ESPECTROS RAMAN DO GRAFENO, ONDE O GRAFENO FOI TRANSFERIDO SOBRE OURO (CONTATOS DO TRANSÍSTOR, ROXO) E ÓXIDO DE SILÍCIO (SUBSTRATO ISOLADOR DOS TRANSÍSTORES, VERDE E AMARELO), B) ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVOS DO MAPA DA FIGURA A). RAMAN: WITEC – LASER 532 NM, 1.5 mW DE POTÊNCIA DO LASER, LENTE DE MAGNITUDE 100 X, 1 AQUISIÇÃO POR PONTO DE 1.5 SEGUNDOS... 156	156
FIGURA 125 A) ESPECTROS RAMAN DO GRAFENO DA AMOSTRA DA ESQUERDA, SUBMETIDA À REMOÇÃO DO SUBSTRATO EM SOLVENTE DE ACETONA, DURANTE 1 HORA, 4 HORAS E 22 HORAS, B) IMAGEM ÓTICA DO GRAFENO SOBRE CÉLULAS SOLARES CIGS (Al_2O_3 +MO+CIGS+GRAFENO), TRATADAS COM ACETONA (ESQUERDA) E CLOROFÓRMIO (DIREITA), C) ESPECTROS RAMAN DA AMOSTRA DA DIREITA COM PROCESSOS DE REMOÇÃO DO PMMA DE 1 HORA, 4 HORAS E 22 HORAS.....	156
FIGURA 126 ESPECTROS RAMAN DO GRAFENO SOBRE OS MATERIAIS FLEXÍVEIS; A) PVDF; B) PI; C) PET.....	157
FIGURA 127 DIAGRAMA DE BARRAS PARA QUALIDADE DE COBERTURA DO GRAFENO SOBRE OS SUBSTRATOS ESTUDADOS. ÍNDICE 4 NO EIXO VERTICAL REPRESENTA COBERTURA MAIOR QUE 90 % COM GRAFENO, 3 REPRESENTA COBERTURA MAIOR QUE 50 %, 2 REPRESENTA COBERTURA MAIOR QUE 20 % E 1 COBERTURA MENOR QUE 20 %.	157



FIGURA 128 CURVAS DE TRANSFERÊNCIA DO DISPOSITIVO GFET COM A PRIMEIRA LIMPEZA COM ACETONA (PRETO) E A SEGUNDA LIMPEZA COM ACETATO DE ETILO (ROXO).....	158
FIGURA 129 SPIN-COATING PARA DEPOSIÇÃO DE RESIST NA SALA LIMPA DO INL.....	159
FIGURA 130 A) FILME DE OURO A COBRIR O GRAFENO, B) GRAFENO TRANSFERIDO E O OURO REMOVIDO POR SOLUÇÃO DE KI, C) ESPECTRO RAMAN REPRESENTATIVO DA ÁREA DO GRAFENO APÓS TRANSFERÊNCIA E REMOÇÃO DO SUBSTRATO TEMPORÁRIO.....	159
FIGURA 131 A) PDMS 5 MM SOBRE GRAFENO E A FOLHA DE COBRE AA; B) ESPETRO RAMAN DAS ZONAS CORRELACIONADAS A CORES COM A IMAGEM ÓTICA EM C), APÓS A TRANSFERÊNCIA; C) IMAGEM ÓTICA DO GRAFENO TRANSFERIDO, APÓS REMOÇÃO DO PDMS.....	160
FIGURA 132 A) COBERTURA DO GRAFENO APÓS REMOÇÃO DO PMMA POR ACETONA, ÁREA SEM GRAFENO EM DESTAQUE A AMARELO E RESÍDUOS DE PMMA A VERDE, B) ESPECTRO RAMAN DO GRAFENO APÓS A TRANSFERÊNCIA E LIMPEZA DOS SUBSTRATOS TEMPORÁRIOS PMMA 600 NM (AZUL) E AZ1505 + PMMA (1200 NM) (VERMELHO), C) COBERTURA DO GRAFENO APÓS TRANSFERÊNCIA E LIMPEZA DO AZ1505 E PMMA.....	161
FIGURA 133 IMAGENS ÓTICAS DA FOLHA DE COBRE PARCIALMENTE COBERTA COM GRAFENO.....	162
FIGURA 134 IMAGEM DE 3 NÚCLEOS DE CRESCIMENTO DE GRAFENO E O ESPECTRO RAMAN DAS RESPECTIVAS ÁREAS PERIFÉRICAS.....	162
FIGURA 135 A) IMAGEM ÓTICA DA GRADE TEM COM GRAFENO ONDE O QUADRADO VERMELHO CORRESPONDE À ÁREA ANALISADA, B) MAPA RAMAN DA ÁREA ANALISADA, C) ESPECTRO RAMAN DO GRAFENO NO COBRE E D) ESPECTRO DO GRAFENO A FLUTUAR NA GRADE DE TEM.....	163
FIGURA 136 A) GRAFENO COM SUBSTRATO TEMPORÁRIO, REMOVIDO DO CATALISADOR, B) ESQUEMA DE ELETRÓLISE NO INL, COM SOLUÇÃO DE PERSULFATO DE POTÁSSIO.....	165
FIGURA 137 A) ESQUEMA DA ELETRÓLISE; B) ESPECTROS RAMAN REPRESENTATIVOS DO GRAFENO NOS DOIS PROCESSOS; C) ESQUEMA DE DISSOLUÇÃO DO COBRE; D) COBERTURA DO GRAFENO (CINZA ESCURO ~50 %) APÓS A TRANSFERÊNCIA POR ELETRÓLISE; E) COBERTURA DO GRAFENO (ROXO ESCURO ~95 %) APÓS A TRANSFERÊNCIA POR DISSOLUÇÃO.....	166
FIGURA 138 ESQUEMA SIMBÓLICO DO A) BJT, B) FET E C) GFET.....	170
FIGURA 139 ESQUEMA TRANSVERSAL DO TRANSÍSTOR DE GRAFENO DE PORTA SÓLIDA.....	170
FIGURA 140 PROJETO DE FABRICAÇÃO DO CANAL DE GRAFENO E CONTACTOS DA FONTE E DO DRENO. EM DESTAQUE A GEOMETRIA DE UM CANAL DE GRAFENO. OS VALORES REPRESENTADOS ENCONTRAM-SE EM μM	172
FIGURA 141 A) DIAGRAMA DE FLUXO DE FABRICAÇÃO DO GFET COM DIELÉTRICO DA PORTA SÓLIDO INFERIOR E SUPERIOR; B) ESQUEMA DO MESMO TRANSÍSTOR.....	174
FIGURA 142 GFET COM Al_2O_3 COMO ÓXIDO DIELÉTRICO DO CONTACTO DA TOP GATE (TG).....	175
FIGURA 143 RUNSHEET DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE TRANSÍSTORES DE GRAFENO DE PORTA SÓLIDA.....	177
FIGURA 144 ESQUEMA DO TRANSÍSTOR DE GRAFENO COM CONTACTOS DE METAL LITOGRAFADOS APÓS A TRANSFERÊNCIA DO GRAFENO.....	178
FIGURA 145 IMAGEM ÓTICA DO CANAL DE GRAFENO COM GEOMETRIA DE CANAL: A) $3.2 \times 10 \mu\text{m}^2$ E B) $40.6 \times 10 \mu\text{m}^2$. CONTACTOS DO DRENO E DA FONTE SOBRE O GRAFENO.....	179
FIGURA 146 ESPETROS RAMAN DAS ZONAS EXPOSTAS NA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA: A) AU, SiO_2 E B) GRAFENO MULTICAMADA (MLG) E TRIPLACAMADA (TLG) NO CANAL DE UM DISPOSITIVO GFET.....	179
FIGURA 147 MAPA DE ESPETROSCOPIA RAMAN DE UM CANAL DE GRAFENO COM $40.6 \mu\text{m}$ DE COMPRIMENTO.....	180
FIGURA 148 MAPA IDENTIFICANDO 2 ZONAS FABRICADAS COM TRANSÍSTORES, COM COMPRIMENTO DE CANAL (L), NOS QUAIS SE VERIFICOU A EXISTÊNCIA DE GRAFENO NO CANAL, ATRAVÉS DA AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA DOS CANAIS: VALORES IGUAIS OU INFERIORES A $45 \text{ k}\Omega$ REPRESENTAM A PRESENÇA DE GRAFENO ENTRE O DRENO E A FONTE. A PRESENÇA É REPRESENTADA PELO VALOR 1 NA TABELA. OS TRANSÍSTORES FORAM FABRICADOS EM DOIS CONJUNTOS.....	181
FIGURA 149 A) IMAGEM DE CANAL CURTO-CIRCUITADO NA FABRICAÇÃO DO GFET; B) IMAGEM DE CANAL ABERTO DO GFET. ESTES DISPOSITIVOS FORAM FABRICADOS NO MESMO PROCESSO E SUBSTRATO, DIFERENCIADOS SOMENTE PELA GEOMETRIA DO CANAL.....	182
FIGURA 150 CURVA DE TRANSFERÊNCIA DA CORRENTE NO CANAL EM FUNÇÃO DA TENSÃO ELÉTRICA NO CONTACTO DA PORTA.....	182
FIGURA 151 A) LAYOUT DOS CANAIS DE GRAFENO, NUM TOTAL DE 416 GFET. 156 DE $12.5 \mu\text{m}$ DE COMPRIMENTO, 182 DE $25 \mu\text{m}$ E 78 DE $50 \mu\text{m}$. B) EM DESTAQUE AMPLIAÇÃO DO LAYOUT DO DISPOSITIVO, C) AMPLIAÇÃO DE UM DISPOSITIVO DE $525 \mu\text{m}$ DE COMPRIMENTO DE CANAL POR $575 \mu\text{m}$ DE LARGURA.....	183
FIGURA 152 PASSOS DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO TRANSÍSTOR DE GRAFENO PARA AMOSTRA G37. TRANSFERÊNCIA DO GRAFENO APÓS LITOGRAFIA DOS CONTACTOS DO DRENO E FONTE.....	184



FIGURA 153 ESPETRO RAMAN DO GRAFENO SOBRE UM DOS CANAIS DO DISPOSITIVO G37 (EM DESTAQUE) COM GFET.	184
FIGURA 154 HISTOGRAMA DE RESISTÊNCIAS NA AMOSTRA G37.	185
FIGURA 155 CURVAS DE TRANSFERÊNCIA DOS GFET DA AMOSTRA G37; A) DISPOSITIVO A COM 3 μA DE CORRENTE NO CANAL, $L = 50 \mu\text{m}$; B) DISPOSITIVO B COM 7 μA NO CANAL DE GRAFENO E $L = 50 \mu\text{m}$; C) DISPOSITIVO C COM COMPRIMENTO DE CANAL DE 25 μm E CORRENTE NO MESMO DE 5 μA .	185
FIGURA 156 MOBILIDADE ELETRÔNICA MÉDIA DOS GFET EM FUNÇÃO DAS DIMENSÕES DO CANAL DE GRAFENO. OS TRANSÍSTORES DE GRAFENO COM 12.5 μm DE COMPRIMENTO NO CANAL NÃO OBTVEU RESPOSTA E COM 25 μm DE COMPRIMENTO FOI OBSERVADO A MOBILIDADE EM UM ÚNICO DISPOSITIVO. PARA OS DISPOSITIVOS COM 50 μm DE COMPRIMENTO DE CANAL A MÉDIA É REFERENTE A 3 MEDIÇÕES.	186
FIGURA 157 ESPETRO RAMAN DA AMOSTRA DE GRAFENO PARA TOP GATE A) ANTES DA DEPOSIÇÃO DE Al_2O_3 ; B) DEPOIS DA LITOGRAFIA DO CONTACTO DA PORTA SUPERIOR (TOP GATE).	187
FIGURA 158 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DA AMOSTRA COM ELÉTRODO INDIVIDUAL DA PORTA ENTERRADO: A) LITOGRAFIA DO CONTACTO DA PORTA INDIVIDUAL PARA CADA TRANSÍSTOR; B) DEPOSIÇÃO DO METAL SOBRE O DIELETRICO DA PORTA; C) PADRONIZAÇÃO DOS CONTACTOS DO DRENO E FONTE PARA REMOÇÃO DO ÓXIDO DA CAMADA DIELETRICA.	187
FIGURA 159 ESQUEMA DO CONTACTO DA PORTA INDIVIDUALIZADO SOBRE O CANAL DO GRAFENO.	188
FIGURA 160 A) IMAGEM SEM DOS CONTACTOS DAS AMOSTRA DE CONTACTO DA PORTA INDIVIDUALIZADOS (IBG); B) ESPETROSCOPIA DE DISPERSÃO DE ENERGIA PARA ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO DA SUPERFÍCIE DA ZONA EM DESTAQUE NO RETÂNGULO AZUL DA IMAGEM SEM; PICOS EM DESTAQUE DO AU (0.20), Si (1.74 eV), O (0.526 eV).	189
FIGURA 161 ESPETRO DE TRANSMISSÃO DE FILME FINO DE Al_2O_3 DEPOSITADO POR ALD, MEDIÇÃO DO FEIXE TRANSMITIDO PELA AMOSTRA DE REFERÊNCIA EM ROXO.	190
FIGURA 162 A) IMAGEM ÓTICA DE UM MIM COM OURO 30 NM, Al_2O_3 20 NM E OURO 50 NM; B) IMAGEM DE CORTE DA ESTRUTURAÇÃO DO DISPOSITIVO MIM.	190
FIGURA 163 GRÁFICOS DE MEDIÇÃO DA TENSÃO ELÉTRICA DE RUPTURA PARA 3 DISPOSITIVOS MIM.	191
FIGURA 164 ESQUEMA DE CORTE DO TRANSÍSTOR COM CONTACTO DA PORTA INDIVIDUAL E DIELETRICO DE ALUMINA.	192
FIGURA 165 IMAGEM DE PROFILOMETRIA DA AMOSTRA COM CONTACTO DA PORTA INDIVIDUAL E DIELETRICO DE Al_2O_3 . O AZUL REPRESENTA OS CONTACTOS E O VERMELHO O DIELETRICO.	192
FIGURA 166 A) ESQUEMA DO SUBSTRATO PARA TRANSFERÊNCIA DE GRAFENO COM CONTACTOS DO DRENO, FONTE E PORTA, SUAS VIAS DE ACESSO ESTÃO EM DESTAQUE NA COR CINZA (AMOSTRA COM RESIST); B) GFET FABRICADOS NO INL POR LITOGRAFIA ÓTICA, OBSERVAM-SE OS CONTACTOS EM DOURADO 30 NM DE OURO E PARTE AZUL DE ALUMINA. O GRAFENO SE ENCONTRA NO CENTRO DO CANAL E PARTE DE ACESSO DO CONTACTO DO DRENO E DA FONTE; C) 416 GFET EM IMAGEM ÓTICA.	193
FIGURA 167 A) ESPETRO RAMAN REPRESENTATIVO DO GRAFENO NO CANAL; B) IMAGEM ÓTICA DO CANAL DE GRAFENO COM DIELETRICO EM ALUMINA, AMPLIAÇÕES DE 100 X E 50 X.	193
FIGURA 168 HISTOGRAMA DE RESISTÊNCIAS DOS CANAIS DOS TRANSÍSTORES DA AMOSTRA G47.	194
FIGURA 169 CURVA DE TRANSCONDUÇÃO REPRESENTATIVA DE UM GFET NA MATRIZ DE TRANSÍSTORES DA AMOSTRA G47 E UMA HISTERESE DE 5 V.	194
FIGURA 170 A) IMAGEM DO CAD COM TRANSÍSTORES DE GRAFENO DE GEOMETRIA DE 50 μm DE LARGURA POR 50 μm DE COMPRIMENTO; B) EQUIPAMENTO DE MEDIÇÃO ELÉTRICA DOS TRANSÍSTORES DE GRAFENO.	196
FIGURA 171 IMAGENS ÓTICAS DA SEQUÊNCIA DE FABRICAÇÃO DOS TRANSÍSTORES DE GRAFENO, APÓS A) TRANSFERÊNCIA, B) PADRONIZAÇÃO DOS CONTACTOS E C) LITOGRAFIA DOS CONTACTOS.	196
FIGURA 172 ESPETROS RAMAN DE TODA ÁREA NUM CANAL DE GRAFENO EM ANÁLISE DA AMOSTRA G29. GRAFENO NO COBRE É REPRESENTADO PELO ESPECTRO ROSA COM LUMINESCÊNCIA, O GRAFENO APÓS A TRANSFERÊNCIA É REPRESENTADO NO ESPECTRO AZUL, O GRAFENO APÓS O ETCHING É REPRESENTADO NO ESPECTRO VERMELHO E NA ÁREA SEM GRAFENO EM PRETO.	197
FIGURA 173 HISTOGRAMA DAS RESISTÊNCIAS ELÉTRICAS DOS TRANSÍSTORES DE GRAFENO NA AMOSTRA G29 (MÁXIMO 50 $\text{k}\Omega$).	197
FIGURA 174 HISTOGRAMA DAS RESISTÊNCIAS ELÉTRICAS DOS TRANSÍSTORES DE GRAFENO NA AMOSTRA G29 (MÁXIMO 5 $\text{k}\Omega$). CONTORNO DA DISTRIBUIÇÃO LOGNORMAL DA RESISTÊNCIA ELÉTRICA DO CANAL EM AZUL.	198
FIGURA 175 GRÁFICOS DE CONDUTÂNCIA A) DOS TRANSÍSTORES COM RESISTÊNCIAS NA FAIXA DOS 1.5 $\text{k}\Omega$ E NORMALIZADOS NO MENOR VALOR DE TENSÃO ELÉTRICA NO PONTO DE DIRAC; B) DO MELHOR TRANSÍSTOR OBTIDO.	199
FIGURA 176 GFET FABRICADO COM GRAFENO CRESCIDO EM COBRE RECICLADO.	200



FIGURA 177 ESPETRO RAMAN REPRESENTATIVO DA SUPERFÍCIE DO CANAL DE GRAFENO DA AMOSTRA G30.	200
FIGURA 178 HISTOGRAMA DAS RESISTÊNCIAS ELÉTRICAS DOS TRANSÍSTORES DE GRAFENO NA AMOSTRA G30 (MÁXIMO 5 K Ω) E A DISTRIBUIÇÃO DE LOG-NORMAL DOS VALORES DAS RESISTÊNCIAS ELÉTRICAS NOS GFET.....	201
FIGURA 179 CURVAS DE TRANSFERÊNCIA PARA O GRAFENO DO TRANSÍSTOR L2C8, TRATADO TERMICAMENTE EM 4 TEMPERATURAS. VALORES DE MOBILIDADE NO EIXO DIREITO.....	201
FIGURA 180 GRÁFICO DE RESULTADOS DE MOBILIDADE ELETRÔNICA E COBERTURA DE GRAFENO.	202
FIGURA 181 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DO SUBSTRATO G48.....	203
FIGURA 182 A) HISTOGRAMA DAS RESISTÊNCIAS DOS CANAIS DE GRAFENO. O HISTOGRAMA EM DESTAQUE CONSIDERA RESISTÊNCIAS ATÉ 1000 Ω . TAXA DE COBERTURA COM RESISTÊNCIA MÁXIMA EM 5 K Ω É DE 90.87 %. B) ESQUEMA DAS GEOMETRIAS DO CANAL PARA 3 VALORES DE COMPRIMENTO DE CANAL (50, 25 E 12.5 MM).....	204
FIGURA 183 ESPETROS RAMAN REPRESENTATIVO DA AMOSTRA G48 DO GRAFENO SOBRE O CANAL.....	205
FIGURA 184 CURVA DE TRANSFERÊNCIA DO TRANSÍSTOR L1C4 COM 12.5 MM DE COMPRIMENTO DE CANAL.....	205
FIGURA 185 CURVA DE TRANSFERÊNCIA, DEPOIS DE TRATAMENTO COM ACETATO DE ETILO, DOS TRANSÍSTORES A) L2C5 E B) L2C11 AMBOS COM 12.5 MM DE COMPRIMENTO DE CANAL.....	206
FIGURA 186 EFEITO DO PLASMA DE OXIGÊNIO E DO ÁCIDO NA RECICLAGEM DO COBRE; A) XEDS PARA ANÁLISE DO TRATAMENTO DA FOLHA DE COBRE RECICLADA (EM B) COM ACOH [2 %] DURANTE 18 HORAS, SEM O PROCESSO DE TRATAMENTO COM PLASMA DE OXIGÊNIO E DA SUPERFÍCIE DO COBRE APÓS O PLASMA DE OXIGÊNIO (EM D); B) IMAGEM SEM DA FOLHA DE COBRE MOSTRANDO AS ÁREAS USADAS PELO XEDS, EM A); C) IMAGEM SEM DA FOLHA DE COBRE TRATADA COM HCL [2 %] POR 30 MINUTOS, SEM TRATAMENTO COM PLASMA DE OXIGÊNIO, IMAGEM ÓTICA DA FOLHA É MOSTRADA EM ANEXO; D) IMAGEM SEM DE UMA NOVA FOLHA DE COBRE SUBMETIDA AO PLASMA DE OXIGÊNIO, MOSTRANDO A ÁREA SELECIONADA PARA A ANÁLISE DE XEDS EM A); E) IMAGEM SEM DE UMA FOLHA DE COBRE RECICLADA COM PLASMA DE OXIGÊNIO E COM ACOH [2 %]; F) IMAGEM SEM DA FOLHA DE COBRE RECICLADA COM PLASMA DE OXIGÊNIO E SOLUÇÃO DE HCL [2 %] EM 7 MINUTOS, E IMAGEM ÓTICA DA FOLHA DEPOIS DE 7 MINUTOS DE TRATAMENTO. (EDS OXFORD X-ACT / SEM FEI NOVA NANOSEM).....	207
FIGURA 187 IMAGENS AFMA) DA ALTURA DA SUPERFÍCIE DE UMA NOVA FOLHA DE COBRE; B) DA ALTURA DA SUPERFÍCIE DE UMA FOLHA DE COBRE RECICLADA COM PLASMA DE OXIGÊNIO E SOLUÇÃO DE ACOH [2 %], DURANTE 18 HORAS; C) DA ALTURA DA SUPERFÍCIE DE UMA FOLHA DE COBRE RECICLADA COM PLASMA DE OXIGÊNIO E SOLUÇÃO DE HCL [2 %], DURANTE 30 MINUTOS. (EQUIPMENT: BRUKER DIMENSION ICON, TIP: NANOSENSORS PPP-NCHR TAPPING MODE, 324 KHZ).....	208
FIGURA 188 ESPETROS RAMAN DE AMOSTRAS DE GRAFENO CRESCIDAS POR ET EM: A) FOLHA NOVA DE COBRE DE 98.5 % DE PUREZA; B) FOLHA DE COBRE RECICLADA POR ACOH E HCL POR UMA ÚNICA VEZ A PARTIR DE UMA FOLHA NOVA DE COBRE DE 98.5 % DE PUREZA; C) FOLHA RECICLADA POR HCL 2 VEZES A PARTIR DE UM COBRE RECICLADO POR HCL 1 VEZ E ESTE A PARTIR DE UMA AMOSTRA NOVA DE 98.5 %. AMOSTRAS TRANSFERIDAS SOBRE OS SEUS SUBSTRATOS FINAIS: D) GRAFENO CRESCIDO EM COBRE NOVO; E) GRAFENO CRESCIDO EM COBRE RECICLADO UMA VEZ PELOS DOIS TIPOS DE ÁCIDOS; F) GRAFENO CRESCIDO EM COBRE RECICLADO DUAS VEZ PELA SOLUÇÃO DE HCL 2 %.	208
FIGURA 189 HISTOGRAMA DAS AMOSTRAS GFET DE GRAFENO CRESCIDO EM COBRES RECICLADOS.	209
FIGURA 190 CURVAS DE TRANSFERÊNCIA COMPARATIVAS DE GFET COM GRAFENOS CRESCIDOS EM COBRES RECICLADOS; A) COMPARAÇÃO ENTRE A RECICLAGEM EM SOLUÇÃO DE ACOH [2 %] (VERMELHO) E HCL [2 %] (AZUL); B) COMPARAÇÃO ENTRE A RECICLAGEM 2 VEZES EM SOLUÇÃO DE HCL [2 %] (VIOLETA) E RECICLAGEM DE 1 VEZ EM SOLUÇÃO DE HCL [2 %] (AZUL).	210
FIGURA 191 CURVAS DE TRANSFERÊNCIA COM VALORES DE RESISTÊNCIA E AS RESPECTIVAS MOBILIDADES ELETRÔNICAS DAS AMOSTRAS DE GRAFENO CRESCIDAS EM COBRES RECICLADOS COM SOLUÇÕES ÁCIDAS.	211
FIGURA 192 RESULTADOS DE COBERTURA DE GRAFENO NO CANAL DO TRANSÍSTOR E MOBILIDADE ELETRÔNICA NAS AMOSTRAS FABRICADAS NO INL. G47, G49 E G50 REPRESENTA ESTATÍSTICA PARA RESISTÊNCIA MÁXIMA DE 10 K Ω	211
FIGURA 193 ESQUEMA DO TRANSÍSTOR DE EFEITO DE CAMPO COM DESTAQUE (CASTANHO) DO DIELETRICO DA LÍQUIDO.	214
FIGURA 194 FIGURA DA CAMADA DUPLA DE CARGA NA INTERFACE DO CANAL DO TRANSÍSTOR. SEPARAÇÃO DAS CARGAS PELA DOPAGEM DO MATERIAL DO CANAL OU PELA TENSÃO ELÉTRICA NO DIELETRICO.....	215
FIGURA 195 ESQUEMA DE DISTRIBUIÇÃO DE CARGA NO ELÉTRODO/ELETRÓLITO; A) EM CARGA; B) CARREGADO; C) EM DESCARGA.	216
FIGURA 196 ESQUEMA DE UM TRANSÍSTOR DE PORTA LÍQUIDA DE GRAFENO EGFET.	218
FIGURA 197 A) AUTOCAD DOS TRANSÍSTORES PARA LITOGRAFIA NO INL COM OS CONTACTOS DO DRENO, FONTE E PORTA PLANARES E INTEGRADOS; B) OPÇÃO DO CONTACTO DA PORTA CIRCULAR NA ÁREA MAIOR EM AMARELO.....	219
FIGURA 198 2 PROTÓTIPOS DE ANÁLISE BIOSSENSORA COM UTILIZAÇÃO DE PC-BOARD.	220



FIGURA 199 A) TRANSÍSTOR DE PORTA LÍQUIDA COM FIO COMO CONTACTO DA PORTA; B) CONTACTO DA PORTA PLANAR.	220
FIGURA 200 ESQUEMA PLANAR DOS 3 CONTACTOS DO EGFET E ALUMINA COMO CAMADA DE PASSIVAÇÃO.	221
FIGURA 201 CURVAS DE TRANSFERÊNCIA DOS EGFET COM CONTACTOS DA PORTA INTEGRADOS E FIOS ELÉTRICOS.	221
FIGURA 202 RUNSHEET PARA CONTROLO DE PROCESSO.	222
FIGURA 203 A) CONTACTOS LITOGRAFADOS DE OURO E CRÓMIO (30 NM E 3 NM, RESPECTIVAMENTE) SOBRE BOLACHA DE Si/SiO_2 (AMOSTRA W19), B) IMAGEM SEM DE A).	224
FIGURA 204 SEIS DIFERENTES ZONAS LITOGRAFADAS NA BOLACHA DE 200 MM DE SILÍCIO.	225
FIGURA 205 LITOGRAFIA DAS ÁREAS PARA DEPOSIÇÃO DO NITRETO DE SILÍCIO E ÓXIDO DE SILÍCIO EM TORNO DA CAMADA DE BLOQUEIO.	225
FIGURA 206 IMAGEM ÓTICA DA LITOGRAFIA DAS MÚLTIPLAS CAMADAS.	226
FIGURA 207 A) IMAGEM DE LIFT-OFF; B) PADS EM DESTAQUE NA PARTE ABAIXO DE CADA CHIP.	226
FIGURA 208 IMAGEM ÓTICA DOS CONTACTOS DO DRENO, FONTE E O CANAL DO GFET.	227
FIGURA 209 BOLACHA COM 41 CHIPS COM GRAFENO EM 123 EGFET, GEOMETRIA DE 25/75 MM (W/L).	228
FIGURA 210 MAPA DE RESISTÊNCIA DOS CANAIS DE GRAFENO ANTES E DEPOIS DO PROCESSO DE REMOÇÃO DA CAMADA DE PASSIVAÇÃO. AS CORES EM CINZA ESCURO REPRESENTAM ZONAS SEM GRAFENO, ATRAVÉS DE VALORES DE RESISTÊNCIA QUE REPRESENTAM CIRCUITO ABERTO; EM PRETO SÃO ZONAS FORA DA ÁREA DE LITOGRAFIA DA BOLACHA; CINZA CLARO CURTO CIRCUITO (NÃO HOUVE CURTO CIRCUITO NESTA AMOSTRA), TONS DE VERDE REPRESENTAM BOA CONDUTIVIDADE DO GRAFENO, VERDE CLARO MAIS RESISTIVO; EM AZUL REPRESENTA UM AUMENTO DA RESISTÊNCIA; LARANJA E VERMELHO BAIXA QUALIDADE DO GRAFENO.	229
FIGURA 211 HISTOGRAMA DE RESISTÊNCIAS ELÉTRICAS DA AMOSTRA W17 ANTES (AMOSTRA A) E DEPOIS (AMOSTRA B) DA REMOÇÃO DA CAMADA DE PASSIVAÇÃO Al_2O_3 POR SPIN-DEVELOPMENT (KOH). AS LINHAS A CHEIO SÃO REFERENTES ÀS DISTRIBUIÇÕES DE PROBABILIDADE DE RESISTÊNCIA DOS CANAIS DE GRAFENO QUE SÃO REPRESENTADAS POR UMA DISTRIBUIÇÃO LOG-NORMAL.	229
FIGURA 212 MAPA DE RESISTÊNCIAS PARA BOLACHA DE 200 MM A) ANTES DA LITOGRAFIA DE GRAFENO; B) APÓS LITOGRAFIA DO GRAFENO. AS CORES EM PRETO E ROXO REPRESENTAM ZONAS SEM GRAFENO, ATRAVÉS DE VALORES DE RESISTÊNCIA QUE REPRESENTAM CIRCUITO ABERTO; EM AMARELO SÃO ZONAS FORA DA ÁREA DE LITOGRAFIA DA BOLACHA; CINZA CLARO REPRESENTA CURTO CIRCUITO, TONS DE VERDE REPRESENTAM BOA CONDUTIVIDADE DO GRAFENO; EM AZUL REPRESENTA UM AUMENTO DA RESISTÊNCIA; LARANJA E VERMELHO BAIXA QUALIDADE DO GRAFENO.	230
FIGURA 213 A) ESPETRO RAMAN DA MÉDIA DOS ESPECTROS DE CADA CLUSTER USADO PARA CONSTRUIR A IMAGEM EM B) DA BOLACHA W19. COMPRIMENTO DO CANAL DE 12.50 MM; B) MAPA RAMAN ADQUIRIDO EM VARREDURA DE ÁREA ELEVADA ($110 \times 90 \text{ mm}^2$). AS CORES SÃO RESULTADOS DA COMBINAÇÃO DE 3-CLUSTERS DA ANÁLISE EM FUNÇÃO DO ESPETRO BASE DE CADA PONTO NA VARREDURA.	231
FIGURA 214 DUAS EDL FORMADAS ENTRE AS INTERFACES GRAFENO-ELETRÓLITO E ELETRÓLITO-CONTACTO DA PORTA.	232
FIGURA 215 CURVAS DE TRANSFERÊNCIA PARA TRÊS TIPOS DE GEOMETRIAS DE CANAL DE GRAFENO: $W/L = 12, 6, 3$.	233
FIGURA 216 CURVAS DE TRANSFERÊNCIA PARA DIVERSOS VALORES DE TENSÕES ELÉTRICAS NO CANAL DE GRAFENO. $V_{DS} = 0.2, 0.4, 0.6$ E 0.8 mV NOS DIPOSITIVOS COM $W/L = 6$.	233
FIGURA 217 CURVAS DE TRANSCONDUCTÂNCIA PARA DIVERSOS VALORES DE TENSÕES ELÉTRICAS NO CANAL DE GRAFENO. $V_{DS} = 0.2, 0.4, 0.6$ E 0.8 mV PARA $W/L = 6$.	234
FIGURA 218 CURVA DE TRANSFERÊNCIA DO ESTUDO DA FORÇA IÔNICA NO CANAL DE GRAFENO. DIMENSÕES DO CANAL DO EGFET ($W/L = 6$) OBTIDA PARA DIFERENTES FORÇAS IÔNICAS DO ELETRÓLITO DO CONTATO DA PORTA ($[NaCl] = 1.5, 15$ AND 150 mM). O MOVIMENTO ENTRE AS CURVAS ESTABELECIDAS PARA AS CONCENTRAÇÕES DE 1.5 AND 15 mM , É DEFINIDA EM $\sim -0.08 \text{ V}$ E SIMILAR ENTRE AS CONCENTRAÇÕES 15 AND 150 mM .	235
FIGURA 219 CURVA DE TRANSFERÊNCIA DO GFET FABRICADO NO INL (AZUL) E SIMULAÇÃO COM O MODELO DE ESPALHAMENTO RESSONANTE (PRETO).	238
FIGURA 220 GFET DE PORTA LÍQUIDA COM UM FIO DE Pt COMO O CONTATO DA PORTA.	243
FIGURA 221 CURVA DA RESISTÊNCIA DO CANAL DE GRAFENO EM FUNÇÃO DA TENSÃO ELÉTRICA DA PORTA, PARA 4 ANÁLISES; 2 EM ÁGUA PARA LIMPEZA E DUAS COM CONCENTRAÇÕES DE MICROCISTINA: $1x = 10 \text{ mg/mL}$ E $0.5x = 5 \text{ mg/mL}$.	244
FIGURA 222 FUNCIONALIZAÇÃO DO GFET COM PBSE.	247



FIGURA 223 GRÁFICO DAS CURVAS DE TRANSFERÊNCIA CORRESPONDENTES À ANÁLISE DE CONCENTRAÇÃO DE MOLÉCULAS DE NEUROSERPINA EM GFET. PBS 1.5 MM E ANÁLISES DE CONCENTRAÇÕES EM DÉCADAS DE 0.01 ATÉ 10 NG/ML DE SERPINA.....	247
FIGURA 224 CURVAS DE TRANSFERÊNCIA DO TRANSÍSTOR DE GRAFENO DE $I_{DS}(V_G)$ PARA ANÁLISE DE FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO GFET, EM FUNÇÃO DO GRAFENO PRISTINO, +PBSE, +A _B , A _B +BLOCK. SOLUÇÃO TAMPÃO DE PBS 10 MM.....	249
FIGURA 225 CURVAS DE TRANSFERÊNCIA PARA A DETECÇÃO DE MMP-9 COM 4 CONCENTRAÇÕES DIFERENTES: A) 0.01 NG/ML; B) 0.1 NG/ML; C) 1 NG/ML E D) 10 NG/ML. TODAS AS CURVAS ESTÃO COLOCADAS EM REFERÊNCIA AO GFET SEM ANTÍGENO (PRETO).....	249
FIGURA 226 VARIAÇÃO DO PONTO DE DIRAC, TENSÃO ELÉTRICA, EM FUNÇÃO DA [MMP-9]. A BARRA DE ERROS É O DESVIO PADRÃO PARA UMA AMOSTRAGEM DE 3 DISPOSITIVOS PARA CADA CONCENTRAÇÃO.....	250
FIGURA 227 ESQUEMATIZAÇÃO DOS TRANSÍSTORES DE GRAFENO COM PBSE, SSDNA (DNA LIGANTE) E CDNA (ANALITO).....	251
FIGURA 228 CURVAS DE TRANSFERÊNCIA DE GFET PARA DETECÇÃO DE: A) CDNA _{PM} E B) DNA _{SNP}	252
FIGURA 229 ANÁLISE DE VARIAÇÃO DO PONTO DE DIRAC PARA [CDNA] EM GFET. A BARRA EM AMARELO É A ANÁLISE DE CONCENTRAÇÃO DO ANALÍTO E A BARRA EM VERMELHO É O TESTE NEGATIVO COM ALTERAÇÃO DE UM PAR DE NUCLEOTÍDEO. AS BARRAS SÃO DESVIOS PADRÕES UTILIZADO EM CADA MEDIÇÃO DE CADA CONCENTRAÇÃO.....	252



II. Índice de tabelas

TABELA 1 EXEMPLO DE MATERIAIS PLANARES MAIS CONHECIDOS, ONDE OS MATERIAIS EM AZUL CLARO SÃO ESTÁVEIS NO AR A PRESSÃO ATMOSFÉRICA E TEMPERATURA AMBIENTE, EM VERDE SÃO OS MATERIAIS COM PROBABILIDADE DE ESTABILIDADE NO AR A PRESSÃO ATMOSFÉRICA E TEMPERATURA AMBIENTE, EM LARANJA MATERIAIS QUE SÃO ESTÁVEIS EM ATMOSFERA CONTROLADA POR GASES INERTES E AZUL ESCURO MATÉRIAS 3D QUE PODEM SER ESFOLIADOS EM MATERIAIS 2D.....	2
TABELA 2 APLICAÇÕES POSSÍVEIS PARA O GRAFENO E SEUS PARÂMETROS.....	7
TABELA 3 TÉCNICAS PRINCIPAIS DE CRESCIMENTO DE GRAFENO.....	11
TABELA 4 SUMÁRIO DA QUALIDADE DOS RESULTADOS DAS TÉCNICAS EMPREGADAS NA TRANSFERÊNCIA DO GRAFENO.....	13
TABELA 5 CARACTERÍSTICAS DOS EQUIPAMENTOS PARA DEPOSIÇÃO DE FILME FINOS NA FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS DE GRAFENO.....	26
TABELA 6 PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DOS FILMES FINOS.....	27
TABELA 7 ENERGIAS RELATIVAS DE ENTALPIA DE FORMAÇÃO DE ESTRUTURAS MOLECULARES.....	31
TABELA 8 VALORES DA VARIAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS NA FORMAÇÃO DE MOLÉCULAS A 298 K.....	37
TABELA 9 VALORES DE REFERÊNCIA PARA AS QUANTIDADES DE PARTÍCULAS NO AR POR UNIDADE DE VOLUME NA CLASSIFICAÇÃO DE SALAS LIMPAS; A) NORMA ISO; B) COMPARAÇÃO ENTRE NORMA ISO E NORMA AMERICANA.....	54
TABELA 10 MATERIAIS MAIS USADOS NA LITOGRAFIA NO INL: SUBSTRATO, RESIST, REVELADOR E METAIS. AZ1505 (POSITIVO), ESPESURAS 600 NM PARA ION MILL OU 1000 NM PARA LIFT-OFF; AZP4110 (POSITIVO) 1,2 μM E 2 μM PARA RIE; AZ9260 (POSITIVO) 4 E 8 μM ; SU-8 (NEGATIVO), VÁRIAS ESPESURAS ATÉ 150 μM	62
TABELA 11 PERFIL DO RESIST NO FINAL DA REVELAÇÃO, DE ACORDO COM O TIPO DE RESIST E EXPOSIÇÃO UTILIZADOS.....	65
TABELA 12 RESISTS, SENSIBILIDADE E RESOLUÇÃO PARA LITOGRAFIA DE FEIXE DE ELETRÕES (50 KV) [EMPRESA ALLRESIST].....	68
TABELA 13 EXEMPLOS DE SOLUÇÕES PARA REMOÇÃO DE ALUMÍNIO E SILÍCIO, RESPETIVAMENTE.....	74
TABELA 14 CARACTERÍSTICAS DAS TÉCNICAS MAIS COMUNS DE DEPOSIÇÃO DE FILME FINO DE GRAFENO.....	117
TABELA 15 PARÂMETROS DAS DEPOSIÇÕES.....	130
TABELA 16 PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO DE GRAFENO ATRAVÉS DO NÍQUEL COMO SUBSTRATO CATALISADOR E AUXÍLIO DE PLASMA. PRESSÃO DE DEPOSIÇÃO DE 0.11 mTorr E ESPESSURA DE FILME DE 50 NM.....	134
TABELA 17 PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO DE GRAFENO COM CAIXA DE CONFINAMENTO EM GRAFITE.....	142
TABELA 18 QUALIDADE DA COBERTURA DE GRAFENO SOBRE DIFERENTES SUBSTRATOS FINAIS, Si, TiO ₂ , SiO ₂ , VIDRO E Al ₂ O ₃	155
TABELA 19 GFETs FABRICADOS E TESTADOS NESTA TESE.....	171
TABELA 20 ESTATÍSTICA DE REMOÇÃO DA ALUMINA EM AZ400K.....	191
TABELA 21 RESULTADOS DE COBERTURA COM GRAFENO NO CANAL DO TRANSÍSTOR E MOBILIDADE ELETRÔNICA DOS BURACOS E ELETRÕES, NAS AMOSTRAS FABRICADAS NO INL. G47* REPRESENTA ESTATÍSTICA PARA RESISTÊNCIA MÁXIMA DE 10 k Ω	202
TABELA 22 RESULTADOS OBTIDOS COM A CURVA DE AJUSTE PARA EXTRAÇÃO DA CAPACITÂNCIA E OS VALORES CALCULADOS DAS MOBILIDADES DE CARGA DOS ELETRÕES E BURACOS.....	239
TABELA 23 PARÂMETROS E RESULTADOS DAS DEPOSIÇÕES QUÍMICAS DE GRAFENO.....	265





III. Siglas e abreviaturas

2D	Duas dimensões
AA	AlfaAesar empresa
ABNT	Agência Brasileira de Normas Técnicas
AC	Corrente elétrica alternada (<i>Alternated Current</i>)
ADDA	<i>3-amino-9-methoxy-2,6,8-trimethyl-10-phenyldeca-4,6-dienoic acid</i>
AFM	Microscopia de força atômica (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
ALD	Deposição por camada atômica (<i>Atomic Layer Deposition</i>)
AVC	Acidente vascular cerebral
AZ1505	<i>Resist</i> para fotolitografia
AZ400K	Revelador
BHV1	Vírus de herpes bovina (<i>Bovine Herpes Virus</i>)
BJT	Transistor de junção bipolar (<i>Bipolar Junction Transistor</i>)
BSA	Albumina de soro bovino (<i>Bovine serum albumin</i>)
CAD	Desenho assistido por computador (<i>Computer-aided design</i>)
CCD	Dispositivos de carga acoplada (<i>Coupled Charge Devices</i>)
cDNA	DNA Complementar (<i>Complementary DNA</i>)
CIGS	Células solares de (Cu(In, Ga)Se ₂)
CMOS	Semicondutor complementar de óxido metálico (<i>Complementary Metal Oxide Semiconductor</i>)
CVD	Deposição química de vapores (<i>Chemical Vapor Deposition</i>)
CVD-Gx	Filme de cobre para deposição de grafeno em CVD número x
DB	Ligações pendentes (<i>Dangling Bonds</i>)
DC	Corrente elétrica constante (<i>Direct current</i>)
DDT	<i>1-dodecanethiol</i>
DI	Deionizada
DMC	Dicalcogeneto Metal
DMF	Dimetilformamida
DNA	Ácido desoxirribonucleico (<i>deoxyribonucleic acid</i>)
DNQ	Diazonaftoquinona
DOF	Profundidade do foco (<i>depth of focus</i>)
DOS	Densidade de estados (<i>Density Of States</i>)
DRIE	Remoção profunda por iões reactivos (<i>Deep Reactive Ion Etching</i>)



DWL	Laser de escrita direta (<i>Direct Write Laser</i>)
EDL	Dupla camada eléctrica (<i>Electric Double Layer</i>)
EDS	Espectroscopia Eletrónica de Dispersão (<i>Electronic Dispersion Spectroscopy</i>)
EGFET	Transistor de efeito de campo de contato da porta eletrolítico (<i>Electrolyte-Gated Field Effect Transistor</i>)
ELISA	Ensaio de Imunoabsorção Enzimática (<i>Enzyme-Linked Immunosorbent Assay</i>)
EQ	Sensores eletroquímicos
ET	Forno EasyTube
ETA	(Etanolamina) <i>Ethanolamine</i>
EtX	Amostra de grafeno depositada no ET número x
EUA	Estados Unidos da América
<i>fcc</i>	Estrutura cúbica de faces centradas (<i>Face Centered Cubic structure</i>)
FED STD	Padrão Federal (<i>Federation Standard</i>)
<i>FET</i>	Tecnologia Futura e Emergente (<i>Future and Emerging Technology</i>)
FET	Transístor de efeito de campo (<i>Field Effect Transistor</i>)
GF	Grafeno
GFe	GoodFellow (empresa)
GFET	Transístor de efeito de campo de grafeno (<i>Graphene-FET</i>)
GFx	Folha de cobre para deposição de grafeno número x
GMP	Boas práticas de fabricação (<i>Good Manufacturing Practices</i>)
GNix	Amostra de grafeno sobre níquel número x
GO	Óxido de grafeno
Gx	Amostra de Grafeno número x
h-BN	Nitreto de boro hexagonal (<i>hexagonal – Boron Nitride</i>)
HDPE	Polietileno de alta densidade (<i>High Density Polyethylene</i>)
HEPA	Alta eficiência de ar particulado (<i>High Efficiency Particulate Air</i>)
HMDS	Hexametildisilazano (<i>hexamethyldisilazane</i>)
HOPG	Grafite pirolítica altamente ordenada (<i>Highly Ordered Pyrolytic Graphite</i>)
HSQ	<i>Resist</i> negativo
HV	Alto Vácuo (<i>High Vacuum</i>)
HVAC	Controle de alta precisão (<i>High Values Accuracy Control</i>)
HW-CVD	CVD de filamento aquecido (<i>Hot Wire Chemical Vapor Deposition</i>)
IgE	Imunoglobina E

INL	Laboratório Ibérico Internacional de Nanotecnologia (Iberian International Nanotechnology Laboratory)
IPA	Isopropanol
ISO	Organização Internacional de Normalização (<i>International Organization for Standardization</i>)
LDPE	Polietileno de baixa densidade (<i>Low Density Polyethylene</i>)
LV	Baixo Vácuo (<i>Low Vacuum</i>)
MFC	Controlador de Fluxo de Massa (<i>Mass Flow Controller</i>)
MIM	Metal-Isolador-Metal
MLG	Múltiplas camadas de grafeno (<i>multi-layer graphene</i>)
MMP-9	<i>Matrix Metalloproteinase 9</i>
MOCVD	CVD Organicometálicos (<i>Metal Organic-CVD</i>)
MOMBE	Molecular organicometálicos (<i>Metal Organic Molecular</i>)
NA	Abertura ótica
NBR	Norma brasileira
NMOS	MOS tipo-n
OFF	Desligado
OUTPUT	Sinal de saída
PBS	Solução tampão salina de fosfatase (<i>Phosphatase Buffer Saline</i>)
PBSE	1 - Pyrenebutanoic acid, succinimidyl ester
PCR	Reação em cadeia de polimerase (<i>Polimerase Chain Reaction</i>)
PDMS	Dimetil polissiloxano (<i>Polydimethylsiloxane</i>)
pDNA	Sonda de DNA (<i>Probe DNA</i>)
PECVD	Deposição química de vapores assistida por plasma (<i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>)
PET	Tereftalato de polietileno (Polyethylene therephthalate)
PI	Poliimida (<i>Polyimide</i>)
PLA	Poliácido láctico (<i>poly(lactide acid)</i>)
PLC	Controlador Lógico Programável (<i>Programmable Logic Controller</i>)
PM	Combinação Perfeita (<i>Perfect Match</i>)
PMMA	Polimetil-metacrilato (<i>Poly methylmethacrylate</i>)
PMOS	MOS tipo-p
pNEB	Plasmídeo NEB
PS	Poliestireno (<i>Polystyrene</i>)



PVD	Deposição Física de Vapores (<i>Physical Vapor Deposition</i>)
PVDF	Fluoreto de polivinilideno (<i>Polyvinylidene fluoride</i>)
PVDF-TrFE	Poli (Fluoreto de vinilideno e trifluoretileno) (<i>Poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene)</i>)
rf-PECVD	Deposição PECVD assistida por plasma de radio frequência (<i>radio frequency-PECVD</i>)
rGO	Óxido de grafeno reduzido (<i>Reduced Graphene Oxide</i>)
RIE	Remoção reactiva por iões (<i>Reactive Ion Etching</i>)
RPM	Rotações Por Minuto
RR	Roth&Rau CVD
RT	Temperatura ambiente (<i>Room Temperature</i>)
SA	Auto-formado (<i>Self-Assembled</i>)
SAM	Monocamada auto-formada (<i>self-assembled monolayer</i>)
SEM	Microscopia Eletrónica de Varrimento (<i>Scanning Electronic Microscopy</i>)
SGFET	Transistor de efeito de campo de contato da porta em solução (<i>solution-gated field effect transistor</i>)
SIMS	Espectrômetro de massa por iões secundários (<i>Secondary Ion Mass Spectrometry</i>)
SLG	Monocamada de grafeno (<i>Single Layer Graphene</i>)
SNP	Polimorfismo de nucleotídeo único (<i>Single nucleotide polymorphism</i>)
ssDNA	DNA de cadeia simples (<i>Single stranded DNA</i>)
T-CVD	Deposição térmica de grafeno por CVD (<i>Thermal-CVD</i>)
TEM	Microscopia Eletrónica de Transmissão (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
TMD	Metais de transição dicalcogenetos (<i>Transition metal dichalcogenide</i>)
tPA	Ativador do plasminogénio tecidual (<i>Tissue Plasminogen Activator</i>)
T-PECVD	Deposição térmica de grafeno por CVD assistida por plasma (<i>Thermal-PECVD</i>)
ULPA	Ultra baixa eficiência de ar particulado (<i>Ultra-Low Particulate Air</i>)
UM	Universidade do Minho
US	Estados Unidos (<i>United States</i>)
UV	Ultra-violeta
VBNC	Viável mas não cultivável (<i>Viable But Nonculturable</i>)
XEDS	Espectroscopia de Raios-X por dispersão de energia (<i>X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy</i>)
XRD	Difração de Raios-X (<i>X-Ray Diffraction</i>)

IV. Símbolos

\tilde{T}_e	Temperatura do elétron	eV
\vec{B}	Campo magnético	T
\vec{E}	Campo elétrico	V/m
F_{hkl}	Intensidade de interferência	
\vec{G}	Múltiplo do vector espaço recíproco	
\vec{P}	Polarização	
\vec{k}	Vector espaço recíproco	/m
A	Área da superfície	m ²
a	Parâmetro de rede da estrutura cristalina	nm
a ₀	Parâmetro de rede do grafeno	nm
At	Tempo de aquisição	s
b	Largura da bainha do plasma	nm
b	Parâmetros da rede recíproca da estrutura cristalina	nm
BZ	Zona de Brillouin	
c	Capacitância	F/m ²
c	Velocidade da luz	3×10 ⁸ m/s
C	Capacidade elétrica	F
[C]	Concentração	/m ³
C _{EDL}	Capacidade da camada dupla elétrica	F
c _{EDL}	Capacitância da camada dupla elétrica	F/m ²
c _g	Capacidade geométrica	F
COR	Correlação	
c _q	Capacitância quântica do grafeno	F
D	Diâmetro	m
d	Espessura	nm
d _{rate}	Taxa de remoção	nm/s
e	Carga elementar do elétron	C
E _F	Energia de Fermi	eV
E-k	Relação de dispersão	eV
F	Foco	m
g ₀	Condutância quântica	S/m ²
g _m	Transcondutância	S/V



\hbar	Constante de Planck	$6.62607004 \times 10^{-34} \text{ m}^2\text{kg/s}$
H	Intensidade de detecção na espectroscopia Raman	counts
I	Carga iônica	C/m^3
I	Intensidade	
I_{DS}	Corrente eléctrica entre os contatos do dreno e fonte	A
I_{GS}	Corrente eléctrica entre os contatos da porta e fonte	A
I_i	Corrente de iões	A
J	Densidade de corrente eléctrica	A/m^2
K	Constante de calibração da deposição do <i>resist</i>	
$K_{+/-}$	Pontos da zona de Brillouin	/m
K_B	Constante de Boltzmann	$1.38064852 \times 10^{-23} \text{ m}^2\text{kg s}^{-2}\text{K}^{-1}$
Kn	Número de Knudsen	
L	Comprimento	m
l	Comprimento do canal de grafeno	μm
LA	Longitudinais acústicos	
Li	Número de linhas	
LO	Longitudinais óticos	
M	Ponto de simetria na rede recíproca	
m_+	Massa dos iões	kg
m_e	Massa dos electrões	kg
n	Concentração dos portadores de carga (electrões)	$/\text{m}^3$
N_A	Número de Avogadro	$6.022 \times 10^{23} \text{ átom.}$
n_{e0}	Concentração de cargas ionizadas no plasma	$/\text{m}^3$
p	Concentração dos portadores de carga (buracos)	$/\text{m}^3$
P	Pressão	Torr
Po	Pontos por linha	
Q	Vectores normais excitados vibracionais na moléculas	
q_e	Carga elementar do electrão	C
Q_s	Taxa real de remoção em valor absoluto.	Átomos/s
r	Distancia do potencial de curto alcance	nm
R	Profundidade média dos motivos de rugosidade	nm
R	Resolução	
R_a	Desvio médio aritmético do perfil de rugosidade	nm
Re	Número de Reynolds	

R_{ku}	Fator de achatamento (Kurtosis)	nm
R_{mr}	Taxa do comprimento de sustentação	nm
R_q	RMS rugosidade quadrática média	nm
R_{sk}	Fator de assimetria (Skewness)	nm
R_t	Altura total do perfil de rugosidade	nm
R_z	Média das alturas máximas do perfil de rugosidade	nm
S_n	Energia por área para extração do átomo	J
sp	Orbitais moleculares	
t	Espessura	nm
t	Tempo	s
T	Temperatura	K
T_+	Temperatura dos iões	K
T_a	Tempo de alinhamento do laser	s
TD	Duração da varredura	s
T_e	Temperatura dos electrões	K
TO	Transversal ótico	
u	Velocidade média	m/s
u_a	Velocidade do livre percurso médio das partículas	m/s
v	Velocidade média dos portadores	m/s
V_{DS}	Tensão eléctrica entre os contatos do dreno e fonte	V
v_F	Velocidade de Fermi	m/s
V_f	Potencial de flutuação	V
V_G	Tensão eléctrica entre os contatos do porta e fonte	V
V_p	Potencial eléctrico do plasma	V
w	Largura do canal de grafeno	nm
Y_S	Taxa de remoção do material	Átomos/s
z	Número de oxidação	
α	Capacitância idealizada	F/m ²
α	Fator de extração (massa do átomo no alvo/massa do ião isolado)	
γ_0	Parâmetros de localização para a faixa linear da energia de dispersão do grafeno	
γ_f	Tensão superficial do filme fino sobre o próprio filme	N/m
γ_i	Tensão superficial do filme fino a ser depositado no substrato	N/m
γ_s	Tensão superficial do substrato	N/m
δ	Número de Prandtl	



ΔG	Energia livre de Gibbs	J
$\Delta_s H$	Varição da entalpia.	J
ε	Constante dielétrica	
ε_0	Permissividade no vácuo	$8.8541878176 \times 10^{-12}$ F/m
η	Viscosidade	$\text{Pa} \cdot \text{s}$
λ	Marcadores biológicos, plasmídeos	
λ	Comprimento de onda	nm
λ_D	Comprimento de Debye	nm
μ	Mobilidade eletrônica	cm^2/Vs
π	Orbitais moleculares	
ρ	Densidade do fluido	kg/m^3
ρ	Resistividade elétrica	Ωm
$\rho_{ }$	Resistividade elétrica quadrada	Ω
σ	Condutância	S
σ	Ligações moleculares covalentes	
τ	Tempo de médio entre colisões	s
χ	Susceptibilidade do meio	
Ψ	Potencial de superfície	V
ω	Frequência angular	rad/s
ω_p	Frequência do plasma	Hz

CAPÍTULO 1

1. Introdução

O grafeno é um material bidimensional (2D) com propriedades físicas e químicas extraordinárias. Porém, a sua produção à larga escala não é ainda possível dado que o seu processo de fabrico não é, atualmente, reproduzível de laboratório para laboratório.

1.1. História

Os derivados de carbono têm tido grande destaque devido às suas propriedades físicas peculiares [1]–[4]. O grafeno é o filme fino de carbono planar, com uma monocamada de átomos, arranjados no formato de favo-de-mel (*honeycomb*, Figura 1a) [5]. As propriedades extraordinárias, como alta mobilidade eletrônica, alto módulo de Young, elevada resistência mecânica e condutividade térmica fazem do grafeno um material promissor para aplicações de alto nível em sensibilidade atômica em diversas áreas.

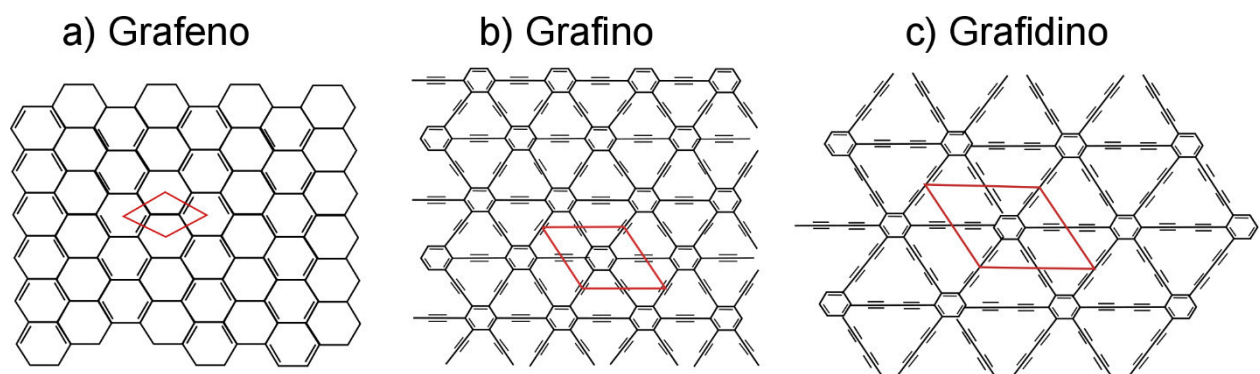


Figura 1 Imagens dos três tipos de estruturas e os arranjos planares dos átomos de carbono; a) grafeno; b) grafino; c) grafidino.

O nome “grafeno” tem a sua origem etimológica na palavra grega *graphein*, que significa escrever [6]. O arranjo em favo-de-mel deve-se ao princípio da exclusão de Pauli onde os elétrons arranjados nos 3 orbitais de hibridização sp^2 (onde as três componentes de hibridização formam uma combinação de orbitais sp^2) formam uma estrutura planar de ligações σ covalentes estáveis com ângulo entre si de 120° e permitem ainda a formação de ligações π entre os átomos de carbono no plano, formando uma cadeia infinita de ligações duplas conjugadas, o que justifica o seu sufixo “-eno” [7]. Caso os orbitais π se liguem covalentemente a outros átomos perpendiculares à estrutura planar, a estrutura resultante denomina-se grafano, como se verifica em alguns trabalhos publicados, onde se encontram átomos de hidrogénio ligados a estas ligações pendentes [8]. A Figura 1a-c representa os diferentes arranjos possíveis de átomos de carbono [9][10] em duas dimensões. No caso do sufixo “-ino” não é possível um arranjo planar



no formato favo-de-mel, porém existe no formato com ligações alternadas sp^2 e sp^3 entre carbonos (grafino) ou a estrutura grafidino, como ilustra a Figura 1b-c. As estruturas com tripla ligação, no grafidino, utilizam uma ligação acetilênica entre os cristais de grafeno.

1.2. Materiais 2D

Existem outras estruturas 2D com outros elementos químicos (Tabela 1). Estes materiais podem ser divididos em semicondutores, semimetais e isoladores. O grafeno é um semimetal elementar de carbono, cuja estrutura em favo-de-mel lhe confere um hiato de energia proibida (*gap*) nulo nos pontos K_+ e K_- da zona de Brillouin bidimensional [11].

Para os materiais semicondutores, o MoS_2 é um dos mais pesquisados atualmente (Tabela 1), bem como outros compostos de elementos do grupo dos calcogêneos, incluindo WSe_2 [14][15]. Estes compostos têm um átomo de metal e de calcogênio a formar a base da estrutura planar, de dicalcogeneto metal (*Metal Dichalcogenides*, DMC). As estruturas DMC formam-se devido às ligações pendentes dos átomos do grupo calcogeneto. A estrutura não é totalmente planar porque, no equilíbrio, há tendência para a formação de uma estrutura espacial cúbica de corpo centrado [14]. A mobilidade eletrônica teórica para o MoS_2 é ~ 470 e $480 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para elétrons e buracos, repetidamente, ~ 416 vezes menor comparada com os $200,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ do grafeno [15], [16].

Para uma camada planar isoladora, utilizam-se filmes 2D como o hBN e o WO_3 . Estes filmes são usados para complementar a vasta fabricação de dispositivos planares, como transístores, dispositivos óticos e térmicos. A produção destes dispositivos é estudada e estabelecidas na comunidade científica, como MoO_3 (Tabela 1), TiO_2 , [17]–[19].

Tabela 1 Exemplo de materiais planares mais conhecidos, onde os materiais em azul claro são estáveis no ar a pressão atmosférica e temperatura ambiente, em verde são os materiais com probabilidade de estabilidade no ar a pressão atmosférica e temperatura ambiente, em laranja materiais que são estáveis em atmosfera controlada por gases inertes e azul escuro matérias 3D que podem ser esfoliados em materiais 2D.

Família grafeno	Grafeno	hBN	BCN	Fluorgrafeno	Óxido de grafeno
2D Calcogeneto	$MoS_2, WS_2, MoSe_2, WSe_2$		dicalcogenetos: $MoTe_2, WTe_2, ZrS_2, ZrSe_2$	Dicalcogenetos metálicos: $NbSe_2, NbS_2, TaS_2, TiS_2, NiSe_2$ Semicondutores: $GaSe, GaTe, InSe, Bi_2Se_3$	
2D óxidos	Micas, BSCCO	MoO_3, WO_3	Tipos de Perovskite: $LaNb_2O_7, (Ca, Sr)_2Nb_3O_{10}$	Hidróxidos: $Ni(OH)_2, Eu(OH)_2$	
	Camadas de óxido de cobre	$TiO_2, MnO_2, V_2O_5, TaO_3, RuO_2$		Outros	

De um modo geral, a estrutura 2D tem propriedades intrinsecamente vantajosas. A principal vantagem é o facto de a estrutura planar corresponder ao volume de um átomo de espessura, o que representa uma interação total dos elementos aquando da sua exposição superficial,

diferente do material maciço, em que somente uma fração do volume é sensibilizada (superfície). A quantidade de material a ser depositada é menor, diminuindo substancialmente o custo a uma possível escala industrial. Uma vantagem clara é a transparência do material, pois se trata somente de uma camada atômica [20], permitindo aos filmes planares aplicações diversas em painéis fotovoltaicos e em sensores óticos, mas o facto de ser tão fino impede uma absorção ótica significativa.

1.3. Grafeno no mundo, Brasil e Portugal

No mundo, o grafeno é investigado em vários grupos de pesquisa de alto nível. Na indústria, empresas como a Samsung têm mostrado resultados interessantes com tecnologia à base de grafeno [21]. Atualmente muito investimento é feito para alcançar novas tecnologias baseadas no grafeno [22]–[25], como por exemplo os biossensores, dispositivos de efeito plasmónico para aplicação em alta frequência (THz), dispositivos de efeito de absorção ótica para aplicação em análise biológica. Sendo vasta a área de potencial aplicação do grafeno existem, na Europa, concursos na área da tecnologia realizados pela *Graphene Flagship*, uma organização europeia [*European Commission's Future and Emerging Technology (FET) Flagships*]. Em Portugal, um dos grandes investigadores portugueses, um dos mais citados nos últimos anos e muito reconhecido internacionalmente, trabalha na Universidade do Minho, em Braga, na área da física teórica do grafeno, o prof. Nuno Peres [26]–[28]. A investigação do grafeno no Brasil está crescendo e, no Instituto Mackenzie, em São Paulo, foi instalado um laboratório dedicado aos estudos do grafeno (Machgraphe) [*Graphene and Nanomaterials Research Center at Mackenzie Presbyterian University*]. Outros grupos são mundialmente conhecidos como o Departamento de Física da Universidade de Minas Gerais, onde trabalham os professores Ado Jorio e Castro Neto [29], [30].

1.4. Propriedades e aplicações

O grafeno é um material com alta estabilidade mecânica, química e elétrica. Estas estabilidades são o resultado da estrutura de espessura monoatômica hexagonal bem fortalecida pelas ligações covalentes duplas entre carbonos sp^2 , tendo os eletrões da banda de valência nos orbitais π . O arranjo hexagonal permite que o carbono, elemento do grupo 4 da tabela periódica (logo acima do silício), faça 3 ligações σ covalentes com os outros átomos vizinhos no plano, como está mostrado na Figura 2. A célula unitária é formada por dois átomos de carbono, alternados entre si na estrutura planar numa rede triangular (Figura 2). A estrutura em favo de mel pode ser vista como a sobreposição de duas redes primitivas triangulares, idênticas, uma



composta pelos átomos indicados como A na Figura 2, e a outra correspondente aos átomos B. As posições relativas dos dois átomos (A e B) ao centro da célula unitária estão descritas na Equação 1. Onde a é a distância entre carbonos no plano, no grafeno representa 0.42 nm.

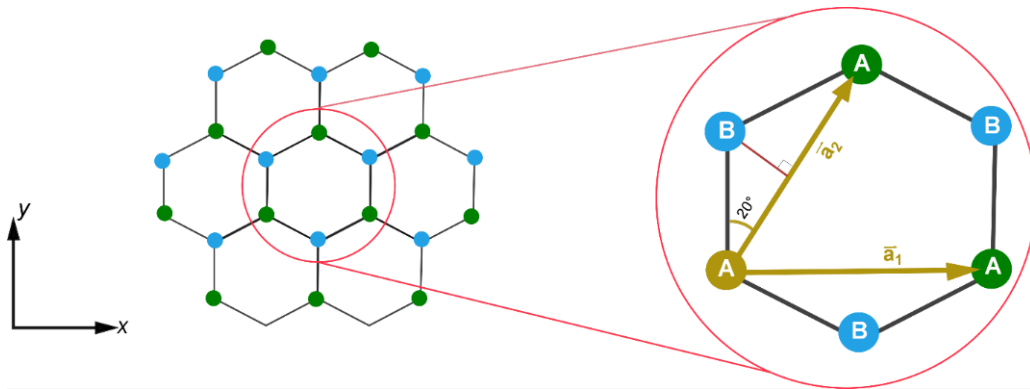


Figura 2 Posicionamento dos dois tipos de átomos da célula unitária no conjunto do plano.

Equação 1
$$\vec{a}_1 = a \left[\frac{-\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right]; \vec{a}_2 = a \left[\frac{+\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right]$$

A rede recíproca obedece à Equação 2 com os índices de Kronecker, δ_{ij} .

Equação 2
$$\vec{a}_i \circ \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{se } i \neq j \\ 1 & \text{se } i = j \end{cases}$$

Onde os vetores da rede recíproca são definidos na Equação 3.

Equação 3
$$\vec{b}_1 = \frac{1}{a} \left[\frac{2\pi\sqrt{3}}{3}, \frac{2\pi}{1} \right]; \vec{b}_2 = \frac{1}{a} \left[\frac{-2\pi\sqrt{3}}{3}, \frac{2\pi}{1} \right]$$

Observa-se que os pontos K e K' (Figura 3) são equidistantes aos pontos de maior simetria Γ e às linhas de simetria formadas na rede recíproca. Os pontos da rede recíproca K e K' são denominados de pontos de Dirac, que determinam as propriedades eletrônicas interessantes no grafeno visto que é aí que se situa o nível de Fermi no material intrínseco.

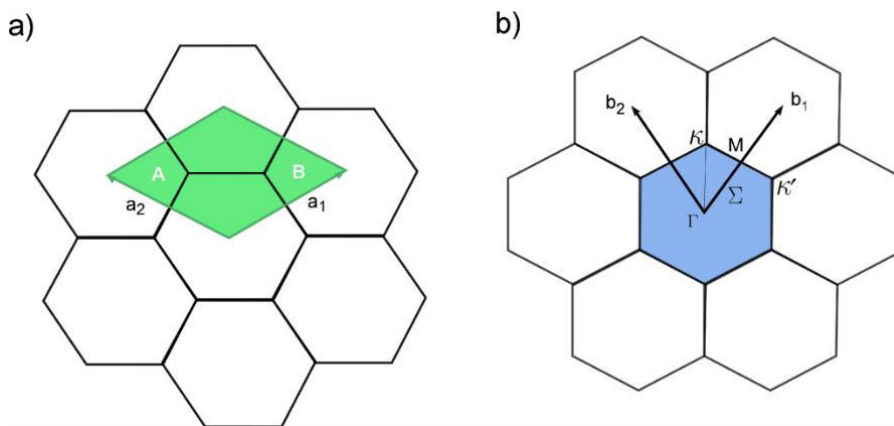


Figura 3 a) Rede directa; b) rede recíproca.

No gráfico de dispersão $E-k$ (Figura 4), na proximidade do ponto de Dirac, a dispersão da energia de bandas é linear e a velocidade de Fermi é constante (As ligações covalentes são isometricamente distribuídas no plano, tornando o grafeno um material com grande performance sob tensões mecânicas paralelas ao plano. No caso de grafeno com mais de uma camada, as ligações perpendiculares ao plano são fracamente estabelecidas por atração electrostática (forças de Van der Waals), (Figura 5), com comprimento médio de ~ 0.32 nm [31]. O grafeno tem um alto módulo de Young, sendo um material com alta resistência mecânica, no caso do material monocristalino.

A condutividade térmica do grafeno é definida pela alta mobilidade dos fonões. A mobilidade dos fonões é alterada em função inversa da concentração dos defeitos na rede cristalina, assim como a mobilidade eletrônica [32], [33]. As propriedades térmicas do grafeno permitem ainda a fabricação de dispositivos na área dos sensores de temperatura [34], [35].

Figura 4), onde γ_0 é o parâmetro de localização para a faixa linear no gráfico de dispersão e o parâmetro assume um valor máximo de ~ 3 eV. O valor da velocidade de Fermi é alto no formalismo dos electrões de Dirac relativísticos. Contudo, v_F é apenas $1/300 c$. Os electrões de energia mais alta da banda de valência têm propriedades balísticas [27].

Equação 4
$$v_F = \frac{\sqrt{3}\gamma_0 a}{2\hbar}$$

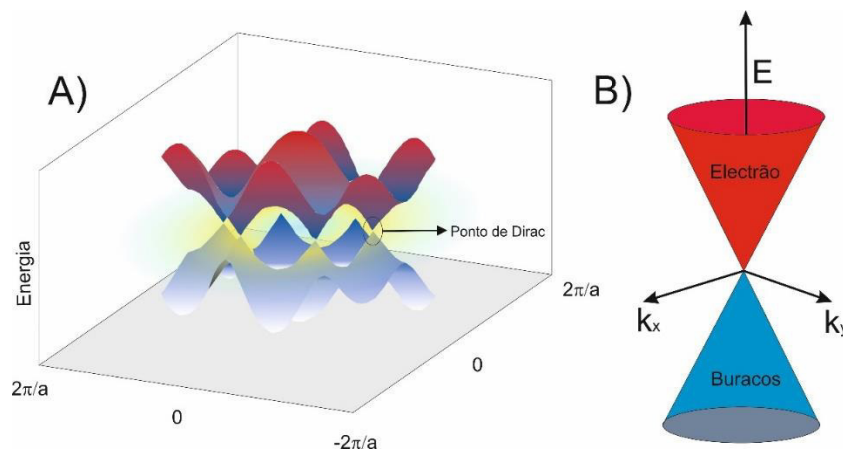


Figura 4 Curva de dispersão da energia em função do momento da rede recíproca para estrutura do grafeno ilustrando o gap óptico no plano x e y , onde o gap óptico mínimo entre as bandas (vermelho e amarela) formam os cones de Dirac; a) para um conjunto de 6 átomos de carbono no grafeno; b) em destaque um cone representando o ponto de Dirac.

As ligações covalentes são isometricamente distribuídas no plano, tornando o grafeno um material com grande performance sob tensões mecânicas paralelas ao plano. No caso de grafeno com mais de uma camada, as ligações perpendiculares ao plano são fracamente estabelecidas por atração electrostática (forças de Van der Waals), (Figura 5), com



comprimento médio de ~ 0.32 nm [31]. O grafeno tem um alto módulo de Young, sendo um material com alta resistência mecânica, no caso do material monocristalino.

A condutividade térmica do grafeno é definida pela alta mobilidade dos fonões. A mobilidade dos fonões é alterada em função inversa da concentração dos defeitos na rede cristalina, assim como a mobilidade eletrônica [32], [33]. As propriedades térmicas do grafeno permitem ainda a fabricação de dispositivos na área dos sensores de temperatura [34], [35].

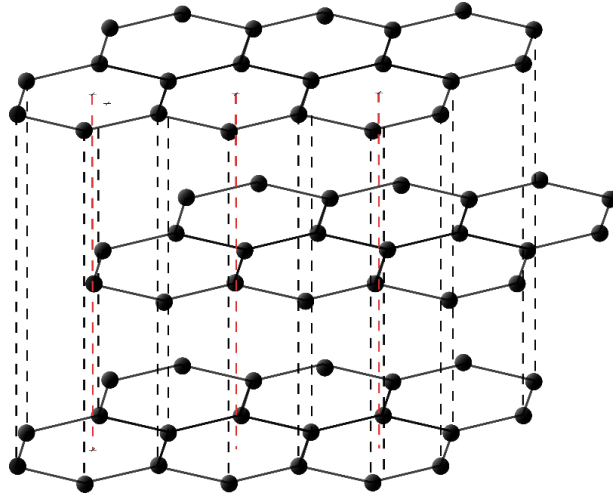


Figura 5 Grafeno com tripla camada, ligadas por atração eletrostática pelos elétrons dos orbitais π .

O grafeno pode ser utilizado na eletrônica em transístores de alta frequência [36] e em sensores eletroquímicos para detecção de bioanalitos [37], [38]. Na ótica, pode ser usado como camada condutora transparente para aplicação em fotodetectores, ou em células solares [39]–[41]. Os dispositivos de grafeno podem modular radiação eletromagnética na faixa de frequência do infravermelho longínquo, THz [42], [43].

A Tabela 2 representa as propriedades físicas do grafeno [5].

1.5. Revisão bibliográfica

1.5.1. Produção de grafeno

A produção do grafeno só foi realizada em 2004 [44] pelo método de esfoliação mecânica. A esfoliação mecânica consiste em extrair uma só camada de material partindo de um material altamente ordenado em camadas, geralmente de grafite pirolítica (*Highly Ordered Pyrolytic Graphite*, HOPG), fazendo uma remoção frequente do material a partir de uma fita adesiva [44]. Como resultado deste processo, podem-se obter áreas com resíduos de carbono, remoção total do carbono, monocamada de grafeno (*single layer graphene*, SLG), múltiplas camadas de

grafeno (*multi layer graphene*, MLG). A posição e a área no substrato com monocamada de grafeno é aleatória, o que impossibilita a industrialização do fabrico de dispositivos de grafeno esfoliado. A grande vantagem do grafeno obtido por esfoliação mecânica é a mobilidade eletrónica elevada, resultante da estrutura monocristalina [16], como ilustra a Tabela 2. A análise estrutural mais habitual faz-se através da medição do número de camadas, análise da composição da superfície, cobertura de grafeno e nível de defeitos, por espectroscopia Raman [45], e a determinação da mobilidade eletrónica pode fazer-se através da análise da curva de transferência em transístores [46] ou do efeito do Hall em dispositivos de Hall [47]. Devido ao tamanho das cristalites da estrutura cristalina do grafeno esfoliado, os portadores de carga elétrica encontram baixa resistência no percurso entre dois pontos da superfície, por causa da ausência de defeitos de fronteira na estrutura [48].

Para aplicações industriais o grafeno tem que ser produzido em larga escala e de uma forma reprodutiva, sendo o método mais elegível para alcançar este objetivo, a deposição química de vapores (*Chemical Vapour Deposition*, CVD). Para depositar grafeno através desta técnica, é necessário utilizar um substrato catalisador. Os metais de transição são bons catalisadores, pois permitem a formação de ligações pendentes na sua superfície durante o aquecimento próximo ao seu ponto de fusão [49]. As ligações pendentes na superfície ligam-se aos átomos de carbono dos gases precursores na atmosfera da câmara de deposição, gases como metano (CH_4), acetileno (C_2H_2) ou benzeno (C_6H_6) ou outros compostos gasosos contendo átomos de carbono e hidrogénio [50][51].

Tabela 2 Aplicações possíveis para o grafeno e seus parâmetros.

	Mecânica	Térmica	Ótica	Eletrónica
Unidades	TPa	W mK^{-1}	%	$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
Parâmetros	Y Módulo de Young	K Condutividade térmica	T Absorção	μ Mobilidade eletrónica
Gama de valores	1	0.01 - 3000	2.3	100 - 10^6
Aplicações		Termoelétrica	Fotónica	Eletrónica de alta frequência
Referências	[52]	[32]	[53]	[54]

Os metais de transição mais utilizados como substratos catalisadores de grafeno são: Cu, Co, Ru, Ni [55][56][57]. A diferença entre estes catalisadores mais usados é a solubilidade do



carbono no metal. O aumento da solubilidade do carbono no metal origina uma maior difusão dos átomos de carbono no metal catalisador e conseqüentemente no fim da deposição, durante o arrefecimento, uma maior segregação dos átomos de carbono para a superfície, gerando multiplas camadas de grafeno e defeitos na rede cristalina. O metal com menor solubilidade do carbono é o cobre [58]. A função da temperatura é recristalizar o metal e aumentar a reatividade (adsorção) dos elementos químicos na câmara da deposição à superfície do metal. Os metais de transição têm maior reatividade aos hidrocarbonetos, e a alta temperatura com a orientação cristalina do catalisador facilita a desidrogenação (desadsorção), processos essenciais para deposição do grafeno [58].

Em seu artigo, Bartelt resumiu que a deposição de grafeno era confundida com estruturas de Pt (100) e que, após 45 anos, a avançada instrumentação de caracterização veio resolver esse problema. Após as primeiras observações de deposição do grafeno verificou-se que o processo de estruturação do grafeno não é heteroepitaxial (metal-carbono) como outras estruturas heteroepitaxiais de metal-metal. Observou-se que a diferença entre a deposição de grafeno e de uma deposição heteroepitaxial está definida pela relação entre a energia de barreira de ligação na superfície e a difusão de precursores nesta superfície. Para as deposições heteroepitaxiais, as energias de difusão e de ligação na superfície são comparáveis, permitindo o precursor de se estabelecer no patamar do substrato metálico, a partir deste primeiro contacto se difundir à borda do filme epitaxial e se fixar irreversivelmente. No caso do grafeno, a sua ligação é feita com aglomerados de carbonos evitando assim a ligação forte entre o átomo de carbono individual e o de metal. A rede cristalina do grafeno sobre a rede cristalina do catalisador forma uma estrutura Moiré, esta estrutura é uma combinação de duas redes com orientações distintas. A formação da orientação do grafeno em relação a estrutura cristalina do metal não é correlacionada, sendo aleatória. A distância entre os átomos de carbono e os do metal depende da posição e esta dependência é diferente em cada direcção do plano. Esta distância média é da ordem de $\sim 3.9\text{\AA}$. Devido a esta estruturação Moiré o átomo de carbono pode-se ligar ao átomo da estrutura metálica sempre que estiverem alinhados entre si. Muito poucos átomos de carbono verificam esta condição. Esta possível ligação do carbono do grafeno com o metal gera uma barreira para o crescimento do cristal de grafeno, pois a ligação do carbono com o metal é forte, apenas cerca de algumas dezenas de eV menor que a ligação entre carbonos no grafeno (7.4 eV grafeno, ~ 7.2 eV Carbono/metal), não sendo assim necessário quebrar ligações do carbono e metal para expansão do cristal de grafeno. As ligações

entre o cristal de grafeno e a superfície metálica são maioritariamente feitas por atrações eletrostáticas do tipo Van der Waals [57].

A técnica de CVD é relativamente rápida, pode ser adaptada a áreas elevadas e resulta em material policristalino com cristalites de dimensões variadas, podendo alcançar cristais de dimensões de 1000 μm , porém a qualidade é inferior comparada ao grafeno esfoliado. A qualidade torna-se inferior devido à quantidade de cristais na superfície, aumentando os defeitos de fronteira inter-domínios cristalinos na monocamada de grafeno [59][60].

Existe três métodos para depositar grafeno sobre metais: i) deposição do grafeno no arrefecimento com precursores dissolvidos em catalisador de elevada solubilidade do carbono (p.ex., níquel) após atingir altas temperaturas, ii) deposição do grafeno sobre superfícies ativas de metais de transição com actividade catalítica (p.ex., cobre) usando gases precursores tais como acetileno, benzeno ou metano, normalmente diluídos com hidrogénio, iii) deposição direta de carbono elementar sobre metais sem actividade catalítica, como o ouro [61].

Para deposição térmica, feita neste trabalho, utilizou-se o segundo método acima, onde os precursores de carbono são submetidos a altas temperaturas, 5 $^{\circ}\text{C}$ abaixo do ponto de fusão do material catalisador, permitindo a ativação e reconstrução da superfície do mesmo para decomposição dos precursores e deposição de átomos de carbono. O processo de nucleação se inicia em zonas com relevo ou defeitos, bordas de aglomerados de carbono ou bordas de cristalites do metal na superfície. O crescimento a baixa taxa de deposição permite maior flocos de grafeno e que somente são interrompidos pelos defeitos de fronteiras de grãos de cristais de catalisador ou agregados de carbono na superfície [57].

A quantidade de átomos de carbono no cristal de grafeno é alterada devido ao fluxo de precursores podendo gerar processos de átomos adsorvidos ou desadsorvidos na rede do grafeno. Este facto coloca a deposição de grafeno por CVD como uma técnica reversível, diferente da técnica de heteroepitaxia que é irreversível. Todo o controle da deposição de grafeno se faz dependente das altas temperaturas e de uma alta concentração de carbono na vizinhança da zona de crescimento, devendo-se à necessidade de haver *clusters* de cinco átomos de carbono para serem adicionados simultaneamente na borda da rede do grafeno. Neste método de deposição faz-se necessário uma supersaturação de adátomos na superfície do substrato que gere suficiente quantidade de precursores, aumentando a probabilidade de haver um conjunto de 5 átomos de carbono (aglomerado) para se ligarem entre si antes de se adicionarem na rede. Loginova e Bartelt explicam que estes aglomerados de carbono se ligam



fracamente à superfície do metal, possibilitando o crescimento da rede cristalina do grafeno. Eles provaram que a taxa de crescimento de grafeno é proporcional à quinta potência da concentração de precursores [62].

A morfologia do substrato é estudada, sendo o fator mais importante o estado de fase líquida das primeiras camadas da superfície do metal, permitindo uma planarização da superfície, o que favorece o crescimento contínuo do grafeno. Estudos indicam que a orientação cristalina do metal pode influenciar no crescimento do grafeno, como por exemplo, no Ru (0001), o grafeno não cresce numa superfície com degraus ascendentes. Nem em todos os metais isso se observa, como no Cu e Ir, que são substratos que permitem tanto o crescimento na superfície com degraus ascendentes ou descendentes. A orientação cristalina do grafeno é definida pela forma como se inicia a nucleação, sendo aleatória em função da morfologia do cristal [63]. Muitos estudos são focados no crescimento do grafeno sobre superfícies cristalinas com orientação (111). Estas superfícies têm elevada energia de ligação à rede do grafeno e durante muito tempo se pensou que alguma epitaxia ajudaria ao crescimento de grafeno monocristalino, fatos estes que nunca foram experimentalmente confirmados [64].

A deposição parcial de grafeno gera flocos, que em função da velocidade de deposição e da barreira entre carbono-metal gera diferentes formas, como formas hexagonais, ressaltadas e dendríticas [57].

A deposição do grafeno para múltiplas camadas é dependente da velocidade de deposição. A deposição da segunda camada de grafeno faz-se tanto por sob a camada de grafeno já depositada, devido ao acúmulo de átomos de carbono na interface, ou sobre o grafeno depositado. Para impedir a formação de grafeno na interface, utiliza-se catalisadores de baixa solubilidade ao carbono, como o cobre [57], [65].

O cobre com baixa solubilidade possibilita a formação de grafeno monocamada, ao contrário dos outros elementos, como Ni, Co, Mo, Ru, Ir, que armazenam átomos de carbono no seu interior às altas temperaturas do processo e que retornam durante o arrefecimento gerando camadas de carbono sob o grafeno já depositado. Uma vantagem do cobre é que, durante o aquecimento, o cobre pode ser limpo de impurezas com uma mistura de Ar e H. O cobre, além de um substrato de baixo custo, permite um estado de fase líquida, gerado pela relativamente baixa temperatura de fusão e um adequado controle de pressão na deposição. O estado líquido do catalisador permite um patamar plano para deposição do grafeno em folha contínua [57].

Outra técnica de deposição de grafeno por CVD pode ser empregue com substrato catalisador de níquel para se beneficiar da solubilidade do carbono neste material, superior à que se encontra no cobre. Através do catalisador e com auxílio de plasma, uma parte do carbono é implantada e, durante o arrefecimento, atravessa o material catalisador e é depositada diretamente no substrato de SiO₂ (mais usado), na interface deste com o filme fino de Ni [66]. Para esta técnica de crescimento direto através do transporte de precursor pelo catalisador até ao substrato final, faz-se necessário uso de plasma e aquecimento e arrefecimento rápido [66]. O grafeno assim obtido não é monocamada.

Outra técnica com alta qualidade de cobertura de grafeno monocamada é o método de epitaxia de carbono sobre a remoção de átomos de silício em substrato de SiC. Esta técnica transforma a superfície do substrato numa monocamada de grafeno, porém requer a transferência do grafeno tal como na técnica de CVD. A tecnologia por SiC é dispendiosa e as cristalites de grafeno têm menor dimensão do que pela técnica CVD, como mostra a Tabela 3 [67][68].

Tabela 3 Técnicas principais de crescimento de grafeno.

Método	Esfoliação Mecânica	Esfoliação Química	Esfoliação química através de óxido de grafeno	CVD	SiC
Tamanho das cristalites (µm)	> 1000	≤ 0.1	~100	1000	50
Tamanho da amostra (mm)	> 1	Infinita como uma camada de flocos sobrepostos		~1000	100
Mobilidade dos transportadores de carga (à temperatura ambiente) (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹) ¹⁾	> 2 × 10 ⁵ e > 10 ⁶ a baixas temperaturas	100 (para uma camada de cristalites sobrepostos)	1 (para uma camada de cristalites sobrepostos)	10000	10000
Aplicações	Investigação	Revestimentos, tintas, compósitos, camadas condutoras transparentes, armazenamento de energia, aplicações biológicas		Fotónica, nanoeletrónica, camadas condutoras transparentes, sensores, aplicações biológicas	Transístores de alta frequência e outros dispositivos eletrónicos

Outras técnicas utilizadas para crescer grafeno são impressão e esfoliação química [20][21]. Porém, devido às suas características de larga escala, utiliza-se a técnica CVD neste trabalho, veja-se a Tabela 3. Além destas técnicas utilizadas para crescer grafeno em monocamada ou com poucas camadas sobre área elevada, existem outras técnicas para produzir partículas de



grafeno imersas em solução: a) óxido de grafeno (GO – *Graphene Oxide*) e óxido de grafeno reduzido (*Reduced Graphene Oxide* – rGO) [71].

1.5.2. Transferência de grafeno

O crescimento de grafeno por CVD num substrato catalisador torna necessário um processo adicional para sua transferência para o substrato final [1][2]. Neste trabalho o substrato final é isolador. A transferência pode ser realizada pelo método da dissolução do cobre (se for esse o catalisador utilizado) ou pelo método da eletrólise [55]. No método da eletrólise o cobre é preservado, podendo ser reutilizado, mas a qualidade do grafeno é inferior, quando se compara a cobertura do substrato final com a cobertura obtida pelo método da dissolução do metal, como se verifica na Tabela 4 [74].

Existem outras técnicas para transferência. Como já foi referido, tanto no método de esfoliação mecânica como no de esfoliação química não se obtém bom controlo da cobertura de grafeno. Porém com a utilização de polímeros especiais faz-se ligações covalentes com o grafeno permitindo uma esfoliação mais controlada. Estas técnicas são denominadas de transferência seca onde não se pode incluir o uso de soluções para remover o catalisador [75]. Os polímeros mais usados para transferência seca são: polietileno de baixa densidade e alta densidade (*Low Density And High Density Polyethylene*, LDPE e HDPE), poliestireno (*Polystyrene*, PS), poliácido láctico (*poly(lactide acid*, PLA) e poli (Fluoreto de vinilideno e trifluoretileno) (*Poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene)* 70/30 PVDF-TrFE). Estes materiais são usados para gerar ligações fortes π - π entre os orbitais π do grafeno e do polímero. Isto permite a remoção do polímero do substrato catalisador sem ocorrer delaminação do grafeno [76]. Esta técnica foi estudada também com ouro como substrato temporário [69] e verifica-se mais defeitos no grafeno e contaminação da superfície, como mostra a Tabela 4.

Outra técnica de transferência (por esfoliação química), é empregada em solução de $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, onde ocorre a formação de bolhas de O_2 na interface removendo o grafeno/PMMA do cobre. Esta esfoliação é auxiliada pela reação química somente do catalisador NH_4OH [74], tal como a remoção do grafeno pelas bolhas de H_2 geradas pela tensão elétrica entre elétrodos [55]. Porém, neste método, não se torna necessário aplicação da tensão elétrica entre elétrodos, porque a reação é espontânea em temperatura acima de $80\text{ }^\circ\text{C}$. A vantagem é permitir a remoção do grafeno de qualquer substrato, não sendo necessário ser condutor. Para este trabalho, essa técnica pode gerar uma má cobertura do grafeno, devido à

velocidade de reação, que pode esfoliar o grafeno. Dado que, neste trabalho, o grafeno não é depositado em superfície isoladora, não é necessário a utilização desta técnica.

Tabela 4 Sumário da qualidade dos resultados das técnicas empregadas na transferência do grafeno.

Técnica	Substrato	Preparação	Vantagens	Desvantagens
Scotch tape	Si/SiO ₂ , SiC	HOPG mecanicamente esfoliado EG em SiC	Transferência seca a partir de substratos inertes	Baixo rendimento Contaminação residual por polímeros
Solvente de NaOH + H₂O mediado por PMMA	Si/SiO ₂	HOPG mecanicamente esfoliado	Fácil de transferir Preserva a localização inicial dos flocos de grafeno	Limitada ao Si/SiO ₂ Remoção do polímero Contaminação residual por polímeros
Aderência de gota de IPA	Si/SiO ₂ , Cu	HOPG mecanicamente esfoliado	Nenhum filme para suporte de polímero Obtém-se grafeno sem suporte	Limitada ao Si/SiO ₂ Necessita de um filme de carbono no substrato alvo
Etching de metal mediado por PMMA/PDMS	Cu, Ni	CVD	Fácil de transferir Permite transferência de grafeno com área elevada	Limitada a substratos que podem ser facilmente etchados Uso de ácidos fortes Contaminação por nanopartículas de metais Maior tempo de preparação
Borbulhamento eletroquímico	Cu, Ni, Pt	CVD	Não são necessários ácidos fortes no etching Benéfico para metais inertes	Precisa de um substrato eletricamente condutor Precisa de uma célula eletroquímica
Descamação mecânica usando camadas de suporte de polímero/Au	SiC, Al ₂ O ₃ , Si/SiO ₂	Grafeno epitaxial CVD	Tempo de separação menor Transferência a seco a partir de substratos inertes	Processo complicado de múltiplos passos Necessita da deposição de múltiplas camadas de suporte Maior número de defeitos induzidos durante o processo de transferência Contaminação da superfície



Outra forma de obter grafeno transferido sem utilização de polímeros são métodos denominados de “sem polímero” (*polymer-free*) [77][78]. Uma delas é a técnica que utiliza uma película de um material de carbono pressionada entre o substrato de SiO₂/Si e o catalisador de Ni. Esta película é denominada de “monocamada auto-formada” (*self-assembled monolayer*, SAM) e é utilizada para confinar átomos de carbono na interface entre o substrato e o catalisador durante o aquecimento e possibilitar a deposição do grafeno na superfície do óxido de silício [79]. Os excessos de átomos de carbono são difundidos pelo níquel que tem maior solubilidade de carbono que o cobre e o catalisador é dissolvido em solução de cloreto de ferro. A transferência é complementada com a remoção do catalisador com auxílio do fluxo controlado de solvente, intercalado com solução de limpeza (IPA e água dionizada). [74]. A mobilidade do grafeno transferido por esta técnica é alta (4400 cm²/Vs), porém o grafeno por esta técnica é bicamada.

Muitas técnicas são utilizadas para transferir o grafeno sem auxílio do polímero como substrato temporário, porém o controle destas técnicas ainda está sendo estudado [78][80].

O método face a face (*Face-to-face*) é utilizado em transferências do grafeno que utilizam grafeno crescido em filmes de cobre e é auxiliado com um pré-tratamento com plasma de azoto da superfície do substrato de óxido de silício para deposição do filme de cobre catalisador. O plasma de nitrogénio permite uma capilarização da superfície do substrato com nitrogénio. Esta capilarização é importante para a remoção do cobre na transferência e evitar durante a transferência a delaminação do grafeno dentro da solução, ao contrário do que acontece com a transferência com grafeno em folha de cobre por processo de transferência em flutuação da folha sobre a solução. Este tratamento da superfície permite a formação de bolhas (núcleos) que formarão pontes capilares com o grafeno depositado no filme de cobre, durante a transferência. Estas pontes permitem que o grafeno fique ligado diretamente ao substrato após remoção do catalisador. Sendo um método promissor para terminar com a necessidade da transferência, requer uma câmara que permita plasma de N₂. A mobilidade eletrônica alcança valores de ~3800 cm²/Vs [81].

Uma alternativa na produção de dispositivos é depositar o grafeno nos metais depois destes serem litografados, evitando a transferência. Um exemplo é a deposição de grafeno em Mo litografado para células solares ou células eletroquímicas. Este método é denominado de livre de transferência ou livre de polímero (*transfer-free*) [9][10]. A particularidade é que o grafeno é crescido selectivamente apenas nas zonas cobertas por metal. Outro exemplo é a técnica

utilizada para crescer grafeno sobre filmes de cobre litografados [83]. Após a deposição do grafeno no cobre, este é removido por solução de cloreto de ferro que remove parte do cobre sob o grafeno litografado. A remoção a mais do cobre sob o grafeno permite padronizar canais de transístores de grafeno sobre o substrato, removendo completamente o cobre que anteriormente estava sob o grafeno no canal. A desvantagem desta técnica é a necessidade de um melhor controle da remoção do cobre e a mobilidade que é registrada em $700 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Para a indústria, o grafeno pode ser processado em sistema de deposição e transferência *roll-to-roll*, consistindo na deposição do grafeno em folha de cobre e do polímero sobre o grafeno com pressão e temperatura (método de transferência seca) [84][85]. Este método permite fabricação em contínuo de grafeno em larga escala. O grafeno é removido do cobre, através do solvente de cobre e segue para outro processo de pressão e temperatura, através de um sistema de rolos, para transferência para o substrato final. Este método recai nos pontos negativos da transferência em seco, defeitos e qualidade da cobertura do grafeno no substrato final.

Como se observou, os métodos de transferência são divididos em duas formas, seco ou molhado e com ou sem polímero (substrato temporário). Neste trabalho optou-se por usar o método molhado para utilização de um processo em larga escala, o que implica o uso de um substrato temporário de polímero. Não se investiu num processo face a face devido à exigência de um sistema com plasma de azoto e deposição de filme fino de cobre e à escassez de resultados consistentes obtidos por este método. Optou-se por folha de cobre ultra pura para deposição de monocamada de grafeno. O grafeno é muito sensível ao processamento e as suas propriedades podem alterar consoante as condições de deposição e de transferência usadas, nomeadamente é fortemente dependente:

- a. do tipo do substrato final: h-BN (hexagonal - nitreto de boro) é o mais adequado, pois devido à estrutura hexagonal, as interações Van der Waals entre as superfícies não alteram a estrutura de elétrons livres do grafeno e, conseqüentemente, a mobilidade do grafeno é superior comparada com outros substratos (silício, SiO_2 , Al_2O_3) [13][14];
- b. dos processos com aquecimento utilizados após a transferência, podendo ser utilizados para remover resíduos na superfície do grafeno e, conseqüentemente, diminuir os defeitos carregados da superfície, aumentando a mobilidade eletrônica [35];



1.5.3. Transístor de efeito de campo de grafeno (GFET)

Para extração das propriedades elétricas do grafeno, fabricaram-se transístores de grafeno. Os transístores são importantes para a comunidade digital, como os transístores de junção bipolar (BJT), efeito de campo (FET) e de semiconductor complementar de óxido metálico (CMOS) [88]. No entanto, o uso de transístores de grafeno em circuitos digitais não é possível, visto que, por um lado, os transístores de grafeno não têm estado OFF, i.e., não desligam – devido à ausência de bandgap do grafeno; por outro, a curva de saída (OUTPUT) não satura. No caso do grafeno, é possível utilizar o perfil da dispersão $E-k$ da sua densidade de estados em forma de cone (ponto de Dirac) para dopar o grafeno com portadores de carga em função da tensão elétrica aplicada no contato da porta [2][3].

Muitos grupos reportaram a importância da fabricação destes dispositivos para análise da qualidade do grafeno, como a mobilidade eletrônica dos portadores de carga [4][5].

Os materiais utilizados em transístores são semicondutores que têm hiato de energia proibida. Este *gap*, juntamente com a forma parabólica da dispersão em energia da DOS em função do vetor de onda, não permite uma mobilidade eletrônica elevada dos portadores de carga num semiconductor, devido à massa efectiva dos portadores, proporcional ao inverso da segunda derivada da energia em ordem ao número de onda, na vizinhança de E_F . Porém no grafeno o *gap* é nulo a dispersão em energia da DOS é linear e, assim, a massa efectiva pode tomar qualquer valor desde zero a infinito, dependendo da definição. Em qualquer caso, o efeito de bandas no grafeno torna-o um material com transporte balístico dos eletrões (efeito linear próximo dos pontos K e K' na zona de Brillouin), com *bandgap* zero, daí a denominação de semimetal [90]. Esta velocidade balística no grafeno permite uma taxa de comunicação de dados muito maior do que os transístores tradicionais [16], podendo alcançar 100 GHz, comparando aos transístores convencionais de 40 GHz [91].

Para os transístores de grafeno, são previstas mobilidades teóricas de 200 000 cm^2/Vs para grafeno esfoliado. No entanto, apenas se conseguiu fabricar grafeno esfoliado de 15 000 cm^2/Vs [92], apesar de se acreditar num alcance prático de 70 000 cm^2/Vs [93]. Para grafeno suspenso, o valor previsto é 1 000 000 cm^2/Vs [94]. Prevê-se a mobilidade de 10 000 cm^2/Vs para grafeno depositado por CVD [95]. A mobilidade teórica de 200 000 cm^2/Vs é considerando grafeno monocamada e policristalino. Para o grafeno bicamada, a mobilidade é reduzida devido ao gap não nulo formado pelas camadas de grafeno,

sendo necessário maior energia de transporte dos elétrons para a banda de condução, porém a resistência de folha aumenta com a temperatura para grafeno com mais do que uma camada, Gonnelli mostra que entre 80 K e 100 K a mobilidade eletrônica é limitada pelo espalhamento entre elétrons e que acima de 100 K é feito entre elétrons-fonões [96], [97]. Na estrutura bicamada a relação de dispersão $E-k$ deixa de ser linear e passa a ter uma forma de “chapéu mexicano” [98].

Para iniciar estes estudos, verificou-se o estado da arte dos transístores de grafeno, onde se observou o interesse acadêmico por dispositivos com estruturas com contato da porta por cima do grafeno (*top gate*) ou por baixo (*bottom gate*), assim como a utilização de ambos os contatos (*dual gate*) no mesmo dispositivo para um ajuste em diferentes escalas da tensão elétrica aplicada no contato da porta. Em Austin, no Texas, o grupo do centro de pesquisa em microeletrônica, conseguiu fabricar transístores com mobilidades de $8600 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ com duplo contato dielétrico de alumina [89].

Na utilização do óxido de alumínio como dielétrico do contato da porta, ao contrário do óxido de silício, verifica-se uma histerese maior no comportamento da curva de transferência do transístor, porém foi o melhor resultado obtido para a fabricação com o contato da porta sobre o grafeno, alcançando valores de $8000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ de mobilidade eletrônica e $23600 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para dispositivos com nano fitas de Al_2O_3 [99]. O objetivo de produção a uma escala industrial é obter grafeno com alta mobilidade e com baixo custo de fabricação, sendo esta a justificativa na tentativa de utilizar estes dielétricos para transístores de grafeno.

Para eliminar problemas de histerese gerados pelo dielétrico da porta de filme fino, os transístores de grafeno podem ser utilizados com uma solução de eletrodo da porta (eletrólito). Este método gera a espessura do dielétrico, através da dupla camada elétrica formada na interface grafeno e solução (*electric double layer, EDL*), alterando a sua sensibilidade devida à capacitância em série que a dupla camada forma com a capacitância quântica do grafeno [100]. Alguns estudos [101] mostram que os íons do eletrólito realizam a passivação das impurezas carregadas que ficam presas entre o grafeno e o substrato, devido aos processos de fabrico e transferência, aumentando a mobilidade do grafeno nestes transístores. Muitos grupos estão utilizando este método, pois permite melhor visualização do ponto de Dirac do grafeno [16][17]. Porém para reconhecer o valor capacitivo do dielétrico faz-se necessário recorrer a análises dos resultados e compará-los aos modelos computacionais para sua extração, como sugere o modelo de ondas parciais de espalhamento ressonante [104]. O transístor de porta



líquida e o modelo de extração de parâmetros sugerido têm sido úteis para caracterização dos grafenos utilizados nos biossensores baseados em GFET que são usados no presente trabalho.

1.5.4. Biossensores baseados em transístores de grafeno

Na área de sensores existem vários tipos de sensores em que o elemento primário de atuação consiste em materiais 2D. Dentro da pesquisa relacionada com o grafeno, existem vários tipos de materiais, como o óxido de grafeno, nitreto de boro hexagonal (*hexagonal boron nitride* - hBN), fluorografeno. Porém, outros tipos de materiais 2D são estudados para aplicações em biossensores, como TMDs, metais de transição dicalcogenetos (MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , ou WSe_2 monocamadas) [105]. Dentro do contexto dos biossensores é necessário considerar três características fundamentais, como a biocompatibilidade dos analitos com os materiais utilizados nos dispositivos, conformidade dos resultados biossensor obtidos (positivos e negativo) e estabilidade química. Nesses dispositivos, a função biossensora pode ser realizada através de dispositivos como transístores, matrizes de sensores eletroquímicos, nanopartículas e análise ótica por efeitos plasmônico [105].

As arquiteturas dos dispositivos biossensores baseados em transístor de grafeno são de dois tipos: contato da porta seco (ou porta sólida, *graphene field effect transistor* - GFET), muitas vezes auxiliado pela aplicação da tensão elétrica da porta ao próprio substrato; ou contato da porta eletrolítico (contato da porta líquido, *electrolyte-gated field effect transistor* – EGFET). A vantagem do transístor de porta sólida é a rapidez com que se pode obter as medidas antes e depois de aplicação dos analitos em estado seco ou em solução, onde se mede a resistência antes e após a aplicação biológica. Estes dispositivos de porta sólida têm a desvantagem da histerese nas medições devido ao fato de se utilizar um grafeno transferido, onde contaminações na interface entre o substrato e o grafeno pode gerar flutuações nas medições com o campo elétrico da porta. Para superar a histerese, utilizaram-se neste trabalho, dispositivos de porta líquida (EGFET). Estes dispositivos permitem, de forma direta, pela solução na interface com o grafeno, aplicar uma tensão elétrica no contato da porta e formar uma dupla camada de carga elétrica (*electric double layer* – EDL) muito menos espessa do que no dispositivo de porta sólida (centenas de nanômetros para o GFET e alguns nanômetros para o EGFET). A EDL elimina completamente a histerese e aproveita-se o fato de não ser necessário a secagem do dispositivo para realizar as medições [106], [107]. Este efeito crê-se ser devido à neutralização das impurezas carregadas localizadas entre o grafeno e o substrato pelos íons e/ou moléculas polares do solvente na EDL [101], [105].

O óxido de grafeno reduzido (*reduced graphene oxide* – rGO) é outro material baseado no grafeno obtido por oxidação do grafeno a partir da grafite, (Figura 6b). A remoção das áreas frágeis é feita utilizando um tratamento térmico, reduzindo o grafeno ligado a óxidos (Figura 6c). A redução aumenta a rugosidade e defeitos no grafeno, porém mantém algumas características e propriedades do grafeno. A vantagem do grafeno oxidado é sua seletividade para funcionalização feita por via do oxigênio na superfície, mais eficaz que grupo amina utilizado com mais frequência nos dispositivos de grafeno, aumentando a qualidade ótica do grafeno e tornando-o um isolador elétrico. A quebra da ligação covalente na superfície entra átomos de grafeno da rede cristalina por ligações com oxigênio e a sua característica hidrofílica diminuem a resistência mecânica, tornando o grafeno mais solúvel em água e alguns compostos orgânicos. A fabricação é simples e rápida, pois parte de multicamada de grafeno é oxidada por agentes químicos fortes e subsequentemente as camadas são separadas por esfoliação do grafeno em água com ultrassom. Esta técnica permite depositar o grafeno imerso em água por *spin-coating* na superfície de qualquer substrato, tornando fácil e sem a necessidade de transferência do grafeno, muito importante para a fabricação em larga escala. A redução do grafeno permite uma reestruturação de parte dos carbonos na rede diminuindo a quantidade de defeitos criada pelo óxido. A pesquisa tem mostrado que o rGO é muito seletivo para uma combinação de anticorpos para células tumorais da circulação do sangue, muito importante para pesquisa de interface biológica/rGO [108]. A fabricação dos GFET com base em rGO também utiliza o mesmo procedimento dos GFET convencionais. Observou-se uma diminuição do mínimo de condutância no ponto de Dirac em que é manipulado em função da concentração de um anticorpo específico do câncer de próstata [109]. A desvantagem dos rGO é a sua cobertura irregular com muitos defeitos.

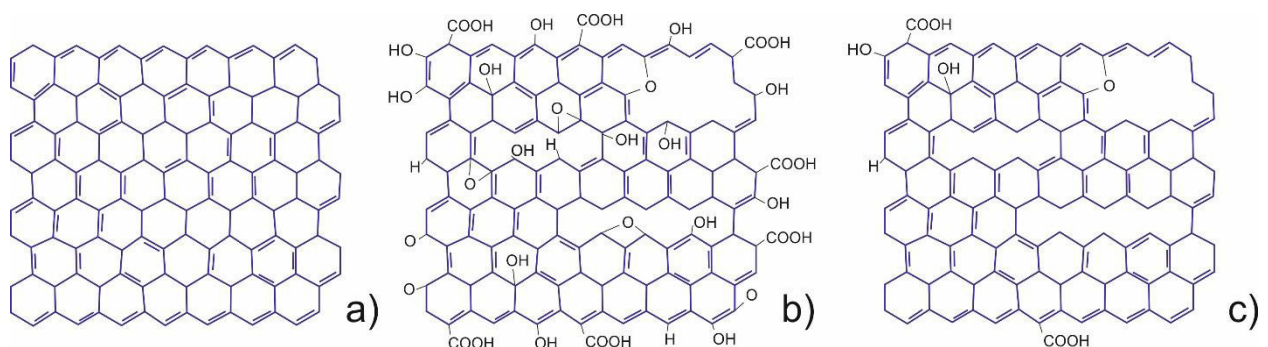


Figura 6 Ilustração do grafeno de três tipos: a) Grafeno; b) grafeno oxidado GO; c) grafeno oxidado reduzido rGO.

O instituto de pesquisa de Osaka verificou a funcionalização da superfície do grafeno com auxílio do aptâmero e detecção da proteína específica IgE. A caracterização por AFM da



funcionalização verificou degraus com uma resolução de 3 nm da camada de aptâmero específico para IgE. A análise de detecção ocorreu linearmente nas concentrações de 0.29, 2.4, 20 a 35 nM e verificou-se a sua saturação a partir de 160 nM até 340 nM, estimando uma detecção de 0.29 nM [110][111].

Nos sensores de grafeno baseados em transístores, são frequentemente utilizados eletrólitos líquidos como dielétricos da porta, EGFET (*Electrolyte-gated Graphene Field Effect Transistor*). Muitos sensores de grafeno são fabricados com objetivo de alcançar funções de detecção de analitos a partir de soluções líquidas [112][54]. Pesquisadores membros do IEEE, C Mackin, Garrido e Palacios sugerem que dispositivos de EGFET, são mais precisos nas medições elétricas e extração dos pontos de neutralidade, comparados com as histereses nas medições dos pontos de neutralidade de GFET. O contato da porta líquido sobre o grafeno é abrangente para diversos materiais e é necessário confirmar que a corrente elétrica de fuga pela porta não é demasiado elevada para interferir com as medições (Figura 7). As interfaces grafeno/metal mais grafeno/isolador não interferem com as medidas, assim como a resistência em série de contato grafeno/metal não interferem em geral com a análise sensora do dispositivo sendo muito menor que a resistência do canal [113].

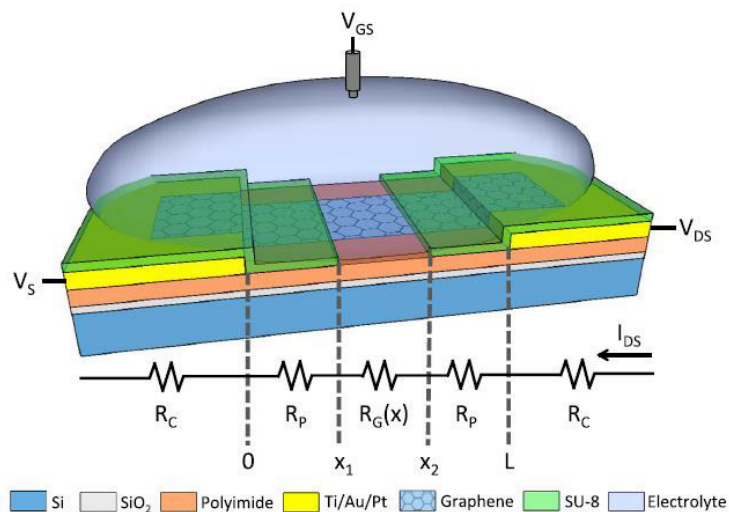


Figura 7 Esquema de transistor de efeito de campo de grafeno com contato da porta eletrolítico – EGFET, figura ilustrativa da publicação: A Current – Voltage Model for Graphene Electrolyte-Gated Field-Effect Transistors [113].

As grandes vantagens dos EGFET são [114]:

- A miniaturização dos dispositivos permitindo fabricação em grande escala;
- Padronização por matriz de dispositivos que permite uma avaliação estatística e reprodutível;

- Maior grau de sensibilidade o que agrega uma vasta quantidade de analitos para detecção;
- Medição em tempo-real torna um biossensor de análise rápida.

Os grupos dos Estados Unidos da América, da Georgia, Cork na Irlanda, e Belfast na Irlanda do Norte, Reino Unido, desenvolveram um biossensor para detecção mais rápida de um vírus bovino (*Bovine Herpes Virus*, BHV1) por EGFET. Este vírus gera deficiência no sistema respiratório do boi, gerando prejuízo com cuidados veterinários. Esse prejuízo é estipulado em 2 bilhões de dólares somente nos EUA. Os resultados do sensor de grafeno mostram o mesmo resultado para os testes convencionais como o ELISA, porém em menor tempo [115].

Para melhorar a seletividade da superfície dos sensores de EGFET para analitos específicos, estudou-se na Universidade Politécnica de Hong Kong, por Xiang He, dispositivos com controle de fluxo analítico do eletrolito em canais micro fluídicos. Primeiros estudos com EGFET e micro fluídica mostraram que estes dispositivos têm potencial para análise biossensora, baseando o estudo na sensibilidade da medição do fluxo de cloreto de potássio, obtendo uma resolução de ~ 23 M/s [116].

Análise da sequenciação de DNA utilizando EGFET é referenciada. Traversi mostrou que os dispositivos podem atuar numa faixa grande de concentração salina (10 mM até 10 M de KCl) e que podem verificar a sequenciação do DNA do tipo pNEB e λ , que são do tipo plasmídeos circulares, através de poros no grafeno com passivação por Al_2O_3 no canal do EGFET [117]. Numa outra alternativa, Seung Kyu Min, mostrou que a sequenciação do DNA pode ser medida através dos EGFET, onde a interação π - π das bases do DNA com o grafeno suspenso alteram o sinal elétrico do dispositivo, utilizando um modelo matemático que mostra a resposta diferente do dispositivo para as interações entre os quatro diferentes bases do DNA (G-C-A-T) [118].

Para a mais recente pesquisa feita com biossensores de grafeno, o grupo da Universidade de Tsinghua, Pequim, verificou análise de células tumorais através de monocristais de grafeno suspensos. Esta tecnologia permite a detecção livre de marcadores (*label-free*) devido à maior sensibilidade gerada pelo grafeno suspenso e monocristalino, maior área de contato devido o aproveitamento dos dois lados do grafeno suspenso. A sensibilidade é suficiente para detecção multiplex do dispositivo com anticorpos específicos e seus respectivos antigénios [119]. A detecção alcançou para este tipo de dispositivos 0.1 pM para uma mobilidade eletrônica de 6300 cm²/Vs.



1.6. Objetivos desta tese

O primeiro objetivo é crescer e transferir grafeno em grande escala.

O segundo objectivo é desenvolver um processo de fabrico em sala limpa utilizando litografia ótica, compatível com o grafeno, para alcançar padrões industriais [88].

O terceiro objetivo é utilizar as propriedades eletrónicas e optoelectrónicas do grafeno na sensibilização da superfície do grafeno para diversos analitos químicos e biológicos com objetivo na fabricação de sensores químicos ou biossensores [114].

Para fabricação, utilizaram-se laboratórios em ambiente de sala limpa dentro das instalações do INL.

Neste trabalho fabricaram-se e estudaram-se dois diferentes tipos de dispositivos: GFET de porta sólida, GFET de porta líquida.

Os substratos do GFET são fabricados com dielétrico da porta de SiO_2 ou Al_2O_3 para litografia ótica para obter transístor de grafeno. No GFET de porta líquida, o contato da porta pode ser feito através de um fio elétrodo ou de um elétrodo fabricado no plano do substrato [120]. A caracterização dos transístores é feita através da curva de transferência, onde se mede a modulação da corrente no dreno-fonte (I_{DS} , canal do transístor de grafeno) em função da tensão elétrica entre porta-fonte (V_{GS}). O objetivo na caracterização elétrica é traçar a curva de transferência com o ponto de inflexão da curva, i.e., o ponto de máxima resistência, este ponto é denominado o ponto de Dirac ou o ponto de neutralidade de carga [16].

1.7. Motivação

A grande motivação deste trabalho é ultrapassar obstáculos de fabricação de transístores de grafeno em larga escala, para torna-los industriáveis. Tornando a fabricação de dispositivos reprodutiva e de alta performance para o grafeno depositado em CVD e transferido para o substrato final.

1.8. Organização da tese

A tese está organizada em 10 capítulos.

O capítulo 1 faz a introdução, incluindo a definição dos objetivos da tese e uma descrição sucinta dos processos utilizados para alcançar os resultados. Aborda-se também a motivação para este trabalho, explicando a utilização do grafeno e faz-se a revisão da literatura.

O capítulo 2 refere-se às técnicas de deposição de filmes finos utilizados na fabricação de dispositivos neste trabalho.

No capítulo 3, o conceito de sala limpa, as suas classes e os equipamentos disponíveis são abordados. A padronização de filmes para a fabricação dos dispositivos, é explicada, desde o preparo da superfície até a subtração do material em áreas selecionadas.

As técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho são explicadas no capítulo 4. As caracterizações são focadas em análise elementar e estrutural, topográfica e eletrónica.

Capítulo 5 é dedicado ao estudo feito na deposição de grafeno nesta tese.

O grafeno é transferido do substrato catalisador por meio de um substrato temporário, através de técnicas de transferência (dissolução e eletrólise) até ao substrato final. Todos estes procedimentos e resultados (incluído o processo em larga escala) são explicados no capítulo 6.

Os transístores de efeito de campo de grafeno (GFET) são explicados no capítulo 7, contendo a fabricação por litografia ótica dos dispositivos com o dielétrico da porta sólido e a respectiva caracterização. O objetivo é extrair a mobilidade eletrónica do grafeno.

O capítulo 8 contém a fabricação por litografia ótica de transístores de porta líquida (EGFET). Analisa-se a cobertura de grafeno na bolacha de 200 mm com transístores, a força iónica do eletrólito e a extração da mobilidade eletrónica.

O fabrico de biossensores utilizando os dispositivos do capítulo 8 é discutido e demonstrado no capítulo 9. É analisada a funcionalização do grafeno para o bio-reconhecimento e a deteção bem sucedida de alguns analitos é mostrada no capítulo 9. Este capítulo só foi possível graças à colaboração na parte bio do Dr Rui Campos, em tudo o que respeitou a manipulação de DNA, e da Dra Elisabete Fernandes e do Dr Nirton Vieira, em tudo o que se refere à funcionalização e deteção de proteínas. Neste capítulo, contei ainda com a colaboração da Patrícia Silva.

O capítulo 10 apresenta as conclusões da tese e propõe trabalho futuro.



CAPÍTULO 2

2. Técnicas aditivas

2.1. Introdução e descrição dos equipamentos utilizados no INL

Neste capítulo, descrevem-se os principais mecanismos e parâmetros dos equipamentos e processos de deposição utilizados nesta tese, principalmente para deposição de metais para contactos, metais catalisadores de grafeno e isoladores para passivação e fabricação de transístores. A deposição do grafeno, aqui apenas afluída, será discutida em detalhe num capítulo próprio (Capítulo 5). Os equipamentos e as suas respectivas características encontram-se resumidos na Tabela 5.

Para as deposições dos filmes de grafeno, utilizaram-se dois sistemas de deposição química de vapores ou CVD (*Chemical Vapour Deposition*), um de baixa pressão e parede quente, EasyTube (ET) e outro assistido por plasma, de parede fria, Roth&Rau (RR). A deposição CVD do grafeno será tratada no capítulo 5. Para deposição dos metais foram utilizados os sistemas de deposição física de vapores, PVD (*Physical Vapour Deposition*), Kenosistec e Timaris. Para os dielétricos da porta utilizou-se o CVD (*Chemical Vapour Deposition*) para SiO₂ ou o sistema PVD Timaris para alumina. Também se fez estudo de deposição pela técnica ALD (*Atomic Layer Deposition*), uma variante de CVD para deposição de camadas atómicas, para o dielétrico da porta de alumina sobre o grafeno, *top-gate*.

2.1. Deposição de filmes finos

A deposição é a técnica fundamental, pela qual os filmes finos são formados nos substratos, determinando as suas propriedades físicas e químicas específicas. Estas dependem do material precursor, do tipo de técnica utilizada, dos parâmetros escolhidos para a deposição, e da espessura do filme depositado. A deposição de filmes finos pode ser realizada em vácuo, a partir de reações químicas que ocorrem entre precursores no estado gasoso à superfície de um substrato sólido, por fusão e evaporação ou sublimação de um precursor sólido, ou por pulverização de um alvo sólido mediante bombardeamento iónico. Este trabalho focou-se em duas técnicas que foram aqui assistidas por vácuo: CVD, em que os precursores do crescimento reagem entre si ou à superfície do substrato para formar o filme, e PVD, em que os processos de produção dos precursores são apenas físicos. Estas definições não são estritas, havendo, por exemplo, pulverização catódica reactiva – uma técnica PVD em que se faz os precursores



gerados por pulverização de um alvo sólido reagir com uma espécie molecular em fase gasosa durante o trajecto em vácuo até ao substrato.

Tabela 5 Características dos equipamentos para deposição de filme finos na fabricação de dispositivos de grafeno

Descrição	CVD – EasyTube 3000 (ET) FirstNano	PECVD MicroSys 400 CVD Roth&Rau (RR)	ALD Atomic Layer Deposition	PECVD - SPTS MPX CVD Oxynitrides	PVD Sputtering Kenosistec	PVD Sputtering Timaris
Tamanho da amostra	150 mm x 100 mm	Ø 100 mm	Ø 200 mm	Ø 200 mm	Ø 200 mm	Ø 200 mm
Regime de pressão	Baixa pressão	Alto vácuo	Ultra alto vácuo	Alto vácuo	Ultra alto vácuo	Ultra alto vácuo
Bomba primária	Rotativa com controlo de sucção pela corrente elétrica Pfeifer	Bomba rotativa ScrollVAC	Bomba rotativa	Edwards	Bomba rotativa	Bomba rotativa
Bomba secundária	X	Turbomolecular: TURBOVAC SL 700	X	Turbo	Criogénica	Turbomolecular
Controladores de massa	Controlador térmico	Controlador térmico	Controlador térmico	Controlador térmico	Controlador térmico para Ar ou N ₂ (sputtering) 10 fontes sólidas para deposição: Au, Pt, Cu, Ni, Cr, Co, Ta, NiFe, Ru, CoFe ₂	Controlador térmico para Ar ou N ₂ (sputtering) 4 fontes sólidas para deposição: Al, Ti, W
Medidores de pressão	Pirani, Gauge (Loadlock) Pirani Gauge (Fornalha)	Baratron, capacitivo (Baixo vácuo) Penning (Alto vácuo)	Baratron, capacitivo (Baixo vácuo)	Pirani, Gauge (Loadlock) Pirani Gauge (Fornalha)	Penning: Câmara de deposição, intermediária (transição) e Anticâmara (Loadlock).	Penning: Câmara de deposição, intermediária (transição) e Anticâmara (Loadlock).
Aquecedores	Fonte sólida com 3 zonas: 2 para evaporação e 1 na linha de alimentação. Fornalha com 3 zonas (através de 6 sondas)	Aquecedor de tungstênio com área de cobertura para bolacha de 200 mm	Aquecedor de tungstênio com área de cobertura para bolacha de 200 mm	Aquecedor de tungstênio com área de cobertura para bolacha de 200 mm	Aquecedor de tungstênio com área de cobertura para bolacha de 200 mm	Aquecedor de tungstênio com área de cobertura para bolacha de 200 mm
Medidores de Temperatura	Termopares nas 3 zonas da fonte sólida e 6 zonas (modo cascata e processo) na fornalha.	Termopar Pirómetro	Termopar	Termopar Pirómetro	Termopar	Termopar
Automatização	PLC CVDWinPrC software	PLC Acusoft software	PLC Acusoft software	PLC Acusoft software	PLC Kenosistec Software	PLC Timaris Software
Energia de deposição	X	Plasma (Porta substrato como fonte) Max 1200 V (450 W)	X	Plasma (Porta substrato como fonte) Max 1200 V (450 W)	DC 5 kW AC 13.56 MHz 1500 W 6 cátodos 11 2" diâmetros de magnetão numa geometria confocal.	DC 5 kW AC 13.56 MHz 1500 W 4 cátodos 11 2" diâmetros de magnetão numa geometria confocal.

As propriedades óticas, elétricas, magnéticas, químicas, mecânicas, e térmicas são consideradas na avaliação de um filme fino empregado em determinado processo, assim como na avaliação da interface dos filmes finos com outras camadas da amostra. A Tabela 6 representa os parâmetros para a avaliação de filmes usados neste trabalho [121].

Tabela 6 Propriedades físicas e químicas dos filmes finos.

Propriedades	Parâmetros específicos
Óticas	Índice de refração
	Absorção ótica
	Transição interbandas
Elétricas/electrónicas	Resistividade
	Mobilidade eletrónica
	Energia de Fermi
Químicas	Reatividade
	Entalpia de formação
Mecânicas	Módulo de Young
Térmicas	Condutividade térmica

Os passos para programação da deposição são mostrados na Figura 8. O primeiro passo é a escolha do tipo de precursor, de acordo com as propriedades físicas e químicas desejadas. Este pode-se encontrar no estado sólido, líquido, ou gasoso. O segundo passo, mais técnico, é a definição dos parâmetros de transporte do precursor até ao substrato, onde se define o tipo de vácuo, o estado físico do precursor, e a possibilidade de existência de plasma.

Geralmente, para a deposição física de vapores utiliza-se uma fonte sólida em alto vácuo e a possibilidade de assistência por plasma ou não, e para a deposição química de vapores utiliza-se fonte gasosa, ou líquida, assistida ou não por plasma, com a pressão estabelecida entre o baixo vácuo e a pressão atmosférica. O alto vácuo é requerido na PVD devido à necessidade de aumentar o livre percurso médio para os átomos se transportarem até a superfície do substrato sem sofrer demasiadas colisões. Se a pressão é elevada o controlo da cobertura e da taxa de deposição não são uniformes em toda a superfície. No CVD, a pressão é mais elevada e controla a quantidade de radicais que chegam à superfície do substrato e a sua reação com a superfície, caso contrário, a taxa de reação e consequente taxa de deposição seriam muito baixas [121].

Na prática, estes passos envolvem custos fixos de equipamento para sistemas de vácuo e transporte de precursores, alvos de materiais maciços (PVD) ou garrafas com gases precursores (CVD) (podendo oscilar de 100 \$ para uma garrafa de hidrogénio com pureza de 96 % até



1000 \$ para uma fonte sólida de platina com pureza de 99.9999 %), controladores de fluxo, pressão e temperatura.

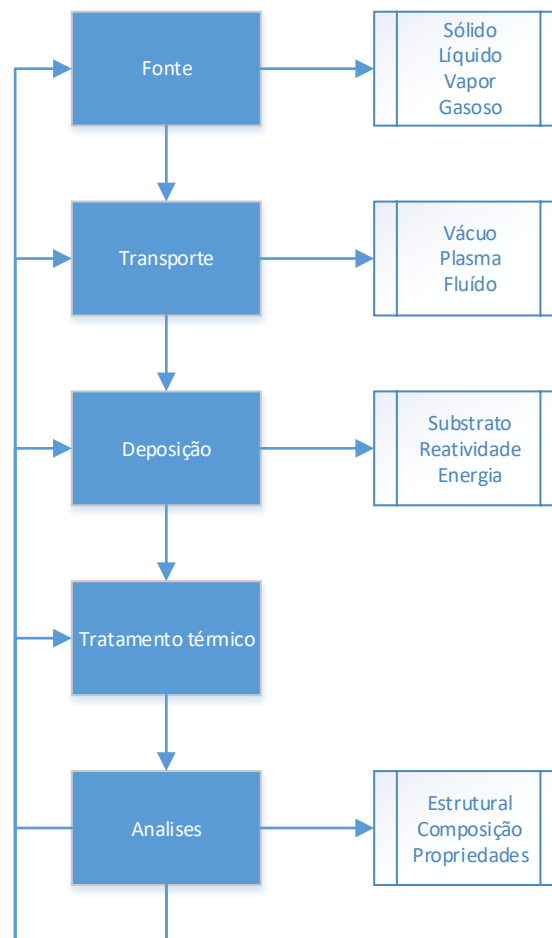


Figura 8 Diagrama de fluxo para programação do método de deposição.

O terceiro passo é definir o substrato e as condições de deposição. Na escolha do substrato deve-se ter em consideração a função que este irá desempenhar na aplicação final da amostra, bem como características mais técnicas, como a reatividade do substrato com o precursor. A energia de bombardeamento de átomos ou iões sobre a superfície da amostra é considerada neste passo, incluindo o aquecimento do substrato e o aquecimento da câmara de deposição. Outras formas para aumentar ou controlar a energia de bombardeamento dos precursores na superfície do substrato são: feixes de fótons (assistência a laser), feixes de eletrões (*e-beam*) ou feixes de iões (*sputtering*) [121], ou aplicação de uma tensão de polarização ao substrato.

Neste trabalho, utilizou-se principalmente a bolacha de Silício coberta com SiO_2 como substrato dos transístores por proporcionar uma superfície isoladora plana e de baixa rugosidade e pelo facto da sala limpa do INL – incluindo os sistemas de deposição – estar

desenhada para o processamento de bolachas de Silício de 200 mm. Foram usadas bolachas com SiO₂ térmico ou então depositou-se o SiO₂ por CVD assistido por plasma (PECVD). No decurso do processo de fabrico, o substrato vai mudando devido aos processos aditivos e subtractivos realizados sequencialmente e, assim, para cada nova camada é necessário re-examinar os parâmetros discutidos acima tendo em conta as novas condições de fronteira.

Após a deposição, a amostra pode seguir para um tratamento térmico. O tratamento térmico pode induzir uma reestruturação na ordem cristalográfica, no arranjo espacial ou uma reconstrução da superfície do filme.

2.2. Processos de estruturação

Durante o crescimento de um filme em CVD e PVD (Figura 9), podem ocorrer os seguintes processos entre átomos ou envolvendo grupos de átomos [121]:

- a) Adsorção
- b) Difusão
- c) Reação química na superfície
- d) Nucleação

A organização atómica na interface, a composição, a tensão residual e a adesão são características importantes a analisar no filme fino depositado. A escala de espessura de um filme fino é definida, de um modo geral, como sendo na faixa limite de 100 µm, caso contrário tem-se filme espesso ou revestimento [121], [122].

A adsorção é o fenómeno que relaciona a atração sofrida pelo átomo ou molécula com a superfície do substrato. O precursor, átomo ou molécula, interage com material da superfície, podendo-se ligar quimicamente (quimissorção ou adsorção química), por forças eletrostáticas (fisissorção ou adsorção física) ou ser refletido para a atmosfera da câmara (reflexão e desadsorção) ou absorvidos para dentro do filme fino (Figura 9).

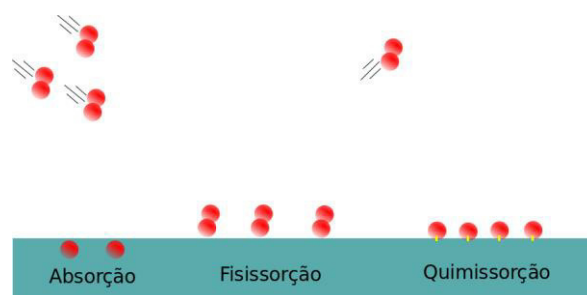


Figura 9 Absorção e adsorção física e química de precursores na superfície do substrato.



O mínimo de energia livre é maior para a adsorção química e mais fraco para a adsorção física (Figura 10), o que faz com que a ligação química forneça maior adesão ao filme. Problemas de adesão podem ocorrer tanto nos filmes depositados pelos sistemas de deposição física como química.

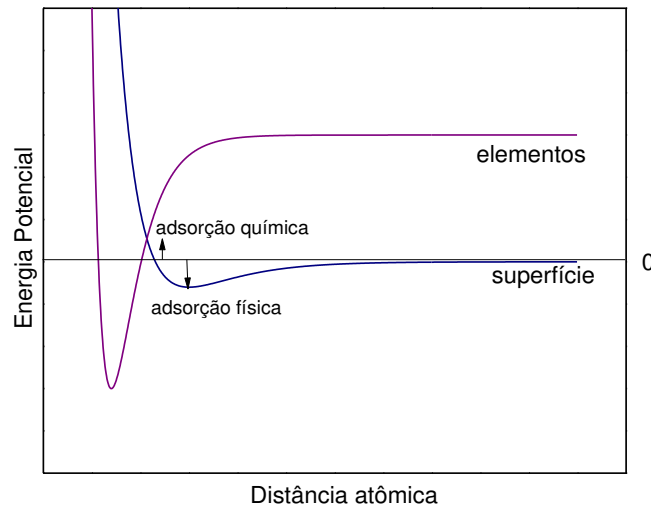


Figura 10 Energia potencial em função da distância atômica entre o elemento químico e a superfície.

O átomo precursor adsorvido na superfície, denominado de adátomo, pode-se difundir no plano, ligando-se a outros elementos presentes na superfície. Para este tipo de difusão, a energia de interação com o substrato influencia a mobilidade, sendo esta da ordem de $\sim 380 \mu\text{m}$ para a adsorção física e $\sim 5 \text{ nm}$ para a adsorção química [60], [123]–[125]. Esta difusividade permite que os elementos reajam ao longo do plano de deposição até encontrarem os sítios onde formam ligações mais estáveis, que correspondem à estrutura cristalina. Este processo é assistido termicamente e, assim, depende muito da temperatura do substrato. É muito importante no crescimento CVD. Esta difusão interfacial depende ainda da solubilidade das espécies atômicas no substrato e do grau de reatividade do substrato com o precursor.

A nucleação é a fase em que o filme depositado adquire a estrutura desejada. Na nucleação formam-se agregados do filme ao longo da superfície do substrato, que representam o mínimo de energia livre na formação da estrutura. Estas estruturas são cristais formados no plano. A maior ou menor difusão superficial dos átomos leva a um aumento dos domínios cristalinos ou aumento da estrutura desordenada (amorfa), respectivamente. Uma estrutura é definida completamente molhada quando tende a se estruturar toda num plano, antes de iniciar a estruturação de empilhamento (crescimento estrutural). A estrutura planar definida para energia de superfície molhada (2D) é quando a tensão superficial é idêntica à superfície completamente molhada, espalhando o material por toda superfície. A formação de estrutura tridimensional é

para comportamentos de tensão de superfície seca (empilhamentos, 3D) [12], [13], [122], [126], [127]. Esta tensão de superfície depende dos elementos precursores e da sua estrutura cristalina, e das condições de deposição, como mostra a Tabela 7.

Tabela 7 Energias relativas de entalpia de formação de estruturas moleculares.

Espécies químicas	Fase	Fórmula química	ΔH_o f (kJ/mol)
Benzeno	Líquido	C ₆ H ₆	48.95
Ácido benzóico	Sólido	C ₇ H ₆ O ₂	-385.2
Carbono (Grafite)	Sólido	C	0
Carbono (Diamante)	Sólido	C	1.9
Carbono	Gás	C	716.67
Dóxido de carbono	Gás	CO ₂	-393.509
Dissulfeto de carbono	Líquido	CS ₂	89.41
Dissulfeto de carbono	Gás	CS ₂	116.7
Monóxido de carbono	Gás	CO	-110.525
Tetracloroeto de carbono	Líquido	CCl ₄	-135.4
Tetracloroeto de carbono	Gás	CCl ₄	-95.98
Cloreto de carbonilo (fosgênio)	Gás	COCl ₂	-218.8

Existem três formas de crescimento do filme (Figura 11):

- i. A forma planar (Lei de Frank-Van der Merwe, Figura 11a) com tensões de formação multicamada (planar), ou seja, formação de ilhas em crescimento sobre o filme somente depois de este cobrir todo o substrato, permitindo a formação de uma cobertura homogênea, formando forte adesão na interface do substrato com a primeira camada do filme (γ_i) e nas camadas seguintes do filme entre si, γ_f .
- ii. Ilhas de precursores sobre o substrato (Lei de Volmer-Weber, Figura 11b) são formadas mesmo sem a cobertura total do substrato pelo filme, formando estruturas com exposição do substrato. Este resultado implica numa baixa qualidade na cobertura do filme fino. A tensão superficial do substrato (γ_s) não é coesiva com o filme fino (γ_f), formando núcleos do filme.
- iii. Lei de Stranski-Krastanov (Figura 11c) na qual se forma um plano interfacial do filme fino com o substrato. Neste perfil a interação com o substrato é do tipo Frank-Van der Merwe plana, porém as camadas subsequentes são uma interação (Volmer-Weber) do material do precursor com o mesmo material em filme fino. No caso do modelo Frank-



Van der Merwe a tensão superficial do plano é menor com o substrato, porém entre os próprios elementos não prevalece o crescimento planar.

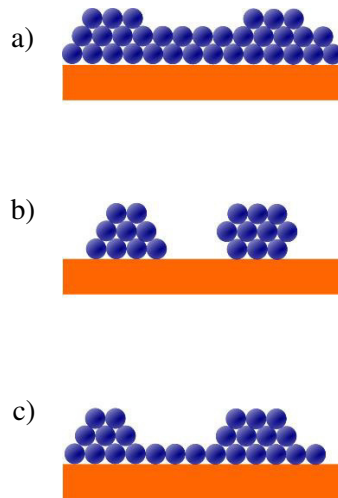


Figura 11 Modos de crescimento do filme em função da tensão superficial do filme e/ou substrato; a) Frank-Van der Merwe; b) Volmer-Weber; c) Stranski-Krastanov. Onde γ_i é a tensão superficial na interface com o filme fino, γ_s é a tensão superficial do substrato, γ_f é a tensão superficial no filme.

A Equação 5 representa a energia superficial da nucleação de átomos ou moléculas na superfície, onde A é a área da superfície deslocada e γ é a tensão superficial e ΔG é a energia livre de Gibbs.

$$\text{Equação 5} \quad \Delta G = A\gamma$$

Esta análise de tensões superficiais é importante para a compreensão da formação de núcleos de grafeno sobre o substrato de cobre, como ilustra a Figura 12. O grafeno forma um filme com múltiplos núcleos no cobre, formando uma estrutura policristalina, porém forma uma estrutura planar, como descrito pela Lei Frank-Van der Merwe [128].

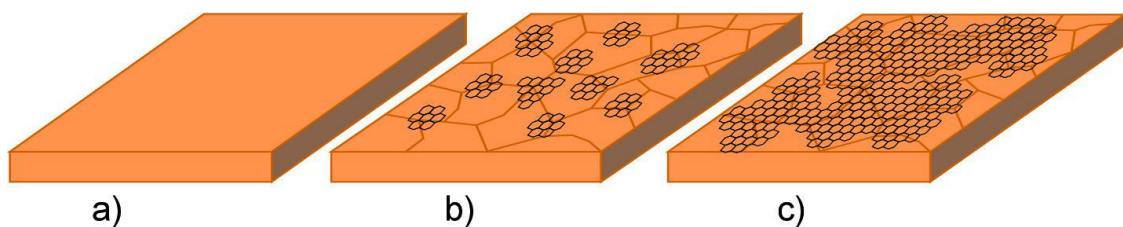


Figura 12 Esquematização da cobertura do grafeno durante a deposição, mostrando a sua formação em toda superfície do catalisador pela união dos cristalites de grafeno; a) cobre; b) pequenos domínios de grafeno no cobre durante o crescimento; c) grandes domínios de grafeno após o crescimento.

A texturação é o grau de orientação dos cristais no filme. O grau máximo de orientação indica a formação de um filme monocristalino, onde os átomos estão orientados de forma coerente em toda a superfície. A forma mais eficaz de conseguir uma deposição monocristalina é a

deposição por epitaxia. Esta ocorre quando as ligações da camada do filme cristalino se orientam com as ligações da camada anterior. Para uma perfeita homo epitaxia, na deposição, o substrato deve ter a mesma orientação pretendida para o filme a ser depositado e a energia de ligação entre átomos do cristal é comparável a energia de difusão na superfície do substrato, formando uma ligação estável entre átomos do cristal e o filme cristalino com o substrato. Porém no caso do crescimento do grafeno, a orientação do catalisador metálico não é uma função direta da qualidade da orientação cristalina do grafeno, porém a energia de difusão dos adátomos na superfície do catalisador é comparável a ligação destes adátomos com o grafeno em altas temperaturas, formando uma estrutura planar passível de defeitos de rede. Estudos estão sendo orientados para superfícies de baixa energia, onde fica favorecida a orientação dos cristais de grafeno, na tentativa da estruturação de grafeno monocamada com cristalites maiores, como Au e Cu (111) [57].

As fronteiras dos cristais do catalisador são defeitos que influenciam na nucleação dos flocos de grafeno no seu crescimento, como ilustrado na Figura 12. Outras formas de obter filmes finos com grau de orientação elevado é ajustando o fluxo de gases, temperatura do substrato e energia de ativação do precursor para a superfície. Estes parâmetros são importantes e determinam o carácter das estruturas como policristalinas, monocristalinas ou amorfas. A Figura 13 representa a faixa de energias de ligação em estruturas amorfa ou cristalina.

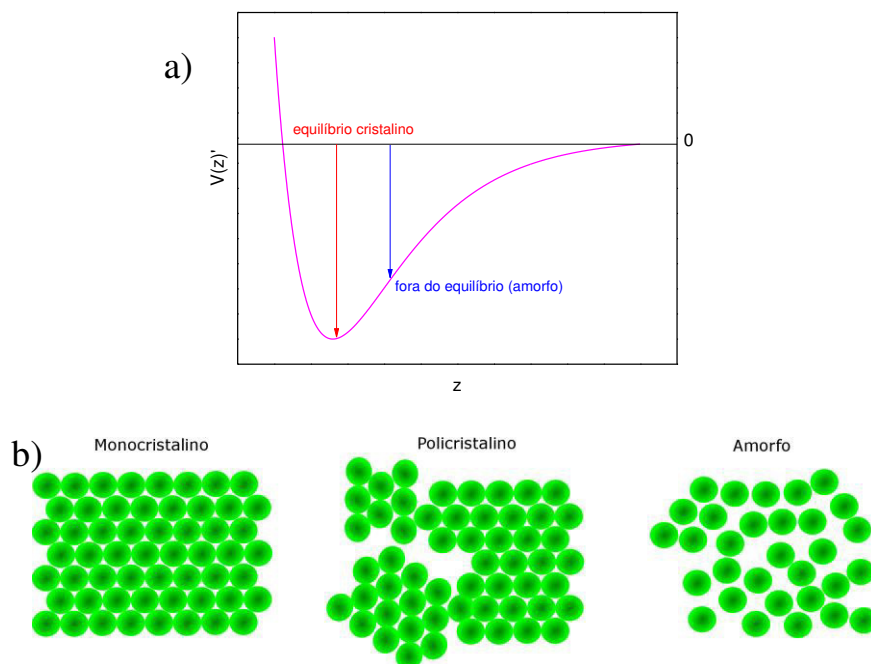


Figura 13 a) Energias de ligação em função do tipo de estrutura, cristalina ou amorfa. b) Tipos de estruturas.



A anisotropia da estrutura do filme fino pode-se observar no crescimento, em função da direção favorável de crescimento e esta pode ter consequências negativas ou positivas, dependendo da aplicação desejada.

No caso de um substrato com orientação diferente da adequada ao crescimento do filme, o substrato pode definir um ângulo azimutal ao filme fino depositado, como ilustra a Figura 14.

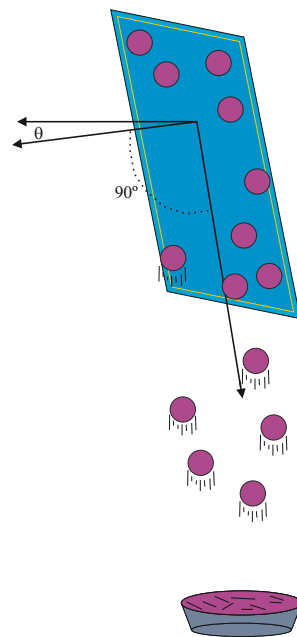


Figura 14 Ângulo azimutal: esquema da deposição PVD com ângulo azimutal.

Tensões residuais na interface podem conter novos elementos (átomos reagidos com a superfície), átomos absorvidos para dentro do filme fino já depositado ou substrato, buracos. O estudo da interface é importante porque muitas das propriedades dos filmes dependem da qualidade/características desta interface.

2.3. Deposição química de vapores – CVD para SiN_x , SiO_2 e alumina

O CVD é uma técnica de deposição química, sendo assim a reação ocorre na superfície do substrato independentemente da sua forma. A independência da forma torna a técnica conformal. No CVD, as ligações à superfície são mais estáveis por se tratar de adsorção química [58], [129], [130].

As técnicas mais comuns de CVD são:

- a) Térmica, T-CVD (*Thermal*);
- b) Baixa pressão, LPCVD (Low Pressure)
- c) Filamento aquecido, HW-CVD (*Hot Wire*);

- d) Assistida por plasma, PE-CVD (*Plasma Enhanced*);
- e) Organicometais, MOCVD (*Metal Organic*);
- f) Molecular organicometais, MOMBE (*Metal Organic Molecular*);
- g) Camada atômica, ALD (*Atomic Layer Deposition*);

As seguintes técnicas CVD são utilizadas nesta tese:

- Deposição térmica de grafeno, T-CVD (ver cap.5);
- Deposição térmica de grafeno assistida por plasma, T-PECVD (ver cap.5);
- Deposição de SiO₂ assistida por plasma de radio frequência, rf-PECVD
- Deposição por camadas atômicas de alumina, ALD.

2.3.1. Deposição CVD

Este é um tópico importante na fabricação por ser o método utilizado para a deposição de grafeno (ver cap.5) e por ser uma técnica de deposição com boa cobertura conformal da superfície. Outra vantagem do CVD é que é uma técnica com menos exigência em vácuo, podendo fazer-se deposições à pressão atmosférica. A terceira vantagem é a deposição seletiva dos precursores para uma determinada reação química numa determinada superfície, como o acetileno e o metano como precursores para o catalisador de cobre no crescimento do grafeno.

A seguir, na Figura 15, ilustra-se um esquema de CVD com controladores de fluxos de gases, fontes cilíndricas de gases, reator e exaustão.

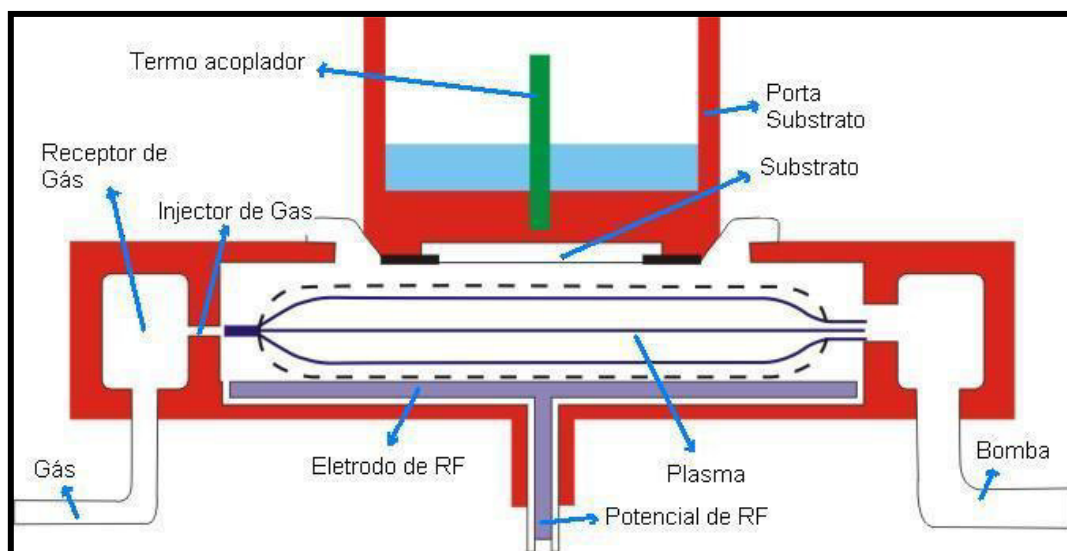


Figura 15 Câmara de deposição CVD, assistida por plasma.



A deposição química depende, pelo menos, de 5 parâmetros principais: pressão, fluxo de gases, tempo de deposição, temperatura e modo de acoplamento da energia fornecida para a reacção se dar.

A fonte de gás é controlada por medidores de pressão e válvulas para permitir uma possível manutenção do sistema. As garrafas são armazenadas num sistema com ducto de exaustão, impedindo a contaminação para o ambiente, com sistema de filtragem para exaustão seletiva ao ambiente e em alguns casos tubulação especial para a injeção de azoto no caso de fuga. A entrada do gás no sistema é feita por uma válvula electropneumática e possibilita um controle autónomo. A partir dessa válvula, o fluxo dos gases é controlado através de um medidor de fluxo por diferencial de temperatura no MFC (*Mass Flow Controller*). Os gases são direcionados por outra válvula para uma linha comum (múltiplos gases), esta válvula de controle pode ser de três vias, possibilitando o direcionamento destas tubagens diretamente para a exaustão. Os gases se misturam na câmara de deposição, onde ocorre ativação por aquecimento e/ou plasma. O produto final na atmosfera, gases ou pó, é extraído para fora do sistema e controlado por uma válvula à entrada e saída da exaustão. Os controles feitos por uma válvula a cada novo estágio são úteis, principalmente, para avaliação de fugas no interior da câmara.

O CVD faz-se através da reacção química entre os gases precursores e a superfície do substrato. A taxa de deposição para esta técnica depende da quantidade de matéria que chega à superfície do substrato, sendo assim depende da pressão do gás precursor na câmara. Há pelo menos dois regimes de crescimento CVD: limitado por transporte de massa (difusão dos precursores) e limitado pela cinética do crescimento (energia de activação da reacção de crescimento). No primeiro caso existe depleção dos precursores de crescimento no reactor e o efeito serve para controlar/reduzir a taxa de deposição, por exemplo para obter a estrutura ou a fase cristalina pretendida no filme depositado. Nos processos limitados pela cinética há uma maior dependência da temperatura do substrato ou do reactor. Neste regime é possível fazer variar a taxa de deposição substancialmente, pelo controlo da temperatura da reacção (temperatura do substrato, ou da parede da câmara, ou/e dos gases reagentes). No CVD, a taxa de deposição depende também da pressão na câmara e do rácio de gases (para deposições com dois ou mais gases, sobretudo quando apenas um deles contém os precursores do crescimento do filme). Essa avaliação analítica pode ser feita através do número de Knudsen (Kn), onde valores $Kn \ll 1$ são considerados alta pressão, fluxos laminares (também denominados viscosos), nos quais se enquadra a deposição química de vapores. Para o $Kn > 1$ encontra-se o alto vácuo ou

regime de Knudsen (intermediário) ou molecular, usado em deposição física de vapores. No CVD a pressão pode ser baixa ou atmosférica.

Outro número adimensional é o número de Reynolds, Re , que caracteriza a natureza do fluxo de fluido, turbulento, laminar ou molecular, como mostra a Equação 6. L representa o comprimento do tubo ou placa para percurso do fluido, u é a velocidade média paralela a superfície das partículas que compõem o fluido, ρ é a densidade do fluido e η é a viscosidade.

$$\text{Equação 6} \quad Re = \frac{\rho u L}{\eta}$$

Para valores de $Re < 2000$ o fluxo é laminar, para valores superiores esse regime é turbulento. A espessura da camada laminar é definida pela distância da superfície de atrito até o ponto onde as partículas não alteram sua velocidade devido a viscosidade, por esta razão o fluxo laminar, também é denominado fluxo viscoso. O modelo de Prandtl ajusta a espessura limite da camada laminar no escoamento para um determinado fluxo de gás e ajustando as variáveis ao número de Re , obtém-se [131]:

$$\text{Equação 7} \quad \delta = \frac{2L}{3\sqrt{Re}}$$

Onde δ representa a espessura da camada laminar sobre a superfície em função do comprimento de percurso do fluido. Esta equação mostra que a quantidade de matéria depende da raiz quadrada do fluxo de massa, sendo este laminar. Sabendo-se que a taxa de deposição é dependente da quantidade de massa na superfície.

A formação do produto no CVD é definida entre as energias livres de Gibbs do produto e dos reagentes envolvidos, porém as condições de deposição são fora do equilíbrio, de modo a decompôr as moléculas presentes e a aumentar as taxas de deposição. A energia molar livre na formação de algumas substâncias é mostrada na Tabela 8 [125], [132].

Tabela 8 Valores da variação da energia livre de Gibbs na formação de moléculas a 298 K.

Elemento	ΔG_f° (kJ/mol)	Elemento	ΔG_f° (kJ/mol)
H ₂ (g)	0	CO ₂ (g)	-394.4
O ₂ (g)	0	CH ₄ (g)	-50.8
N ₂ (g)	0	H ₂ O (g)	-228.6
C (grafite)	0	H ₂ O (g)	-237.2
C (dimante)	2.9	NH ₃ (g)	-16.4
CO (g)	-132.2	Fe ₂ O ₃ (s)	-742.2



A estruturação do filme fino em CVD é isotrópica em toda a cobertura, i.e., a taxa de crescimento do filme não depende da orientação da superfície do substrato, como representado na Figura 16b. A este tipo de cobertura denomina-se conformal. Por outro lado, o filme fino depositado por PVD tem um crescimento anisotrópico, dando origem a uma cobertura não conformal (Figura 16a). No entanto é possível fazer variar o grau de conformalidade em CVD, pelo ajuste dos parâmetros da deposição. Aumento da energia cinética nos precursores diminui a conformidade como ilustra a Figura 16a, como nos casos de CVD assistido por plasma com elevada potência *rf*. Em casos com elevada energia cinética e baixo livre percurso médio (para deposições com baixo vácuo), observa-se pouca deposição de precursores no poço do substrato, gerando saliências nas bordas da cobertura do filme, como ilustra o círculo vermelho na Figura 16a.

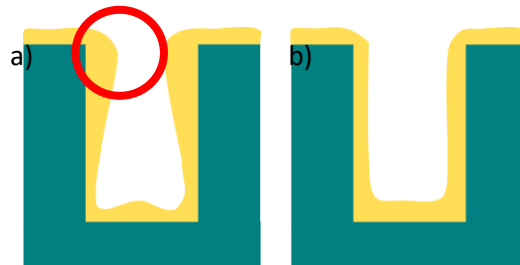


Figura 16 Tipo de cobertura do filme fino a) em PVD e b) em CVD.

Na deposição de filmes finos de SiO_2 e de nitretos foi utilizado o plasma para acrescentar energia para formar radicais das moléculas, permitindo diminuir a temperatura do substrato.

2.3.2. Deposição auxiliada por plasma, plasma enhanced - PE-CVD para deposição de SiN_x e SiO_2

O plasma é o quarto estado da matéria e consiste na forma de gás ionizado, onde energia adicional é injetada num elétron pertencente a um átomo ou molécula, adquirindo energia suficiente para se libertar. Este elétron livre mantém-se na região próxima do íão gerado, por atracção electrostática, porém apesar de ser atraído novamente, não será um estado ligado devido às múltiplas colisões energéticas que ocorrem. A atmosfera é composta por uma nuvem de carga positiva e uma nuvem de electrões a girar em torno, sendo o plasma neutro, com igual número de cargas negativas e positivas. Para manter este estado, é necessária muita energia, sendo a única forma de manter o gás parcialmente dissociado em iões e electrões. Caso a energia deixe de ser fornecida os electrões voltam ao seu estado orbital nos átomos ou moléculas, tornando o plasma novamente em gás. O plasma é essencial em algumas deposições, principalmente naquelas em que não se pode alcançar altas temperaturas, sendo que o plasma



ativa o gás contendo o precursor para permitir a deposição do filme na superfície do substrato, constituindo-se como alternativa à decomposição térmica.

No sistema CVD, os vazios na estrutura do filme fino podem ocorrer em deposições rápidas com maior frequência do que em deposições lentas, por não haver tempos de deposição e redeposição suficientes nas áreas afectadas. Os vazios geram mudança significativa na resistência elétrica e alteração substancial no índice de refração do material, principalmente quando este é bem diferente do índice de refração do vazio. Para evitar esses defeitos, faz-se um controle empírico da potência do plasma, ou ajuste de pressão, ou ajuste da razão de gás inerte na câmara.

Os parâmetros que caracterizam o plasma são:

- a) comprimento de Debye;
- b) frequência de plasma;
- c) velocidade ambipolar de difusão;
- d) potencial do plasma;
- e) potencial flutuante;
- f) prebainha e bainha;
- g) troca de cargas em colisões.

O plasma é o estado da matéria composto por iões e electrões livres que se atraem mutuamente. A energia fornecida ao plasma mais a sua distribuição de carga espacial geram uma mobilidade de espécies do sistema, onde ocorrem recombinações e reemissões dos electrões com os diversos iões que o compõem, mantendo a neutralidade do sistema. Os electrões que devido à alta energia cinética atravessam a barreira de atracção Coulombiana dos iões no sistema deixam de participar na espontaneidade do plasma, e formam as chamadas regiões de carga espacial, ou de baínha, junto aos eléctrodos. O comprimento de Debye (λ_D) é a distância que separa os electrões da atracção Coulombiana dos iões no plasma. As cargas fora do perímetro definido pelo comprimento de Debye (distância maior que o λ_D) sentem a presença das cargas opostas (núcleo), formando um conjunto neutro, porém com moléculas ionizaddas. A concentração de cargas ionizadas no plasma é referenciada por n_{e0} .

Frequentemente os electrões oscilam de um ião para outro. A frequência de plasma (ω_p) é o inverso do tempo em que o electrão oscila em torno do ião antes de distanciar-se da atracção Coulombiana.



Devido à alta temperatura dos elétrons no interior do plasma, comparada à temperatura dos íons e à grande diferença de massa entre o elétron e íon, a difusão de cargas é necessária para manter o equilíbrio no sistema (Equação 8). Onde u_a é o termo referente à velocidade de livre percurso médio das partículas deste sistema. Como a massa dos íons é muito maior que a dos elétrons, u_a representa a velocidade média dos íons. Na Equação 8, K_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, m é a massa dos e (elétrons) e $+$ (íons).

$$\text{Equação 8} \quad \frac{1}{2}k_B(T_e + T_+) = \frac{1}{2}(m_e + m_+)u_a^2$$

Esse transporte de íons gera desacelerações dos elétrons pelo campo resultante do potencial elétrico na camada “*bainha*”, gerando uma difusão de elétrons contrária aos íons, sendo assim denominada uma difusão ambipolar de portadores. O livre percurso médio de difusão dos íons tem de ser maior que o comprimento de Debye, sendo um fator determinante para a deposição do filme fino. Caso o livre percurso médio do íon não seja maior que o comprimento de Debye, este não irá alcançar a superfície do eletrodo (ou substrato). No caso dos elétrons, a difusão destes não é somente influenciada pelas colisões, mas também pelo potencial do plasma, V_p . Este potencial é importante para definir a região de plasma efetivo (Figura 17).

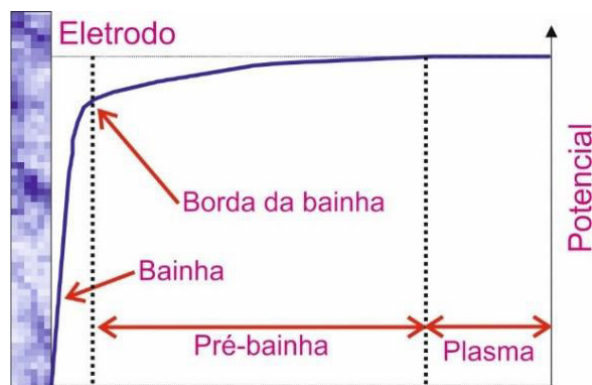


Figura 17 Regiões em função do potencial no plasma.

Na deposição, o substrato é adicionado no interior do plasma, onde o potencial do plasma sobre o substrato se denomina de potencial de flutuação, V_f .

Nas três regiões existentes (bainha, prebainha e plasma) os íons são acelerados pelo potencial aplicado nos eletrodos. A definição das três regiões é feita através da relação entre a concentração de elétrons e íons dentro do volume de carga espacial, ou seja, dentro do comprimento de Debye. Na zona de plasma, a concentração é de 100 %. Na zona de prebainha, a concentração diminui de 100 % para 60 %, onde os elétrons encontram uma barreira de



potencial. A partir da barreira de potencial (prebainha), são os iões, como os únicos portadores de carga, que se depositam no eléctrodo (ou substrato), denominando esta região de bainha.

A dimensão da bainha é estimada através da lei de Child-Lagmuir [133], representada na Equação 9.

$$\text{Equação 9} \quad b^2 = 1.05 \times 10^{-2} \frac{\varepsilon_0 V^{\frac{3}{2}}}{n_{e0} q_e \tilde{T}_e^{\frac{1}{2}}}$$

Onde b é a largura da camada bainha, T_e (Equação 10) é a temperatura do electrão, ε_0 é a constante dieléctrica, q_e é a carga elementar do electrão e \tilde{T}_e é a temperatura do electrão em eV.

$$\text{Equação 10} \quad \tilde{T}_e (eV) = \frac{k_B T_e}{q_e} = 8.63 \times 10^{-5} T_e$$

A troca de carga por colisões também ocorre, onde electrões saltam de um átomo a um ião, neutralizando o ião e ionizando o átomo. Estas colisões são da ordem de 10 eV (Ar + para Ar). Para este processo de troca ocorrer e aumentar a região de carga espacial, faz-se necessário alta pressão ou alta voltagem.

O plasma pode ser gerado a partir de duas placas energizadas eletricamente por DC (*Direct Current*, corrente direta) ou AC (*Alternated Current*, corrente alternada, em radio frequência – RF). A fonte DC para gerar iões necessita de alta voltagem. A faixa de pressão é de 22 – 2200 mTorr e voltagem entre 100 – 2000 V. A frequência utilizada para excitar o plasma é de 13.86 MHz em função das normas americanas [134]. Apesar desta norma ser americana, esse valor de frequência é usado em todo mundo, menos em laboratórios que estudam a frequência para a formação do plasma, como tema de pesquisa. Os procedimentos têm de ser regulamentados para operação do plasma AC, para não interferir com outros equipamentos operados em AC. Em alguns laboratórios utiliza-se a baixa frequência (100 kHz) o que exige uma maior energia para ativação do plasma. No caso de alta frequência regulamentada em 13.86 MHz, a tensão elétrica mínima é de aproximadamente 100 V.

A alta frequência é importante para possibilitar a aplicação de voltagens menores nos eléctrodos, em função da redução da diferença de potencial no condensador do substrato. Para altas frequências, o tempo de vida para o portador de carga alcançar o eléctrodo é mais curto, sendo necessário diminuir a pressão para aumentar o percurso médio dos electrões.



O divisor de potencial para a camada bainha, ou seja, o comprimento desta camada, é inversamente proporcional à concentração de portadores de carga gerada pela oscilação no potencial elétrico, tornando a parede gerada pela camada bainha oscilante. O movimento de expansão da camada bainha gera um impacto maior ao elétron para dentro do plasma, ~0.1 eV, este fenómeno denomina-se ganho de energia do elétron.

As condições do plasma são importantes para determinadas aplicações, como:

- a) RIE, com alto fator reativo e com alta densidade de iões;
- b) CVD, com determinado fator reativo e longo alcance para deposição;
- c) Plasma de oxigênio no grafeno, neste caso, faz-se necessário menor impacto dos iões para suavização do ataque no grafeno;
- d) PVD, que utiliza o plasma para bombardear o alvo e extrair matéria precursora, assim como, facilitar o processo reativo na deposição do óxido de alumínio.

Nos processos de deposição CVD, por exemplo de óxido de silício, há uma teia de reacções químicas (Figura 18) que geram precursores da reacção de crescimento. Normalmente estes precursores têm tempos de vida muito diferentes e são apenas os que apresentam tempos de vida mais longos que conseguem difundir até à interface com o substrato e assim contribuir para o crescimento do filme.

Reacção química	ΔG (kJ/mol)
$SiH_4 + 2O_2 \rightarrow SiO_2 + 2H_2O$	-1307
$SiH_4 + O_2 \rightarrow SiO_2 + 2H_2$	-850

Figura 18 Reações químicas envolvidas na formação de um filme de SiO_2 depositado por CVD e a energia livre de Gibbs na formação do SiO_2 , a partir de silano.

O gás inerte é importante no estabelecimento da pressão e no auxílio da ativação da superfície ou do plasma. Os gases inertes no CVD quebram ligações pendentes na superfície para permitir que novas ligações sejam realizadas para a formação do filme fino em todas as suas direções.

A reacção química pode gerar ligações pendentes (*Dangling Bonds* - DB), devido às ligações instáveis geradas e depois removidas por uma colisão ou um pico de energia devido à alta temperatura dos átomos depositados. As ligações se formam com átomos ou moléculas indesejadas, como óxidos, orgânicos. Para algumas aplicações importa bloquear estas ligações pendentes com H. O hidrogénio é o átomo com menor tamanho, sendo assim, não gera grandes



defeitos na estrutura do material, comparando com outras moléculas. Outro ponto de grande importância é o facto do hidrogénio não se ramificar, dado que tem um único electrão de valência, tendo portanto a capacidade de “fechar” ou “passivar” as ligações pendentes. A superfície com ligações pendentes denomina-se de quimicamente ativa, sendo que estas ligações podem ser causadas por agentes químicos ou por bombardeamentos de partículas, como o oxigénio e argon.

A espessura do filme fino em deposição é aproximadamente linear com o tempo em PE-CVD. A taxa de deposição, muitas vezes calibrada por uma deposição sacrificial, é de forma geral, coerente ao longo dos processos, por esta razão nem sempre é necessária a sua aferição. A taxa de deposição, como demonstrado pela Equação 11, é extraída pela espessura final (d) em razão com o tempo da deposição (t).

$$\text{Equação 11} \quad d_{rate} = \frac{d}{t}$$

Em resumo, os filmes de óxido e nitreto de silício foram depositados no sistema CVD SPTS, para múltiplas camadas de $\text{SiO}_2 + \text{SiN}_x$ para passivação das linhas de corrente dos dispositivos.

2.3.3. ALD para deposição de alumina

No caso de transístores com *top-gate* de alumina, esta é depositada através de ALD. Esta técnica permite a deposição de filmes finos com elevada conformidade sobre estruturas complexas miniaturizadas e o controlo da deposição à escala atómica [1], [2]. O nível de conformidade em estruturas complexas é o melhor entre as várias técnicas de deposição de filmes finos [1], [2].

O crescimento baseia-se no uso sequencial de reações de superfície auto-limitadas [135] (Figura 19). Este procedimento consiste em quatro passos [136]: (1) reação auto-limitada do reagente A; (2) purga dos elementos A que não reagiram e dos produtos de reação; (3) reação auto-limitada do reagente B; (4) purga dos elementos B que não reagiram e dos produtos de reação.

Estes quatro passos constituem um ciclo de reação, que se repete até se obter uma camada com a espessura desejada.

Dado que o processo de ALD se baseia em reações auto-limitadas, outros parâmetros para além dos tipos de reagentes, do substrato e da temperatura têm pouca influência [136].

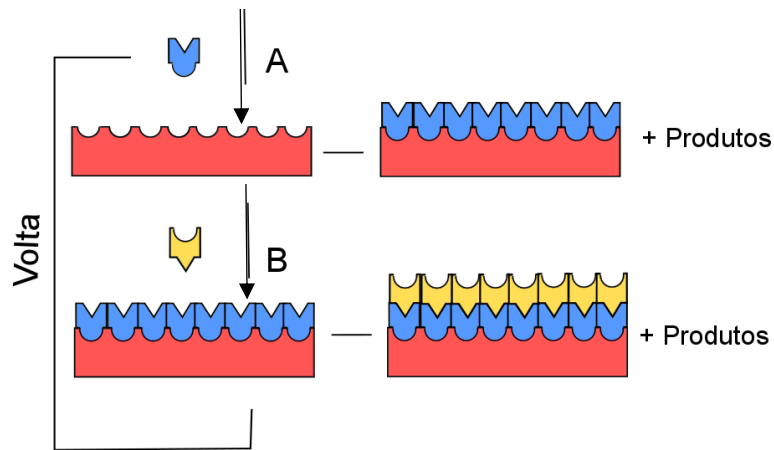


Figura 19 Esquemática de ALD usando reações de superfície auto-limitadas e ciclo de reação [135].

Devido ao fluxo do gás precursor, algumas áreas irão reagir antes de outras. No entanto, nas áreas onde a reação está concluída, o precursor irá ser adsorvido e, de seguida, desadsorvido. Estes precursores irão, posteriormente, reagir com áreas de superfície que ainda não reagiram. Este mecanismo torna a deposição bastante conformal, mesmo em estruturas complexas [135]. Além disso, o facto de as reações atingirem uma conclusão em cada um dos passos (1) e (3), não deixando por reagir nenhum local possível de haver reação, permite a obtenção de filmes bastante contínuos, uma característica importante na deposição de dielétricos [135].

A deposição de alumina por ALD é considerada o processo modelo do sistema ALD, pois as reações de superfície são extremamente eficientes e auto-limitadas [135]. Geralmente, a deposição de alumina é feita utilizando trimetilalumínio (TMA) e água (H₂O) [137], [138]. Mais recentemente, foi reportada a utilização de ozono em vez de água [139]. Para mais informação, uma revisão detalhada sobre a deposição de alumina por ALD pode ser encontrada em [136].

No sistema ALD, filmes de alumina foram depositados sobre o grafeno com o objetivo de não gerar defeitos no grafeno, como acontece, por exemplo, no *sputtering*.

2.4. Pulverização catódica, *Sputtering* – PVD

2.4.1. Deposição de metais por Pulverização catódica (*Sputtering*)

A pulverização catódica nesta tese foi utilizada para depositar os filmes finos metálicos para a composição do dispositivo de grafeno, GFET. Neste trabalho, utilizaram-se as máquinas de deposição PVD, Kenosistec e Timaris do INL.

O alvo sofre bombardeamento por um plasma composto por íões de gases nobres, normalmente argon. O plasma é gerado como referido acima, sendo que no sistema PVD é controlado pela intensidade do potencial de bainha (*DC Bias*). A Figura 20 contém o esquema de um sistema de *sputtering*. O termo inglês *sputtering* é frequentemente utilizado, ao contrário da expressão portuguesa, pulverização catódica.

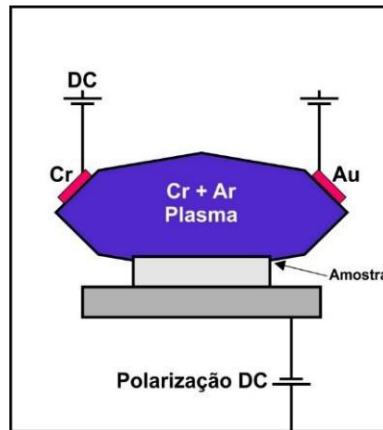


Figura 20 Esquema de um sistema de Sputtering.

A existência de um nível de vácuo adequado é uma condição necessária para a locomoção das partículas durante todo o percurso, entre o alvo ao substrato, sem que haja colisão com outras, evitando o seu espalhamento e a perda de eficiência do sistema. Porém, a pressão no plasma tem de ser suficiente para o manter, através das colisões. Estas condições impõem que o vácuo da câmara tenha um número de Knudsen > 1 . Sendo assim, a pressão é colocada em regime de alto vácuo, o mínimo necessário tanto para gerar pressão no plasma como para diminuir o espalhamento de partículas no seu interior.

O controle da taxa de deposição é importante em qualquer tipo de deposição e no *sputtering* depende do livre percurso médio, que é definido pela pressão (considerando um processo a temperatura constante). O plasma pode bombardear partes do sistema que não o alvo, depositando impurezas no substrato. A pureza das fontes, elemento de bombardeamento e alvo de pulverização são importantes para não contaminar a atmosfera na câmara.

O cálculo da taxa de deposição se faz a partir da energia de entalpia dos átomos no alvo. Para que o material do alvo seja extraído, é necessário fornecer uma energia que vença a energia de ligação, como representado na Figura 21, que relaciona a energia do átomo livre com a energia de entalpia no estado sólido.

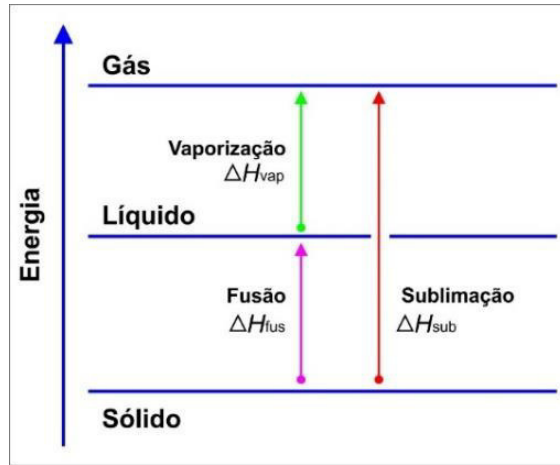


Figura 21 Variação da energia de entalpia para modificar a fase da amostra.

A taxa de deposição depende de muitos fatores, porém esta é constante, mantendo os parâmetros de deposição. A taxa de deposição é linear com a potência de injeção das partículas a partir do plasma. Os iões são acelerados até ao alvo do material ultrapuro utilizando uma potência na ordem das dezenas de kV. No caso da deposição com auxílio de aquecimento do substrato, a taxa é inversamente proporcional à exponencial da temperatura do substrato [140], [141].

A Equação 12 descreve a taxa a que os átomos são extraídos do alvo ortogonalmente, Y_S , em função do bombardeamento de iões e a Figura 22 caracteriza a dependência da quantidade de átomos gerados por incidência de iões na pulverização, em função da energia de incidência de iões no alvo.

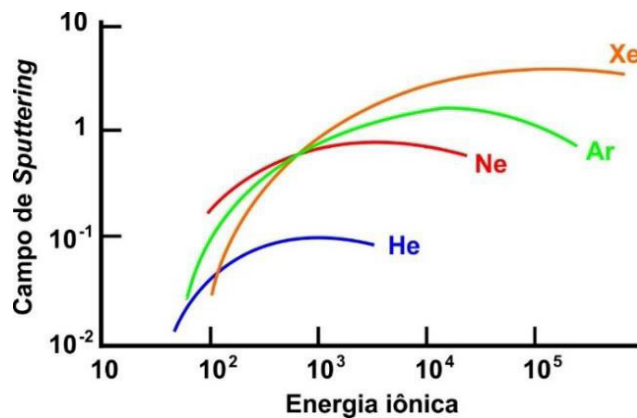


Figura 22 Gráfico da eficiência na remoção de átomos por energia de incidência de iões no alvo.

$$\text{Equação 12} \quad Y_S = \frac{4.2\alpha S_n}{\Delta_S H}$$

Onde Y_S é dada em função da energia dos iões incidentes ao alvo, onde α é um fator que depende da razão entre a massa do átomo no alvo (em sólido) e a massa do ião isolado, acelerado em

direção ao alvo, e S_n é energia por área para extração do átomo do alvo, rompimento da ligação do átomo no sólido e $\Delta_s H$ é a variação da entalpia do alvo.

A Equação 13 determina a taxa de eficácia de átomos extraídos do alvo e direcionados para o substrato. Q_s é a taxa real de remoção em valor absoluto.

$$\text{Equação 13} \quad Q_s = \frac{Y_s I_i}{q}$$

Onde Q_s vem em átomos por segundo, I_i é a corrente de iões (relação direta com a potência), q é a carga do eletrão. De um modo geral, o controle é feito pela potência empregada na geração da corrente de iões, ângulo de exposição do bombardeamento de iões com o alvo, pressão do sistema de vácuo para diminuir o espalhamento de átomos direcionados e, caso exista, a temperatura de aquecimento do substrato. A ação imposta pelo ião incidente pode ser remoção de átomos no sentido contrário à incidência do ião, colisões em cadeia de átomos do alvo originadas pela remoção do átomo no mesmo sentido de propagação do ião, passagem sem colisão do ião e repulsão do ião por campos eletromagnéticos.

O estado rugoso da superfície do alvo depende do ângulo de ejeção dos átomos do alvo, da energia para ativação do substrato e da razão da temperatura de pulverização pela temperatura de fusão do alvo. A superfície do filme fino no substrato para deposição por *sputtering* não é conformal e isotrópica, devido ao efeito de sombra no bombardeamento dos átomos na superfície através de degraus (sombra de perfil) ou rugosidade (Figura 23).

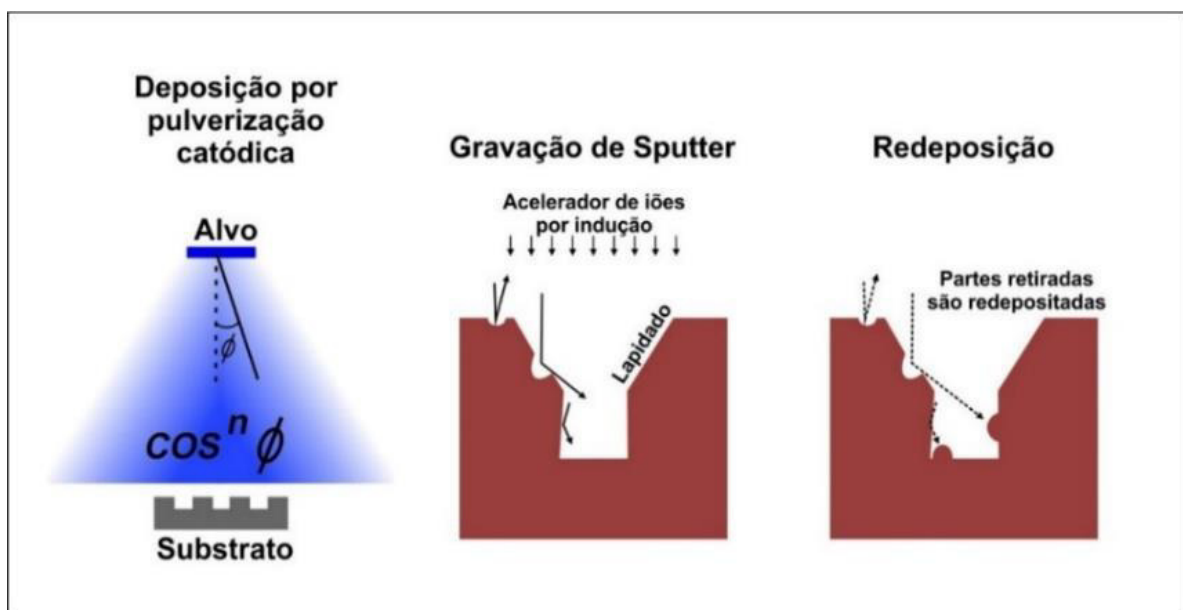


Figura 23 Esquema de deposição PVD, efeito de ângulo e remoção com redeposição; a) em função do ângulo de incidência; b) reemissão; c) redeposição.



Esta falta de conformalidade é minimizada com a redeposição dos átomos na superfície do filme fino, através da tensão superficial entre estas superfícies e um ângulo de incidência dos iões com a superfície da amostra. O ângulo de incidência é definido a partir do eixo normal à superfície. Varia-se a inclinação do porta substrato com o feixe de iões.

2.4.2. Deposição de alumina por Pulverização catódica reativa

A ativação da superfície do alvo pode ser feita através do bombardeamento de iões do plasma reativo ao alvo. Para um aproveitamento da reatividade química na superfície, utiliza-se uma fração de gases reativos injetados na câmara para promover o plasma e o produto ser bombardeado para a superfície do alvo e gerar uma composição derivada do gás e alvo (exemplos na Figura 24). Este método é empregado para deposição de, por exemplo, filmes de óxidos, onde a deposição se faz através de parâmetros de concentração de radicais de óxido no plasma.

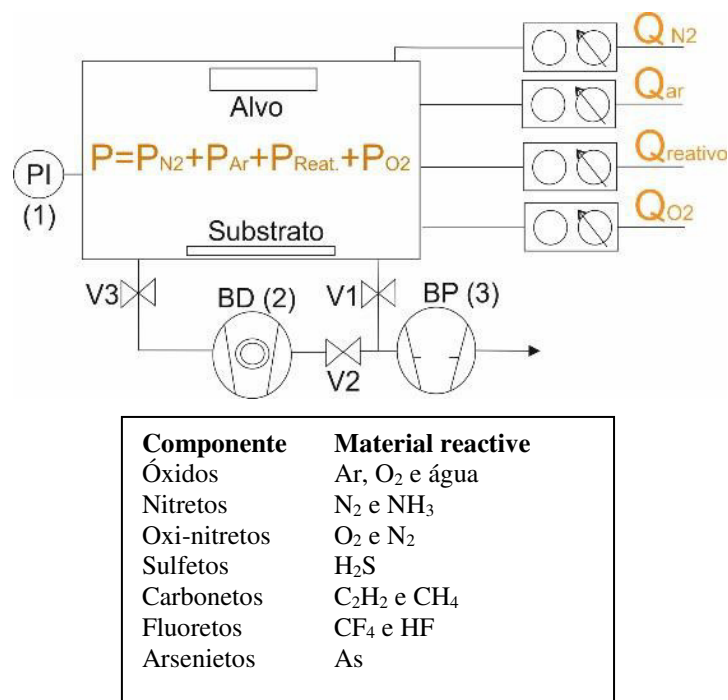


Figura 24 Exemplo de câmara de deposição de sputtering reativo; Tabela com alguns exemplos de filmes finos e os respectivos fluídos reativos.

O aumento da concentração de elementos reativos diminui a taxa de *sputtering* do elemento químico puro do alvo ejetado para o substrato sem sofrer alguma reação química. Esta diminuição é justificada com a adsorção dos radicais na superfície quimicamente reativa, bloqueando a extração de precursores no alvo.

O controle da concentração dos fluídos reativos, no caso de ocorrer a diminuição da taxa de produção de precursores, pode gerar histerese no ajuste desta passivação na superfície do alvo. Esta técnica foi também empregada no crescimento dos filmes de alumina no INL.

2.4.3. Deposição assistida por Magnetron

O campo magnético aplicado permite o direcionamento do feixe de elétrons em parábola, aumentando o seu percurso e, sendo assim, aumentando o rendimento das colisões e a ionização dos átomos de gás. Esta técnica permite diminuir a tensão elétrica aplicada e reduzir a pressão de plasma de aproximadamente, 20 mTorr para 0.5 mTorr. O magnetron utilizado em deposição física pode ter várias formas geométricas. A Figura 25 exemplifica um tipo de geometria utilizada num sistema com magnetron.

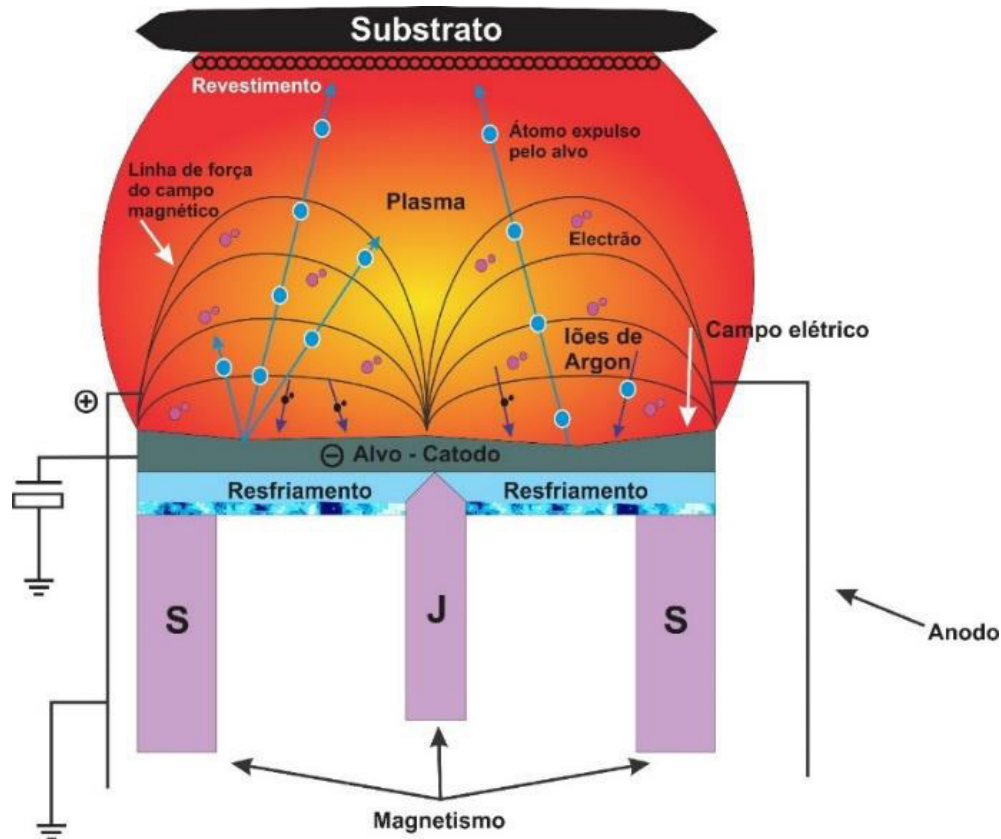


Figura 25 Esquema de deposição por sputtering com magnetron.

A velocidade média das partículas (\vec{u}) na câmara é uma relação entre o campo elétrico (\vec{E}) e o campo magnético (\vec{B}), como mostrado pela Equação 14.

$$\text{Equação 14} \quad \vec{u} = \frac{\vec{E}}{\vec{B}}$$



Um cuidado a ter com os parâmetros de focagem dos feixes de átomos é que os iões negativos são afetados pelo campo magnético, induzidos pela pressão estabelecida na câmara. Os iões negativos e os positivos podem colidir com o alvo e criar danos.

A superfície do alvo é fortemente bombardeada devido à concentração induzida pelo campo magnético, gerando erosão nesta área e alterando a taxa de ejeção de átomos.

A utilização de magnetrão está dependente da utilização de fortes bombas de ultra alto vácuo, como as bombas criogênicas ou turbo moleculares.

Os sistemas PVD de sputtering foram utilizados para deposições de filmes finos metálicos para contatos dos transístores, como o Cr, Au, Ta, Cu, no sistema Kenosistec e Al, W no sistema Timaris. Para os filmes finos não condutores utilizou-se o PVD Timaris para depositar alumina. Neste caso usou-se uma fonte de potência RF (13.56 MHz) para excitar o plasma, para evitar o carregamento eletrostático do alvo isolador. Os testes de condutividade eram feitos de forma a verificar a qualidade dos filmes depositados.



CAPÍTULO 3

3. Sequência de fabricação litográfica

Neste capítulo, são abordadas todas as sequências utilizadas para fabricação por litografia neste trabalho, ressaltando a importância e características de cada processo. São referidas as características principais entre os tipos de litografias presentes no INL, como a escrita a laser e por feixe de elétrons. Optou-se por introduzir a história da litografia na indústria, assim como o conceito de sala limpa. Os processos de subtração também são descritos.

3.1. História

A denominação de litografia vem das palavras gregas “*lithos*, pedra e *grafia*, escrita”, que significa gravar em pedra. A litografia foi inventada por Alois Senefelder, no Reino da Baviera, em 1796. Na época, consistia na reprodução de imagens ou perfis em superfícies em pedra calcária, onde se desenhava com um material gorduroso (hidrofóbico) sobre a pedra. A pedra era de seguida passada por uma solução de goma-arábica que recobre as áreas não gordurosas. Em seguida, a parte não protegida era removida por ataque ácido.

A técnica por remoção do material (*etching*) foi utilizada no início dos anos de 1500 por Daniel Hopfer, consistindo no ataque aos metais como cobre, alumínio, ferro por ácido nítrico. A forma nos metais era feita através da proteção de áreas padronizadas por uma película de verniz sobre o metal.

Naquela época a película era padronizada com materiais cortantes, como estiletos, e manualmente. Mesmo assim, a profundidade do ataque do ácido já era estudada [131].

Outra forma de padronização foi desenvolvida para tinta, onde um molde é produzido com áreas hidrofóbicas e hidrofílicas. O molde é mergulhado em solução com corante. Após a remoção da solução, a parte hidrofóbica absorve a tinta, enquanto que a parte hidrofílica é absorvida e removida pela água. O resultado final é um molde carimbo com tinta na parte hidrofóbica (positivas para gravação).

A fotolitografia é conhecida desde 1822 por Nicéphore Niépce. Era conhecido que a solubilidade do asfalto é reduzida quando ele é exposto à luz. No seu processo, uma camada fina de asfalto dissolvido em óleo de lavanda [131] é aplicada a uma placa de vidro. Uma gravação sobre papel é colocada na outra parte do vidro. Depois de algumas horas, a parte



exposta à luz solar através do vidro torna-se dura comparando com as partes não expostas. As partes não enrijecidas são limpas em soluções aquosas.

Em 1961, os métodos de litografia foram desenvolvidos para aplicação à microeletrónica, usando resinas sintéticas misturadas com um produto que as torna sensíveis à luz, de forma a obter fabricação de transístores com dimensões na ordem dos 5 μm . Esta resolução permitiu fabricar quatro transístores em $3 \times 3 \text{ mm}^2$, formando um sistema *flip-flop* para serviços militares [131]. As sucessivas melhorias desta técnica permitiram à indústria um crescimento exponencial no número de dispositivos fabricados anualmente com múltiplos transístores – a lei de Moore (Figura 26). A Figura 26 mostra a projeção de redução do tamanho de fabricação dos dispositivos, o que consequentemente aumenta a capacidade de fabricação de dispositivos por unidade de área. Atualmente consegue-se fabricar transístores com resolução na dimensão de 10 nm em um núcleo de 255 mm^2 .

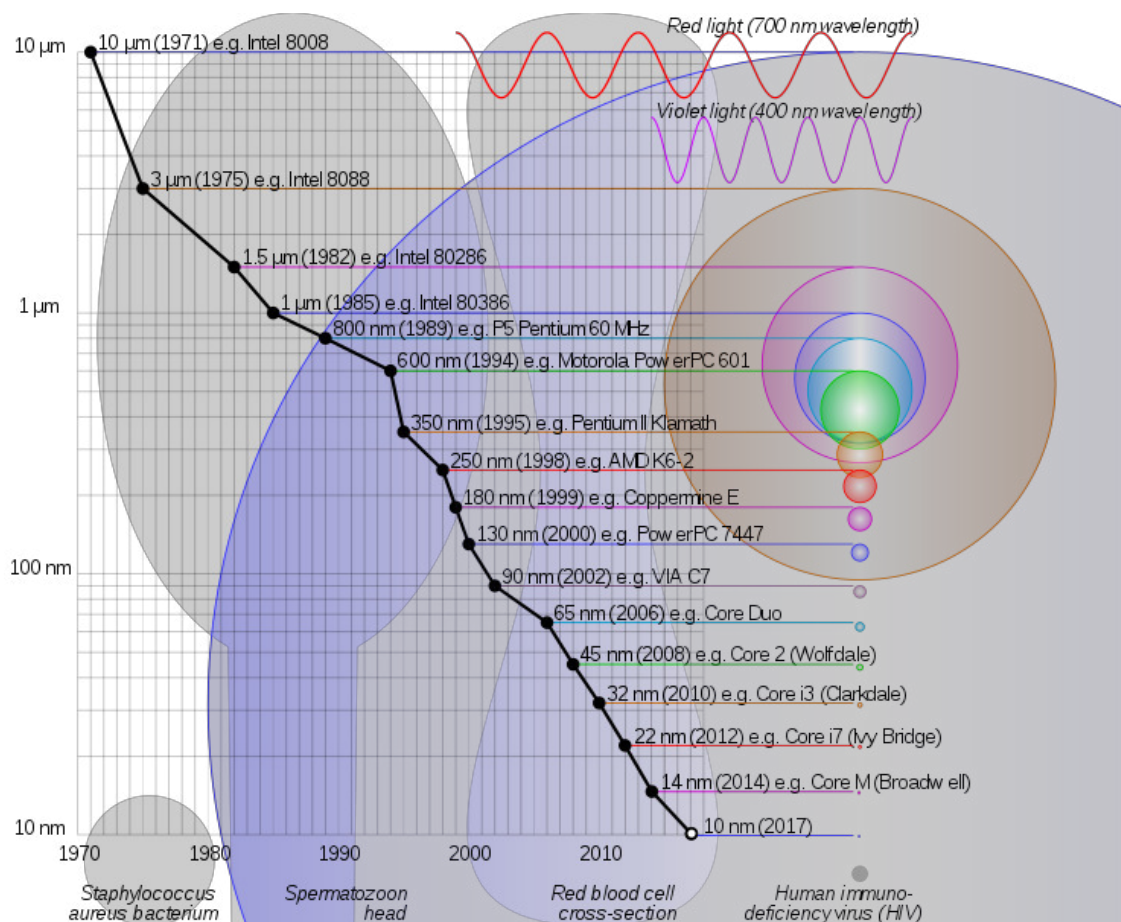


Figura 26 Evolução dos transístores para processadores; o eixo vertical é representado pelo tamanho de cada transístor em função do tempo em ano na indústria [wikipedia: Progress of miniaturisation, and comparison of sizes of semiconductor manufacturing process nodes with some microscopic objects and visible light wavelengths].



3.2. O conceito de sala limpa

No caso do ambiente atmosférico normal, a quantidade de partículas varia muito em função do ambiente exterior ou interior [142], [143] das condições atmosféricas e da actividade ao longo das horas do dia [144] e da semana [145].

Os processos de litografia e nanofabricação permitem a fabricação de dispositivos, reproduzindo um padrão predefinido em escala micro e nanométrica. De forma a garantir a eficiência e confiabilidade, de forma homogênea, de todo os processos de fabricação de dispositivos, é preciso determinar e controlar a quantidade de partículas no ar do laboratório que possam contaminar a amostra.

A probabilidade de contaminação da amostra durante o processo de fabricação está relacionada com a quantidade de partículas que estão presentes em suspensão no ar de um laboratório. Para classificar o nível de risco de contaminação foi elaborada uma classificação do número de partículas em suspensão no ar da sala. Na norma americana US FED STD 209E (*American Federation Standard* – Padronização da Confederação Americana), a escala é determinada pelo número de partículas por pé cúbico (exemplo, classe 1 representa 1 partícula de diâmetro maior ou igual a 0.5 μm , presente em 1 ft^3). Outras normas nacionais existiam, como a norma britânica (BS 5295), a norma europeia (GMP EU) e a norma brasileira (NBR ISO 14644-1), pela ABNT (Agência Brasileira de Normas Técnicas), mas foram canceladas e substituídas pela norma internacional ISO 14644-1 (*International Organization for Standardization*).

Devido à tendência constante para a redução do tamanho dos dispositivos fabricados, a norma ISO baseia-se em partículas mais pequenas do que as normas anteriores, usando as partículas de 100 nm para definir as suas categorias. Assim, a norma ISO usa uma escala logarítmica baseada no número de partículas de 100 nm por metro cúbico, mas mantém correspondência com a norma americana quanto ao número de partículas de 0.5 μm . Assim, a classe 1 da norma americana corresponde à classe ISO 3. A norma ISO define também as classes ISO 2 e ISO 1, que são mais exigentes e não têm equivalente na norma americana. A escala vai de ISO 1, que significa uma quantidade máxima de 1 partícula de 100 nm por metro cúbico, até ISO 9 – onde o número limite é 10^9 partículas de 100 nm por m^3 (Tabela 9), que corresponde ao ar da atmosfera normal.

Os laboratórios com controle da quantidade de partículas no ar são denominados de salas limpas (*cleanrooms*).



Por exemplo, na indústria da microeletrónica, o grau estabelecido para a concentração de partículas é essencial para obtenção de qualidade tecnológica na produção [146]. O rigor no controlo dos parâmetros do ar é importante para garantir eficiência e confiabilidade, de forma homogénea, de todo os processos de fabricação de dispositivos.

Tabela 9 Valores de referência para as quantidades de partículas no ar por unidade de volume na classificação de salas limpas; a) norma ISO; b) comparação entre norma ISO e norma americana.

Classe ISO	Máximo quantidade de partículas / m ³						Equivalentes FED STD 209E
	≥0.1 µm	≥0.2 µm	≥0.3 µm	≥0.5 µm	≥1 µm	≥5 µm	
1	10 ¹	2.37x10 ¹	1.02x10 ¹	0.35x10 ¹	0.083x10 ¹	0.0029x10 ¹	
2	10 ²	2.37x10 ²	1.02x10 ²	0.35x10 ²	0.083x10 ²	0.0029x10 ²	
3	10 ³	2.37x10 ³	1.02x10 ³	0.35x10 ³	0.083x10 ³	0.0029x10 ³	Classe 1
4	10 ⁴	2.37x10 ⁴	1.02x10 ⁴	0.35x10 ⁴	0.083x10 ⁴	0.0029x10 ⁴	Classe 10
5	10 ⁵	2.37x10 ⁵	1.02x10 ⁵	0.35x10 ⁵	0.083x10 ⁵	0.0029x10 ⁵	Classe 100
6	10 ⁶	2.37x10 ⁶	1.02x10 ⁶	0.35x10 ⁶	0.083x10 ⁶	0.0029x10 ⁶	Classe 1000
7	10 ⁷	2.37x10 ⁷	1.02x10 ⁷	0.35x10 ⁷	0.083x10 ⁷	0.0029x10 ⁷	Classe 10000
8	10 ⁸	2.37x10 ⁸	1.02x10 ⁸	0.35x10 ⁸	0.083x10 ⁸	0.0029x10 ⁸	Classe 100000
9	10 ⁹	2.37x10 ⁹	1.02x10 ⁹	0.35x10 ⁹	0.083x10 ⁹	0.0029x10 ⁹	Ar

O conceito de sala limpa foi implementado em 1960, tendo sido inventado por Willis Whitfield (conhecido como Mr. Clean) [147]. A imagem de uma sala limpa móvel de Whitfield é mostrada na Figura 27a. Atualmente as salas limpas podem ter dimensões à escala industrial, com a possibilidade de vários pisos e milhares de metros quadrados de área.

A entrada de ar na sala limpa é filtrada por vários filtros de alta eficiência (*High Efficiency Particulate Air* – HEPA) e para que tenha ultrabaixo nível de partículas (*Ultra-Low Particulate Air* – ULPA). Parte do ar interior é circulado outra vez para o interior, de forma a baixar o custo de operação.

A entrada de colaboradores no interior da sala limpa só é permitida com treinamento e material de proteção individual e coletiva. O material de proteção inclui fato, luvas, botas, capucho,

máscara e óculos, próprios para sala limpa. O corpo fica completamente coberto (Figura 27b). Existe uma antessala para o colaborador se preparar para entrar na sala limpa (Figura 27). A entrada pode conter duche de ar para remoção final de resíduos na roupa de proteção. Materiais de suporte como papéis, lenços, pinças, entre outros, têm de ser próprios para sala limpa.

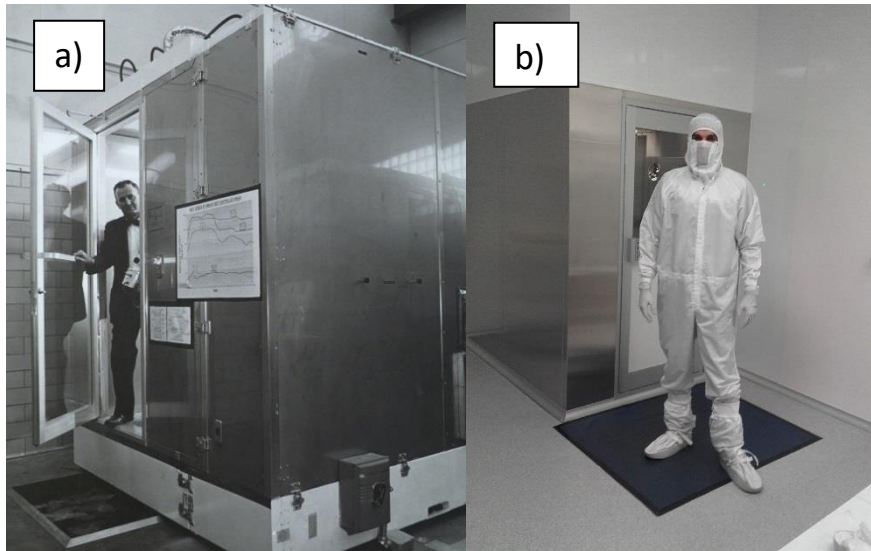


Figura 27 a) Sala limpa elaborada por Mr. Clean (em destaque na fotografia). [Willis Whitfield, Inventor of Clean Room That Purges Tiny Particles, Dies at 92, New York Times]; b) uniforme para utilização em sala limpa do INL em frente ao chuveiro de ar.

A pressão interna da sala limpa é maior que a pressão externa, evitando o fluxo de impurezas em caso de conexão ocasional ao exterior. Salas limpas podem ser equipadas com controle preciso de humidade (*High Values Accuracy Control – HVAC*) para que haja constantemente um nível baixo de humidade. A temperatura é controlada.

O fluxo de ar na sala limpa é laminar, circulando do tecto até a um chão furado. Desta maneira, as amostras estão sempre expostas a um ar filtrado vindo de cima. Qualquer partícula criada no decorrer do trabalho é evacuada com o fluxo descendente. A ausência de turbulência garante que nenhuma partícula criada em algum lugar possa deslocar-se para as amostras.

Em uma sala entre o vestuário e a sala limpa (e cuja entrada é visível na Figura 27b), um fluxo turbulento é aplicado ao trabalhador, que movimenta e evacua as partículas que possam existir na roupa ou nas partes do corpo expostas.

O esquema da sala limpa do INL é apresentado na Figura 28, consistindo numa sucessão de diferentes áreas de trabalho separadas por corredores técnicos. A pressão, humidade e temperatura são controladas independentemente em cada zona de processo. A temperatura é



regulada para 22 °C e a humidade entre 30 e 40%. A classe ISO para a sala limpa do INL é de 5 para ambiente de litografia e 6 para os demais.



Figura 28 Esquema da sala limpa do INL com 700 m². Em destaque o chuveiro de ar (a amarelo), área de litografia com proteção com filtros para luz laranja (Laranja) e bancadas químicas (a violeta).

Dado que os *resists* para fotolitografia (UV e laser de 405 nm) são fotossensíveis, as zonas da sala limpa onde são realizados os passos da deposição, exposição e revelação são iluminadas com filtro amarelo, desviado para a cor laranja (*safe yellow*), que retira do espectro de luz os comprimentos de onda azul e ultravioleta que afectam o *resist*.

As amostras deste trabalho foram preparadas e caracterizadas em ambiente de sala limpa (classe 5 e classe 6) e num laboratório de suporte exterior à sala limpa (classe 7). No que se refere à fabricação, esta foi efetuada num ambiente de sala limpa classe 5. Quanto à caracterização, nas salas de classe 5 encontram-se os equipamentos de microscopia eletrónica de varrimento (SEM, *Scanning Electronic Microscopy*), espectroscopia eletrónica de dispersão de raios-X (EDS, *Electronic Dispersion Spetroscopy*) e microscopia ótica. Nos laboratórios de classe 6 localizam-se os equipamentos de profilometria e interferometria ótica. Nos laboratórios de classe 7, onde não há necessidade de utilizar equipamentos de proteção individual nem de um controlo tão rigoroso da qualidade do ar, porém com controle de temperatura, pressão e humidade, foram feitas medições de espectroscopia Raman, medições eletrónicas, microscopia de força atómica e espectroscopia de dispersão de raios-X.

A fabricação é composta por três processos básicos: crescimento de filmes finos, padronização de máscaras e processos de subtração de filmes. A este tipo de fabricação denomina-se

litografia [131]. Na próxima secção, as técnicas de deposição presentes neste trabalho são explicadas.

3.3. O conceito da litografia

A técnica de litografia permite a padronização de superfícies para nano ou micro fabricação de dispositivos e consiste em 5 passos, como ilustra a

Figura 29, *coating* (com pré-tratamento), exposição, revelação, subtração (*lift-off* ou *etching*).

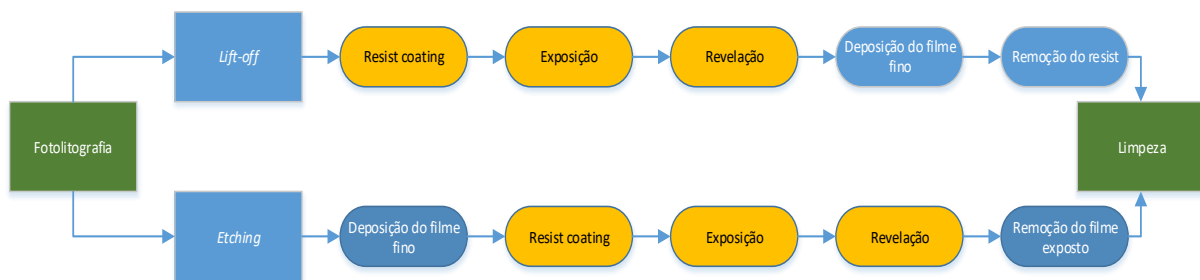


Figura 29 Seis passos até o lift-off ou etching. Os passos sensíveis são protegidos com iluminação laranja (resist coating, exposição, revelação). A litografia é disponível por duas vias: lift-off ou etching. Ambas contêm os passos de coating do resist, exposição e revelação. Sendo que o etching tem uma deposição prévia de filme para ser removido posteriormente, por um processo de subtração. No processo por lift-off, o filme é depositado depois dos passos de exposição e revelação para ser removido junto com o resist.

A padronização consiste na excitação de uma película sensível em áreas seleccionadas através de uma máscara física ou de um padrão vetorizado ou *bitmap* (por exemplo, um projeto em CAD - *Computer-aided design*). A excitação do material da película é feita por feixe de luz ou de partículas. Esta película sensível, denominada *resist*, sofre uma reação química durante a exposição ao feixe de excitação, alterando a solubilidade em relação a um solvente específico (revelador).

O *resist* pode ser de dois tipos, negativo ou positivo. No caso do *resist* positivo, quando exposto, há o um aumento da solubilidade, ou seja, a parte exposta é removida na revelação pelo solvente e quando o *resist* é negativo, verifica-se o contrário.

A litografia pode ser finalizada seguindo um de três processos possíveis:

- *Lift-off*, que consiste na deposição de um filme fino sobre o *resist* padronizado, seguido por uma remoção do *resist* por uma solução específica (geralmente um solvente orgânico, por exemplo a acetona, com auxílio de agitação ultrassónica), removendo juntamente o filme fino que se encontra sobre o *resist*. O resultado final é o filme fino depositado nas zonas padronizadas, onde não existia *resist* após a revelação.



- *Etching*, que consiste na transferência do padrão para o substrato por gravação direta. A remoção ataca diretamente a área exposta (área que foi removida na revelação). Após a remoção da espessura desejada, o *resist* remanescente (que protege a área não selecionada do processo de remoção) é removido.
- Outro processo que não foi utilizado neste trabalho é a implantação iônica. [131]. As moléculas ionizadas são aceleradas num através de um acelerador com grades para os eletrodos, acelerando esses iões na ordem de alguns keV.

3.3.1. Pré-tratamento

É necessário realizar um pré-tratamento (inglês: *priming*) para tornar a superfície do substrato o mais adequada possível, de modo a que a deposição do *resist* seja controlada e homogênea. Em particular, é preciso eliminar a água adsorvida, tornando a superfície mais hidrofóbica, o que aumenta a adesão do *resist*. Uma maneira simples é através do aquecimento da superfície para evaporar a água.

Outro pré-tratamento a que pode ser submetida a superfície é a adsorção de hexametildisilazano (*hexamethyldisilazane* – HMDS). Na maioria das superfícies das amostras que contêm óxido nativo, o HMDS reage com a fina camada de óxido. A parte da molécula Si-NH-Si liga-se ao oxigênio da superfície (processo conhecido como silização) e o grupo metil irá se ligar ao *resist* após o processo de deposição [148], [149], melhorando a adesão. O tratamento pode ser efetuado por *spin-coating* de HMDS líquido ou em fase de vapor. O tratamento em vapor, que reduz muito o gasto deste produto dispendioso e tóxico, denomina-se mais especificamente de *vapor prime*. A silanização da superfície tem efeito temporário. Com o tempo, a fina camada de HMDS desadsorve-se ao ar.

O equipamento de aplicação de HMDS em fase de vapor utilizado no INL é representado na Figura 30. Neste equipamento em particular, a amostra é submetida a um aquecimento de 150 °C. A evaporação do HDMS é feita em vácuo (pressão de base de 0.5 Torr com azoto). O tempo de exposição da amostra ao HMDS é de 300 segundos. Além da exposição da amostra ao HMDS, o processo compõe-se de 6 minutos de ciclos de bombagem e purga para chegar à pressão de base, e outros 6 minutos de ciclos de bombagem e purga para voltar à pressão atmosférica depois da exposição. Esses últimos têm como propósito garantir que o HMDS, facilmente inflamável e cancerígeno, seja completamente evacuado da câmara antes que o operador abra a porta.



Figura 30 Vapor prime para tratamento da superfície com HMDS, YES.

Segundo o fabricante do equipamento usado no INL, o efeito do *vapor prime* prolonga-se cerca de 24 horas. Nos processos executados nesse trabalho, fez-se a deposição em alguns minutos depois.

3.3.2. O *resist* e o *spin-coating*

Um *resist* define-se como uma resina cuja propriedade fundamental está na solubilidade que é grandemente alterada por uma exposição a uma fonte de energia – luz, elétrons, partículas. Os *resists* podem ser divididos em duas grandes categorias, os *resists* positivos e os negativos. O *resist* denominado positivo, quando exposto à luz ou feixe de partículas, sofre remoção na revelação e o negativo o contrário, permanecendo na amostra. A Figura 31 ilustra os dois tipos de *resist*. negativo e positivo.

Devido à sensibilidade do *resist* para os comprimentos de onda de 400 nm até 500 nm, usam-se filtros na iluminação das salas onde o *resist* é processado. Este filtro permite uma iluminação alaranjada para visualização da amostra e os comprimentos de ondas compostos nesta luz não alteram as propriedades físico-químicas do *resist* [131].

Os *resists* positivos são tipicamente compostos por uma mistura de resina fenólica chamada *novolac*, e de um composto fotossensível, a diazonoftoquinona (DNQ). A DNQ reduz a solubilidade da resina. Quando exposto à luz, a DNQ deixa de inibir a solubilidade, o que torna a resina solúvel. No caso de exposição por litografia ótica, laser de 405 nm, o *resist* utilizado no INL é o positivo AZ1505, cuja reação está representada na Figura 32b.

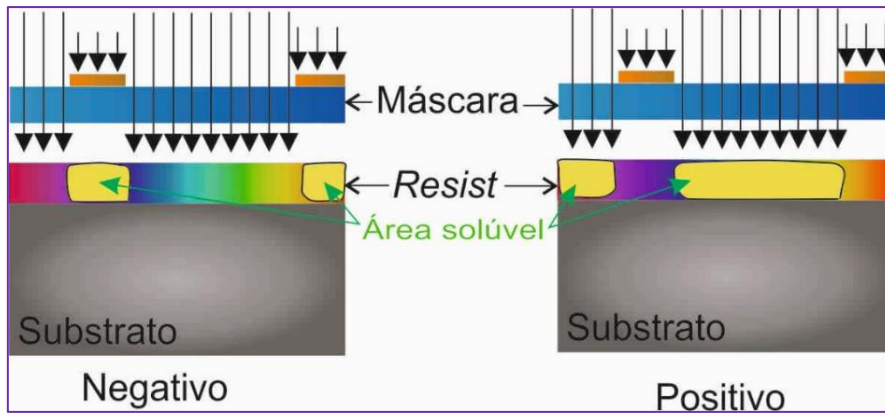


Figura 31 Caminhos de fotolitografia em função do tipo de resist, a) positivo ou b) negativo.

O PMMA (*Poly methylmethacrylate*) é utilizado no INL como *resist* positivo no caso da exposição aos elétrons. A Figura 32a ilustra a reação química do PMMA com exposição à radiação de um fóton. A técnica de exposição por feixe de elétrons utiliza aceleração de 50 kV ou 100 kV para radiação incidente. Quando exposto à luz é transparente para radiações eletromagnética com comprimento de onda acima de 240 nm. A radiação incidente quebra a molécula de PMMA.

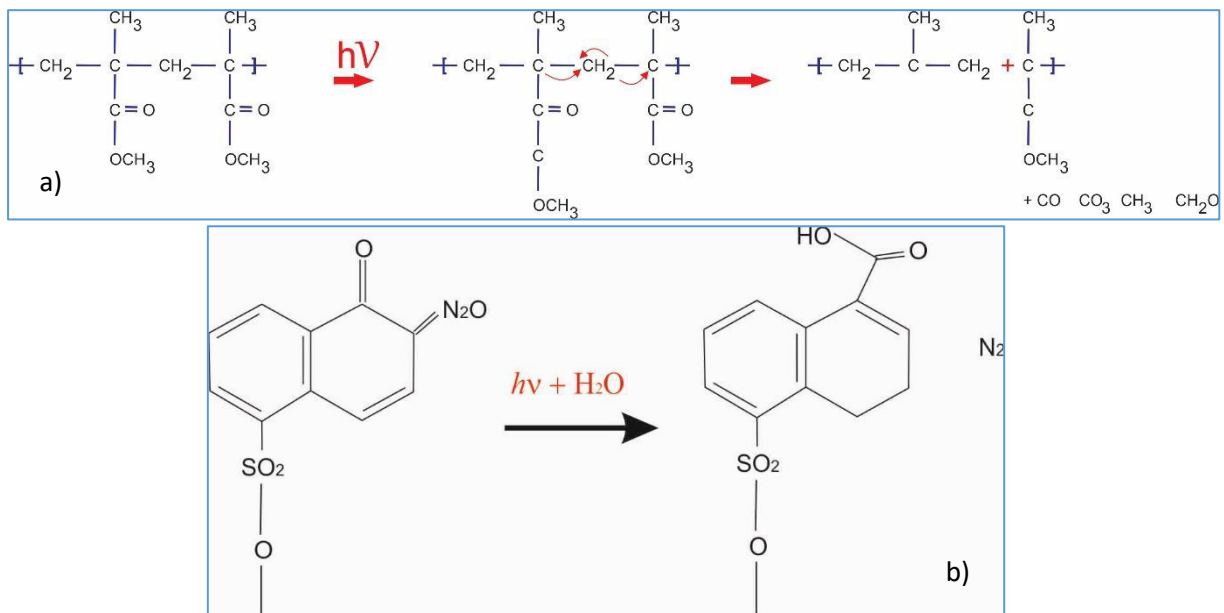


Figura 32 Reações químicas para: a) uma molécula de PMMA após incidência de um fóton; b) AZ1500, reação fundamental dos resists baseados em DNQ (diazonaftoquinona), como o AZ1505.

Os *resists* negativos consistem em soluções com radicais livres, os quais se ligam aos grupos moleculares principais da película sensível alterando significativamente a massa molar do *resist* ou a sua solubilidade quando absorvido um fóton.

A escolha dos *resists* baseia-se na sua sensibilidade, dependente da sua composição química, à intensidade ou comprimento de onda da radiação (durante a exposição), além da sua dosagem.



Apesar de um *resist* ser definido pela sua natureza positiva ou negativa, existem processos de inversão de tonalidade (*image reversal*), que permitem inverter a tonalidade de um *resist* baseado em DNQ, ou seja torná-lo negativo. Este processo permite a inversão do projeto litográfico, onde a exposição é tratada de forma a obter o complemento da imagem projetada. Este processo pode ser obtido com a exposição a um gás reativo, da amostra exposta à radiação. O *resist* exposto torna-se mais rígido. Após esta exposição de enrijecimento da área selecionada, toda a película é exposta à luz (*flood exposure*), tornando o *resist* que não enrijeceu, inicialmente, solúvel ao revelador. A parte que tinha sido exposta à luz inicialmente já não se dissolve, invertendo a imagem original [*Microchemicals e Allresist*].

Um dos parâmetros que caracterizam o desempenho de um *resist* é a razão de aspecto. Este é calculado a partir das dimensões do elemento mais pequeno que pode ser efectivamente obtido por fotolitografia, sendo a razão entre a espessura e a dimensão lateral deste elemento. Por isso, a espessura do *resist* é um dos elementos que definem a resolução do processo litográfico.

Além da resolução na exposição até a revelação, estudos são também complementados com melhores características e parâmetros das técnicas de subtração [150], [151].

O *resist* é escolhido em função do perfil desejado após a litografia, e área de exposição a ser empregado. O perfil é descrito na secção sobre revelação. Como exemplo, a Tabela 10 representa os tipos de materiais mais usados em litografia no INL, incluindo *resists* negativos e positivos. Os *resists* irradiados alteram a sua fórmula química, tornando-se solúveis ou insolúveis a um determinado solvente.

As técnicas de deposição de *resist* mais utilizadas são a pulverização de *resist* e o *spin-coating*, sendo que se utilizou neste trabalho a técnica de *spin-coating*. A pulverização consiste na dispersão de um aerossol em direção da amostra. O *spin-coating* consiste na deposição de um fluxo líquido no centro da amostra em rotação.

Para a deposição por *spin-coating* a amostra é mantida em cima de um porta-substrato em rotação, por meio de vácuo. O *resist* é espalhado com a amostra em rotação lenta (500 rpm) durante 30 segundos. A velocidade de rotação é depois aumentada. A camada de *resist* atinge uma espessura que depende desta velocidade de rotação. Dependendo da espessura desejada, as velocidades de rotação usadas foram entre 1500 rpm e 4000 rpm.



Para obter a espessura desejada de *resist*, é necessário proceder a uma calibração, que passa pela obtenção de uma curva onde a espessura é representada em função da velocidade de rotação.

Tabela 10 Materiais mais usados na litografia no INL: substrato, resist, revelador e metais. AZ1505 (positivo), espessuras 600 nm para ion mill ou 1000 nm para lift-off; AZP4110 (positivo) 1,2 μm e 2 μm para RIE; AZ9260 (positivo) 4 e 8 μm ; SU-8 (negativo), várias espessuras até 150 μm .

Tipos de substratos	Dimensões	Filme fino	Espessura do filme fino	Remoção em seco	Químico da remoção a seco	Remoção em solução	Químico da remoção em solução
Si (111)	100 mm (4'') até 200 mm			RIE	Cl ₂ / HBr	Banho químico	TMAH
Si (111)	100 mm (4'') até 200 mm	SiO ₂	1 μm	RIE	CHF ₃ / Ar	Banho químico	HF
Si (100)	100 mm (4'') até 200 mm	SiO ₂	20 nm	RIE	CHF ₃ / Ar	Banho químico	HF
Vidro	25x75 mm ²			RIE	CHF ₃ / Ar	Banho químico	HF
Vidro	5''x5''	Cr	100 nm	RIE	Cl ₂	Banho químico	Nitroto de amônia
Vidro	49x49 mm ²	SiO ₂ / ITO	25 nm / 100 nm	RIE	BCl ₃ / Cl ₂		
Metal	Processo	Faixa de Espessura	Remoção em seco	Químico da remoção a seco	Remoção em solução	Químico da remoção em solução	Informação adicional
Al	Sputtering	5 – 500 nm	RIE	Cl ₂			
Au	Sputtering	5 – 500 nm			Banho químico	HNO ₃ + HCl	Boa adesão
Au evaporado	Evaporação térmica	5 – 500 nm	RIE	Ar	Banho químico	HNO ₃ + HCl	Superfície plana
Cr	Feixe de elétrons	5 – 500 nm	RIE	Cl ₂	Banho químico	Ácido perclórico, nitrato de amônio cérico	
SiO ₂	Feixe de elétrons	5 – 500 nm	RIE	CHF ₃ / Ar	Banho químico	HF	
Ti	Feixe de elétrons	5 – 500 nm	RIE	BCl ₂ / Cl ₂			
Photoresist	Equipamento	Faixa de espessura	Revelador	Remoção a seco	Químico	Removedor	Informação Adicional
AZ 1500	Spinner	0.9 – 2.8 μm	AZ 726 MIF	RIE	O ₂	AZ 100	Resist positivo
AZ 5200	Spinner	1 – 3 μm	AZ 726 MIF	RIE	O ₂	AZ 100	Resist positivo ou negativo
SU8-10	Spinner	3.2 – 15.7 μm	SU8	RIE	O ₂	PG	Resist negativo
SU8-50	Spinner	11.1 – 55.1 μm	SU8	RIE	O ₂	PG	Resist negativo
SU8-2100	Spinner	100 – 250 μm	SU8	RIE	O ₂	PG	Resist negativo
e-beam Resist	Equipamento	Faixa de espessura	Revelador	Remoção a seco	Químico	Removedor	Informação Adicional
PMMA	Spinner	50 – 600 nm	MIBK:IPA	RIE	O ₂	Acetona	Positivo
ma-N 2403	Spinner	200 – 600 nm	ma-D525	RIE	O ₂	Acetona	Negativo



A espessura do *resist* obtida por spin-coating depende de vários parâmetros e, no geral, evolui com o inverso da velocidade de rotação, como se vê na Equação 15, onde t é a espessura do *resist*, K é uma constante de calibração, C é a concentração do polímero em unidade de massa por volume, η é a viscosidade e ω é a frequência angular do suporte do substrato. E os expoentes estão relacionados com diversos tipos de polímeros e seus valores são obtidos empiricamente [131].

$$\text{Equação 15} \quad t = \frac{KC^\beta\eta^\gamma}{\omega^\alpha}$$

No laboratório, todo o procedimento de deposição do *resist* para fotolitografia está bem definido. Porém foi calibrada a espessura do PMMA em função da rotação como ilustra o gráfico da Figura 33.

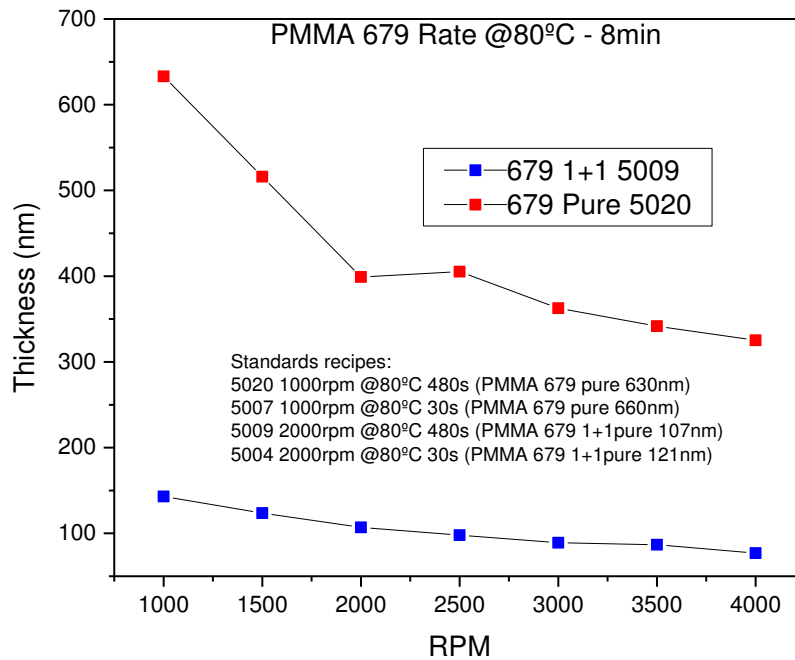


Figura 33 Gráfico da curva de calibração do PMMA em função da velocidade de rotação do spinner.

Sendo o PMMA um substrato temporário do grafeno, utiliza-se este polímero para o suporte mecânico do grafeno durante o processo, sendo necessário uma espessura controlada em toda área de cobertura.

Neste trabalho, as espessuras mais usadas dos *resists* PMMA 950K (AR-P 679.04) e AZ1505 [Microchemicals e Allresist], para exposição por feixe de elétrons ou por feixe de luz, são de 600 nm para ambos os processos, podendo alcançar 2 μm .



No INL, utilizou-se o equipamento Karl Suss Gamma Cluster, que permite preparo (homogeneização da temperatura a 22 °C antes do *spin-coating*, *spin-coating* e cura) e revelação de duas cassetes de 25 bolachas de 200 mm por etapa (Figura 34).



Figura 34 Karl Suss Gamma Cluster para deposição e revelação do resist.

Após a deposição por rotação, a bolacha com o *resist* é transportada para uma cura de alguns minutos, à temperatura entre 80 °C a 110 °C, onde o solvente é evaporado num prato quente. O resist adquire a sua espessura final só depois da cura. Depois da cura, a amostra é levada para um prato com temperatura controlada para 22 °C de forma a recuperar a sua temperatura inicial.

A curva de contraste representa a espessura resultante do *resist* após revelação, em função da dose a que o *resist* foi exposto. A dosagem do *resist* é escolhida de acordo com o gráfico da Figura 35, onde o ponto de cruzamento entre o eixo horizontal e o declive indica o ajuste para a dosagem mínima do *resist* para não ocorrer perda de eficiência na exposição.

No laboratório, utilizam-se filtros óticos para os comprimentos de onda de 400 nm até 500 nm. Este filtro permite uma iluminação alaranjada para visualização da amostra e os comprimentos de ondas compostos nesta luz não alteram as propriedades físico-químicas do *resist*.

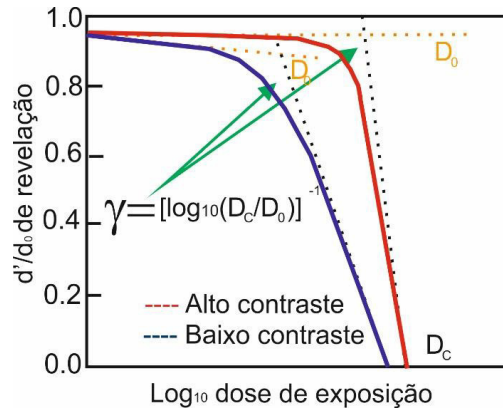


Figura 35 Gráfico da curva de contraste, a calibração da dose do resist positivo.

3.3.3. Exposição

A exposição à luz ou ao feixe de partículas desencadeia uma reação química que altera a solubilidade do *resist* no revelador. Neste trabalho foram utilizadas duas técnicas, exposição por luz e por feixe de electrões. No caso de luz, utilizou-se o ultravioleta, por escrita direta UV (*Direct Write Laser - DWL*) utilizando a risca a 405 nm de um laser de excímeros com riscas a 375 ou 405 nm. A exposição reproduz um desenho produzido por um sistema de desenho CAD.

É possível controlar a área exposta pelo modo de operações *clear* ou *dark* escolhido no momento da conversão do desenho CAD para a linguagem de programação da máquina que faz a exposição (DWL). A exposição pode percorrer as zonas internas às formas padronizadas no CAD (exposição *clear*) ou percorrer as zonas externas ao padrão projetado (exposição *dark*), sendo que a área externa é definida dentro dos limites do movimento da mesa XY do equipamento ou por marcas colocadas para esse efeito no desenho da máscara. A Tabela 11 caracteriza o resultado da área desenhada após a revelação, dependendo da combinação do tipo de *resist* e do tipo de exposição.

Tabela 11 Perfil do resist no final da revelação, de acordo com o tipo de resist e exposição utilizados

<i>Resist</i>	Exposição	Situação	Padrão projetado permanece após revelação?
Positivo	<i>clear</i>	Exposição <i>clear</i> é sobre o desenho <i>Resist</i> positivo exposto é removido	Não
Negativo	<i>clear</i>	Exposição <i>clear</i> é sobre o desenho <i>Resist</i> negativo exposto é fixado	Sim
Positivo	<i>dark</i>	Exposição <i>dark</i> é fora do desenho <i>Resist</i> positivo exposto é removido	Sim
Negativo	<i>dark</i>	Exposição <i>dark</i> é fora do desenho <i>Resist</i> negativo exposto é fixado	Não



De seguida descreve-se os limites de resolução das litografias usadas neste trabalho:

i. Resolução da litografia com feixe de luz

No INL, utilizou-se o equipamento Direct Write Laser Lithography System - DWL2000, escrita em bolachas de 200 mm, lasers de 405.

O processo de litografia óptica é caracterizado por dois parâmetros: resolução e profundidade de foco. A resolução é definida como a distância mínima entre duas estruturas que podem ser escritas por litografia. A profundidade de foco dá a distância do plano focal do feixe de luz que leva ainda a um resultado aceitável.

Para a exposição a laser utilizam-se a Equação 16 e Equação 17, onde a resolução depende da distância focal, F , o diâmetro da lente, D , e do comprimento de onda, λ .

$$\text{Equação 16} \quad R = \frac{\lambda F}{2D}$$

$$\text{Equação 17} \quad DOF = k_2 \frac{\lambda}{NA^2}$$

O termo DOF (*depth of focus*) é a profundidade do foco, onde k_2 é uma constante [152] que depende da estrutura da lente. Na exposição a laser, a resolução é diminuída pela abertura ótica (NA) (Figura 36). Onde a abertura é determinada pelo diâmetro da lente D , inversamente proporcional ao foco F .

Note-se que a resolução depende diretamente do comprimento de onda do laser. Quanto menor o comprimento da radiação menor é a resolução da imagem projetada. Para miniaturização, quanto menor a resolução maior é a miniaturização.

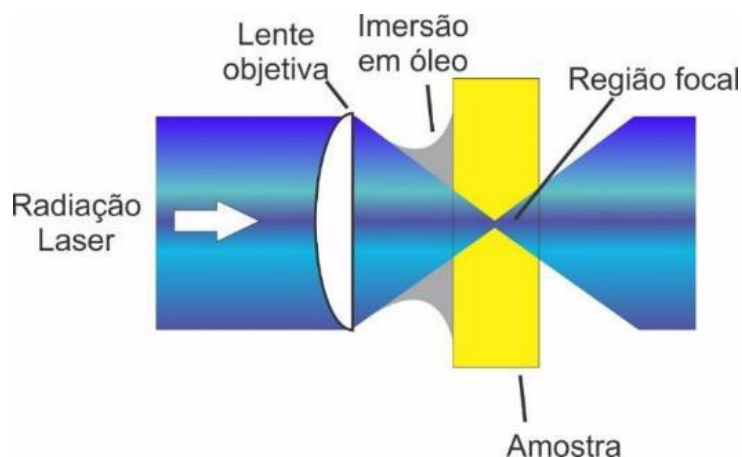


Figura 36 Sistema óptico para litografia a laser. Destaque para a região focal do laser na amostra.

A intensidade da exposição pode influenciar o espalhamento e a possibilidade de remoção das paredes expostas pelo laser no *resist* positivo.

A localização do foco, no *resist*, pode ser utilizado para exposição espacial. A exposição espacial forma estruturas padronizadas no plano e na espessura, também denominadas exposições 3D [153]. Outras radiações eletromagnéticas também são utilizadas em outros laboratórios, como radiação por raios-X.

O alinhamento é a parte da fotolitografia mais delicada, para obter sucesso em processos com múltiplas camadas de litografia, sobrepostas, sendo necessário rigor no posicionamento da amostra pelo equipamento e utilizador. Faz-se com precisão a movimentação do substrato ou atuador da exposição (laser, feixes de partículas). Além do posicionamento, é requerido o alinhamento da amostra, fazendo-se necessária a existência de marcas de alinhamento na superfície da amostra. A Figura 37 ilustra alguns defeitos gerados pelo posicionamento e alinhamento da amostra durante a fotolitografia.

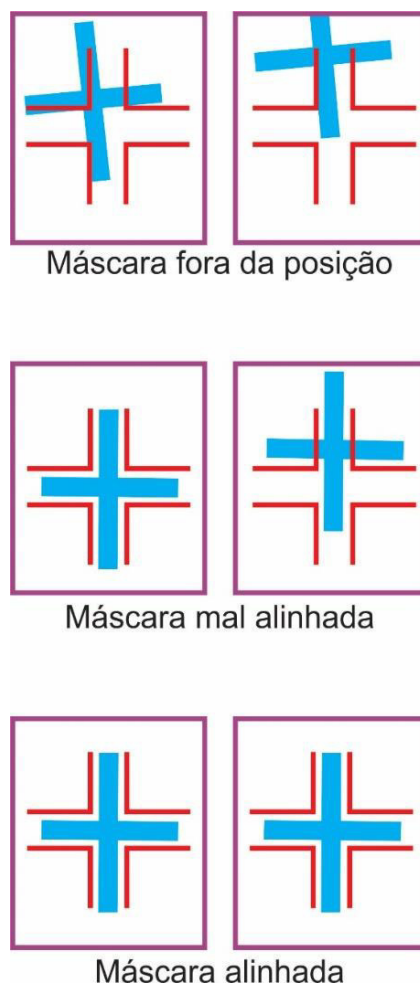


Figura 37 Exemplos do processo de alinhamento, utilizando as marcas de alinhamento de uma nova máscara sobre as marcas litografadas na camada inferior.



A máscara física (contato), sem película fotossensível, pode ser utilizada no *etching* ou *lift-off*, sendo uma técnica simples e bem económica, mas menos reprodutível.

A máscara física sobre *resist* é uma exposição mais rápida, comparada à escrita a laser. Esta técnica compõe o sistema alinhador de máscaras (*mask-alignment*). Porém, esta técnica necessita da fabricação da máscara física com alta definição, fabricada por litografia de escrita direta a laser ou de feixe de eletrões.

ii. Especificações da litografia com feixes de partículas

A resolução da litografia por feixe de partículas (eletrões ou iões) é dependente das dimensões dos feixes e do comprimento de onda equivalente das partículas utilizadas, gerando maior resolução, comparando à litografia por feixe de luz. No caso de eletrões acelerados a 50 kV, o comprimento de onda do eletrão é de 5.5 pm. Por isso, a resolução da litografia por feixe de eletrões não é constringida pelo limite de difração, como era o caso na fotolitografia, mas depende da capacidade das lentes eletrónicas em focar o feixe de eletrões ou iões e do *resist* utilizado (Tabela 12). No INL, a resolução demonstrada no aparelho foi de 7 nm, usando 20 nm de *resist* negativo HSQ.

Tabela 12 Resists, sensibilidade e resolução para litografia de feixe de eletrões (50 kV) [empresa Allresist].

Resist	Tipo	Resolução (nm)	Sensibilidade ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	
PMMA	Positivo	10	400.0	MIBK-IPA
EBR-9	Positivo	200	10.0	MIBK-IPA
PBS	Positivo	250	1.0	MIAK:2-Pentanona 3:1
ZEP	Positivo	10	30.0	Xileno:p-dioxano
Az5206	Positivo	250	6.0	KLK PPD 401
COP	Negativo	1000	0.3	MEK: etanol 7:3
SAL-606	Negativo	100	8.4	MF312:água

A reação química iniciada pela exposição ao feixe de eletrões é controlada pela dosagem aplicada ao *resist*, definida como a densidade de carga, por unidade de área, que incide na amostra recoberta de *resist*.

A dosagem é calculada e calibrada na corrente de eletrões a ser gerada no canhão de electrões do equipamento de litografia e direcionada para o substrato em função do *resist*. Os feixes de eletrões são acelerados num potencial elétrico de algumas dezenas de kV. O equipamento

utilizado é o Electron Beam Lithography - Vistec 5200 ES, 100 kV. Este equipamento tem um canhão de emissão térmica assistida por efeito de campo elétrico e pode acelerar o feixe eletrônico com alta tensão de 20, 50 e 100 kV. No INL, utiliza-se 50 ou 100 kV.

3.3.4. Revelação

A revelação é o processo de submeter o *resist* exposto a um banho químico onde uma parte deste *resist* vai ser dissolvido. No caso dos *resists* positivos, é a parte exposta que será dissolvida. No caso dos *resists* positivos baseados na resina novolac, o banho químico é baseado numa solução alcalina. No INL, usa-se o revelador AZ400K 1:4, baseado numa mistura de boratos e hidróxidos de potássio.

A revelação é feita com *spin-development*, no mesmo equipamento onde é realizado o *spin-coating*. A Tabela 10 de litografia ótica e a Tabela 12 de litografia de feixe de partículas, mostram os reveladores utilizados para cada tipo de *resist*. O *spin-development* é seguido de banho com água desionizada e secagem por rotação com velocidade de 4000 rpm.

O perfil do *resist* após revelação depende dos parâmetros da exposição e da revelação (Figura 38a). Enquanto para algumas aplicações, um perfil vertical é desejado, para outros processos, os perfis inclinados ou com efeitos de canto podem ser benéficos. O perfil do filme fino de *resist* padronizado pode obter formas no canto, permitindo o aparecimento de efeitos de sombra num processo posterior ou uma interferência na espessura do filme ao longo da área (Figura 38b). Os perfis do *resist* inclinados podem ser transferidos para dentro do substrato após o processo de *etching*, conseguindo assim por exemplo uma superfície mais suave para transferir o grafeno.

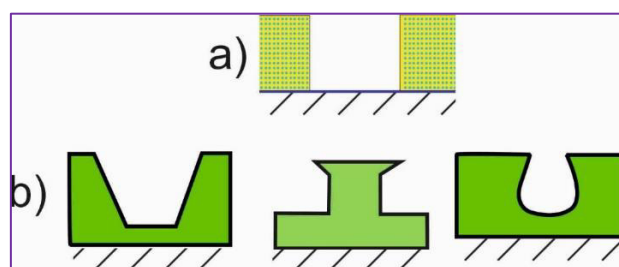


Figura 38 a) Perfil de litografia perfeitamente conformal e b) perfis possíveis para os resistes independentemente de serem positivos e negativos.

O perfil do *resist* é determinado também pelo seu tipo. No caso do *resist* positivo, a radiação quebra ligações moleculares, sendo assim, as moléculas próximas da parede do perfil e que não deveriam ser afetadas (fora do padrão projetado), são afetadas pela radiação. No *resist*



negativo, o espalhamento da radiação não é suficiente para gerar uma nova estrutura molecular, não ativando as zonas fora do padrão projetado e tornando o perfil mais reto após a revelação, ao contrário do *resist* positivo (Figura 39) [131].

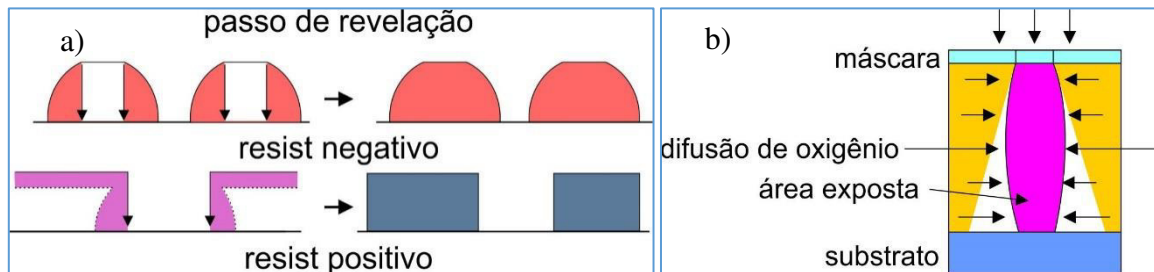


Figura 39 a) Perfil após revelação, em função do resist, b) perfil da exposição ótica no resist.

- Metrologia

A avaliação do resultado é feita com microscopia ótica com resolução em torno de 1 μm . Para maiores resoluções, na escala de nanómetros, utiliza-se microscopia eletrônica de varrimento, por exemplo, quando se deseja avaliar o alinhamento de múltiplas camadas litografadas. Sistemas de fabricação à escala industrial, com bolachas de 200 mm, fazem múltiplas litografias e vários dispositivos num mesmo substrato. A reprodutibilidade em paralelo e em série é fundamental para processos industriais.

3.4. Técnicas subtrativas

Após a litografia, a amostra é direcionada para a subtração das áreas não protegidas pelo *resist*, podendo ser realizada por gravação por feixe de iões ou por processos reativos a seco ou em solução.

Os perfis de subtração por remoção química e física são ilustrados na Figura 40. Quando a taxa de remoção do material é igual para todas as direções, o processo de gravação denomina-se de isotrópico (Figura 40b). Os processos de gravação que têm direções preferenciais de remoção denominam-se de anisotrópicos (Figura 40a). Os ataques químicos sem bombardeamento são geralmente isotrópicos e os físicos anisotrópicos. O perfil é ajustado com os parâmetros de remoção, como intensidade de bombardeamento iónico e ângulo de incidência do feixe de iões sobre a amostra.

Neste trabalho utilizaram-se três técnicas de subtração:

- a. *Ion-milling* – Gravação por feixe de iões;
- b. *DRIE (Deep Reactive Ion Etching)* – Remoção a Seco por Iões Reativos;
- c. *Wet Etching* – Remoção em ambiente aquoso.

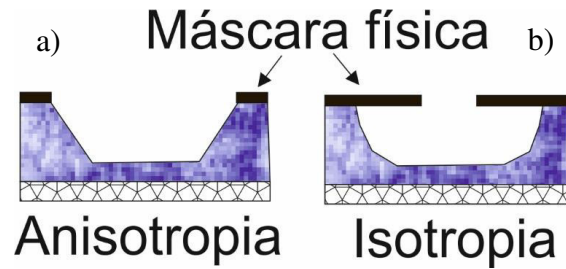


Figura 40 Perfil após remoção do material padronizado: a) anisotrópico; b) isotrópico.

3.4.1. Ion-milling

A gravação por feixe de iões é uma técnica anisotrópica (Figura 40a) que usa um plasma, sendo considerado um processo físico. O gás inerte inserido no sistema é ionizado por um potencial elétrico. Estes iões são acelerados por outro potencial no sentido da amostra, sendo necessário três eléctrodos, denominados de tríodo. Este terceiro eléctrodo está posicionado entre a câmara de plasma e a câmara de alto vácuo onde é feita a gravação da amostra. Para passagem de iões pelo eléctrodo, utiliza-se um eléctrodo com rede, denominado de rede de extração (Figura 41).

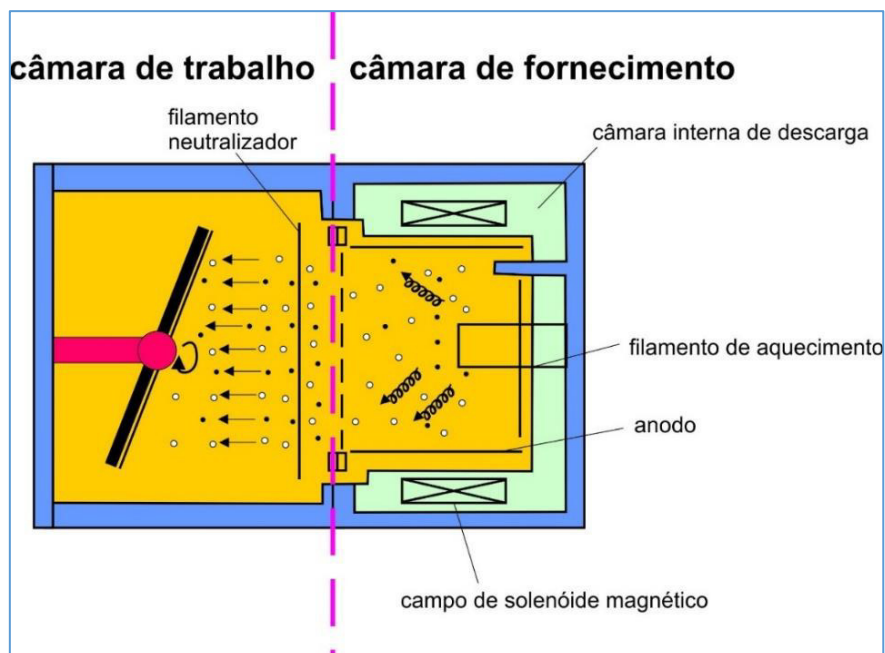


Figura 41 Esquema de gravação por feixe por iões, utilizando um tríodo.

A Figura 41 esquematiza o dispositivo utilizado no INL para gravação por feixe iónico. O gás de árgon é inserido e o seu plasma é ativado por dois eléctrodos com 220 V de diferença de potencial elétrico e uma tensão de aceleração de cerca de 2300 V para acelerar os iões até ao substrato. A baixa pressão de cerca de 1.5×10^{-4} Torr contribui para melhorar a eficiência de injeção perpendicular de iões no substrato, evitando o seu espalhamento. Um filamento



aquecido neutralizador emite um feixe de elétrons que é utilizado para neutralizar Ar^+ , impedindo o acúmulo de carga na superfície da amostra, o que provocaria um desvio dos íons incidentes, e conseqüentemente, uma distorção do padrão gravado.

O perfil da gravação segue o ângulo de incidência dos íons: um ângulo diferente da normal leva a um perfil de gravação inclinado. Uma gravação com incidência normal leva a uma maior redeposição dos materiais retirados pela gravação, pelo que se costuma utilizar uma direção não ortogonal entre a direção do fluxo de íons e a superfície da amostra (20° ou 40° , Figura 42b). Durante o processo, a amostra roda no seu plano para simetrizar a gravação por feixe. A taxa de remoção para o silício pode alcançar 30 nm/min.

No INL, o equipamento de gravação por feixe iônica é o *Broad Beam Ion Milling System* com SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*) - Nordiko 7500, com suporte para bolachas de 200 mm.

- Analisadores de massa

O analisador de massa do SIMS permite monitorizar a composição dos materiais que estão a ser removidos, possibilitando a determinação do fim do processo. Os detetores de massa são utilizados para determinar a pressão parcial de cada elemento químico na atmosfera da câmara de deposição. A Figura 42a ilustra algumas taxas de remoção para alguns materiais utilizados nas técnicas subtrativas de *ion milling*.

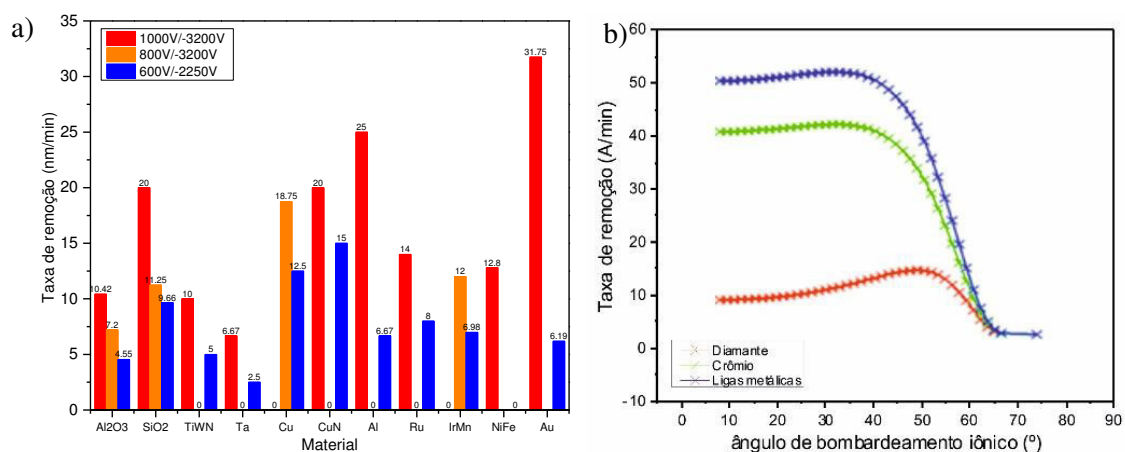


Figura 42 a) Taxa de remoção para materiais em função da potência empregada no processo no INL, b) Exemplo de evolução de taxa de remoção em função do ângulo do feixe de íons relativamente a normal do plano do substrato, no caso do diamante, cromo e liga [154], [155].

Numa atmosfera composta por moléculas, estas são ionizadas através de elétrons acelerados, gerados a partir de um filamento de tungstênio. Os íons positivos, em maioria, são direcionados para um detetor, normalmente um multiplicador de elétrons. O cálculo da concentração é feito

a partir da razão da massa e de carga elétrica do íon (M/z). A corrente de saída é amplificada e registada. O resultado da corrente em função da massa/carga é denominado de espectro de massa, como ilustra a Figura 43b [131], [156].

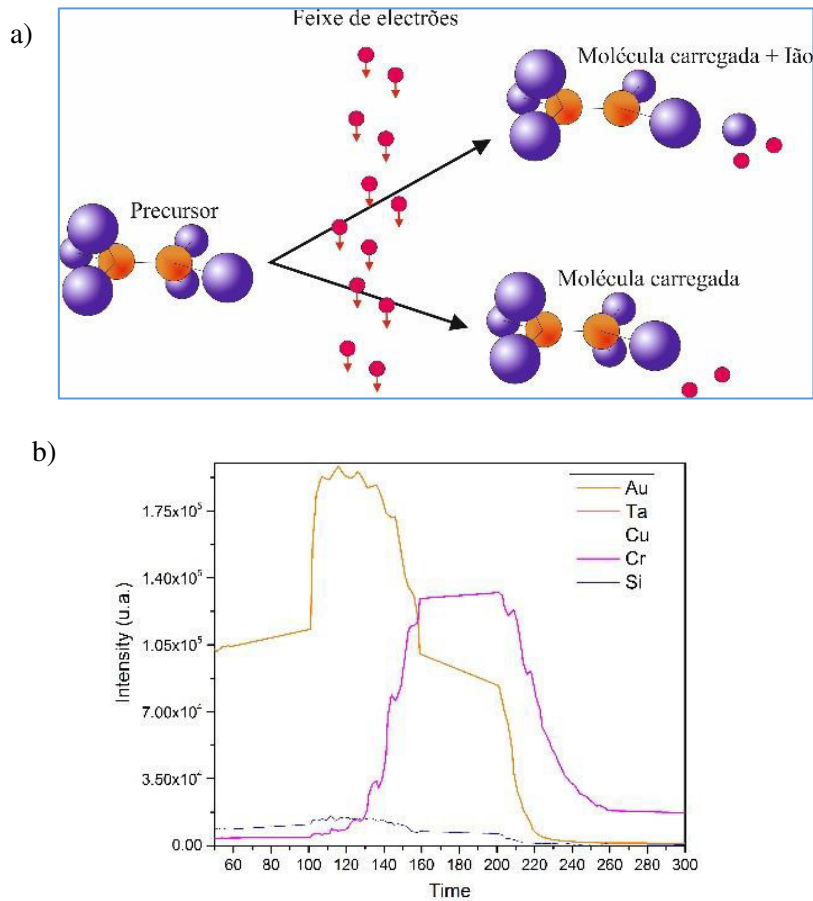


Figura 43 a) Ionização por feixe de electrões. b) Espectro de massa para íões Au, Ta, Cu, Cr e Si, em função do coeficiente M/z , em destaque um gráfico do critério de resolução.

3.4.2. Reactive ion etching

A técnica de remoção por íões reativos é feita utilizando um gás reativo ao material a ser removido. A taxa de remoção é baseada na concentração do elemento reativo, sendo assim, a pressão é elevada, comparando à gravação por feixe por íões.

A pressão do plasma influencia a isotropia do processo. Quanto menor a pressão, mais bombardeada será a amostra pelos íões incidentes (com maior energia cinética) e a taxa de remoção dar-se-á mais por pulverização devida ao bombardeamento do que por reação química e assim mais anisotrópico será o perfil do filme padronizado. O plasma pode ser bem controlado e a taxa de remoção é de 0.1-6 $\mu\text{m}/\text{min}$ e a resolução de 0.1 μm .

No INL, utiliza-se o Oxide Reactive Ion Etching - SPTS APS, para gravação de óxidos.



Para a remoção do grafeno durante a litografia foi usado o plasma de O₂. O plasma de O₂ é utilizado no INL para limpeza das bolachas com *resists* (orgânicos) derivados de processos de litografia. Plasma com elementos monoatômicos (espécies reativas), como o oxigênio e fluor, são conhecidos como as mais comuns para reagir com orgânicos. Essas espécies reativas reagem com *resist* e formam derivados gasosos (CO₂ + H₂O) que são removidas pelo sistema de vácuo [131].

Sendo o grafeno um material orgânico, utilizou-se o plasma de O₂ com menor potência e duração (250 W, 2 minutos) para remoção do grafeno comparado com os 900 W e 15 minutos do processo padrão de limpeza das bolachas com *resist* com espessuras mínimas de 600 nm para remoção do *resist*. O equipamento utilizado é O₂ plasma asher PVA Tepla GIGAbatch 360M.

3.4.3. Wet chemical etching

O método de subtração em ambiente aquoso é mais simples e permite, em função do químico, remover áreas seletivas do substrato padronizado. A taxa de remoção é mais difícil de controlar, porém gera taxas de remoção de 50 μm/min, para o silício, por exemplo. Este tipo de remoção é isotrópico, comparando com a remoção a seco por iões reativos (anisotrópica). Porém, em alguns casos, em função da amostra e do produto químico, a remoção por solução química é anisotrópica, como a remoção do Si por KOH, por exemplo.

A remoção final do *resist* na litografia do grafeno é feita através de acetona, porém houveram testes feitos com Microstrip (3001, Fujifilm).

A Tabela 13 representa algumas reações utilizadas para remoção química em solução.

Tabela 13 Exemplos de soluções para remoção de alumínio e silício, respetivamente.

Soluções	NaOH	HF	HCl	FeCl3	KOH	CCl4	H3PO4	(NH4)S2O8
Remoção alumínio	Sim	Sim	Sim	Sim (Cu e Al)	Sim	Sim	Sim (HNO3)	Sim (Cu e Al)
Remoção do silício	Sim	Sim (HNO3)			Sim			

CAPÍTULO 4

4. Técnicas de caracterização

Com o objetivo de estudar o grafeno crescido por CVD, assim como correlacionar as propriedades dos dispositivos à base de grafeno com as características das diferentes camadas utilizadas no fabrico, foram realizadas várias medidas experimentais com técnicas de caracterização avançada que permitem a caracterização morfológica, composicional, estrutural e elétrica das mesmas. Neste capítulo serão descritas as técnicas experimentais utilizadas na caracterização das diferentes camadas utilizadas para a obtenção do dispositivo final.

Os materiais podem ser caracterizados do ponto de vista estrutural, topográfico, elétrico, ótico, térmico, magnético e mecânico. Estas caracterizações podem também ser realizadas a diferentes escalas desde as macroestruturas até às nanoestruturas, como ilustrado na Figura 44.

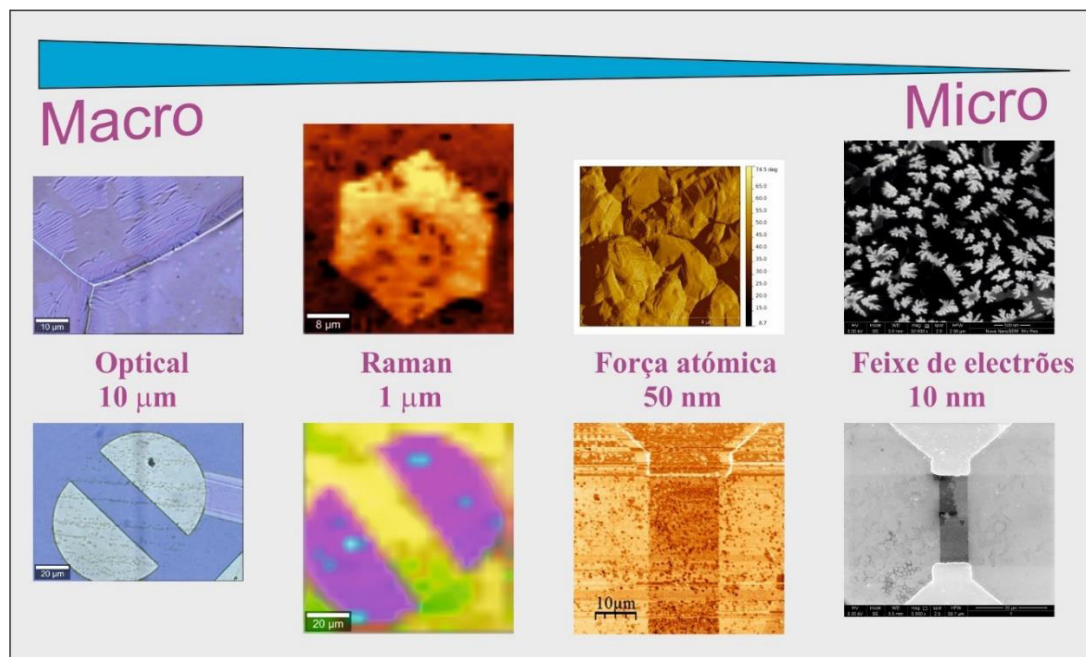


Figura 44 Escalas de resolução para as várias técnicas de imagem utilizadas neste trabalho. Imagens óticas de folhas de grafeno no cobre acima e no canal do GFET abaixo na primeira coluna e resolução de 10 μm; imagem por espectroscopia Raman do GFET e folha de grafeno para resolução de 1 μm; Varredura por força atômica para resolver grãos de cristais de cobre em 50 nm e visualização de canal de GFET; imagem produzida pela técnica de feixe de electrões para resolver a superfície do cobre no crescimento com resolução desejada de 10 nm e uma abordagem do canal do GFET.

Neste trabalho, para a caracterização estrutural do substrato de Cu usado para o crescimento do grafeno (substrato de crescimento- substrato catalisador), utilizou-se a técnica de difração de Raios-X (XRD), para obter informações sobre a orientação cristalográfica do cobre (filme fino e folha).



Espectroscopia de difusão Raman foi usada para análise da qualidade do grafeno (mono ou multicamadas, presença ou não de defeitos) e também para inferir sobre a área de cobertura com grafeno. Esta técnica de caracterização foi a técnica mais utilizada deste trabalho e foi utilizada para o estudo do grafeno quer em Cu (substrato de crescimento) quer após transferido para o substrato final.

Espectroscopia de Raios-X por dispersão de energia (XEDS) foi a técnica utilizada para analisar a composição química das diferentes camadas utilizadas no processo de fabrico dos dispositivos.

Utilizou-se a interferometria ótica e perfilometria para determinação da espessura das diferentes camadas depositadas, assim como, a microscopia de força atómica para análise da rugosidade (e aferir relativamente ao efeito das múltiplas camadas na rugosidade e consequentemente na caracterização do dispositivo). A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) foi a técnica utilizada para obter informação relativamente à cobertura da amostra.

O desempenho dos FETs com canal de grafeno foi estudado eletricamente. Nestes FETs a função biossensora é aferida pela mobilidade eletrónica do grafeno.

4.1. Caracterização elementar e estrutural de materiais

4.1.1. Difração de raios-X (XRD – *X-Ray Diffraction*)

A fase cristalina e a orientação dos grãos de um filme fino são usualmente obtidos por análise de raios-X. A caracterização baseada nesta técnica consiste em analisar o padrão de difração (forma, intensidade e posição) resultante da interação da radiação X com a matéria. Das medidas experimentais utilizando a difração de raios-X pode ser determinada a estrutura do material em análise e estimados os parâmetros relacionados com estados de tensão, composição e relação de epitaxia no caso de filmes epitaxiais. Por ser uma técnica não destrutiva e não ser necessário preparação prévia das amostras, a difração de raios-X é uma técnica frequentemente utilizada no âmbito da caracterização de materiais, apresentando uma enorme potencialidade na caracterização dos filmes finos.

O processo de difração de radiação de pequeno comprimento de onda por cristais permite inferir quanto à estrutura interna dos mesmos. De facto, a técnica de raios-X, que utiliza comprimentos de onda comparáveis às distâncias interatómicas (condição necessária para que o cristal possa atuar como uma rede de difração), constitui uma das técnicas mais utilizadas na

determinação de estruturas cristalinas. O fenômeno físico da difração descreve-se pela lei de Bragg [157] expressa por Equação 18,

$$\text{Equação 18} \quad n\lambda = 2 \times d \times \text{sen}(\theta)$$

Onde n é ordem de difração, λ o comprimento de onda da radiação X utilizada, d a distância interplanar e θ o ângulo que a radiação incidente faz com a tangente a estes planos. A Figura 45 ilustra esquematicamente o resultado da interação de raios-X com um material cristalino no qual se identifica o percurso do feixe incidente e do feixe disperso pelos elementos dispersores do cristal, ocorrendo interferência construtiva quando os raios-X dispersos preenchem a condição de Bragg enunciada pela Equação 18.

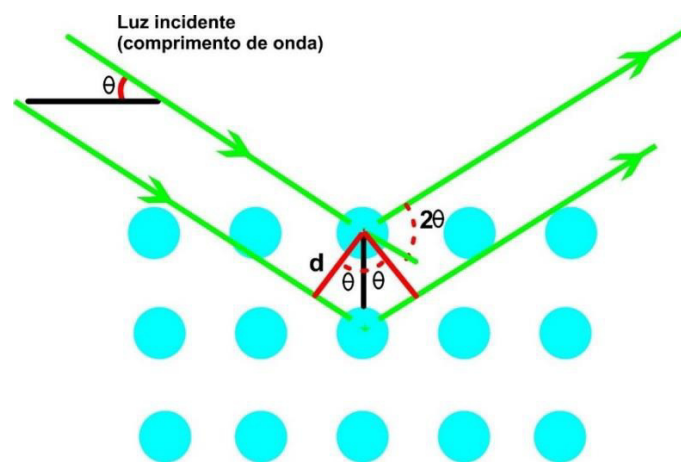


Figura 45 Esquema ilustrativo do percurso de diferentes raios X incidentes numa amostra segundo um ângulo θ . A lei de Bragg é verificada quando a soma das diferença de percursos ($2 \cdot d \cdot \text{sen} \theta$) for proporcional à distância interplanar.

A condição para ocorrer difração numa rede recíproca, que pode ser descrita pelo espaço ordenado de átomos sugerido por Von Laue, é dada pela Equação 19 da variação vetorial no espaço recíproco.

$$\text{Equação 19} \quad \vec{\Delta k} = \vec{G}$$

Onde Δk é a diferença entre os vetores da rede recíproca difratado e incidente, G é um múltiplo do vetor de onda da rede recíproca.

O efeito construtivo descrito pela lei de Bragg e a condição de Laue (Equação 18 e Equação 19, respetivamente) não estabelecem a existência de efeitos construtivos dos feixes difratados em cristais reais, onde em cada ponto da rede primitiva se pode encontrar um conjunto de átomos da célula primitiva. Para isso é necessário a utilização do fator de forma dos átomos da célula primitiva, em função de um determinado plano (hkl), como referido na Equação 20. No caso de um cristal monoatômico, a regra para obter interferência construtiva é os índices de



Miller da estrutura cristalina serem todos pares ou ímpares. Caso contrário a interferência não é máxima ou nem se observa [158].

$$\text{Equação 20} \quad F_{hkl} = [1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(l+h)} + e^{\pi i(k+l)}]$$

Assim, esta regra é somente observada na prática nos planos de difração (111), (020) ou (022) e em outros com a mesma condição. Este efeito é medido por raios-X, devido ao comprimento de onda se encontrar na ordem das dimensões da estrutura cristalina, mais precisamente, do parâmetro de rede. Este método é fundamental para analisar a estrutura cristalina do cobre utilizado como catalisador, onde a orientação preferencial para crescer grafeno é (111), relacionado com o plano superficial da amostra [159]. Os difractogramas de raios-X foram obtidos usando uma fonte de Cu com emissão $K_{\alpha 1}$ (1.54056 Å) e $K_{\alpha 2}$ (1.54433 Å).

O varrimento angular é realizado em relação ao vetor normal ao plano da amostra e ao ângulo de rotação do plano da amostra, como é representado na Figura 46. A variação angular total do feixe representa duas vezes a variação angular do feixe no plano, porque o movimento é realizado pelo feixe incidente e este reflete com o mesmo ângulo direcionado ao detector.

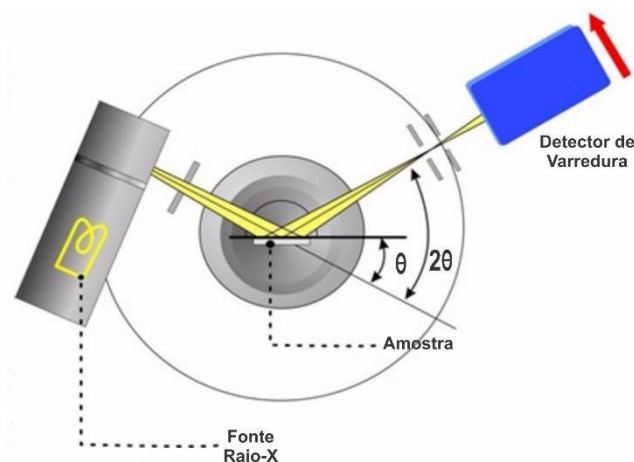


Figura 46 Esquema de dispersão de raios-X: o ângulo de incidência do feixe com a normal do plano da amostra é igual ao ângulo do percurso ao detector com a normal do plano da amostra.

Os substratos catalisadores (Cu e Mo) utilizados para o crescimento de grafeno foram previamente caracterizados por XRD utilizando o PanAnalytical X Pert PRO MRD system – um difratômetro de raios-X. Nos difractogramas de XRD apresentados na Figura 47 e Figura 48 são visíveis os picos de difração e os respectivos índices de Miller dos planos cristalinos de alguns filmes finos compostos por Mo e Cu.

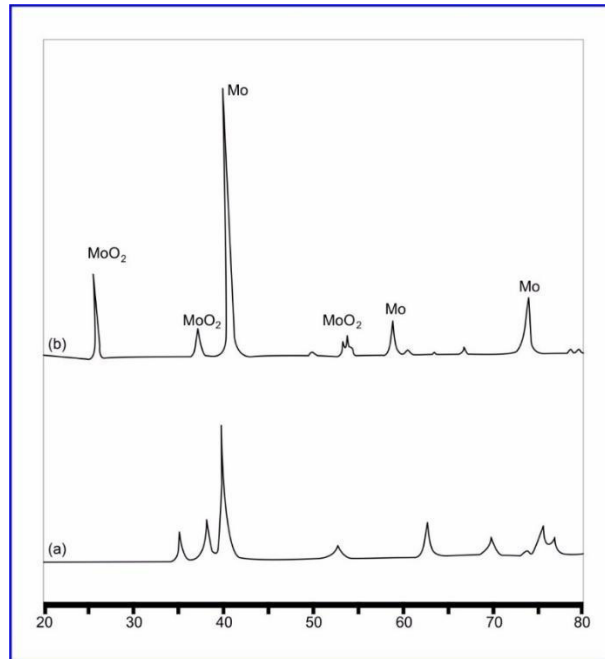


Figura 47 Espectro de XRD para filme fino de a) $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_7\text{O}_2$ e b) MoO_2 .

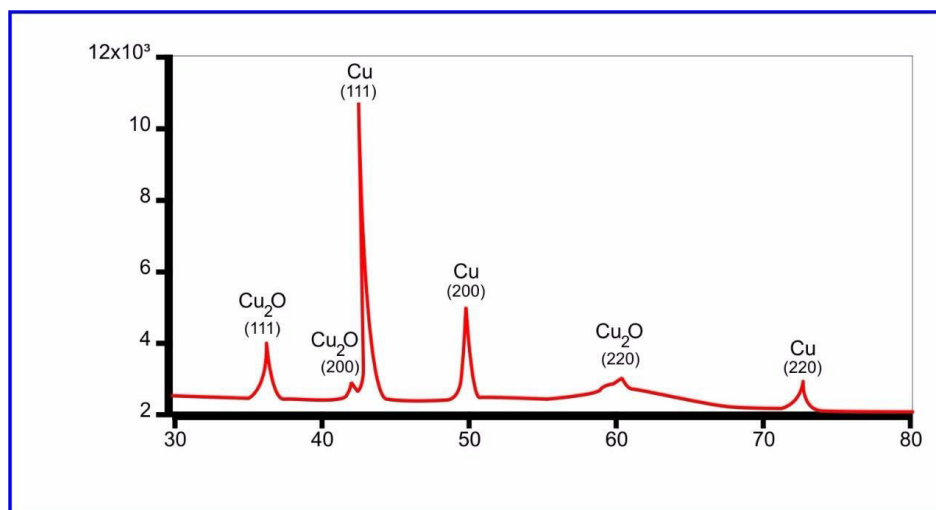


Figura 48 Espectro de XRD de um filme fino de Cu (índices de Miller).

4.1.2. Espectroscopia de difusão Raman

A espectroscopia de difusão Raman, sendo uma técnica não destrutiva e fornecendo informação relevante relativamente à qualidade do grafeno, assim como o número de camadas, foi amplamente utilizada neste trabalho.

A espectroscopia Raman é uma técnica ótica que consiste na incidência de radiação eletromagnética monocromática com uma determinada frequência no material a ser analisado. Parte desta luz vai sofrer interações com as vibrações/fonões existentes no material originando



alterações da frequência da radiação incidente. A análise espectroscópica da radiação dispersada pelo material permite analisar os modos de vibração do material.

No caso dos fótons difundidos, a maior parte é difundida elasticamente, ou seja, os fótons difundidos têm a mesma energia que os fótons incidentes (*Rayleigh scattering*). As correspondentes transições eletrônicas efetuam-se para estados virtuais e a secção eficaz da interação é baixa. Na difusão de Rayleigh, quando os elétrons voltam a decair para os estados de energia definida emitem um fóton do mesmo comprimento de onda do fóton incidente. Contudo, uma pequena parte dos fótons difundidos, aproximadamente 1 em 10^7 fótons, é difundida com energia diferente dos fótons incidentes devido a colisões inelásticas entre fótons e átomos, resultando num aumento ou diminuição de energia do fóton. Isto acontece porque os elétrons excitados podem interagir com a rede atômica do sólido através da emissão ou da absorção de um fonão (quantum de vibração da rede). Quando o fóton reemitido pelo elétron quando decai para o estado não excitado ganha energia é porque ocorreu a aniquilação de um fonão (*anti-Stokes scattering*), por outro lado, quando o fóton perde energia ocorre a criação de um fonão (*Stokes scattering*). Assim, a diferença de energia entre a luz incidente e a luz difundida está relacionada com as propriedades vibracionais de cada material, ou seja, a frequência Raman está diretamente relacionada com as frequências das excitações elementares (fonões) no material que originaram o espalhamento (difusão). O processo de dispersão inelástica da luz através de um sólido ou molécula é denominado por efeito Raman. O efeito Raman foi descoberto em 1927 por C. V. Raman, que lhe valeu o prémio nobel em 1930 [160].

As intensidades da radiação de *scattering* de *Raylight* e Raman são proporcionais ao número de ligações iluminadas. No caso do Raman *Stokes* é proporcional ao número de ligações no menor nível de energia vibracional e a intensidade do Raman *anti-Stokes* é proporcional ao número de ligações do seguinte nível de maior energia vibracional. Como a componente Raman *anti-Stokes* envolve transições de um átomo inicialmente num estado vibracional excitado (mais energético) e, geralmente, a população de átomos no estado vibracional fundamental é muito superior à população nos estados excitados, a intensidade deste processo é muito inferior à de Raman *Stokes*. A Figura 49 ilustra estes processos em termos de transições e intensidade.

Como a difusão Raman depende dos níveis de energia dos estados vibracionais, isto faz com que o espectro de Raman seja característico da substância que o provoca. Ou seja, o deslocamento em frequência dos modos Raman são constantes para uma dada amostra, não

dependendo, em geral, da frequência de excitação. Há, no entanto modos, chamados dispersivos, cuja frequência depende da linha do laser usada na excitação. Consequentemente, podemos obter informação sobre os modos de vibração de um material através da difusão inelástica da luz pelo mesmo. No caso dos cristais, o deslocamento em frequência corresponde à energia necessária para a criação ou aniquilação de fonões da rede.

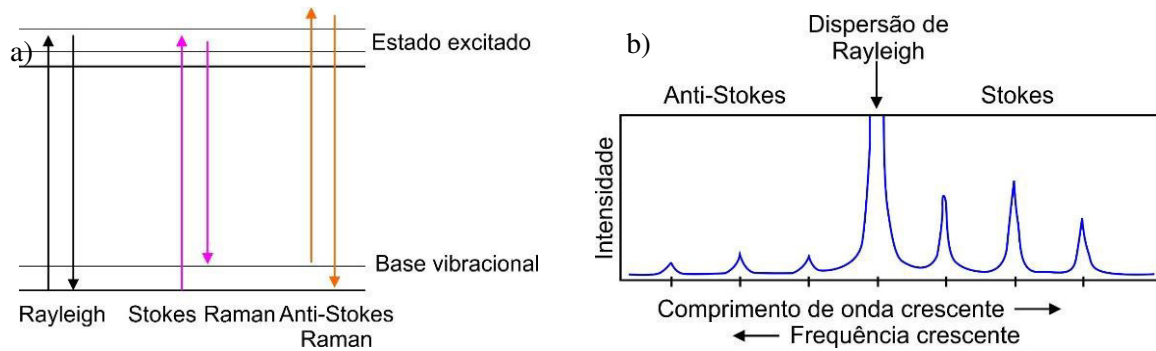


Figura 49 a) Diagrama de energias nos processos Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes, b) espectro representativo das transições Stokes, Rayleigh e Anti-Stokes.

O efeito Raman é o resultado da dispersão não elástica da radiação incidente no material, conduzindo, naturalmente à alteração da frequência do fóton incidente. A correspondente diferença de energia entre o fóton disperso e o incidente permite, entre outras, obter informação acerca dos modos de vibração do material em estudo.

Neste trabalho, estudaram-se materiais na forma de filmes finos, com os átomos fixos em sua estrutura sólida. No sólido, os átomos não se movimentam, eliminando 6 graus de liberdade (translacional e rotacional). Neste sentido, os átomos nos sólidos só permitem estados discretos de energia para vibrações na rede cristalina, não considerando o efeito eletrónico nos átomos. Na Figura 50 estão representados alguns modos de vibração entre átomos na estrutura do grafeno.

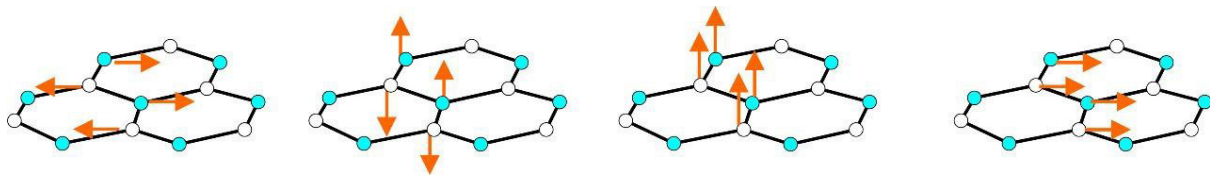


Figura 50 Ilustração de estados de vibração do grafeno.

4.1.2.1. Interpretação clássica do efeito Raman

No efeito Raman a luz interage com a matéria/amostra induzindo uma polarização do meio pelo campo eléctrico da radiação incidente. Classicamente a polarização induzida pode ser escrita como:



$$\text{Equação 21} \quad \vec{P} = \chi \vec{E}$$

onde χ é a susceptibilidade do meio e \vec{E} o campo eléctrico da radiação incidente que pode ser escrito como:

$$\text{Equação 22} \quad \vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t)$$

onde k_i e ω_i são o vector de onda e a frequência da radiação incidente.

No processo Raman a susceptibilidade é perturbada por modos normais de coordenada Q dada por:

$$\text{Equação 23} \quad \vec{Q}(\vec{r}, t) = Q_0 \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_0 t)$$

onde q e ω_0 são o vector de onda e a frequência das excitações vibracionais. Como a amplitude destas excitações, Q_0 , é muito pequena comparada com os parâmetros de rede, a susceptibilidade pode ser expandida numa série de Taylor em torno de $Q = 0$:

$$\text{Equação 24} \quad \chi(\vec{k}_i, \omega_i, Q) = \chi_0(\vec{k}_i, \omega_i) + \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q}\right)_0(Q(\vec{r}, t))$$

Então,

$$\text{Equação 25} \quad \chi(k_i, \omega_i, Q) = \chi_0(k_i, \omega_i) + \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q}\right)_0(Q(r, t)) + \dots$$

Desprezando os termos de ordem superior a um, a polarização é então dada por:

$$\text{Equação 26} \quad P(r, t, Q) = P_0(r, t) + P_{ind}(r, t, Q)$$

onde o primeiro termo corresponde à difusão elástica (Rayleigh) e o segundo termo corresponde à difusão Raman, ou seja à polarização induzida pelo fonão.

Esta polarização induzida pode ser re-escrita como:

$$\begin{aligned} \text{Equação 27} \quad P_{ind}(r, t, Q) &= \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q}\right)_0 Q(q, \omega_0) \cos(q \cdot r - \omega_0 t) \times E_i(k_i, \omega_i) \cos(k_i \cdot \\ r - \omega_i t) &= 0.5 \left(\frac{\partial \chi}{\partial Q}\right)_0 Q(q, \omega_0) E_i(k_i, \omega_i) \times \\ &\{\cos[(k_i + q) \cdot r - (\omega_i - \omega_0)t] + \cos[(k_i - q) \cdot r - (\omega_i - \omega_0)t]\} \end{aligned}$$

onde o primeiro termo corresponde à difusão Raman anti-Stokes (k_i+q e $\omega_i+\omega_0$) e o segundo termo corresponde à difusão Raman Stokes (k_i-q e $\omega_i-\omega_0$).

De forma geral a frequência Raman é expressa da seguinte forma:

Equação 28 $\omega_s = \omega_i \pm \omega_o$

sendo ω_s a frequência Raman, ω_i a frequência da radiação incidente e ω_o a frequência do fonão envolvido. Na equação o sinal “menos” corresponde ao processo Stokes e o sinal “mais” corresponde ao processo Anti-Stokes.

4.1.2.2. Espectroscopia Raman em grafeno

Para o desenvolvimento de dispositivos e outras aplicações, baseados em grafeno, é fundamental a sua caracterização e controlo na sua produção. A espectroscopia Raman sendo uma técnica não destrutiva e rápida fornece informação estrutural e vibracional.

Como discutido nas secções anteriores e ilustrado na Figura 50, ao movimento dos átomos no plano correspondem modos vibracionais que, são descritos no espaço dos momentos da rede cristalina do grafeno, como ilustrado na Figura 51 e Figura 52 pela denominada curva de dispersão dos fonões.

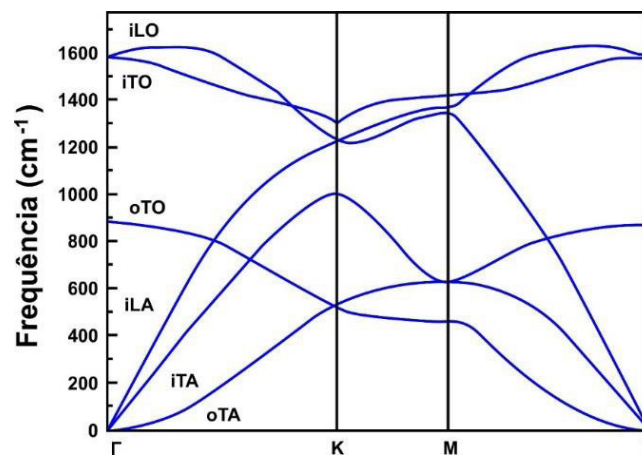


Figura 51 Curvas de dispersão dos fonões no grafeno [161].

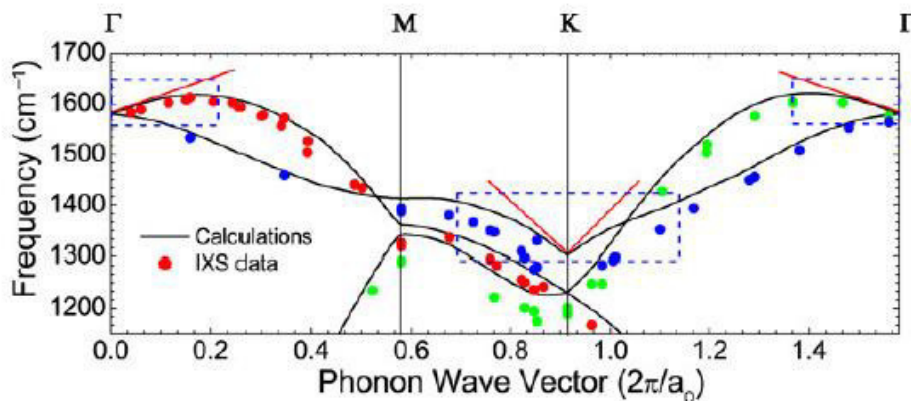


Figura 52 Linhas a preto: curva de dispersão dos fonões iTO e iLO do grafeno calculada. Os pontos a cor são resultados experimentais da grafite [162], [163].



Uma compreensão da dispersão de fonões do grafeno é essencial para interpretar os espectros Raman do grafeno. Uma vez que a célula unitária de monocamada de grafeno contém dois átomos de carbono, existem seis bandas de dispersão de fonões), das quais três são ramos acústicos (A) e os outros três são ramos de fonões óticos (O). Para um ramo de fonões acústico (A) e um ramo ótico (O), as vibrações atômicas são perpendiculares ao plano do grafeno e correspondem aos modos de fonões fora do plano (o). Os outros correspondem a vibrações no plano (i). Os modos de fonões são classificados como longitudinais (L) ou transversais (T) de acordo com vibrações serem paralelas ou perpendiculares às direções das ligações de carbono-carbono, respetivamente.

Os modos de fonões em torno do ponto K são especialmente importantes, uma vez que a banda D e a banda 2D (características do grafeno) estão relacionadas com os modos de fonões na proximidade deste ponto. Os ramos dos fonões LO e LA encontram-se no ponto K, dando origem a um fonão duplo degenerado, com simetria E' [162], [163].

As características mais proeminentes nos espectros Raman do grafeno monocamada são: a chamada banda G que aparece a $\approx 1582 \text{ cm}^{-1}$ (grafite) e a banda G '(2D) que aparece a cerca de 2700 cm^{-1} . No caso de uma amostra desordenada ou na borda de uma amostra de grafeno, também aparece a denominada banda D, induzida por desordem, a cerca de metade da frequência da banda G '(cerca de 1350 cm^{-1}). Na Figura 53 estão representados os espectros Raman típicos da grafite e de grafeno (monocamada).

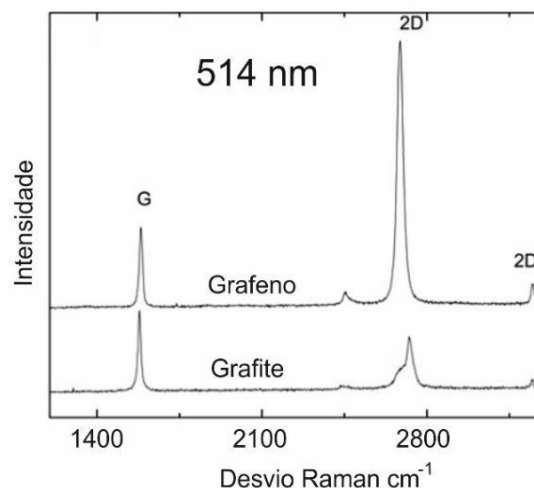


Figura 53 Espectro Raman típico do grafeno e da grafite com excitação de 514nm [164].

A banda G está associada ao modo de fonão duplamente degenerado (iTO e LO) [162] (simetria E_{2g}) no centro da zona Brillouin. O modo 2D processo de segunda ordem envolve dois fonões iTO perto do ponto K. A banda D - processo de segunda ordem - envolve um iTO

phonon e um defeito. As bandas D e 2D (G') exibem um comportamento dispersivo: ou seja, a posição destes modos no espectro Raman variam com a energia do laser incidente.

Assim, o espectro Raman dos materiais compostos por carbono sp^2 possui duas bandas principais denominadas por G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$) e 2D ($\sim 2700\text{ cm}^{-1}$), como se observa na Figura 54. O modo G (ver Figura 53) deve-se às vibrações no plano dos átomos sp^2 (iLO e iTO) que é duplamente degenerado no centro da zona de Brillouin (Γ) [165]. O modo 2D (ver Figura 54) deve-se a dupla ressonância, onde dois fonões com momento oposto no ramo ótico mais elevado junto do ponto K fazem parte do processo Raman. Uma outra banda presente no espectro Raman neste tipo de materiais (entre os quais o grafeno) é o modo D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) (ver Figura 54). Este modo deve-se vibrações de carbonos em hibridização sp^3 e segundo as regras de seleção, a primeira ordem deste modo (modo D) não é permitida, portanto caso este surja no espectro é uma indicação da quebra das regras de seleção, ou seja, da existência de defeitos no grafeno. Junto às bordas das folhas de grafeno é habitual encontrar este modo com alguma facilidade [166].

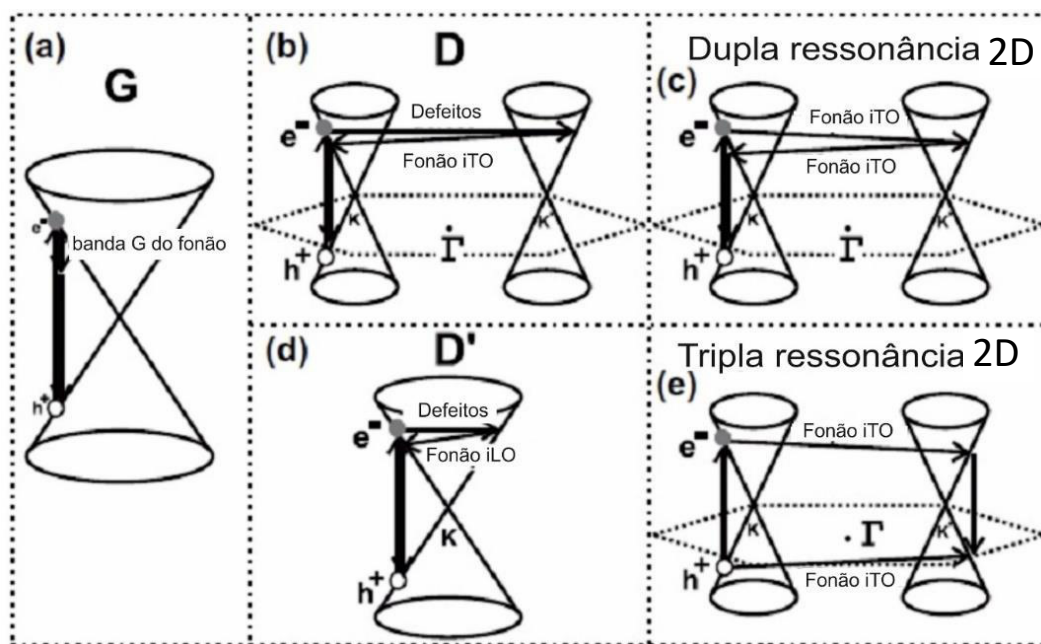


Figura 54 Processos Raman em grafeno. a) Origem do pico G devido a um processo de primeira ordem; b) Origem do pico D e origem do pico D' (d) devido a um processo de segunda ordem com um fonão; c) Origem do pico 2D (ou G') devido a um processo de segunda ordem de 2 fonões; e) Esquema para a possível tripla ressonância para a origem do pico 2D [167].

Cada um dos modos Raman do grafeno é caracterizado pela sua posição ($\omega_G, \omega_{2D}, \omega_D$), largura a meia altura (FWHM) e intensidade (I_G, I_{2D}, I_D). Estes parâmetros são sensíveis ao comprimento de onda de excitação, dopagem, número de camadas de grafeno e deformações/tensões [164]. É habitual não se utilizarem as intensidades absolutas dos picos, mas sim a relação das suas intensidades, mais concretamente I_{2D}/I_G e I_G/I_D . No caso de uma



monocamada de grafeno a relação de intensidades terá que ser $I_{2D}/I_G > 1$. No entanto, esta verificação não é suficiente para caracterizar o GF. Para avaliar a qualidade do grafeno é também necessário que o mesmo possua poucos defeitos, ou seja deve também ter $I_G/I_D \gg 1$.

Na Figura 55 apresenta-se um espectro Raman do grafeno após ser transferido para um substrato de Si/SiO₂. O pico em 1350 cm⁻¹ associado à presença de defeitos aparece sempre que exista fronteiras exteriores de átomos de carbono de grafeno [73]. No espectro, observam-se ainda os dois picos característicos G (1580 cm⁻¹) e 2D (2700 cm⁻¹).

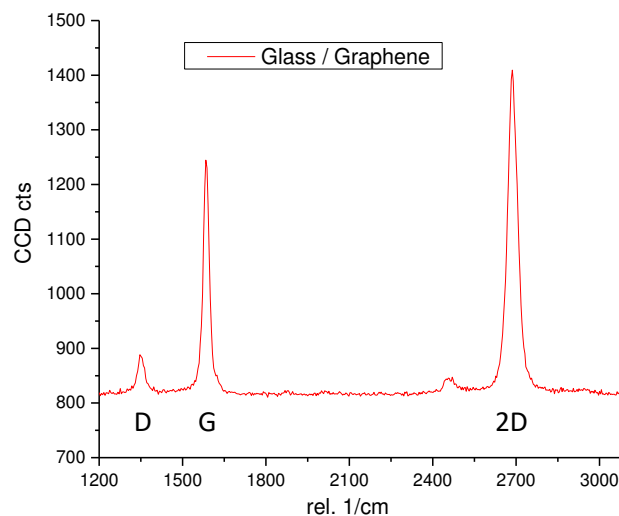


Figura 55 Espectro Raman do grafeno, monocamada, após transferido para o substrato final (vidro), onde se encontram identificados os picos característicos deste material: defeitos -D- (1350 cm⁻¹), grafite-G- (1580 cm⁻¹) e 2D (2700 cm⁻¹).

A razão de intensidade dos modos G e 2D: I_G/I_{2D} é ~ 4 para a grafite e $\sim 1/2$ para o grafeno. Para a grafite, o pico 2D possui duas contribuições: 2D₁ e 2D₂ [168]. O efeito de duplicação dos picos acontece no pico D também, entre a grafite e o grafeno.

A diferença no espectro Raman de grafeno monocamada e multicamada é clara quando se compara a forma e intensidade do pico 2D. A Figura 56 apresenta o espectro Raman experimental de 1, 2 e 3 camadas de grafeno, na região do modo 2D e o correspondente ajuste.

Verifica-se que o modo 2D de 1 camada de grafeno é simétrico e o ajuste é perfeito com a utilização de uma única função lorentziana, enquanto que para o ajuste de modo 2D de grafeno dupla camada é necessário a inclusão de 4 componentes, nomeadamente 2D_{1A}, 2D_{1B}, 2D_{2A}, 2D_{2B} e para tripla camada os picos são 2D_{1A}, 2D_{1B}, 2D_{1C}, 2D_{2A}, 2D_{2B}, 2D_{2C}. A largura a meia altura deste modo aumenta com o número de camadas, tipicamente ~ 40 cm⁻¹ para monocamada e ~ 125 cm⁻¹ para 4 camadas. Na figura estão apresentados os detalhes das componentes necessárias para os ajustes [65], [168].

Como já referido no capítulo 01, no grafeno, os portadores de carga podem ser os electrões ou as lacunas, sendo que a densidade de portadores de carga pode ser alterada por dopagem. A dopagem no GF além de poder ser efetuada por inclusão de átomos com valência diferente (como nos materiais semicondutores) pode também ser efetuada/alterada por aplicação de um campo elétrico, ou seja, este material permite alterar a posição do nível de Fermi através da aplicação de uma tensão de gate. Desta forma, é possível deslocar o nível de Fermi para cima ou para baixo do ponto de Dirac. Quando o nível de Fermi se encontra abaixo do ponto de Dirac, a banda de valência está semi-preenchida com lacunas, enquanto que quando o nível de Fermi se encontra acima do ponto Dirac, a banda de condução está preenchida por electrões [27].

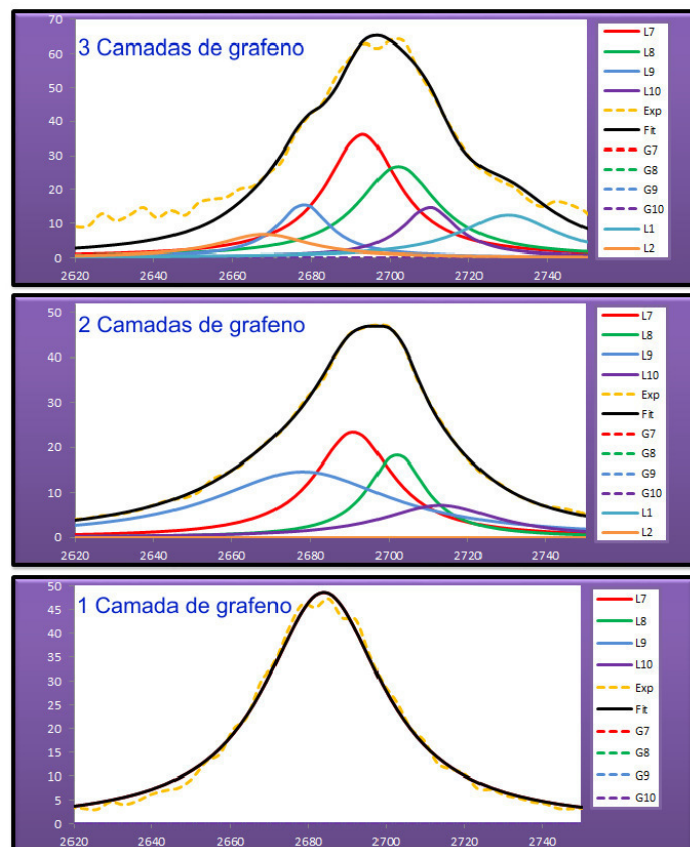


Figura 56 Espectro Raman das camadas de grafeno na faixa de frequência $2675 \pm 125 \text{ cm}^{-1}$. Representação do desdobramento para o pico 2D com duas camadas de grafeno e os desdobramentos dos picos 2D1 e 2D2 na grafite para 3 camadas de grafeno.

Tipicamente o grafeno crescido por CVD após transferido para o substrato final possui dopagem tipo p (devido aos processos de transferência, incluindo a superfície do substrato final). A relação de intensidade dos modos 2D e G é dependente da dopagem do grafeno. Na Figura 57a encontra-se representada a dependência do parâmetro I_{2D}/I_G com a dopagem tipo n



e tipo p em grafeno. I_{2D}/I_G é máximo para a situação de neutralidade, diminuindo tanto para dopagem tipo p como tipo n.

A dopagem do grafeno, além de influenciar na relação de intensidade Raman dos modos G e 2D, também tem efeitos na posição dos modos (2D e G). Pela análise da Figura 57b é possível observar que o pico 2D se desloca para maiores números de onda no caso da dopagem tipo p, enquanto que para dopagem tipo n existem dois regimes: o pico desloca-se para maiores números de onda para dopagens baixas, ao passo que para dopagem tipo n elevadas, o desvio é para menores números de onda.

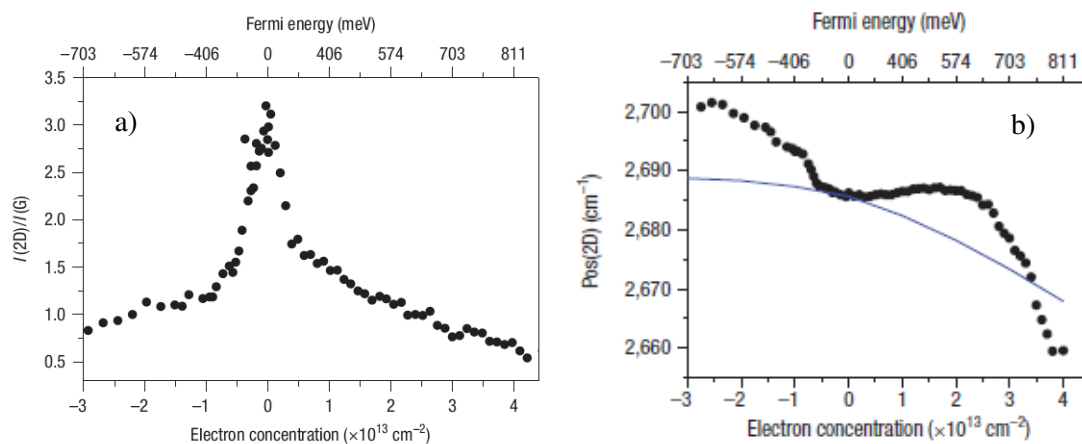


Figura 57 a) - Influência da dopagem tipo p e tipo n no parâmetro I_{2D}/I_G ; b) - Posição do pico 2D em função da dopagem. A linha a cheio é a previsão teórica [169].

A informação do número de camadas é obtida pela relação de intensidade entre as componentes existentes nos modos 2D e G, sendo que em grafeno monocamada só existe uma componente em cada modo. Acima de 5 camadas de grafeno não se verifica muita diferença na relação de intensidades entre as várias componentes. Assim, a espectroscopia Raman é muito útil para distinguir entre 1 até 5 camadas. A explicação para a mudança de um simples pico 2D (uma componente) para 4 picos convoluídos 2D (4 componentes) está na evolução das bandas eletrônicas com o número de camadas, como ilustra a Figura 58 com o esquema das bandas eletrônicas de grafeno monocamada e bicamada, ilustrando as 4 combinações de variação de momento, gerando 4 possibilidades de interação com fonões. O mesmo efeito ocorre nos picos dos defeitos.

Uma forma fácil de obter informação sobre se o grafeno é monocamada ou possui multicamadas é pelo valor da largura a meia altura da contribuição mais intensa do modo 2D, sendo que para a grafite é $\geq 50 \text{ cm}^{-1}$ e para o grafeno é de $\approx 20 \text{ cm}^{-1}$ (para uma intensidade de pico de 20000 contagens) [167].

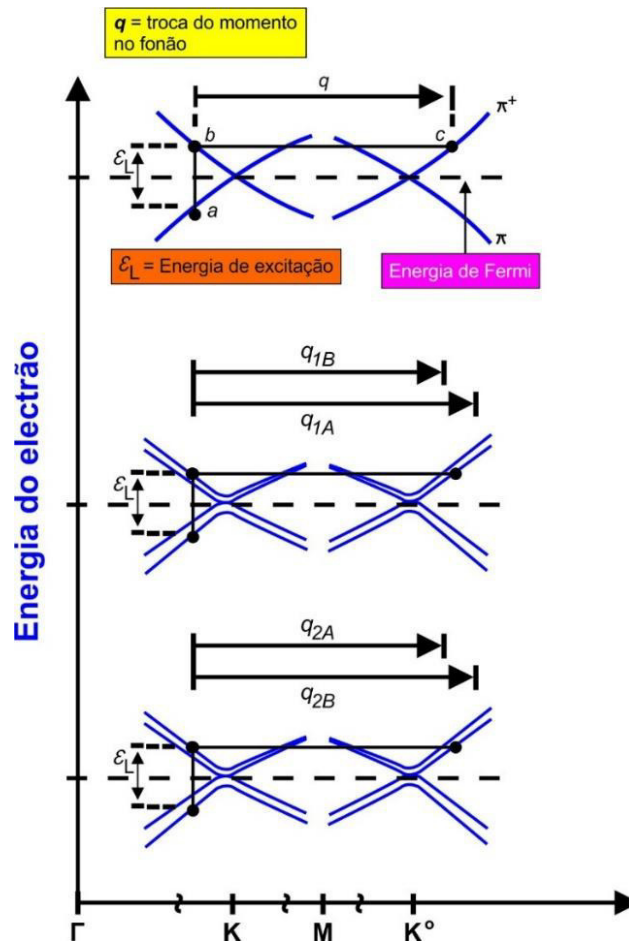


Figura 58 Bandas eletrônicas do grafeno e dupla camada de grafeno.

4.1.2.3. Medidas Raman do grafeno obtidas nesta tese

Na Figura 59 apresenta-se o espectro Raman e o respectivo ajuste de uma amostra de grafeno monocamada num substrato de Si/SiO₂. O grafeno foi crescido em cobre por T-CVD e transferido por dissolução do cobre em cloreto de ferro para o substrato de Si/SiO₂. O ajuste é feito com auxílio do software Excel, ajustando sobre o resultado experimental com funções gaussianas ou lorentzianas para cada modo [168]. Os parâmetros a ajustar para cada função são a posição do pico, a sua largura a meia altura e a intensidade.

Como resultado do ajuste obtêm-se as posições dos máximos e as respectivas larguras a meia altura. Deste ajuste obteve-se 38 cm⁻¹ para a largura a meia altura do modo 2D. Convém referir que para o ajuste deste modo foi necessário incluir uma 2^{da} contribuição (embora residual). A razão I_{2D}/I_G, para esta amostra, foi de 1.72, o que indica que o grafeno é monocamada.

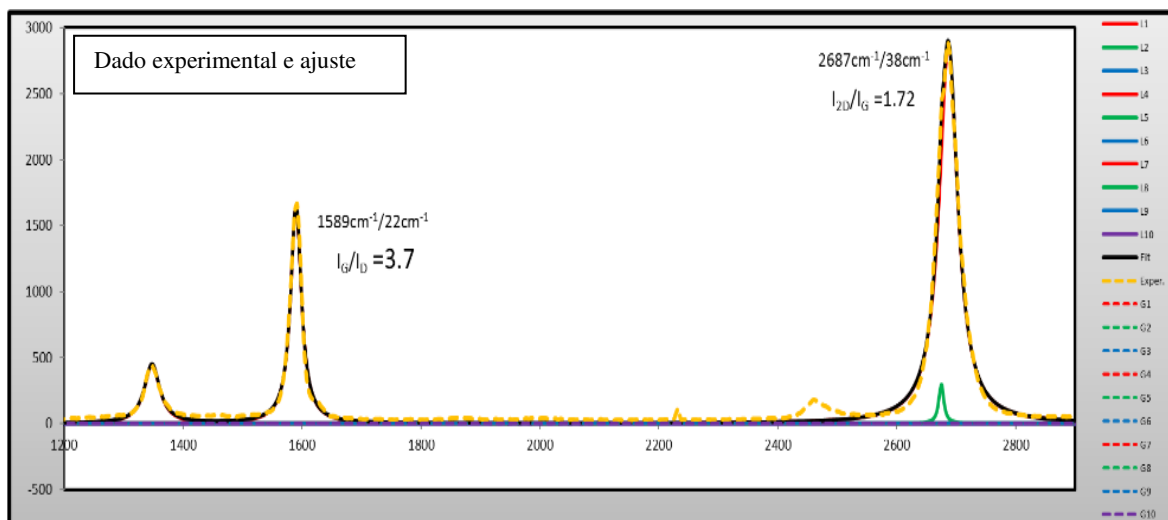


Figura 59 Espectro Raman do grafeno monocamada estudado nesta tese em substrato de SiO₂/Si. O modo a cerca de 2450 cm⁻¹, não está relacionado com o grafeno [6]. A linha em amarelo é o espectro experimental e a linha preta o ajuste.

Na Figura 60 apresenta-se o espectro Raman e o respetivo ajuste de uma amostra de grafeno bicamada num substrato de Si/SiO₂. O resultado de ajuste do modo 2D para esta amostra é consideravelmente diferente do apresentado no caso de grafeno monocamada (Figura 59). Para o ajuste deste modo (Figura 60) foi necessário a inclusão de 4 contribuições. A largura a meia altura da contribuição mais intensa é de 39 cm⁻¹ que é equivalente a uma largura a meia altura obtida no ajuste do espectro de monocamada de grafeno. Para finalizar, a razão de intensidades entre os picos I_{2D}/I_G é 1.15 (>1), indicador da presença de grafeno monocamada. No entanto a necessidade das 4 contribuições no ajuste do modo 2D indica que existem regiões com dupla camada, que poderão ser devidas à existência de dobras de grafeno (devidas ao processo de transferência).

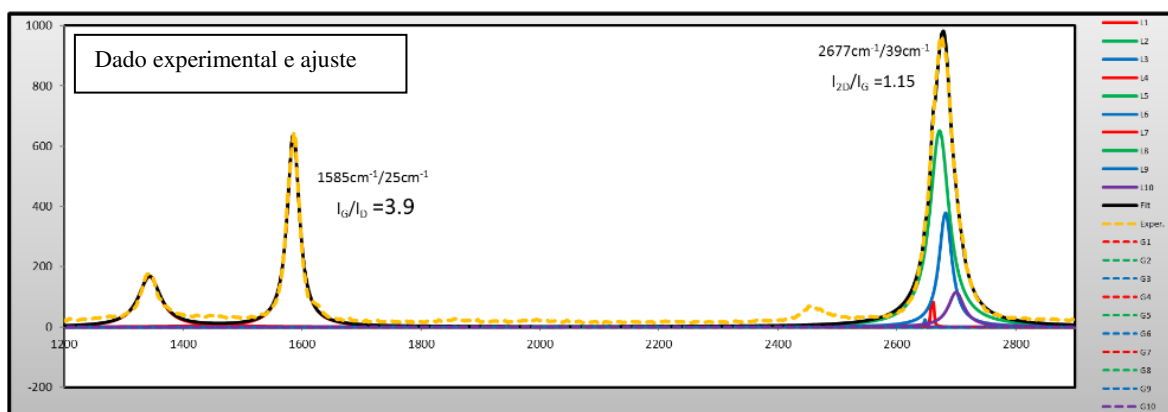


Figura 60 Espectro Raman do grafeno bicamada crescido no INL após transferido para um substrato de SiO₂.

A espectroscopia Raman foi amplamente utilizada para caracterizar o grafeno após o crescimento, ou seja, no substrato catalisador de cobre. Este estudo é importante, pois o

processo de transferência além de ser demorado envolve gastos. Assim, possuir informação se o grafeno é bom ou não logo após o crescimento é muito útil. Na Figura 61, pode ver-se o espectro Raman do mesmo grafeno, quando ainda no substrato catalisador (Cu) (curva rosa) e após transferido para Si/SiO₂ (curva azul) e após o processo de remoção do grafeno –onde não pretendido- por litografia). Apresenta-se também o espectro Raman do substrato Si/SiO₂ para comparação (curva preta). Com a exceção do espectro do substrato, todos os outros apresentam os 2 modos característicos do grafeno (G e 2D), embora com razão sinal ruído muito diferentes. Muito embora o espectro Raman do grafeno no Cu possua uma enorme luminescência devida ao cobre [160], [170], [171], é possível inferir quanto à qualidade do grafeno e decidir se a amostra continua o processo ou se não. De referir usando o laser de 633nm, é possível obter espectros do grafeno em cobre sem a presença da luminescência do cobre [172], [173].

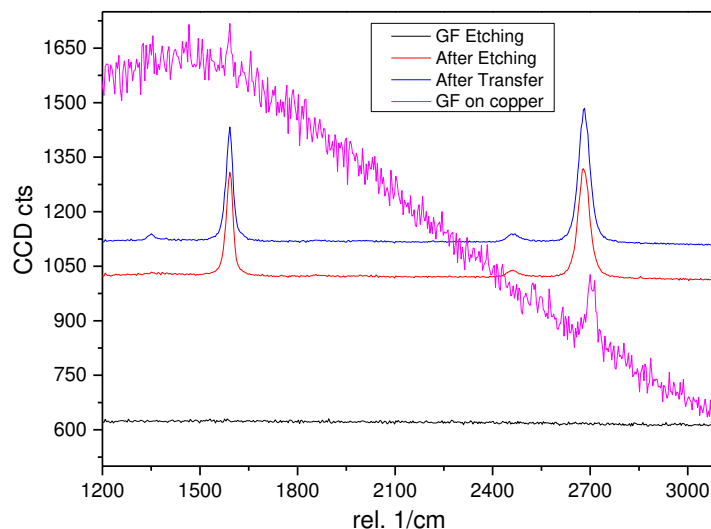


Figura 61 Espectro Raman do grafeno monocamada, no substrato de crescimento: cobre (rosa), após transferido para o substrato final: SiO₂ (azul e vermelho). A curva a preto é o espectro Raman do SiO₂ (preto).

As medidas de difusão Raman foram realizadas à temperatura ambiente na geometria de retrodifusão usando um equipamento de espectroscopia Raman da Witec Alpha 300R, confocal, com lasers de 532 nm e 633 nm. A vantagem do esquema confocal (Figura 62) é que ao usar um orifício localizado no plano da imagem do microscópio permite filtrar espacialmente o volume de análise da amostra, em XY (lateral) e em Z (profundidade), possibilitando a aquisição de imagens de alta resolução. Este sistema permite analisar partículas ou camadas individuais com dimensões inferiores a 1 μm , fornecendo informação em termos de composição química.

Para o estudo Raman do grafeno dois tipos de medidas foram realizados: aquisições em pontos aleatoriamente escolhidos na amostra e varrimentos XY em áreas do grafeno. Estes varrimentos



YX permitem uma análise da qualidade do grafeno com elevada precisão. O suporte de amostra do sistema de espectroscopia Raman da Witec permite o movimento automático da amostra numa dimensão de $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$. A máxima resolução espacial é de $0.5 \text{ }\mu\text{m}$. A resolução é definida em relação ao comprimento de percurso do laser (definido pelo utilizador), o diâmetro do feixe ($\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$) e pelo número de pontos por cada linha e número de linhas na área definida. Para cada ponto de medida Raman é fixado o tempo de aquisição. O tempo total de aquisição é definido pela Equação 29. Onde a duração de varredura (TD) é definida pelo número de linhas (Li) e pontos por linha (Po), acrescentando a cada linha um tempo de realinhamento do laser (Ta). Para cada ponto de aquisição a análise exige um tempo (tempo de aquisição, At).

Equação 29 $TD = Li \times Po \times At + Ta \times Li$

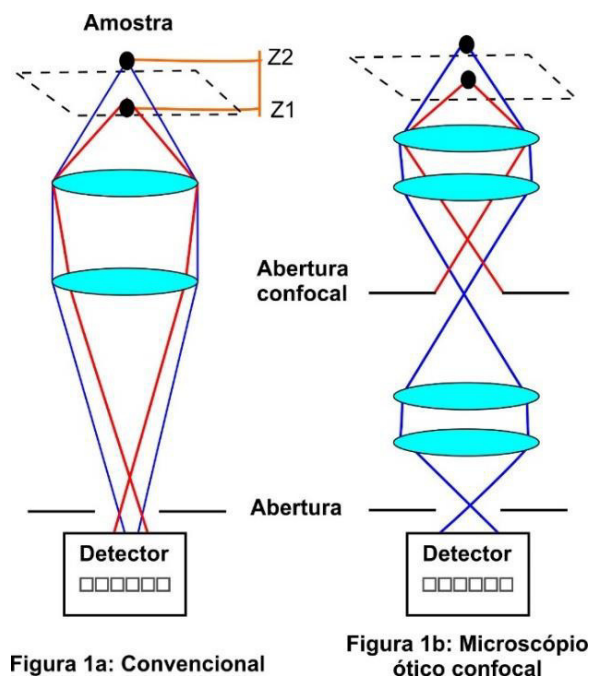


Figura 62 Esquema ótico convencional e confocal.

Esta equação é útil para definir a dimensão da amostragem, apesar do suporte do espectrómetro Raman mover-se em dimensões de milímetros. Para um tempo definido de 4 horas, tempo de realinhamento de 0,5 segundos, tempo de aquisição 1 segundo, o número de pontos de aquisição para um mapa de pixels quadrado é (120×120) pontos. Considerando a área do feixe do laser de $1 \text{ }\mu\text{m}$, seria um varrimento de $(120 \times 120) \text{ }\mu\text{m}^2$.

Após a aquisição dos espectros Raman é necessário construir o correspondente mapa Raman da área analisada da amostra. O *software* permite o tratamento dos dados através de várias ferramentas. Frequentemente utiliza-se a ferramenta denominada agrupamento (*cluster*), para a qual é necessário definir o intervalo de números de onda a analisar. No caso dos espectros

Raman do grafeno, utilizaram-se as faixas dos picos 2D e G. A zona do espectro Raman entre os modos G e 2D, ou seja, de 1800 até 2500 cm^{-1} é utilizada para análise de luminescência do grafeno sobre metais, como o grafeno sobre o ouro na fabricação dos GFETs. O agrupamento permite construir o mapa Raman associando a cada pixel uma cor que está relacionada com a intensidade do modo em análise nesse pixel, como ilustra o mapa da Figura 63.

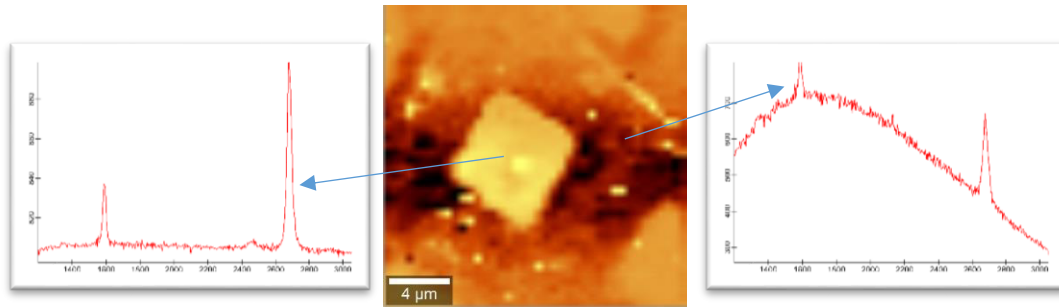


Figura 63 Mapa Rama de uma amostra de grafeno transferida para uma grelha pra análise de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Agrupamento das faixas de frequência do pico 2D e a luminescência do cobre sob o grafeno, que corresponde ao material usado na grelha de TEM.

4.1.3. Espetroscopia de raios-X por dispersão de energia (XEDS – X-Ray Energy Dispersive Spectroscopy)

Espetroscopia de raios-X por dispersão de energia é uma técnica analítica utilizada para a análise elementar ou para caracterização química de uma amostra. Esta técnica usa o espectro de raios-X emitidos por uma amostra sólida quando bombardeada com um feixe focado de partículas (tipicamente elétrons). Todos os elementos com número atômico entre 4 e 92 em princípio podem ser detectados, embora a detecção de elementos com número atômico <10 não seja possível em todos os equipamentos. O princípio fundamental de que cada elemento possui uma estrutura atômica única é a base desta técnica e origina um conjunto único de picos no seu espectro de emissão eletromagnética. A análise qualitativa implica a identificação das linhas no espectro, o que, devido à simplicidade dos espectros de raios-X, é imediato. No entanto a análise quantitativa, ou seja a determinação das concentrações dos elementos presentes, implica a medida da intensidade da linha para cada elemento presente na amostra e, para cada elemento fazer a mesma medida em amostras padrão.

Para estimular a emissão de raios-X característicos de uma amostra, um feixe de partículas carregadas como elétrons ou prótons (PIXE), ou um feixe de raios-X, de alta energia é focado na amostra em estudo. Em repouso, um átomo dentro da amostra contém elétrons no estado fundamental em níveis discretos de energia. O feixe incidente pode excitar um elétron, de uma



camada interna, ejetando-o. Um electrão de uma camada externa de maior energia vai então para a camada mais interna e a diferença de energia entre estas 2 camadas é liberada sob a forma de raios-X que são medidos por um espectrómetro de energia dispersiva.

Como as energias dos raios-X são características da diferença de energia entre as duas camadas e da estrutura atómica do elemento emissor, esta técnica (EDS) permite medir a composição elementar da amostra.

Para o trabalho desenvolvido nesta tese é importante analisar a composição da superfície da amostra, principalmente após os passos da litografia, ou seja, após as etapas de remoção de material.

Geralmente, o sistema EDX está acoplado a um microscópio electrónico de varrimento (SEM, *Scanning Electron Microscope*) sendo muito útil para visualizar o local da amostra onde se pretende realizar a análise da composição química.

Nestes equipamentos, o feixe de electrões é injetado pela fonte de electrões e acelerados com alta voltagem, 5 - 50 kV. A Figura 64 ilustra um típico canhão de electrões, composto por um filamento de tungsténio que emite electrões. Estes electrões são acelerados pela tensão eléctrica aplicada aos eléctrodos e uma grade de potencial para permitir a aceleração e passagem do fluxo de energia até a amostra. Para aumentar a eficiência, estes electrões são focados com campo magnético durante a sua trajetória.

O espectro característico de raios-X de uma amostra resulta de transições de electrões das orbitas mais internas dos átomos, que habitualmente estão totalmente preenchidas. Assim, para que isto ocorra é necessário primeiro remover um desses electrões (criando um buraco) para que então possa ocorrer transição de um electrão de uma orbita para outra. Este primeiro passo é conseguido por bombardeamento com um feixe de electrões: o feixe de electrões incide então na amostra removendo, por processo inelástico, um electrão da orbital atómica (estado orbital fundamental) gerando um par electrão (livre) – buraco. Este estado dura pouco tempo, pois vai haver recombinação do buraco com um electrão de um estado mais energético, com emissão de radiação eletromagnética na faixa dos raios-X específica da diferença entre orbitais atómicos [159], como representado na Figura 65. Um outro processo que pode ocorrer é a emissão de electrões Auger. O efeito Auger consiste na emissão de um electrão através da absorção dum fóton de energia igual à energia emitida pela recombinação ocorrida neste mesmo átomo previamente.

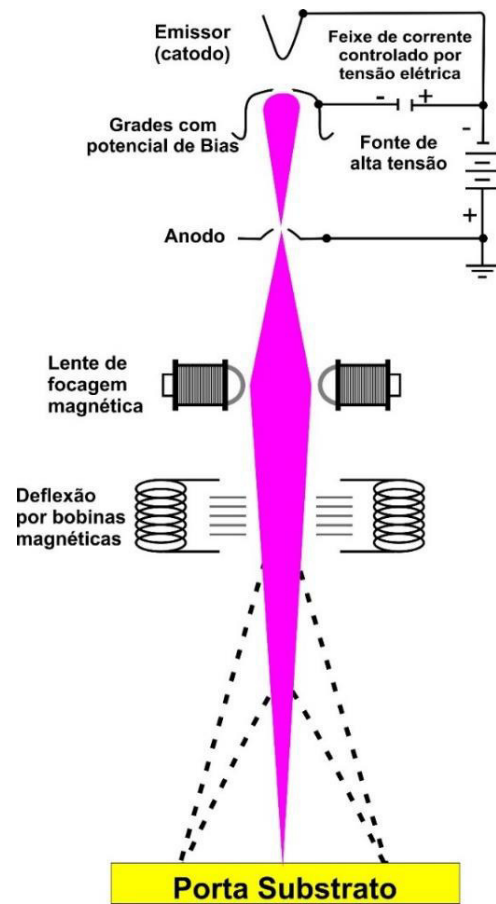


Figura 64 Esquema de um canhão de elétrons, composto por filamento, grade de potencial, campo magnético para focagem.

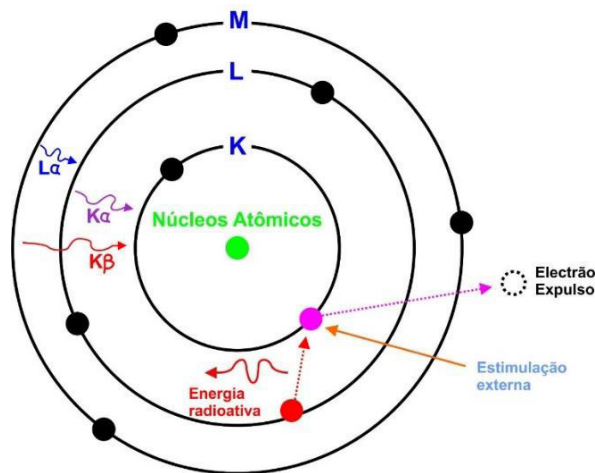


Figura 65 Fases de excitação, relaxamento e emissão no processo de caracterização por EDS.

A radiação emitida é detetada em detetores de materiais semicondutores. O mais usado é o do tipo Si(Li) a baixa temperatura. Os detetores de raios-X estão dispostos segundo uma determinada geometria espacial para permitir maior coleta de energia, ou seja, maior eficiência angular para melhor aproveitamento do sinal emitido (Figura 66).

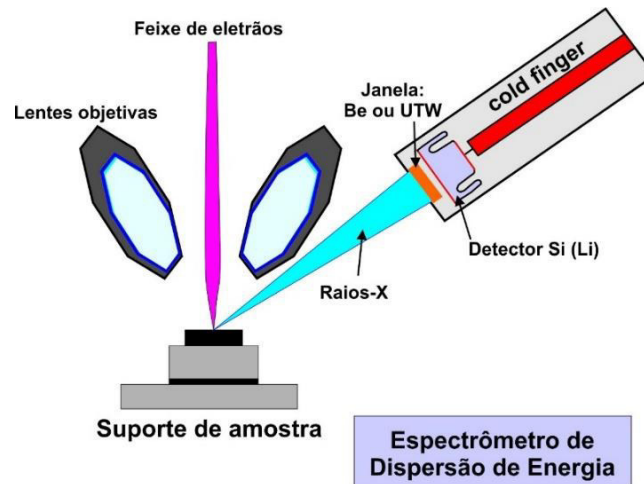


Figura 66 Esquema de detecção no sistema de raios-X.

A análise é feita através da energia de emissão da radiação de raios-X que atinge o detector. A incidência de um fóton de raios-X no detector gera um pulso nos seus terminais. A intensidade do pulso é proporcional à frequência do fóton de raios-X detectado. As energias de detecção são medidas referentes à camada de relaxamento do elétron localizado numa camada superior (Figura 67).

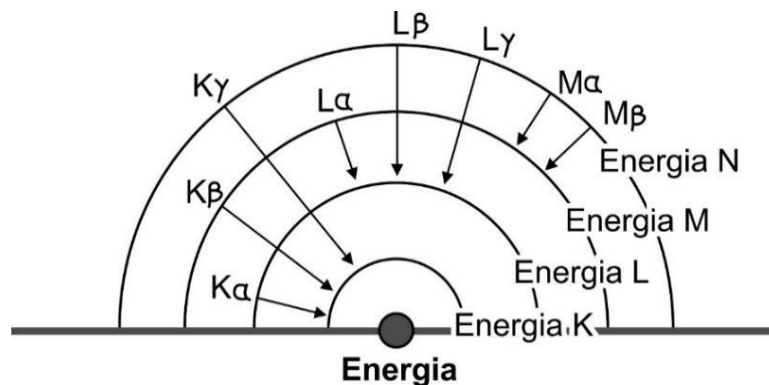


Figura 67 Transições energéticas atômicas de raios-X.

O resultado depende dos elementos químicos em análise e é obtido através da espectroscopia de raios-X como mostram os valores principais de transição eletrônica atômica na tabela periódica da Figura 68.

No INL, existe um sistema de medição da empresa FEI, NovaNanoSEM 650. Para amostras de grande dimensão, como as bolachas de 200 mm de diâmetro, usa-se emissão fria de elétrons através de radiação eletromagnética (com resolução de 1 nm em 15 kV e 2 nm em 1 kV), em vez do tradicional emissor por filamento aquecido. Os elétrons emitidos são acelerados entre 0.5 e 30 kV.

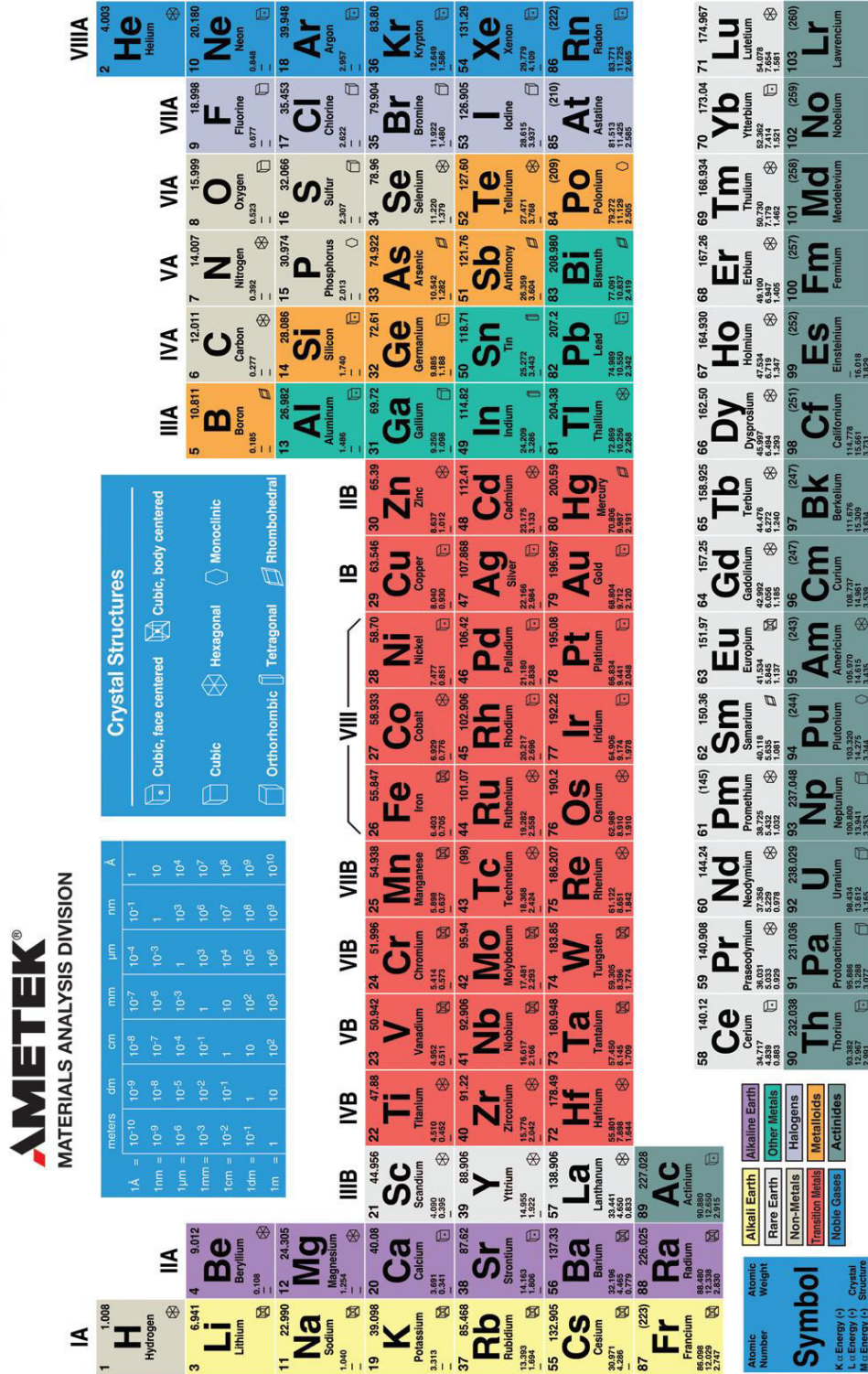


Figura 68 Tabela periódica com valores de transição atômica dos elétrons entre orbitais disponíveis na página da internet da empresa de caracterização EDAX (<http://www.edax.com/literature/periodic.aspx>).



4.2. Caracterização topográfica de superfícies e filmes finos

Nesta secção, serão abordadas as técnicas de caracterização topográfica – utilizadas neste trabalho no estudo de filmes finos e da película de *resist* usada para os processos de litografia através da interferometria ótica.

Estudo de rugosidade será realizado com perfilometria ou microscopia de força atómica, sendo possível nas mesmas técnicas, medir espessuras e perfis de processos durante a litografia.

A topografia/morfologia das superfícies são analisadas através da microscopia eletrónica de varrimento – MEV (*Scanning Electron Microscopy* – SEM), pela análise dos eletrões secundários e/ou primários emitidos pela amostra após a incidência de eletrões acelerados (milhares de volts). Desta forma é possível mapear a superfície para diferentes elementos em função da sua diferença de carga eletrónica e condutividade.

4.2.1. Microscopia eletrónica de varrimento (MEV, *Scanning Electron Microscopy SEM*)

A microscopia eletrónica de varrimento é uma técnica muito utilizada na caracterização de materiais. A microscopia eletrónica de varrimento permite obter imagens semelhantes às que se obtêm por microscopia óptica de reflexão mas numa gama de ampliação muito superior: desde 10x até 18000x, num volume cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração do feixe primário e do número atómico dos átomos constituintes da amostra. O princípio de funcionamento desta técnica baseia-se na incidência de um feixe de eletrões (feixe primário) na superfície da amostra (ponto a ponto) e na recolha dos sinais eletrónicos emitidos pela amostra (ponto a ponto). O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho e formar a imagem. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra como resultado da interação do feixe eletrónico com a mesma, nomeadamente originários de eletrões difractados/retrodispersos, secundários e Auger ou raios-X característicos ou mesmo fluorescência de raios-X. Para serem detectados, as partículas e/ou os raios electromagnéticos resultantes da interação devem retornar à superfície da amostra e daí atingirem o detector. A profundidade máxima de análise, ou seja a resolução espacial depende da energia com que estas partículas atingem o detector (eletrões retrodispersos possuem uma energia maior que eletrões secundários). Dos sinais emitidos, resultantes da interação, os mais utilizados para obtenção da imagem de MEV são originários dos eletrões secundários. Os eletrões secundários resultam da interação do feixe eletrónico com o material que compõe a amostra

em processos de interação não elástica. Estes electrões são de baixa energia ($< 50\text{eV}$) e formarão imagens com elevada resolução (3-5 nm). Os electrões secundários têm tipicamente um livre percurso médio de 2 a 20 nm, desta forma somente os que são gerados junto à superfície podem ser re-emitidos e chegar ao detector.

Os electrões são acelerados por um diferencial de tensão eléctrica forte, variando entre 30 kV a 100 kV, como no processo EDS, através de eléctrodos, sendo um desses uma grade para permitir a passagem dos electrões. Os electrões são focados através de lentes condensadoras numa resolução de $\sim 0.4\text{ nm}$ [159], [174]. A aceleração dos electrões é importante para definir a profundidade dos electrões na amostra, como ilustra a Figura 69.

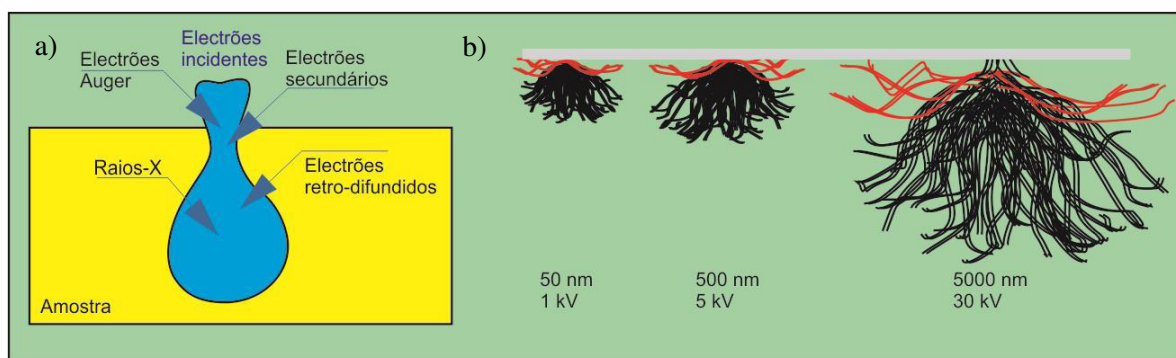


Figura 69 a) Perfil de penetração em função dos electrões gerados, b) três tipos de penetração para a variação da energia do electrão incidente.

Com esta técnica é possível analisar uma amostra em profundidades que vão de 100 nm até 5 μm , dependendo da energia dos electrões e das características da amostra, nomeadamente: do número atómico e da densidade.

Esta técnica foi utilizada para avaliar nas amostras os efeitos do processo de litografia optica a que a amostra é submetida para obter os eléctrodos para os FETs. Aproveitando a resolução do MEV, avaliou-se também a existência ou não de imperfeições no alinhamento e posicionamento das máscaras correspondentes às diferentes camadas. A Figura 70 mostra uma fotografia obtida por SEM, ilustrando os contatos dos transístores litografados para uma amostra de transístor de grafeno. A microscopia electrónica de varrimento foi também utilizada no estudo do cobre (folha e filme fino) a ser utilizado como substrato catalisador no crescimento de grafeno.

No INL, utilizou-se o SEM da empresa FEI, NovaNanoSEM 650, o mesmo equipamento onde se efetua o XEDS.

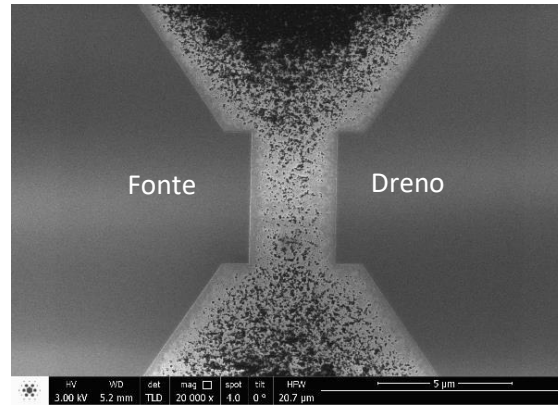


Figura 70 Fotografia obtida por SEM do substrato Si/SiO₂ com os contactos eléctricos (fonte e dreno) que irá receber o grafeno.

4.2.2. Interferometria ótica

A interferometria ótica utiliza a técnica de interferência por reflexão da luz na superfície de uma amostra, permitindo deste modo calcular espessuras e através de cálculos obter o índice de refração de filmes e películas transparentes.

A refletância é medida para diferentes comprimentos de onda (Figura 71) formando um espectro. O número de franjas de interferência obtido no espectro está relacionado com a espessura e a amplitude das franjas é função do índice de refração da amostra. Assim, para análise, esta técnica depende do conhecimento do material que está sendo analisado previamente.

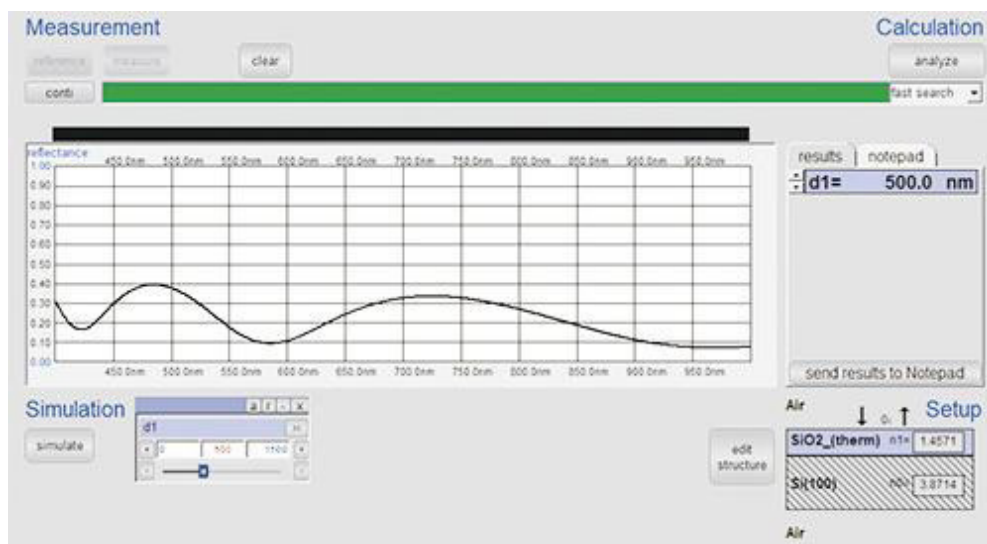


Figura 71 Espectro de interferometria ótica com comprimentos de onda no intervalo entre 200 e 1000 nm do programa OPM inspector software Nanocalc interferometer

Para análise quantitativa o programa necessita de informação sobre o número de camadas e o tipo de material em cada camada. Com base nessa informação e no espectro medido o programa

calcula a espessura de cada camada pelo ajuste do espectro medido e calculado com base no tipo de material em cada camada, como ilustrado na Figura 72.

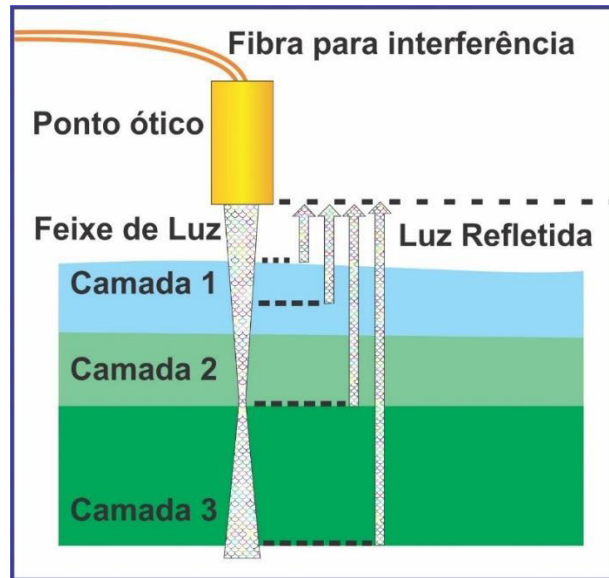


Figura 72 Esquema de multicamadas para cálculo de espessura no interferômetro óptico.

O cálculo é baseado na diferença do percurso óptico (espessura) de dois feixes de luz que origina uma diferença de fase que cria um padrão de franjas de interferência e no índice de refração da amostra em análise. Assim, variando o índice de refração e espessura das camadas é possível ajustar o espectro medido na região do visível, comparando-o com o espectro obtido usando uma amostra de referência, cuja espessura e índice de refração são bem conhecidos. No INL, utiliza-se o interferômetro Ocean Optics NanoCalc XR.

4.2.3. Perfilometria

Nesta técnica, uma agulha de diamante (*tip*) move-se verticalmente em contacto com a amostra e, em seguida, lateralmente através da amostra para medir as distâncias e as forças de contacto específicas. A posição em altura da *tip* gera um sinal analógico que é convertido para um sinal digital, e enviado para o detector. A análise por perfilometria (*Stylus tip*) utiliza a interação da matéria com a sonda a ser utilizada para detetar a altura da superfície. A diferença de altura ao longo da superfície caracteriza o perfil, a rugosidade e a espessura da amostra. A sonda, em formato de ponta (*tip*), aproxima-se da superfície até tocar. A Figura 73 que representa a força de interação atômica em função da distância entre átomos e está ilustrado a região de contacto que é o método usado nesta técnica.

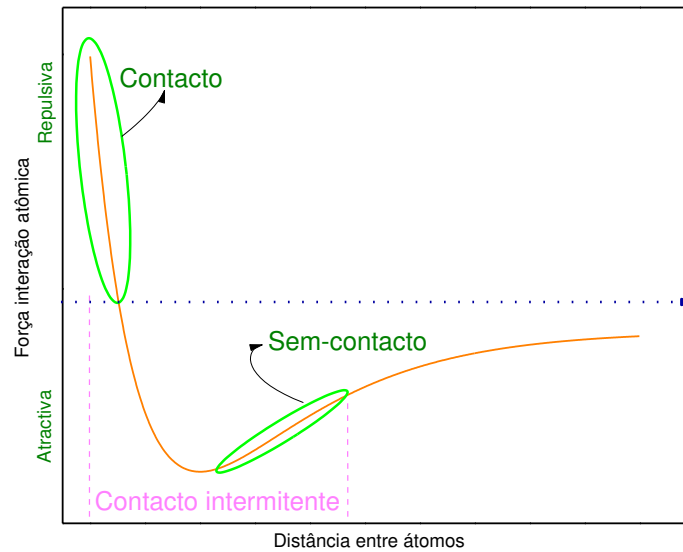


Figura 73 Forças de interação atômica em função da distância entre átomos.

O toque da ponta na amostra origina um desvio na sonda, deslocando o feixe laser que está a incidir na ponta da sonda, refletindo o detector CCD mede esse desvio que indica a variação de altura de uma área para outra adjacente, como ilustra a Figura 74.

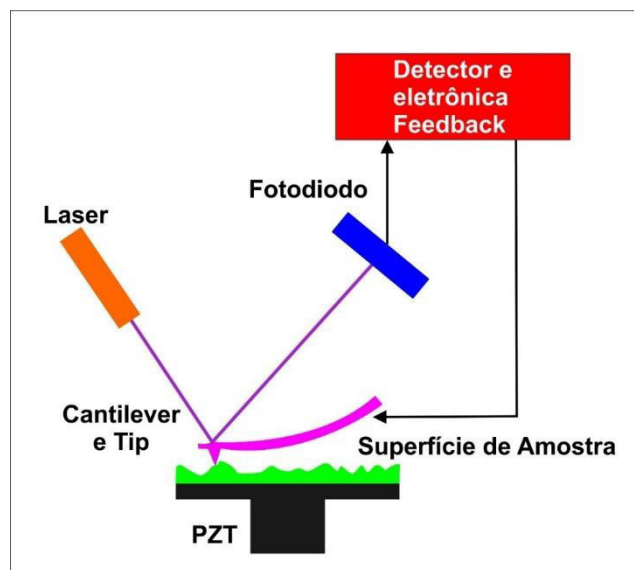


Figura 74 Ponta (tip) usada para medidas de desvios na superfície através de desvio óticos da radiação eletromagnética incidente e refletida.

Na sala limpa do INL utiliza-se o profilómetro de contacto, KLA TENCOR P-16+. Das medidas realizadas com este profilómetro obtêm-se vários parâmetros característicos da amostra em análise, nomeadamente a rugosidade e a espessura. O equipamento de contacto permite uma reposta rápida da medição de rugosidade e espessura, porém para se obterem resultados com maior resolução e precisão é usual a utilização do microscópio de força atômica (AFM). A principal limitação do equipamento está na dimensão da sonda, esta pode estar limitada a

espaços estreitos, como ilustra a Figura 75. A título de exemplo, para medidas cujo erro seja entre 20 nm e 50 nm pode-se fazer medições em contato, no entanto obter medidas dos parâmetros com precisões entre 10 para 1 nm deve utilizar-se o AFM.

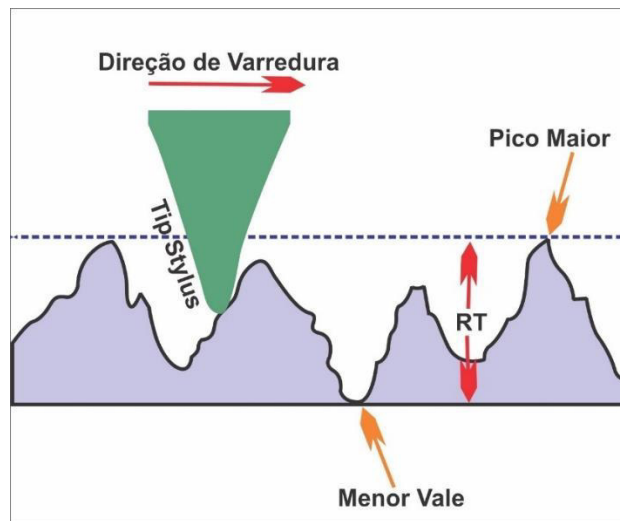


Figura 75 Ilustração da sonda durante um percurso topográfico de uma amostra.

4.2.4. Microscopia de força atômica (AFM, *Atomic Force Microscopy*)

A microscopia de força atômica é uma microscopia de varrimento por sonda/ponta. Esta técnica apresenta um elevado poder de resolução e as amostras não precisam de nenhum tratamento prévio. As medidas de AFM consistem num varrimento de uma superfície e no registo das forças inter-atômicas (Vander Waals, iónicas, adesão, etc.) entre a sonda e a amostra para cada ponto do varrimento. Na realidade a força não é medida mas sim calculada a partir da medida da deflexão de um raio laser que incide no cantilever onde está colocada a ponta. O resultado é uma imagem com resolução atômica, que é construída medindo a deflexão vertical e lateral do feixe reflectido no cantilever. A medida da deflexão do laser reflectido é feita com um detector sensível à posição.

Tipicamente um AFM possui 3 modos de operação: o modo *contacto*, o modo *tapping* e o modo *não contacto*. De forma sucinta pode dizer-se que no modo *contacto* forças iónicas repulsivas permitem a obtenção da imagem. No modo “*tapping*” a sonda toca a amostra, instantaneamente, e afasta-se imediatamente. No modo *não contacto*, para distâncias entre a ponta e a superfície da amostra de alguns nanómetros, forças de Van der Waals produzem imagens topográficas. Na Figura 76 apresenta-se um diagrama que correlaciona o tipo de força (atractiva ou repulsiva), o modo de medida e a distância entre a ponta e a superfície da amostra.

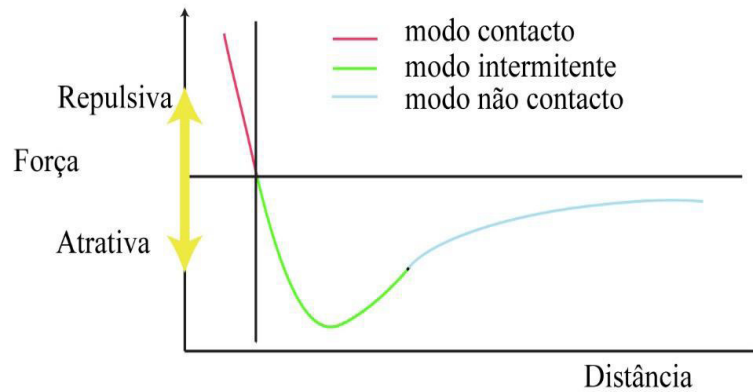


Figura 76 Representação ilustrativa da relação entre o tipo de força, modo de análise e distância entre sonda e superfície da amostra [175].

Neste trabalho usou-se só o modo *não contacto* evitando assim danos na superfície da amostra e na ponta. No modo de não contacto o cantilever não toca a superfície da amostra, mas oscila na sua frequência de ressonância, tipicamente com uma amplitude de alguns nanómetros (<10 nm). Como as forças van der Waals, que são mais fortes entre 1 nm e 10 nm acima da superfície da amostra, ou qualquer outra força de longo alcance que se estende acima da superfície da amostra fazem com que a frequência de ressonância do cantilever seja alterada devido ao amortecimento das oscilações resultantes da interação com a superfície. O sistema de feedback com a informação da diminuição na frequência de ressonância actua de forma a manter a amplitude ou frequência de oscilação constante, ajustando a distância média da amostra e da ponta. Medindo a distância entre a ponta e a amostra em cada ponto da amostra é possível construir uma imagem topográfica da superfície da amostra. Assim, o modo de *não contacto*, permite uma medição menos invasiva (não destrutiva), rápida e utiliza-se para estudos topográficos e mecânicos de superfícies, nomeadamente rugosidade, dureza, rigidez, elasticidade e resistência, propriedades de extrema importância para o desenvolvimento tecnológico.

As medidas utilizando AFM em modo de *não contacto* permitem obter resoluções da ordem de 1 nm, se for usado para a ponta um posicionador piezoeléctrico (acoplado no suporte da sonda). Desta forma o desvio do feixe laser reflectido no cantilever é ajustado aplicando uma tensão eléctrica ao posicionador. O piezoeléctrico atua de forma a que a deformação mecânica, ajustada pela tensão eléctrica no piezoeléctrico, compense o desvio do laser no detetor em função da variação do perfil da superfície da amostra. Esta variação da tensão eléctrica indica o desvio gerado pela sonda, consequentemente o perfil altura da superfície da amostra (Figura 77).

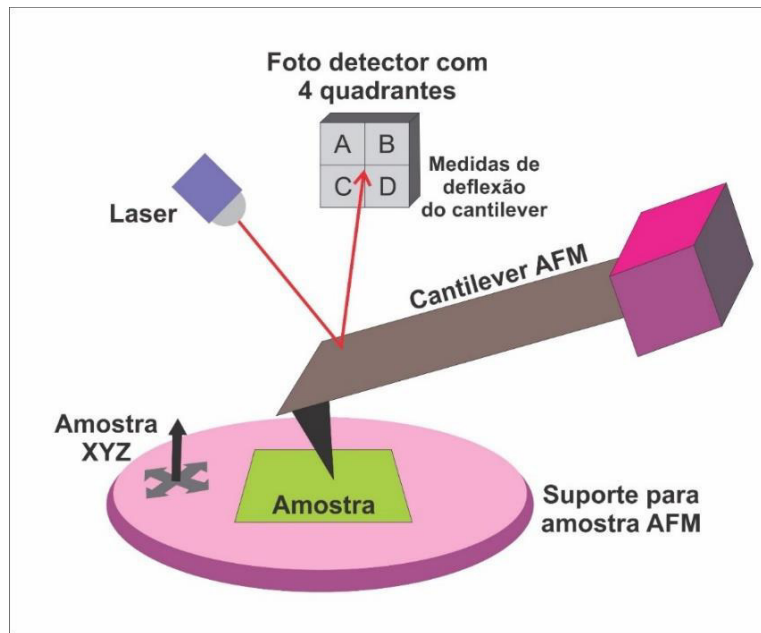


Figura 77 Esquema de detecção com amostra, sonda e atuador piezoelétrico, laser, fotodetector e microcontroladores ou computado.

Nesta tese, utilizou-se um equipamento de AFM modelo Bruker Dimension Icon, para caracterização da superfície de substratos de cobre (folha e filme fino-usados para o crescimento de grafeno) antes do crescimento de grafeno e no estudo do processo de limpeza do cobre após ter sido retirado o grafeno de forma a re-utilizar o mesmo cobre para vários crescimentos. Utilizou-se sonda do tipo PPP-NCHR-20 R04-C21, n^+ - silício, $0.01-0.02 \Omega \cdot \text{cm}$, $204-497 \text{ Hz}$, para medições sem contato em modo (*no contact*). Os parâmetros de medição foram mapeados numa área de $1 \mu\text{m}^2$ até $10 \mu\text{m}^2$, resolução de aquisição de 512 pixéis e frequência de 1 MHz. Quanto maior o número de pixéis, maior a resolução, definição da amostragem. Comparando imagens com áreas diferentes, imagens com o dobro da área precisam do dobro dos pixéis para equivaler a resolução. A frequência está relacionada com a taxa de medição, assim quanto maior a taxa, menor a qualidade de aquisição, podendo aumentar o ruído.

A Figura 78 ilustra um mapa da superfície de cobre após tratamento a $900 \text{ }^\circ\text{C}$. As desvantagens da aquisição AFM em relação à perfilometria com contato (de baixa resolução) são a duração da medição, a necessidade de fazer substituições de sondas dispendiosas e o facto de a área de análise ser reduzida, por comparação com *Stylus Tip*.

A medida de rugosidade é feita através de algumas fórmulas matemáticas para extrair médias ponderadas, como:

- desvio médio aritmético do perfil de rugosidade – R_a
- altura total do perfil de rugosidade – R_t



- média das alturas máximas do perfil de rugosidade – R_z
- taxa do comprimento de sustentação – R_{mr}
- profundidade média dos motivos de rugosidade – R
- rugosidade quadrática média - R_q ou RMS
- fator de assimetria (Skewness) – R_{sk}
- fator de achatamento (Kurtosis) – R_{ku}

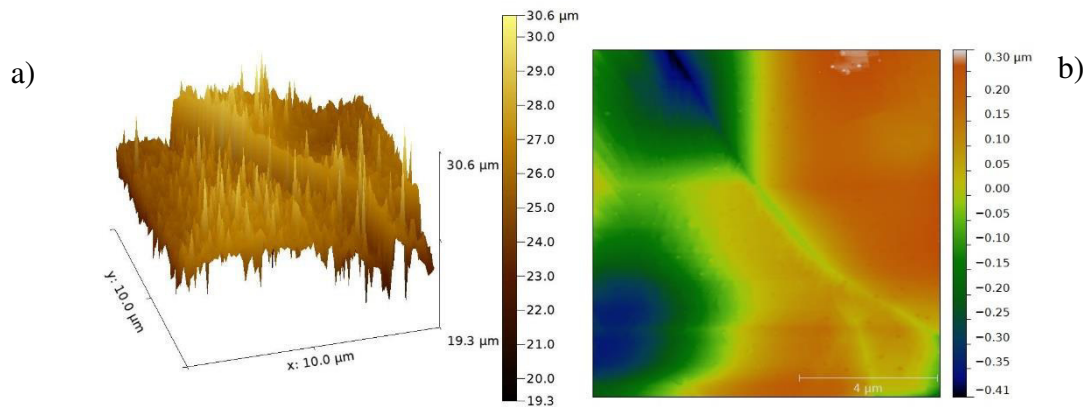


Figura 78 Imagem de AFM de uma superfície de cobre após tratamento térmico a 900 °C: a) diagrama de alturas 3D com a escala em valores absolutos e b) diagrama de área com escala em cores com a escala em valores de rugosidade média.

Neste trabalho, utilizou-se a média efetiva quadrática (RMS *Real Mean Square*) e/ou o fator de Kurtosis. A Equação 30 e Equação 31 representam as equações da média quadrática e de Kurtosis, respetivamente:

$$\text{Equação 30} \quad R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L y^2 dx}$$

$$\text{Equação 31} \quad R_{ku} = \frac{1}{R_q^4} \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L y^4 dx}$$

onde L representa o comprimento da área da amostragem e y é a altura relativa para cada ponto na amostra.

O resultado de Kurtosis representa o grau de rugosidade da superfície da amostra. Quanto maior a média de Kurtosis, mais plana é a superfície da amostra (Figura 79) que representa que cada ponto medido está mais próximo da média (grau de precisão), o que é desejável para superfícies do catalisador de cobre para deposição plana do grafeno. A Kurtosis é representada pela Figura 79, para uma distribuição de Laplace (laranja), uma distribuição de Gauss, uma distribuição Normal (preto) e uma distribuição uniforme (roxo).

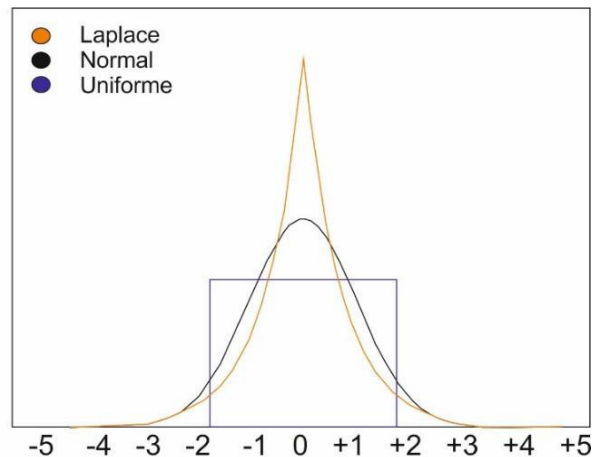


Figura 79 Valores de Kurtosis para diferentes tipos de distribuição (Laplace, Normal e Uniforme).

4.3. Medidas elétricas

De acordo com a curva da dispersão de energia-momento para as bandas π e π^* do grafeno (apresentada no capítulo 01), as bandas formam duas superfícies que se tocam nos pontos de alta simetria K e K', pontos conhecidos como Pontos de Dirac. As bandas π e π^* estão separadas em todos os pontos, excepto nos vértices K e K', onde a separação é nula. Para energias em torno da energia de Fermi e para vectores de onda próximos dos pontos K ou K' a relação de dispersão é linear. Devido a esta estrutura de banda o grafeno exibe duas características particulares: i) possui um comportamento de condução ambipolar, ou seja a condução pode ser governada ora por electrões, ora por buracos; ii) possui um mínimo de condutividade diferente de zero, a qualquer temperatura finita. As propriedades físicas do grafeno monocamada são sensíveis a variações na superfície, devido à estrutura planar do grafeno.

A caracterização elétrica do grafeno é feita medindo a resistividade elétrica e calculando depois a mobilidade eletrónica. A resistividade de referência para grafeno monocamada grafeno crescido por CVD é de 500 $\Omega \cdot \text{cm}$ [104], [176], [177] com uma mobilidade eletrónica de 10.000 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ [5]. Como já referido, devido ao hiato de energia proibida (*optical gap*) do grafeno ser aproximadamente nula (teoricamente nula) [104], [178], a dopagem do grafeno pode ser alterada por aplicação de uma tensão eléctrica no eléctrodo porta, alterando dessa forma a posição da energia de Fermi (E_F): aplicando tensão positiva na porta (*gate voltage*, V_G) o nível de Fermi desloca-se para dentro da banda condução, e, aplicando tensão negativa na porta, o nível de Fermi desloca-se para dentro da banda de valência. O estado electrónico do canal de condução (grafeno) deste dispositivo é assim modulado com aplicação de um campo



elétrico e é denominado de transístor de efeito de campo, FET (*Field Effect Transistor*). No caso do grafeno é denominado de GFET, (*Graphene-FET*).

Neste trabalho a caracterização dos GFETs foi efectuada medindo a resistividade elétrica (ρ) do canal de grafeno, e calculando a mobilidade eletrónica (μ). Para cada GFET foi monitorizado o valor de tensão elétrica da porta que corresponde ao valor mínimo de condutividade ou seja de resistência máxima - denominado ponto de Dirac.

4.3.1. Resistência do canal

Para avaliação da qualidade do grafeno no canal do transístor de efeito de campo fez-se medição da resistência elétrica, no canal do transístor, entre o contato do dreno e fonte. O grafeno é transferido numa área sobre os contactos da fonte e dreno no canal o grafeno está sobre a camada isoladora de SiO₂. A resistência elétrica permite extração da resistividade, a qual se denomina de resistividade de folha $\rho_{||}$ para materiais planares, pois a espessura do grafeno é de um ou dois átomos de carbono (caso com duas camadas de grafeno). A Equação 33 representa a condutividade, e o seu inverso representa a resistividade, dada pela Equação 34.

A Equação 33 relaciona a condutividade com a densidade de portadores de carga e a sua mobilidade, de acordo com o modelo de Drude. O modelo de Drude baseia-se na aplicação da teoria cinética aos electrões num sólido [104].

Como já referido para energias em torno da energia de Fermi e para vectores de onda próximos dos pontos K ou K', a relação de dispersão é linear assim, a dinâmica dos portadores do grafeno é muito semelhante à dinâmica assumida pelo modelo de Dirac e estes portadores podem, então, ser considerados como partículas relativísticas. Assim, os electrões próximos aos pontos K e K' podem ser tratados utilizando a equação de Dirac, movendo-se com a velocidade de Fermi, v_F , que é aproximadamente 300 vezes menor que a velocidade da luz. A relação de dispersão, na vizinhança dos pontos K e K' é dada por:

$$\text{Equação 32} \quad E(k)_{\text{linear}}^{\pm} = \pm \hbar v_F |k| = \pm \hbar v_F \sqrt{k_x^2 + k_y^2} = \pm \hbar v_F k$$

Onde \hbar é a constante de Planck reduzida. Desta forma a condutividade depende do livre percurso médio que é de longo alcance, o suficiente para não haver colisões, efeito balístico. No entanto, nos dispositivos estudados nesta tese, as dimensões características entre contactos são da ordem de ~10-100 μm , o que está muito acima das dimensões para que haja transporte

balístico, sobretudo no caso de grafeno CVD, transferido com recurso a um substrato polimérico, que introduz rugosidade e contaminação por impurezas, que mais limitam a mobilidade dos portadores. Nestas condições, o transporte é difusivo clássico e pode ser descrito, de acordo com o modelo de Drude, pela Equação 33.

$$\text{Equação 33} \quad \sigma = en\mu$$

$$\text{Equação 34} \quad \rho = \frac{1}{\sigma} = R \frac{wd}{l}$$

onde, e é a carga elétrica elementar, n é a concentração de portadores de carga maioritários por unidade de volume, μ é a mobilidade eletrónica, R é a resistência, w é a largura, d é a espessura e l é o comprimento do canal.

No caso do grafeno, por se tratar de um material planar, onde $w \gg d$, a resistividade é calculada pela resistência (R). A unidade de ρ_{\square} é o Ohm-quadrado (Ω_{\square}), Equação 35.

$$\text{Equação 35} \quad \rho_{\square} = R \frac{w}{l}$$

Valores de resistividade de folha da ordem de $\sim 500\text{-}1000 \Omega_{\square}$ foram referenciados para grafeno monocamada de elevada mobilidade eletrónica [73], [179].

4.3.2. Curvas de transferência

Como já referido, no grafeno, os portadores de carga podem ser os electrões ou as lacunas, sendo que a densidade de portadores de carga pode ser alterada por dopagem. A dopagem no grafeno além de poder ser efectuada por inclusão de átomos com valência diferente (como nos materiais semicondutores) pode também ser efectuada/alterada por aplicação de um campo eléctrico, ou seja este material permite alterar a posição do nível de Fermi através da aplicação de uma tensão de *gate* [180].

O GFET é composto por um canal de grafeno entre os eléctrodos fonte e dreno, nos quais se aplica uma tensão eléctrica. Como já referido, devido ao facto de o grafeno ser sensível ao campo eléctrico, a energia de Fermi do grafeno é alterada, movendo-se para dentro da banda de condução (dopagem tipo n) ou para dentro da banda de valência (dopagem tipo p). Na Figura 80 Transístor de efeito de campo de grafeno (GFET, *Graphene Field Effect Transistor*). está ilustrado o GFET, onde a fonte, dreno e o canal de grafeno são depositados sobre um dieléctrico. Geralmente, o dieléctrico é uma camada de 300 nm de SiO₂, depositado numa bolacha de silício.



O campo elétrico modula a energia de Fermi, controlando a condutividade dos elétrons no canal de grafeno.

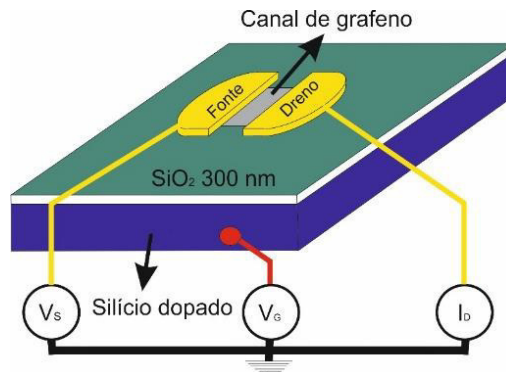


Figura 80 Transístor de efeito de campo de grafeno (GFET, Graphene Field Effect Transistor).

A curva de transferência do grafeno é a representação da corrente entre a fonte e o dreno, I_{DS} , em função da tensão elétrica aplicada na porta, V_G . A Figura 81a) mostra uma curva de transferência típica de um transistor de grafeno (GFET) e na Figura 81b) a curva típica de um transistor JFET (Junction *FET*) comercial.

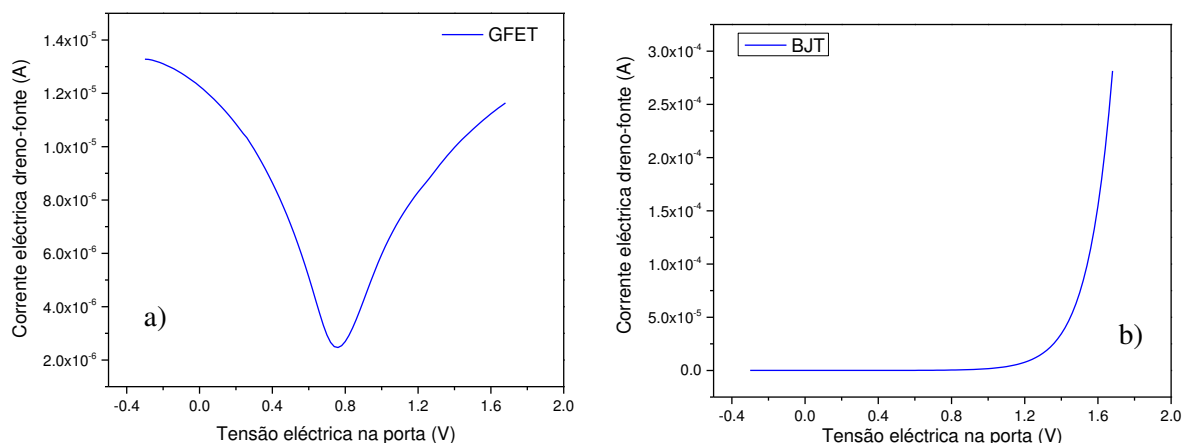


Figura 81 Curvas de transferência de a) GFET e b) JFET.

O GFET permite modulação positiva ($V_G > 0$) ou negativa ($V_G < 0$), ou seja, grafeno tipo n ou tipo p, pela localização do nível de Fermi, que é função da tensão aplicada na porta, V_G . De referir que para grafeno sem impurezas, puro, o nível de Fermi encontra-se exactamente entre a banda de valência e a banda de condução, significando que o mínimo na curva de transferência ocorreria para $V_G = 0$. Na pratica acontece que durante o processo de produção/transferencia do grafeno verifica-se sempre a contaminação com impurezas que originarão troca de cargas entre as impurezas e o grafeno, resultando desta forma que o mínimo das curvas experimentais ocorrem a valores de $V_G \neq 0$. Tipicamente o grafeno produzido por CVD apresenta uma dopagem não intencional tipo p. A Figura 82 ilustra a curva típica de

transferência de um GFET, com a indicação da posição do nível de Fermi em função da tensão aplicada na Gate/porta. Assim, num GFET, variando a tensão da porta é possível extrair o ponto de Dirac (que corresponde ao ponto de máxima resistência).

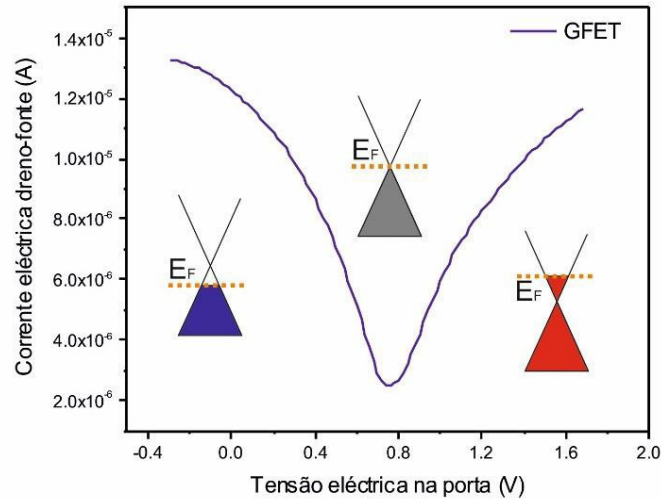


Figura 82 Diagrama de bandas e energia de Fermi para três zonas de tensão eléctrica aplicada na porta, $V_G < 0, 0, > 0$.

Para valores negativos de tensão na porta, a energia de Fermi localiza-se dentro da banda de valência e o transporte é feito maioritariamente por buracos (dopagem tipo p). Para tensão positiva na porta, o transporte é feito por electrões (dopagem tipo n).

4.3.3. Análise dos resultados

A mobilidade (μ) electrónica dos portadores de carga, é uma propriedade electrónica importante e pode ser obtida a partir das curvas de transferência. O valor da mobilidade está relacionada com a qualidade do grafeno pois a mobilidade diminui com o aumento da concentração de impurezas, com o aumento da rugosidade ou com os defeitos da rede cristalina 2D, incluindo as fronteiras entre os domínios cristalinos.

O cálculo da mobilidade electrónica é feito a partir do Modelo de Drude, como ilustrado pela Equação 36 e Equação 37:

$$\text{Equação 36} \quad J = ne\langle v \rangle$$

$$\text{Equação 37} \quad \langle v \rangle = \frac{q\tau}{m} E(x) = \mu E(x)$$

onde a $\langle v \rangle$ é velocidade média dos portadores de carga, J é a densidade de corrente eléctrica por unidade de área, n é a concentração de portadores maioritários por unidade de área, e/q é a



carga elétrica, $E(x)$ é o campo elétrico em função da posição no canal (distância entre o dreno e a fonte), τ é o tempo médio entre colisões, m é a massa efetiva, e μ é a mobilidade eletrónica.

Substituindo nas equações anteriores as definições de densidade de corrente $J = I_{DS}/A$ e $E(x) = -dV(x)/dx$, onde x é a distância, A é a área transversal, obtém-se a Equação 38.

$$\text{Equação 38} \quad I_{DS} dx = A n e \mu dV(x)$$

Considerando que a carga num condensador é $Q = ne$,

$$\text{Equação 39} \quad I_{DS} dx = A Q \mu dV(x)$$

A carga acumulada (Q) é igual a CV , sendo que C é a capacidade entre o contacto da porta e o canal de grafeno e V a tensão resultante no canal. A tensão resultante em cada elemento de área do canal é $(V_G - V(x))$. A tensão aplicada a um elemento do canal identificado pela coordenada x ($x = 0$ é o ponto de contacto da fonte e $x = l$, é o ponto de contacto do dreno) é a soma algébrica da tensão ao contacto da porta, V_G , com a tensão a que se encontra o ponto particular x ao longo do canal. A corrente no elemento de canal pode ser reescrita como se segue:

$$\text{Equação 40} \quad I_{DS} dx = A C \mu [V_G - V_x] dV(x)$$

Integrando em x ,

$$\text{Equação 41} \quad I_{DS} \int_0^l dx = \int_0^{V_{DS}} A C \mu [V_G - V_x] dV(x)$$

Resultando em I_{DS} (corrente no canal de grafeno para uma determinada tensão elétrica aplicada V_{DS}),

$$\text{Equação 42} \quad I_{DS} = \frac{A}{l} C \mu \left[V_G V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right]$$

Devido ao segundo termo quadrático a direita da Equação 42 ser muito menor que o primeiro termo, visto que $V_{DS} \ll 1$, I_{DS} reduz-se à Equação 43.

$$\text{Equação 43} \quad I_{DS} \approx \frac{A}{l} C \mu V_G V_{DS}$$

Esta equação mostra a relação entre I_{DS} , V_{DS} e V_G , e, em conjunto com a DOS mostrada na Figura 83, explica o gráfico da Figura 82.

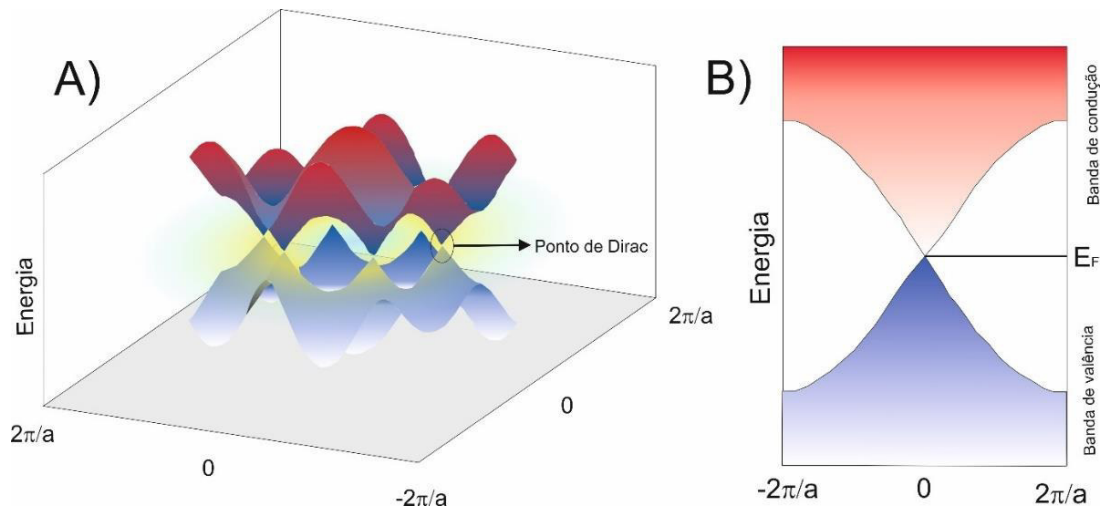


Figura 83 Gráfico de dispersão do grafeno: a) 3D e b) 2D.

Assim, é razoável avaliar a mobilidade dos portadores de carga no grafeno, analisando o regime linear da curva de transcondutância, como ilustrado na Figura 84.

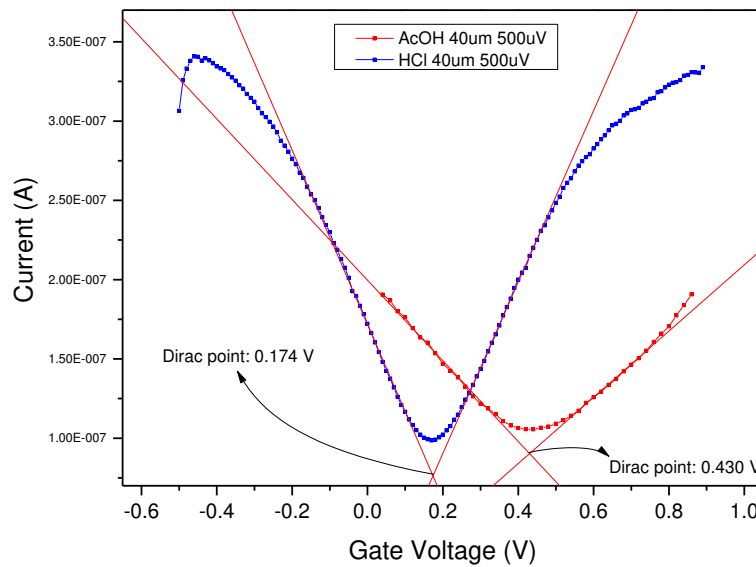


Figura 84 Curvas de transferência eletrônica do grafeno para duas amostras com diferentes dopagens.

A transcondutância, g_m , é obtida derivando I_{DS} em ordem a V_{GS} , na Equação 43 e o resultado é mostrado na Equação 44.

$$\text{Equação 44} \quad g_m = \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_G} = \mu \frac{A}{l} C V_{DS}$$

Donde:

$$\text{Equação 45} \quad \mu = \frac{l}{AC} \times \frac{g_m}{V_{DS}}$$



A mobilidade também pode ser obtida a partir do gráfico do inverso da resistência do canal (condutância, G_{GF}) em função de V_G . G_{GF} pode ser obtido da Equação 43 como a derivada de I_{DS} em ordem a V_{DS} com V_G constante. O resultado é a Equação 46.

$$\text{Equação 46} \quad \left(\frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{DS}} \right)_{V_G=const} = G_{GF} = \frac{A}{l} C\mu V_G$$

A mobilidade vem, finalmente:

$$\text{Equação 47} \quad \mu = \frac{l}{AC} \times \left(\frac{\partial G_{GF}}{\partial V_G} \right)$$

Note-se que o cálculo da mobilidade é trivial, quando se mantém as dimensões do canal do transístor e a capacitância do dieléctrico da porta constantes e de valores conhecidos. No caso dos transístores de porta sólida é este normalmente o caso. Já nos transístores em que o dieléctrico da porta é líquido, a situação pode ser diferente, por duas razões: por um lado, a capacidade das duplas camadas eléctricas que se formam nas interfaces sólido-líquido é muito maior do que no caso do dieléctrico da porta sólido; por outro, a constante dieléctrica das soluções aquosas na interface com o grafeno tem um valor muito diferente do do interior da solução, e não é fácil de medir ou sequer estimar o seu valor. Este caso será discutido no capítulo 8 em detalhe.

Como as amostras de grafeno foram produzidos em larga escala é importante a caracterização também em larga escala. No INL, foi utilizada uma plataforma automática de movimento das bolachas de 200 mm possuindo 123 GFET produzidos para a função de serem biossensores. As medidas de resistência foram efectuadas de forma automática e padronizada (ver Figura 85).

Para as medidas pontuais, realizadas em modo manual, foi utilizada uma montagem com 3 microposicionadores (xyz), para os contatos do dreno, fonte e porta. Para visualização utilizou-se uma lupa de ampliação de 20x e para executar as medições 2 multímetros de bancada da marca Keitlhey.

O equipamento de medida de curvas de transferência contém duas fontes de tensão e corrente contínua da Keithley 2410, um suporte automático de medida da ThorLabs com movimentação em XYZ e um multímetro da Keythley 2400 para as medidas de tensão eléctrica no canal do grafeno.

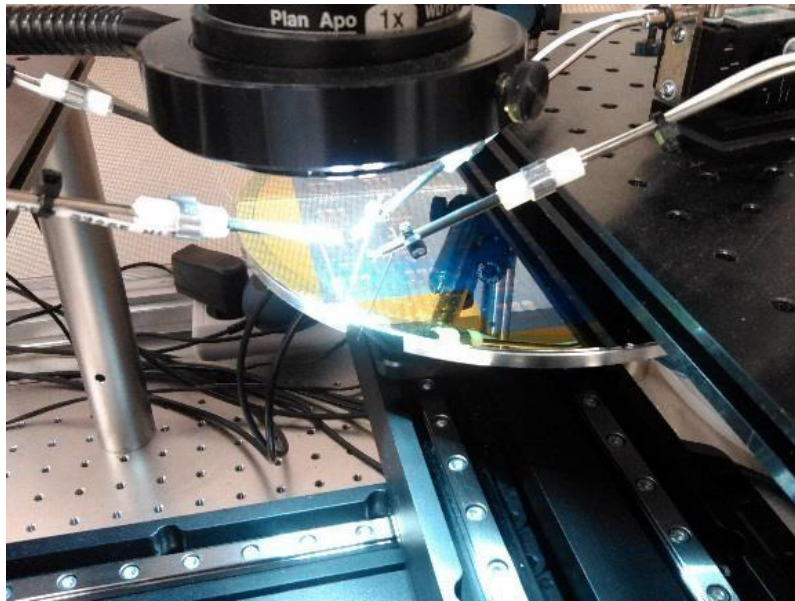


Figura 85 Fotografia do equipamento de medidas automática por 4 pontas do INL (INL Automatic 4 Probe Station).

Para o contacto eléctrico nos PADs, usam-se micro-posicionadores da Escitec. Utiliza-se microscópio ótico da Nikon com câmara para ajudar no posicionamento das pontas.

Utilizou-se software utilizando a plataforma Visual Basic ou Labview. Tipicamente as medidas são efetuadas aplicando uma corrente entre $1 - 10 \mu\text{A}$ no canal de grafeno e medindo-se a tensão eléctrica nos terminais do dreno e fonte. Com estes resultados procede-se ao cálculo da condutância. Em algumas situações, as medidas foram efetuadas aplicando uma tensão eléctrica contante ($200 \mu\text{V} - 1 \text{mV}$), medindo-se a corrente no canal do GFET. O varrimento é feito com tensão da porta através da segunda fonte de tensão.



CAPÍTULO 5

5. Deposição química de vapor do grafeno

5.1. Técnicas de deposição do grafeno

Como referenciado no Capítulo 1, há várias técnicas de deposição de grafeno, porém os seus resultados são bem diferentes entre si, tanto no custo, como na duração de síntese, qualidade de cobertura e qualidade do grafeno [5]. Neste capítulo, as técnicas serão expostas de forma sucinta onde poder-se-á identificar os pontos críticos de cada método e o motivo para a sua seleção.

As propriedades típicas do material resultante das técnicas mais utilizadas são descritas na Tabela 14 e a Figura 86 mostra um gráfico com as técnicas usuais na ciência e na indústria informando o custo associado a cada uma.

Tabela 14 Características das técnicas mais comuns de deposição de filme fino de grafeno.

	SLG	Cobertura	Custo total	Tempo de fabricação	Tamanhos dos cristais de grafeno (μm)	Tamanho amostra (mm)	Mobilidade elétrica (cm^2/Vs)
SiC	Sim	Boa	Muito alto	~3h	50	100	10 000
CVD	Sim	Boa	Alto	~3h	1000	1000	10 000
Esfoliação	Sim	Má	Baixo	30 min	>1000	>1	1 000 000

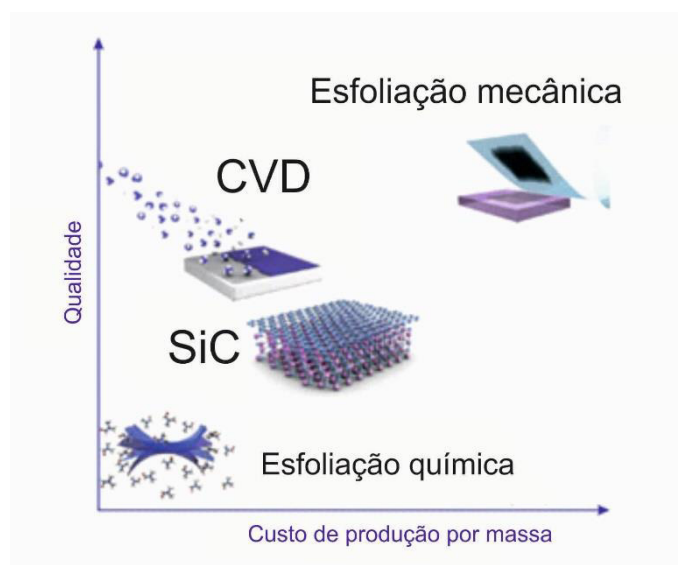


Figura 86 Gráfico de qualidade do grafeno em função do preço para as principais técnicas [5].

A técnica pioneira para síntese do grafeno foi a esfoliação mecânica [44], que rendeu um prêmio Nobel aos cientistas Novoselov e Geim, na qual a grafite é esfoliada com o auxílio de uma fita adesiva para um substrato de SiO_2/Si a partir de frequente pressão e remoção da fita



nessa superfície. A cobertura de grafeno monocamada nessa técnica não é controlada, sendo aleatória e em pequenas áreas. Partes da cobertura são mantidas no substrato com uma camada de grafeno, múltiplas camadas de grafeno, filme de grafite ou vazios [5], como ilustra a Figura 87.

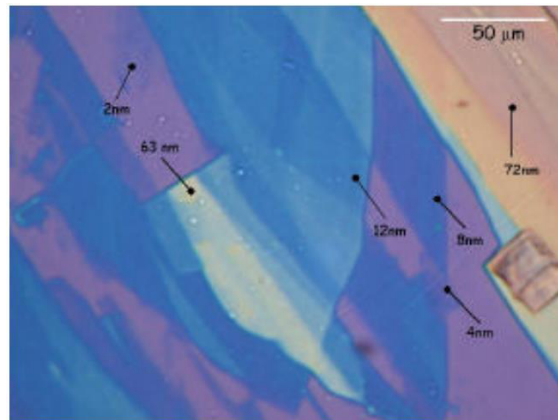


Figura 87 Imagem ótica da cobertura de grafeno após esfoliação mecânica [44].

As vantagens deste processo são: a) a rapidez com a qual se obtém o filme fino de grafeno; b) o elevado tamanho das cristalites de grafeno no fim da esfoliação remanescentes na superfície (100 μm) e uma elevada mobilidade eletrônica.

A deposição por esfoliação química é semelhante à mecânica, porém o processo é realizado através de uma eletrólise e não com aplicação de uma força mecânica (Figura 88) [20], [70]. A vantagem é a aquisição mais controlada da cobertura de grafeno, comparando com a esfoliação mecânica.

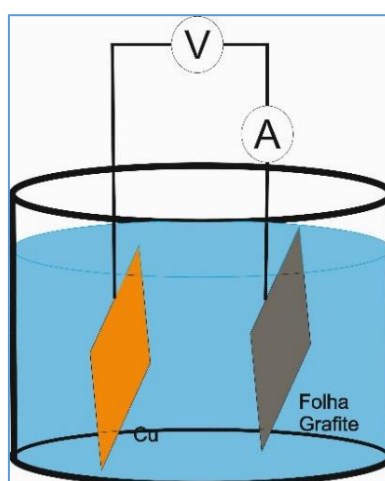


Figura 88 Eletrólise de carbono para folha de cobre.

A deposição por jato de tinta é uma plataforma para deposição rápida do grafeno diretamente no substrato final [181], [182], como ilustra a Figura 89. A grande desvantagem é que para

garantir o filme contínuo de grafeno impresso, faz-se necessária uma deposição lenta, o resultado é um filme com múltiplas camadas de grafeno numa grande percentagem do dispositivo [182]. A produção de grafeno por jato é de baixo custo [183] porém de muito menor qualidade quando comparado ao grafeno obtido por esfoliação.

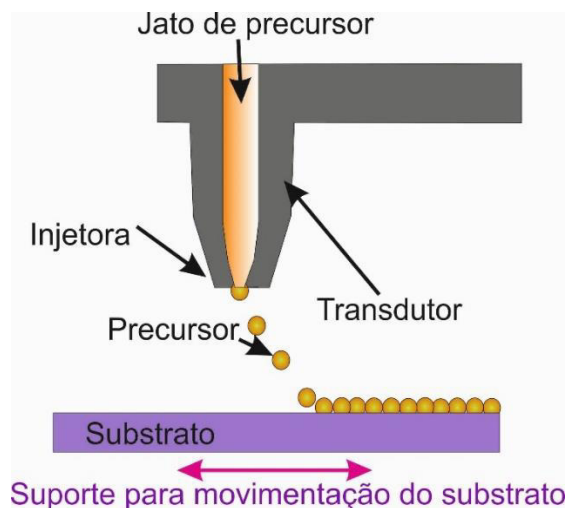


Figura 89 Cabeça de impressão de grafeno.

No método de epitaxia, utiliza-se uma bolacha de SiC terminada por duas faces cristalinas, uma de Si (0001) e outra de C (000 $\bar{1}$). Ambas as faces são sujeitas a altas temperaturas em alto vácuo, causando a sublimação dos dois materiais. Devido à elevada taxa de sublimação de Si, comparando com o C, é possível a formação de uma superfície muito reactiva de carbono, depois da sublimação de todo o Si, que propicia o crescimento epitaxial de uma camada gráfitica, constituída por poucas camadas de grafeno. A bolacha de SiC é aquecida em aproximadamente 1100 °C. A alta temperatura quebra as ligações entre silício e carbono, como se disse. O carbono, antes ligado ao silício evaporado, difunde-se na superfície e forma estruturas hexagonais em favo-de-mel [5]. A duração da deposição permite o controlo do número preciso de camadas de grafeno na superfície [121], [184]. O processo é muito mais dispendioso, em comparação com os outros métodos e o grafeno forma-se em pequenos domínios de 30-200 nm e não tem muita qualidade devido à elevada sublimação do Si em alto vácuo a relativamente em baixas temperaturas [183].

Nesta tese utilizou-se a técnica de CVD para deposição de grafeno, devido a sua alta qualidade e baixo custo na produção de grafeno. O grafeno é depositado no substrato catalisador (metais de transição) em aglomerados de 5 átomos de carbono, gerando uma rede de grafeno com ligações fortes (~7 eV) e pouco aderida ao metal. A pouca adesão ao metal permite maior



facilidade na transferência do grafeno para outros substratos, com diferentes tipos de superfícies, como materiais dielétricos para fabricação de transístores.

5.2. Equipamento para deposição de grafeno

A deposição auxiliada pela radicalização das moléculas precursoras em altas temperaturas, diga-se por T-CVD (*Thermal-Chemical Vapour Deposition*) é feita em toda a área do substrato catalisador ao mesmo tempo, independentemente da área do substrato, o que permite aumentar a produção em função, somente, do tamanho da câmara de deposição. Para a deposição do grafeno utilizou-se também T-CVD assistido por plasma. O plasma permite a implantação e difusão dos precursores através do catalisador de Ni, sendo esta técnica utilizada para estudo da deposição direta do grafeno sobre o substrato final. Neste trabalho utilizaram-se substratos catalisadores de Cu para a deposição de grafeno com dimensões até 150 x 100 mm² (com o objetivo de transferir o grafeno para bolachas de 200 mm de diâmetro, *wafers* – escala industrial) [130], [185]. Atualmente pode-se utilizar bolachas com 300 mm de diâmetro [179]. A técnica CVD deposita grafeno monocamada. No caso do método por epitaxia, o resultado em termos de camadas é o mesmo, porém o custo é maior, e a área dos domínios de grafeno é muito menor, veja-se a Tabela 14. Neste trabalho optou-se pela técnica de deposição CVD térmico devido ao processo de deposição em larga escala e substratos catalisadores mais baratos, comparados ao método por epitaxia. O método por epitaxia tem dificuldades em formar monocamada em grandes áreas.

Deposição CVD termicamente assistida por temperatura foi utilizada para ativação térmica da superfície do substrato catalisador de menor solubilidade de carbono, como o filme fino de cobre, folha de cobre de alta pureza ou filme fino de molibdênio.

Nesta tese foram utilizados dois reatores: Roth&Rau (RR), reator de parede fria assistido por temperatura (porta-substrato com aquecedor de grafite) e plasma (automatizado com *software* e PLC (*Programmer Logical Controller*) para todos os processos durante a deposição) e o EasyTube 3000 First Nano (ET), reator de parede quente (tubo de quartzo), assistido somente por temperatura. A parede quente permite uma atmosfera mais homogênea, sendo a parede da câmara condicionada para a desgaseificação durante o aquecimento e evitando durante a deposição alteração da concentração de precursores devido ao gradiente de temperatura gerada pela parede fria. O reator Roth&Rau estabelece uma temperatura controlada numa gama de temperaturas até 950 °C. O reator EasyTube não contém o sistema com plasma, porém a sua fornalha dedicada à deposição de grafeno pode ser aquecida até 1100 °C, com nível de controle

de temperatura muito superior, monitorado por 2 zonas e cada zona controlada por 3 termopares, em posições diferentes. O ET permite aquecimento bem controlado até 1100 °C através de três zonas com aquecedores (*load, center, end*), controladas por dois sistemas com 3 termopares cada, um sistema interno e outro externo à câmara. O arrefecimento rápido dificulta a formação de ligações entre átomos de carbono difundidos no catalisador e na atmosfera da câmara de deposição com a superfície da amostra, impedindo a formação de múltiplas camadas de grafeno ou grafite [66].

5.3. Substrato nativo ou substrato catalisador

O metal de transição para substrato catalisador é importante para o crescimento do grafeno na superfície, devido à dissociação do metano sobre os metais de transição ser mais favorável do que em qualquer outro metal. A orientação cristalina (111) na superfície do catalisador é estudada para favorecer a nucleação dos átomos de carbono numa orientação preferencial da estrutura em favo-de-mel (folha de grafeno) [186]. Os filmes de cobre depositados por *sputtering* foram analisados por dispersão de raios-X para avaliar a orientação cristalina do catalisador. A Figura 90 mostra três tipos de possíveis orientações do grafeno sobre a orientação cristalina (111) do Ni. Para alguns resultados mostrados na literatura a orientação não é muito importante visto que o grafeno se liga fracamente ao substrato, formando uma orientação com o metal do tipo Moiré [57].

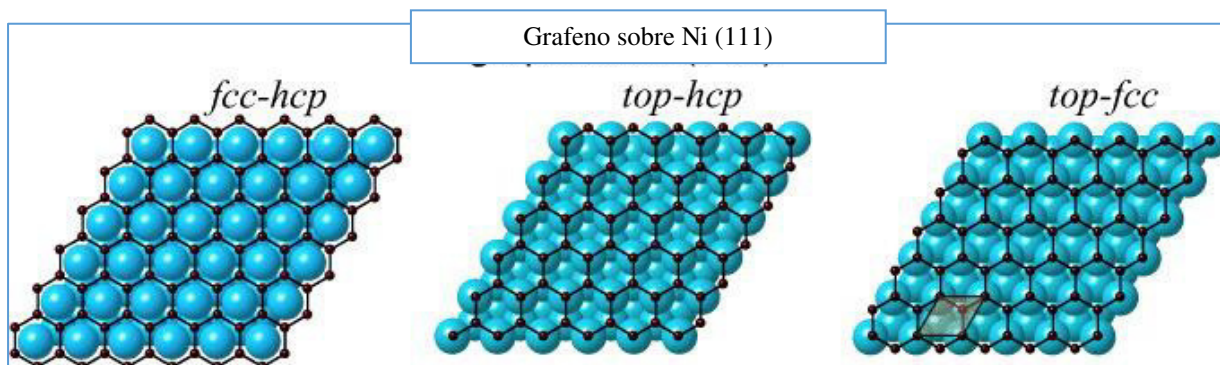


Figura 90 Esquemas possíveis da organização dos átomos de carbono sobre monocristais de Ni com orientação espacial (111): a) orientação cristalina cúbica de faces centradas (fcc, face-centered cubic) do Ni com organização hexagonal do grafeno ao redor dos átomos de Ni; b) disposição espacial hexagonal do grafeno sobre átomos de Ni arranjados no topo e na camada abaixo; c) arranjo espacial do grafeno em faces centradas com o Ni [187].

O filme de cobre é depositado no sistema de *sputtering*, Kenosistec. A Figura 91 mostra dois planos preferenciais de crescimento para um filme de cobre depositado neste trabalho, o plano (111), de maior preferência, representado pelo ângulo $\sim 43.3^\circ$ e o plano (002) representado pelo ângulo $\sim 50.6^\circ$.

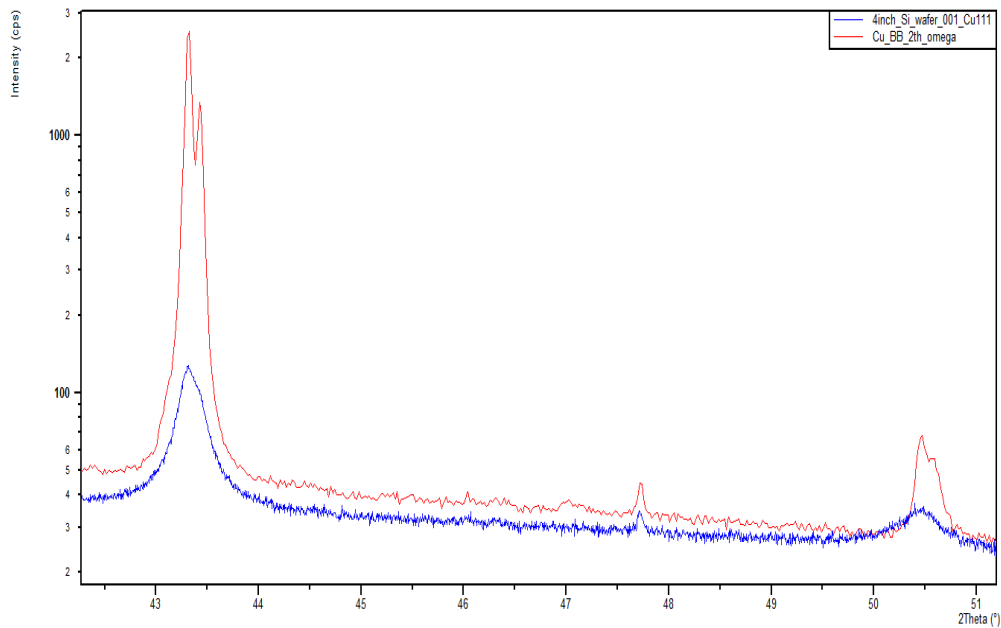


Figura 91 Resultado XRD do filme fino de cobre depositado no INL; com tratamento térmico (vermelho) e sem tratamento térmico (azul).

Observa-se que a razão entre os picos $I_{(111)}/I_{(002)}$ ($I_{(111)}$ é a intensidade de pico para a orientação cristalina (111) do cobre, enquanto que o $I_{(002)}$ representa a intensidade de pico para a orientação (002)) altera-se de 7.95 para 60.03, antes e após o tratamento térmico a 900 °C em 1 hora, como mostram os gráficos na Figura 91 (o vermelho após o tratamento térmico).

Para melhorar a superfície do substrato catalisador durante o crescimento, este é submetido previamente a um tratamento térmico. O tratamento térmico permite remoção de resíduos, uma recristalização e uma planarização da superfície. Analisou-se o tratamento térmico do catalisador previamente a deposição do grafeno com pressão controlada com gases inertes, como argón ou hidrogénio, feito à mesma temperatura da deposição ou superior. O sistema CVD permite realizar o aquecimento previamente à deposição.

O custo com a deposição do filme fino é menor comparando com os substratos de folha de cobre de alta pureza comprados na indústria. A Figura 92 ilustra os diferentes catalisadores utilizados e seus respectivos custos. O preço do grafeno transferido para o substrato de SiO_2/Si é o do mercado. O grafeno crescido no cobre é comercializado a 250 euros por folha de cobre com grafeno de 5 x 5 cm², equivalentes a 10 euros por cm². Para depositar grafeno, o cobre é comprado por 250 euros com 2.5 cm x 100 cm, equivalente a 1 euro por cm². No caso do grafeno depositado em filme produzido neste trabalho, o preço é calculado a partir do substrato de silício (10 euros, 4" ϕ), equivalente a 0.25 euros por cm².



Figura 92 Custos para grafenos de diversas origens: 1. Grafeno transferido comercialmente, 2. Grafeno depositado comercialmente, 3. Grafeno crescido no INL, 4. Cobre e grafeno crescido no INL.

A nomenclatura GF refere-se a folhas de cobre, para dois tipos de cobre, um da empresa Alfa Aesar (AA) com 99.999 % de pureza e outro da empresa GoodFellow (GFe) com 99.995 % de pureza. Porém, o substrato catalisador de cobre da GFe tem maiores dimensões em área comparado ao cobre da AA, facilitando uma deposição e transferência em larga escala. A nomenclatura CVD-G é dos filmes de cobre depositados especificamente para deposição de grafeno.

5.4. Deposição do grafeno

Durante a deposição, a energia térmica gera ligações pendentes. As ligações na superfície dos metais de transição são fáceis de se quebrar, possibilitando a ligação com o carbono. O ponto de fusão do substrato catalisador e a solubilidade do átomo de carbono na superfície do catalisador caracterizam a qualidade do substrato para o crescimento de grafeno [188] em função do objetivo a ser atingido. Na maior parte deste trabalho, o catalisador de cobre de alta pureza (99.999 %, *Alfa Aesar* ou 99.99+ % *GoodFellow*) foi o catalisador utilizado. Também se utilizaram filmes de cobre, de níquel e molibdênio depositados por *sputtering* no decurso deste trabalho.

O carbono difunde-se no substrato. A diluição de um material em uma solução (num volume) de um outro determinado material, depende da solubilidade. A solubilidade do carbono no catalisador é importante, pois na deposição, o carbono difundido no catalisador, se a solubilidade for alta, podem exodifundir na superfície do substrato durante o arrefecimento após a deposição (Figura 93). Átomos de carbono exodifundidos na superfície aumentam a



quantidade de carbono sob o filme de grafeno e o número de camadas, prejudicando a sua qualidade. O catalisador de cobre tem a menor solubilidade aos átomos de carbono entre os catalisadores possíveis para a deposição [57].

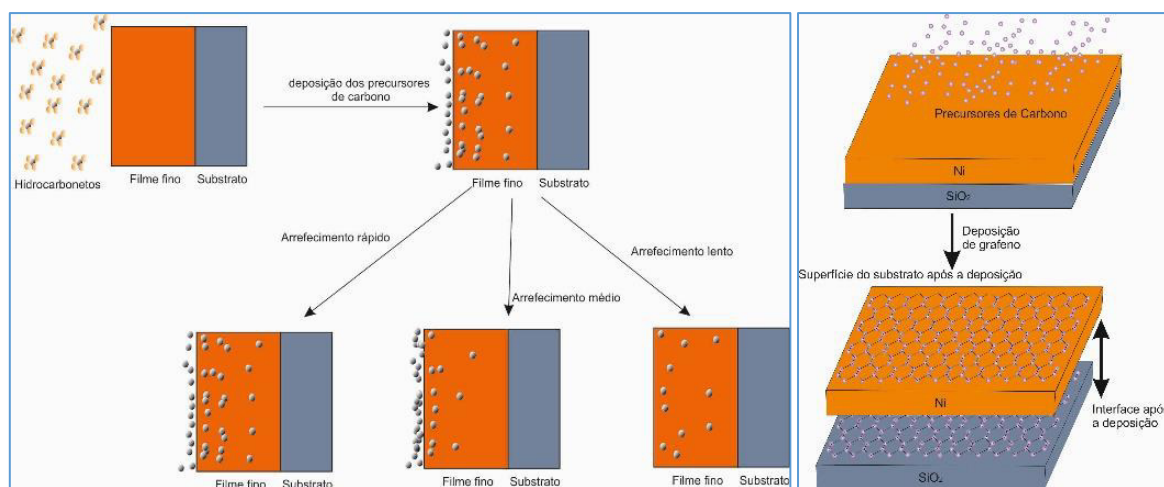


Figura 93 a) Imagem de corte do substrato catalisador durante o crescimento de grafeno com resultados possíveis para a duração do arrefecimento após a deposição; b) Imagem planar do grafeno crescido nos dois lados do substrato catalisador devido à alta solubilidade do carbono no níquel [66], [189].

Os parâmetros de deposição, tanto para a RR como para a ET e o tratamento térmico pode ser ajustado em função da temperatura, fluxo dos gases inertes como H₂ e Ar, da pressão e do tempo de duração, como se observa os parâmetros e resultados na Tabela 23 (Parâmetros e resultados das deposições químicas de grafeno) do anexo. Os artigos [190]–[192] forneceram parâmetros para iniciar os testes com a deposição do grafeno. Conseguiu-se controlar a qualidade da cobertura com o ajuste da temperatura do tratamento térmico.

A deposição é realizada em atmosfera de metano e hidrogénio ou acetileno (somente RR) e hidrogénio [51], [193]. Alguns testes foram feitos somente com o precursor (C₂H₂ ou CH₄) sem hidrogénio.

Conseguiu-se depositar grafeno monocamada nos dois sistemas de deposição. O sistema com plasma (RR) foi utilizado para testes iniciais de deposição de grafeno nesta tese, assim como a aplicação de plasma para testes de deposição direta do grafeno em substratos dielétricos. Utilizou-se a taxa máxima de arrefecimento das câmaras de deposição, desligando os aquecedores ao fim da deposição, porém no ET a fornalha é aberta para um processo controlado de arrefecimento.

A diluição de hidrogénio neste trabalho foi sempre utilizada em concentração maior ou igual a concentração de precursores de grafeno, como o metano e o acetileno. A concentração de hidrogénio auxilia na quebra das moléculas de hidrocarboretos (precursores do grafeno) e na



limpeza da superfície do substrato catalisador. Resultados da literatura mostram que tanto para a razão de diluição de hidrogénio nos precursores menor ou maior que 1 consegue-se obter grafeno monocada na superfície. É observado na literatura que a concentração de hidrogénio permite um controle da taxa de crescimento do grafeno, sendo possível controlar o tamanho dos cristalites [186], [194].

5.5. Deposição química de vapores assistida por temperatura em parede fria RR

5.5.1. Primeira deposição RR

A primeira deposição de grafeno foi executada num filme fino de cobre com 420 nm de espessura depositado sobre um substrato de silício. A deposição do filme de cobre no INL pretende reduzir os custos nos estudos iniciais de crescimento de grafeno (ver Figura 92). A adesão do filme de cobre ao substrato de SiO_2/Si foi promovida por uma fina camada de 3 nm de tântalo depositado previamente, porém sem quebra de vácuo. A deposição de carbono para formação de grafeno utiliza altas temperaturas de, aproximadamente, 950 °C, tornando mais importante a fina camada de tântalo para adesão do filme de cobre. Os substratos de filme fino de Cu sobre SiO_2/Si foram submetidos a aquecimento prévio em alto vácuo sem gases inertes ou hidrogénio. O primeiro filme de grafeno depositado foi a 950 °C em atmosfera de metano puro e pressão de 0.5 Torr, durante 5 min, denominado CVD-G1. O aspeto do filme é mostrado na Figura 94. Devido às condições físicas de pressão, volume e temperatura (estado de fase), observa-se a evaporação do cobre após a deposição. Para estudar melhor estes processos fez-se análise XEDS (Figura 94b).

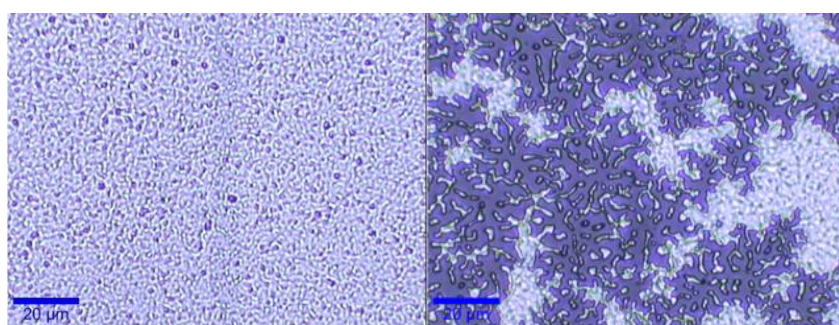


Figura 94 Microscopia ótica do filme de cobre a) antes e b) depois da primeira deposição de grafeno a 1000 °C.

A Figura 95a ilustra o estado da amostra CVD-G1 após a deposição CVD a ~950 °C, onde se observa o contraste do claro e do escuro na imagem eletrónica. A parte escura representa o substrato, como mostra o XEDS (Figura 95b), e apresenta picos de silício, oxigênio e pequenos



resíduos de cobre. A parte clara representa o filme de cobre remanescente no substrato, com um resíduo da camada fina de grafeno.

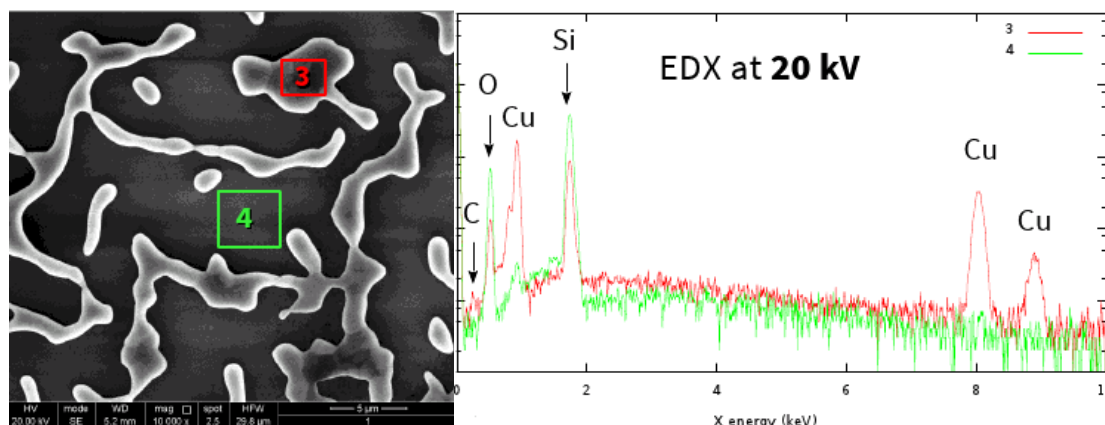


Figura 95 a) Imagem SEM da amostra CVD-G1; b) Espectroscopia de dispersão de raios-X na amostra CVD-G1, em que a área verde corresponde a SiO₂ e a área vermelha a Cu e grafeno.

Com base nestes resultados, decidiu-se incluir o gás precursor acetileno nos estudos dos parâmetros de deposição, a diluição de hidrogénio, pressão, duração do tratamento térmico e da deposição.

5.5.2. Diluição de Ar durante a deposição com acetileno RR

As deposições com acetileno foram executadas na câmara de deposição da RR. No total foram realizadas 3 deposições, sendo que os parâmetros comuns às 3, durante a fase de crescimento, foram: razão de proporcionalidade de fluxo de gases de H₂/C₂H₂ = 2, pressão de 0.6 Torr e temperatura de 950 °C. Na amostra CVD-G10 (a preto na Figura 96), o tratamento térmico foi realizado em alto vácuo (0.023 Torr) e a deposição em duas etapas: a primeira de Ar/C₂H₂=2 (4 minutos) e a seguinte com H₂/C₂H₂=2 (4 minutos). A amostra CVD-G11 (a azul na Figura 96) sofreu um tratamento térmico igual à anterior, mas a deposição foi realizada em 5 minutos, com apenas uma etapa de H₂/C₂H₂=2. Assim, este crescimento foi realizado sem a presença de Ar. Por último, a amostra CVD-G14 (a vermelho na Figura 96) teve um tratamento térmico em baixo vácuo (0.75 Torr) em Ar e a deposição teve uma duração de 5 minutos, sendo a atmosfera precursora composta de (Ar + H₂)/C₂H₂=2.

Os resultados do crescimento de grafeno foram avaliados por espectroscopia Raman. O grafeno depositado sobre o substrato catalisador foi analisado por sistema Witec Alpha 300R confocal Raman, aquisição com lente de 100x ou 50x, intensidade de 1.5 mW, entre 10 - 20 aquisições de 2 segundos e os lasers utilizados foram de 633 nm ou 532 nm. O efeito de luminescência é o efeito de reemissão elástica da energia absorvida, no metal é transparente para comprimentos

de onda no vermelho (633 nm) e para o laser no verde (532 nm) o efeito de luminescência é notado.

O espectro Raman das amostras CVD-G10 e CVD-G11 mostram os três picos mais frequentes no grafeno (I_{2D} , I_G , I_D), porém o pico 2D do grafeno monocamada é muito residual, como ilustra a Figura 96. A amostra CVD-G14 (Figura 96) não apresenta o pico 2D do grafeno e esta amostra foi depositada com a presença constante de Ar e a pressão elevada durante o tratamento térmico. As duas amostras com a presença do pico 2D, têm sinais bem diferentes dos picos G e D. Pretende-se observar uma razão maior para I_{2D}/I_G , que representa a quantificação do número de camadas de grafeno.

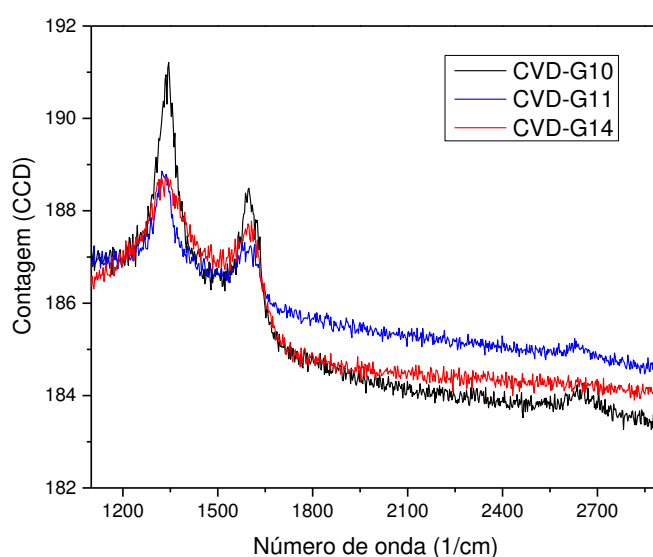


Figura 96 Espectro Raman das amostras preparadas com acetileno.

Neste teste, não se verificou o crescimento de grafeno monocamada. Então, focaram-se os estudos na deposição com metano como gás precursor.

5.5.3. Diluição de Hidrogénio RR

Verifica-se nos resultados do espectro Raman da Figura 97b que o tratamento térmico de 2 minutos e a diluição de hidrogénio na deposição aumentam a qualidade do grafeno depositado, refletindo-se no aumento da relação I_{2D}/I_G (de 0.2 para ~1 nas três últimas amostras) e na diminuição dos defeitos presentes no filme (I_D/I_G , de 3 para 0.8). Todos os filmes foram depositados a 950 °C, durante 5 minutos, numa atmosfera de metano com pressão de 0.6 Torr. A legenda do espectro Raman, na Figura 97a representa tipo de deposição CVD, nome das amostras, a diluição do hidrogénio na deposição e o tempo de tratamento térmico. No caso



da amostra CVD-G2, onde não houve tratamento térmico, obteve-se um alto pico (I_D) de defeitos, devido à ausência do tratamento térmico sob pressão de H_2 na superfície do Cu.

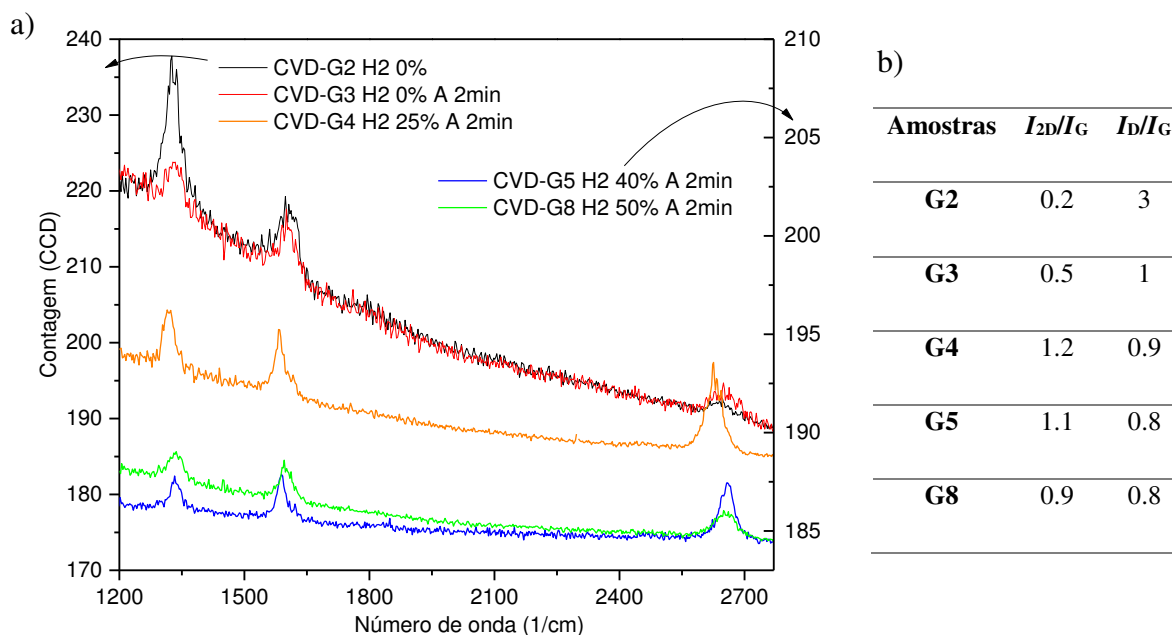


Figura 97 a) Espectro Raman dos filmes de cobre com grafeno depositados na RR em atmosfera de metano; b) Tabela com a relação de intensidades de picos característicos do espectro Raman das mesmas amostras.

5.5.4. Pressão de deposição RR

O efeito da variação de pressão durante a deposição foi testado em três amostras. Todas as deposições foram feitas numa atmosfera de $H_2/CH_4 = 1/3$. A primeira amostra, CVD-G4 (Figura 98a e a preto no espectro Raman na Figura 99a) foi depositada a uma pressão de 0.6 Torr e com duração de 5 minutos. Na segunda amostra, CVD-G6 (Figura 98b) e a vermelho no espectro Raman na Figura 99a, a pressão de deposição foi de 75 mTorr (médio vácuo) e o tempo foi de 8 minutos. Por último, a deposição na amostra CVD-G7 (Figura 98c) e a azul no espectro Raman na Figura 99a também foi realizada a médio vácuo, 75 mTorr, mas com uma duração de 5 min.

A deposição em médio vácuo (75 mTorr), originou evaporação do substrato de cobre, onde os buracos (ausência de cobre) nas Figura 98b e Figura 98c são representativos dessa evaporação. A diminuição da qualidade do grafeno é também mostrada com uma redução em 50 % na razão dos picos I_{2D}/I_G , como mostra o espectro Raman da Figura 99a para estas amostras. A tabela na Figura 99b mostra a relação dos picos do espectro Raman, onde se verifica que a razão dos

picos I_{2D}/I_G reduz a mais que a metade e os defeitos aumentam, alcançando na amostra CVD-G6 mais do dobro da amostra CVD-G4.

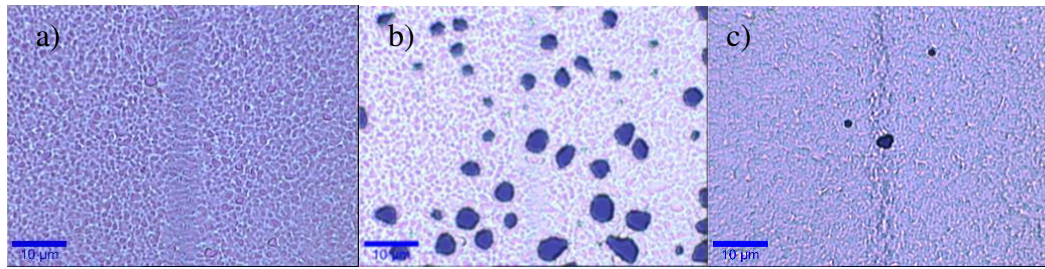


Figura 98 Microscopia ótica da superfície do cobre após as deposições de grafeno na RR, em atmosfera de $H_2/CH_4 = 1/3$. Variando a pressão: a) 0.6 Torr e b) e c) com 0.075 Torr. Os tempos de deposição foram: a) e c) 5 min e b) 8 min. A temperatura manteve-se constante em 950 °C em todas deposições.

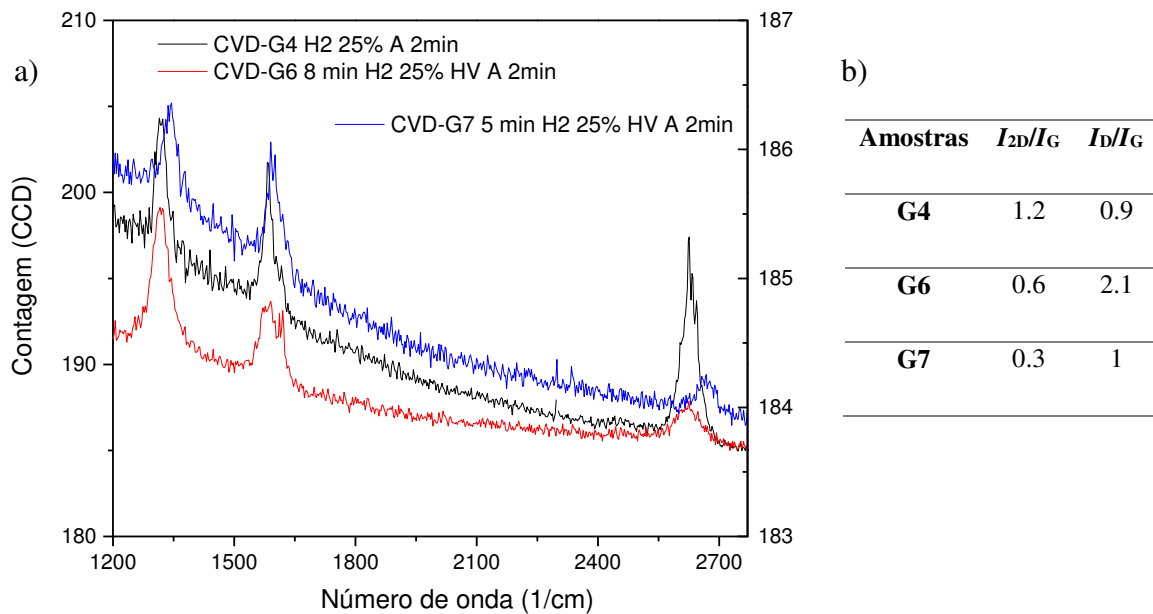


Figura 99 a) Espectro Raman das amostras em que se variou, de forma combinada, o tempo e a pressão de trabalho. b) Tabela com a relação de intensidades de picos característicos do espectro Raman das mesmas amostras.

Este resultado sugere que, para a deposição em baixo vácuo, 0.6 Torr de pressão, a qualidade do grafeno é melhor em termos de números de camadas e defeitos quando comparada com a que se obtém a mais alto vácuo.

5.5.5. Duração dos passos de crescimento RR

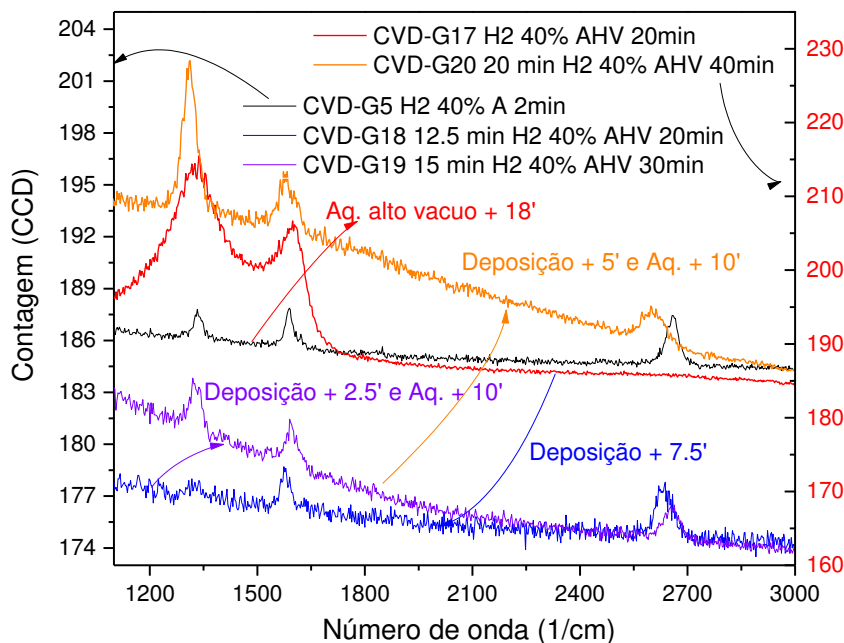
Neste teste, foram realizadas 5 amostras, em que o vácuo durante a etapa de tratamento térmico foi alterado, assim como os tempos de tratamento térmico e de crescimento. Os parâmetros utilizados em cada uma das deposições são detalhados na Tabela 15. Os resultados estão representados nos espectros Raman da Figura 100a e na tabela da Figura 100b.



Tabela 15 Parâmetros das deposições

Amostra	% H ₂	Tempo de tratamento térmico (min)	Tipo de Vácuo no tratamento térmico	Tempo de deposição (min)
CVD-G5	40	2	LV (<i>Low Vacuum</i> , baixo vácuo), 0.6 Torr	5
CVD-G17	40	20	HV (<i>High Vacuum</i> , alto vácuo), 2 mTorr	5
CVD-G18	40	20	HV, 2 mTorr	12.5
CVD-G19	40	30	HV, 2 mTorr	15
CVD-G20	40	40	HV, 2 mTorr	20

a)



b)

Amostras	I_{2D}/I_G	I_D/I_G
G5	1.1	0.8
G17	0	1.4
G18	1.5	0.2
G19	0.8	1.1
G20	0.7	2.7

Figura 100 a) Espectro Raman dos filmes de grafeno depositados com diferentes tipos de vácuo, diferentes duração do aquecimento e de tempo de deposição. b) Tabela com a relação de intensidades de picos característicos do espectro Raman das mesmas amostras.

Observa-se que a modificação do nível de vácuo no aquecimento e a duração desta etapa alteram completamente o resultado do filme de carbono no catalisador de cobre, de grafeno para carbono amorfo (melhor vácuo e menor tempo de aquecimento, dá os melhores resultados), como se observa na Figura 100a com a diminuição dos defeitos observados nos tratamentos térmicos em 40 min, 30 min e 20 min, nos espectros Raman laranja, violeta e azul, respetivamente. Verifica-se que as relações dos picos I_D/I_G decrescem de 2.7, para 1.1 e 0.2 nesses espectros (tabela da Figura 100b), respetivamente. O aumento do tempo de deposição na amostra CVD-G18 torna o filme de grafeno monocamada novamente (I_{2D}/I_G de 0.8 para 1.5), porém com o aumento sucessivo do tempo de deposição observou-se que os defeitos foram aumentando, como se pode observar no espectro Raman da Figura 100a e na tabela da



Figura 100b, provavelmente devido ao aumento da duração no tratamento térmico em alto vácuo.

Sendo assim, conclui-se que as condições que produzem o melhor grafeno são da amostra CVD-G18: tratamento térmico em alto vácuo (2 mTorr) em atmosfera de hidrogénio durante 20 minutos, deposição com atmosfera de metano (36 sccm) e hidrogénio (24 sccm) durante 12.5 minutos com 0.6 Torr de pressão.

5.5.6. Receitas de deposição RR

Em função dos estudos acima, gerou-se uma receita padrão para a deposição de grafeno monocamada (CVD-G22). Esta receita consiste no tratamento térmico em alto vácuo (2.2 mTorr em H_2), com duração de 20 minutos. A deposição propriamente dita é efetuada em atmosfera de $H_2/CH_4 = 2/3$ em vácuo de 0.6 Torr, a 950 °C durante 12.5 minutos.

Esta receita foi analisada de modo a fazer pequenos ajustes aos valores dos seus parâmetros, acima apresentados, e obter a receita final otimizada para a deposição de grafeno monocamada no sistema de deposição RR do INL. Para tal, novas deposições foram realizadas, com pequenas variações dos parâmetros previamente definidos.

Alterou-se a receita na deposição CVD-G23 para menor pressão (0.15 Torr) e maior duração (30 min) na deposição. Observa-se no espectro Raman da Figura 101a e na tabela da Figura 101b a diminuição do pico 2D e, conseqüentemente, da razão de alturas I_{2D}/I_G , de 2.0 para 1.0, ao contrário do desejado.

Repete-se a deposição CVD-G22 na amostra CVD-G24 com ligeiro aumento da pressão de deposição para 0.75 Torr, onde se observa espectro Raman de monocamada de grafeno e poucos defeitos (Figura 101a). Como se observa os valores da relação da intensidade dos picos da tabela na Figura 101b mudam de $I_{2D}/I_G = 2.0$ para 1.4; e de $I_D/I_G = 0.8$ para 0.5, respetivamente. Apesar da redução da razão dos picos I_{2D}/I_G o espectro continua a ser grafeno monocamada.

A amostra CVD-G25 estuda a deposição em temperaturas mais baixas (910 °C), comparando com a receita padrão, e verifica-se a perda quase completa de sinal no espectro Raman do pico 2D relacionado com a monocamada de grafeno (Figura 101a). Porém, nota-se a existência dos picos Raman da grafite e dos defeitos.



A amostra CVD-G26 faz-se para teste de repetibilidade do processo de deposição da receita CVD-G24, que foi, de entre as várias receitas testadas, a que obteve menor quantidade de defeitos e grafeno monocamada, encontrando-se novamente o pico Raman correspondente à monocamada de grafeno (Figura 101a), assim como a amostra CVD-G22. A relação de picos da amostra CVD-G26 é $I_{2D}/I_G = 1.4$; $I_D/I_G = 0.1$.

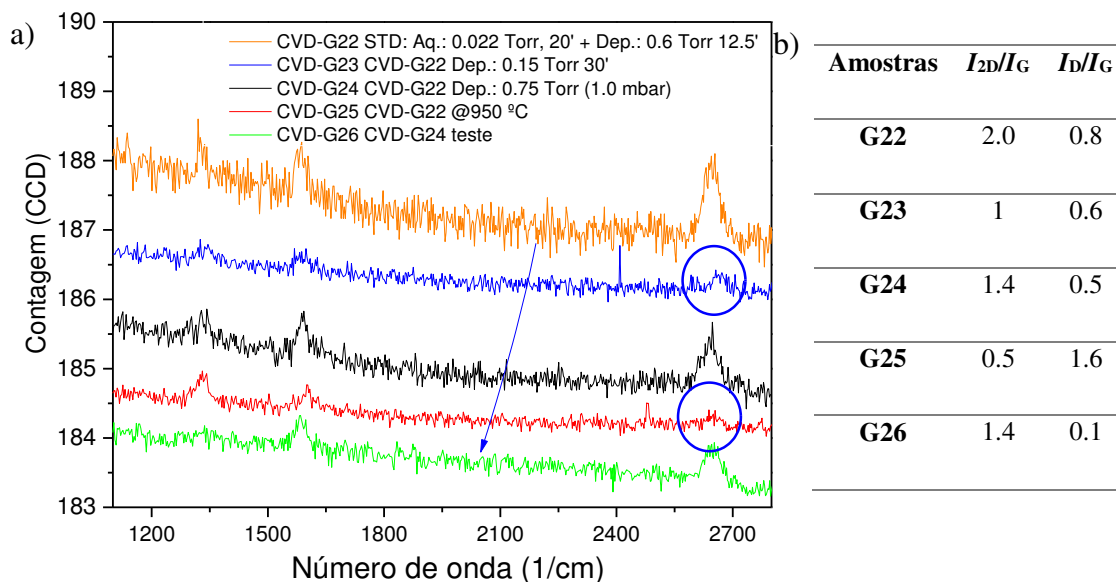


Figura 101 a) Resultados da espectroscopia Raman do teste de ajuste para a receita de deposição na RR do INL em função de pequenas modificações na receita padrão, CVD-G22. b) Tabela com a relação de intensidades de picos característicos do espectro Raman das mesmas amostras.

5.5.7. Catalisador de folha de cobre

Para eliminar o problema da evaporação de cobre do substrato e para facilitar a transferência do grafeno, foram efetuados testes em folhas de cobre de alta pureza (> 99.99 %), incluindo ajuste na relação do fluxo de gases de $H_2/CH_4 = 2/3$ para $H_2/CH_4 = 1$. Esta nova relação de fluxos foi testada para tempos de tratamento térmico de 15, 20 e 30 minutos, assim como para tempos de deposição de 15, 16.5 e 10 minutos, para as amostras GF14, GF15 e GF17, respetivamente.

Observando o espectro Raman destas amostras (Figura 102a) e tabela da Figura 102b, não se verifica uma diminuição substancial dos defeitos (I_D/I_G). Apesar das diferenças nos tempos de tratamento térmico e de deposição, verifica-se invariância na qualidade do grafeno obtido nestas três deposições. Porém, é notório o aumento da razão dos picos I_{2D}/I_G , assim como do sinal-ruído dos espectros da Figura 102a para a amostra GF17, com tratamento térmico em 30 minutos e deposição em menor tempo (10 minutos). Este resultado não permite retirar uma

conclusão real acerca de qual a melhor receita a ser empregue, devido a semelhança das razões entre os picos do espectro Raman nas três amostras.

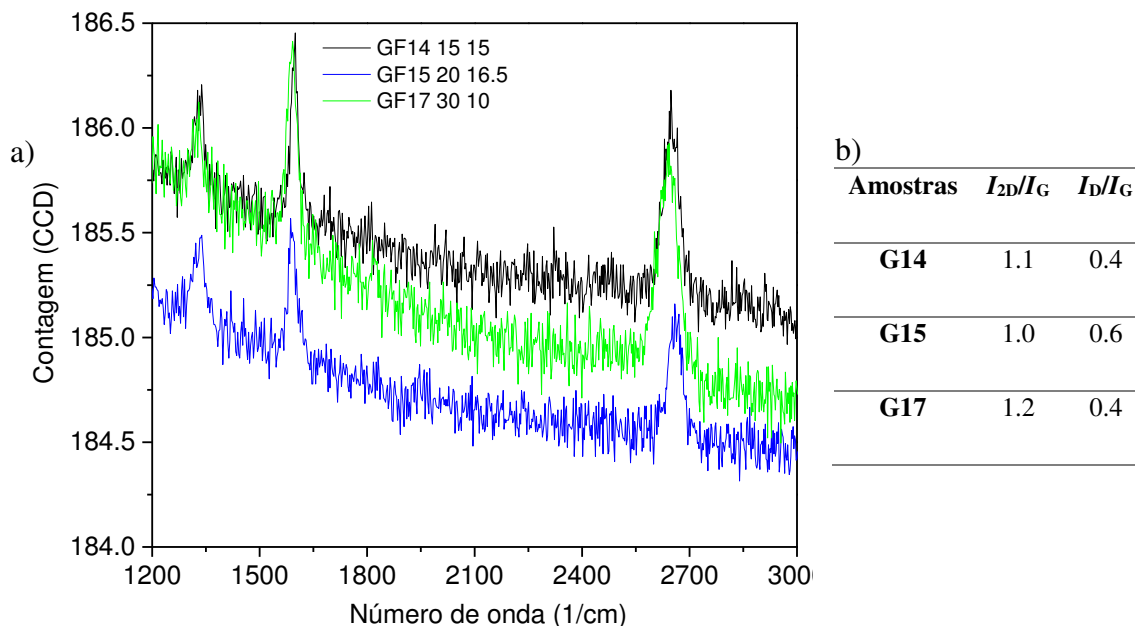


Figura 102 a) Espectros Raman das amostras GFs para análises de fluxo de gases, tempo de aquecimento e deposição. b) Tabela com a relação de intensidades de picos característicos do espectro Raman das mesmas amostras.

O resultado da otimização dos parâmetros de deposição de grafeno na RR são: tratamento térmico em 22 mTorr de hidrogênio, a 950 °C, durante 30 minutos (mais longo tratamento térmico); deposição durante 10 minutos, sob atmosfera de $H_2/CH_4 = 1$ a 0.75 Torr na mesma temperatura do tratamento térmico.

A folha de cobre tem resultados melhores que o filme de cobre devido a continuidade do grafeno em toda superfície da folha, pois o filme de cobre no estado de fase da deposição evapora gerando buracos e grandes discontinuidades no grafeno.

5.5.8. Deposição química de vapores assistida por plasma RR

Neste trabalho, utilizou-se a técnica CVD assistida por plasma para o crescimento de grafeno sobre substratos catalisadores com alta solubilidade de carbono, como o níquel. O plasma gera energia adicional para os átomos de carbono difundirem-se pelo filme fino de níquel. O valor de energia combinada com o arrefecimento rápido após a deposição permitem uma implantação posterior do carbono na interface com o substrato do filme fino de níquel ou uma deposição na superfície-topo caso a energia dos iões seja baixa (Figura 103) [66]. O arrefecimento rápido permite a retrodifusão do carbono para a superfície do filme fino inserido [195]. Este método de crescimento com níquel e plasma é feito com objetivo de depositar o grafeno direto no



substrato de óxido de silício, sem a necessidade de procedimento de transferência, como ilustra o processo com níquel na Figura 103.

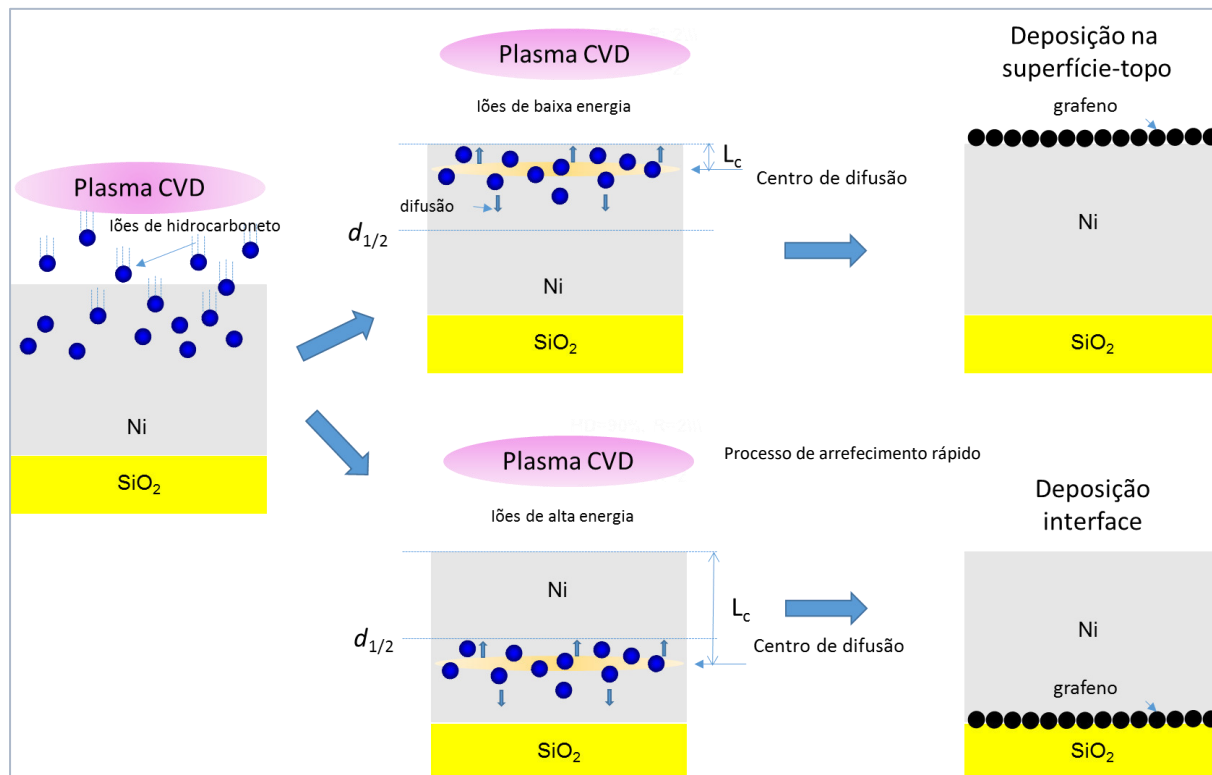


Figura 103 Esquema de deposição CVD assistida por plasma com controle de energia de implantação de precursores (alto e baixo energia) através do substrato catalisador de níquel. Mostra-se o resultado de alta energia para deposição na interface e baixa energia deposição superfície-topo.

Para este teste foi estudado os parâmetros de deposição do grafeno através do níquel. A Tabela 16 contém os parâmetros das deposições de grafeno no níquel obtidos nesta tese. Foi utilizado o Roth&Rau (RR) assistido por plasma (automatizado com software da própria empresa onde se aplica uma programação automática durante toda a deposição). O plasma atinge uma potência de 12.72 W/cm² (250 W em ϕ 10 cm).

Tabela 16 Parâmetros de deposição de grafeno através do níquel como substrato catalisador e auxílio de plasma. Pressão de deposição de 0.11 mTorr e espessura de filme de 50 nm.

Deposição	Potência do plasma (W)	Temperatura de deposição (°C)	Tempo de deposição (s)	Razão de fluxo de gases (CH ₄ /H ₂)
GNi01	110	950	180	2.4
GNi02	110	950	90	2.4
GNi08	500	900	46	9

Os resultados de espectroscopia Raman estão representados na Figura 104 e pode ver-se que na interface do substrato com o catalisador são obtidas múltiplas camadas de grafeno com

muitos defeitos (GF Ni 08) ou apenas um composto carbonado (GF Ni 01 e 02). Como se pode observar o tempo de deposição entre as amostras GFNi 01 e GFNi 02 não alteram a deposição para obtenção de grafeno, porém o aumento da energia agregada a maior quantidade de precursores na atmosfera da câmara consegue-se em 46 segundos (aproximadamente a metade do tempo de deposição da amostra GFNi 02) múltiplas camadas de grafeno no substrato de SiO₂.

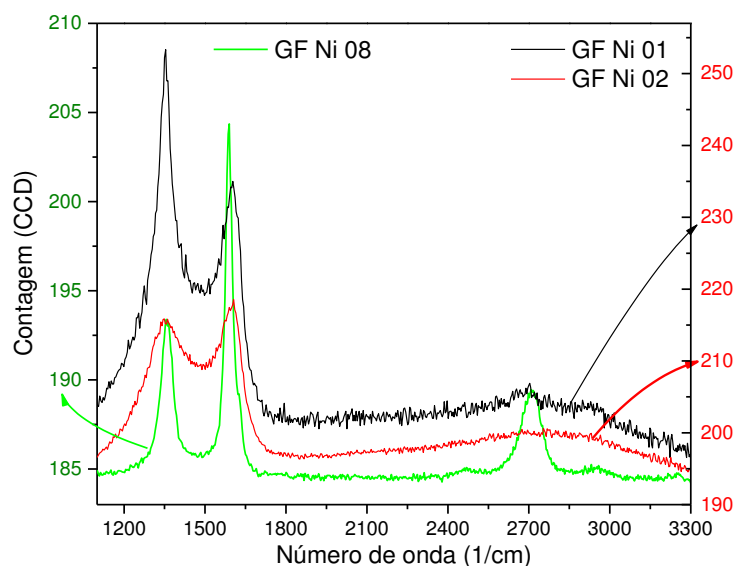


Figura 104 Espectro Raman de filmes de carbono depositados por CVD assistido por plasma, na interface do substrato de SiO₂/Si e do filme fino do catalisador de níquel. As nomenclaturas das amostras correspondem à cronologia das deposições.

5.6. Deposição química de vapores assistida por temperatura em parede quente ET

A qualidade da deposição de grafeno obtida pela melhor homogeneidade da temperatura dentro da câmara de deposição com parede quente, estudou-se os parâmetros de deposição para CVD EasyTube 3000.

O controle do crescimento é mostrado na Figura 105, com gráficos durante todo o processo de deposição com os parâmetros pressão, temperatura em 6 zonas e os fluxos dos gases. Tal como no tratamento térmico, a deposição é controlada pela pressão, tempo de deposição, temperatura e fluxo dos gases precursores (com opção de hidrogênio). Como se observa na Figura 105, a rampa apresentada é referente ao aquecimento da câmara de deposição com 1 hora de duração (de 0.00 até 1.00, estes valores representam a hora em até duas casas decimais). Da faixa de 1.00 até 1.45 é o tratamento térmico em 1080 °C em atmosfera de Hidrogênio. Após o tratamento térmico a temperatura é ajustada em 1050 °C e estabilizada durante os próximos 5 minutos (1.50, 1 hora e meia). A deposição é executada à 1050 °C com acréscimo de metano



(1.50 – 1.83, 20 minutos). Após a deposição o aquecimento é desligado para arrefecimento com atmosfera de hidrogênio até 2.50 horas. A deposição é finalizada com o fechamento do hidrogênio e ajustada para pressão atmosférica.

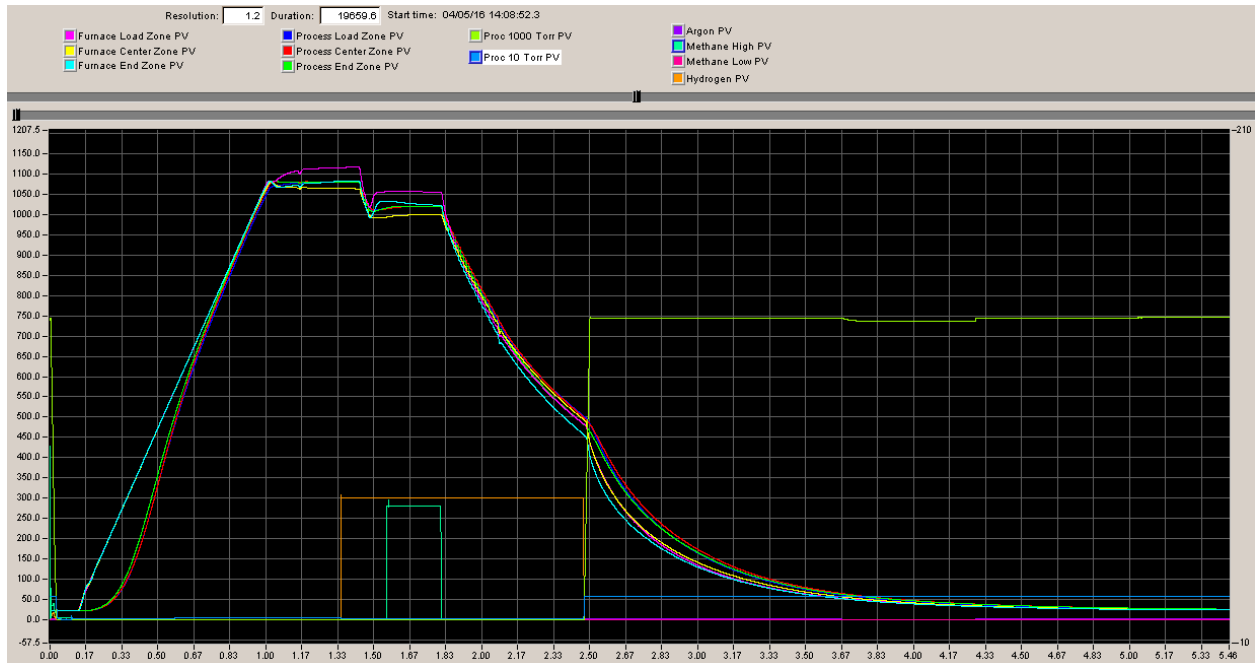


Figura 105 Gráfico de valores absolutos para os parâmetros de crescimento durante o processo de deposição no sistema ET (receita padrão atual).

5.6.1. Análise de temperatura e duração da deposição ET

O sistema de deposição EasyTube (ET) foi desenhado para depositar grafeno monocamada, por T-CVD (*Thermal-CVD*). A ET foi instalada pelo fabricante com uma receita para o crescimento de grafeno pré-definida a 1020 °C, diluição de hidrogênio (300 sccm) e metano (50 sccm), em 0.5 Torr de pressão durante 75 minutos de deposição. O passo de deposição foi antecedido por outro de tratamento térmico a 1020 °C, diluição de hidrogênio (300 sccm), em 0.5 Torr de pressão durante 45 minutos. Para confirmação destes parâmetros, foram realizadas três deposições. Para um tempo de deposição de 45 minutos, efetuaram-se duas deposições a 1020 e 1050 °C. Para uma deposição de 30 minutos, a temperatura de tratamento térmico foi de 1065 °C e da deposição foi de 1080 °C. Utilizou-se diferentes temperaturas no tratamento térmico e na deposição durante a deposição de grafeno na amostra de maior temperatura para não sujeitar o substrato a uma temperatura demasiado elevada durante todo o processo (onde o ponto de fusão do cobre maciço é de 1085°C). Observa-se no espectro Raman na Figura 106a, o pico de defeitos do grafeno na amostra depositada em menor temperatura, resultantes de uma superfície não plana e prevalecendo o surgimento de grandes fronteiras de domínios cristalinos

no grafeno. O aumento da temperatura em 30 °C, mantendo a duração do tratamento térmico, melhora a condição de deposição diminuindo os defeitos na cobertura do grafeno. A deposição a esta temperatura mostra uma boa relação (I_{2D}/I_G). Porém, para 1080 °C, verifica-se o surgimento de defeitos, originados por uma alta taxa de evaporação do cobre, (I_D/I_G passa de 0 para 0.2), como mostra a tabela da Figura 106b.

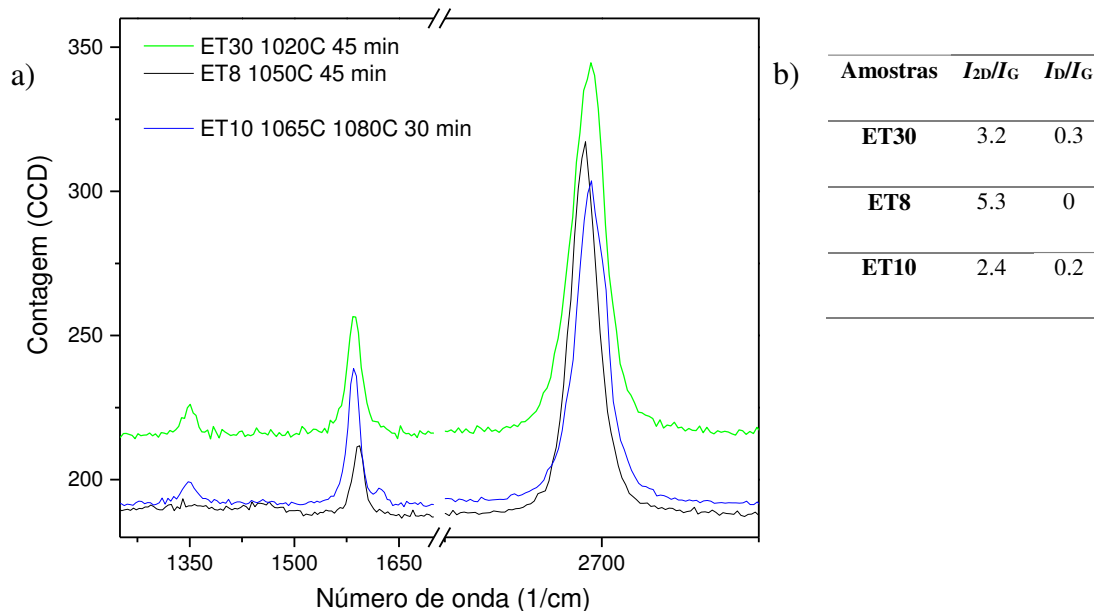


Figura 106 a) Espectro Raman das amostras em função dos parâmetros de deposição: temperatura e duração. b) Tabela com a relação de intensidades de picos característicos do espectro Raman das mesmas amostras.

Este resultado mostra a eficiência do sistema na obtenção de resultados consistentes numa faixa relativamente larga de variação das condições de deposição.

De forma a tornar a deposição mais rápida e evitar o risco de evaporação do cobre na superfície do catalisador de forma excessiva, evitando retro deposição nas paredes do reator, padronizou-se a temperatura de deposição em 1020 °C. Testou-se uma deposição com 30 minutos, ao invés de 45 minutos. Obteve-se um espectro de grafeno monocamada, representado pelo alto pico 2D no espectro Raman da Figura 107, e uma relação de $I_{2D}/I_G = 1.1$.

Os espectros Raman da Figura 106a e Figura 107 representam o mesmo tipo de espectro Raman do grafeno sobre o cobre, porém a forma planar da Figura 106a foi executada com laser de 633 nm de comprimento de onda, onde o efeito da sobreposição da luz reflectida pelo substrato é muito menor, ao contrário do laser 532 nm, normalmente usado.

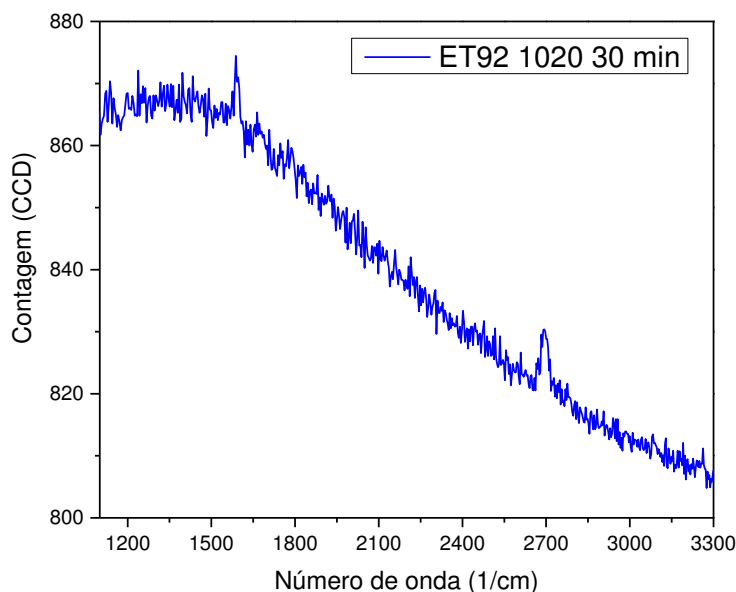


Figura 107 Espectro Raman da amostra ET92, a 1020 °C e 30 minutos de deposição.

5.6.2. Baixas temperaturas de deposição ET

Testes para deposição de grafeno a baixas temperaturas foram realizados, os seus resultados representados na Figura 108 com espectros Raman de filmes finos de carbono a 960 °C e 970 °C. Os outros parâmetros foram fixos, como o fluxo de precursores de $H_2/CH_4 = 6$, pressão no tratamento térmico e deposição fixadas em 0.5 Torr e a duração da deposição de 30 minutos. A temperatura é importante no crescimento do grafeno, porém cria defeitos em filmes finos de cobre, devido à alta relação superfície sobre volume e à relativa baixa densidade do material nos filmes. Para certos dispositivos, a deposição de grafeno sobre o metal é suficiente, sem necessidade de posterior transferência, como nos sensores eletroquímicos (EQ). Nos sensores EQ, os elétrodos são cobertos com a superfície ativa, neste caso o grafeno, fazendo a interface com uma solução analítica. A atuação do EQ é feita através da transferência de carga na interface do elétrodo com a solução. Neste contexto, estudou-se o valor mínimo da temperatura de deposição no sistema ET. Como ilustra a Figura 108, a temperatura mínima para a qual se obteve grafeno foi de 970 °C.

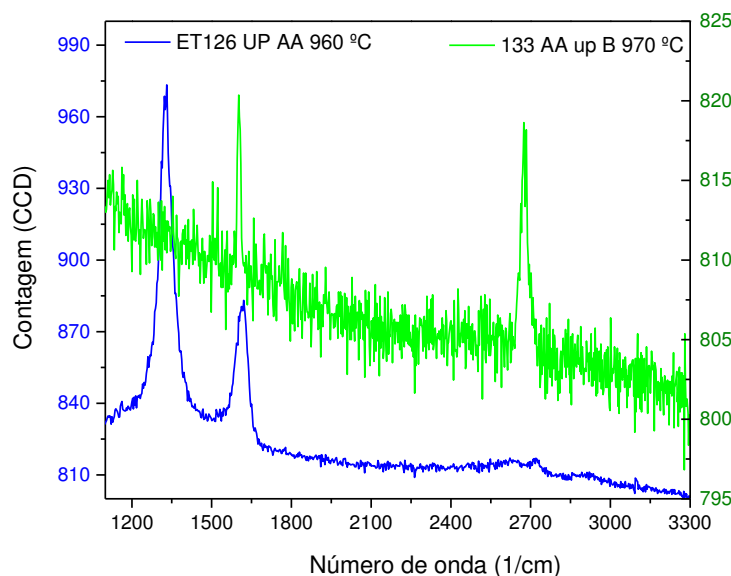
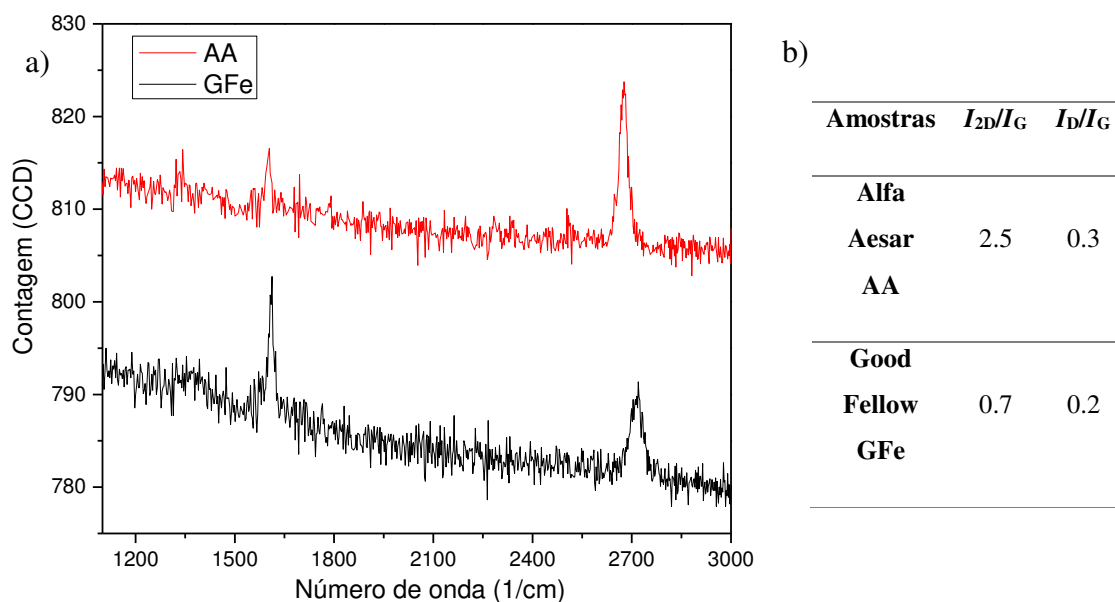


Figura 108 Espectro Raman de 2 amostras depositadas a 960 °C (azul) e 970 °C (verde).

5.6.3. Otimização na duração do processo na deposição ET

Estes estudos têm como objetivo padronizar a deposição de grafeno na ET (câmara de parede quente). Verificou-se que a receita padrão do fabricante, onde o tratamento térmico se faz a 1020 °C, assim como a deposição, necessitava de ajustes, em função do cobre escolhido como substrato catalisador. O tempo de tratamento térmico foi alterado de 30 para 20 minutos e o de deposição de 75 para 30 minutos, em atmosfera de hidrogénio a 0.5 Torr e $H_2/CH_4 = 6$ em 0.5 Torr. A receita foi testada com folhas de cobre de dois fornecedores, Alfa Aesar (AA, 99.999 %) e GoodFellow (GFe, 99.99+%) e as amostras resultantes foram analisadas através de espectroscopia Raman (Figura 109a e Tabela da Figura 109b).

Estas amostras, AA ET114 e GFe ET114, têm uma relação de defeitos muito pequena, $I_D/I_G = 0.3$ e 0.2 , respetivamente, como mostra a tabela da Figura 109. Existe uma relação de picos $I_{2D}/I_G = 2.5$, Figura 109, para a amostra AA, que comprovam a monocamada de grafeno. Comparando com as melhores amostras depositadas na RR nas mesmas folhas de cobre, G14, G15 e G17, estas são de qualidade superior. Outra razão para a utilização da folha de cobre em vez do filme fino de cobre é a evaporação do filme fino de cobre a altas temperaturas de deposição, inviabilizando o crescimento de grafeno sobre este último, além da praticidade da folha na transferência do grafeno para o substrato final. Neste estudo, verifica-se a qualidade inferior do grafeno provindo da folha de cobre GFe de 99.995 % de pureza, $I_{2D}/I_G = 0.7$ quando comparado com $I_{2D}/I_G = 2.5$ da folha de cobre AA 99.999 %.



5.6.4. Caixa de confinamento dos precursores ET

Neste trabalho estudou-se uma caixa de confinamento de grafite para substituir o suporte plano de quartzo para o substrato catalisador. Para além do material utilizado, o suporte de quartzo aberto expõe o substrato catalisador a um fluxo de precursores, enquanto que na caixa de confinamento este fluxo não ocorre no seu interior. A vantagem da caixa de confinamento é poder usar maiores temperaturas sem ocorrer evaporação do substrato, além de um confinamento dos precursores, que com a ausência do fluxo dentro da caixa permite maior uniformidade dos precursores distribuídos na superfície do catalisador e reduzindo a rugosidade do catalisador de cobre devida a interação homogênea em toda superfície [196], [197].

A Figura 110a mostra uma deposição sem confinamento. A Figura 110b mostra a caixa de confinamento dentro do reator, contendo o substrato de cobre no interior (não visível). A caixa de confinamento tem dimensões de 100 x 100 mm² para substratos catalisadores, onde evita a contaminação da amostra pelos silicetos gerados no tubo de quartz. Além disso, o acesso mais difícil dos precursores gasosos à superfície do substrato, tornam o crescimento do filme mais lento o que permite o controle da taxa de deposição em área do grafeno no substrato, observando assim, os flocos de grafeno [198].

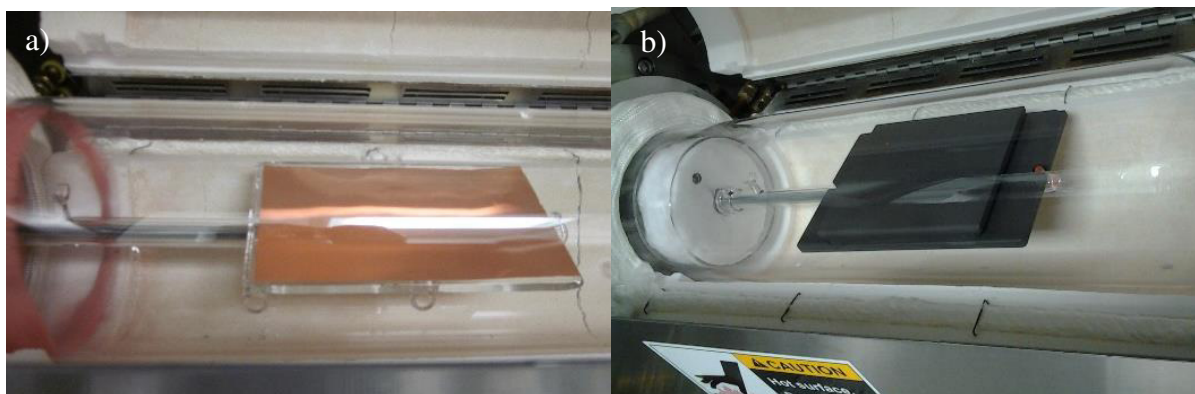


Figura 110 Câmara de deposição de grafeno ET a) sem e b) com caixa de confinamento feita de grafite.

A Figura 111 é uma imagem SEM do grafeno depositado numa folha de cobre AA, depositada sem caixa de confinamento, apresentando contaminação da superfície por siliceto de cobre [199]. O siliceto de cobre forma-se devido às colisões de átomos do metal (Cu) na fase gasosa com átomos de Si originários do óxido de silício do tubo de quartzo.

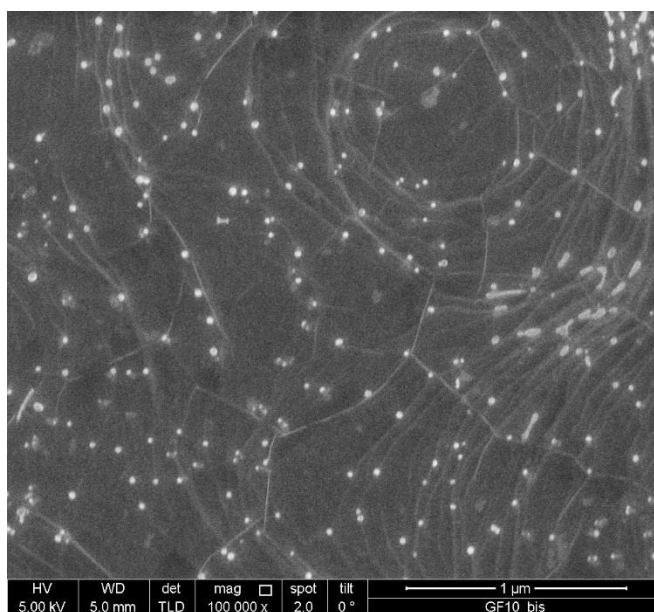


Figura 111 Imagem SEM da folha de cobre AA com grafeno depositado no sistema Easytube a 1020°C. Flocos de contaminação brilhantes em toda superfície da amostra.

O uso da caixa de confinamento permite resolver este problema e mesmo fazer a deposição com temperaturas mais elevadas, visto que o cobre evaporado não pode reagir com o quartzo das paredes da câmara.

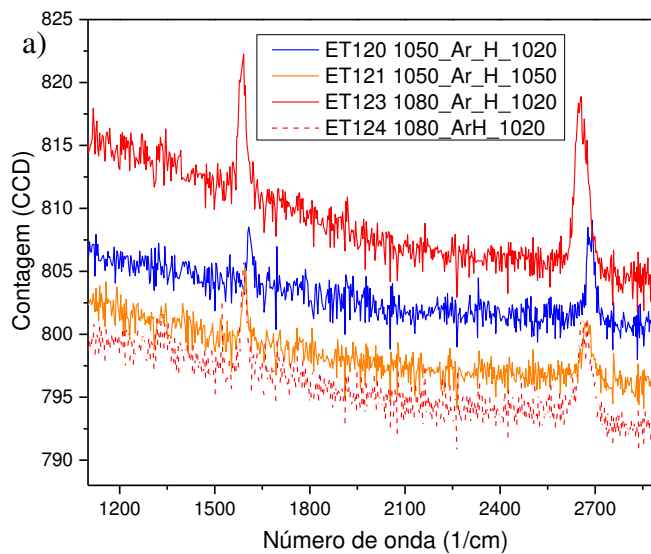
As receitas utilizadas para crescimento de grafeno com confinamento estão especificadas na Tabela 17, sendo que, para todas as amostras, a pressão de deposição é de 0.5 Torr e o substrato utilizado é cobre fornecido pela Goodfellow. Os espectros Raman da Figura 112 representam os resultados para as deposições realizadas.



Tabela 17 Parâmetros de deposição de grafeno com caixa de confinamento em grafite.

Amostra	Temperatura aquecimento (°C)	Aquecimento: composição + duração (min)	Temperatura deposição (°C)	Deposição: composição (H ₂ /CH ₄) + duração (min)
ET120 Box04	1050	Ar (20) H ₂ (5)	1020	6 (15)
ET121 Box05	1050	Ar (20) H ₂ (5)	1050	6 (10)
ET123 Box07	1080	Ar (15) H ₂ (5)	1020	6 (15)
ET124 Box08	1080	Ar + H ₂ (20)	1020	6 (15)

Os resultados Raman reunidos na Figura 112a certificam a qualidade do grafeno em todos os processos utilizados. Os índices I_{2D}/I_G das amostras depositadas são superiores a 1 (tabela da Figura 112b), equivalendo a monocamada de grafeno em todas as deposições realizadas independente da temperatura no tratamento térmico utilizado, menos na amostra com a temperatura de 1050 °C na deposição (ET121), onde a razão dos picos I_{2D}/I_G é 1.0.



b)

Amostras	I_{2D}/I_G	I_D/I_G
ET120	1.5	0.0
ET121	1.0	0.0
ET123	1.4	0.0
ET124	1.2	0.3

Figura 112 a) Espectros Raman das amostras depositadas em cobre com caixa de confinamento em grafite para o equipamento ET. b) Tabela com a relação de intensidades de picos característicos do espectro Raman das mesmas amostras.

Nestes resultados, os picos dos defeitos são praticamente nulos nos espectros Raman, como se certifica nas relações dos picos dos defeitos com o pico G na tabela Figura 112b, onde $I_D/I_G = 0$ em três amostras, menos na ET124 com a relação de 0.2, que é residual.

Conclui-se que para um tratamento térmico com temperatura acima de 1050°C ou 1080 °C e deposição fixa em 1020°C obtém-se a melhor qualidade de grafeno monocamada. A tabela da Figura 112b mostra que para uma deposição acima de 1020 °C (1050°C) é depositada uma possível parcial cobertura de dupla camada de grafeno e é observável a relação $I_{2D}/I_G = 1$.

Todos os tratamentos térmicos foram executados com uma etapa em atmosfera de Ar, seguida por uma etapa em atmosfera de H₂. Para a amostra ET124, o tratamento térmico foi executado com atmosfera contendo Ar+H₂. A tabela da Figura 112b mostra uma redução no pico monocamada $I_{2D}/I_G = 1.2$ e aumento dos defeitos $I_D/I_G = 0.3$, para esta amostra.

o Crescimento de flocos de grafeno ET

Para estudar o crescimento do grafeno interrompeu-se os fluxos de gases durante a deposição. Nestes testes verificou-se a formação de estruturas em flocos de grafeno no lado de baixo da folha de cobre após a deposição ET122 (Figura 113a). Este resultado tem relação com a quantidade de precursores confinados entre a folha de cobre e o suporte de grafite, gerando uma taxa de deposição mais lenta e permitindo a cobertura parcial [198].

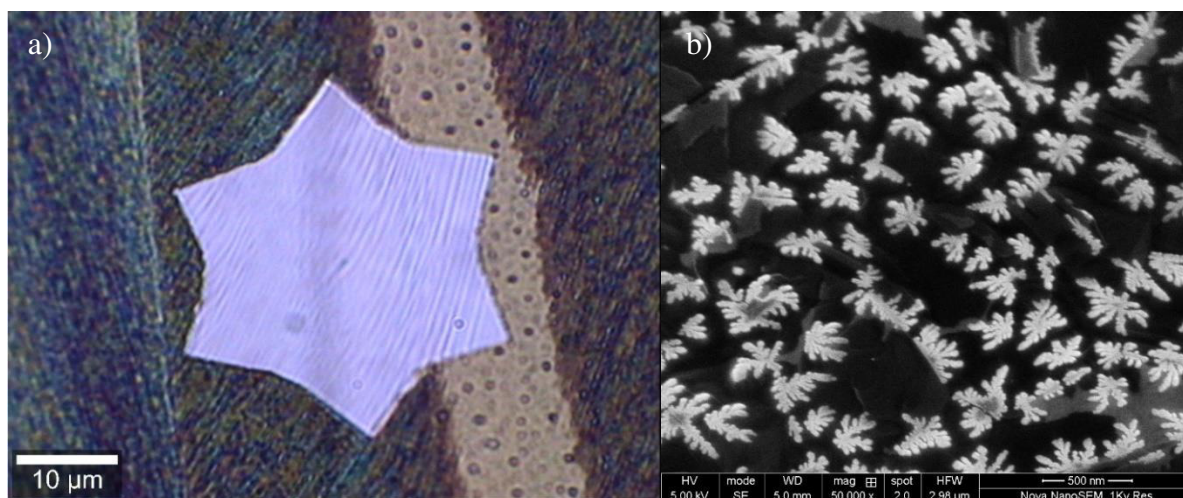


Figura 113 a) Imagem ótica de grafeno depositado na folha de cobre e a área envolvente com cobre oxidado por câmara de deposição de parede quente a 1020 °C, b) Imagem eletrônica da formação de flocos de grafeno no substrato de cobre para deposição em câmara de parede fria a 900 °C.

As 3 formas geométricas dos flocos são definidos por: i) compacta simples, ii) lobular e iii) dentrítica. A forma depende da velocidade de deposição. A cinemática de deposição é função da condição física da deposição (pressão e temperatura). A forma dentrítica é observada para temperaturas mais baixas (<900°C), onde a energia de barreira de difusão é alta, devido a forte ligação do carbono com o metal, interrompendo o crescimento dos cristalites do grafeno (Figura 113b). As formas mais compactas (Figura 113a) são observadas para temperaturas próximas do ponto de fusão do metal catalisador e independente da orientação do substrato,



onde as barreiras de difusão dos precursores sobre o substrato catalisador são superadas pela energia fornecida devido as altas temperaturas na deposição [64]. A forma lobular é resultante de um regime de deposição intermédio entre as altas e baixas temperaturas, observada em deposição a partir de 700°C até 900°C. A orientação lobular com o substrato é observada no crescimento do grafeno sobre superfícies do Cu (111) [64].

A deposição em confinamento por caixa de grafite permite o crescimento parcial das cristalites de grafeno, com baixa densidade de nucleação, antes da sua unificação entre fronteiras. Os flocos são separados por uma distância micrométrica e visíveis ao microscópio ótico (Figura 114c). A espectroscopia Raman (Figura 114b) confirma a presença de grafeno na Figura 113a. O procedimento de crescimento de flocos parciais distanciados utiliza a receita padrão de 1080 °C no aquecimento e 1020 °C na deposição. O efeito mostrado nas Figura 113a e Figura 114c verifica-se no lado de baixo da folha de cobre colocada no interior da caixa de confinamento, visto que aí a chegada dos precursores do crescimento é dificultada, resultando no crescimento a partir de um menor número de centros de nucleação [62]. Do lado superior da folha de cobre, este efeito não acontece, como se pode observar na respetiva imagem ótica (Figura 114a).

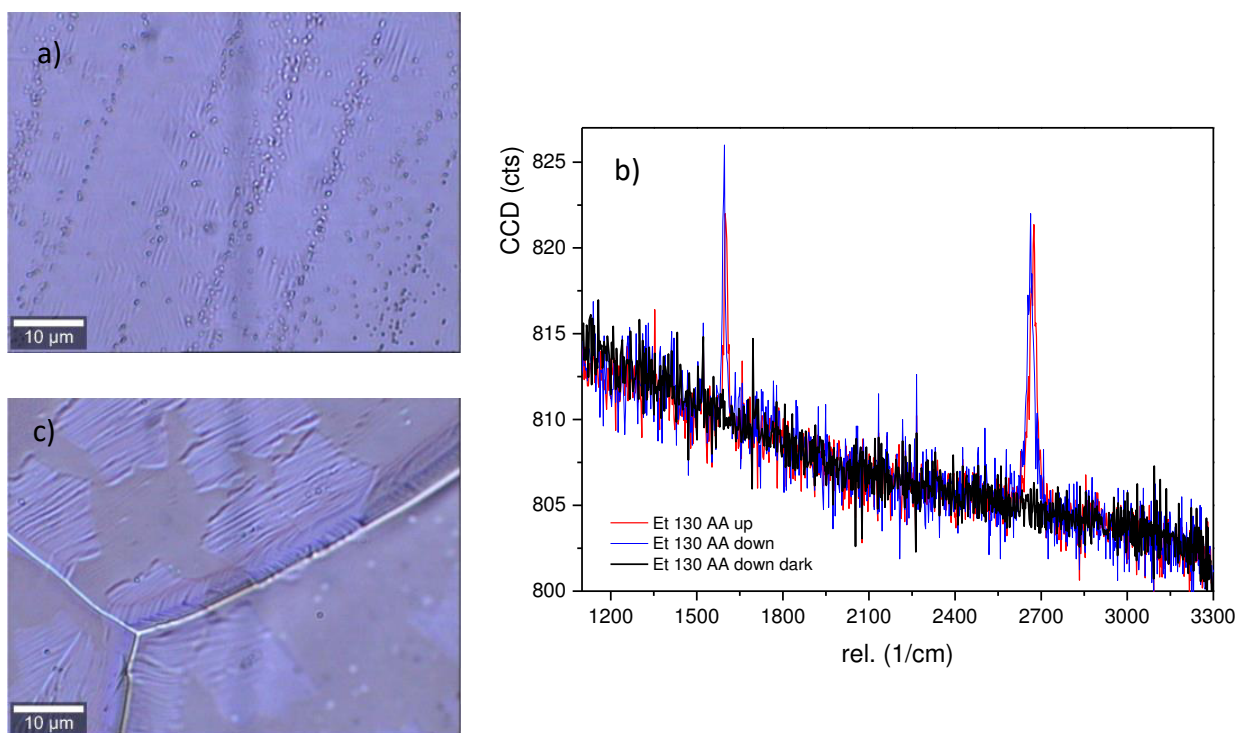


Figura 114 a) Imagem ótica do lado superior da amostra, b) espectro Raman da amostra: o vermelho corresponde ao lado superior e o azul e preto ao lado inferior, c) Imagem ótica do lado inferior da amostra, as partes onduladas representam o grafeno, analisado por Raman (azul) e a parte lisa, o cobre sem grafeno (preto).



O crescimento em flocos de grafeno permite visualizar a cobertura das cristalites de grafeno e compreender o contraste de superfície do grafeno sobre o cobre. Nesta tese, os flocos de grafeno serão abordados novamente no capítulo de transferência do grafeno.

5.6.5. Deposição em substrato de molibdênio ET

Para algumas aplicações não é necessário utilizar um substrato para o grafeno diferente do catalisador, ou seja, o grafeno é depositado sobre um metal catalisador padronizado, de acordo com a aplicação respectiva, evitando o processo de transferência. O molibdênio é uma alternativa de catalisador, visto que o molibdênio suporta altas temperaturas de crescimento de grafeno (ponto de fusão 2617 °C). O filme fino de molibdênio é utilizado na fabricação de células solares de CIGS ($\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$) para fazer o contato elétrico condutor e reflexão da luz na parte de trás da célula solar [200]. A interface do molibdênio com o CIGS sofre processos de recombinação de interface que degradam a eficiência do efeito fotovoltaico. O grafeno tem o potencial de ser utilizado como um melhor contato elétrico entre o Mo e o CIGS, melhorando a eficiência [200], [201].

Outro caso é o crescimento do grafeno sobre o Mo para elétrodos de sensores eletroquímicos, podendo estes serem litografados previamente no Mo e o grafeno crescer diretamente sobre eles [202].

Neste teste, depositou-se grafeno sobre um substrato catalisador de molibdênio (Figura 115).

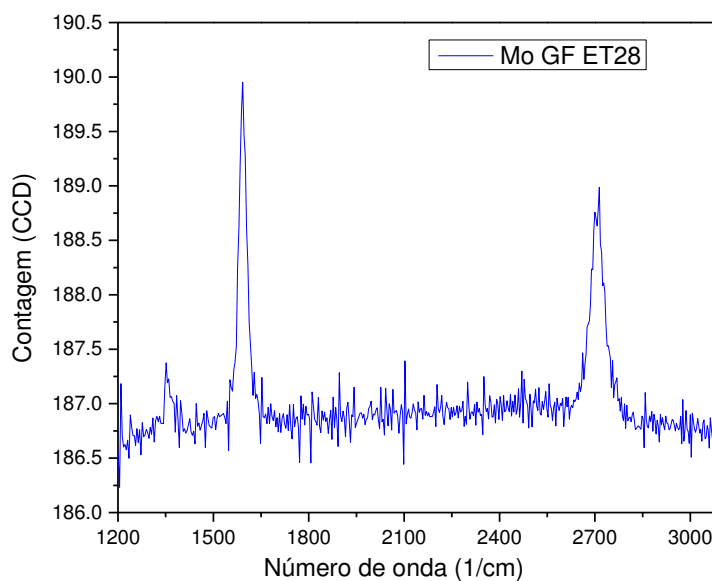


Figura 115 Espectro Raman do grafeno depositado sobre Mo.



No espectro Raman da Figura 115, observa-se que ocorreu deposição de grafeno com duas ou três camadas. Para este crescimento, utilizou-se a deposição padrão a 1020 °C e 0.5 Torr de pressão no aquecimento e na deposição. A fase de aquecimento com hidrogénio teve a duração de 20 minutos. A fase de deposição com $H_2/CH_4 = 6$ durou 30 minutos. Este é um resultado surpreendente, pois sem qualquer optimização conseguiu-se a deposição de grafeno num catalisador não convencional. Com alguma optimização seria, certamente, possível a deposição de grafeno monocamada.

5.7. Conclusão do estudo da deposição

Uma seleção dos melhores espectros Raman representativos das amostras depositadas nos sistemas CVD de parede fria, RR, e de parede quente, ET, sobre o cobre são exibidos na Figura 116.

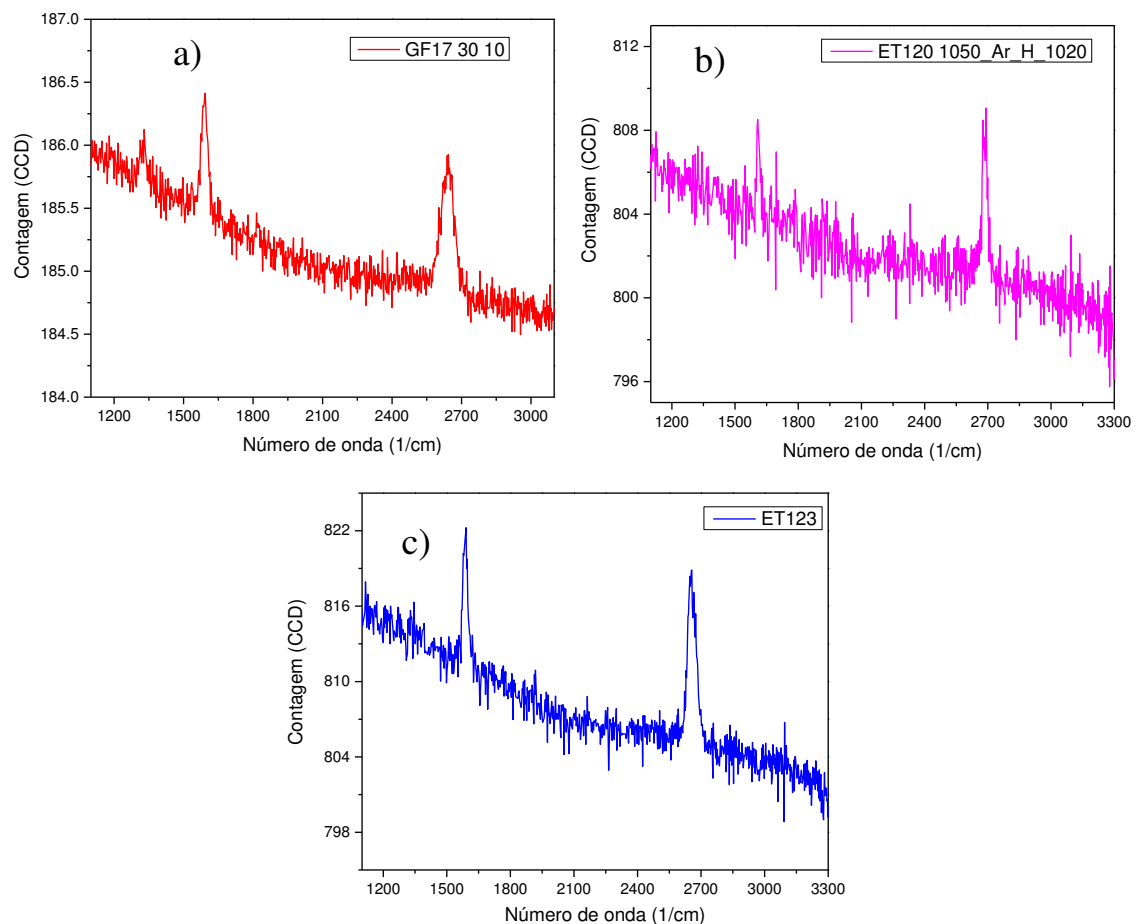


Figura 116 Espectro Raman para grafeno depositado no sistema; a) RR; b) ET e c) ET com caixa de confinamento. Observam-se os picos 2700 cm^{-1} para a qualidade da monocamada de grafeno, 1600 cm^{-1} para estruturação da grafite e 1350 cm^{-1} para os defeitos relacionados com o grafeno.



Os parâmetros de deposição dos grafenos ilustrados na Figura 116a, Figura 116b e Figura 116c, selecionados em função da relação dos picos correspondentes a monocamada de grafeno ($I_{2D}/I_G > 1$) e ($I_D/I_G < 0.5$), são, respectivamente:

1. RR: tratamento térmico a 950 °C numa atmosfera de H₂ (60 sccm) + Ar (60 sccm) durante 30 min e 0.023 Torr de pressão. Deposição a 950 °C numa atmosfera de CH₄ (36 sccm) + H₂ (36 sccm) durante 10 min e 0.8 Torr de pressão.
2. ET: tratamento térmico em 1020 °C numa atmosfera de H₂ durante 20 min e 0.5 Torr de pressão. Deposição a 1020 °C numa atmosfera de CH₄ (50 sccm) + H₂ (300 sccm) durante 30 min e 0.5 Torr de pressão.
3. ET com caixa de confinamento: tratamento térmico em 1080 °C numa atmosfera de Ar durante 15 min e a seguir numa atmosfera de H₂ durante 5 min e 0.5 Torr de pressão para ambas as partes. Deposição em 1020 °C numa atmosfera de CH₄ (50 sccm) + H₂ (300 sccm) durante 15 min e 0.5 Torr de pressão.

Observam-se, no grafeno do sistema RR, defeitos que podem ter origem no aquecimento inadequado da superfície do catalisador de cobre, gerando defeitos entre os grãos cristalinos do cobre. O aquecimento homogêneo no sistema ET aumenta a qualidade da monocamada, visto que não há defeitos no espectro das Figura 116b e 31c comparado ao espectro da Figura 116a.



CAPÍTULO 6

6. Transferência de grafeno

6.1. Introdução à transferência do grafeno

As melhores técnicas para produzir grafeno em larga escala são as técnicas de CVD e epitaxia. Como os dispositivos de passagem de corrente elétrica no grafeno necessitam de um substrato dielétrico sob o grafeno e que seja comercialmente viável, ambas as técnicas necessitam de transferir o grafeno do substrato nativo para um substrato dielétrico normalmente usado, como o SiO_2 [73], [74]. Neste trabalho foi utilizado o grafeno depositado por CVD sobre catalisador de Cu. A transferência do grafeno depositado no cobre foi realizada de duas maneiras: por dissolução do catalisador [203], e por eletrólise [55], [204]. A dissolução do catalisador exige mais tempo de processo, sendo necessário uma meia-hora para a dissolução do cobre no cloreto de ferro (FeCl_3) e aproximadamente 3 horas para a limpeza dos resíduos metálicos da solução e do catalisador fixados no grafeno, como o Fe do cloreto de ferro e Cu do substrato catalisador. A dissolução é um método destrutivo do substrato catalisador enquanto que na eletrólise, o substrato catalisador é reutilizável. Porém, os resultados deste trabalho indicam que existe melhor controlo de cobertura do grafeno no substrato final de SiO_2 pelo processo de dissolução do cobre.

No decurso do processo de deposição, transferência e fabrico, o grafeno é suportado em 3 tipos de substratos:

- i. Catalisador (deposição CVD, substrato nativo)
- ii. Temporário (suporte na transferência, substrato temporário)
- iii. Dielétrico (dispositivos, final)

6.2. Transferência por dissolução do cobre (processo padrão)

No caso da utilização da folha de cobre como catalisador, o grafeno é depositado em ambos os lados da folha e para possibilitar a dissolução, utiliza-se o grafeno de apenas de um dos lados. Obtem-se na deposição de grafeno melhor cobertura no grafeno no lado superior. O primeiro passo é a remoção do grafeno obtido na deposição no lado inferior por ataque com um plasma de O_2 [71], [74], [205] (Figura 117). A folha de cobre é montada num suporte de silício com fita adesiva resistiva (*kapton tape*) nas bordas para proteger o grafeno do lado de baixo no plasma, neste caso, proteger o grafeno a ser preservado para a transferência. O plasma de oxigénio é feito a 250 W, numa atmosfera com N_2 e O_2 . A duração do plasma, de cerca de



2 min, é suficiente para remoção do grafeno apenas, e impedir a remoção de parte do cobre ou gerar danos ao grafeno do lado oposto. A temperatura não é controlada, mas é mantida em torno da temperatura ambiente.

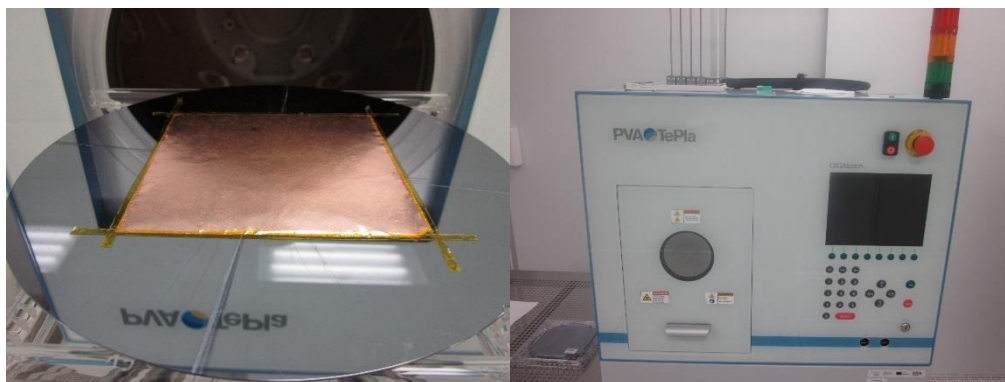


Figura 117 Fotografia do equipamento de plasma de O_2 com amostra de folha de cobre de $10 \times 10 \text{ cm}^2$ protegida com fita kapton (resistente a $280 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura) em redor do cobre para evitar plasma na superfície oposta, onde se quer preservar o grafeno.

Após a remoção do grafeno do lado indesejado, o substrato temporário de PMMA é depositado sobre o grafeno no cobre para suportar o grafeno após a remoção do cobre. A receita de deposição consiste num *spin-coating* à 1000 rpm durante 60 segundos e cura de 8 minutos à $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Após a remoção do grafeno de um dos lados da folha de cobre, esta é inserida a flutuar sobre a solução de cloreto de ferro, com a face de cobre sem grafeno voltado para baixo (em contato com a solução), Figura 118a.

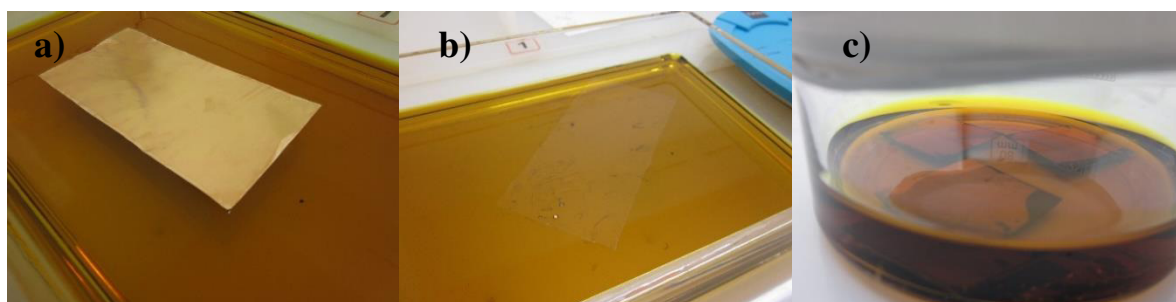


Figura 118 a) Cobre/grafeno/substrato temporário a flutuar, b) grafeno e substrato a flutuar, c) amostras de silício com filme de cobre sob grafeno e substrato temporário. Processos em soluções de $FeCl_3$.

No caso de filme de cobre, este fica submerso na solução (Figura 118c). O cloreto de ferro é preparado a 0.5 M e a duração do processo até desaparecer o cobre em toda a área que contém o substrato temporário é estimada em aproximadamente $1/2$ hora, no caso de folha de cobre e são 2 horas para amostras de filme de cobre. A Figura 118b ilustra o grafeno na solução de $FeCl_3$ a flutuar no substrato temporário sem o catalisador de cobre.

A seguir a dissolução, a amostra segue para um pós-tratamento, onde a película com grafeno é colocada a flutuar numa solução ácida (HCl 2 %) durante 30 minutos para remover resíduos dos metais originados do cloreto de ferro ou catalisador. Em seguida, é colocada em água desionizada (H₂O DI) por 5 minutos. Estes passos de solução ácida e água, repetem-se 5 vezes. No fim, a amostra é armazenada em H₂O DI [76], [205] (Figura 119) e fica à espera do substrato final para transferência.

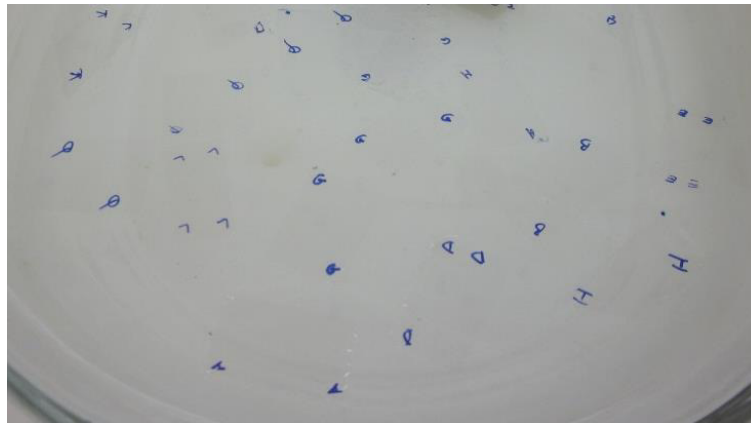


Figura 119 Imagem onde se observa uma quantidade substancial de grafeno/PMMA, cada grafeno com PMMA marcado com caneta de acetato, a flutuar em água DI.

O procedimento de transferência de grafeno é finalizado com o transporte do grafeno no substrato temporário para o substrato final (Figura 120).

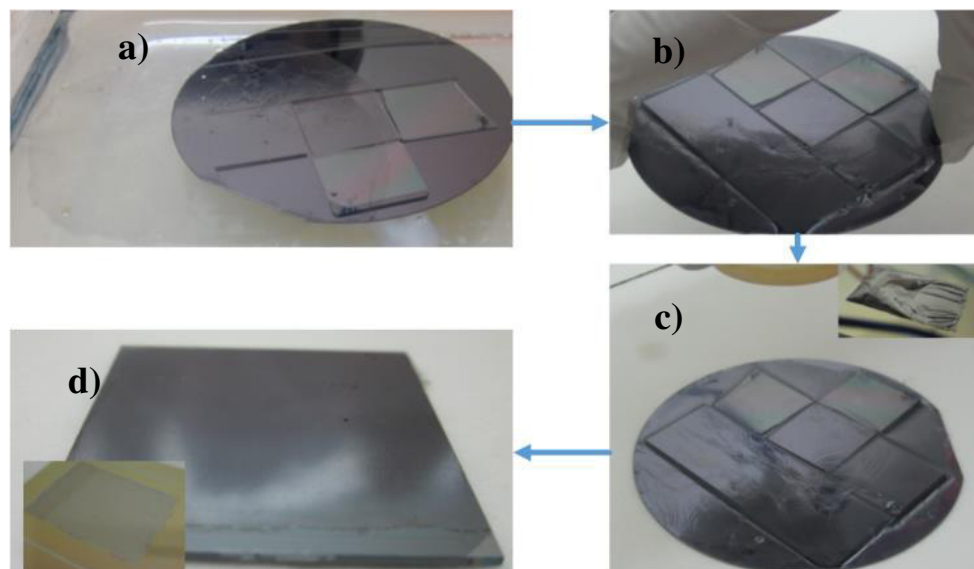


Figura 120 Processo de transferência: a) grafeno+PMMA a flutuar em água; b) grafeno+PMMA transferido com excesso de água na interface com o substrato final; c) fluxo na vertical de nitrogénio para remoção do excesso de água na interface; d) grafeno+PMMA planificados na superfície do substrato final.



Este processo é executado em água desionizada. O processo é delicado e, com o auxílio de fluxo de nitrogênio, a água é removida entre o grafeno e o substrato final. Este passo do processo de transferência consiste em:

- i) secagem da amostra após a transferência, com o substrato temporário;
- ii) remoção do substrato temporário em solventes orgânicos, como clorofórmio e acetona;
- iii) tratamento térmico para limpeza do grafeno sem substrato temporário.

6.2.1. Análise da ordenação dos processos de plasma de O₂ e deposição de PMMA

A deposição do substrato temporário seguida da remoção do grafeno pelo plasma de oxigênio no lado indesejado (onde se dissolve o cobre) e a ordem inversa desse processo foram analisadas.

Na Figura 121a se apresenta a imagem ótica da superfície do grafeno no substrato final com processo na ordem definida por deposição do substrato temporário (PMMA 600 nm) seguido por plasma de O₂ do grafeno no lado indesejado. A qualidade da superfície do grafeno não é limpa, verificam-se muitos resíduos de PMMA e buracos no grafeno.

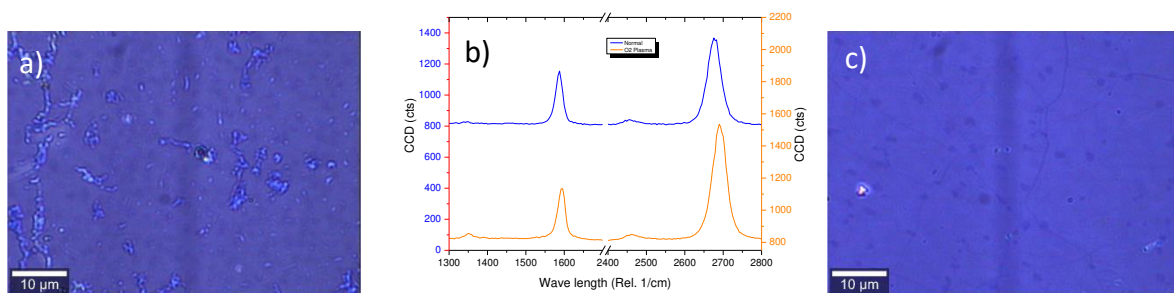


Figura 121 a) Imagem ótica da superfície do grafeno após transferência, com a ordem do processo de pré-tratamento realizada por deposição de PMMA seguida por remoção do grafeno no lado oposto; b) espectro Raman de ambas amostras no estudo da ordem do processo de pré-tratamento, azul da imagem da esquerda e laranja da imagem da direita; c) superfície do grafeno após transferência, com a ordem do processo de pré-tratamento realizada pela remoção do grafeno no lado onde sofre a dissolução do cobre seguida pela deposição do PMMA no lado oposto, sobre o grafeno.

A Figura 121b contém os espectros Raman do grafeno obtido com dois processos diferentes, azul iniciado por deposição do PMMA e em laranja iniciado pelo plasma de O₂, comparando-se o grafeno monocamada em ambos processos.

A Figura 121c contém a imagem limpa da superfície do grafeno após transferência com processo ordenado por plasma de O₂ do grafeno no lado indesejado seguido por *spin-coating* do PMMA. Assim, o processo iniciado pelo plasma de O₂ do grafeno mostra ser mais eficiente,

evitando o procedimento de adesão do PMMA em substrato com grafeno no preparo da amostra no processo de remoção do grafeno em plasma, não gerando esfoliação do PMMA. Apesar dos espectros Raman serem parecidos, a cobertura é de melhor qualidade na segunda amostra, com o processo iniciado por plasma de O₂.

6.2.2. Estudo da temperatura de secagem das amostras depois da transferência

Fez-se análise das temperaturas de secagem das amostras depois da transferência do grafeno para o substrato final e antes da remoção do substrato temporário de PMMA. Foram analisadas três temperaturas: RT, 80 e 180 °C.

As imagens óticas da Figura 122 mostram que à temperatura mais elevada mantem-se a cobertura do grafeno, considerando que todos os espectros Raman para as três amostras são de grafeno monocamada com a mesma quantidade de defeitos. Observou-se que as superfícies de grafeno para as temperaturas mais baixas contêm menos resíduos de polímero comparadas com superfície de elevada temperatura de secagem (180 °C). Assim, o teste seguinte foi fazer a secagem a 120 °C (Figura 123). Essa temperatura de secagem é intermediária entre a boa cobertura com resíduos a 180 °C e com má cobertura e poucos resíduos realizado a 80 °C.

Estudo da temperatura da secagem do grafeno no fim da transferência

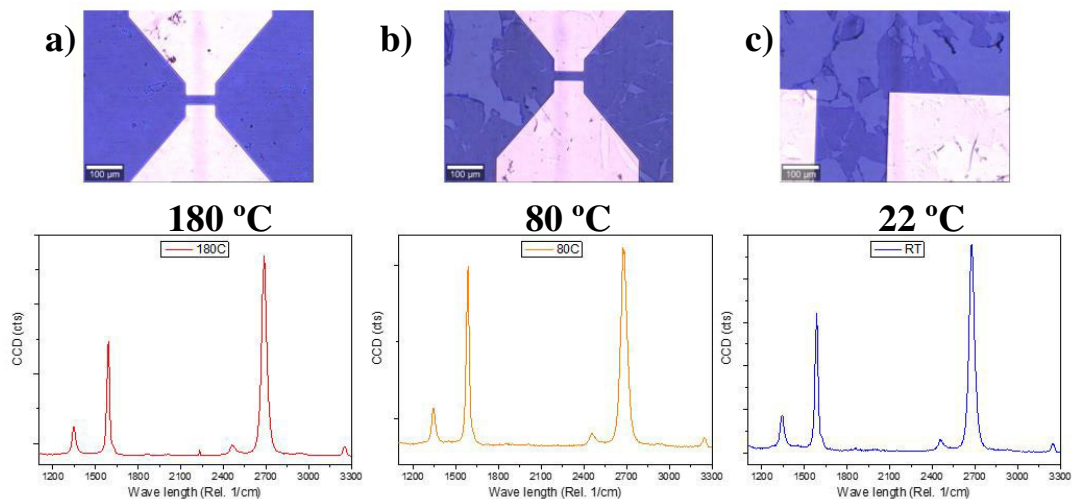


Figura 122 Imagens óticas do grafeno transferido, já sem substrato temporário, sobre substrato final (contatos para fabricação de transístores), com diferentes temperaturas de secagem do substrato temporário durante a transferência: a) secagem a 180 °C, b) secagem a 80 °C, c) secagem à temperatura ambiente (22 °C); d), e) e f) Espectros Raman dos grafenos em a), b) e c), respetivamente.

Observa-se na Figura 123 que a cobertura de grafeno está mais limpa de resíduos de PMMA do que mostrado na Figura 122a, onde a amostra foi aquecida a 180 °C. Esta temperatura não



é alta o suficiente para pirolisar o PMMA na superfície do grafeno. A temperatura de 120 °C para secagem da amostra no substrato final foi adotada como padrão.

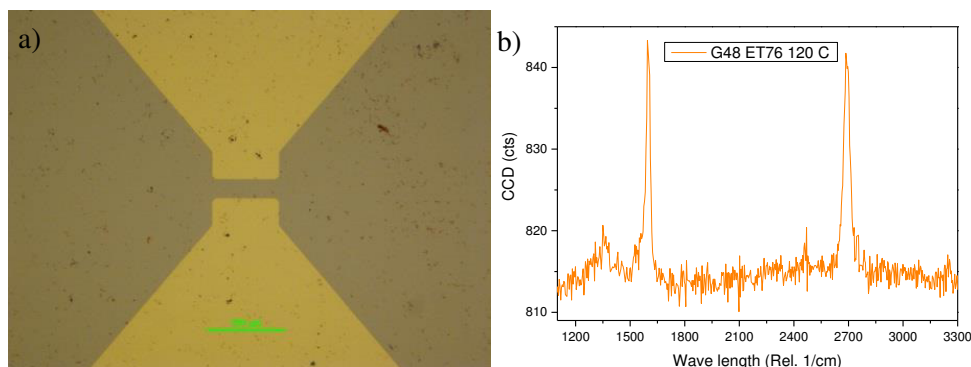


Figura 123 a) Grafeno transferido após remoção do substrato temporário para plataforma de transístor, utilizando processo de secagem a 120 °C; 100 % de cobertura de grafeno, b) Espectro Raman do grafeno da imagem óptica a).

6.2.3. Substratos finais e limpeza por solvente

Para melhorar o conhecimento da adesão do grafeno em vários materiais para a transferência, avaliou-se a qualidade da cobertura do grafeno em diversos substratos finais, como óxidos, substratos flexíveis, ouro e uma amostra de células solares CIGS (*Copper Indium Gallium Selenide*). Analisaram-se os solventes utilizados para limpeza do grafeno no fim da transferência nesse processo, como acetona, clorofórmio e acetato de etilo (como solvente complementar da acetona). As análises de cobertura foram calculadas através de 20 aquisições de espectros Raman distribuídas aleatoriamente na área de cada amostra com 2 x 2 cm². Os resultados estão reunidos na Tabela 18.

Foram utilizados substratos de óxido, como TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, que foram analisados devido a superfície isoladora ideal para fabricação de dispositivos eletrônicos. Os materiais flexíveis foram testados para futuras fabricações de dispositivos flexíveis, como a poliimida (PI), tereftalato de polietileno (PET), fluoreto de polivinilideno (PVDF). O ouro foi estudado do ponto de vista da resistência de contacto com grafeno em dispositivos eletroquímicos e transístores. O CIGS (*Copper Indium Gallium Selenide*) foi usado como substrato final na transferência do grafeno, para estudo da melhoria da eficiência das células solares. A eficiência de qualquer célula solar é dependente da baixa resistência elétrica em série no contacto elétrico transparente com as camadas subsequentes. O grafeno como material condutor e transparente é um potencial material a ser utilizado como parte da camada condutora nas células solares CIGS [201].

Os testes foram executados em duplicado com dois tipos de solventes para remoção do substrato temporário (PMMA): acetona ou clorofórmio. Os resultados na Tabela 18 mostram a excelente qualidade do óxido para adesão do grafeno, como vidro, Al_2O_3 , SiO_2 e TiO_2 , ao contrário do silício. Os resultados deste estudo na Tabela 18 não comprovam alterações na qualidade da transferência com o uso do clorofórmio com solvente do PMMA.

Tabela 18 Qualidade da cobertura de grafeno sobre diferentes substratos finais, Si, TiO_2 , SiO_2 , vidro e Al_2O_3 .

Substrato final	Solvente	Cobertura
Si	Acetona	0 %
SiO_2	Acetona	80 %
TiO_2	Acetona	100 %
Vidro	Acetona	95 %
Al_2O_3	Acetona	80 %
Si	Clorofórmio	0 %
SiO_2	Clorofórmio	100 %
TiO_2	Clorofórmio	95 %
Vidro	Clorofórmio	95 %
Al_2O_3	Clorofórmio	80 %

O ouro é o material usado nos contatos do transistor de grafeno, devido a sua condutividade elétrica e estabilidade química. O material utilizado no canal do transistor é grafeno. O grafeno é padronizado sobre o óxido de silício (dielétrico da porta) e os contatos do dreno e fonte do transistor. A continuidade do circuito é feita com a padronização do grafeno sobre o canal e os contatos. A fabricação do grafeno sobre os contatos não permite a falha de continuidade elétrica do grafeno até os contatos.

Mapeou-se o grafeno sobre o dielétrico e os contatos por espectroscopia Raman. Através do mapa de espectros Raman (Figura 124), observa-se uma excelente adesão do grafeno à superfície do ouro, sendo comparável a cobertura em SiO_2 .

A amostra da esquerda foi submetida à remoção do substrato temporário de PMMA por solução de acetona e a amostra da direita por clorofórmio. Os espectros Raman foram adquiridos em três etapas de limpeza, ao fim de uma hora, 4 horas e 22 horas, como ilustram os espectros das Figura 125a e Figura 125c. Não se verificam diferenças na cobertura e na qualidade do grafeno, comparando os solventes, porém verifica-se o aumento de defeitos com a longa exposição do grafeno nos solventes (22 h). Verifica-se boa adesão do grafeno no CIGS.

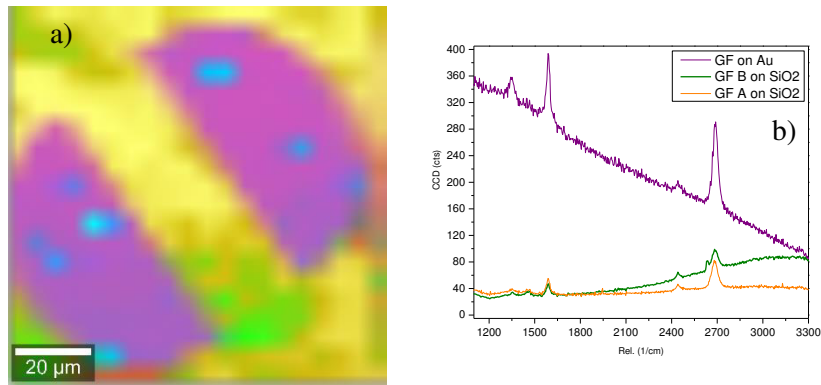


Figura 124 a) Mapa de espectros Raman do grafeno, onde o grafeno foi transferido sobre ouro (contatos do transístor, roxo) e óxido de silício (substrato isolador dos transístores, verde e amarelo), b) espectros Raman representativos do mapa da figura a). Raman: Witec – Laser 532 nm, 1.5 mW de potência do laser, lente de magnitude 100 x, 1 aquisição por ponto de 1.5 segundos.

Fez-se a transferência para células solares CIGS, mostrada na imagem ótica da Figura 125b.

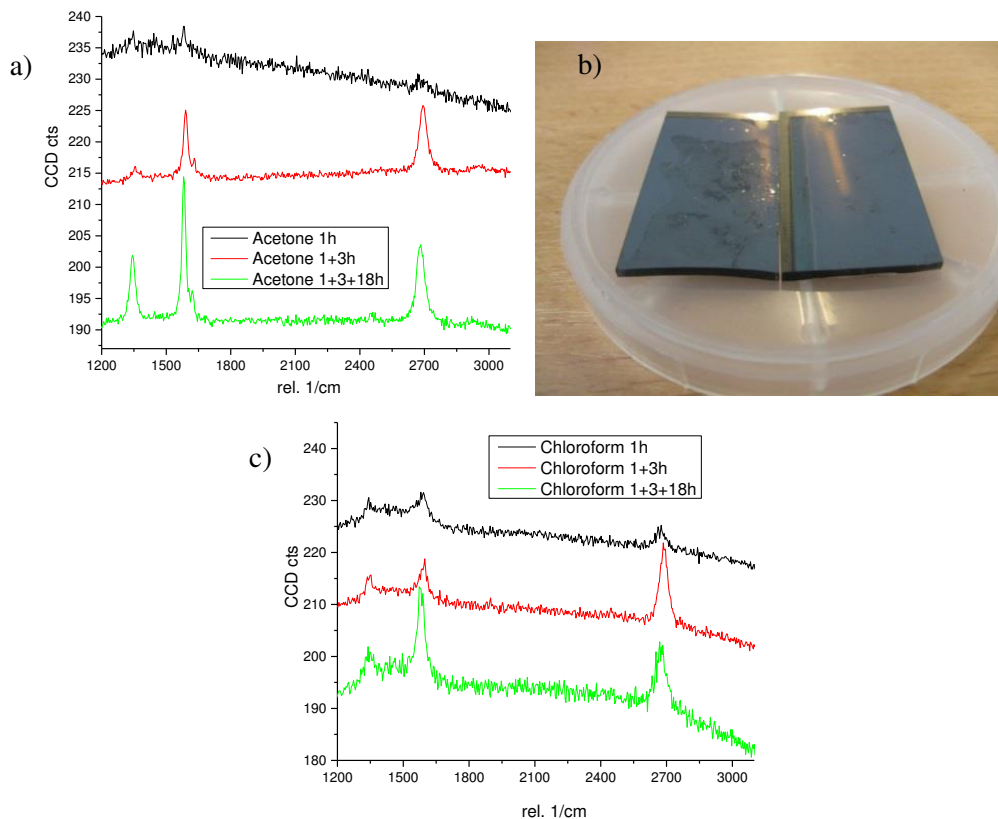


Figura 125 a) Espectros Raman do grafeno da amostra da esquerda, submetida à remoção do substrato em solvente de acetona, durante 1 hora, 4 horas e 22 horas, b) imagem ótica do grafeno sobre células solares CIGS ($Al_2O_3+Mo+CIGS+Grafeno$), tratadas com acetona (esquerda) e clorofórmio (direita), c) espectros Raman da amostra da direita com processos de remoção do PMMA de 1 hora, 4 horas e 22 horas.

Substratos flexíveis foram testados na transferência, como ilustra a Figura 126 de espectros Raman para substratos do tipo PVDF, PI e PET. Devido ao material flexível, o foco ótico para espectroscopia Raman não é trivial, sendo necessário muitas medições para qualificar a análise de cobertura do grafeno sobre estes substratos. Observa-se a presença dos picos de grafeno no

PVDF, porém na PI e no PET observou-se a presença também dos picos relacionados ao PI e PET respectivamente.

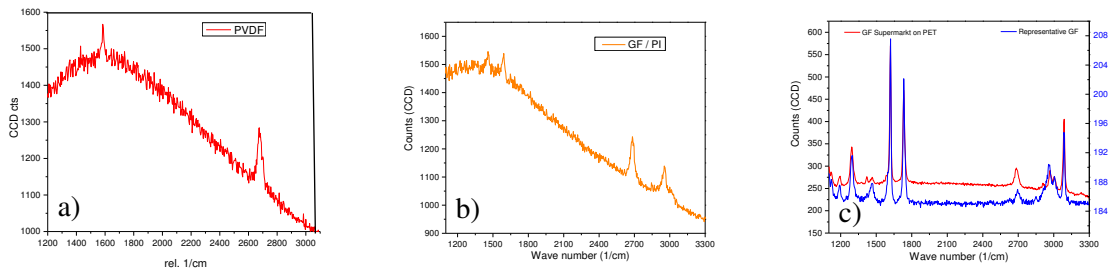


Figura 126 Espectros Raman do grafeno sobre os materiais flexíveis; a) PVDF; b) PI; c) PET.

A Figura 127 representa a qualidade da cobertura nos substratos finais de grafeno utilizados no estudo de transferência.

Os resultados estão em função do aspecto representativo da superfície das amostra por espectroscopia Raman e microscopia ótica

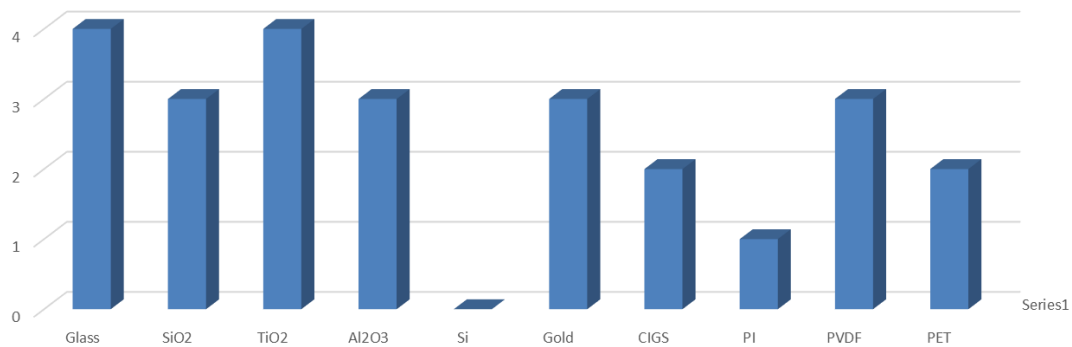


Figura 127 Diagrama de barras para qualidade de cobertura do grafeno sobre os substratos estudados. Índice 4 no eixo vertical representa cobertura maior que 90 % com grafeno, 3 representa cobertura maior que 50 %, 2 representa cobertura maior que 20 % e 1 cobertura menor que 20 %.

Para tratamento complementar foi estudado um solvente adicional na limpeza da superfície do grafeno [206]. O procedimento de limpeza com dois solventes é mergulhar o dispositivo de grafeno em acetona por duas horas, passar por água DI por 1 minuto e em seguida mergulhar no solvente adicional por tempo específico de cada solvente, todos os passos a temperatura ambiente. Avaliou-se o dispositivo através da curva eletrônica de transferência do transistor de grafeno, GFET, como se observa na curva da Figura 128 em preto. Após a medição elétrica, mergulhou-se o dispositivo em acetato de etilo por mais duas horas. Extraiu-se a segunda curva de transferência do GFET, como se verifica na Figura 128 em roxo.



Este resultado da Figura 128 não é representativo, estatisticamente, porém mostra como o segundo solvente pode melhorar, em alguns casos, a qualidade da limpeza da superfície do grafeno, tornando a curva de transferência mais simétrica.

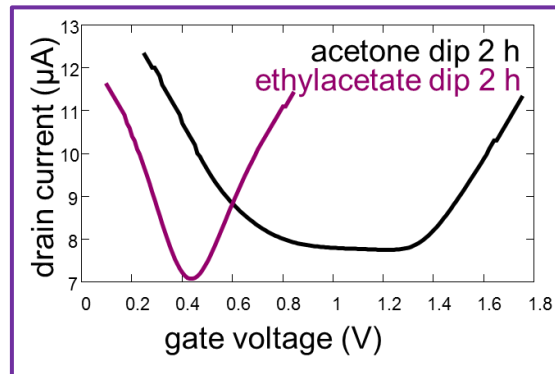


Figura 128 Curvas de transferência do dispositivo GFET com a primeira limpeza com acetona (preto) e a segunda limpeza com acetato de etilo (roxo).

6.3. Efeito do uso de diferentes substratos temporários

A deposição de um substrato temporário faz-se necessária para suportar o grafeno (visto que o substrato catalisador será removido no passo posterior) em todo processo de transferência. Apesar do grafeno ser um material altamente resistente mecanicamente, faz-se necessário o uso de um substrato de suporte (temporário) devido ao grafeno ser um material planar.

Para além de conferir suporte mecânico, o substrato temporário ajuda a visualizar a película durante os processos. Os substratos temporários podem ser filmes poliméricos ou metálicos. O estudo do tipo de substrato temporário tem como objetivo aumentar a qualidade de limpeza da superfície do grafeno após a transferência, analisando os resíduos sobre o grafeno. Estudou-se a deposição dos seguintes substratos temporários: PMMA, AZ1505 e ouro. Estes substratos são depositados por *spin-coating* (600 nm de PMMA e 600 nm de AZ1505) e *sputtering* (100 nm de ouro).

O lado remanescente com grafeno, ou seja, o lado de baixo da folha de cobre com grafeno no processo com plasma de oxigênio, é virado para cima e montado com o mesmo procedimento que no plasma de O₂, sobre um suporte de silício e fita adesiva *kapton* nas bordas. O processo com *spin-coating* é mostrado na Figura 129.

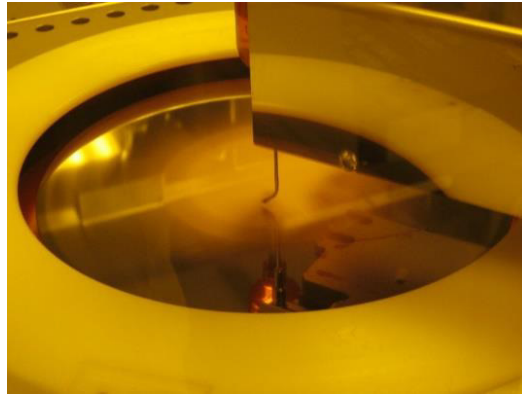


Figura 129 Spin-coating para deposição de resist na sala limpa do INL.

6.3.1. Análise do ouro 100 nm como substrato temporário

O filme de ouro é depositado sobre o grafeno no cobre (Figura 130a). Após a transferência, o ouro é removido por solução de iodeto de potássio KI (Figura 130b). A cobertura não apresenta buracos, porém o grafeno apresenta defeitos (Figura 130c), que podem ser originados no *sputtering* do ouro sobre o grafeno. Outro fator de geração de defeitos pode ser devido a deformação da superfície plana do grafeno, gerada pela fragilidade da fina camada de ouro que se fragmenta com facilidade.

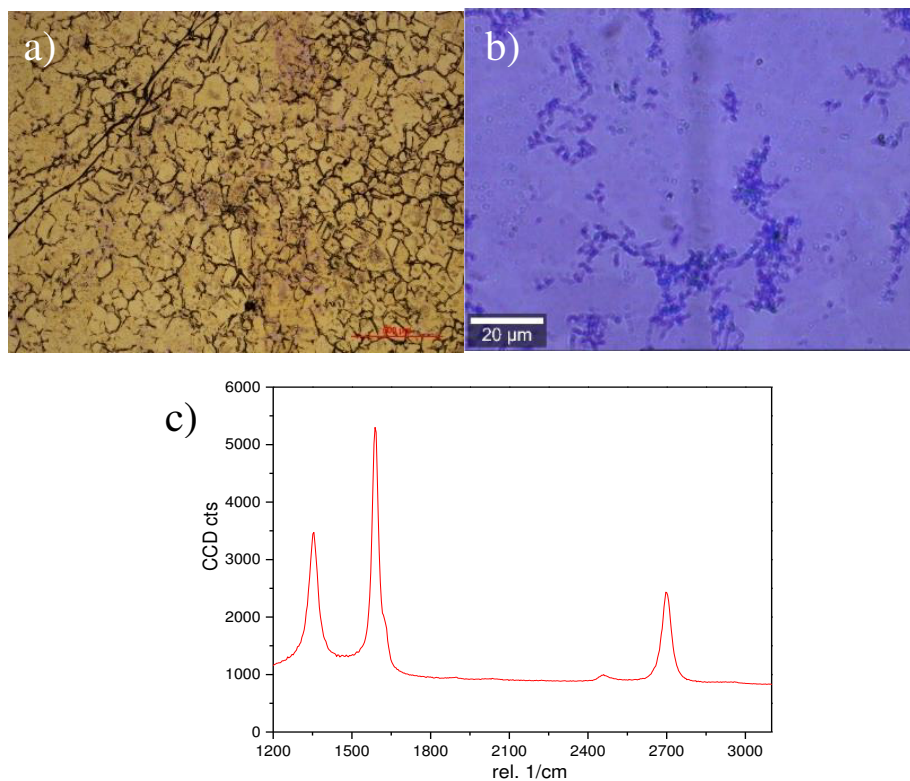


Figura 130 a) Filme de ouro a cobrir o grafeno, b) grafeno transferido e o ouro removido por solução de KI, c) espectro Raman representativo da área do grafeno após transferência e remoção do substrato temporário.



6.3.2. Análise do PDMS 5 mm como substrato temporário

O PDMS (Dimetil polissiloxano) como substrato temporário é removido manualmente, sem a necessidade de soluções aquosas (solventes). A utilização deste substrato temporário (Figura 131a) permite uma transferência seca do grafeno, ao contrário dos outros substratos temporários que utilizam soluções aquosas para a sua remoção. A remoção do PDMS após a transferência é feita mecanicamente gerando esfoliação do grafeno. Como se observa na Figura 131b dos espectros Raman das áreas com e sem grafeno, e na Figura 131c com a imagem ótica das zonas representadas no espectro Raman, não há uma cobertura uniforme de grafeno.

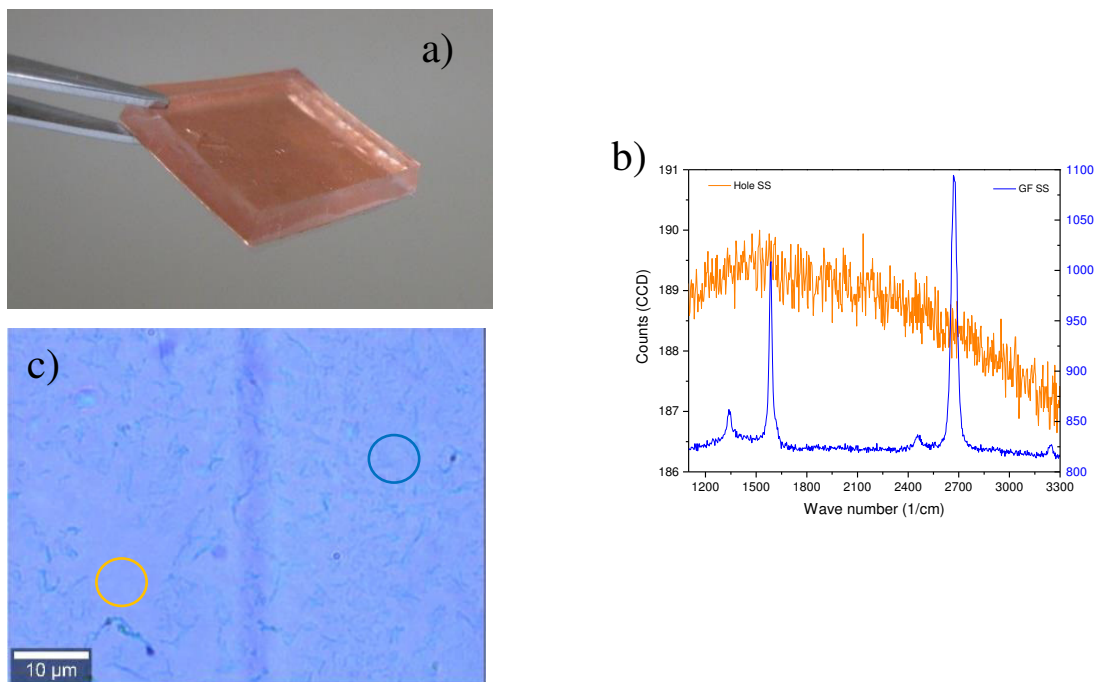


Figura 131 a) PDMS 5 mm sobre grafeno e a folha de cobre AA; b) Espectro Raman das zonas correlacionadas a cores com a imagem ótica em c), após a transferência; c) Imagem ótica do grafeno transferido, após remoção do PDMS.

6.3.3. Análise de dupla camada de polímero de AZ1505 600 nm + PMMA 600 nm como substrato temporário

O substrato temporário utilizado neste caso é uma dupla camada de polímeros (AZ1505 com 600 nm sob o PMMA com 600 nm) depositados por *spin-coating*. Observou-se no decorrer desta tese que, a remoção do AZ1505, após a litografia do grafeno, permite uma superfície de grafeno limpa. Sendo assim, a análise de transferência do grafeno e PMMA com camada sacrificial de AZ1505 foi realizada.

O resultado é mostrado nos espectros Raman da Figura 132b do processo com PMMA e com AZ1505+PMMA. A imagem ótica do grafeno sobre SiO₂ da amostra transferida somente com PMMA é mostrada na Figura 132a. A imagem ótica contém em destaque uma zona sem grafeno (amarelo) e resíduos do substrato temporário (verde).

Observa-se que a utilização do *resist* AZ1505 antes do PMMA, como camada sacrificial (resultando num substrato temporário com 1.2 μm) torna a remoção do substrato temporário mais limpa, como ilustram a Figura 132c e o espectro Raman da Figura 132b (vermelho) mostra que ambos processos com e sem AZ1505 não danificam o grafeno.

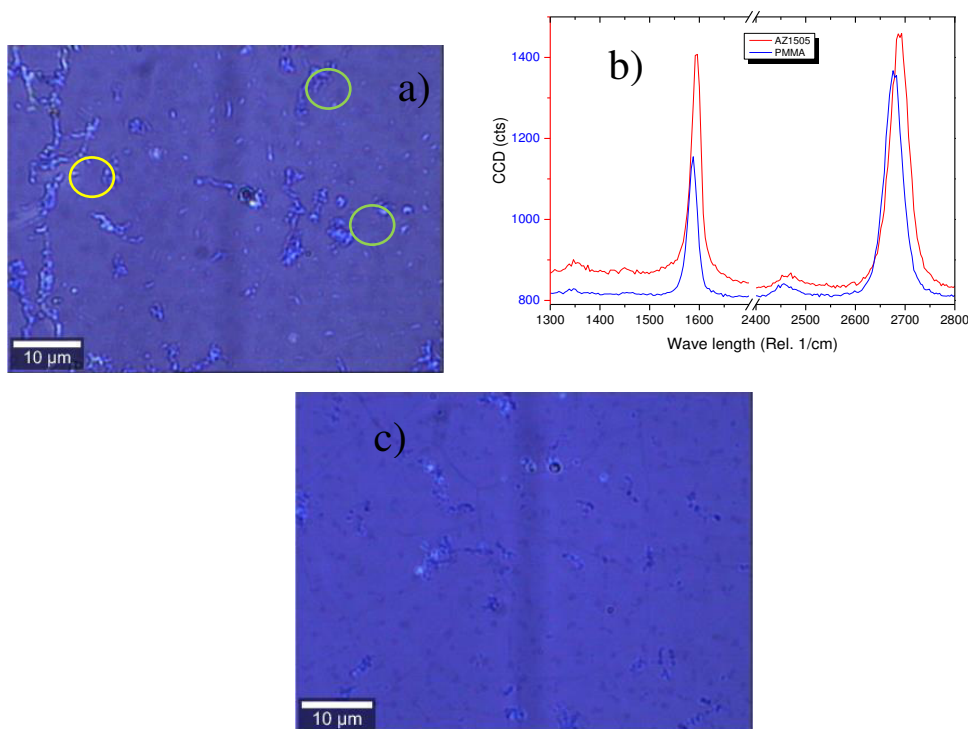


Figura 132 a) Cobertura do grafeno após remoção do PMMA por acetona, área sem grafeno em destaque a amarelo e resíduos de PMMA a verde, b) espectro Raman do grafeno após a transferência e limpeza dos substratos temporários PMMA 600 nm (azul) e AZ1505 + PMMA (1200 nm) (vermelho), c) cobertura do grafeno após transferência e limpeza do AZ1505 e PMMA.

6.4. Casos especiais: flocos de grafeno, grafeno suspenso

6.4.1. Transferência de flocos de grafeno

Grafeno que cobre parcialmente a superfície do substrato na deposição é analisado. Estas amostras foram crescidas na empresa fornecedora do sistema de deposição, EasyTube 2000 FirstNano CVD Corporation (Figura 133).

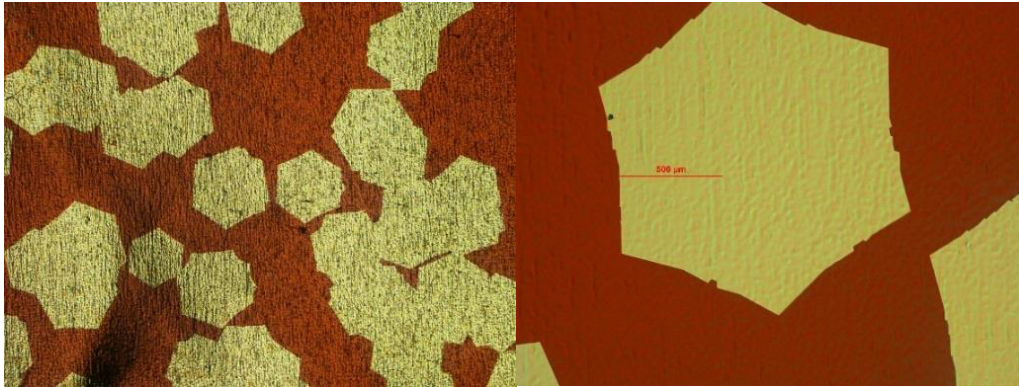


Figura 133 Imagens óticas da folha de cobre parcialmente coberta com grafeno.

A estratégia para o crescimento de grandes domínios monocristalinos é o controlo e redução da densidade centros de nucleação no cobre. A temperatura de deposição de 1020 °C permite uma cristalização do grafeno em formato compacto, como mostrado no capítulo da deposição do grafeno. O crescimento parcial das cristalites são alcançados com a interrupção dos precursores durante o crescimento. A remoção da amostra em temperaturas elevadas permite o congelamento da estrutura mais perfeita obtida a elevada temperatura.

Análise por espectroscopia Raman é mostrada na Figura 134, sobre a amostra de grafeno de formato hexagonal suportada na superfície do óxido de silício, depois da transferência.

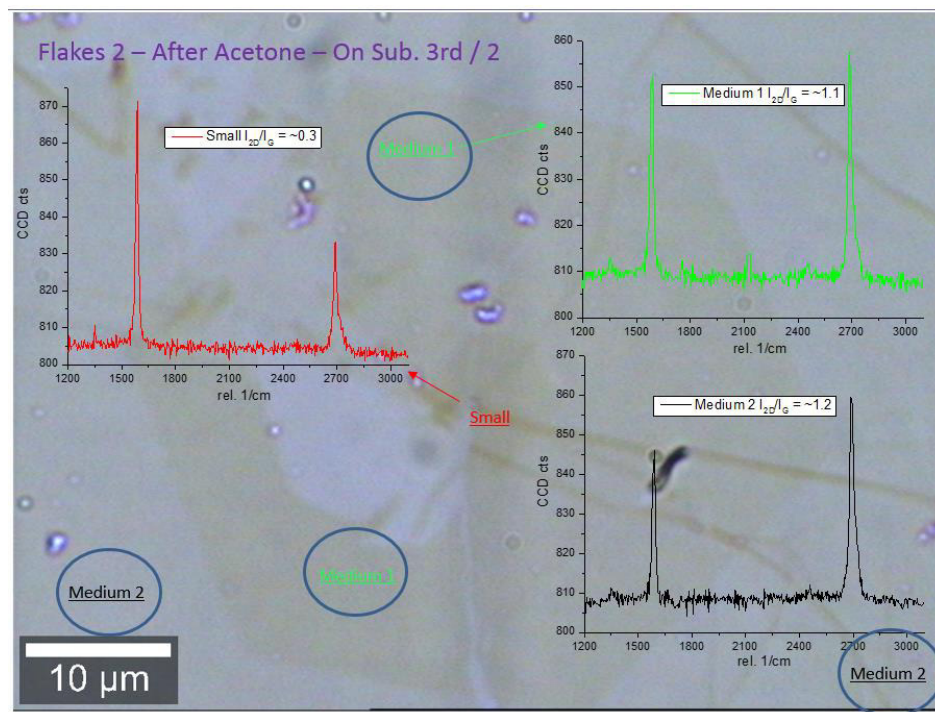


Figura 134 Imagem de 3 núcleos de crescimento de grafeno e o espectro Raman das respectivas áreas periféricas.

Verifica-se a estruturação do grafeno em formato hexagonal em torno do ponto central de nucleação. Esta análise mostra a formação de 3 núcleos de crescimento do grafeno na mesma área, consequentemente o grafeno no centro tem 3 camadas, o intermediário 2 camadas e o periférico 1 camada de grafeno, como se observa no espectro Raman e na relação de alturas entre I_{2D} e I_G . Para uma camada de grafeno, verifica-se que o $I_{2D}/I_G = \sim 2$, para 2 camadas o $I_{2D}/I_G = \sim 1$ e para 3 camadas o $I_{2D}/I_G = \sim 0.5$.

6.4.2. Amostras de grafeno suspensas

Amostras de grafeno crescido por CVD foram transferidas para grades de microscopia eletrônica de transmissão (TEM, *Transmission Electron Microscope*) com o objectivo de caracterizar a qualidade do grafeno suspenso. O substrato de grade é estruturado em cobre, com buracos de área $7 \times 7 \mu\text{m}^2$, como se observa na imagem ótica da Figura 135a. O grafeno é transferido para a grade seguindo o protocolo habitual, exceptuando o passo usado para extrair a água existente entre o substrato e o grafeno, pois a grade do substrato permite o dreno natural da água na interface, ou seja, no protocolo de transferência não foi utilizado o passo usando fluxo de N_2 .

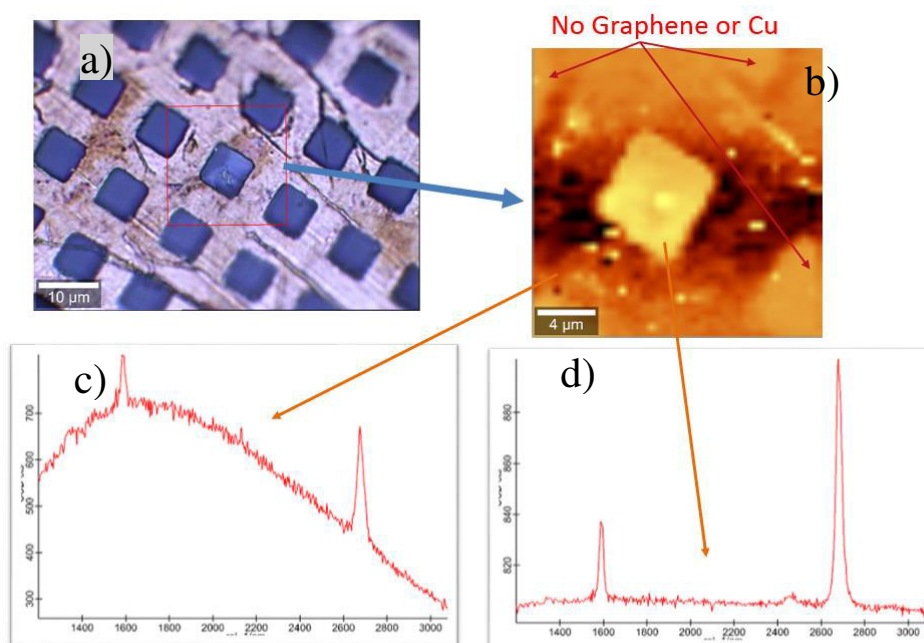


Figura 135 a) Imagem ótica da grade TEM com grafeno onde o quadrado vermelho corresponde à área analisada, b) mapa Raman da área analisada, c) espectro Raman do grafeno no cobre e d) espectro do grafeno a flutuar na grade de TEM.

O grafeno nas grades foi analisado por espectroscopia Raman, utilizando o sistema Witec na configuração de “*large Area Scan*”. As medidas foram efectuadas numa área de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ com resolução de $1 \mu\text{m}^2$ e tempo de aquisição de 0.5 segundos, resultando desta medida 400



espectros Raman. A excitação utilizada foi o laser 633 nm com uma potência de 1.5 mW. Na Figura 135b apresenta-se, na forma de mapa Raman, a intensidade do modo 2D do grafeno onde é bem visível o contraste entre a região onde existe grafeno suspenso e a região onde o grafeno não está suspenso, ou seja, onde está sobre o cobre.

O mapa Raman da intensidade do modo 2D apresentado foi construído usando a ferramenta denominada “Filters- intensity” e o resultado é que a cor de cada pixel na imagem no mapa está associada à intensidade do modo 2D. Assim, as regiões mais claras correspondem a uma elevada intensidade do modo 2D e as zonas mais escuras a uma menor intensidade do mesmo modo. Para esta análise e para eliminar a influência da luminescência do cobre utilizou-se a seguinte equação empírica:

$$\text{Equação 48} \quad \text{Cor} = aH_{2D} - b \frac{H_L}{H_{2D}} + (H_{2D} + H_L)^n$$

Nesta equação H_{2D} corresponde à intensidade máxima normalizada na faixa do modo 2D (de 2600 a 2800 cm^{-1}) e H_L é a intensidade máxima normalizada da faixa de luminescência (declive) na região entre 1800 e 2350 cm^{-1} correspondente ao cobre. Assim, este termo H_L/H_{2D} , corresponde à intensidade relativa do modo 2D quando o grafeno está sobre o cobre. A constante a é um fator de normalização (0 a 1), b é uma constante de fator degenerativo (0 a 0.5) e o terceiro termo representa uma constante de valor 0 ou 1 para existência de luminescência ou grafeno, ou seja 1 para a existência de grafeno ou cobre, sendo n um expoente muito pequeno tornando os valores normalizados diferente de zero em 1. Estes termos possibilitam gerar uma escala para o mapa Raman dos picos normalizados com valores possíveis para: Vazio, Cu, grafeno no Cu e grafeno.

Esta equação permite identificar o grafeno flutuante com valor do pixel em 2 (amarelo), o grafeno sobre o cobre com valor de pixel 1.5 (alaranjado), o cobre sem grafeno com valor de pixel 0.5 (castanho) e o vazio que é igual a 0 (preto). A imagem Raman de intensidades é então extraída e transformada pelo ajuste da Equação 48, e o resultado é o ilustrado na Figura 135b. Na Figura 135c e Figura 135d são apresentados os espectros representativos da área analisada. O grafeno assim transferido apresentava uma relação de intensidade de picos 2D e G (I_{2D}/I_G) da ordem de 3, indicando monocamada de grafeno.

6.5. Transferência por eletrólise (processo alternativo)

A eletrólise é um processo não destrutivo do substrato catalisador, ou seja, o catalisador pode ser reutilizado. O processo de transferência por eletrólise do grafeno na folha de cobre permite

o aproveitamento dos grafenos em ambos os lados da folha [20], [207]. Tal como no processo de dissolução do catalisador, o uso de um substrato temporário polimérico faz-se necessário no processo por eletrólise.

Na eletrólise, os dois lados da folha de cobre são utilizados na transferência, sendo assim, deposita-se substrato temporário (PMMA) em ambos lados, como ilustra a Figura 136a. No cátodo, eletrodo negativo, há formação de H_2 para geração de bolhas entre o grafeno e o catalisador (neste caso utilizou-se somente o cobre). No outro eletrodo, ânodo, é utilizado um fio de platina (Figura 136b). O processo consiste na eletrólise de água, seguindo as seguintes semi-reações de cátodo (Equação 49) e ânodo (Equação 50), onde ocorre a formação de bolhas de hidrogénio na interface entre o substrato catalisador e o grafeno, separando o grafeno do substrato catalisador [207]. A solução aquosa de eletrólito pode ser persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$), sulfeto de potássio (K_2SO_4) ou óxido de sódio (NaOH) [204], [207].

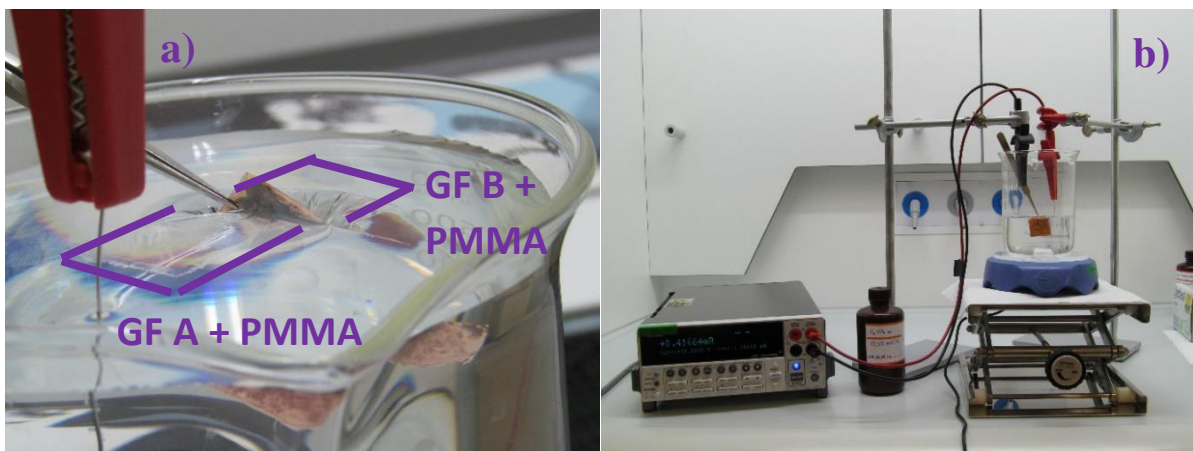


Figura 136 a) Grafeno com substrato temporário, removido do catalisador, b) Esquema de eletrólise no INL, com solução de persulfato de potássio.

A tensão elétrica aplicada entre os eletrodos, pode ir de 0.1 V até 1 V, em solução aquosa de sulfato de potássio [0.05 mM] ou NaOH [1 M].

O processo não dissolve o cobre, permitindo a realização de novas deposições nestes catalisadores usados. Resultados da reutilização do cobre foram publicados na literatura e estão mostrados no capítulo de transístores de porta sólida. Após a eletrólise, o grafeno é armazenado em água DI, como no processo de dissolução do catalisador, para aguardar a transferência para o substrato final.



6.6. Conclusão: dissolução vs eletrólise

O resultado comparativo para o método de transferência (dissolução e eletrólise) foi realizado, utilizando as soluções de cloreto de ferro [0.48 M] para dissolução e hidróxido de sódio [0.25 M] para a eletrólise (Figura 137a e Figura 137c).

Os espectros Raman na Figura 137b representam monocamada de grafeno similares em ambos os processos, porém as imagens óticas da cobertura, Figura 137d e Figura 137e, indicam melhor cobertura para a dissolução, comparando com a transferência do grafeno pelo método da eletrólise.

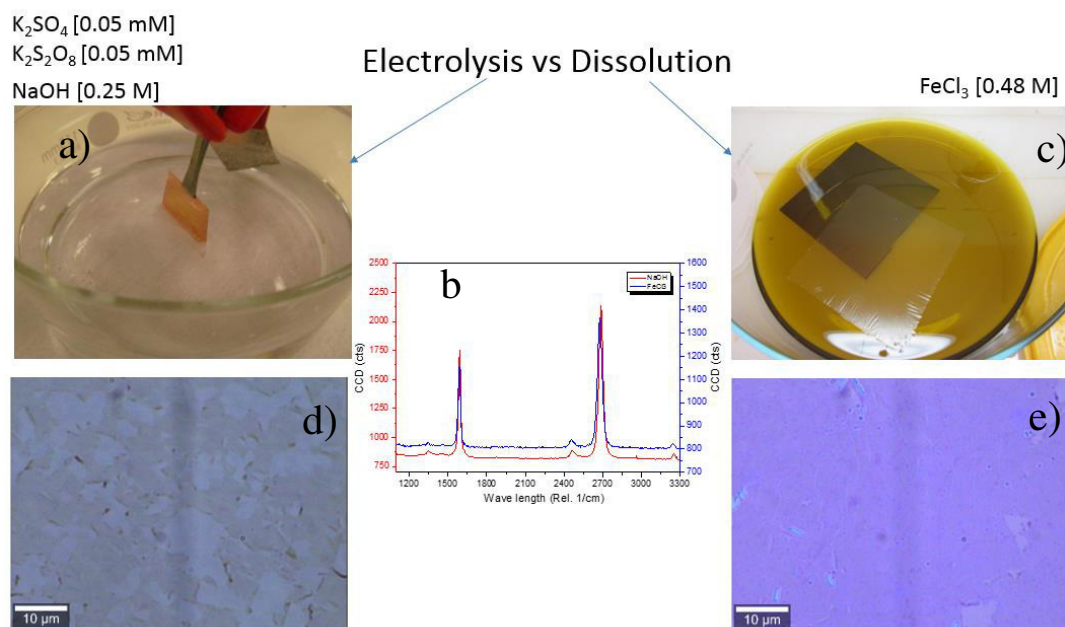


Figura 137 a) Esquema da eletrólise; b) espectros Raman representativos do grafeno nos dois processos; c) esquema de dissolução do cobre; d) Cobertura do grafeno (cinza escuro ~50 %) após a transferência por eletrólise; e) cobertura do grafeno (roxo escuro ~95 %) após a transferência por dissolução.

O processo por eletrólise é mais barato e de curta duração, permite a reutilização do cobre, o que faz dele o mais promissor para a utilização industrial, em grande escala. Porém, a cobertura do grafeno é mais baixa, sendo necessário um trabalho de otimização importante antes de poder ser utilizado em métodos industriais de fabricação. A esfoliação observada é causada pelas forças mecânicas em solução, forçando o grafeno/PMMA a flutuar na solução, sendo assim, gera-se esfoliação do grafeno ligado ao cobre submerso durante o processo (Figura 137a).

Conclui-se que para estudos de transferência faz-se necessário mais testes do método de transferência por eletrólise. Para fabricação em larga escala de dispositivos eletrônicos para

testes biológicos padronizou-se o método de transferência por dissolução como o método padrão desta tese.





CAPÍTULO 7

7. Transístores de grafeno

Os transístores são dispositivos que contêm um canal para passagem de corrente elétrica cuja resistência é modulada por uma via independente, operada por corrente elétrica (transístor de junção bipolar, BJT – *Bipolar Junction Transistor*) ou por tensão elétrica (transístor por efeito de campo elétrico, FET – *Field Effect Transistor*). Os transístores são caracterizados pela curva de transferência, onde se mede a corrente elétrica na via principal em função do estado da via secundária. No caso do BJT, mede-se a corrente do coletor em função da corrente da base (I_C (I_B)), no FET a corrente entre o dreno-fonte depende da tensão elétrica do contacto da porta (I_{DS} (V_G)). O FET permite manipulação do transístor pela porta sem a passagem de corrente, havendo isolamento entre a porta e o canal. Os dispositivos de grafeno operam com campo elétrico que resulta de V_G , movendo a energia de Fermi para dentro da banda de valência ou condução, devido ao facto do *bandgap* ser zero. Este mecanismo permite aos dispositivos de grafeno alterarem sua condutividade por alteração do nível de dopagem, devido à aplicação do campo eléctrico. Os dispositivos padrão usados em circuitos eletrónicos, baseados em semicondutores com *bandgap* finito, são do tipo PMOS (tipo-p *Metal Oxide Semiconductor*) e NMOS (tipo-n). Estes dispositivos funcionam em inversão, o que quer dizer que se forma um canal de electrões (buracos) por aplicação de $V_G > V_{th} > 0$ ($< V_{th} < 0$) no transístor PMOS (NMOS), entre contactos dopados n (p) bloqueadores de buracos (electrões). V_{th} é a tensão limiar. Assim, só há passagem de corrente I_{DS} para polarização $V_G > V_{th}$ ($< V_{th}$). Quando a polarização é inversa, $V_G < V_{th}$ ($> V_{th}$) não se forma canal e o transístor não conduz ($I_{DS} \sim 0$). Este comportamento é muito diferente do do transístor de grafeno, que tem características ambipolares, ligando sempre que $|V_G| > 0$. Uma outra característica dos transístores PMOS e NMOS que está ausente no GFET é o regime de saturação, em que I_{DS} deixa de depender de V_{DS} para $V_{DS} > V_{DS(sat)}$. No GFET, I_{DS} continua a aumentar com V_{DS} até à disrupção do canal. Todas estas diferenças provêm do facto do grafeno não ter *bandgap* (ou tê-lo igual a zero).

A Figura 138 esquematiza os símbolos utilizados para descrever os transístores de junção bipolar, de efeito de campo e de efeito de campo com base no grafeno (GFET - *Graphene Field Effect Transistor*).

A tensão elétrica da porta que vai modular a condutância do canal de grafeno é aplicada através de um dieléctrico sólido ou líquido.

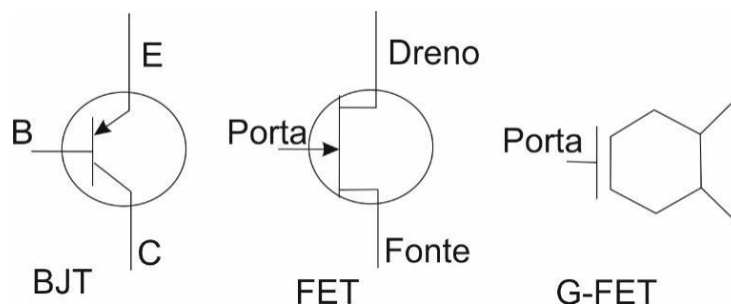


Figura 138 Esquema simbólico do a) BJT, b) FET e c) GFET.

Como as medições são mais triviais com o dielétrico da porta sólido, por não haver necessidade de preparo de solução e manuseio de uma plataforma com elétrodos para contacto com solução, este capítulo concentrou-se no transístor com dielétrico da porta sólido, para avaliar a qualidade do grafeno. No capítulo seguinte, estuda-se o transístor de grafeno com contacto da porta líquido, constituindo a base dos dispositivos biossensores resultantes desta tese.

Neste capítulo, os transístores foram fabricados com várias estruturas diferentes para análise do seu funcionamento, como segue na Tabela 19. A numeração do grafeno é definida pela ordem de fabricação, devido aos testes de crescimento, transferência e litografia do grafeno, os primeiros resultados extraídos de transistor de grafeno foram a partir do processo número 28 (G28).

7.1. Transístores de efeito de campo de grafeno - GFET

A estrutura do transístor de efeito de campo de grafeno (GFET) é feita de acordo com o esquema da Figura 139.

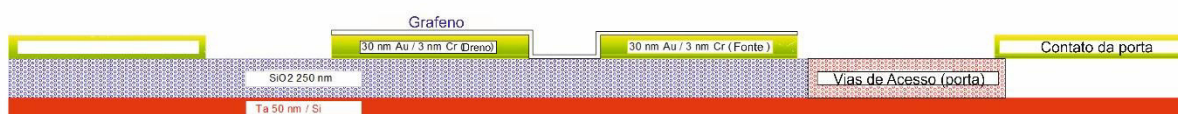


Figura 139 Esquema transversal do transístor de grafeno de porta sólida.

A estrutura padrão consiste no canal de grafeno que liga os contactos do dreno e da fonte e de um meio dielétrico isolador para transportar o campo elétrico resultante da tensão elétrica aplicada no contacto da porta. Esta estrutura pode ser alterada em função do posicionamento do contacto da porta empregado: modelos com *top gate* (contacto da porta superior, fabricado após a litografia do grafeno) ou *bottom gate* (contacto da porta inferior, fabricado antes da transferência do grafeno). O material do dielétrico da porta pode ser óxido de alumínio ou óxido de silício.



Tabela 19 GFETs fabricados e testados nesta tese.

Deposição n ^o	Objetivo	Estruturação do dispositivo	Estruturação do grafeno
	Primeiro GFET		
G28	Estudo de fabricação dos contatos sobre o grafeno.	Porta inferior, dreno e fonte superior	Padronização do grafeno em linha em 21 canais de 20 GFET
G29	Estudo da reciclagem do catalisador com ácido clorídrico e da cobertura em função da geometria do canal do transístor	Porta inferior, dreno e fonte superior	Contatos do dreno, fonte e canais de grafeno individualizados.
G30	Estudo da reciclagem do catalisador com ácido acético e tratamento térmico	Porta inferior, dreno e fonte superior + Reciclagem do cobre com AcOH	Contatos do dreno, fonte e canais de grafeno individualizados.
G37	Dreno e fonte litografados antes da transferência	Dreno e fonte litografados antes do grafeno	Contatos do dreno, fonte e canais de grafeno individualizados.
G38	Estudo do contacto da porta por cima (<i>top gate</i>)	Dreno e fonte litografados antes do grafeno e <i>top gate</i> de Al ₂ O ₃ sobre o grafeno	Contatos do dreno, fonte e canais de grafeno individualizados.
G45	Análise da individualização dos contactos da porta enterrados	Dreno e fonte litografados antes do grafeno + litografia do contato da porta enterrada individualizada	Contatos do dreno, fonte e canais de grafeno individualizados.
G47	Alumina depositada como dielétrico da porta	Dreno, fonte e porta litografados juntos e antes do dielétrico de Al ₂ O ₃ 20 nm	Contatos do dreno, fonte e canais de grafeno individualizados.
G48	GFET padrão para fabricação com tratamento com acetato de etilo	Dreno e fonte litografados antes do grafeno	Contatos do dreno, fonte e canais de grafeno individualizados
G49	Resultados da reciclagem com ácido acético	Porta inferior, dreno e fonte superior + Reciclagem do cobre com AcOH	Contatos do dreno, fonte e canais de grafeno individualizados
G50	Resultados da reciclagem com ácido clorídrico	Porta inferior, dreno e fonte superior + Reciclagem do cobre com HCl	Contatos do dreno, fonte e canais de grafeno individualizados

Inicia-se este capítulo com a descrição do processo de fabrico da estrutura padrão, com óxido de silício como dielétrico da porta, *bottom gate*, os elétrodos da fonte e dreno com 30 nm de espessura, litografados antes do grafeno sobre 250 nm de óxido de silício. Analisou-se a tensão



máxima aplicável na porta pela tensão de rutura (*breakdown voltage*) do dielétrico, o que representa 8.0 MV/cm de tensão de rutura no SiO₂ e no caso da alumina 6.4 MV/cm, o que se traduz em tensões de porta da ordem dos 200 V para SiO₂ com 250 nm e 6.4 V para Al₂O₃ com 10 nm. O grafeno transferido é litografado sobre o dielétrico e os contactos do dreno e fonte.

No esquema na Figura 140, o contacto da porta é feito utilizando uma camada de tântalo de 50 nm, depositada por PVD sobre uma bolacha de silício dopada tipo-p, estando coberto por uma fina camada de óxido de silício de 250 nm depositada por CVD. Ao aplicar a tensão elétrica através de uma via de acesso na superfície da amostra, o campo elétrico é distribuído em todo substrato, como ilustra a Figura 140. A tensão elétrica é aplicada no dielétrico e distribuída pela espessura, resultando num campo elétrico na superfície, como num condensador de placas paralelas, onde a permissividade relativa (ϵ) é de 3.9 e a espessura de 250 nm. Como mostrado a condutância em função da tensão na porta depende da capacitância do dielétrico. A capacitância do dielétrico é descrita pela Equação 51.

$$\text{Equação 51} \quad C = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d} A$$

Onde ϵ_0 é o valor da permissividade no vazio, d é a espessura do dielétrico e A é a área de aplicação da tensão elétrica no canal, ou seja, a área de cobertura de grafeno no canal.

A área sobre a qual se projectou padronizar o grafeno é toda a área do canal definida pela sua largura 75 μm e comprimento 25 μm e ainda sobre os contactos do dreno e da fonte, como é mostrado em destaque branco e com maior proximidade na Figura 140.

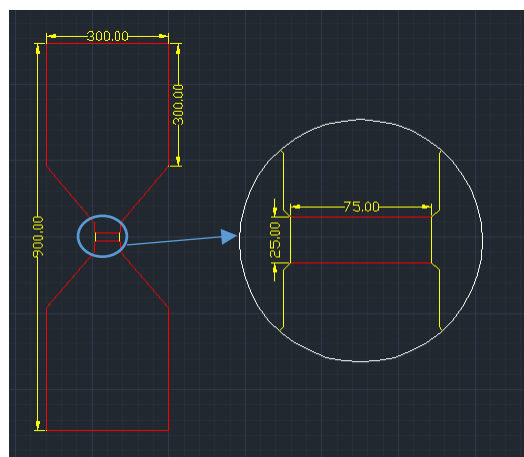


Figura 140 Projeto de fabricação do canal de grafeno e contactos da fonte e do dreno. Em destaque a geometria de um canal de grafeno. Os valores representados encontram-se em μm .

Apesar da área de grafeno padronizada estar localizada no canal sobre o dielétrico, e sobre toda área dos contactos dreno e fonte, para protecção durante a litografia. Porém, o grafeno é

projectado sobre os contactos da fonte e do dreno por duas razões: a primeira para garantir um bom contacto ómico entre fonte, canal e dreno; a segunda, para proteger os contactos no passo de remoção do grafeno por plasma de O₂. Sendo assim, o *resist* para proteger o grafeno protege também os metais, pois o plasma de O₂ ataca o ouro, estragando os contactos.

Os contactos do dreno e da fonte são prolongados em *pads* com dimensões de 300 x 300 µm² para conexão de conectores e cabos para a medição. Para aumentar a resistência mecânica *dos pads* é depositado um segundo filme, espesso, na área onde se liga o conector. O contacto à porta, inserido previamente na bolacha pela deposição de uma camada de Ta de 50 nm, é feito por uma via de acesso, aberta através do RIE, por remoção por iões reativos.

7.2. Fabricação por litografia ótica

Um dos objetivos centrais desta tese foi o desenvolvimento de um processo em sala limpa para o fabrico sobre área elevada de transístores de grafeno, utilizando técnicas *standard* e escrita por litografia ótica convencional. A prova de conceito que constitui o êxito de tal processo será crucial como demonstração da possibilidade do fabrico de dispositivos de grafeno à escala industrial, com elevado rendimento e baixo custo de fabrico.

A sequência do processo de fabrico é mostrada na Figura 141a através de um diagrama de fluxo. O diagrama de fluxo ilustra a sequência de passos para o fabrico dos transístores, tal como mostrado na imagem em secção do dispositivo na Figura 141b. Existem duas vias de fabricação e essas duas vias seguem em paralelo devido à independência dos processos de crescimento e transferência do grafeno, e a fabricação do contacto da porta sobre o substrato. As duas vias se cruzam no momento final de transferência, onde o grafeno é transferido sobre o substrato, seguindo para litografia do grafeno e dos contatos do canal.

Na segunda via de processamento, o substrato de silício é pré-tratado com uma limpeza com água desionizada e um fluxo de N₂. O segundo e terceiro passos são as deposições do contacto da porta enterrado, por *sputtering*, e do dielétrico da porta, por CVD. O quarto processo é a litografia das vias de acesso para o metal do contacto da porta por litografia ótica. Esta via é finalizada pelo corte de pequenos substratos (2.5 x 2.5 cm²) através de *dicing*.

O grafeno é transferido sobre o substrato, seguindo para a remoção do PMMA em acetona. O passo seguinte consiste na litografia ótica do grafeno, seguida de outra litografia, para a definição dos contactos da fonte e do dreno, depositados por *sputtering*.

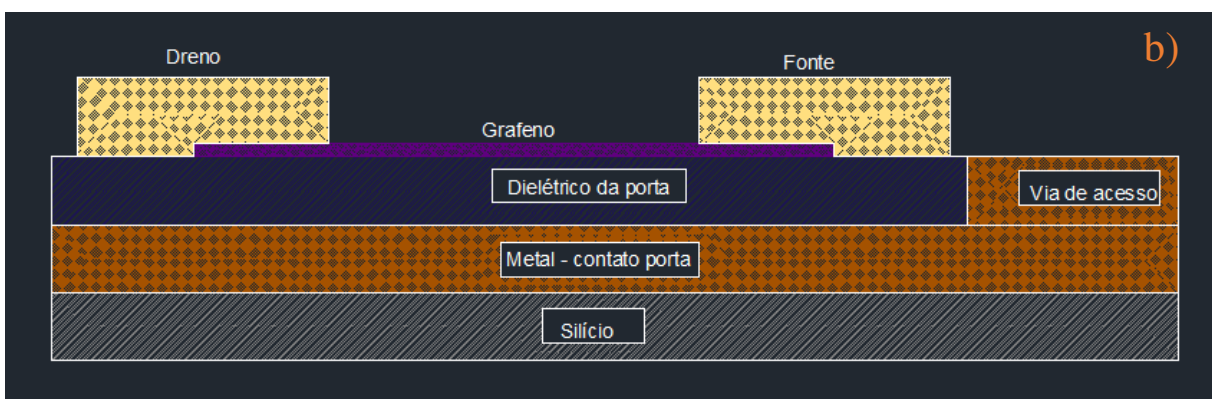
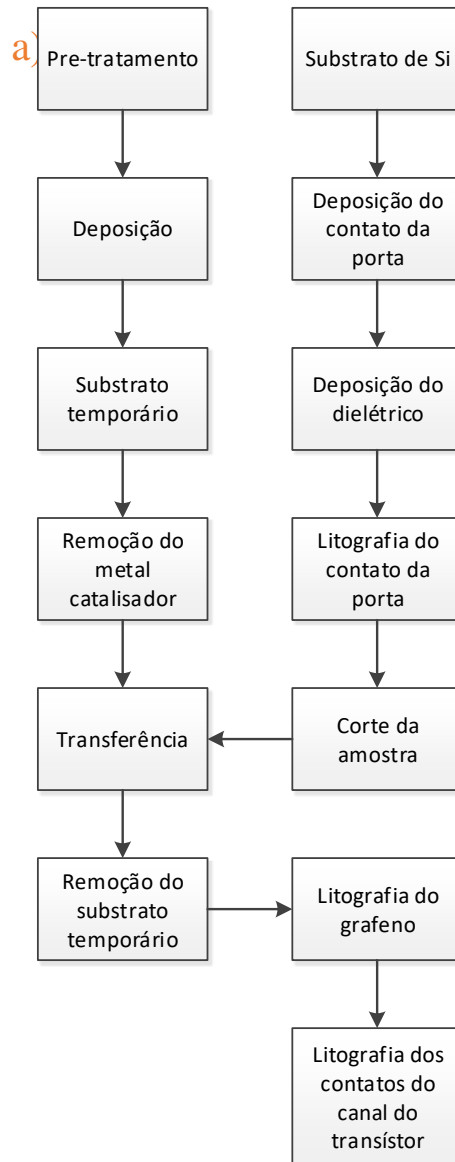


Figura 141 a) Diagrama de fluxo de fabricação do GFET com dielétrico da porta sólido inferior e superior; b) esquema do mesmo transistor.

Estes procedimentos foram definidos inicialmente e alterados conforme os resultados das fabricações sucessivas dos GFET.

A influência de parâmetros resultantes da fabricação na performance dos transistores foi avaliada. Determinaram-se os efeitos da geometria do canal, do tratamento do grafeno após transferência para o transistor, da disposição espacial do contacto da porta, do material dielétrico da porta e da espessura e posição (inferior ou superior ao grafeno) dos contactos do dreno e fonte.

A disposição espacial do contacto da porta obriga à sua fabricação prévia sob toda a estrutura (contacto da porta por baixo, *bottom gate contact*) (Figura 141), ou a uma fabricação posterior sobre a estrutura do canal (contacto da porta por cima, *top gate contact*) (Figura 142).

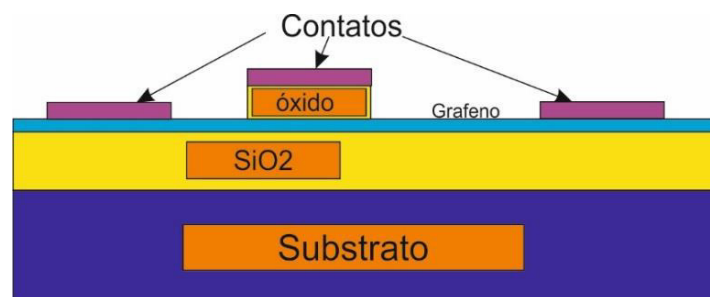


Figura 142 GFET com Al_2O_3 como óxido dielétrico do contacto da top gate (TG).

Sendo assim, neste capítulo explica-se a fabricação dos dois tipos de plataformas, classificadas de acordo com a disposição espacial dos contactos. Começa-se pela estrutura padrão com *bottom gate*, seguindo os passos representados no diagrama de fluxo da Figura 141a.

- i. O contacto da porta, de Ta, é depositado de forma homogênea por toda a área da bolacha de silício de 200 mm de diâmetro, dopada tipo-p, com resistividade entre 8 – 25 Ω .cm e espessura de 705 – 745 μ m. Os 50 nm de espessura do tântalo são depositados sobre 3 nm de Cr para aumentar a adesão, ambas os filmes por pulverização catódica assistida com magnetron. O Cr é depositado sob fluxo de Ar de 25 sccm, fluxo de corrente com controle de potência em 100 W (para corrente de iões de Ar) rotação do suporte de 10 RPM, durante 171 segundos. O Ta é depositado com 50 sccm de fluxo de Ar e controle de corrente catódica em 150 mA, 28 RPM, durante 2050 segundos.
- ii. De seguida, a deposição do dielétrico, SiO_2 , com 250 nm de espessura, é feita por PECVD. Os fluxos de gases são 10 sccm de SiH_4 , 1920 sccm de N_2O e 392 sccm de N_2 , a potência de plasma de 30 W, a 75 $^{\circ}C$, pressão de 900 mTorr, durante 314 segundos.
- iii. Na camada de óxido, as vias de acesso para o contacto da porta são litografadas, através de uma rápida remoção de óxido por DRIE. A definição desta via de acesso é feita por litografia ótica, com geometria de 500 μ m x 500 μ m. Utilizou-se *resist* positivo do tipo



AZ1505 com 600 nm de espessura. No DRIE utilizaram-se fluxos de C_4F_8 de 50 sccm, He de 200 sccm e H_2 de 30 sccm, com uma potência máxima de 2000 W e mínima de 700 W, sob pressão de 5 mTorr, a 100 °C durante 25 segundos. A litografia inicia com um processo de HDMS a 150 °C sob 10 mTorr durante 300 s. A amostra segue para deposição do *resist*, AZ1505 depositado por *spin-coating* em 3500 RPM durante 60 s e curado a 100 °C. A litografia é executada por um laser de 405 nm com controle de focagem e intensidade. A revelação é feita com rotação de 4000 RPM, durante 30 s e em solução de um químico alcalino, AZ400K.

- iv. O grafeno, tal como representado no diagrama da Figura 141a, é transferido para o substrato com os contactos dos transístores e segue para fotolitografia ótica. Após a revelação, passa-se para a remoção das zonas expostas de grafeno, através de plasma de O_2 , com 250 W de potência e fluxo de oxigénio e nitrogénio, sem controle de temperatura, durante 2 minutos.
- v. O substrato segue para a litografia dos contactos do dreno e da fonte, depositados por *sputtering*. O filme de ouro utilizado para os contactos tem espessura de 30 nm e previamente são depositados 3 nm de Cr para melhorar a adesão do ouro ao substrato. O Cr é depositado com 50 sccm de fluxo de Ar e controle de corrente catódica em 150 mA, 28 RPM durante 171 s. O Au é depositado em 625 s, com suporte de amostra em rotação de 28 RPM e 6 sccm de fluxo de Ar e corrente elétrica de 75 mA. A litografia ótica desta camada é realizada por laser de 405 nm e *resist* AZ1505. A revelação é feita durante 60 segundos sob solução alcalina de AZ400K. A remoção é feita por bombardeamento iónico de árgon em alto vácuo. No *ion milling*, a amostra é rodada por 30 RPM, com ângulo de 40 ° dos feixes de iões para atacar o filme fino com estimativa de 300 segundos para 30 nm de Au, incluindo os 3 nm de Cr. A potência utilizada do feixe de iões é de 321 W.

Todas as litografias realizadas nos transístores são feitas por litografia ótica, porém alguns testes foram realizados com litografia por feixe de eletrões para analisar o comprimento submicrométrico do canal de grafeno, cujos resultados serão mostrados mais abaixo, quando se caracterizar o primeiro GFET fabricado.

A Figura 143 mostra uma guia de processo (*runsheet*) descrevendo as etapas de fabricação, enumeradas de acordo com o tipo da etapa. A primeira coluna se refere à ordem dos passos, sendo o algarismo das dezenas uma representação numérica das vias utilizadas para a produção. Nesta figura, a numeração de 1 a 6 refere-se a produção de substratos, de 31 à 35 à deposição



e transferência de grafeno e 51 em diante a produção final da amostra após a transferência. Como se observa, foi estipulado o tempo de fabrico e custo de produção das amostras.

INCL INTERNATIONAL IBERIAN NANOTECHNOLOGY LABORATORY		Thin Film Devices				Time:	Total time	Total Cost
Description: GES + GfET fabrication. Passivation layer						27/04/2016	(hours)	(EUR)
						11/05/2016	89.4	3191.5
Steps	Process step	Equipment	Responsible	Date	Duration (min)	Cost (EUR)		
31	Pre-treatment of catalyst with recycling or not	O ₂ plasma asher / Wet Bench / EasyTube CR	G. Machado Jr.	04/05/2016	10.0	€ 4.93		
32	Deposition	EasyTube T-CVD CR	G. Machado Jr.	04/05/2016	540.0	€ 270.00		
33	Etching of graphene of the opposite side	Plasma Asher CR	G. Machado Jr.	05/05/2016	10.0	€ 5.00		
34	Spin-coat temporary substrate	Track e-beam CR	G. Machado Jr.	05/05/2016	60.0	€ 35.00		
35	Release Graphene with temporary substrate	Wet Bench CR	G. Machado Jr.	06/05/2016	360.0	€ 220.00		
1	Buried gate deposition	Kenositec CR	G. Machado Jr.	27/04/2016	5.0	€ 50.00		
	Buried gate Lithography	DWL / Op. Track / WB USounds / VP / Ion Milling / CR	G. Machado Jr.					
	SiO ₂ deposition	SPTS CVD CR	H. Fonseca					
2	DSG GES less reference Litho	Kenositec / DWL / Op. Track / WB USounds / VP / Ion Milling / CR	G. Machado Jr.	29/04/2016	626.0	€ 397.33		
	Access vias Lithography - Sub2Z	e-beam track / VP / e-beam / APS / WB USounds / CR	G. Machado Jr.					
3	(Al ₂ O ₃ 10+TiW15+Al100+TiW15)+Z1(50nm)(Nitro+SiO ₂)+Nitro50 nm	VP / Op. Track / DWL / WB USounds / Timaris / SPTS / APS / CR	H. Fonseca	01/05/2016	1870.0	€ 1,193.33		
4	Reference (Pt) deposition - Reference electrode	VP / Op. Track / DWL / WB USounds / Kenositec / CR	G. Machado Jr.	02/05/2016	327.0	€ 203.83		
6	Passivation layer gate Al ₂ O ₃	VP / Op. Track / DWL / WB USounds / Timaris / CR	G. Machado Jr.	09/05/2016	260.0	€ 204.17		
5	PAD	Timaris / DWL / Op. Track / WB USounds / VP / CR	G. Machado Jr.	03/05/2016	260.0	€ 138.33		
55	Dicing for 3 cm x 3 cm	Track e-beam / Dicing / WB USounds / CR	J. Borne					
51	Transfer process	Vapour Prime / Wet Bench / Memmert CR	G. Machado Jr.	10/05/2016	235.0	€ 61.25		
52	Release temporary substrate + Characterization	Wet Bench CR / Raman	G. Machado Jr.	10/05/2016	300.0	€ 80.00		
53	Graphene channel definition Lithograph	Vapour Prime / Track op. / DWL / O ₂ Plasma Asher / Wbench / CR	G. Machado Jr.	11/05/2016	480.0	€ 315.00		
54	Al ₂ O ₃ Etching of the Gate passivation	VP / Op. Track / DWL / Wbench / CR	G. Machado Jr.					
	Top gate Lithograph	Vapour Prime / Track op. / DWL / ALD / Timaris / Wbench	G. Machado Jr.	11/05/2016	20.0	€ 13.33		
	Complementary lithography		G. Machado Jr.					
Main Results		Possible: Raman / Optical microscope / profilometer / SEM						

Figura 143 Runsheet do processo de fabricação de transistores de grafeno de porta sólida.



Após este processo, o GFET segue para caracterização por espectroscopia Raman e eléctrica. Os dados obtidos durante as medições eléctricas foram: resistência eléctrica, ponto de neutralidade e mobilidade dos portadores de carga. Para cálculo da mobilidade utilizou-se o modelo de Drude, como ilustra a Equação 52.

$$\text{Equação 52} \quad I_{DS} = \frac{A}{l} CV_{GS}\mu V_{DS}$$

Para desenvolver a estrutura e geometria deste transístor padrão, alguns testes foram efectuados de modo a testar e estabelecer o seu processo de fabrico:

- i. Primeiro transístor de porta sólida (G28)
- ii. Primeira reciclagem do catalisador com HCl (G29)
- iii. Reciclagem do catalisador com ácido acético e tratamento térmico (G30)
- iv. Grafeno litografado sobre os contactos do dreno e da fonte (G37)
- v. Fabricação de GFET com *top gate* (G38)
- vi. Individualização dos contactos da porta enterrados (G45)
- vii. Al₂O₃ depositado para dieléctrico da porta (G47)
- viii. Fabricação padrão de GFET e tratamento com acetato de etilo (G48)
- ix. Cobre reutilizado através de soluções de AcOH e HCl (G49) e (G50).

Estes testes, assim como os seus resultados e a sua influência na determinação da estrutura padrão são detalhados nas secções seguintes.

7.2.1. Primeiro transístor de porta sólida (G28)

Este transístor difere do transístor padrão na geometria e posição dos contactos do dreno e da fonte, que são superiores à camada de grafeno. Assim, o passo de transferência do grafeno é feito previamente a deposição e gravação do filme fino para os contactos do dreno e da fonte. Os contactos são depositados por pulverização catódica e litografados por feixe de eletrões. A estrutura é mostrada na Figura 144. Foi fabricada uma matriz com 416 transístores numa área de 1 polegada quadrada.

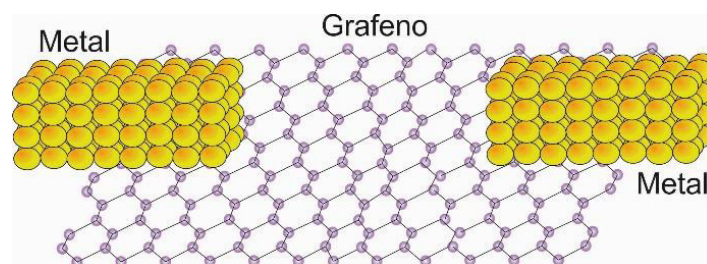


Figura 144 Esquema do transístor de grafeno com contactos de metal litografados após a transferência do grafeno.

Os contactos foram litografados sobre o grafeno respeitando diversas geometrias para o canal de grafeno, o que permitiu escolher diferentes valores para o comprimento do canal. Esta litografia foi efetuada por feixe de eletrões, com *resist* de PMMA de 600 nm de espessura, feixe acelerado em 50 kV e abertura de 100 nm. A largura do canal foi fixada em 10 μm e os comprimentos fabricados e analisados foram de, em nm: 250, 360, 520, 745, 1070, 1540, 2215, 3185, 4585, 6590, 9485, 13635, 19620, 28220, 40595, 58395, 83995, 120825, 173795, 250000. Utilizou-se uma progressão logarítmica de comprimento do canal, limitando-se o mínimo em 250 nm e o máximo em 250 μm , com 20 divisões. A Figura 145 representa os planos de dois transístores de grafeno com comprimentos de canal de 3185 e 40595 nm.

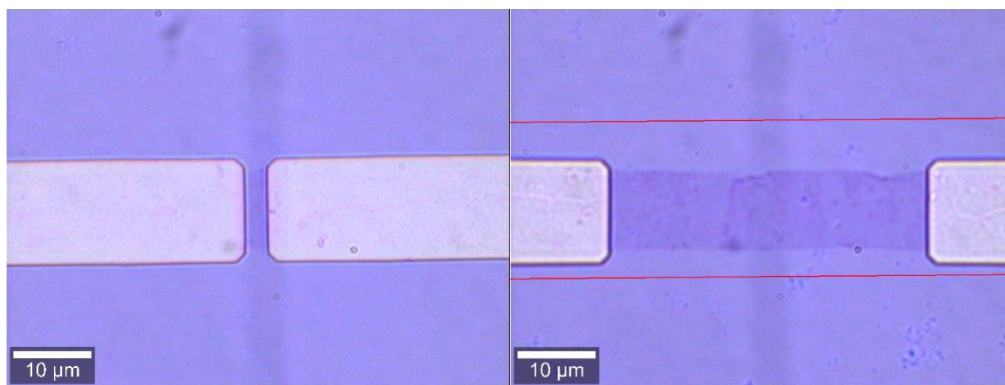


Figura 145 Imagem ótica do canal de grafeno com geometria de canal: a) $3.2 \times 10 \mu\text{m}^2$ e b) $40.6 \times 10 \mu\text{m}^2$. Contactos do dreno e da fonte sobre o grafeno.

A análise do grafeno e substrato é realizada com espectroscopia Raman e os resultados são mostrados nos espectros da Figura 146.

A qualidade do grafeno não é homogénea e observam-se regiões de multicamadas ao longo do canal. Para uma análise da cobertura, elaborou-se o mapa de espectros Raman no dispositivo de 40.6 μm de comprimento de canal, representado na Figura 147.

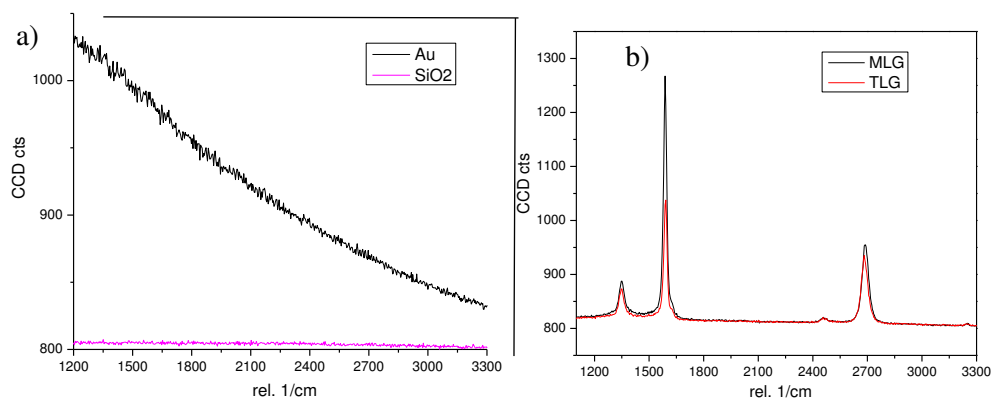


Figura 146 Espectros Raman das zonas expostas na superfície da amostra: a) Au, SiO₂ e b) grafeno multicamada (MLG) e triplacamada (TLG) no canal de um dispositivo GFET.

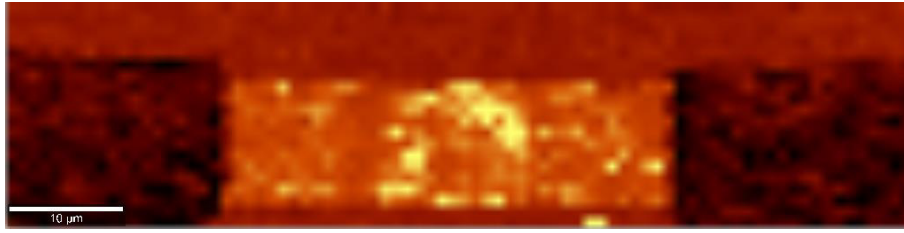


Figura 147 Mapa de espectroscopia Raman de um canal de grafeno com 40.6 μm de comprimento.

A imagem foi construída utilizando um filtro que relaciona a razão da intensidades dos picos 2D com o pico G no espectro Raman para identificar as zonas mais claras e a intensidade da faixa do espectro entre 1900 até 2400 cm^{-1} para detecção de luminescência do metal dos contactos, formando as zonas mais escuras. O produto de cada ponto da imagem é resultado da soma dessas duas partes ($I_{2D/IG} + I_{(1900-2400)}$). A zona clara da imagem representa a área com maior intensidade do pico 2D do grafeno e a área escura a ausência de grafeno, como mostram os espectros Raman da Figura 146, do Au e do SiO_2 , sendo mais escuras no metal. O crescimento deste grafeno foi realizado no sistema ET a 1020 °C nas etapas de tratamento térmico e crescimento, sendo que esta última etapa foi executada sob atmosfera de CH_4 (50 sccm) e H_2 (300 sccm), 0.5 Torr, durante 45 minutos. O substrato utilizado foi cobre de pureza 98.5 %, reciclado por plasma de oxigênio e HCl 2 %. A transferência do grafeno para o substrato final foi feita por dissolução.

Para mapear os canais nos quais existe grafeno (Figura 148), fez-se medição da resistência dos canais e determinou-se a resistividade de folha do grafeno. Este mapa inclui os valores lógicos dos canais que contêm grafeno (1 representa canal com grafeno, 0 sem grafeno). Seguiu-se o cálculo do valor de resistência de folha do grafeno, segundo a Equação 53.

$$\text{Equação 53} \quad R = R_{\square} \frac{l}{w}$$

Onde R_{\square} é a resistência de folha. Os parâmetros geométricos da folha são definidos pela largura w e o comprimento l . Obteve-se os valores da resistência e extraiu-se a resistência de folha do grafeno. Na literatura a resistência de folha do grafeno CVD é de $\sim 1500 \Omega$ [16], [208], [209]. Com o óxido pouco condutor e o grafeno muito condutor, definiu-se filtrar, durante as medições elétricas de resistência, as zonas com ou sem grafeno em função da resistência de folha, estipulando zonas sem grafeno em 10 vezes o valor da resistência de folha das referências na literatura, $15 \text{ k}\Omega_{\square}$. Este valor de resistência de folha, implica na seleção de dispositivos com resistência inferior a $45 \text{ k}\Omega$.

Neste mapa, foram considerados transistores que têm um canal no qual se obteve uma cobertura com grafeno bem-sucedida, todos os transistores nos quais se mediu uma resistência de canal igual ou inferior a 45 kΩ (valor muito acima do valor de referência). Utilizou-se um valor muito acima da referência para garantir a seleção de dispositivos nas medições de resistência com grafeno parcialmente coberto no canal do transistor. Pela Figura 148 verifica-se que, nesta fabricação, se conseguiu uma cobertura de ~21 %.

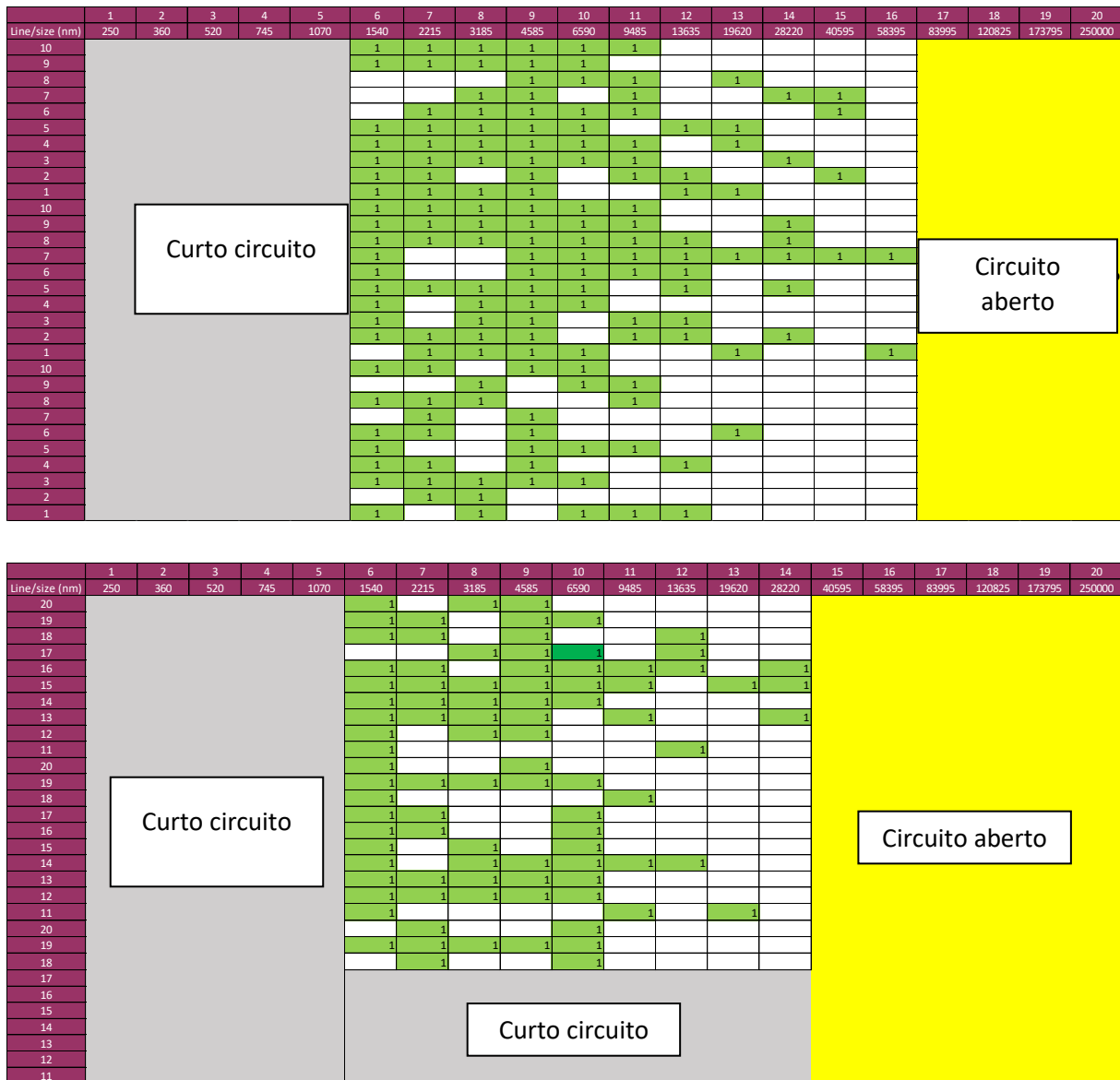


Figura 148 Mapa identificando 2 zonas fabricadas com transistores, com comprimento de canal (l), nos quais se verificou a existência de grafeno no canal, através da avaliação da resistência dos canais: valores iguais ou inferiores a 45 kΩ representam a presença de grafeno entre o dreno e a fonte. A presença é representada pelo valor 1 na tabela. Os transistores foram fabricados em dois conjuntos.

Observam-se curto-circuitos com resistências menores que 50 Ω nos canais com dimensões menores que 1.5 μm de comprimento. Este curto-circuito é gerado devido à fabricação de



contactos bem estreitos onde a resolução da exposição litográfica ou a remoção do material não são suficientes para fabricação dos canais, como ilustram a Figura 149a e Figura 149b.

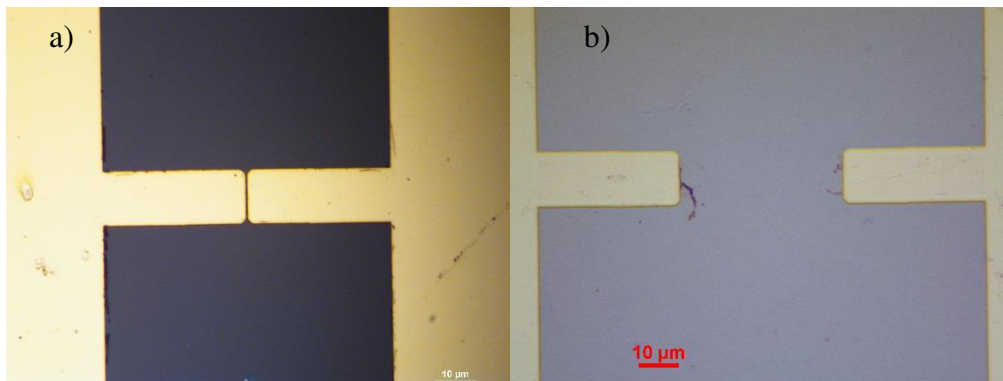


Figura 149 a) Imagem de canal curto-circuitado na fabricação do GFET; b) imagem de canal aberto do GFET. Estes dispositivos foram fabricados no mesmo processo e substrato, diferenciados somente pela geometria do canal.

A ausência de grafeno nos transístores com canal de comprimento superior a 30 μm , com valores de resistência elétrica superiores a 1 $\text{M}\Omega$, deve-se à remoção do grafeno durante o processo de *lift-off*.

O ponto de Dirac está a ~ 0 V, como se pode observar na Figura 150, com o centro de simetria da curva de transferência localizado no ponto 0 V da tensão elétrica da porta, indicação de um grafeno não dopado.

Para análise final, mediu-se a mobilidade, obtendo-se valores de mobilidade eletrônica de 112 e 171 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para as lacunas e eletrões, respetivamente, como ilustra a Figura 150 da curva de transcondutância do transístor de canal de comprimento 6.59 μm . Este é o comprimento com o qual se obtêm melhores resultados de resistência de folha.

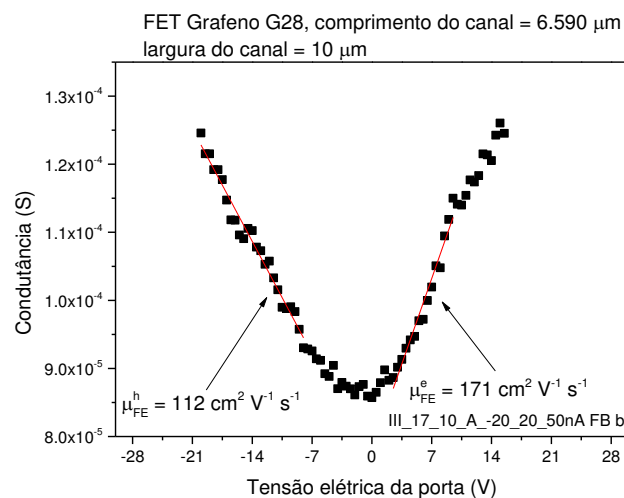


Figura 150 Curva de transferência da corrente no canal em função da tensão elétrica no contacto da porta.

As baixas mobilidades de 171 e 112 cm^2/Vs para os elétrons e as lacunas respectivamente [16], [25], podem ser atribuídas à deposição dos contactos do dreno e da fonte sobre o grafeno, segundo alguns artigos *sputtering* sobre o grafeno gera defeitos e aumenta a sua resistência [210].

7.2.2. Grafeno litografado sobre os contactos do dreno e fonte (G37)

Nesta fabricação, trocou-se a ordem da transferência do grafeno com a fabricação dos contactos do dreno e fonte. O *sputtering* dos contactos podia estar a alterar as propriedades do grafeno, gerando possíveis defeitos. O grafeno foi crescido em cobre novo da empresa AlfaAesar com 99.999 % de pureza, no sistema ET a 1020 °C nas fases de tratamento térmico e crescimento. Este último foi efetuado sob atmosfera de CH_4 (50 sccm) e H_2 (300 sccm), a 0.5 Torr, durante 30 minutos. O grafeno foi transferido por dissolução. Espera-se que esta alteração do grafeno transferido sobre os contactos não gere tantos defeitos e, conseqüentemente, não gere aumento de resistência de folha, porém receia-se pela continuidade do grafeno na interface dos contactos (dreno e fonte) com o dielétrico da porta, visto que há um degrau de 30 nm.

Neste processo, também se testou a geometria do canal de grafeno fazendo variar o valor do seu comprimento em 12.5, 25 e 50 μm , mantendo a largura constante de 75 μm , com os mesmos 416 transistores por polegada quadrada. O rácio entre largura e comprimento do canal (w/l) foi de 1.5, 3 e 6. Com esta geometria espera-se obter maior condutância. O desenho, em AutoCAD, é mostrado na Figura 151.

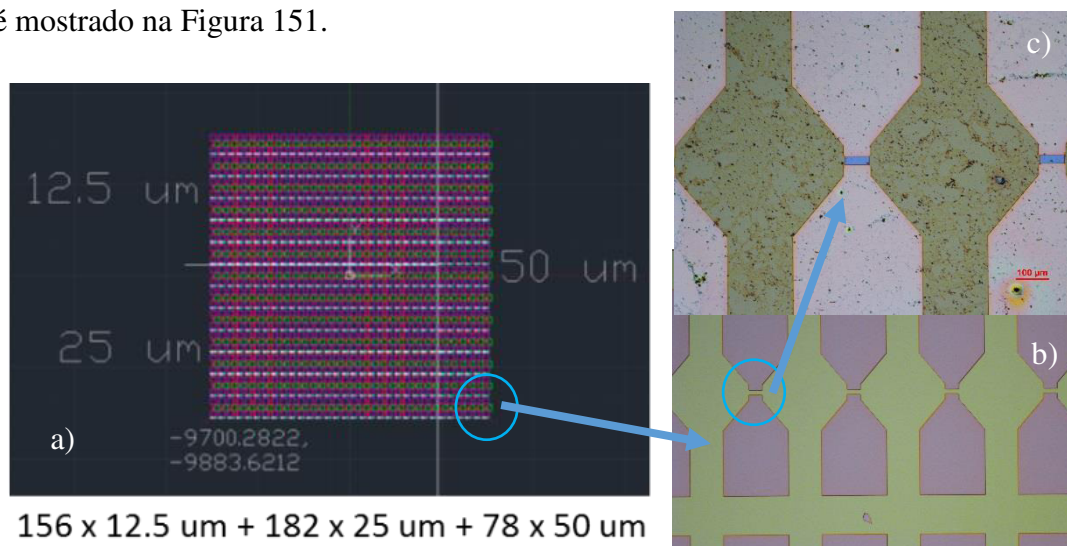


Figura 151 a) Layout dos canais de grafeno, num total de 416 GFET. 156 de 12.5 μm de comprimento, 182 de 25 μm e 78 de 50 μm . b) Em destaque ampliação do layout do dispositivo, c) Ampliação de um dispositivo de 525 μm de comprimento de canal por 575 μm de largura.



A fabricação segue o mesmo processo do GFET G28, porém inicia-se pela litografia ótica dos contactos do dreno e fonte, seguindo para a transferência do grafeno. Para proteger os contactos de ouro no plasma de O_2 , que ataca o ouro, faz-se litografia do grafeno sobre todo o contacto, sendo assim, o ouro fica também protegido do plasma pelo *resist*, e não somente o grafeno. A sequência de litografia é mostrada na Figura 152.

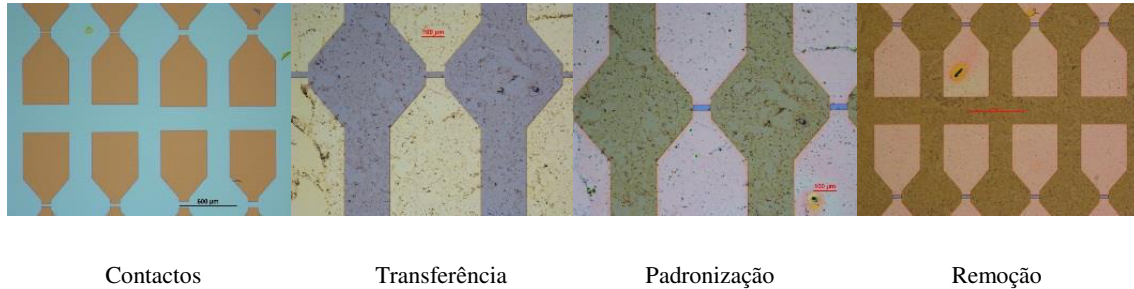


Figura 152 Passos do processo de fabricação do transistor de grafeno para amostra G37. Transferência do grafeno após litografia dos contactos do dreno e fonte.

Após a litografia do grafeno pelo plasma de oxigênio, observa-se que não houve remoção do ouro nos contatos da fonte e dreno inferiores ao grafeno. Este resultado mostra que os contatos abaixo do grafeno foram protegidos pelo *resist* na litografia do grafeno.

Análise por espectroscopia Raman efetuada após a litografia é ilustrada na Figura 153 e o resultado é representativo do canal de grafeno. Observa-se um pico de grafeno monocamada, com relação das alturas de picos de $I_{2D}/I_G = \sim 1.3$. Para este procedimento, o pico dos defeitos é muito reduzido ($I_D/I_G = \sim 0.6$).

Laser: 532 nm, 1.5 mW, 100x, tempo de integração 2s.

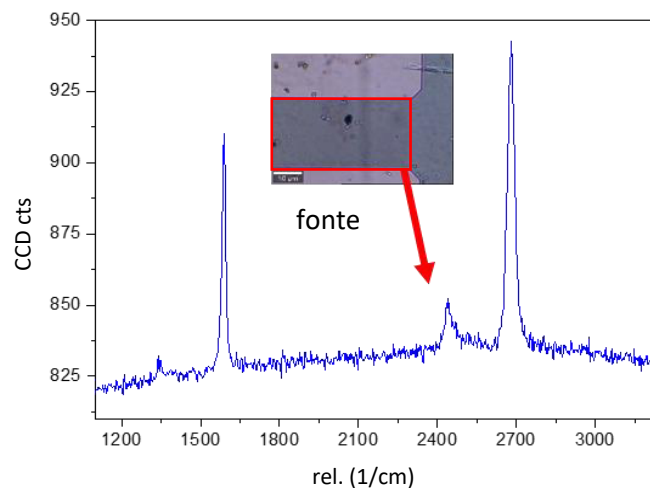


Figura 153 Espectro Raman do grafeno sobre um dos canais do dispositivo G37 (em destaque) com 416 GFET.

Fez-se o mapa de resistência elétrica dos canais dos transístores de grafeno, com resistência máxima de 5 k Ω , como ilustra o histograma (Figura 154). Os transístores apresentam três

tamanhos diferentes de comprimento do canal, para a mesma largura. Estas dimensões diferentes de canal de grafeno geram 3 grupos de resistências 1.5, 3 e 6 na razão w/l , devido às diferentes geometrias. A resistência mínima é de 190 Ω . Porém, este mapa de resistências tem a importância de classificar os canais com razoável cobertura de grafeno, ou seja, resistência máxima de 5 k Ω . A cobertura obtida é de 63 % com as medições eléctrica de dispositivos com resistência menor que 5 k Ω .

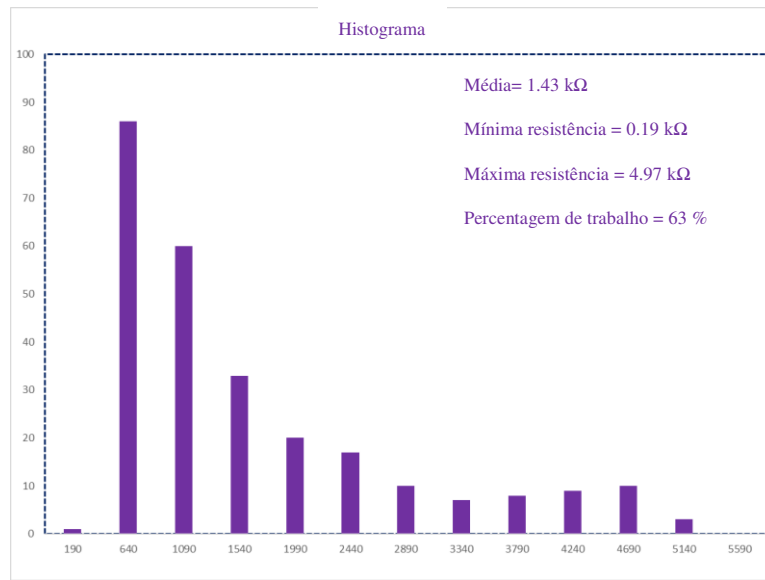


Figura 154 Histograma de resistências na amostra G37.

Observa-se que os valores das mobilidades eletrônicas dependem do comprimento do canal. Para canais de comprimento de 12.5 μm não se conseguiu medir a mobilidade. Nestes canais, o grafeno era destruído devido à passagem de corrente elétrica, verificando-se “compliance” na tensão elétrica aquando da aplicação de corrente constante de 1 μA . Para os canais de 25 μm encontrou-se mobilidade dos buracos em 575 cm^2/Vs , com corrente no canal de 5 μA . A Figura 155 ilustra as curvas de transferência eletrônica destes transístores.

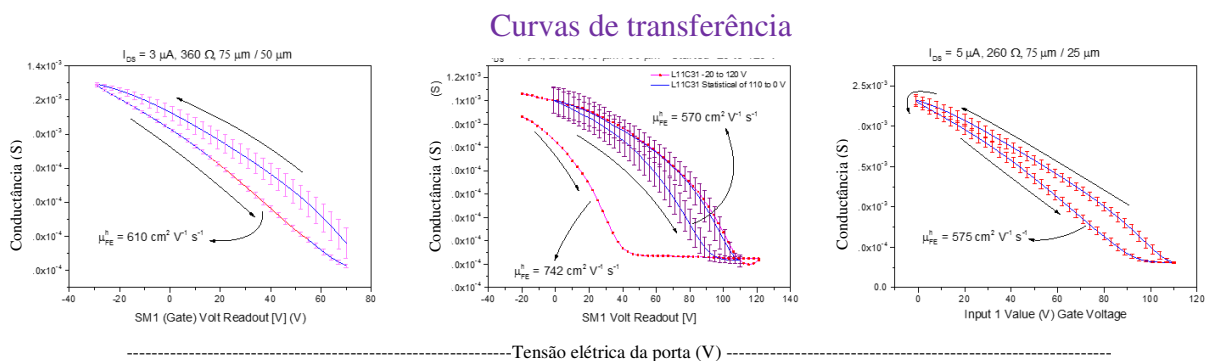


Figura 155 Curvas de transferência dos GFET da amostra G37; a) dispositivo A com 3 μA de corrente no canal, $L = 50 \mu\text{m}$; b) dispositivo B com 7 μA no canal de grafeno e $L = 50 \mu\text{m}$; c) dispositivo C com comprimento de canal de 25 μm e corrente no mesmo de 5 μA .



Nos transístores de 50 μm encontrou-se uma mobilidade eletrónica média dos buracos de 610 cm^2/Vs com 3 μA aplicados no canal. Um segundo transístor foi encontrado com mobilidades para os buracos e eletrões, respetivamente de, 742 e 570 cm^2/Vs , com corrente no canal de 7 μA .

A evolução da mobilidade eletrónica com a geometria do canal é mostrada na Figura 156.

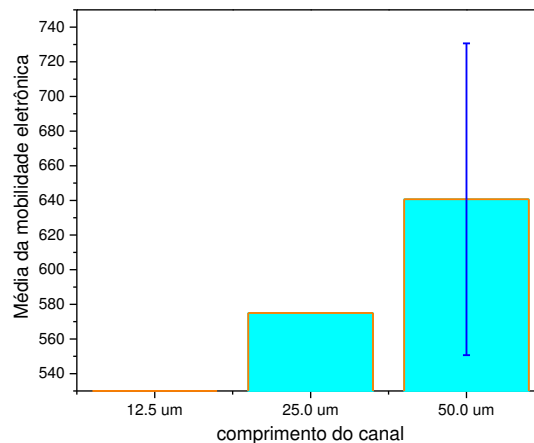


Figura 156 Mobilidade eletrónica média dos GFET em função das dimensões do canal de grafeno. Os transístores de grafeno com 12.5 μm de comprimento no canal não obteve resposta e com 25 μm de comprimento foi observado a mobilidade em um único dispositivo. Para os dispositivos com 50 μm de comprimento de canal a média é referente a 3 medições.

Para estes dispositivos verificou-se que a transferência do grafeno sobre os contactos é viável e que o comprimento de canal de 50 μm mostrou fornecer os melhores transístores. Com base nestes resultados, pretende-se fabricar transístores com o grafeno transferido por cima dos contactos com comprimento de 50 μm de canal e evitar o processamento dos contatos sobre o grafeno. A remoção do *resist* é realizada em solução de acetona.

7.2.3. Fabricação de GFET com *top gate* (G38)

Neste processo de fabricação, tentou-se depositar *top gate* sobre o grafeno, numa amostra de GFET com contactos dreno e fonte litografados com 30 nm de espessura e grafeno sobre o canal com $l = 25 \mu\text{m}$ e $w = 75 \mu\text{m}$. A deposição do dielétrico da porta sobre o grafeno (*top gate*) é feita por *sputtering* com 10 nm de dielétrico (Al_2O_3) e Al para contacto do *pad* com 50 nm na mesma câmara de deposição. Este grafeno foi depositado por CVD a 1020 $^\circ\text{C}$ durante o tratamento térmico de 20 minutos e crescimento de 30 minutos, sob atmosfera de metano e hidrogénio, com fluxos de 50 e 300 sccm respetivamente, 0.5 Torr de vácuo. O cobre utilizado é AlfaAesar com 99.999 % de pureza. Este grafeno foi transferido por eletrólise com solução de NaOH. A Figura 157 mostra as análises Raman da amostra de grafeno, feita antes e depois da deposição de Al_2O_3 e Al e da litografia do contacto da porta.

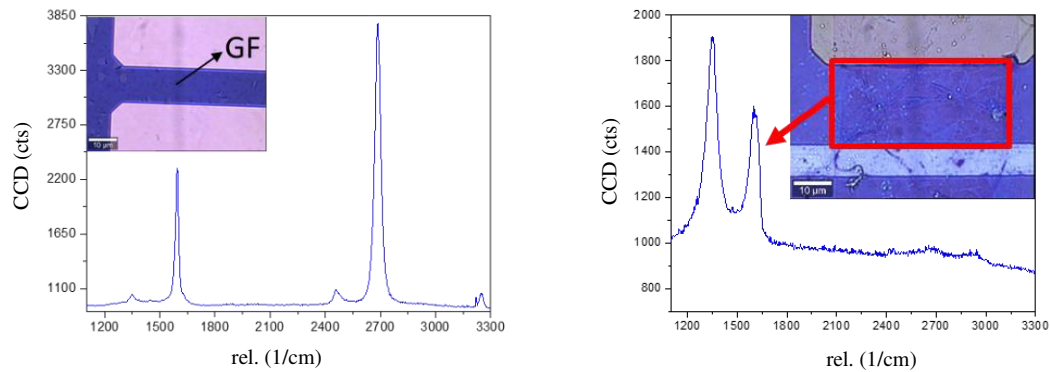


Figura 157 Espectro Raman da amostra de grafeno para top gate a) antes da deposição de Al_2O_3 ; b) depois da litografia do contacto da porta superior (top gate).

Os espectros Raman mostram que a deposição do contacto superior da porta danifica o grafeno, modificando a qualidade monocamada do grafeno em um filme amorfo após a deposição da alumina. Este resultado é representativo de todos os dispositivos fabricados deste modo e conclui-se que a deposição é agressiva para o grafeno [211]. Assim, sugere-se que, para testes futuros com *top gate*, seja testada uma deposição mais lenta, com menos bombardeamento de partículas energéticas na deposição por pulverização, ou deposição por camada (ALD, *Atomic Layer Deposition*). Apesar que a literatura refere que a deposição do dielétrico da porta pode gerar histerese na curva de transferência, caso seja alumina, e a adesão é algo crítica para o processo com ALD [89].

7.2.4. Individualização dos contactos da porta inferior, *bottom gate* (G45)

Testou-se a individualização dos contactos da porta enterrados nos transístores, ao contrário das amostras realizadas com eléctrodo da porta em toda a área da bolacha de 200 mm, como os G28 e G37. As portas individualizadas podem gerar menos corrente de fuga entre o contacto da porta e o contacto da fonte, devido a sobreposição destes contactos, Figura 158a, Figura 158b e Figura 158c.

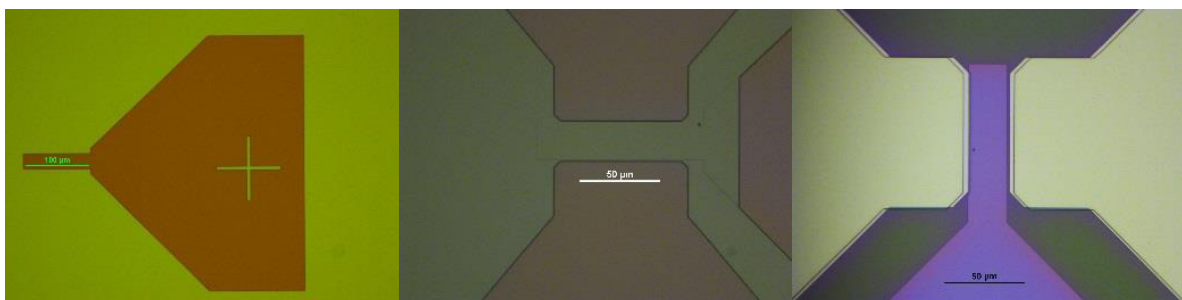


Figura 158 Processo de fabricação da amostra com eléctrodo individual da porta enterrado: a) litografia do contacto da porta individual para cada transístor; b) deposição do metal sobre o dielétrico da porta; c) padronização dos contactos do dreno e fonte para remoção do óxido da camada dielétrica.



O desafio é fabricar os contactos sem sobreposição entre os contactos da porta e da fonte e não gerar desnível na topografia dos contactos com a superfície para onde é transferido o grafeno, por causa do contato da porta por baixo (Figura 159).

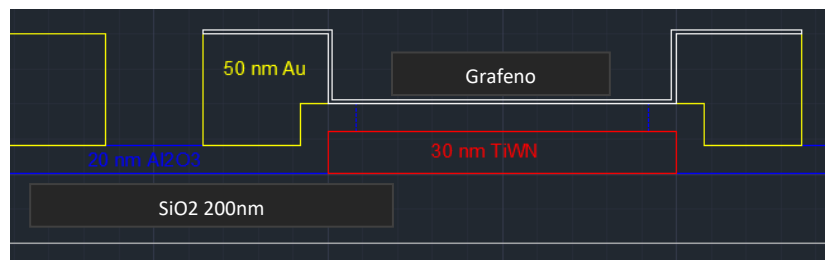


Figura 159 Esquema do contacto da porta individualizado sobre o canal do grafeno.

Na fabricação, os contactos individuais são padronizados com marcas de alinhamento para os contactos do dreno e fonte. As vias de acesso são abertas com uma litografia e com DRIE, tal como nos transístores anteriores, G28 ao G37. Os contactos foram depositados por *sputtering*, 50 nm de nitreto de titânio tungstênio (TiWN). A gravação do TiWN, foi feita por bombardeamento de iões (*ion milling*) durante 815 segundos, com ângulo de 40° para o feixe de iões e amostra em rotação.

Durante a produção, com um teste simples de condutividade entre os três contactos (porta, dreno e fonte) verificou-se curto-circuito entre um dos contactos do canal de grafeno com o contacto da porta, sendo necessária uma análise mais detalhada deste processo.

Para observar o curto-circuito entre os contactos fez-se análise com SEM e XEDS. Nesta análise, verificou-se que este processo não foi bem concluído devido ao alinhamento incorreto dos contactos do dreno e fonte com o contacto da porta (Figura 160a). A falha gerou exposição do contacto da porta à superfície, como comprova o XEDS da Figura 160b e permite curto-circuito do contacto da porta ao grafeno, inviabilizando o dispositivo como transístor de efeito de campo.

Este resultado impede a conclusão da caracterização destes substratos, sendo necessárias correções a fim de impedir que as incertezas geradas durante o alinhamento provoquem sobreposição de contactos e, conseqüentemente a sua remoção, gerando exposição onde deveria ser uma parte isolada para passagem do campo elétrico. Para ideias futuras, pretende-se fabricar dispositivos com um espaçamento entre o contacto da porta e os contactos do dreno e fonte de 5 μm .

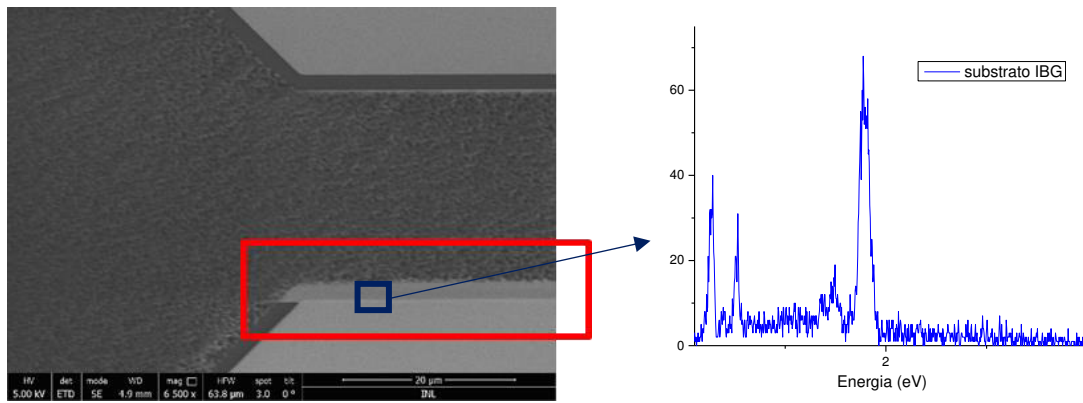


Figura 160 a) Imagem SEM dos contactos das amostra de contacto da porta individualizados (IBG); b) Espectroscopia de dispersão de energia para análise de composição da superfície da zona em destaque no retângulo azul da imagem SEM; picos em destaque do Au (0.20), Si (1.74 eV), O (0.526 eV).

Para esta tese, o objetivo central não é desenvolver transistores de porta sólida individualizadas, mas medir a mobilidade eletrônica do grafeno e fabricar dispositivos de teste. Pretende-se ainda testar várias geometrias de GFETs até encontrar a arquitetura mais adequada para o fabrico de biossensores baseados em FETs de grafeno.

De forma a contornar este problema, optou-se pela continuidade da fabricação de transistores de porta sólida com contacto da porta não individualizado.

7.2.5. Al_2O_3 depositado para dielétrico da porta (G47)

Neste projeto, procedeu-se à substituição do óxido de silício da porta por óxido de alumínio, com o intuito de facilitar a fabricação, pois a remoção em solução alcalina de alumina é mais fácil do que o DRIE do óxido de silício, além de apresentar maior seletividade. Outro fator importante é a diferença no valor da constante dielétrica, entre estes materiais, tendo a alumina um valor maior que o óxido de silício, 9.34 para 3.9, respetivamente.

Para este estudo, caracterizou-se a alumina obtida por ALD (*Atomic Layer Deposition*), em termos de suas propriedades óticas (transmissão no UV-visível) e elétricas, medindo a tensão elétrica de ruptura do dielétrico. A receita do ALD foi de 1500 ciclos a 300 °C, com trimetilalumínio e água. Fez-se um filme de alumina de 188 nm de espessura sobre lâmina de vidro, o que representa 1.25 Å/c (Angström por ciclo). A espessura do filme foi verificada pela separação das franjas de interferência com medição de transmitância (interferômetro ótico), representada no espectro de transmissão da Figura 161. Este espectro varre a amostra e uma amostra de referência com um comprimento de onda específico a cada medida, obtendo no detetor a incidência do feixe que atravessa a amostra e a referência. A referência de vidro é utilizada para normalizar os feixes, para garantir uma detecção reprodutível, pois a detecção



depende da lâmpada, lentes e do próprio detetor ao longo do tempo, como se observa no gráfico a linha em roxo.

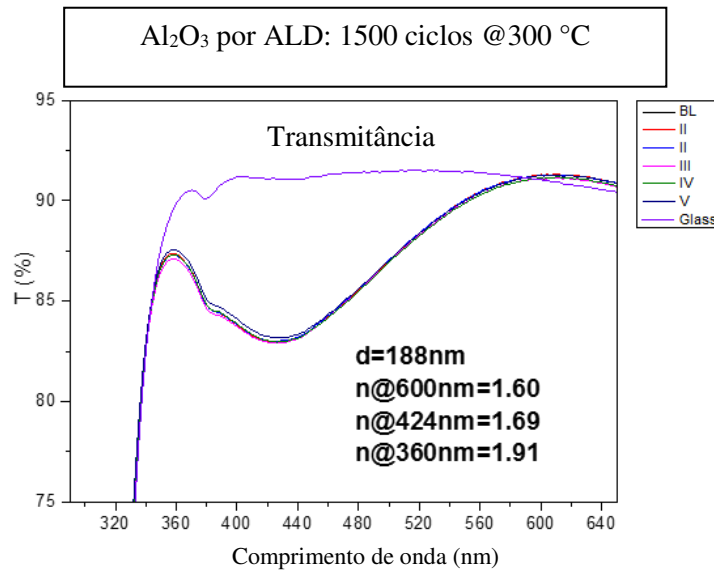


Figura 161 Espectro de transmissão de filme fino de Al₂O₃ depositado por ALD, medição do feixe transmitido pela amostra de referência em roxo.

O teste de medição de tensão elétrica à ruptura dielétrica (*breakdown voltage*) foi realizado em dispositivos MIM (*Metal Insulator Metal*), ilustrados na imagem ótica da Figura 162a e Figura 162b.

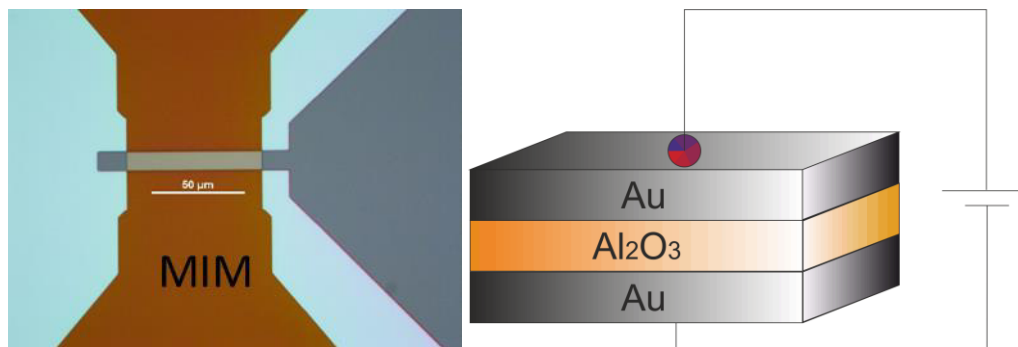


Figura 162 a) Imagem ótica de um MIM com ouro 30 nm, Al₂O₃ 20 nm e ouro 50 nm; b) Imagem de corte da estruturação do dispositivo MIM.

O resultado foi analisado pelo sistema automático de sondas. Aplicou-se tensão elétrica até observar a ruptura na barreira dielétrica do material (Figura 163). A voltagem de ruptura é de 8 V, o que representa um campo elétrico de 6.4 MV / cm.

Sabendo-se do campo elétrico de ruptura de 6.4 MV/cm, fabricaram-se transístores de grafeno, tal como os transístores G37 e G45, com o dielétrico da porta com 20 nm de espessura de alumina. A espessura do dielétrico permite uma faixa de varredura de até 12.8 V, caso contrário a tensão elétrica excede a tensão de ruptura do dielétrico. Nas séries G28 até a G45 se produzia

os contactos da porta previamente ao filme fino do dielétrico e os contactos do dreno e fonte eram produzidos sobre o dielétrico. Porém, alterou-se a deposição dos contactos do dreno e fonte, para os mesmos passos de deposição e litografia dos contactos da porta, antes do dielétrico, economizando em tempo e material, aproveitando também para fazer a individualização dos contactos. Sendo necessário uma litografia de abertura dos contactos do dreno e fonte para fazer contacto com o grafeno após a transferência.

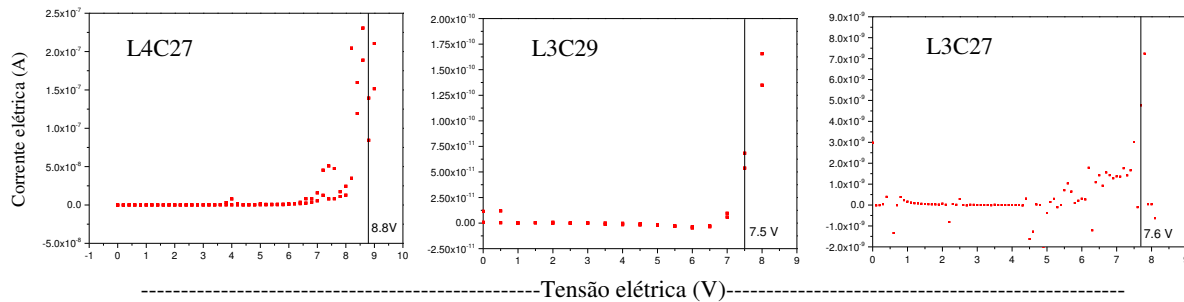


Figura 163 Gráficos de medição da tensão elétrica de ruptura para 3 dispositivos MIM.

A gravação do dielétrico foi analisada estatisticamente. Numa amostra de 7 medições, obteve-se uma média de 25.12 nm de remoção de alumina, em solução de AZ400K (revelador de solução alcalina), em 720 segundos, o que representa uma taxa de remoção de 2.09 nm/min (Tabela 20).

Tabela 20 Estatística de remoção da alumina em AZ400K.

Descrição	Espessura depositada (nm)	Espessura removida por solução (nm)
Posição 01	215	25.78
Posição 02	212	22.96
Posição 03	211	25.25
Posição 04	209	24.35
Posição 05	206	25.55
Posição 06	208	26.55
Posição 07	208	25.40
Média	210	25.12

Para evitar curto-circuito, projetou-se o contacto da porta com um espaçamento de 5 µm dos contactos do dreno e fonte, como ilustra o esquema da Figura 164. A Figura mostra os três



contatos fabricados sobre a bolacha com 30 nm de ouro e 3 nm de Cr, seguido pela fina camada do dielétrico, este litografado para abrir as vias de acesso aos contatos do dreno e fonte, onde o grafeno após a transferência faz continuidade elétrica, como se observa na Figura 164. As duas vantagens destes dispositivos são individualizar os contatos da porta para diminuir a corrente de fuga e reduzir os processos de fabricação por litografia.

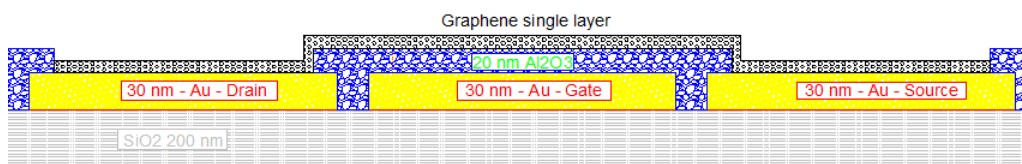


Figura 164 Esquema de corte do transístor com contacto da porta individual e dielétrico de alumina.

Testes de profilometria mostram o perfil da amostra após a litografia do dielétrico (Figura 165). A escala horizontal é diferente da escala vertical, o que representa uma relação de 1000 x/y.

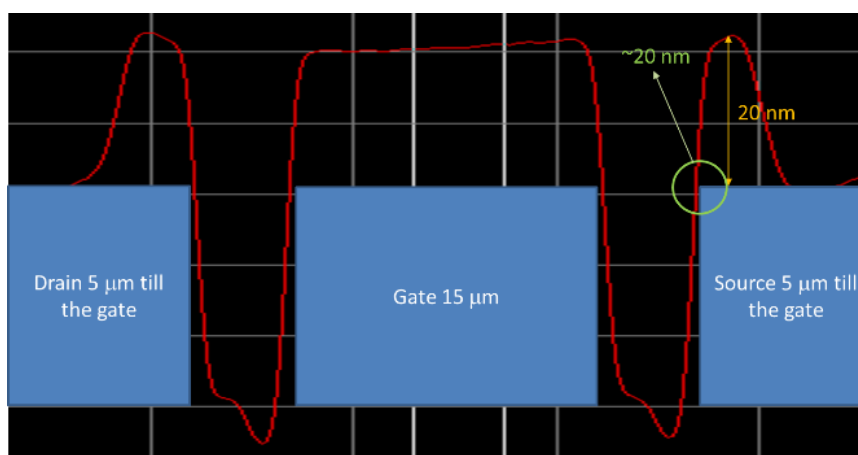


Figura 165 Imagem de profilometria da amostra com contacto da porta individual e dielétrico de Al_2O_3 . O azul representa os contactos e o vermelho o dielétrico.

O grafeno é depositado em substrato de cobre do tipo AlfaAesar 99.999 % de pureza por ET a 1020 °C no tratamento térmico e crescimento, esta última etapa sob atmosfera de CH_4 (50 sccm) e H_2 (300 sccm), a 0.5 Torr, durante 30 minutos. A transferência é efetuada por dissolução. A amostra finaliza com a litografia do grafeno na área do canal e vias de acesso dos contactos do dreno e fonte. A imagem da Figura 166 mostra o aspeto do dispositivo com grafeno.

A caracterização segue o caminho normal: espectroscopia Raman do canal, onde se observa monocamada com relação de alturas dos picos 2D e G de aproximadamente 2 (Figura 167), seguido das resistências elétricas de grafeno (entre o dreno e fonte) e da medição da curva de transferência do GFET.

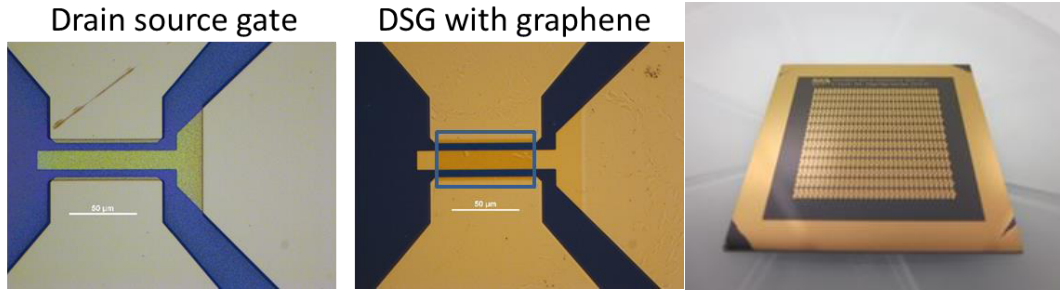


Figura 166 a) Esquema do substrato para transferência de grafeno com contactos do dreno, fonte e porta, suas vias de acesso estão em destaque na cor cinza (amostra com resist); b) GFET fabricados no INL por litografia ótica, observam-se os contactos em dourado 30 nm de ouro e parte azul de alumina. O grafeno se encontra no centro do canal e parte de acesso do contacto do dreno e da fonte; c) 416 GFET em imagem ótica.

O mapa de resistências do grafeno na amostra G47, mostra que a percentagem de grafeno sobre os 416 transistores presentes na amostra é baixa, com 45 transistores de resistência do canal menor ou igual a 5 k Ω (Figura 168). A geometria destes canais é $l = 25 \mu\text{m}$ e $w = 75 \mu\text{m}$.

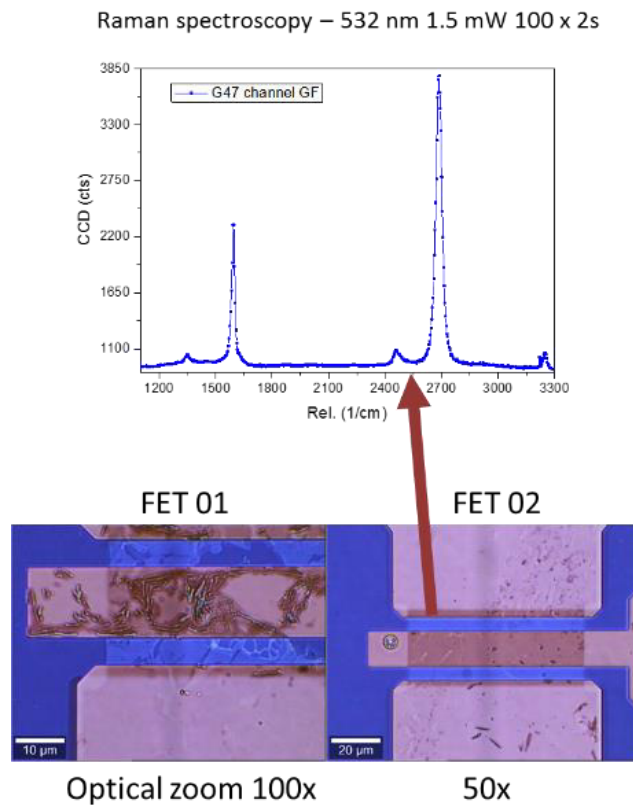


Figura 167 a) Espectro Raman representativo do grafeno no canal; b) Imagem ótica do canal de grafeno com dielétrico em alumina, ampliações de 100 x e 50 x.

Devido a rugosa superfície do dispositivo para transferir o grafeno (Figura 165) podendo gerar menor continuidade elétrica no canal de grafeno, as resistências foram filtradas com limite de 10 k Ω , o dobro das medidas padrões. O resultado encontrado da resistência média é de 5.27 k Ω e cobertura é de 26.2 %.

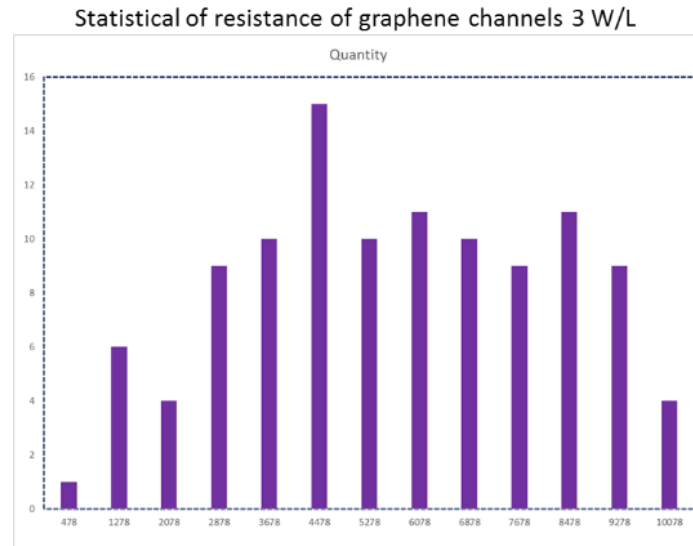


Figura 168 Histograma de resistências dos canais dos transístores da amostra G47.

A medição da curva de transferência para obter a mobilidade e dopagem através do ponto de Dirac é mostrada na Figura 169. A mobilidade de $\sim 120 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para os buracos e $206 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para os elétrons corresponde a alta resistência dos dispositivos sobre alumina. A histerese pode-se dever à injeção e aprisionamento de carga na interface da alumina, como foi observado na referência [89], [211]–[213].

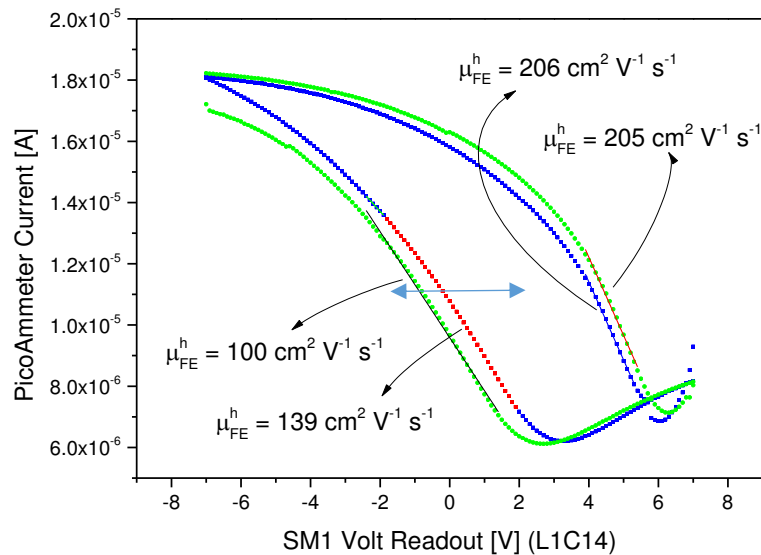


Figura 169 Curva de transcondutância representativa de um GFET na matriz de transístores da amostra G47 e uma histerese de 5 V.

Esperava-se melhor visualização das curvas de transcondutância e encontrar o ponto de Dirac mais próximo do zero da tensão elétrica aplicada no contacto da porta, significando menor dopagem de buracos. Estes resultados mostram a sensibilidade do grafeno à superfície de alumina.



7.3. Múltiplo uso da folha de cobre para a deposição do grafeno

7.3.1. Primeira reciclagem do catalisador com HCl (G29)

Para extrair de forma quantitativa a cobertura do grafeno, fez-se uso de uma estatística de transístores de grafeno com resitência de folha comparável à literatura. Numa área de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ fabricou-se 416 GFET. Os dispositivos fabricados neste processo (G29) foram analisados em função da estatística de cobertura num sistema automático de sondas no INL, a geometria do canal do grafeno foi definida na largura de $50 \mu\text{m}$ e comprimento de $50 \mu\text{m}$, onde essas dimensões de fabricação do canal de grafeno são devidas aos valores geométricos limites resultante dos dispositivos na série G28 (valores de dispositivos com grafeno foram entre 6.59 e $30 \mu\text{m}$ de comprimento).

A reciclagem do cobre é analisada de forma a diminuir os custos de produção devido ao custo do cobre de alta pureza. A reciclagem é permitida desde que se use o sistema de eletrólise para remoção do grafeno no cobre. Como já referido no capítulo de transferência de grafeno, a eletrólise consiste numa corrente elétrica inserida na solução de K_2SO_4 , gerando uma reação com a água. Esta reação forma iões $[\text{H}^+]$ na interface grafeno-cobre sob forma de bolhas. As bolhas removem o grafeno em função de sua concentração na interface. Quanto maior a corrente elétrica, maior a quantidade de bolhas de iões $[\text{H}^+]$, mais rápida é a remoção do grafeno. Depois da reutilização do cobre, avaliou-se a cobertura do grafeno no substrato final.

A reciclagem consiste na remoção dos resíduos de carbono sobre o cobre, oriundos do grafeno, da deposição do grafeno e do substrato temporário, através do plasma de oxigénio com 250 W de potência, pressão de 0.7 Torr , 200 sccm de Ar e 400 sccm de oxigénio à temperatura ambiente, durante 6 minutos. O processo é executado por duas vezes, uma para cada lado da folha de cobre.

O substrato segue para solução ácida e remoção dos óxidos e resíduos na superfície do cobre. Para o HCl a duração é de 30 minutos, para uma remoção completa.

Neste primeiro estudo da reciclagem com HCl do cobre, o transístor de grafeno é testado do mesmo modo que na série G28. Espera-se, também, um aumento da qualidade de cobertura com alteração no processo de transferência: o processo de transferência deu melhores resultados (maior área com grafeno) com o procedimento manual de elevação do substrato, grafeno e PMMA paralelamente ao plano da bancada de trabalho, sem inclinações. O desenho CAD para fabricação dos transístores está representado na Figura 170, junto com uma imagem



do equipamento de medição automático. Neste equipamento, a medição de todos os dispositivos presentes na amostra realiza-se em ~30 minutos. Este grafeno foi depositado no sistema ET a 1020 °C no tratamento térmico e crescimento, sendo que este último passo ocorreu sob atmosfera de CH₄ (50 sccm) e H₂ (300 sccm), 0.5 Torr, com uma duração de 45 minutos. O cobre utilizado tem pureza de 98.5 % e foi reciclado por plasma de oxigénio e HCl 2 % duas vezes. O grafeno foi transferido por dissolução. Utilizou o mesmo padrão de amostra de 2.54 × 2.54 cm² com uma matriz de 416 transístores.

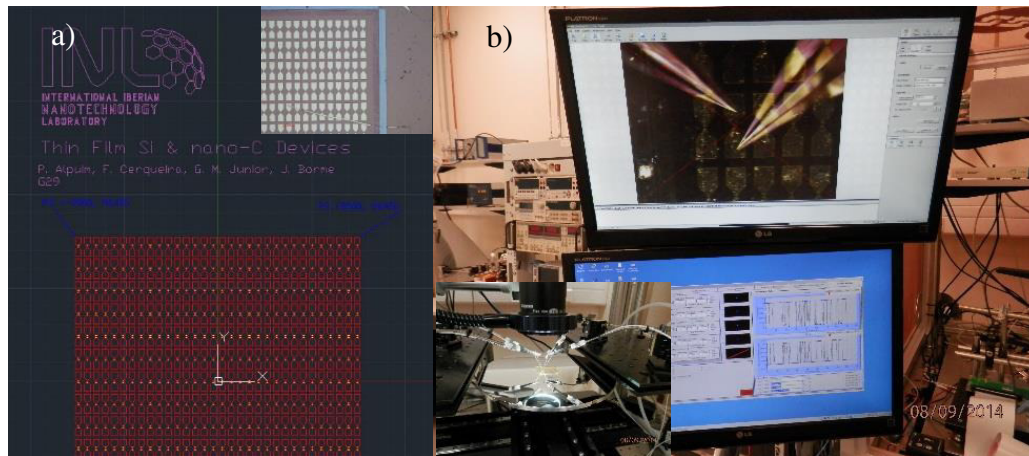


Figura 170 a) Imagem do CAD com transístores de grafeno de geometria de 50 µm de largura por 50 µm de comprimento; b) equipamento de medição elétrica dos transístores de grafeno.

Para tentar melhorar a cobertura do grafeno, analisou-se a substituição, no processo de litografia do grafeno, após o plasma de oxigénio, da solução usada na limpeza, Microstrip 3001, pela acetona. Suspeitava-se que o *stripper* usado removia o *resist* e o grafeno. O resultado da cobertura do grafeno pode ser analisado através da medição das resistências dos canais dos transístores. Como se observa na Figura 171a o grafeno está com uma cobertura ampla ao redor do grafeno com *resist* (azul claro). É de notar, na imagem da Figura 171b, a presença de grafeno na área do canal e a sua cobertura, incluindo a cobertura sob os contactos.

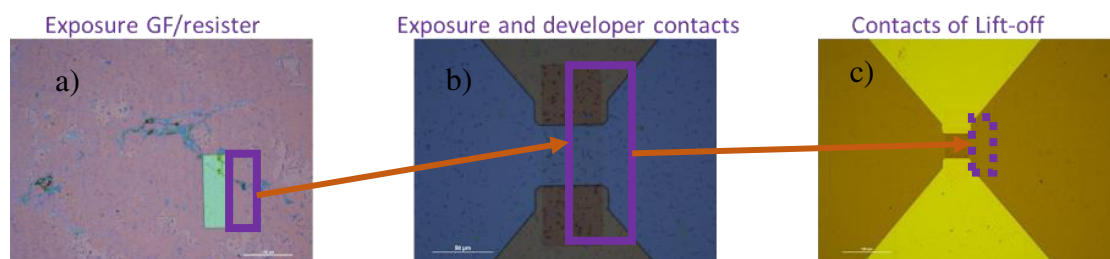


Figura 171 Imagens óticas da sequência de fabricação dos transístores de grafeno, após a) transferência, b) padronização dos contactos e c) litografia dos contactos.

A qualidade do grafeno na Figura 171c é analisada por espectroscopia Raman (Figura 172). O grafeno no canal é monocamada como indica a razão de alturas entre os picos 2D (2700 cm^{-1}) e G (1590 cm^{-1}). O espectro Raman é realizado em algumas zonas importantes para comparação: no grafeno sobre o cobre antes da transferência (a rosa no gráfico da Figura 172), onde se observa o pico 2D muito maior que o G; no canal, após a transferência do grafeno, antes e depois da litografia (a azul e vermelho, respectivamente) e fora do canal (SiO_2 , a preto).

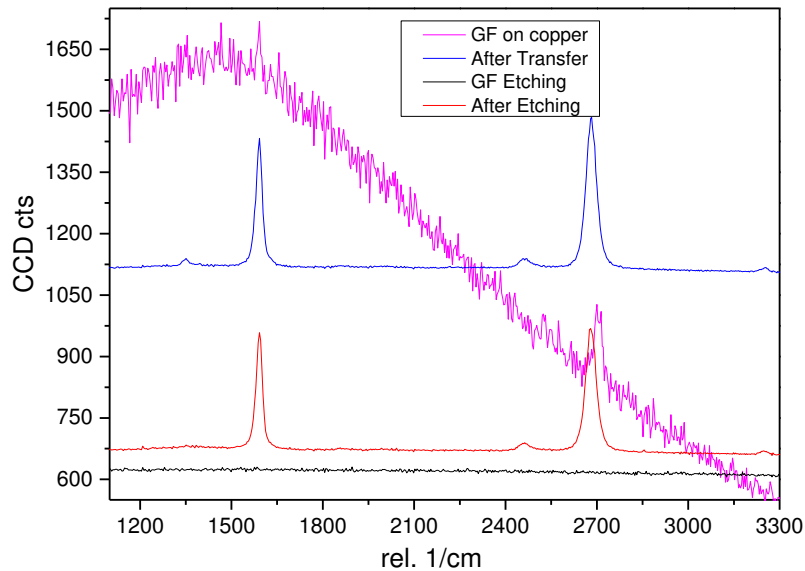


Figura 172 Espectros Raman de toda área num canal de grafeno em análise da amostra G29. Grafeno no cobre é representado pelo espectro rosa com luminescência, o grafeno após a transferência é representado no espectro azul, o grafeno após o etching é representado no espectro vermelho e na área sem grafeno em preto.

Os valores de resistência são obtidos e a cobertura de transistores sem circuitos abertos é de 41.6 %, o que revela um aumento substancial de 20.6 % comparando com os transistores da fabricação G28 (~21 %), como se pode verificar no histograma na Figura 173.

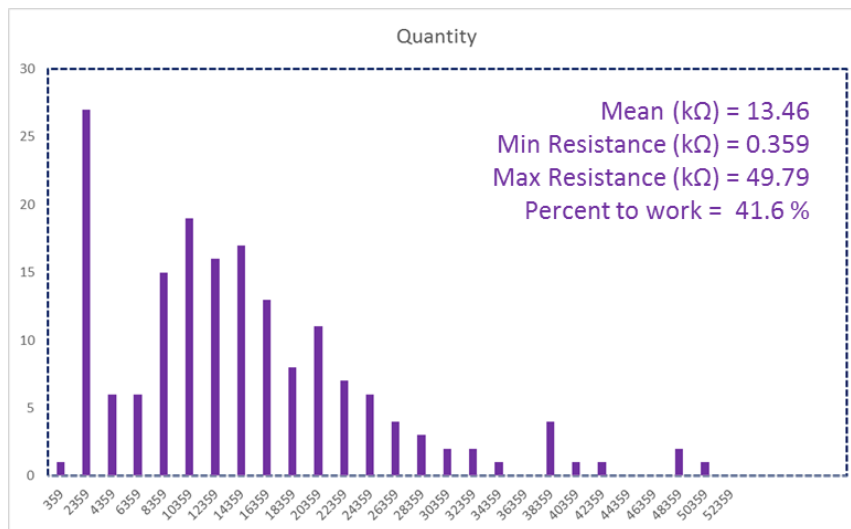


Figura 173 Histograma das resistências elétricas dos transistores de grafeno na amostra G29 (máximo 50 kΩ).



Estes transístores foram avaliados na condição de obter resistência elétrica máxima de 50 k Ω , sendo o valor médio de 13.46 k Ω . Seguindo o valor de referência da resistência de folha do grafeno de 282 Ω_{\square} e 3700 cm²/Vs de mobilidade eletrônica, resolveu-se nos tratamento de dados filtrar os canais de grafeno com resistência máxima de 5 k Ω [214]. Apesar desses valores serem de baixa resistência, não impede que em canais com valores de baixa resistência não sejam canais parcialmente cobertos com grafeno.

Para filtragem de 5 k Ω , observa-se o seguinte histograma (Figura 174) para um conjunto com 416 GFET uma cobertura de 18 %.

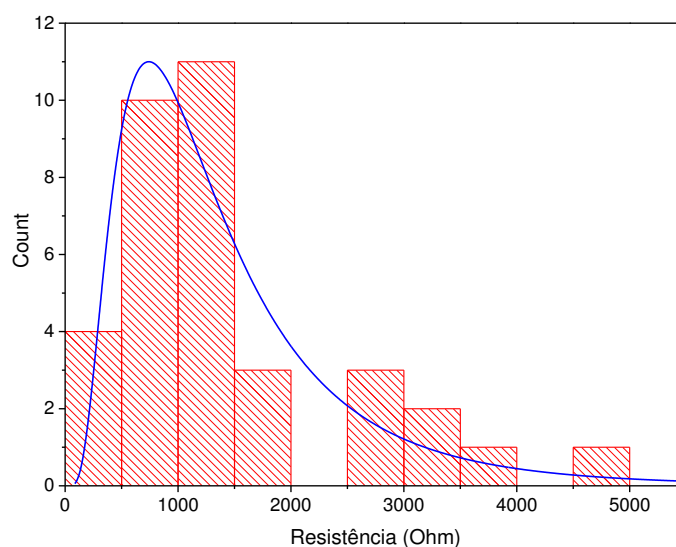


Figura 174 Histograma das resistências elétricas dos transístores de grafeno na amostra G29 (máximo 5 k Ω). Contorno da distribuição LogNormal da resistência elétrica do canal em azul.

O valor limiar de 5 k Ω permite uma filtragem mais precisa da cobertura do canal com grafeno. Verifica-se uma distribuição log-normal para os transístores com cobertura integral de grafeno e que fazem parte de um grupo de resistência mínima, pois possibilitam uma passagem de corrente maior que os que não têm o canal totalmente coberto com grafeno (canal incompleto). O grupo de resistência com a maior representação tem os valores entre 0.500 e 1.5 k Ω , como se verifica no histograma da Figura 174. Espera-se que a mobilidade eletrônica esteja numa faixa de 900 cm²/Vs (em função da referência em 282 Ω_{\square} para 3700 cm²/Vs de mobilidade eletrônica. Mediu-se a curva de transferência para os transístores nessa faixa de resistência (Figura 175a). A curva da Figura 175a é obtida normalizando os valores do ponto de Dirac para o mínimo de tensão elétrico obtido nos valores medidos.

Na Figura 175b é mostrada a curva de transferência do melhor transístor obtido nas medições com filtro de até 5 k Ω de resistência elétrica. A curva mostra a condutância do dispositivo

GFET em função da tensão elétrica da porta. A mobilidade eletrônica é extraída e seu valor é de $991 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para os elétrons e $1847 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para os buracos, superior ao valor obtido antes, usando acetona ao invés do Microstrip 3001 na limpeza do grafeno após litografia por plasma de oxigênio.

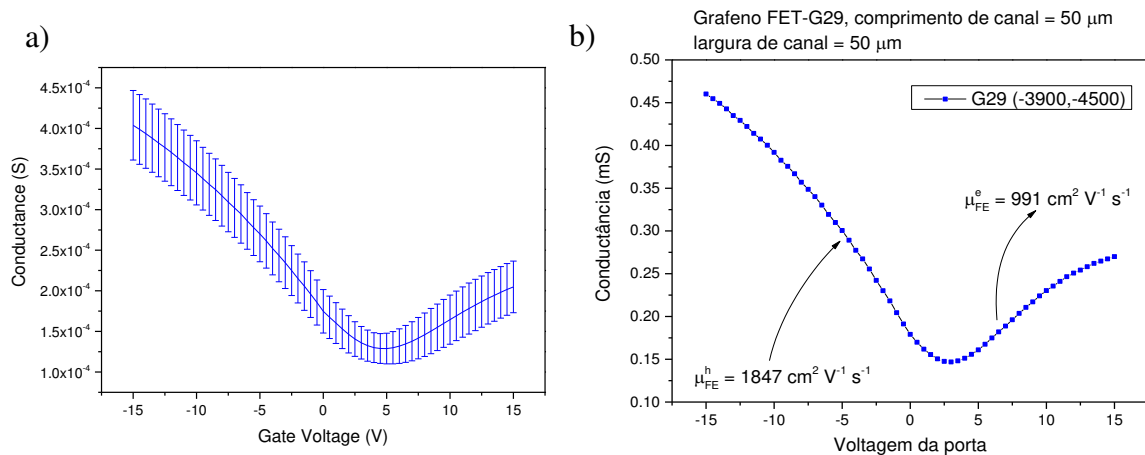


Figura 175 Gráficos de condutância a) dos transistores com resistências na faixa dos 1.5 kΩ e normalizados no menor valor de tensão elétrica no ponto de Dirac; b) do melhor transistor obtido.

Em conclusão, a utilização de acetona no *lift-off* melhorou substancialmente a qualidade da cobertura e a geometria do canal é suficiente para a fabricação de transistores de grafeno para aplicações em biossensores. O Ponto de Dirac está em torno de +5 V, o que indica uma dopagem não intencional tipo-p.

7.3.2. Primeira reciclagem do catalisador com AcOH e tratamento térmico (G30)

Neste primeiro estudo da reciclagem com AcOH do cobre, o transistor de grafeno é testado do mesmo modo que na série G29. A única diferença é a origem do cobre catalisador. Este cobre foi submetido a uma reciclagem e resulta de uma transferência de grafeno pelo método de eletrólise. Os passos de fabricação são semelhantes aos do processo padrão, porém os contactos continuam a ser depositados sobre o grafeno. Foi realizado um tratamento térmico, testado pela primeira vez, a 600 °C em alto vácuo depois da litografia do grafeno. Os canais de grafeno têm $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. A Figura 176 é uma imagem ótica do transistor fabricado.

Este grafeno foi crescido na mesma receita das séries anteriores no sistema ET a 1020 °C durante os passos de tratamento térmico e crescimento, sendo este último realizado em atmosfera de CH_4 (50 sccm) e H_2 (300 sccm), a 0.5 Torr de pressão, durante 30 minutos. Foi utilizado um cobre de pureza 98.5 %, reciclado por plasma de oxigênio e AcOH 2 %. O grafeno depositado no cobre reciclado é transferido pelo método de dissolução.

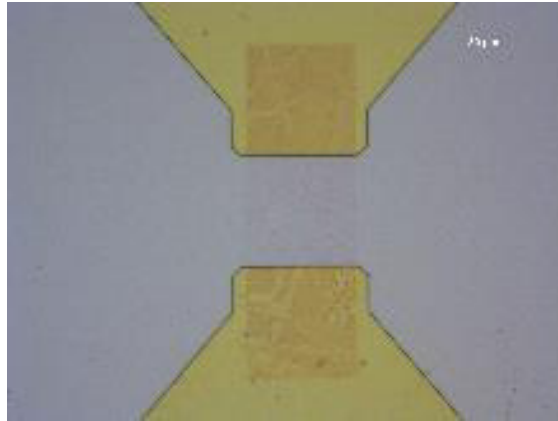


Figura 176 GFET fabricado com grafeno crescido em cobre reciclado.

O espectro Raman (Figura 177) representa um grafeno com duas camadas aproximadamente, com a relação $I_{2D}/I_G \sim 0.8$, qualidade multicamada devida, provavelmente, à reutilização do cobre, tratado com AcOH.

Raman spectroscopy – 532 nm + 1.5 mW + 100 x + 2s x100

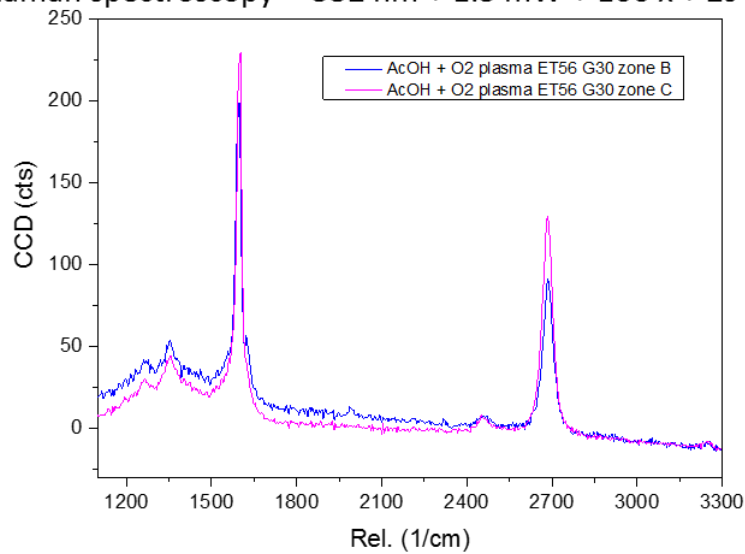


Figura 177 Espectro Raman representativo da superfície do canal de grafeno da amostra G30.

O histograma dos valores de resistência medidos para os 416 GFET são mostrados na Figura 178. A resistência média cresce muito, de 1.44 (série G29) para 4.32 k Ω . A percentagem de cobertura com dispositivos de grafeno com resistência máxima de 5 k Ω diminui em relação a mesma série, para 33.7 %, o que pode indicar uma oscilação resultante da complexidade do processo ou da qualidade do grafeno originado em crescimento sobre cobre reciclado.

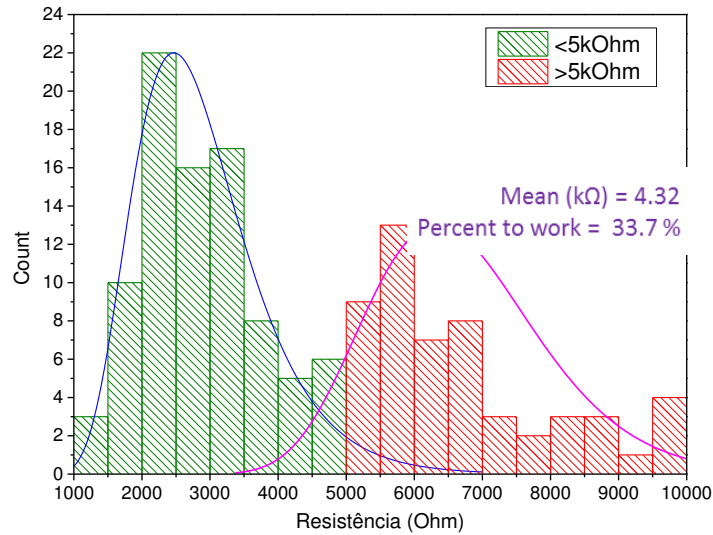


Figura 178 Histograma das resistências elétricas dos transistores de grafeno na amostra G30 (máximo 5 kΩ) e a distribuição de log-normal dos valores das resistências elétricas nos GFET.

As envolventes (linha azul e rosa) na Figura 178 representam as distribuições normais de transistores parcialmente preenchidos com grafeno no canal, ou seja, grafeno no canal que provavelmente se partiu.

A mobilidade eletrônica de $169 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ do grafeno não é alta, comparada aos $1847 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ da série G29, porém a dopagem também é alta com valores do ponto de Dirac próximos aos 70 V. A mobilidade eletrônica é calculada com base na curva de transferência da Figura 179.

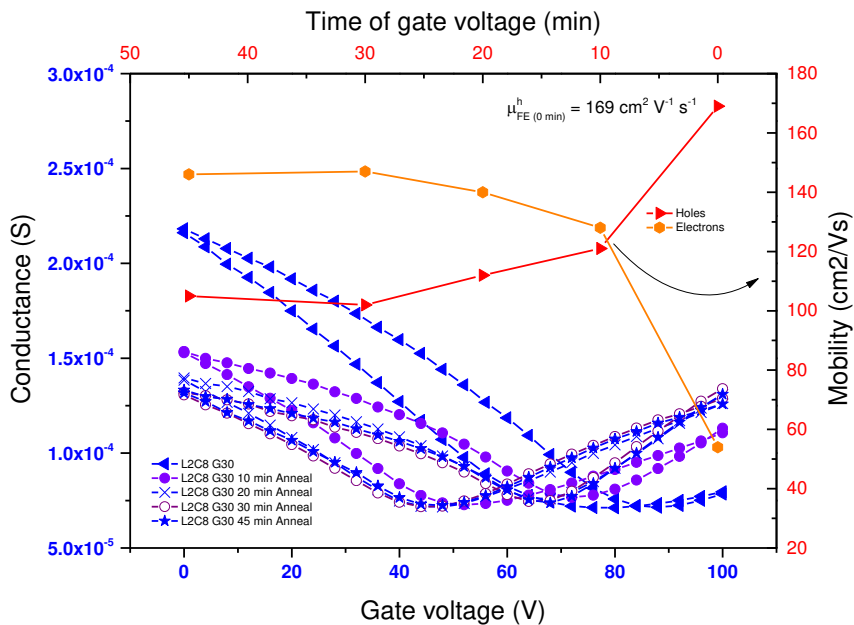


Figura 179 Curvas de transferência para o grafeno do transistor L2C8, tratado termicamente em 4 temperaturas. Valores de mobilidade no eixo direito.

Estes resultados representam que o controle da reciclagem com AcOH não é efetivo e o tratamento com aquecimento não altera os parâmetros do grafeno.



7.3.3. Fabricação padrão de GFET e tratamento com acetato de etilo (G48)

Nesta etapa, fez-se a reprodução do transístor que obteve melhores resultados tanto na cobertura de grafeno litografado sobre o canal, como na mobilidade eletrónica. O objetivo é reciclar amostras com o procedimento nos passos de fabricação padrões. A Tabela 21 mostra os principais resultados para cada uma das amostras fabricadas, em termos de mobilidade eletrónica e de cobertura do canal com grafeno.

Tabela 21 Resultados de cobertura com grafeno no canal do transístor e mobilidade eletrónica dos buracos e eletrões, nas amostras fabricadas no INL. G47* representa estatística para resistência máxima de 10 k Ω .

	G28	G29	G30	G37	G47*
μ_h (cm ² /Vs)	112	1847	169	742	139
μ_e (cm ² /Vs)	171	991	145	570	206
Cover % < 50 k Ω	21	41.6			
Cover % < 5 k Ω		18	33.7	63	26.2

Apesar de uma alta mobilidade eletrónica na amostra produzida sob os contactos do dreno e fonte (G29) comparando com a amostra (G37) (Figura 180), a cobertura de grafeno na amostra G37 é maior que nas restantes amostras (Tabela 21).

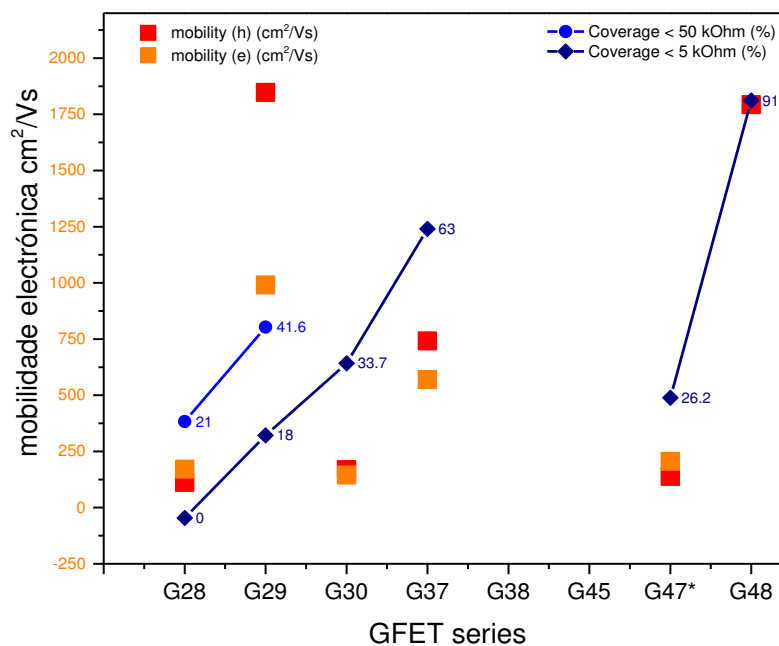


Figura 180 Gráfico de resultados de mobilidade eletrónica e cobertura de grafeno.

A decisão da amostra a reproduzir baseia-se no balanço entre a maior mobilidade e a maior cobertura de grafeno. O que elege a amostra G37 como sendo a melhor, pois tem a maior cobertura e a segunda melhor mobilidade eletrônica. A amostra G29 tem maior mobilidade eletrônica, ~2.5 vezes superior à amostra G37, no entanto, a qualidade da cobertura é 7.5 vezes inferior à qualidade da amostra G37. As amostras G38 e G45 não apresentaram resultados devido aos problemas apresentados na fabricação.

Decidiu-se assim escolher o processo subjacente à amostra G37 e investir para aumentar a mobilidade dos portadores, com o objetivo de atingir, no mínimo, os valores medidos na amostra G29.

A partir da amostra G37, fez-se o esboço para o processo de fabricação da amostra G48 (Figura 181). A arquitetura é a do transistor *bottom gate*.

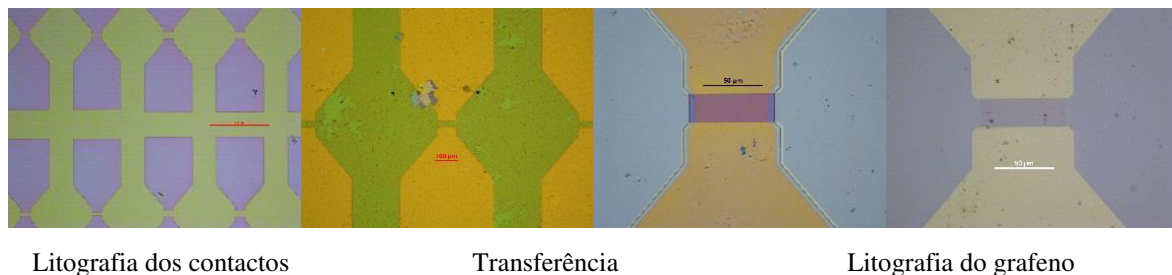


Figura 181 Processos de fabricação do substrato G48.

O grafeno foi depositado em cobre novo da empresa AlfaAesar com 99.999 % de pureza, no sistema ET a 1020 °C no tratamento térmico e crescimento. Este último passo realiza-se sob atmosfera de CH₄ (50 sccm) e H₂ (300 sccm), a 0.5 Torr de pressão, durante 30 minutos. O grafeno é transferido por dissolução e seco a 180 °C, após a transferência.

Nesta amostra, o elétrodo da porta é enterrado, consistindo em 50 nm de tântalo, sendo que as vias de acesso para o seu contacto foram litografadas oticamente e gravadas por RIE em SiO₂ depositado por CVD.

O SiO₂ foi depositado e litografado em vez da alumina, devido aos problemas de histerese e resistividade verificados na amostra G47 com alumina como dielétrico da porta. A sua deposição foi realizada por CVD com 250 nm de espessura. O processo teve uma duração de 5 minutos e 14 segundos, a 900 mTorr de pressão de trabalho, com a atmosfera em N₂O (1920 sccm), SiH₄ (10 sccm) e N₂ (392 sccm), potência do plasma em 30 W e temperatura de processo máxima de 300 °C e câmara em 75 °C.



O processo de remoção por íões reactivos (RIE) para a remoção do SiO₂ tem uma duração de 25 s, pressão de trabalho de 5 mTorr, numa atmosfera com C₄F₈ (50 sccm), He (200 sccm) e H₂ (30 sccm), potência variando de 2000 W para 700 W e temperatura de 0 °C até 100 °C.

Os contactos de 33 nm de crômio e ouro para o dreno e fonte foram depositados por *sputtering* (3 nm de Cr: 25 sccm de Ar - 100 W - 10 RPM para o substrato - 171 s - 23 °C + 30 nm de Au: 6 sccm Ar - 75 mA - 28 RPM - 375 s - 23 °C). Seguiu-se para a litografia ótica e a gravação por bombardeamento iónico, durante 300 segundos, com ângulo de incidência de 40°.

Em função dos resultados obtidos com as amostras G28, G29 e G37, manteve-se o processo em que se transfere o grafeno por último e da remoção do *resist* na sua litografia por acetona. Manteve-se a razão de 1.5, 3 e 6 para *w/l*, fazendo variar o comprimento do canal (*l* = 50, 25, 12.5 µm), mantendo *w* = 75 µm.

A taxa de cobertura é excelente, correspondendo a uma cobertura de 90.87 % para resistências até 5 kΩ, tal como mostra a Figura 182, onde se inclui uma imagem ótica de todas as geometrias utilizadas. Alguns transístores foram testados à passagem de correntes elétricas relativamente elevadas, tendo suportado correntes até 10 mA.

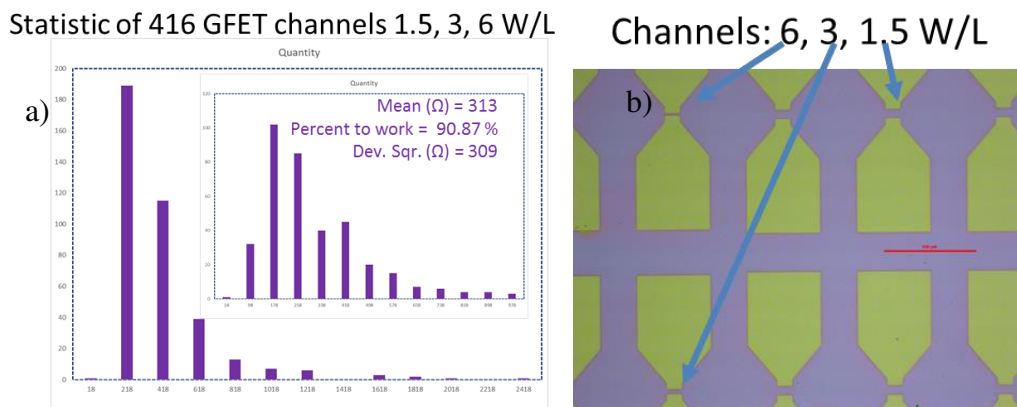


Figura 182 a) Histograma das resistências dos canais de grafeno. O histograma em destaque considera resistências até 1000 Ω. Taxa de cobertura com resistência máxima em 5 kΩ é de 90.87 %. b) Esquema das geometrias do canal para 3 valores de comprimento de canal (50, 25 e 12.5 µm).

A caracterização do grafeno por espectroscopia Raman é mostrada por dois espectros representativos desta amostra (Figura 183). O resultado é grafeno monocamada.

A Figura 184 mostra o resultado da curva de transferência para a melhor amostra medida. Obteve-se mobilidade eletrônica de 1793 cm²/Vs e 1608 cm²/Vs para as lacunas e eletrões, respetivamente.

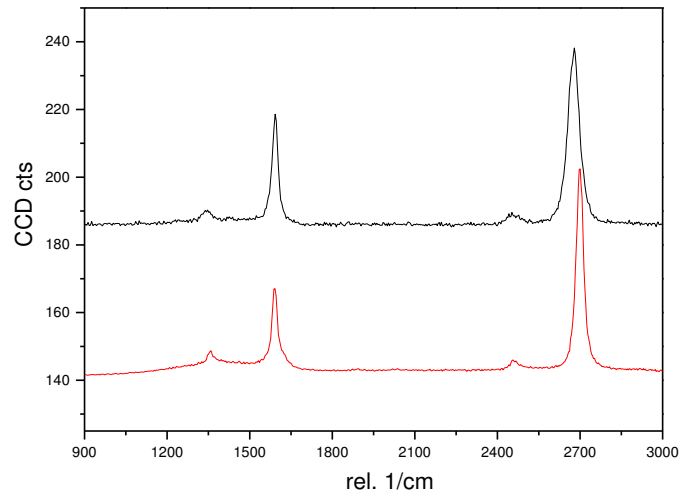


Figura 183 Espectros Raman representativo da amostra G48 do grafeno sobre o canal.

Observa-se na Figura 184 que o ponto de Dirac a 82.5 V corresponde a uma dopagem não intencional do tipo-p e que existe pouca assimetria na curva de transferência, apesar da mobilidade dos portadores de carga, os elétrons ($1608 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), ser menor que a dos buracos ($1793 \text{ cm}^2/\text{Vs}$).

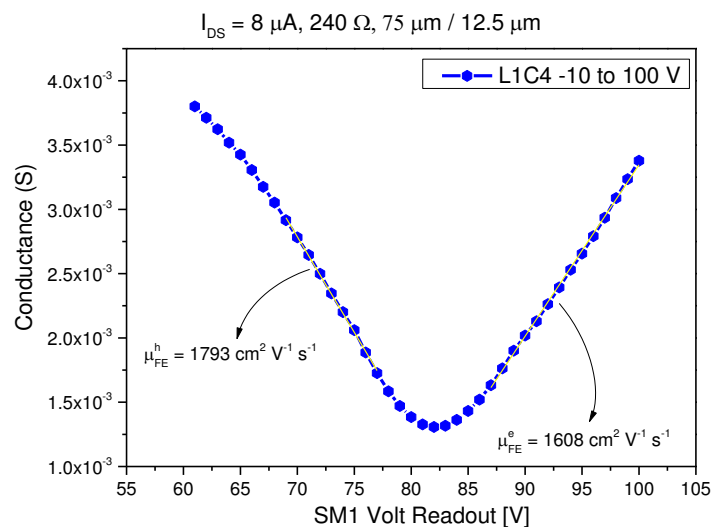


Figura 184 Curva de transferência do transistor L1C4 com $12.5 \mu\text{m}$ de comprimento de canal.

Estudou-se o tratamento de transistores com acetato de etilo durante 2 horas para limpar a superfície do grafeno depois do processo de fabrico, obtendo-se as curvas de transferência representadas na Figura 185.

Observa-se que o tratamento com acetato de etilo não danifica a mobilidade dos portadores de carga, mantendo valores de mobilidade de 1114 e $2314 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para os buracos e elétrons respectivamente, porém observa-se um aumento da assimetria da mobilidade eletrónica entre



os buracos e elétrons. Este efeito de assimetria pode estar correlacionado com algum tratamento elétrico gerado pela passagem de corrente durante as medições elétricas.

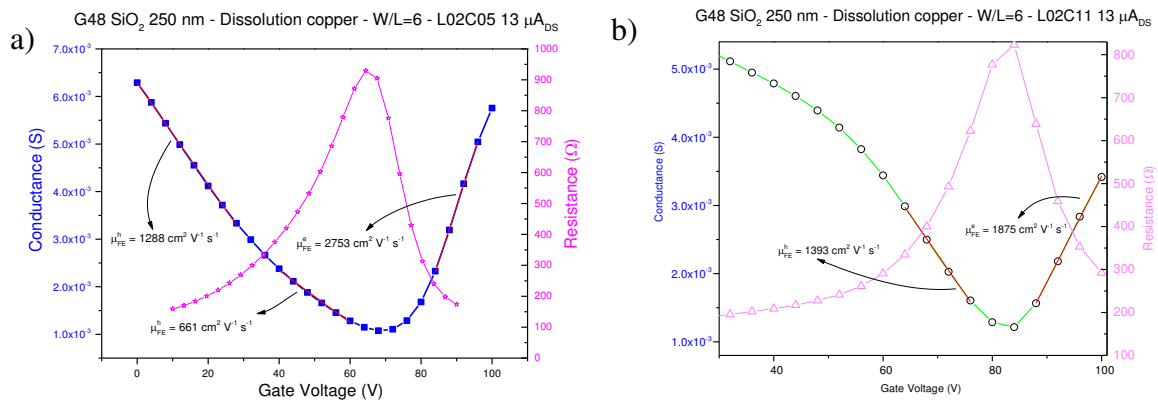


Figura 185 Curva de transferência, depois de tratamento com acetato de etilo, dos transístores a) L2C5 e b) L2C11 ambos com 12.5 μm de comprimento de canal.

Após o tratamento, não foi possível concluir acerca do nível de melhoria introduzido pelo tratamento porque não se obtiveram dados para comparação, visto que alguns dos transístores cuja curva de transferência foi obtida antes do tratamento, foram danificados durante essa mesma etapa. Observou-se mobilidade eletrônica até 2753 cm²/Vs para os elétrons no transístor L2C5, com 12.5 μm de comprimento de canal. Os pontos de Dirac está a 68 e 84 V, respectivamente para o C5 e C11.

7.3.4. Cobre reutilizado através de soluções de AcOH e HCl, (G49) e (G50)

Nestes transístores de grafeno, utilizou-se o mesmo procedimento da fabricação dos transístores da plataforma G48, porém foi utilizado cobre reciclado com AcOH (ácido acético, 2 %) ou HCl (ácido clorídrico, 2 %). Esta folha de cobre foi adquirida com pureza do cobre de 98.5 %, o que é inferior à pureza mínima de quatro nozes, utilizadas nas outras deposições (>99.99+ %) [215], [216].

O substrato segue para solução ácida e remoção dos óxidos e resíduos na superfície do cobre. Para o AcOH a duração é de 18 horas e HCl de 0.5 horas, para uma remoção completa.

O espectro de dispersão de raios-X (Figura 186a) mostra que o plasma de oxigênio forma uma película de óxido na superfície do cobre (Figura 186d) e que os tratamentos com soluções ácidas, seguidas de plasma de oxigênio, conduzem a uma superfície mais homogênea, sem impurezas de carbono, do que nas amostras tratadas com somente o meio ácido, como mostram as imagens SEM da Figura 186b-c e Figura 186e-f.

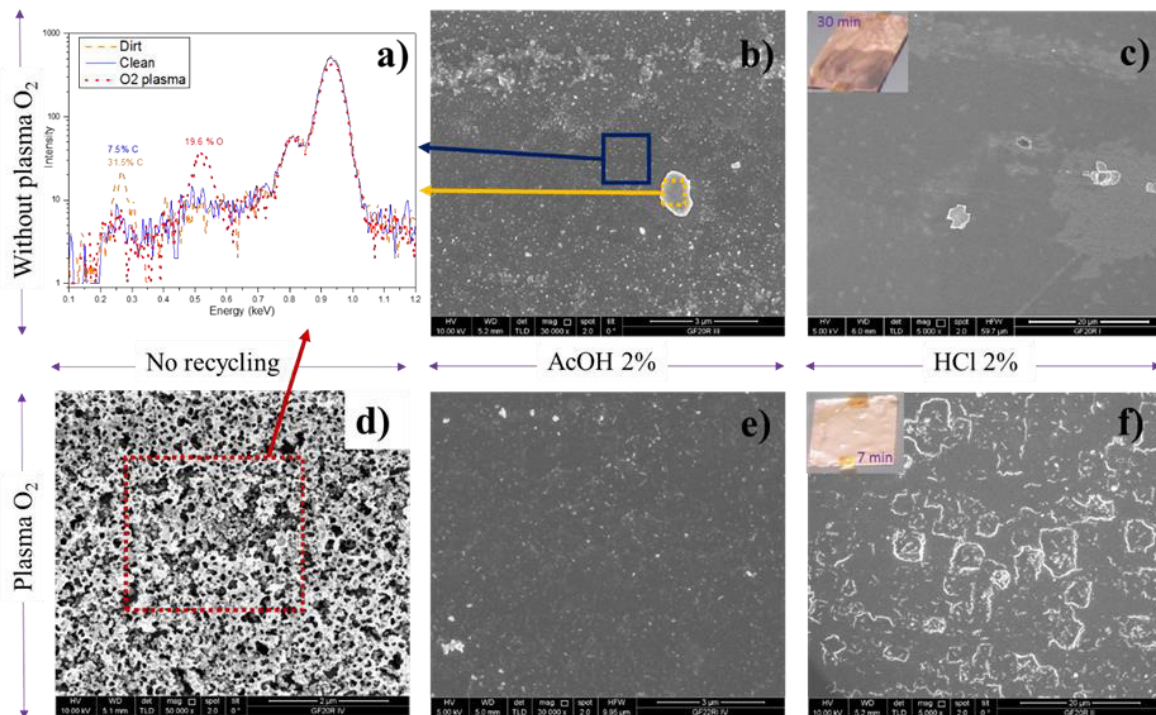


Figura 186 Efeito do plasma de oxigénio e do ácido na reciclagem do cobre; a) XEDS para análise do tratamento da folha de cobre reciclada (em b) com AcOH [2 %] durante 18 horas, sem o processo de tratamento com plasma de oxigénio e da superfície do cobre após o plasma de oxigénio (em d); b) imagem SEM da folha de cobre mostrando as áreas usadas pelo XEDS, em a); c) imagem SEM da folha de cobre tratada com HCl [2 %] por 30 minutos, sem tratamento com plasma de oxigénio, imagem ótica da folha é mostrada em anexo; d) imagem SEM de uma nova folha de cobre submetida ao plasma de oxigénio, mostrando a área selecionada para a análise de XEDS em a); e) imagem SEM de uma folha de cobre reciclada com plasma de oxigénio e com AcOH [2 %]; f) imagem SEM da folha de cobre reciclada com plasma de oxigénio e solução de HCl [2 %] em 7 minutos, e imagem ótica da folha depois de 7 minutos de tratamento. (EDS Oxford x-act / SEM FEI Nova NanoSEM).

As receitas padrão de reciclagem consistem na realização de plasma de oxigénio durante 6 minutos em 250 W de potência, seguindo posteriormente a amostra para meio ácido 2 %, que no caso do HCl dura 30 minutos e no caso do AcOH tem uma duração de 18 horas.

De modo a verificar a rugosidade após a reciclagem, fez-se AFM das duas amostras recicladas (Figura 186). Para ter um termo de comparação, mediu-se a rugosidade de uma folha de cobre nova, obtendo-se um valor médio de 4.61 nm (Figura 187a). O aumento da rugosidade na amostra reciclada com AcOH e plasma, de 4.61 nm (amostra nova) para 28.00 nm (Figura 187b), é justificado com o processo lento, que provoca taxa de remoção diferente em cada área da amostra. Para a amostra reciclada em HCl, a remoção é bem mais rápida, provocando em alguns casos remoção completa do cobre, principalmente nas bordas da folha. Para o processo com HCl, a rugosidade final é de 3.50 nm. Os valores de rugosidade apresentados são a média quadrática (RMS), tal como ilustram as imagens da Figura 187c.

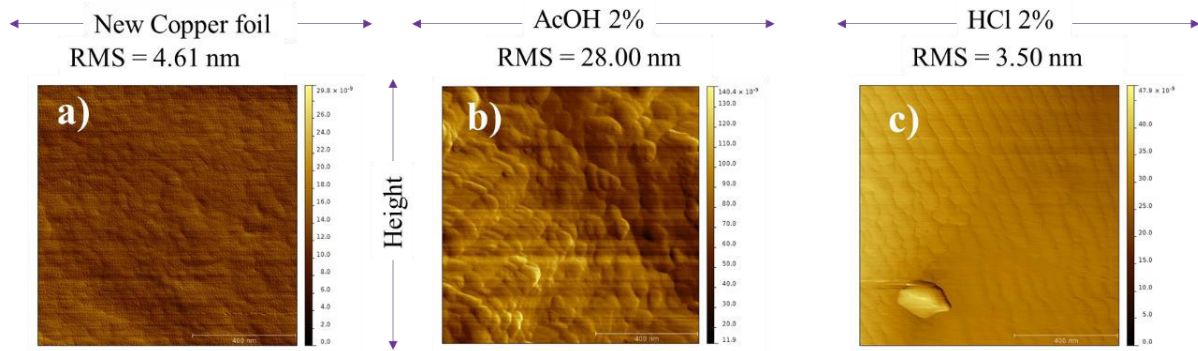


Figura 187 Imagens AFM a) da altura da superfície de uma nova folha de cobre; b) da altura da superfície de uma folha de cobre reciclada com plasma de oxigênio e solução de AcOH [2 %], durante 18 horas; c) da altura da superfície de uma folha de cobre reciclada com plasma de oxigênio e solução de HCl [2 %], durante 30 minutos. (Equipment: Bruker Dimension Icon, tip: Nanosensors PPP-NCHR tapping mode, 324 kHz).

A reciclagem é mais rápida com o tratamento do cobre em solução de HCl. Fizeram-se duas amostras de transístores com cobre reciclado por AcOH (G49) e HCl (G50), utilizando o mesmo procedimento de fabricação que a amostra G48.

Não se observa o pico 2D (pico característico do grafeno) nas amostras, após a deposição de grafeno em folha de cobre nova, porém observam-se os picos 2D nas amostras recicladas. Observa-se nas Figura 188a-c que o grafeno cresce apenas nas amostras recicladas e este fica mais evidente na amostra reciclada duas vezes.

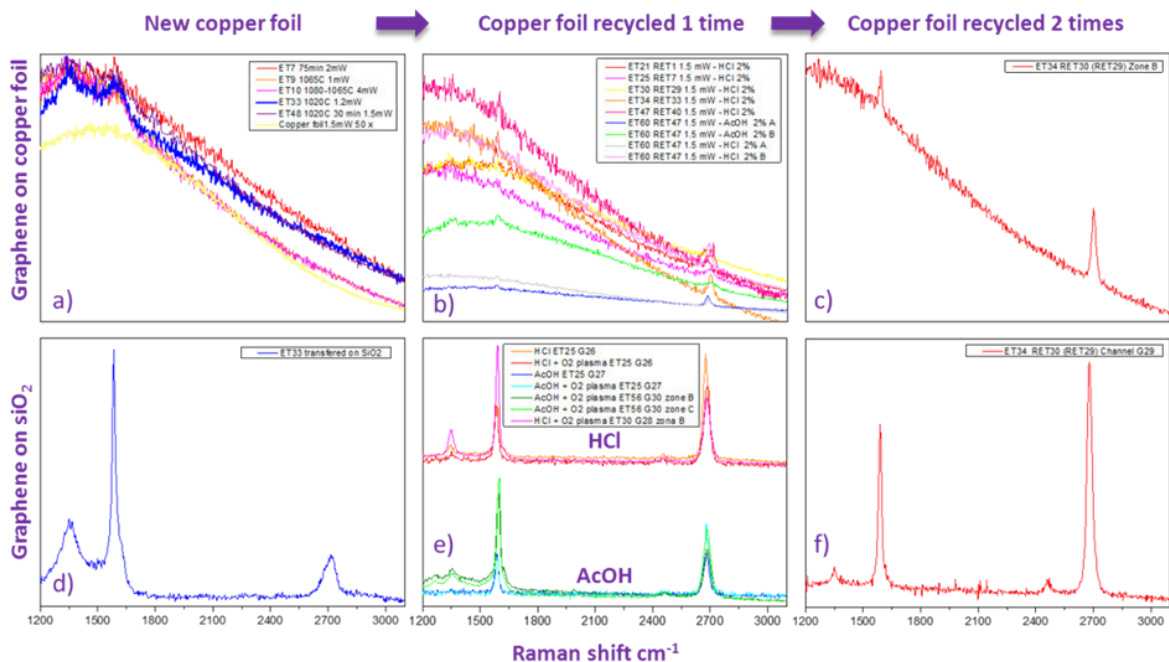


Figura 188 Espetros Raman de amostras de grafeno crescidas por ET em: a) folha nova de cobre de 98.5 % de pureza; b) folha de cobre reciclada por AcOH e HCl por uma única vez a partir de uma folha nova de cobre de 98.5 % de pureza; c) folha reciclada por HCl 2 vezes a partir de um cobre reciclado por HCl 1 vez e este a partir de uma amostra nova de 98.5 %. Amostras transferidas sobre os seus substratos finais: d) grafeno crescido em cobre novo; e) grafeno crescido em cobre reciclado uma vez pelos dois tipos de ácidos; f) grafeno crescido em cobre reciclado duas vez pela solução de HCl 2 %.

Nas amostras transferidas, a relação I_{2D}/I_G foi escolhida para a análise da evolução, ao longo das reciclagens, da qualidade do cobre para crescimento de grafeno, iniciando com cobre novo de pureza 98.5 %. Na amostra de grafeno crescida em cobre novo de baixa pureza, a relação é bem menor que 1, o que indica grafite, como se verifica na Figura 188d. Na amostra reciclada uma vez com os dois tipos de ácido, verifica-se grafeno monocamada ou com duas camadas, como mostra a relação de alturas dos picos I_{2D}/I_G , entre 0.75 e 1.2 (Figura 188e). No caso da amostra reciclada duas vezes, a relação de alturas é próxima de 1.7, indicando monocamada de grafeno (Figura 188f). Em nenhuma amostra de grafeno originada em cobre reciclado os picos dos defeitos são representativos.

As medições de resistência foram feitas para o limite de 10 k Ω , como ilustra o histograma da Figura 189.

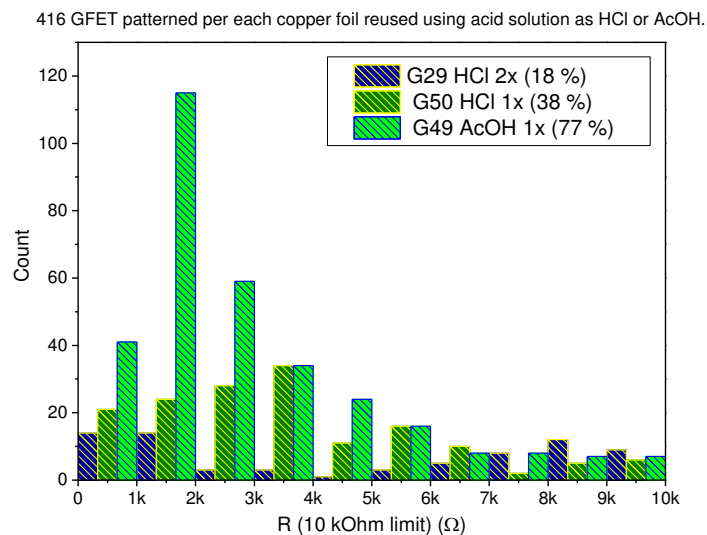


Figura 189 Histograma das amostras GFET de grafeno crescido em cobres reciclados.

Observa-se o aumento da cobertura das amostras fabricadas pelo processo padrão criado no INL, tal como se verifica na amostra G48, fabricada utilizando o mesmo procedimento. A amostra com grafeno crescido no cobre tratado com AcOH tem cobertura de 77 %, 39 % a mais que na amostra de grafeno crescida em cobre tratado em HCl, ou seja, transístores com resistência eléctrica do canal menor que 10 k Ω .

Espera-se que o processo de reciclagem melhore a qualidade da superfície do cobre para a deposição do grafeno por CVD. Como observado no histograma da Figura 189, utilizou-se uma quantidade elevada de transístores para medir o ganho de mobilidade do portadores de carga em função do número de reciclagens aplicadas ao cobre, como se pode observar nos gráficos de curva de transferência das amostras, na Figura 190.

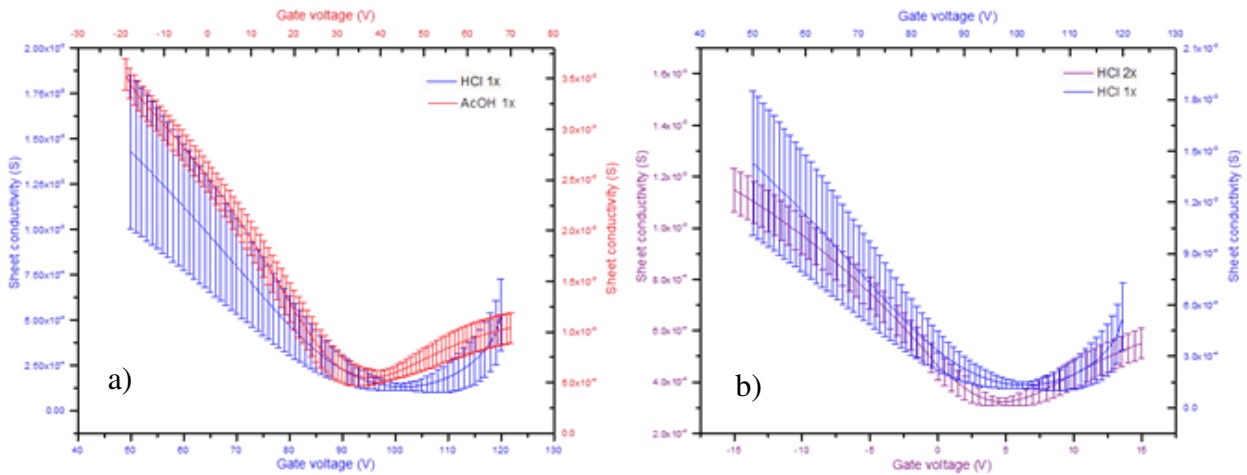


Figura 190 Curvas de transferência comparativas de GFET com grafenos crescidos em cobres reciclados; a) comparação entre a reciclagem em solução de AcOH [2 %] (vermelho) e HCl [2 %] (azul); b) comparação entre a reciclagem 2 vezes em solução de HCl [2 %] (violeta) e reciclagem de 1 vez em solução de HCl [2 %] (azul).

A amostragem estatística é feita por 42 amostras (11 amostras recicladas por HCl 1x; 21 amostras recicladas por AcOH 1x; 10 amostras recicladas por HCl 2x). Verifica-se que a performance do transístor fabricado com o grafeno da amostra reciclada 1x tem o desvio de mobilidade maior que as demais, como ilustram as curvas da Figura 191. As mobilidades dos elétrons não se diferem tanto com as reciclagens ($1147 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para HCl 1x), ($814 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para AcOH 1x) e ($991 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para HCl 2x), como ilustra a Figura 191, mesmo entre HCl 1x e AcOH 1x que representa uma diferença de $333 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. As mobilidades eletrônicas das lacunas aumentam com alteração dos ácidos, de $889 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para HCl 1x para $1728 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para AcOH 1x e com alteração dos números de reciclagens, de $889 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para HCl 1x para $1847 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para HCl 2x, como ilustra a Figura 191.

7.4. Conclusão dos resultados dos GFET

O resultado geral é mostrado na Figura 192, onde se comprova a evolução do procedimento de fabricação e as vantagens da reutilização do catalisador de cobre.

Nas amostras com *top-gate* e individualização dos contactos, não foi possível observar algum dispositivo operacional, não conseguiu-se extrair os valores das mobilidades. Para o G38 com *top-gate*, a deposição do dielétrico sobre o grafeno gerou um aumento substancial na quantidade de defeitos e nos dispositivos G45 a fabricação individual do contacto da porta não foi possível.

Pode-se observar que nas primeiras evoluções dos passos de fabricação houve uma evolução na cobertura linear (azul escuro). Obteve-se uma optimização da transferência e fabricação

entre o G28 e G29, seguindo para a melhoria no cobre com a reciclagem com AcOH G30 e depois o grafeno sobre os contactos no dispositivos G37. Observa-se que a mobilidade tem os resultados sem alguma coerência aparente, porém na última série G37, conseguiu-se mobilidades de $742 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para os buracos e de $570 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para os elétrons. No GFET G29 conseguiu alcançar mobilidades de $\mu_h = 1847 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

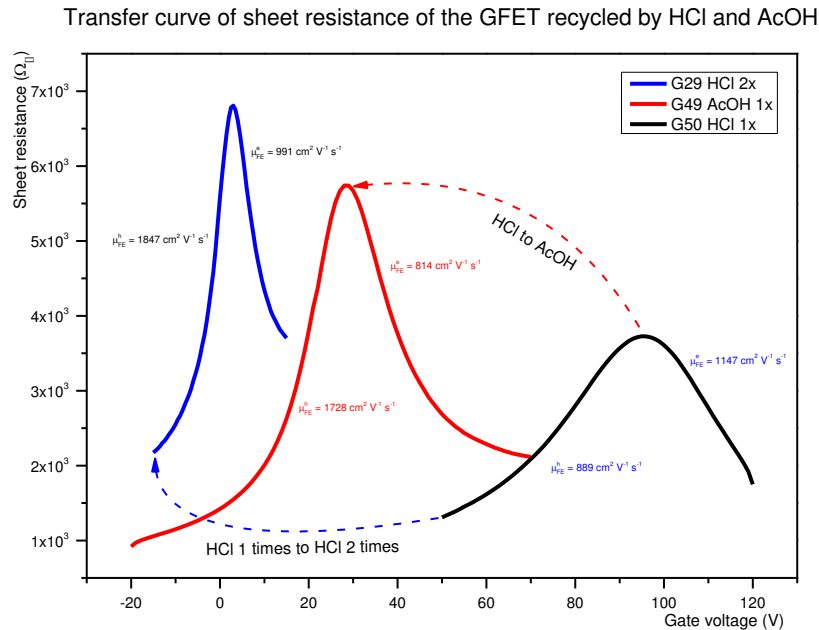


Figura 191 Curvas de transferência com valores de resistência e as respectivas mobilidades eletrônicas das amostras de grafeno crescidas em cobres reciclados com soluções ácidas.

Para a série com alumina como dielétrico da porta por baixo G47 observou-se baixa mobilidade e baixa cobertura.

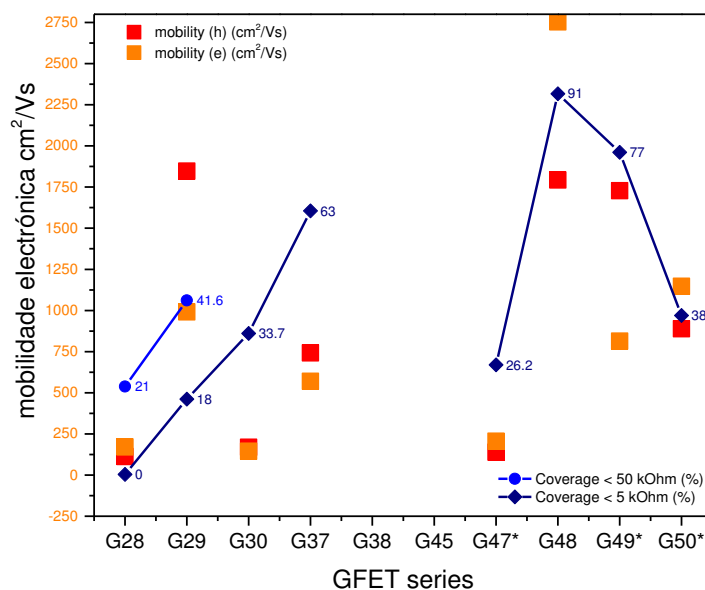


Figura 192 Resultados de cobertura de grafeno no canal do transistor e mobilidade eletrônica nas amostras fabricadas no INL. G47, G49 e G50 representa estatística para resistência máxima de $10 \text{ k}\Omega$.



Com todos esses resultados fabricou-se uma série G48 com a otimização dos passos de fabricação, como aumento do controle na transferência e deposição do grafeno e os contatos do dreno e fonte sob o grafeno. O resultado G48 mostra o aumento do controle na fabricação dos dispositivos de grafeno, alcançando valores de mobilidade de $\mu_h = 1793 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e $\mu_e = 2753 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e cobertura de 91 %.

Para as amostras fabricadas com grafeno proveniente do cobre reciclado G29, G30, G49, G50 obteve-se alta mobilidade dos portadores de carga no grafeno. Na amostra G49 (reciclada com HCl uma vez) alcançou uma mobilidade de buracos de $1728 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e uma cobertura de 77 %. Estes resultados comprovam o benefício da reutilização do cobre para transferência de grafeno.



CAPÍTULO 8

8. Transístores de porta líquida

8.1. Conceito

Como referido nos capítulos 4 e 7, a corrente elétrica no canal de grafeno de um transístor de porta sólida é controlada pela tensão aplicada no contacto da porta. O campo elétrico que daí resulta é mantido devido à presença de uma camada isoladora – o dielétrico da porta – que no caso desta tese é constituída por SiO_2 ou Al_2O_3 . Este campo elétrico que se propaga na camada dielétrica move o nível de Fermi, E_F , para dentro da banda de valência ou para dentro da banda de condução no grafeno intrínseco, consoante a tensão aplicada na porta V_G seja negativa ou positiva, respectivamente. No caso do grafeno estar dopado, o movimento de E_F é mais bem descrito pelo sinal de $V_G - V_D$ em que V_D é a tensão V_G à qual corresponde o ponto de neutralidade de carga no grafeno. Se $V_G - V_D < 0$, forma-se um canal de buracos e E_F situa-se na banda de valência. Se $V_G - V_D > 0$, então E_F move-se para dentro da banda de condução, e o canal é de electrões. Nos transístores de porta sólida facilmente se extraem os valores de mobilidade eletrónica, simplesmente conhecendo a espessura do dielétrico e a sua permitividade elétrica (Equação 54).

$$\text{Equação 54} \quad C = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d} A$$

em que $\epsilon\epsilon_0$ é a constante dielétrica da camada de depleção, A é a área do canal e d a espessura do dielétrico. Porém, os transístores de grafeno de porta sólida contêm histerese nas medições das curvas elétricas de transcondutância [106], sobretudo devido às impurezas carregadas que ficam aprisionadas entre o grafeno e o substrato e à superfície do grafeno, depois dos processos de transferência e fabrico (ver capítulos 06 e 07). Para melhorar a sensibilidade, eliminando a histerese presente nos transístores com dielétrico da porta sólido, utilizou-se o transístor de porta líquida (Figura 193), onde o dielétrico da porta é realizado através da dupla camada de carga elétrica (*electric double layer*, EDL) que se forma na interface entre o grafeno e a solução.

A solução electrolítica usada como dielétrico da porta, tem também um papel muito importante na passivação das impurezas carregadas visto que ao formar-se a EDL estas impurezas são em larga medida passivadas. De facto, experiências realizadas com *back gate* e simultaneamente com uma gota de electrólito sobre o canal do grafeno, mostraram que as curvas de transferência deslocam-se para valores próximos de zero do ponto de Dirac, à medida que a força iónica da solução aumenta, enquanto que ao mesmo tempo a mobilidade por efeito



de campo dos portadores também aumenta. Estas observações são explicadas pela passivação das impurezas pelo electrólito da solução [107].

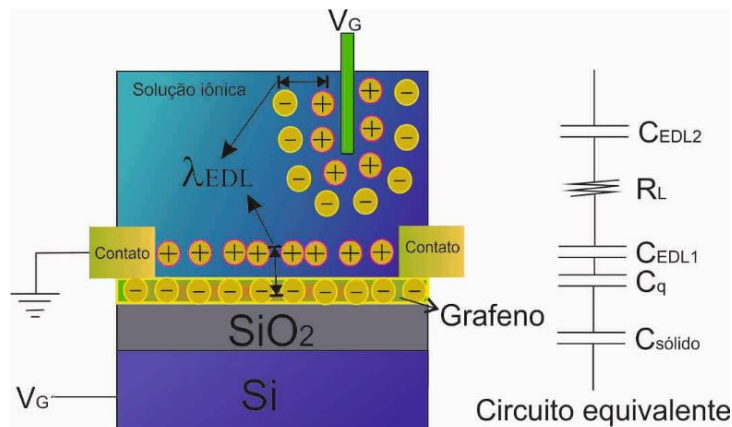


Figura 193 Esquema do transístor de efeito de campo com destaque (castanho) do dielétrico da líquido.

Nos dispositivos que utilizam EDL, a espessura do dielétrico (comprimento de Debye no eletrólito $\lambda_D \sim 2$ nm) é muito menor que um dielétrico da porta padrão (~ 300 nm), e resolve os problemas de armadilhas e vazios existentes nestes dielétricos sólidos.

Portanto, no caso de transístores de porta líquida, a solução eletrolítica é utilizada como o dielétrico da porta. Porém, o campo elétrico no canal de grafeno não depende somente da constante dielétrica no seio da solução, mas depende da espessura da dupla camada elétrica que se forma na interface entre o grafeno e a solução e o eléctrodo da porta e a solução.

A solução electrolítica usada como dieléctrico da porta dos GFET contem iões livres que geram regiões de carga espacial nas hetero-interfaces entre o grafeno e a solução e entre a solução e o eléctrodo da porta, denominadas de duplas camadas eléctricas (EDLs – *Electric Double Layers*). O potencial eléctrico no dieléctrico líquido é definido pela tensão de porta. A espessura das EDLs formadas nas interfaces dependem do campo aplicado e da força iónica da solução, como ilustra a Figura 193. Uma vantagem da porta líquida é que todo o potencial eléctrico aplicado à porta cai ao longo da espessura das EDLs (~ 5 nm), que é um valor muito menor do que o da espessura do dieléctrico normalmente usado no GFET de porta sólida (~ 250 nm, ver capítulo 7) [100]. Assim, a capacidade da EDL é muito maior do que a do dieléctrico da porta de estado sólido, o que permite actuar o EGFET (*Electrolyte-Gated Field Effect Transistor*) a uma tensão de porta muito inferior (algumas décimas de Volt) para a mesma carga acumulada no canal.



8.1.1. *Electrical double layer* (EDL) e a força iónica

O comprimento de Debye (λ_D) é a largura da região de carga espacial formada na interface entre a solução e o grafeno, como ilustra a Figura 194. Esta dupla camada eléctrica é modulada pela tensão eléctrica aplicada ao contacto da porta [217].

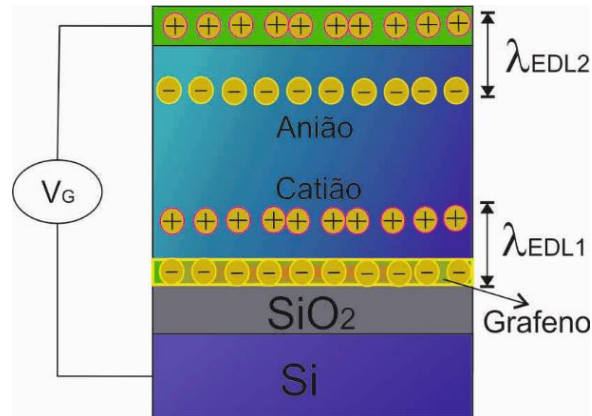


Figura 194 Figura da camada dupla de carga na interface do canal do transistor. Separação das cargas pela dopagem do material do canal ou pela tensão eléctrica no dieléctrico.

Mesmo para $V_G = 0$ a EDL forma-se desde que o potencial eléctrico à superfície do grafeno e no interior da solução não sejam iguais. Depois de uma camada fixa de íões de carga oposta à da superfície e de moléculas polares do solvente (camada de Stern, ver abaixo) os íões móveis de cargas opostas distribuem-se de acordo com a sua energia potencial segundo uma distribuição de Poisson-Boltzmann. Na aproximação de Debye-Hückel, válida se a energia potencial dos íões móveis for muito inferior à energia térmica, $k_B T$, λ_D depende da constante dieléctrica da solução ϵ_r , da constante de Boltzmann k_B , da temperatura T , da constante de Avogadro N_A , da carga do electrão e e da força iónica da solução I , como descreve a Equação 55 [218], [219].

$$\text{Equação 55} \quad \lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2 N_A e^2 I}}$$

A dependência do eletrólito está na constante dieléctrica e na força iónica da solução, que depende da concentração de carga livres e é regida pela Equação 56, onde c é a concentração de um determinado ião (i) na solução com número de oxidação (NOX) igual a z . A força iónica é o produto da molaridade pelo número de carga molar.

$$\text{Equação 56} \quad I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2$$

A Figura 195 ilustra os passos na formação da EDL, em função do campo eléctrico. A diferença de potencial eléctrico entre o eletrólito e a superfície do eléctrodo (contato da porta e grafeno)



cria um campo eléctrico que gera um gradiente de cargas, dispostas espacialmente na superfície do eléctrodo e do eletrólito, como ilustrado na Figura 195b, e que anulam o campo eléctrico no interior da solução, longe dos eléctrodos. A concentração de carga na interface do eléctrodo depende da posição de E_F do grafeno e da concentração de carga em solução (I). A tensão eléctrica define a distribuição de cargas, que depende da constante dieléctrica da solução, como propôs Helmholtz [220]–[222].

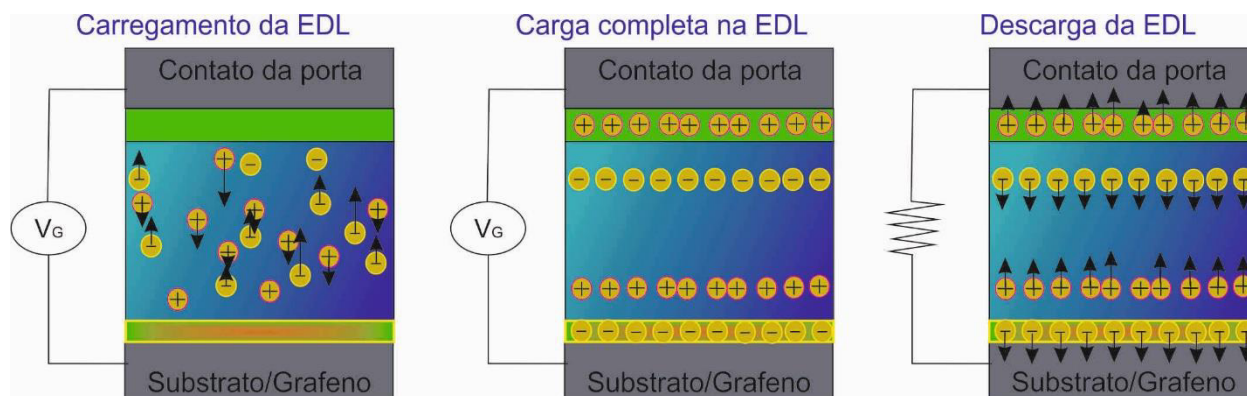


Figura 195 Esquema de distribuição de carga no eléctrodo/eletrólito; a) em carga; b) carregado; c) em descarga.

Otto Stern, 1924, propôs que os iões na interface ocupavam uma superfície com espessura com valor igual ao raio do próprio ião [220]. Porém, Sergio Trasatti e Giovanni Buzzanca mostraram que ocorria uma transferência de iões entre o eléctrodo e o eletrólito para o caso eletroquímico, sendo indícios da presença de uma nova capacitância na interface da EDL, que se carrega ou descarrega como uma pilha [223]. Rudolph A. Marcus descreveu uma teoria para explicar o fenómeno de transferência de carga na interface, o que lhe valeu um prémio Nobel em 1992. Esta teoria consiste numa análise termodinâmica dos agentes de troca (grupo de moléculas diferentes e separadas por alguns angströms) envolvendo o agente de redução e o oxidante. Marcus cita que a taxa de troca depende da força eletromotriz da reacção, e da energia reorganizacional dessas moléculas.

Sendo assim, a camada de Stern define a espessura da carga na interface e o comprimento de Debye é a distância para dentro do eletrólito que representa a perda de potencial entre as cargas na camada de Stern e os iões distribuídos pelo potencial no interior do eletrólito, de acordo com uma distribuição de Boltzmann (Poisson-Boltzmann) mantidos electrostaticamente à distância de Debye. Esta distância de perda de carga representa a EDL, o que é equivalente à distância entre placas de um condensador.



8.1.2. Esquema de funcionamento do transístor de porta líquida

O ponto de funcionamento do transístor de grafeno de porta líquida é definido pela geometria do canal de grafeno, força iônica do eletrólito, constante dielétrica da solução, temperatura, e nível de dopagem não intencional do grafeno.

O grafeno define a resistividade do canal e, conseqüentemente, a sua geometria altera os valores de resistência medidos entre os contactos do dreno e da fonte. A equação de transferência do transístor de efeito de campo, Equação 57, continua válida para o caso do transístor de grafeno de porta líquida, ou EGFET. Assim, pode usar-se a equação 4 para o estudo dos parâmetros dos quais depende o funcionamento do EGFET.

$$\text{Equação 57} \quad I_{DS} = \mu \frac{W}{l} C (V_{GS}) V_{DS}$$

Observa-se a dependência da corrente no canal, I_{DS} , da geometria definida pelos termos W e l , e da mobilidade de efeito de campo dos portadores de carga do grafeno, μ , assim como da capacitância entre o contato da porta e o canal de grafeno, C . A modulação da corrente elétrica é definida pelos parâmetros elétricos de atuação no transístor, representados pelas tensões elétricas no dreno-fonte e na porta-fonte.

Para dispositivos com dielétrico da porta sólido, verifica-se que a capacidade em série, formada pela capacidade geométrica e a capacidade quântica do grafeno, é dominada pela capacidade geométrica. Isto deve-se ao divisor de tensão capacitivo que se forma entre o contacto da porta e o canal de grafeno ser dominado pela menor das capacidades, neste caso a capacidade da porta que é muito inferior à capacidade quântica do grafeno. Assim quase toda a tensão da porta irá cair no condensador menor, para um dado valor de carga acumulada no canal (Equação 58):

$$\text{Equação 58} \quad V_G - V_{Dirac} = ne \left(\frac{1}{C_q} + \frac{1}{C_g} \right)$$

Assim, para os transístores de porta sólida a Equação 58, é bem aproximada pela Equação 59, onde é fácil calcular, usando a Equação 54, a capacidade do dielétrico.

$$\text{Equação 59} \quad V_G - V_{Dirac} = \frac{ne}{C_g}$$

No caso do grafeno com contato da porta líquido, esta situação já não se verifica, visto que a capacidade da porta, representada pela dupla camada elétrica (EDL, *Electric Double Layer*) com alguns nanómetros de espessura, representa uma capacidade muito superior à capacidade



geométrica do transístor de porta sólida. Assim, ambos os termos do 2º membro da equação 58 têm de ser considerados. No líquido, a tensão é aplicada por um eletrodo que forma uma segunda dupla camada elétrica.

As capacidades em série das duplas camadas com a capacidade quântica do grafeno são da mesma ordem de grandeza, como mostra a (Equação 60).

$$\text{Equação 60} \quad V_G - V_{Dirac} = ne \left(\frac{1}{C_q} + \frac{1}{C_{EDL1}} + \frac{1}{C_{EDL2}} \right)$$

Os três termos da capacidade são difíceis de calcular. No termo referente à capacidade quântica do grafeno é difícil de calcular a concentração de portadores de carga no grafeno (n) e nos termos da EDL é difícil determinar a espessura da EDL. Sendo assim, os valores de mobilidade dos portadores de carga no grafeno são extraídos com auxílio de uma simulação matemática que será abordada adiante neste capítulo.

O esquema de funcionamento do EGFET está representado na Figura 196.

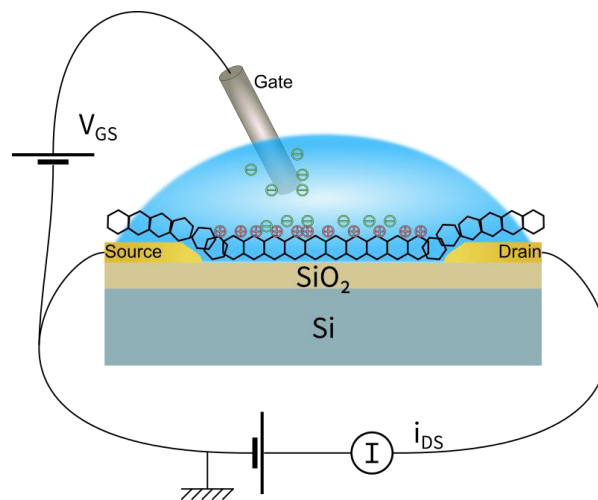


Figura 196 Esquema de um transístor de porta líquida de grafeno EGFET.

O grafeno é disposto sobre o canal no substrato isolador e sobre os contactos do dreno e fonte, como nos transístores de porta sólida. A diferença para os transístores de porta sólida é que, neste caso, a fase do dielétrico da porta é líquida, e o contacto da porta é feito por gota, como *top gate*. O eletrodo da porta é representado por um fio imerso através no eletrólito.

A tensão elétrica na porta modula a condutância do canal de grafeno. Esta tensão cai toda nas duas EDLs, cada uma com poucos nanômetros de espessura, que modulam a concentração de carga que forma o canal de grafeno. Nos transístores de porta sólida, fez-se varrimentos da tensão da porta na ordem dos -20 a 120 V para detecção do ponto de Dirac e nos transístores de

porta líquida fez-se a detecção do ponto de Dirac variando a tensão da porta entre -0.3 V a 2.0 V, o que reflecte a muito maior capacidade da EDL, quando comparada com a do dieléctrico da porta sólido. A corrente entre o dreno e fonte utilizada foi na ordem dos 10 μA .

8.2. Arquitetura dos transístores de porta líquida (*Receded Gate*, planar integrada)

8.2.1. Porta, dreno e fonte

A estrutura dos transístores é projetada de forma a que permita a transferência do grafeno e a inserção da solução com as biomoléculas para medição da curva de transferência. O projeto do transístor é efetuado em AutoCAD, como se verifica na Figura 197a, onde se observam três contactos para cada um dos seis dispositivos presentes. O terceiro contacto é um estudo de planificação do elétrodo da porta, que se fez inicialmente por um fio elétrodo. A fabricação de contactos da porta integrados, numa geometria planar, foi feita ao redor (circular) dos contactos do dreno e fonte, como ilustra Figura 197b.

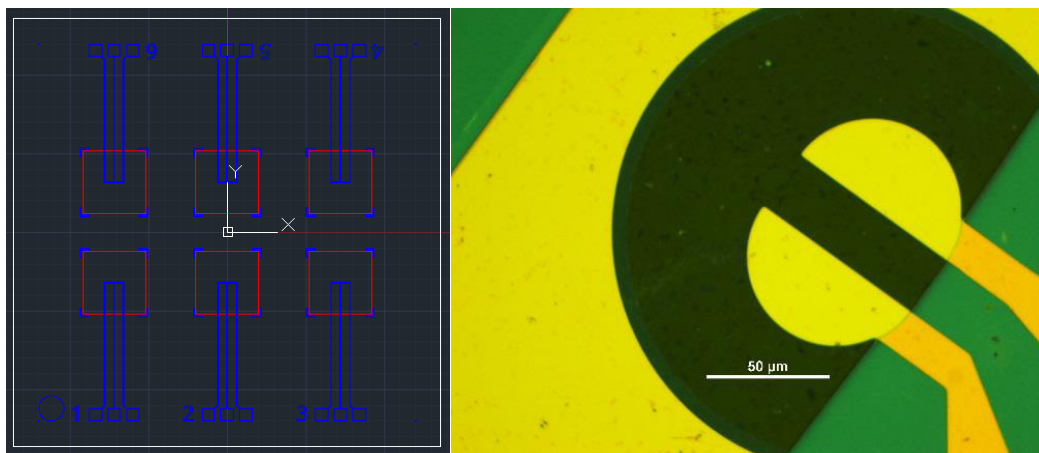


Figura 197 a) AutoCAD dos transístores para litografia no INL com os contactos do dreno, fonte e porta planares e integrados; b) opção do contacto da porta circular na área maior em amarelo.

Depois de fabricados numa plataforma de larga escala, utilizando bolachas de 200 mm, estes dispositivos são cortados em *chips* de 1 polegada quadrada cada, como se pode observar na Figura 198.

Num circuito de medição, o transístor é ligado a uma fonte de tensão para passagem de corrente elétrica entre o dreno e fonte. Uma segunda fonte é ligada entre a porta e fonte para aplicar tensão elétrica na porta.

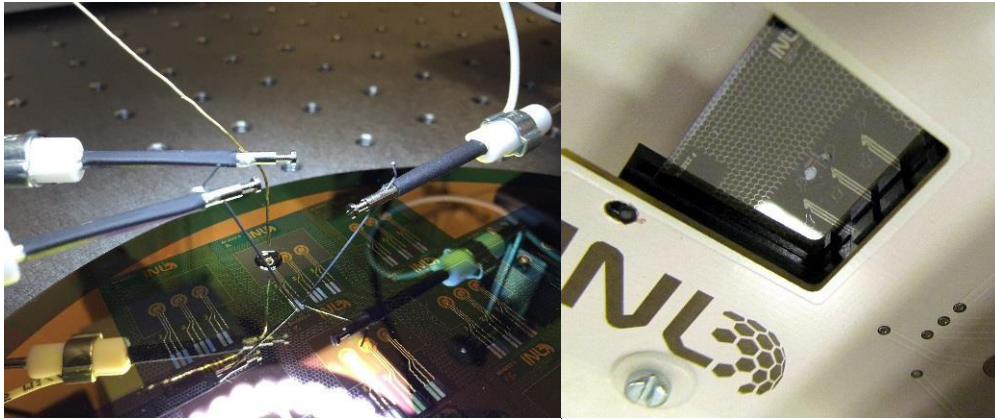


Figura 198 2 protótipos de análise biossensora com utilização de PC-board.

8.2.2. Planarização do contacto da porta

Os transístores de porta líquida foram fabricados com o contacto da porta no plano, com o objetivo de alterar o desenho habitual, em que é necessário inserir externamente o fio condutor na solução depositada sobre o canal, como mostra a Figura 199a, verificando-se ainda que o esquema com elétrodo da porta planar (Figura 199b) revela ser muito mais prático e de análise mais rápida.

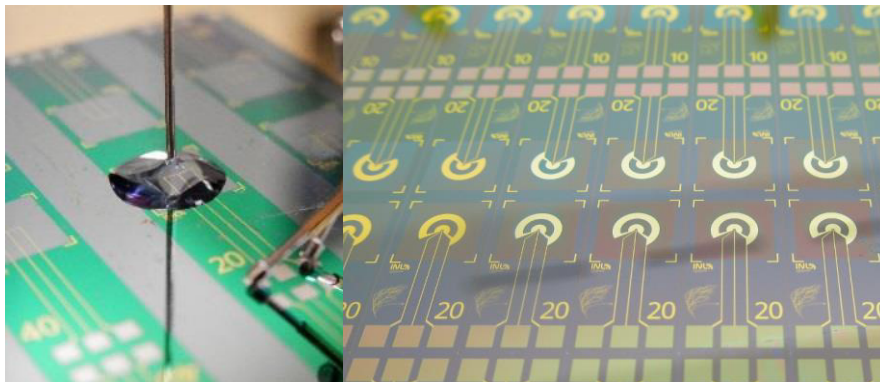


Figura 199 a) Transístor de porta líquida com fio como contacto da porta; b) contacto da porta planar.

Os contactos da porta são fabricados no mesmo passo de litografia que os contactos do dreno e fonte. Com espessura de 30 nm de ouro, mais uma camada de adesão de crómio.

Para fabricação do canal de grafeno, o contacto da porta planificado é protegido do plasma de oxigénio através de uma camada de alumina com 10 nm de espessura. Essa camada de proteção é removida por banho de solução alcalina de KOH por 30 minutos. O esquema da passivação com Al_2O_3 é mostrado na Figura 200.

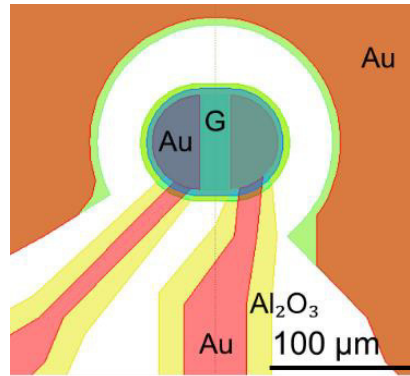


Figura 200 Esquema planar dos 3 contactos do EGFET e alumina como camada de passivação.

Entre as curvas do grafeno com o contacto da porta integrado (planar) e o tradicional fio elétrodo de platina, verifica-se grande semelhança, porém o EGFET com contacto da porta integrado oferece menos corrente de fuga entre o contacto da porta e o contacto da fonte, como ilustra a Figura 201. Este resultado permite a aplicação direta dos *chips* de grafeno em placas eletrónicas e uma rápida análise biossensora [120].

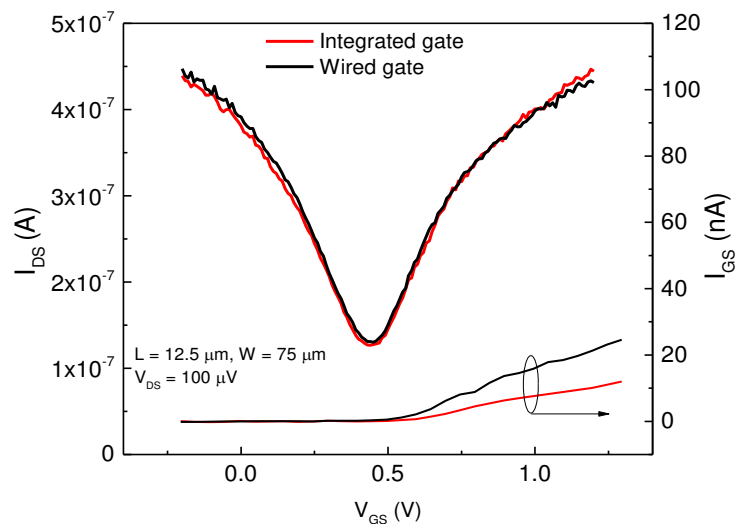


Figura 201 Curvas de transferência dos EGFET com contactos da porta integrados e fios elétrodos.

8.3. Fabricação

Neste processo, utilizou-se um sistema com *runsheets* para coordenar o processo de fabricação e com este procedimento armazenar os dados de custo e tempo de utilização dos equipamentos. Como exemplo, para previsão de utilização e finalização de amostras, nas exposições óticas dispõem-se 6 horas na exposição para cada litografia, sendo feitas 8 litografias em cada conjunto de amostras. A compensação deste procedimento industrial é a produção em larga escala. A Figura 202 ilustra um esquema de *runsheets* utilizadas no INL. Destaca-se a duração



total do processo de 135 horas e custo estimado em 4788.20 euros, este preço é considerando o preço de utilização das máquinas de ~35.00 euros/hora.

INL INTERNATIONAL IBERIAN NANOTECHNOLOGY LABORATORY		Thin Film Devices			Time:	Total time	Total Cost
Description: GES + GFET fabrication. Passivation layer					01/03/2016	(hours)	(EUR)
					07/10/2016	135.0	4788.2
Steps	Process step	Equipment	Responsible	Date	Duration (min)	Cost (EUR)	
31	Pre-treatment of catalyst with recycling or not	O ₂ plasma asher / Wet Bench / EasyTube CR	G. Machado Jr.	02/08/2016	10.0	€ 14.78	
32	Deposition	EasyTube T-CVD CR	G. Machado Jr.	03/09/2016	720.0	€ 360.00	
33	Etching of graphene of the opposite side	Plasma Asher CR	G. Machado Jr.	07/08/2016	30.0	€ 15.00	
34	Spin-coat temporary substrate	Track e-beam CR	G. Machado Jr.	08/08/2016	100.0	€ 45.00	
35	Release Graphene with temporary substrate	Wet Bench CR	G. Machado Jr.	11/08/2016	720.0	€ 440.00	
1	Buried gate deposition	Kenosistec CR	M. Debs	01/03/2016	5.0	€ 50.00	
	Buried gate lithography	DWL / Op. Track / WB USounds / VP / Ion Milling / CR	G. Machado Jr.				
	SiO ₂ deposition	SPTS CVD CR	G. Machado Jr.				
2	DSG GES less reference Litho	Kenosistec / DWL / Op. Track / WB USounds / VP / Ion Milling / CR	G. Machado Jr.	03/03/2016	1078.0	€ 693.67	
	Access vias Lithography - Sub27	e-beam track / VP / e-beam / APS / WB USounds / CR	G. Machado Jr.				
3	(Al ₂ O ₃ 10+TiW15+Al ₁₀₀ +TiW15)+2(50nm)(Nitreto+SiO ₂)+Nitreto50 nm	VP / Op. Track / DWL / WB USounds / Tamaris / SPTS / APS / CR	G. Machado Jr.	19/03/2016	2039.0	€ 1,318.50	
5	Reference (Pt) deposition - Reference electrode	VP / Op. Track / DWL / WB USounds / Kenosistec / CR	G. Machado Jr.	28/04/2016	350.0	€ 213.33	
6, 8	Passivation layer gate Al ₂ O ₃	VP / Op. Track / DWL / WB USounds / Tamaris / CR	G. Machado Jr.	02/05/2016	630.0	€ 388.33	
4, 7	PAD	Tamaris / DWL / Op. Track / WB USounds / VP / CR	G. Machado Jr.	01/05/2016	1240.0	€ 716.67	
55	Dicing for 3 cm x 3 cm	Track e-beam / Dicing / WB USounds / CR	J. Borme				
51	Transfer process	Vapour Prime / Wet Bench / Memmert CR	G. Machado Jr.	22/08/2016	235.0	€ 61.25	
52	Release temporary substrate + Characterization	Wet Bench CR / Raman	G. Machado Jr.	19/09/2016	480.0	€ 170.00	
53	Graphene channel definition Lithograph	Vapour Prime / Track op. / DWL / O ₂ Plasma Asher / Wbench / CR	G. Machado Jr.	07/10/2016	460.0	€ 301.67	
54	Al ₂ O ₃ Etching of the Gate passivation	VP / Op. Track / DWL / WBench / CR	G. Machado Jr.				
	Top gate Lithograph	Vapour Prime / Track op. / DWL / ALD / Tamaris / Wbench	G. Machado Jr.				
	Complementary lithography		G. Machado Jr.				

Figura 202 Runsheet para controlo de processo.

Nesta *runsheet* observam-se os processos por ordem e grupo, em azul processos de transferência de grafeno, amarelo processos de litografia dos contactos, verde processo de litografia do grafeno após transferência e laranja crescimento de grafeno. A coluna da esquerda refere-se à ordem dos processos, onde as etapas de 1 à 8 dizem respeito à fabricação do substrato para os transístores, da 31 à 35, refere-se ao crescimento e processos para transferência de grafeno, da 51 à 55 processos após transferência, e processos onde contactos e grafeno são litografados. A escala utilizada para ordenação é ideal dada a sua simplicidade, facilitando no caso de ser necessário efetuar alguma alteração.

Os passos da *runsheet* (Figura 202) de 31 à 35 seguem os mesmos processos que os transístores de porta sólida para crescimento e transferência de grafeno. Incluindo crescimento com tratamento térmico no passo 31 e 32, remoção do grafeno num dos lados da folha de cobre (passo 33), deposição por *spin-coating* do *resist* de PMMA para suportar o grafeno nos passos seguintes de transferência (34) e o passo de dissolução do cobre em solução de cloreto de ferro seguido de limpeza em múltiplos passos de HCl e água desionizada (passo 35). A transferência final é realizada após a bolacha estar pronta para ser transferido o grafeno (passo 51).

A fabricação do substrato a que corresponde a série de 1 a 8 está relacionada a processos mais específicos de transístores de porta líquida. Onde os passos são organizados da seguinte forma:

- 1) Consiste no preparo da bolacha nova de SiO₂ 300 nm/Si através de limpeza com acetona, isopropanol e água desionizada para deposição dos metais para primeira fotolitografia;
- 2) Fotolitografia dos três contactos no mesmo passo, com 3 nm de crómio e 30 nm de ouro. Formatados para uma estrutura circular como ilustra a Figura 197b.
- 3) Processo de fotolitografia das múltiplas camadas de nitreto de silício e óxido de silício (Si₃N₄ 50 nm + SiO₂ 50 nm + Si₃N₄ 50 nm + SiO₂ 50 nm + Si₃N₄ 50 nm) para proteger as trilhas dos contatos, sendo necessário uma deposição e fotolitografia prévia de múltiplas camadas de (Al₂O₃ 10 nm + TiW 15 nm + Al 100 nm + TiW 15 nm) como camadas de paragem da remoção por iões reativos do nitreto de silício e óxido de silício.
- 4) Fotolitografia dos *PADs* para medição com 50 nm de TiW.
- 5) Finalizando com uma camada de Al₂O₃ de 10 nm fotolitografada para proteger somente a área do contacto da porta do grafeno que é fotolitografado e removido por plasma de oxigénio. Pretende-se manter durante as medições o contacto da porta somente com ouro, evitando a funcionalização do contacto da porta caso seja composto por ouro e grafeno em futuras aplicações (ver capítulo 9).

Nestes dispositivos, não se utiliza a litografia do contacto enterrado como eléctrodo da porta, sendo litografados diretamente os contactos do dreno, porta e fonte sobre uma bolacha de 200 mm de Si / SiO₂. O processo consiste na deposição de 3 nm de crómio para adesão dos 30 nm de ouro, ambos por *sputtering*. Os parâmetros são os mesmos seguidos na fabricação de transístores de porta sólida, assim como na litografia ótica, com 1 µm de espessura no *resist* AZ1505 e 30 segundos de revelação em AZ400K.

A gravação do ouro é feita por *ion milling*, com 40° de inclinação em relação à superfície, 370 segundos de duração, como se verifica na Figura 203 referente à amostra W19 com os contactos litografados. A gravação por *ion-milling* com ângulo de inclinação permite melhor suavização das bordas dos contactos do dreno e fonte, em forma biselada, para receber o grafeno transferido. No caso de litografia dos contactos por *lift-off* as bordas são afiadas e elevadas o que impede uma continuidade do grafeno após a transferência.

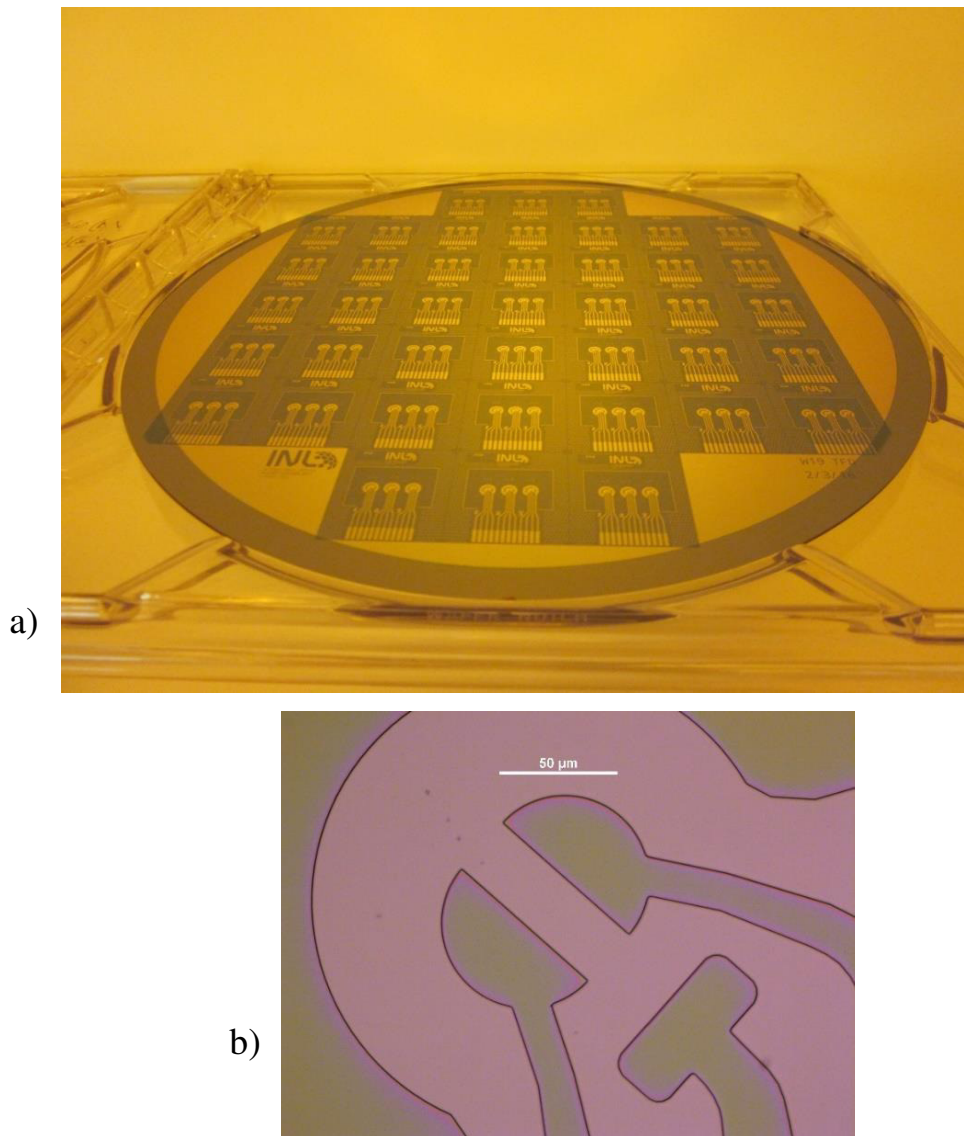


Figura 203 a) Contactos litografados de ouro e crómio (30 nm e 3 nm, respetivamente) sobre bolacha de Si/SiO₂ (Amostra W19), b) imagem SEM de a).

Nos contactos representados na Figura 203, observa-se que os eléctrodos da porta estão litografados ao redor do canal de grafeno e dos contactos do dreno e fonte. O próximo processo é a deposição e litografia das múltiplas camadas de nitreto de silício e óxido de silício para proteção das pistas metálicas de ouro dos eléctrodos até às áreas de contacto externo (*pads*). As camadas de nitreto de silício e óxido de silício fornecem isolamento elétrico e químico do meio em solução. A formação colunar de poros nos filmes depositados por nitreto de silício e óxido de silício pode gerar curto-circuito no caso de medições com líquido no contacto da porta. Fazem-se múltiplas camadas para impedir que os poros formados no crescimento sejam alinhados com os poros das camadas subsequentes. Esta estruturação resulta no perfil ilustrado na Figura 204.

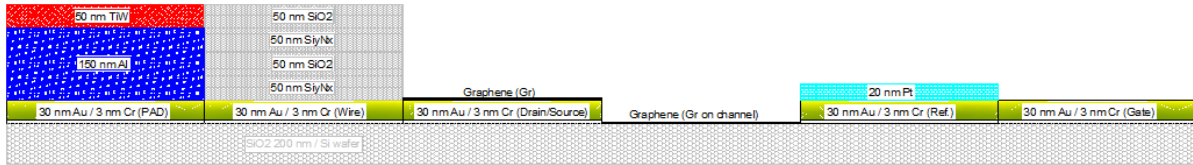


Figura 204 Seis diferentes zonas litografadas na bolacha de 200 mm de silício.

A sua litografia é iniciada através de uma litografia prévia para *lift-off* da camada de proteção à remoção dos nitretos, denominada de camada de bloqueio (*stopping layer*). Esta camada impede que o processo de gravação ao nitreto de silício e óxido de silício remova as camadas de ouro e óxidos da bolacha. A litografia é ótica e o *resist* o mesmo da litografia nos contactos, AZ1505 com 1 μm de espessura. Revelação com AZ400K por 30 segundos. A deposição é feita por *sputtering* de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiW} + \text{Al} + \text{TiW}$ (10 + 15 + 100 + 15 nm). Utiliza-se o μ -stripper 3001 para fazer remoção do *resist* em banho de ultrassons. A camada de bloqueio é litografada em toda zona da bolacha, menos na área de deposição das múltiplas camadas. O resultado desta litografia é observado na imagem ótica da Figura 205.

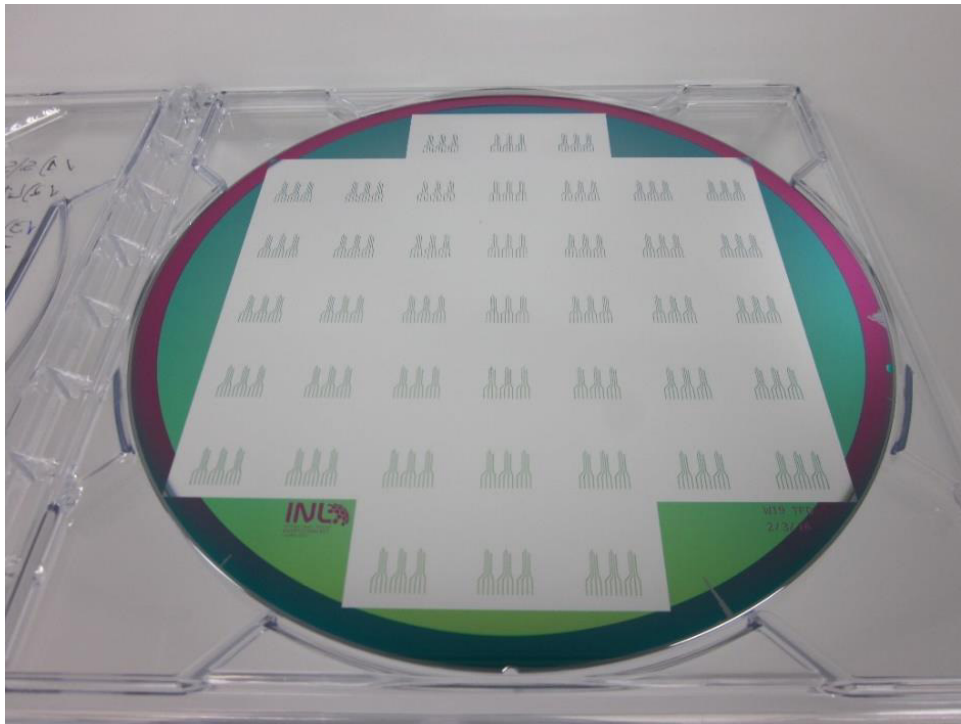


Figura 205 Litografia das áreas para deposição do nitreto de silício e óxido de silício em torno da camada de bloqueio.

As multicamadas são depositadas por PE-CVD com 4 camadas de 50 nm cada de nitreto de silício e óxido de silício alternadas. Seguiu-se o protocolo de deposição de SiO_2 – 250 nm: 5 min 14 s - 900 mTorr - N_2O 1920 sccm SiH_4 10 sccm N_2 392 sccm - 30 W - LET 300 °C UET 250 °C – câmara de deposição 75 °C. A litografia segue os mesmos parâmetros e procedimentos



dos contactos. A remoção do nitreto de silício e óxido de silício é feita por RIE (SiO_2 : 25 s – 5 mTorr - C_4F_8 50 sccm - He 200 sccm + H_2 30 sccm - CP 2000 W; PP 700 W - Ptemp 0 °C - 100 °C).

Após limpeza do *resist*, a amostra segue para remoção da camada de bloqueio em solução alcalina (NaOH Al *Etchant*, 70 °C). A Figura 206 é uma imagem ótica que mostra as múltiplas camadas sobre as pistas metálicas de conexão dos elétrodos com os *pads*.



Figura 206 Imagem ótica da litografia das múltiplas camadas.

Após a múltipla camada, fez-se a litografia dos *pads* por *lift-off* em μ -stripper 3001. O procedimento com ambas as gravações é o mesmo, preparação da superfície em HDMS (*vapour prime*), deposição de 1 μm de *resist* AZ1505 por *spin-coating*. Como o *resist* é positivo a litografia é do tipo *clear*, para remover o *resist* nos locais onde será depositado diretamente no substrato o filme pretendido. A Figura 207a mostra uma imagem ótica da bolacha a ser processada em *lift-off* e o resultado final, para a padronização dos *pads*.

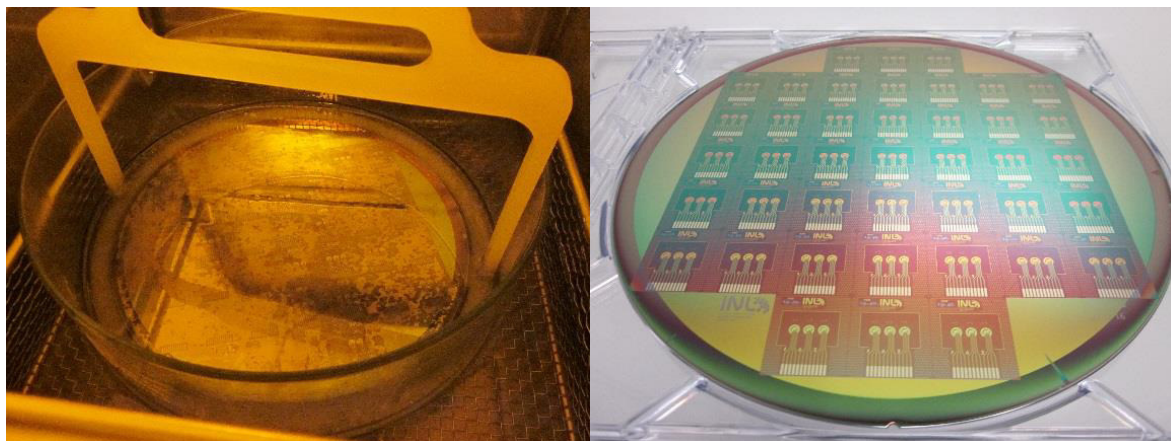


Figura 207 a) Imagem de lift-off; b) pads em destaque na parte abaixo de cada chip.

A deposição dos *pads* para *lift-off* é de TiWN 50 nm, feita por *sputtering*.

Uma camada de proteção do ouro ao plasma de oxigênio é feita com Al_2O_3 de 10 nm de espessura como explicado no item anterior e como ilustra a Figura 208.

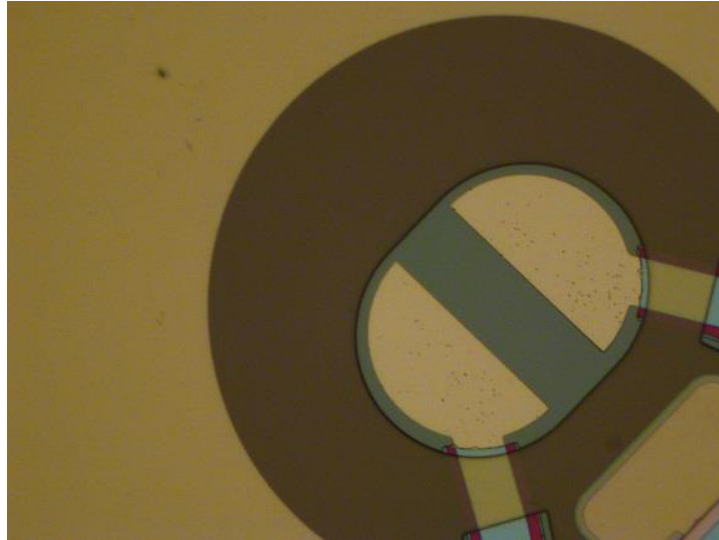


Figura 208 Imagem ótica dos contactos do dreno, fonte e o canal do GFET.

Nessa litografia, com deposição de Al_2O_3 de 10 nm por *sputtering* reativo, é padronizada a proteção de toda área menos nos contactos do dreno-fonte e no canal de grafeno. Estas áreas são importantes, pois nelas irá ser depositado o grafeno. O processo é feito com remoção em solução. Utilizou-se o mesmo revelador para remover o Al_2O_3 exposto após a revelação durante 4 minutos. A exposição do *resist* nesta litografia é *clear*.

O grafeno é a seguir transferido e litografado como nos transístores de porta sólida. A única diferença é que o grafeno é removido por plasma de oxigênio sobre uma camada de passivação, que será removida após a litografia do grafeno, em solução química de KOH. A Figura 209 ilustra uma bolacha de grafeno (W19) produzida no INL. As resistências elétricas dos canais são medidas antes e depois da remoção da camada de passivação.

8.4. Caracterização

A caracterização eletrônica da amostra foi feita com a medição da resistência do canal e o cálculo da mobilidade eletrônica do grafeno sobre o canal. O cálculo de mobilidade foi feito com auxílio de um modelo de transporte de carga no canal de grafeno (Equação 57). A medição de resistência é utilizada para verificação da cobertura de grafeno.

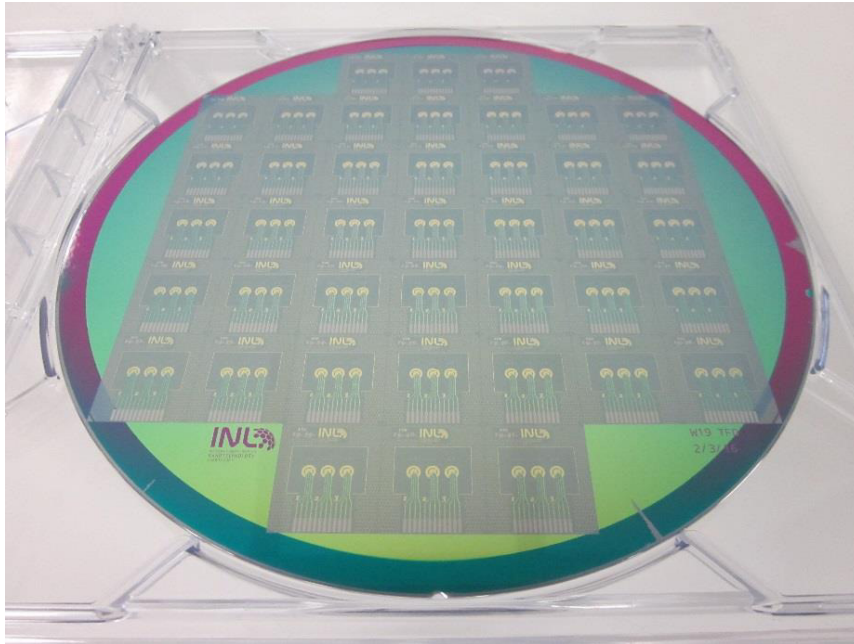


Figura 209 Bolacha com 41 chips com grafeno em 123 EGFET, geometria de 25/75 μm (W/L).

8.4.1. Análise da cobertura de grafeno por medições elétricas

- Resistência de canal e mobilidade dos portadores de carga dos transístores distribuídos em área elevada

A resistência do canal de grafeno para estas medições é feita com aplicação de uma corrente elétrica de 1 μA entre os terminais fonte e dreno. A medição da diferença de potencial no canal é feita por um outro multímetro e a partir do resultado extrai-se a resistência elétrica do canal.

Para automatizar a fabricação, utilizou-se a remoção da camada de passivação em solução de KOH num processo automático com rotação a 1000 rpm, onde se verificou perda na qualidade do grafeno transferido com substancial aumento da resistência dos canais dos GFET na escala de uma bolacha de 200 mm, como mostram os mapas de resistência antes e depois da remoção da camada de passivação da amostra W17 da Figura 210.

Este resultado é claro num histograma de resistências dos canais dos GFET na Figura 211, em que se observa que entre os dois histogramas antes e após a remoção da camada de passivação de Al_2O_3 , a quantidade de dispositivos com resistência de no máximo 5 k Ω diminuiu.

Para resolução deste problema, no último passo do processo de fabricação, fez-se um teste de remoção da camada de passivação, inserindo a amostra em solução de KOH num tempo de

5 minutos, ao contrário de injeção de KOH num sistema em rotação. Obtiveram-se os resultados da amostra W19, que se mostram a seguir.

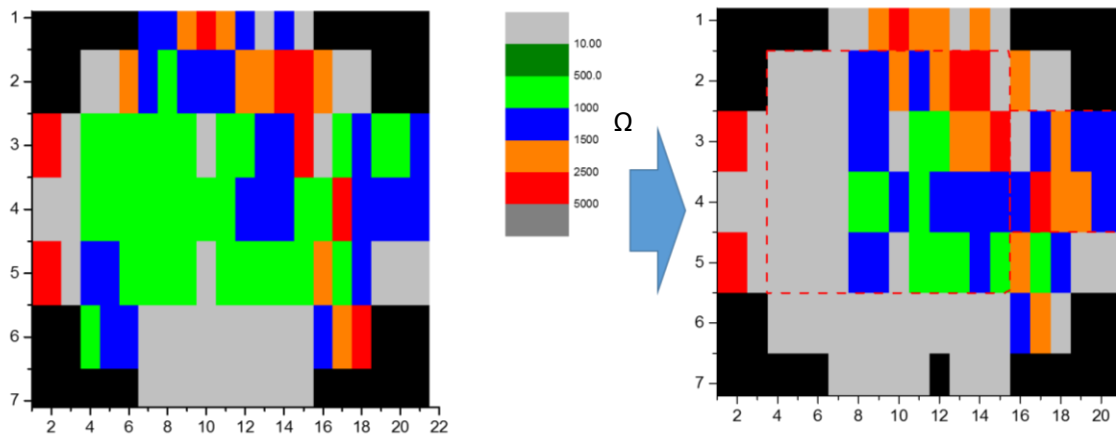


Figura 210 Mapa de resistência dos canais de grafeno antes e depois do processo de remoção da camada de passivação. As cores em cinza escuro representam zonas sem grafeno, através de valores de resistência que representam circuito aberto; em preto são zonas fora da área de litografia da bolacha; cinza claro curto circuito (não houve curto circuito nessa amostra), tons de verde representam boa condutividade do grafeno, verde claro mais resistivo; em azul representa um aumento da resistência; laranja e vermelho baixa qualidade do grafeno.

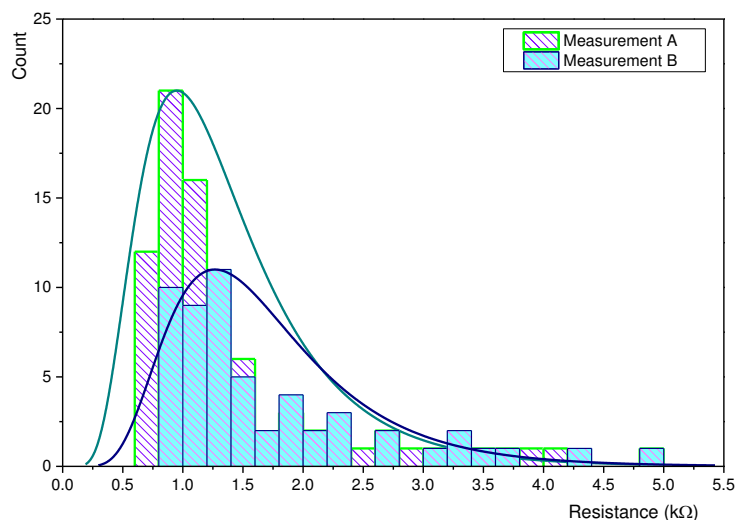


Figura 211 Histograma de resistências elétricas da amostra W17 antes (amostra A) e depois (amostra B) da remoção da camada de passivação Al_2O_3 por spin-development (KOH). As linhas a cheio são referentes às distribuições de probabilidade de resistência dos canais de grafeno que são representadas por uma distribuição log-normal.

8.4.2. Comparação entre grafeno *patterned* e *unpatterned*

A Figura 212 representa 2 mapas de resistências da amostra W19, antes e após a padronização do grafeno, incluindo a remoção da camada protetora do contacto da porta ao plasma de oxigénio. Verifica-se um aumento residual na resistência do canal do grafeno, considerando a redução do número de transístores com resistência até 5 k Ω . Verifica-se que a cobertura de canais de grafeno no filtro de 5 k Ω diminui de 89.5 para 84.2 %. Acima de 5 k Ω , considera-se



que a qualidade de cobertura no canal de grafeno é parcialmente atingida. Verifica-se que há uma boa cobertura de grafeno numa amostra de 200 mm de substrato.

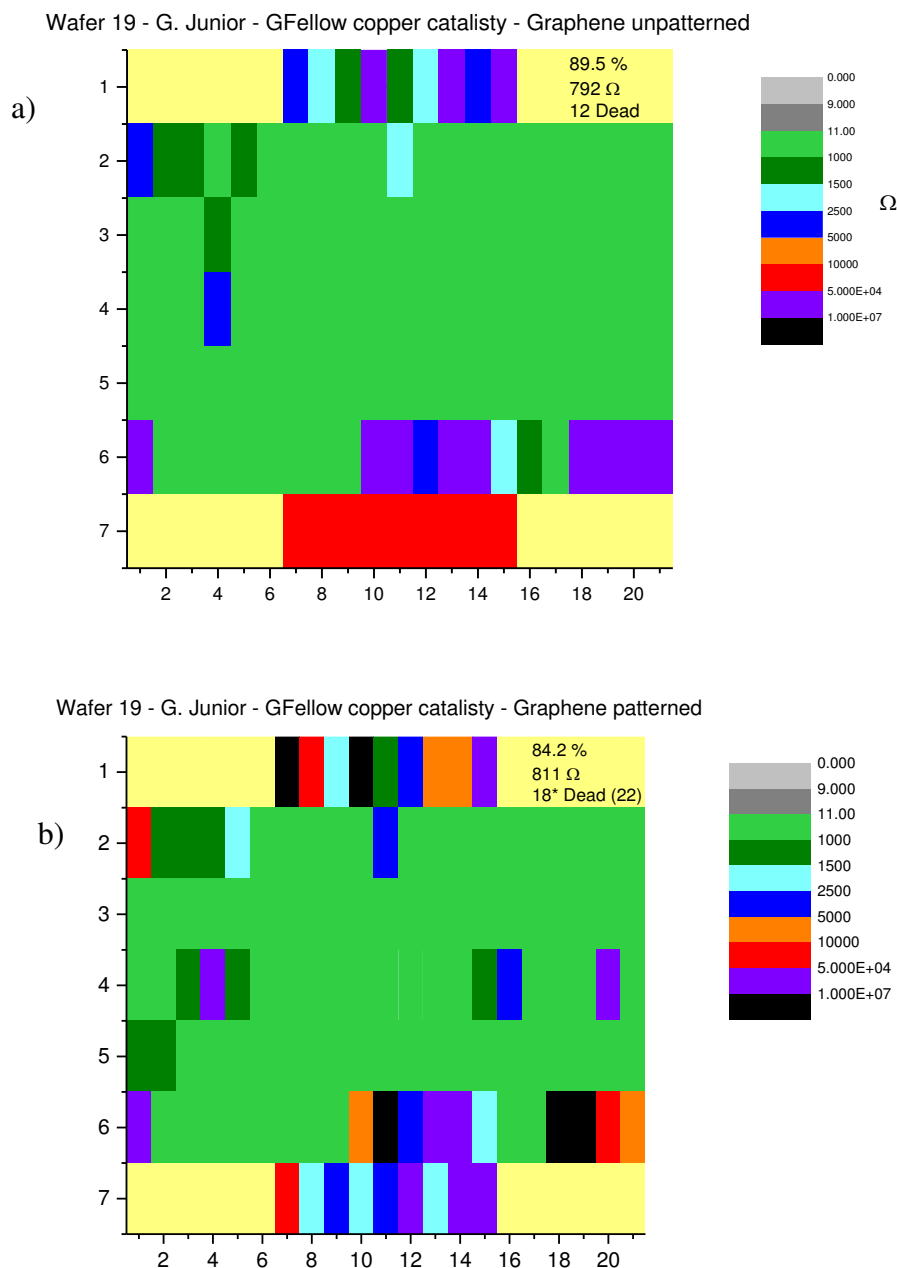


Figura 212 Mapa de resistências para bolacha de 200 mm a) antes da litografia de grafeno; b) após litografia do grafeno. As cores em preto e roxo representam zonas sem grafeno, através de valores de resistência que representam circuito aberto; em amarelo são zonas fora da área de litografia da bolacha; cinza claro representa curto circuito, tons de verde representam boa condutividade do grafeno; em azul representa um aumento da resistência; laranja e vermelho baixa qualidade do grafeno.

As alterações de cobertura de canais de grafeno diminuindo a cobertura de canais com 5 k Ω e aumentando a resistência média, como mostrado nas alterações na Figura 212a e Figura 212b, provam como o grafeno é sensível aos processos feitos sobre a sua superfície. Para complementar esta análise, verificou-se a cobertura nestes transístores através de uma imagem adquirida por espectroscopia Raman de 9900 pixels numa área de 110 \times 90 μm^2 (Figura 213a).

Os espectros foram adquiridos com laser Nd-Yag 532 nm, 1.5 mW de potência, abertura numérica de 0.9 e tempo de integração de 1s. Cada pixel adquirido na imagem da Figura 213b, após remoção do espectro de fundo e dos raios cósmicos, representa uma média combinada dos valores para cada espectro típico selecionado nos *clusters* (Figura 213a). O verde escuro consiste num espectro de fundo para ausência de luminescência do metal devido à superfície do SiO₂, o cinza representa as zonas com picos representativos do grafeno sobre SiO₂ e o azul claro representa picos representativos do grafeno sobre um fundo de luminescência do metal. Para mapear, o *software* do Raman da Witec compara cada pixel da imagem com cada um desses três espectros. Na imagem Raman, verifica-se boa cobertura do grafeno em toda a área do canal e contactos do dreno e fonte. No canal do grafeno, observam-se os dois picos representativos do grafeno, sem o pico dos defeitos. O espectro representativo do grafeno sobre o ouro tem luminescência do metal, porém se observa o grafeno monocamada. Na parte externa não se observam picos de grafeno nem luminescência do metal, por ser referente a área da bolacha com SiO₂, implicando que a gravação do grafeno e subsequente remoção com plasma de oxigénio foi bem sucedida.

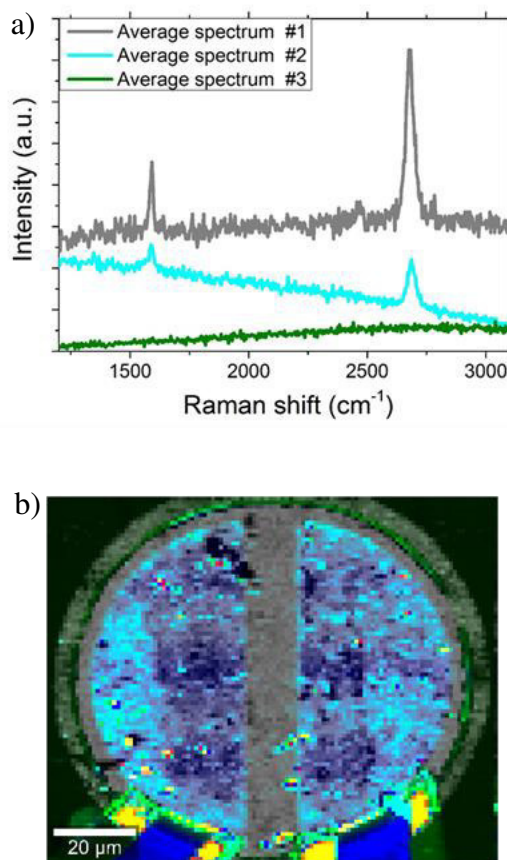


Figura 213 a) Espectro Raman da média dos espectros de cada cluster usado para construir a imagem em b) da bolacha W19. Comprimento do canal de 12.50 μm; b) Mapa Raman adquirido em varredura de área elevada (110 × 90 μm²). As cores são resultados da combinação de 3-clusters da análise em função do espectro base de cada ponto na varredura.



Neste trabalho, optou-se por estudar três geometrias de canal de grafeno, $W/L = 12, 6, 3$. Em qualquer dos casos, $W = 75 \mu\text{m}$. Com o aumento da razão W/L , observou-se o aumento do mínimo da corrente I_{SD} assim como um deslocamento para esquerda (menores valores de tensão) do ponto de Dirac. Tal pode ser comprovado nas curvas de transferência da Figura 215, realizadas em solução de PBS com tensão elétrica entre os contatos do dreno e fonte de $200 \mu\text{V}$. O aumento da corrente deve-se à diminuição do comprimento do canal, L , o que diminui a resistência do canal. Já o deslocamento do ponto de Dirac para menores valores de V_{GS} é explicado com a assimetria na capacidade dos condensadores C_{EDL1} e C_{EDL2} que formam um divisor de tensão capacitivo (ver Figura 214).

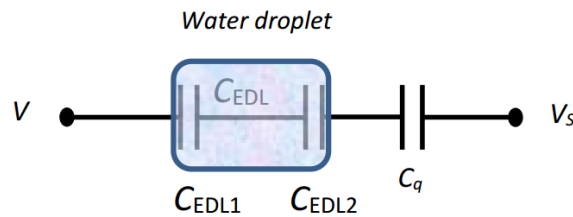


Figura 214 Duas EDL formadas entre as interfaces grafeno-eletrólito e eletrólito-contacto da porta.

Visto que para os três valores de W/L o elétrodo de ouro da porta mantém a área e é apenas o canal de grafeno que aumenta a área, proporcionalmente a L , a tensão efetiva sentida no canal de grafeno é a tensão no ponto intermédio do divisor de tensão, V_{GS}^{eff} , cujo valor diminui com o aumento da área do canal, porque aumenta C_{EDL2} . A Equação 61 do divisor de tensão mostra este efeito:

$$\text{Equação 61} \quad V_{GS}^{eff} = \frac{1}{1 + \frac{C_{EDL2}}{C_{EDL1}}} V_{GS}$$

Em que C_{EDL1} e C_{EDL2} são definidas como na Figura 214. C_{EDL2} é a capacidade da EDL situada na interface com o canal de grafeno, e é esta que diminui com o aumento de W/L , acompanhando a variação da área do canal. Sendo assim, para um mesmo valor de tensão V_{GS} aplicada ao contacto da porta, o valor de V_{GS}^{eff} mais baixo faz com que haja menos carga acumulada no canal, para valores superiores de W/L e, assim, toda a curva de transferência se desloca para a direita, no eixo V_{GS} (Nota: apenas a capacidade do canal depende de W/L , enquanto que a capacitância se mantém, visto que é razoável considerar que a espessura da EDL e as constantes dielétricas do meio não se alteram quando muda W/L . Também a capacitância quântica do grafeno não depende de W/L e, assim, por simplicidade, considera-se incluída no termo E_{EDL2}).

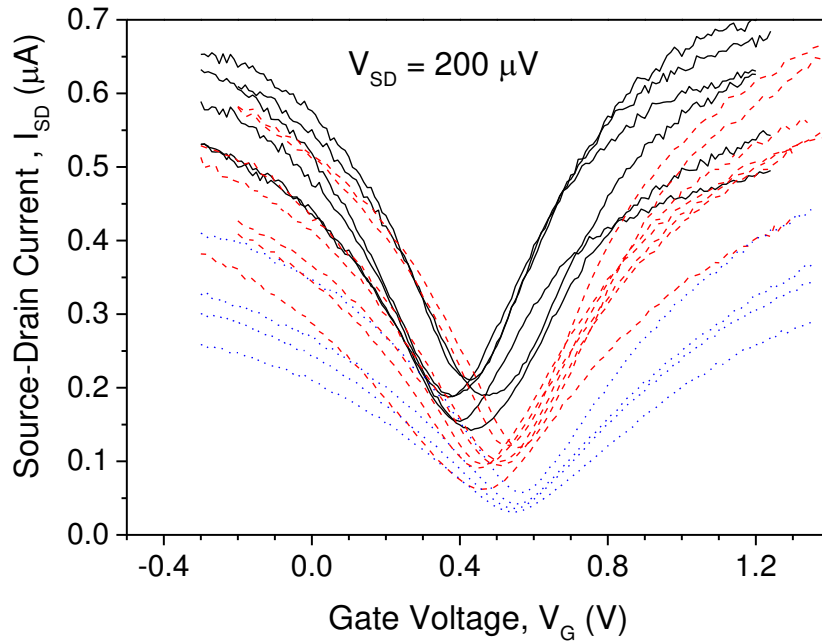


Figura 215 Curvas de transferência para três tipos de geometrias de canal de grafeno: $W/L = 12, 6, 3$.

Para estes dispositivos, testaram-se 4 faixas de corrente elétrica entre os contatos do dreno e fonte, $V_{SD} = 0.2, 0.4, 0.6$ e 0.8 mV (Figura 216).

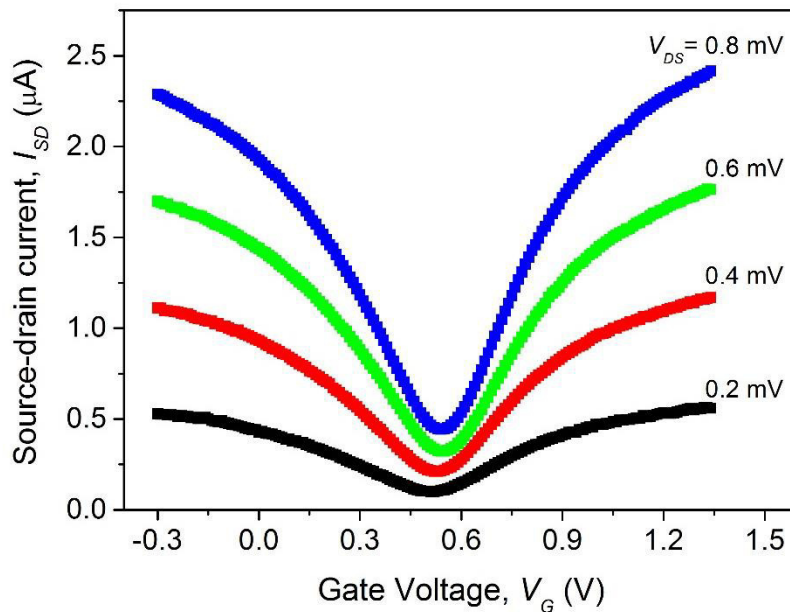


Figura 216 Curvas de transferência para diversos valores de tensões elétricas no canal de grafeno. $V_{DS} 0.2, 0.4, 0.6$ e 0.8 mV nos dispositivos com $W/L = 6$.

A transcondutância é de $g_m = 1.0$ e $0.81 \mu\text{S}$, quando se aplica 0.2 mV, para elétrons e buracos respectivamente. Com a aplicação de 0.8 mV, verifica-se uma transcondutância de $g_m = 4.5$ e $3.8 \mu\text{S}$ para elétrons e buracos respectivamente, o que se traduz no aumento da transcondutância com o aumento da tensão entre o dreno e a fonte Para esta tese utilizou-se as baixas tensões



elétricas no canal de grafeno para proteger o dispositivo, principalmente, de possíveis reações químicas ou bioquímicas nas proximidades das EDL, preservando o tempo de vida do dispositivo e, sobretudo mantendo intactas as espécies bioquímicas ligadas ao canal de grafeno. De notar que, como se verá no capítulo 9, as propriedades de muitas moléculas bioquímicas, por exemplo proteínas, dependem da sua estrutura secundária e terciária, que é muito sensível a campos eléctricos.

As curvas de transcondutância (g_m) da Figura 217 são testadas para os 3 tipos de geometria de canais de grafeno ($W/L = 3, 6$ e 12), utilizando baixa tensão $V_{DS} = 0.2$ mV. A transcondutância é calculada pela derivada da corrente do dreno I_{DS} pela tensão do contato da porta V_{GS} . Estas curvas mostram o alto valor de transcondutância que se pode obter com a variação da geometria, alcançando valores de $1.3 \mu\text{S}$ na geometria $W/L=12$.

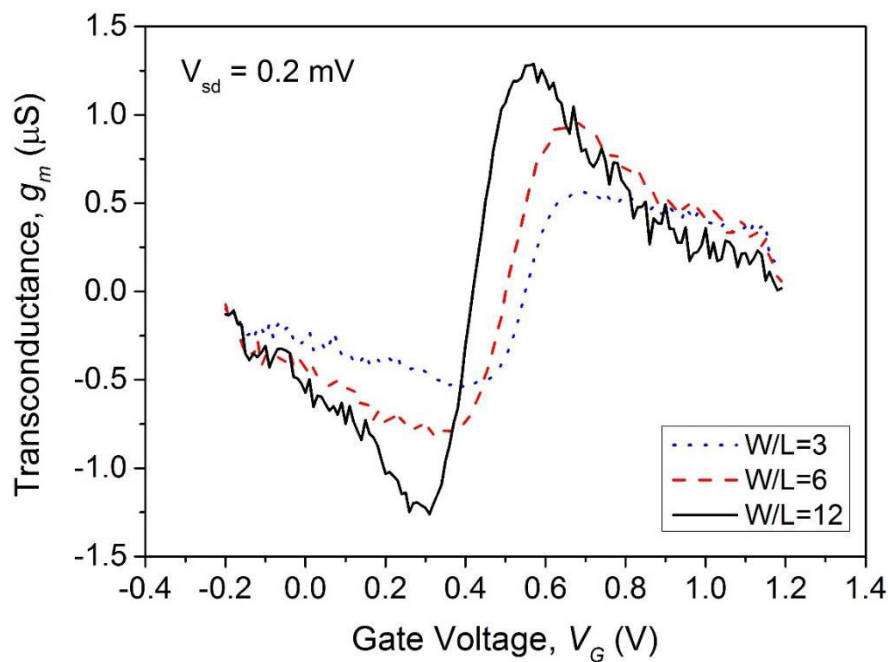


Figura 217 Curvas de transcondutância para diversos valores de tensões elétricas no canal de grafeno. V_{DS} 0.2, 0.4, 0.6 e 0.8 mV para $W/L = 6$.

8.4.3. Teste de desempenho do EGFET

Para testar o desempenho do EGFET testou-se a resposta à variação da força iónica do eletrólito da porta. A concentração de iões na solução afeta o comprimento de Debye conforme descreve a Equação 55. Observa-se na curva de transferência da Figura 218 que o aumento de concentração iónica torna o grafeno menos dopado com cargas positivas, movendo o ponto de Dirac para esquerda, onde a variação é uniforme para uma variação linear na escala logarítmica. Fez-se estudo da influência da força iónica para o fio eléctrodo do contacto da porta e para o

contacto da porta planar, como está mostrado na Figura 199. O propósito aqui é provar que com o elétrodo planar a sensibilidade do sensor não se altera, como mostram os mesmos desvios em ambas as curvas na Figura 218.

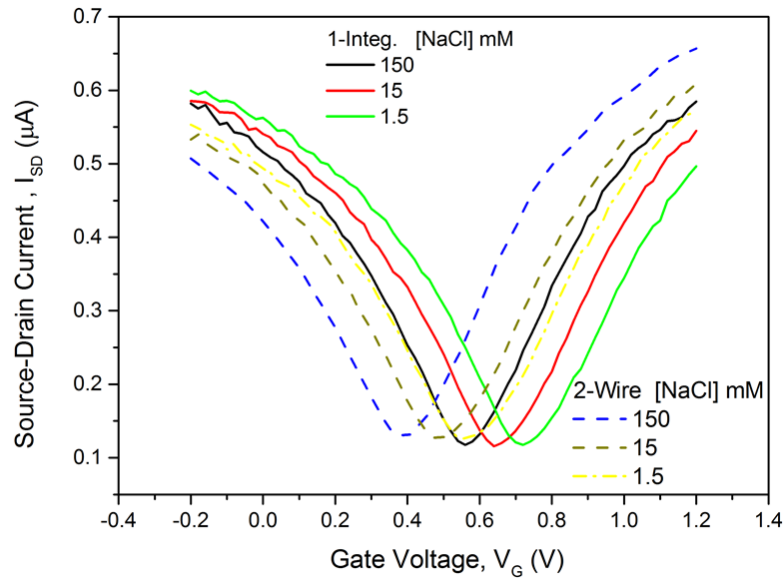


Figura 218 Curva de transferência do estudo da força iónica no canal de grafeno. Dimensões do canal do EGFET ($W/L = 6$) obtida para diferentes forças iónicas do eletrólito do contato da porta ($[NaCl] = 1.5, 15$ and 150 mM). O movimento entre as curvas estabelecidas para as concentrações de 1.5 and 15 mM, é definida em ~ -0.08 V e similar entre as concentrações 15 and 150 mM.

O aumento da concentração é na escala de potências de 10, tendo-se obtido um desvio do ponto de Dirac de 0.08 V por cada aumento na escala logarítmica de 1 ponto. A mobilidade deste grafeno está na ordem de 1400 e 1300 cm^2/Vs para os eletrões e buracos, respetivamente. A concentração de cargas do eletrólito altera a capacidade da dupla camada eléctrica (ver Equação 55), o que faz com que, para a mesma tensão de porta aplicada, a carga que se acumula na interface grafeno-eletrólito dependa da força iónica da solução, consequentemente movendo toda a curva de transferência, incluindo o ponto de Dirac na horizontal, paralelamente ao eixo da tensão aplicada à porta.

A tensão positiva no elétrodo da porta polariza a solução formando duas duplas camadas eléctricas de carga, entre o grafeno e eletrólito e o eletrólito e o contato da porta. A carga positiva no contato da porta gera um acúmulo de carga negativa na camada adjacente de carga no eletrólito, e assim, na interface com o grafeno, acumula-se carga positiva no eletrólito e negativa no grafeno, dopando-o com eletrões. Uma tensão de porta positiva gera assim um canal de electrões, no caso do ponto de Dirac se encontrar inicialmente a $V_{GS} = 0$ V. Como o grafeno neste trabalho está não intencionalmente dopado p , verifica-se que é necessário aplicar



uma certa tensão $V_{GS} > 0$ V até se atingir o ponto de neutralidade de carga, V_D . A partir deste ponto o canal deixa de ser de buracos e passa a ser de electrões. O valor de V_{GS} ao qual se atinge V_D depende da força iónica da solução, visto que esta define a espessura da EDL e, portanto, a sua capacitância.

Considerando a tensão eléctrica aplicada ao canal de grafeno constante, o movimento do ponto de Dirac é inteiramente devido ao arranjo espacial de cargas no condensador formado pela dupla camada eléctrica, EDL (Figura 214).

Para o cálculo da capacitância da EDL foi utilizado o modelo de Grahame. Este modelo relaciona a concentração iónica na solução com o potencial químico da superfície do grafeno [224]. A concentração de carga na interface é descrita pela Equação 62, de acordo com o teorema de Grahame.

$$\text{Equação 62} \quad \rho = ne = \sqrt{8\varepsilon\varepsilon_0k_B T I} \sinh \frac{e\psi_0}{2k_B T}$$

Onde ρ representa a densidade de carga na superfície, ψ é o potencial de superfície, ε é a permissividade relativa do eletrólito, ε_0 é a permissividade em vácuo absoluto, T é a temperatura absoluta, I é a força iónica, k_B como a constante de Boltzmann, e é a carga elementar do electrão e n é a concentração de portadores de carga electrões.

A hidrofobicidade do grafeno provoca alterações substanciais na densidade da água na vizinhança da EDL, alterando substancialmente o valor da constante dieléctrica em relação ao valor no seio da solução. No entanto, não temos acesso a esse valor. Sendo assim, fixa-se fisicamente os valores limite para a permissividade ε em, $5 \leq \varepsilon \leq 80$, correspondendo, de acordo com a equação (2) a intervalos de valores absolutos de ψ_0 :

$$1.60 \text{ V} \geq |\psi_0| \geq 1.53 \text{ V}; \text{ para } I = 1.5 \text{ mM}$$

$$1.54 \text{ V} \geq |\psi_0| \geq 1.47 \text{ V}; \text{ para } I = 15 \text{ mM}$$

$$1.48 \text{ V} \geq |\psi_0| \geq 1.41 \text{ V}, \text{ para } I = 150 \text{ mM}$$

Fixando todos os valores da Equação 55, calcula-se a variação do potencial eléctrico em função da variação da força iónica, que é a concentração de sal no eletrólito. Calculou-se o desvio teórico, resultando em $\Delta \psi_0 = -0.06$ V, para as duas variações, de 1.5 mM para 15 mM e de 15 mM para 150 mM. O valor observado de desvio do ponto de Dirac em função da força



iónica da solução é próximo do teórico em $\Delta \psi_0 = -0.08$ V. Este resultado é importante para os transístores de grafeno com elétrodo da porta líquido em análise biossensora.

8.5. Modelização e extração dos parâmetros

Para avaliar os parâmetros de desempenho dos dispositivos de grafeno em porta líquida é necessário o conhecimento de certas características do dispositivo, como a capacitância da EDL formada, porém esta capacitância depende da constante dielétrica da água na vizinhança íntima do grafeno (da ordem das dezenas de Angstroms) cujo valor não é fácil de determinar, em consequência do *gap* hidrofóbico que se forma junto da interface e que pode conduzir a valores de constante dielétrica da água tão baixos como os da gama 1-10 [112]. A espessura da EDL também não está directamente disponível. Assim, optou-se por utilizar uma estratégia diferente, em que se ajusta a curva de transferência do transístor, ou mais precisamente a condutividade eléctrica do grafeno em função da tensão da porta, a um modelo de transporte limitado pela dispersão ressonante dos portadores devido a fortes potenciais de curto alcance originários nas impurezas adsorvidas à superfície do grafeno [225].

8.5.1. O modelo de transporte ressonante em impurezas

O modelo transporte pela modulação de concentração de portadores ressonantes devido ao forte potencial de curto alcance proveniente de impurezas adsorvidas na superfície do grafeno monocamada permite extrair um valor de capacitância multiplicada pela carga elementar (Equação 63).

$$\text{Equação 63} \quad \sigma = g_0 \frac{3\sqrt{3}}{4\pi} \frac{a_0^2 \alpha}{n_i} |V_G - V_{Dirac}| \ln^2(\sqrt{\alpha \pi |V_G - V_{Dirac}|} \cdot r)$$

Onde g_0 é duas vezes a conductância quântica, $a_0 = 0.142$ nm que corresponde a ligação covalente entre átomos de carbono, $\alpha = n/V_G$ representa uma capacitância idealizada quando multiplicada a carga elementar, n_i é a densidade de defeitos, $r \sim a_0$ é a faixa de potencial de curto alcance criada pelos centros de espalhamento. No caso prático os valores de concentração de impurezas (n_i), a faixa de espalhamento do potencial (r) e a capacitância equivalente (α) são os parâmetros de ajuste do modelo, dentro duma gama de valores considerada fisicamente aceitável, enquanto que o parâmetro fixo, obtido experimentalmente, é V_{Dirac} . Esses valores são alterados computacionalmente na equação até ajustar a curva experimental, como ilustra a Figura 219.

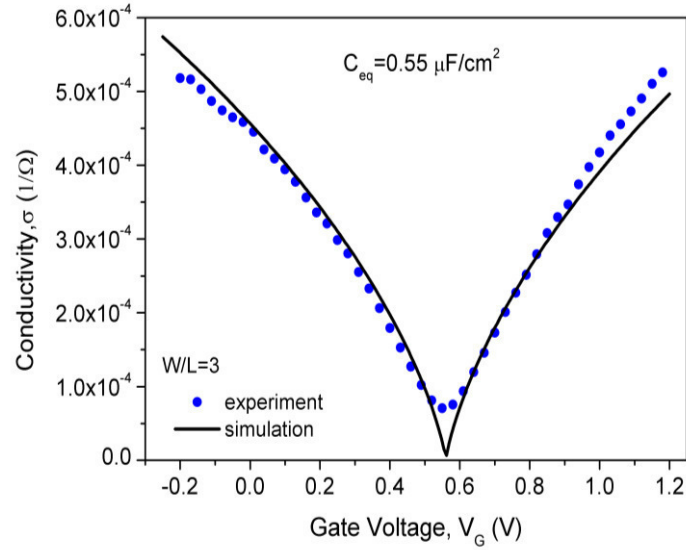


Figura 219 Curva de transferência do GFET fabricado no INL (azul) e simulação com o modelo de espalhamento ressonante (preto).

8.5.2. O processo de ajuste às curvas

Para os ajustes, algumas restrições foram impostas aos parâmetros de varredura na Equação 63, de modo a assegurar a significância física das soluções:

- I. $a_0 \leq r \leq 2 a_0$;
- II. $0.5 \times 10^{12} \leq \alpha \leq 4.1 \times 10^{12} \text{ FC}^{-1} \text{ cm}^{-2}$;
- III. $5 \times 10^{11} \leq n_i \leq 2.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

Estes números são obtidos a partir da análise teórica das curvas de condutividade de GFET a partir de grafeno esfoliado mecanicamente sobre SiO_2 [104]. Após a convergência das curvas experimentais e teóricas é extraído o valor da capacitância. Como se observa na Figura 219 o valor de capacitância para esta amostra é de $0.55 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Para análise de mobilidade utilizou-se a equação do transístor para extrair a mobilidade por efeito de campo, com a capacitância medida, como descreve a Equação 64.

$$\text{Equação 64} \quad I_{DS} = C_{eq} \mu \frac{W}{L} (V_{GS} - V_{Dirac}) V_{DS}$$

As mobilidades para estes transístores são de $\mu_h = 2390 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $\mu_e = 2880 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para buracos e electrões respectivamente.

No ajuste mostrado na Figura 219 observa-se uma boa sobreposição da curva teórica e experimental. Os valores encontrados dos parâmetros ajustados são mostrados na Tabela 22, onde se observa o resultado calculado da mobilidade dos portadores de carga do grafeno usado.



Na vizinhança do ponto mínimo de condutividade (ponto de Dirac), o transporte de carga é feito por portadores de longo alcance, porém os dados experimentais não se ajustam ao modelo teórico. Isso é porque o transporte de grafeno em contacto com a superfície do substrato, nesse caso óxido de silício é alterada pela presença de uma quantidade de potenciais flutuantes que originam confinamentos de elétrons e buracos [226], que são importantes para a condutividade não ser nula, mesmo com concentração zero de densidade de carga (ponto de neutralidade). Essas considerações de acúmulo de portadores de carga em poços não são consideradas na simulação de espalhamento pelas impurezas, pois o necessário é fazer um ajuste nas zonas da curva de transferência descritas pela equação 7.

Tabela 22 Resultados obtidos com a curva de ajuste para extração da capacitância e os valores calculados das mobilidades de carga dos elétrons e buracos.

W/L	V_{Dirac} (V)	n_i ($\times 10^{12}$ cm^{-2})	α ($\times 10^{12}$ F C^{-1} cm^{-2})	μ_h ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1}$ s^{-1})	μ_e ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)
3	0.56	0.974	3.4	1833	1843



CAPÍTULO 9

9. Aplicação dos GFET

9.1. Conceito

Os sensores para análise química ou biológica são muito utilizados nas indústrias da saúde e alimentar [115], [227]. Atualmente, a investigação foca-se no desenvolvimento de sensores com tempo de resposta mais baixo e com maior sensibilidade, permitindo assim obter uma resposta num intervalo de tempo mais curto e detetar quantidades mais pequenas do analito em causa. Outro ponto de estudo está na simplificação do aparato (equipamento) para execução da análise, tendo em vista uma portabilidade que permita reduzir os custos [227]–[229].

Muitos dispositivos são utilizados para análise química e biológica. Os métodos convencionais utilizam ensaios baseados num recetor ou testes citotóxicos para deteção por métodos analíticos e espectroscópicos, como a cromatografia líquida de alta eficiência ou espectroscopia de massa [230]. Porém estes métodos utilizam uma curva de calibração que necessita de padrões de elevada pureza de cada analito e isto influencia os limites de deteção e tem um custo elevado. Outros métodos que utilizam métodos imunológicos e moleculares requerem consumíveis ainda mais dispendiosos. É o caso do ensaio de imunoabsorção enzimática (ELISA) que é o ensaio imunológico mais comum, no qual se utiliza uma deteção através de anticorpos que reconhecem o seu antígeno específico em teste. O método de deteção do teste ELISA é indireto através de uma reação enzimática colorimétrica que quantifica a quantidade de antígeno em teste ligada ao anticorpo [231].

Outro tipo de teste molecular muito usado é a reação em cadeia de polimerase (*polymerase chain reaction*, PCR). Neste teste, a deteção da concentração de uma sequência de DNA (analito) pode ser feita por sequenciação das cadeias amplificadas ou através de eletroforese. A eletroforese é o método de deteção de cadeias de DNA mais simples e menos dispendioso, consistindo na deteção por raios ultra-violetas (luminescência) da separação das diferentes cadeias de DNA amplificadas de acordo com o seu peso molecular (avaliado em número de nucleótidos) através de um gel de agarose e com auxílio de uma tensão elétrica aplicada que faz as cadeias de DNA migrarem [232].

As vantagens destas técnicas comerciais, como ELISA e PCR, são: para o método ELISA a sensibilidade e a especificidade do anticorpo reconhecer o seu antígeno, mas possuiu limitações como altos limites de deteção e elevado volume de amostra necessária; no caso do método de



PCR é o custo da análise ser reduzido, o alto rendimento e o tempo de diagnóstico ser reduzido. Mas também possui limitações, como a necessidade de um operador de conhecimento avançado, perda completa de detecção no caso de pequenas contaminações [232].

Existem ainda outros métodos avançados, ressonância plasmônica de superfície (SPR), ressonador de cristal de quartzo (QCR), sensores de partículas magnéticas [233] e o método por sol-gel através do teste de emissão de luminescência de um ligante específico ao alvo [234], [235]. Para todos estes testes são necessários equipamentos dedicados, complexos, dispendiosos e não portáteis para as medições.

Com o objetivo de simplificar as medidas e o equipamento usado, bem como acelerar e facilitar o processo de aquisição de dados, podem ser usadas medidas elétricas para monitorizar o biossensor [236], [237]. Análise de transístores, medidas de resistência elétrica, medidas usando técnicas eletroquímicas ou piezoelétricas são alguns exemplos de medidas elétricas usadas nos biossensores. O foco nesta tese é a análise de transístores de grafeno. O canal de grafeno do transístor é usado como biointerface, sendo sujeito a várias modificações/funcionalizações e a correspondente variação das propriedades elétricas do grafeno vai sendo monitorizada [236], [237].

O dispositivo de grafeno para medições elétricas permite medir as soluções a serem analisadas, de forma simples e rápida, com uma simples placa eletrônica que permite a conexão ao *chip* com os transístores de grafeno, estando este *setup* de medição conectado a um computador portátil e um programa informático para análise dos resultados. A outra vantagem do grafeno é aumentar a sensibilidade do sensor, pois o grafeno é um material 2D de elevada mobilidade eletrônica e o elemento primário de detecção no sensor [114]. O objetivo de fabricar novos dispositivos biossensores com transístor de grafeno, tão eficientes ou melhores que os dispositivos atuais, é a miniaturização, simplificação das medições, aumentar a durabilidade e a sensibilidade.

Na nossa arquitetura de FET para o desenvolvimento de biossensores utilizaram-se os transístores de porta líquida com o contato da porta fabricado no plano do substrato, integrando todos os contatos no mesmo plano de fabricação, ao contrário dos tradicionais fios eléctrodos externos aos dispositivos, ilustrados na Figura 220 [120], [238] (ver capítulo 8).

A análise do FET como biossensor foi efetuada direta e indiretamente. A análise direta faz-se com detecção sem auxílio de um ligante (*linker*) ou anticorpos, na superfície do canal do GFET. A concentração de carga do analito altera a carga de superfície na interface do grafeno,

alterando a dopagem e conseqüentemente o ponto de Dirac do transístor. Testou-se a detecção de uma toxina, mais concretamente a microcistina com este tipo de FET com análise direta.

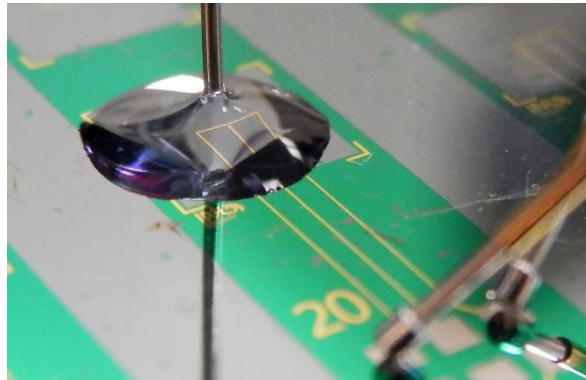


Figura 220 GFET de porta líquida com um fio de Pt como o contato da porta.

Para os imuno transístores (medição indireta), usou-se a funcionalização da superfície com um ligante, mais concretamente, o PBSE (1 - Pyrenebutanoic acid, succinimidyl ester), formado por uma molécula com uma extremidade pireno e outra extremidade éster. A extremidade pireno liga-se ao grafeno através das atrações electroestáticas entre as próprias ligações π - π da estrutura cíclica conjugada contida no pireno e a do grafeno. O anticorpo contendo uma extremidade com amina reage com a extremidade éster formando-se uma ligação covalente entre o PBSE e o anticorpo, tendo esta reação como co-produto a formação de éster N-hidroxissuccinimida.

A distribuição de carga feita por ambas as análises, inserida dentro da EDL, altera o estado do canal do grafeno e, conseqüentemente, o ponto de Dirac e a mobilidade eletrónica.

A análise dos dispositivos foi inicializada com um estudo rápido da variação do ponto de Dirac com a variação da concentração do analito (detecção direta com a microcistina). Seguiu-se com a análise imunológica com neuroserpina, finalizando-se com a detecção de MMP-9 com aprimoramento da passivação do grafeno funcionalizado e testes não específicos.

O estudo da fabricação dos biossensores foi finalizado com estudo da concentração de ADN, tendo sido analisado a variação da sua concentração e ligante não específico, com a passivação dos contatos do grafeno e da superfície do grafeno.

9.2. Detecção direta de microcistina

O aumento da toxicidade na atmosfera, gera um aumento de bactérias tóxicas no ambiente. No caso do ambiente aquático, as cianobactérias (bactérias que adquirem energia através da fotossíntese) geram um grupo de bactérias que se reproduzem com facilidade e produzem



toxinas, como a microcistina. [239]. A microcistina é composta por heptapéptidos monocíclicos com um aminoácido específico, ADDA (*3-amino-9-methoxy-2,6,8-trimethyl-10-phenyldeca-4,6-dienoic acid*) e dois aminoácidos variáveis. Apresentam riscos devido à fácil absorção celular, gerando danos nos organismos. Podem ser combatidas por proteases bacterianas, porém estas não se encontram com facilidade em ambientes aquáticos.

O método para detecção de microcistina faz-se pelo preparo da solução mãe (água), com concentração de 10 $\mu\text{g/mL}$, e outra diluída, com 5 $\mu\text{g/mL}$, inserindo-se diretamente na superfície do GFET. Não se recorreu à funcionalização da superfície do grafeno nessas amostras, simplesmente testou-se os dispositivos com análise direta da microcistina em solução para uma verificação das respostas rápidas dos dispositivos de grafeno em solução com analito, como se observa no resultado da Figura 221.

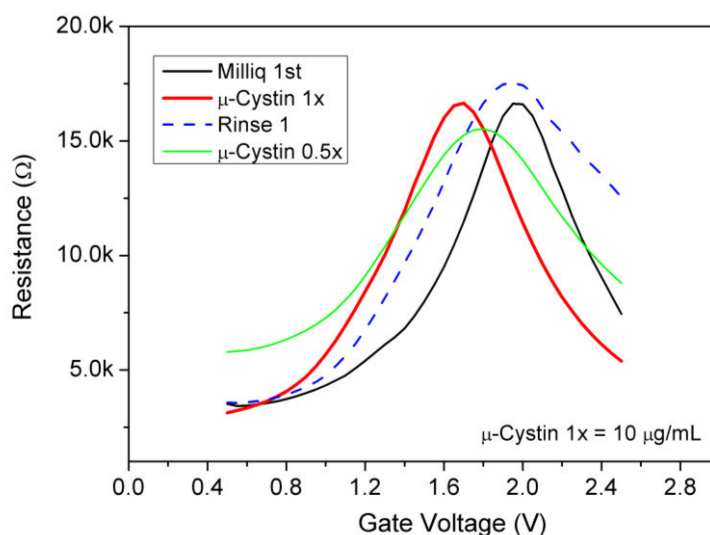


Figura 221 Curva da resistência do canal de grafeno em função da tensão elétrica da porta, para 4 análises; 2 em água para limpeza e duas com concentrações de microcistina: 1x = 10 $\mu\text{g/mL}$ e 0.5x = 5 $\mu\text{g/mL}$.

Foi feita análise com gota de água desionizada (resistividade de 18 $\text{M}\Omega \text{ cm}$) para extração do ponto de Dirac inicial do sensor (preto), seguindo para medição da solução mãe de microcistina (10 $\mu\text{g/mL}$, vermelho). Lavou-se e mediu-se novamente em água (azul), seguindo para medição no mesmo dispositivo com diluição de 0.5x (5 $\mu\text{g/mL}$, verde).

Na primeira medição com água o ponto de Dirac é de 2 V, com a solução de microcistina com concentração 1x passou para 1.6 V. Voltou-se a medir em água para limpar, obtendo novamente os 2 V; colocando a solução 0.5x observa-se o ponto de Dirac em 1.8 V. Assim, este resultado mostra que o ponto de Dirac se move somente devido à concentração de microcistina, já que quando se utiliza água, o ponto de Dirac volta sempre ao mesmo valor

(2 V). Esse movimento é devido a inserção de cargas negativas no grafeno pela toxina (composta quimicamente por polos negativos), gerando uma dopagem tipo n que parcialmente compensa a dopagem não intencional inicial tipo p do grafeno, movendo o ponto de Dirac para esquerda.

9.3. ImunoFETs

No caso dos imunossensores de FETs, funcionaliza-se a área sobre o grafeno no canal entre o contacto do dreno e da fonte. A área funcionalizada ocasiona variação na concentração de carga eléctrica no grafeno e a alteração no ponto de Dirac e, com ele, de toda a curva de transferência do transistor. As alterações de carga eléctrica no grafeno são produzidas pela concentração iônica das moléculas ligadas e que estejam dentro da espessura da EDL na interface com o grafeno. A presença da carga eléctrica nas moléculas-alvo altera o campo eléctrico no canal ou a dopagem do grafeno.

A estruturação das camadas de funcionalização dos biossensores desde o grafeno até ao alvo são: ligante (*linker* de PBSE) para ligar ao grafeno e ao anticorpo, o anticorpo específico para ligar ao antígeno (analito), cobertura com uma camada de bloqueio e o analito.

Para evitar a resposta a medidas cruzadas e conseguir uma reprodutibilidade faz-se uso de uma camada de bloqueio a seguir à inserção dos anticorpos [236], [240], [241]. O teste de falso positivo é feito utilizando uma segunda análise, com anticorpo não específico e no fim a análise é realizada em solução com diferentes concentrações do analito em tempo real.

Neste trabalho, fez-se medição indireta de biomarcadores de isquemia cerebral. Os acidentes vasculares cerebrais (AVC) são uma das principais causas de morte e de incapacidade, sendo que mais de 80% dos AVCs são isquémicos [242]. Num AVC isquémico, existe a oclusão de um vaso sanguíneo por um trombo ou êmbolo, reduzindo a perfusão sanguínea nesta área do cérebro, consequentemente, causando a morte das células cerebrais dessa região [242]. A transformação hemorrágica é um sangramento que pode ocorrer na área afetada pelo AVC isquémico (acontece em cerca de 10 a 40% dos pacientes), estando associada a piores resultados em termos de morbidade e mortalidade [243]. O principal fator para o seu surgimento é a restauração do fluxo sanguíneo no vaso afetado. Outra causa, é o tratamento para o AVC isquémico, geralmente feito com terapia trombolítica [243]. Nesta terapia, administra-se ativador de plasminogênio tecidual (*tPA*, *tissue Plasminogen Activator*) para degradar os coágulos sanguíneos. No entanto, o tPA aumenta a reperfusão e ativa metaloproteinases e caminhos sinalizadores que levam à transformação hemorrágica. Dado que



o próprio tratamento para o AVC isquêmico pode promover o desenvolvimento de transformação hemorrágica, é necessário um mecanismo de reconhecimento rápido que identifique biomarcadores associados a esta condição, de modo a poder fazer a sua prevenção ou tratamento atempado [243].

Um destes biomarcadores é a metaloproteinase matriz 9 (MMP-9, *Matrix Metalloproteinase 9*), cuja concentração aumenta em resposta a um evento isquêmico ou na presença de tPA [244]. A neuroserpina é um inibidor de tPA natural, no entanto, os níveis de neuroserpina diminuem nas 24 horas após o AVC, permitindo os efeitos nocivos do tPA. Por outro lado, a neuroserpina torna-se um outro biomarcador [245].

9.3.1. Neuroserpina

As atividades cerebrais são protegidas de doenças neurais e alteração molecular e biológica por tecidos enzimáticos ativadores do plasminogênio. O tPA protege as células neurais de sofrerem algum bloqueio e manter sua evolução natural. A neuroserpina faz parte do grupo (Serpín), cresce no cone central do neurônio e inibe a proliferação do tecido tPA. Esta inibição do tPA manifesta doenças como homeostase, esquizofrenia e isquemia cerebral, relacionando principalmente a parte do cérebro que articula a memória, comportamento humano, aprendizado [246], [247]. Sendo muito importante o monitoramento da concentração de neuroserpina no sangue.

Nos modos convencionais de deteção, como ELISA, a análise da neuroserpina é feita em concentrações de 53 ng/mL com o passar de 24 horas, o que torna tardio a intervenção médica no caso de um acidente vascular cerebral. A motivação deste trabalho se baseia numa melhor sensibilidade e rápida deteção [248].

Na neuroserpina o anticorpo (anti-serpina) é ligada ao PBSE, com a sensibilização da EDL em adição de carga elétrica devido à presença do antígeno na solução (Figura 222). O PBSE é preparado em solução com DMF (Dimetilformamida, $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$) com 10 mM [120], durante 2 horas aproximadamente, para interagir com toda a superfície do grafeno. A superfície funcionalizada é limpa com DMF e água desionizada.

O anticorpo para serpina é denominado de anti-serpina. Este é depositado no canal de grafeno em solução tampão salina 1.5 mM (PBS, *Phosphate Buffer Saline*) com 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ [120] a 4 °C, durante ~2 horas. A limpeza é feita gentilmente, para impedir a remoção do anticorpo.

Esta é feita em solução PBS, que remove anticorpos que estejam diretamente ligados ao grafeno e não ao agente ligante.

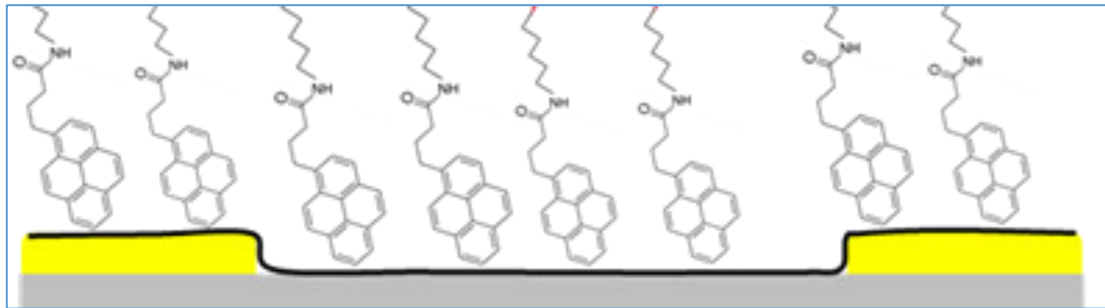


Figura 222 Funcionalização do GFET com PBSE.

O teste com a variação da concentração da neuroserpina é feito numa escala logarítmica, entre 0.01 ng e 10 ng por mL. A tensão V_{SD} aplicada no canal de grafeno foi de 200 μ V e a gama de tensão no elétrodo da porta de -0.5 até 1.2 V. Verifica-se a variação positiva do ponto de Dirac à adição de cargas elétricas dentro da EDL junto ao grafeno, devida ao incremento na concentração da neuroserpina (Figura 223). A neuroserpina é negativa eletricamente e o aumento da sua concentração gera um aumento de carga negativa acumulada dentro da EDL, ou seja, um efeito de *gating* local no grafeno, por sobreposição ao campo elétrico devido à tensão da porta V_{GS} , atenuando-o, e gerando um desvio do ponto de Dirac para tensões mais elevadas na curva de transferência.

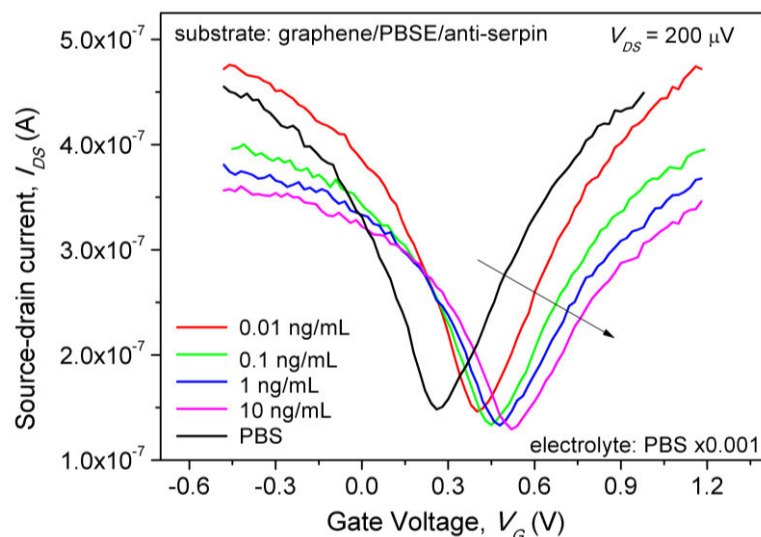


Figura 223 Gráfico das curvas de transferência correspondentes à análise de concentração de moléculas de neuroserpina em GFET. PBS 1.5 mM e análises de concentrações em décadas de 0.01 até 10 ng/mL de Serpina.

De notar que este mecanismo é diferente e até oposto ao verificado em 9.2 quando se detectou directamente a neuro-serpina no canal de grafeno, em que o desvio de V_{Dirac} foi para menores



tensões de porta, o que se explicou pela injeção de carga negativa no canal de grafeno. A observação de um ou do outro mecanismo – ambos documentados na literatura [249], [250] parece relacionar-se com a proximidade que a molécula carregada tem com o grafeno: no caso da detecção directa a molécula é deixada em contacto íntimo com o grafeno, podendo ser adsorvida à sua superfície; no caso da detecção com funcionalização prévia do canal, a molécula-alvo vai ligar-se à molécula-sonda (neste caso o anticorpo) e, portanto, é mantida a uma certa distância da superfície do grafeno, apenas indirectamente se ligando a este (via *linker* e molécula-sonda).

9.3.2. MMP-9

A isquemia cerebral é causada pela má circulação sanguínea resultante da presença de um coágulo no interior de um vaso sanguíneo cerebral. Esta doença tem vários biomarcadores entre os quais se inclui a MMP-9 (*Matrix Metalloproteianase*). A detecção da proteína MMP-9 é feita indirectamente, via a reacção anticorpo-antigene específica. A anti-MMP-9 é preparada em 250 µg/mL em solução tampão de PBS 10 mM e seu anticorpo não específico (Anti-PDGF-CC) em 250 µg/mL em solução de PBS 10 mM. Esta concentração permite que a parte do anti-MMP-9 (amina) se ligue ao éster no ligante PBSE. O anticorpo não específico é utilizado para testar a seletividade do teste em relação a falsos positivos. Um melhoramento que se fez ao sensor, quando comparado com o método de detecção da serpina, é a passivação da superfície com BSA (*Bovine serum albumin*) 1 % em PBS 10 mM ou com etanolamina 100 mM para bloquear a superfície e evitar uma detecção não específica [251]. Esta passivação impede que outras moléculas se liguem ao grafeno, gerando falsos positivos. Na Figura 224, observa-se uma diminuição na mobilidade do grafeno com acréscimo do PBSE, observa-se alteração no ponto de Dirac com acréscimo do anti-corpo e não se observou qualquer movimento no ponto de Dirac e da mobilidade de portadores nas curvas de transferência em função da camada de bloqueio após o anticorpo funcionalizado.

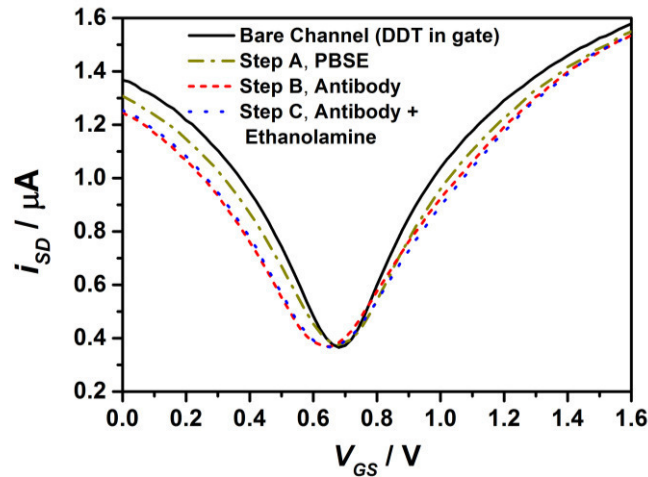


Figura 224 Curvas de transferência do transistor de grafeno de I_{SD} (V_G) para análise de funcionalização da superfície do GFET, em função do grafeno pristino, +PBSE, +Ab, Ab+block. Solução tampão de PBS 10 mM.

A variação da concentração das moléculas MMP-9 é de 0.01, 0.1, 1 e 10 ng/mL e pode ser observada nas curvas de transferência da Figura 225.

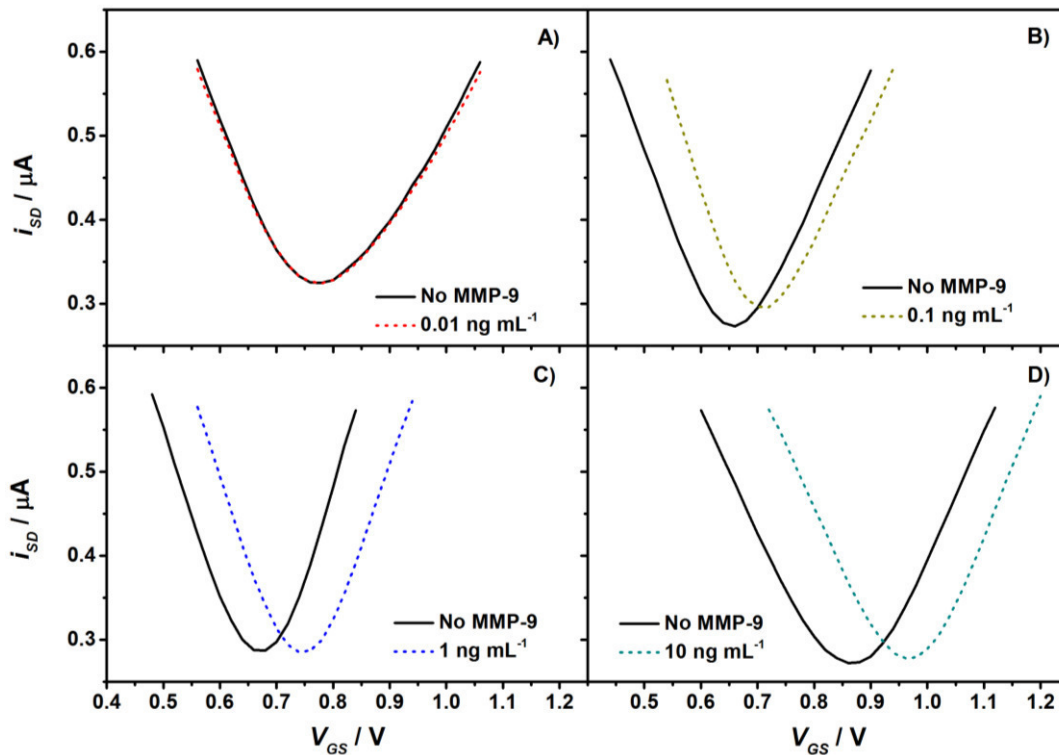


Figura 225 Curvas de transferência para a detecção de MMP-9 com 4 concentrações diferentes: a) 0.01 ng/mL; b) 0.1 ng/mL; c) 1 ng/mL e d) 10 ng/mL. Todas as curvas estão colocadas em referência ao GFET sem antígeno (preto).

Verifica-se uma variação positiva e logarítmica na tensão de resistência máxima (ponto de Dirac) com o aumento da concentração de MMP-9 em solução, como ilustra o resultado dos movimentos do ponto de Dirac no gráfico da Figura 226.

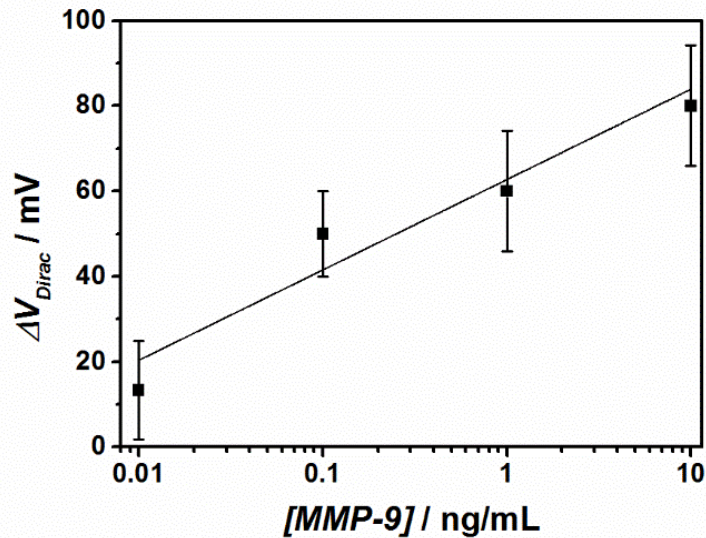


Figura 226 Variação do ponto de Dirac, tensão elétrica, em função da [MMP-9]. A barra de erros é o desvio padrão para uma amostragem de 3 dispositivos para cada concentração.

A concentração de MMP-9 aumenta o número de cargas negativas próximas da superfície do grafeno, atraindo eletrostaticamente cargas positivas no grafeno e movendo a energia de Fermi para a banda de valência. Este movimento representa uma dopagem positiva. Na Figura 226, a variação de Dirac para cada concentração parece linear seguindo a barra de erros, porém observa-se que, para as concentrações de 0.1, 1 e 10 ng/mL, a variação de Dirac é mais similar entre elas, o que resulta numa segunda região da medição, como ilustra a reta azul. Esta região com declive menor é resultado da saturação do movimento do ponto de Dirac. Este resultado indica que a amostra testada para concentração de 0.01 ng/mL é parte linear da análise de concentração de MMP-9 e as outras a parte de saturação. Os resultados apresentados são preliminares mas são promissores e abrem caminho para outros projectos de investigação na área dos biossensores de grafeno.

9.3.3. DNA

A detecção de DNA faz-se também pelo seguimento do movimento do ponto de Dirac. Tal como no caso das proteínas, este movimento deve-se à alteração da concentração de carga elétrica na vizinhança da superfície do grafeno. Neste caso, esta carga acumula-se devido à reacção das cadeias de DNA carregadas negativamente ao pH da medição, com o DNA complementar imobilizado à superfície do grafeno pela ligação ao agente ligante PBSE. A carga é originada nos grupos fosfato da cadeia de DNA. Essa distribuição de carga através do DNA altera o ponto de Dirac do transístor de grafeno. A estruturação do biossensor é feita como ilustrado na Figura

227, onde se utiliza um *single stranded* DNA (ssDNA) imobilizado como sonda para detectar o DNA complementar à sequência imobilizada, cDNA.

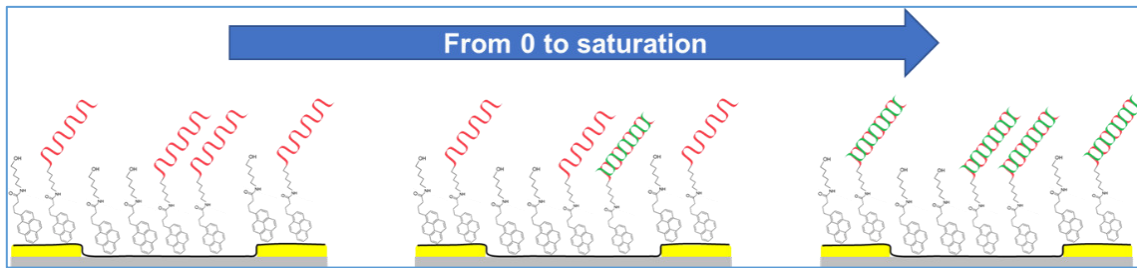


Figura 227 Esquematização dos transístores de grafeno com PBSE, ssDNA (DNA ligante) e cDNA (analito).

A preparação do biossensor inicia-se com a passivação das superfícies de ouro expostas (contactos da porta), através da molécula DDT (*1-dodecanethiol*). Esta passivação pode gerar uma monocamada de formação autônoma sobre o ouro (*Self-Assembled Monolayer, SAM*), alterando o ponto de Dirac nas medições do transístor [249], [252]. A funcionalização do grafeno com PBSE é feita como anteriormente (ver secções 9.3.1 e 9.3.2). A deposição da sonda de ssDNA é feita com solução tampão de PB (*Phosphate Buffer*) 10 mM, seguida pela solução com etanolamina (*ethanolamine, ETA*) para bloqueio da superfície e evitar ligações não específicas. As medições são executadas em temperatura ambiente, variando a concentração do alvo de cDNA de 1 aM até 100 pM, em solução aquosa de PB 1 mM.

O gráfico das curvas de transferência para diferentes concentrações de analito é mostrado na Figura 228, incluindo análise de falsos negativos. A análise é feita com o alvo DNA complementar *perfect match* PM (cDNA_{PM}) e com amostras em que um dos nucleótidos do DNA é diferente (*single nucleotide polymorphism, SNP*) para avaliar a sensibilidade da técnica.

O preparo de cada concentração é feito em 40 minutos, para permitir a interação entre o alvo e a sonda. A amostra é limpa com solução mãe de 10 mM, pH 7.4, para remover o DNA não ligado. As curvas foram medidas com tensão elétrica $V_{SD} = 100$ mV em uma faixa de tensão V_{GS} de 0 até 1.3 V.

A análise do movimento do ponto de Dirac em função da concentração de cDNA é feita ao longo de décadas de concentração de cDNA. Observa-se uma gama dinâmica de variação linear do sinal ao longo de quatro décadas de concentração do analito, e uma região de sinal constante (saturação) para concentrações do analito acima de 10 fM.

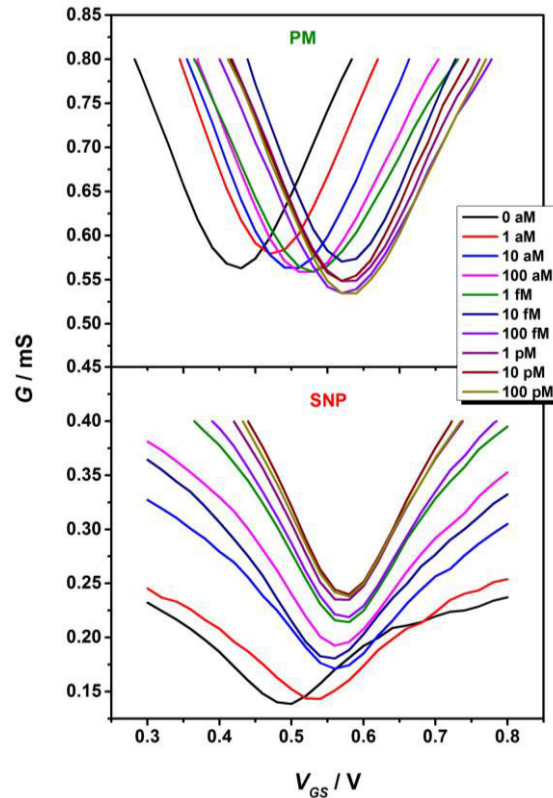


Figura 228 Curvas de transferência de GFET para detecção de: a) $cDNA_{PM}$ e b) DNA_{SNP} .

Para o teste com SNP verifica-se uma variação linear com declive muito mais baixo, observados na Figura 229. A seletividade de detecção com alteração de um par de nucleotídeo no DNA, usando o SNP, sendo a reta em vermelho na Figura 229, prova a seletividade dos testes entre PM e SNP. Os resultados de detecção para o DNA, na faixa dos attomolar (1 aM até 10 fM), estão acima dos níveis de sensibilidade obtidos para os sistemas de detecção atuais [253]–[255] (100 pM, 100 fM e 10 fM, respetivamente nas referências da literatura).

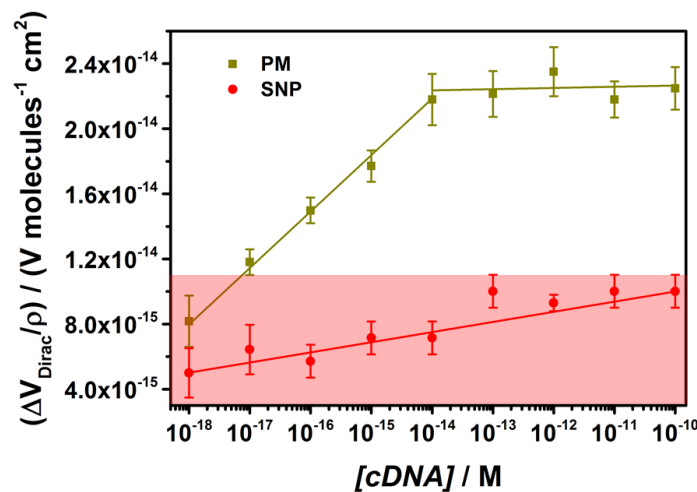


Figura 229 Análise de variação do Ponto de Dirac para $[cDNA]$ em GFET. A barra em amarelo é a análise de concentração do analíto e a barra em vermelho é o teste negativo com alteração de um par de nucleotídeo. As barras são desvios padrões utilizado em cada medição de cada concentração.

Os resultados representam uma resposta do sensor na ordem de 24 mV/década de concentração e comprovam a análise biossensora do analito de DNA.

9.4. Preparação das soluções

9.4.1. Microcistina 10 µg/mL

Foi preparado uma solução padrão de microcistina 10 µg/mL num frasco de 100 mL. Para este recipiente foi utilizado 1 mg da toxina misturada em água ultrapura.

9.4.2. Microcistina 5 µg/mL

Foi preparado uma solução de microcistina 5 µg/mL, diluindo em 2x água ultrapura a solução padrão 10 µg/mL num frasco de 100 mL.

9.4.3. PBS 10 mM

Para preparar tampão PBS usando tabletes, a informação dada pelo fornecedor é que 1 tablete em 200 mL de água ultrapura produz um tampão com concentração de 10 mM. Como era desejável preparar um volume maior para armazenar, foram preparados 400 mL de PBS a 10 mM.

- a. 2 tabletes de PBS (Sigma-Aldrich) foram adicionados a 400 mL de água ultrapura (MiliQ) num cilindro graduado.
- b. O pH da solução foi calibrado de acordo com o protocolo para calibração do medidor de pH, então o pH da solução foi medido, e um pH de 7,4 foi confirmado;
- c. A solução foi autoclavada durante 2h no ciclo líquido e armazenada a 4°C.

9.4.4. PBS 1.5 mM

- a. 10 mL da solução de PBS 10 mM foram diluídas num volume de 56.67mL de água ultrapura para alcançar PBS a 1.5 mM.
- b. A solução foi armazenada a 4 °C.

9.4.5. PBS 100mM

- a. 1 comprimido de PBS foi diluído em 20 mL de água ultrapura para alcançar PBS a 100 mM.
- b. A solução foi misturada até o comprimido estar completamente dissolvido.



c. A solução foi armazenada a 4 °C

9.4.6. PB 10 mM

Foi utilizado na mesma concentração do tampão PBS, 10 mM. Foi obtido de uma solução estoque preparada anteriormente para o início do trabalho de laboratório.

a. PB 10 mM foi preparado por diluição da solução estoque de PB 100 mM (já existente) de acordo com a necessidade.

b. 5 mL de PB 100 mM foram diluídos em 45 mL de água ultrapura, para um volume final de 50 mL e uma concentração final de 10 mM.

c. O pH de 7,2 (igual à solução estoque 100 mM usada) foi confirmado usando um medidor de pH.

d. A solução foi armazenada a 4 °C.

9.4.7. PBS-Tween 20 e PB-Tween 20

PBS-Tween 20 e PB-Tween 20 foram utilizados na preparação das MNPs e Proteínas. Tween 20 sempre foi usado em 0,05%.

Independentemente do tampão de base, a solução foi preparada usando as mesmas quantidades:

a. Foram adicionados 5 µL de Tween 20 a PBS ou PB para um volume final de 10 mL.

b. A solução foi armazenada a 4 °C.

9.4.8. PBSE 10 mM

Para preparar o PBSE, seu peso molecular foi levado em consideração. Como o PBSE não é estável em solução aquosa [256], ele deve ser preparado em outros solventes como metanol ou dimetilformamida (DMF) [256].

O PBSE é freqüentemente usado como uma sonda fluorescente [256], o que significa que não é estável quando exposto à luz. Portanto, a solução de PBSE foi preparada e armazenada em um frasco de vidro escuro.

Para preparar o PBSE na concentração correta (10mM) em DMF, foram feitos alguns cálculos complementares, levando em consideração o peso molecular e a densidade do PBSE (dados fornecidos pelo fornecedor, [257]).

- a. Pesaram-se 38,5 mg de PBSE (pó) e transferiram-se para um frasco de vidro escuro.
- b. 10 mL de DMF foram adicionados ao frasco e a solução foi misturada até o PBSE estar completamente dissolvido.
- c. A solução de PBSE e o pó foram armazenados à temperatura ambiente.

9.4.9. Anti-serpina

O anti-serpina foi usado como o anticorpo específico para a detecção de neuroserpina. A solução anti-serpina foi preparada para uma concentração de 50 $\mu\text{g.mL}^{-1}$.

- a. A solução de anti-serpina foi adicionada a PBS 1.5 mM, para uma concentração final de 50 $\mu\text{g.mL}^{-1}$.
- b. Até o uso a solução foi mantida refrigerada.

9.4.10. Anti-MMP-9

O anti-MMP-9 foi usado como o anticorpo específico para a detecção de MMP-9 (controle positivo). Dependendo da experiência reportada, o Anti-MMP-9 foi preparado em PBS 10 mM, PBS 100 mM, PB 100 mM ou PB 10 mM. Todas as soluções anti-MMP-9 foram preparadas para uma concentração final de 250 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ de acordo com a concentração otimizada para uma imobilização na superfície do ouro.

- a. A solução de anti-MMP-9 foi adicionada a PBS 10 mM, PBS 100 mM, PB 100 mM ou PB 10 mM, de acordo com a experiência, para uma concentração final de 250 $\mu\text{g.mL}^{-1}$.
- b. Até o uso a solução foi mantida refrigerada.

9.4.11. Anti-PDGF-CC

Utilizou-se anti-PDGF-CC como controlo negativo nas primeiras experiências para controlar a existência de reacções de MMP-9 com anticorpos não específicos, controlo negativo. Todas as soluções de Anti-PDGF-CC foram preparadas para uma concentração final de 250 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ de acordo com a concentração otimizada para uma superfície de ouro.

- a. A solução-mãe anti-PDGF-CC foi adicionada a PBS 10 mM, para uma concentração final de 250 $\mu\text{g.mL}^{-1}$.
- b. Até o uso a solução foi mantida refrigerada.



9.4.12. Neuroserpina

Neuroserpina foi preparado em diferentes concentrações de 0.01 até 10 ng/mL.

Como a solução estoque Neuroserpina vem em uma concentração de 1 mg.mL⁻¹, os cálculos foram feitos para conhecer o volume necessário para preparar cada solução:

Estoque de C = 1 mg.mL⁻¹; C1 = 10 ng.mL⁻¹; C2 = 1 ng.mL⁻¹; C3 = 0.1 ng.mL⁻¹; C4 = 0.01 ng.mL⁻¹; Cx × Vx = Cy × Vy, sabendo quanto volume era necessário para cada concentração (variava entre concentrações, já que algumas soluções eram usadas para preparar outras), era possível calcular quanto volume era necessário para preparar a solução desejada.

Estoque C1: C estoque × V = estoque C1 × V1 = V = (0.00001 × 100) / estoque 1000 ↔ V = 0,001 mL = 1 µL

C2: estoque C × estoque V = C2 × estoque V2 = V = (0.000001 × 100) / estoque 1000 ↔ V = 0.0001 mL = 0.1 µL

C3: C2 × V2 = C3 × V3 ↔ V2 = 0.1 × 100 = 10 mL

C4: C2 × V2 = C4 × V4 ↔ V2 = 0.01 × 100 = 1 mL

9.4.13. MMP-9 (proteína)

MMP-9, o biomarcador em estudo foi preparado em diferentes tampões (tampões de Tween 20) utilizados em diferentes concentrações de acordo com as exigências do experimento.

Como a solução estoque MMP-9 vem em uma concentração de 1 mg.mL⁻¹, os cálculos foram feitos para conhecer o volume necessário para preparar cada solução:

Estoque de C = 1 mg.mL⁻¹; C1 = 20 µg.mL⁻¹; C2 = 2 µg.mL⁻¹; C3 = 1 µg.mL⁻¹; C4 = 100 ng.mL⁻¹; C5 = 10 ng.mL⁻¹; C6 = 1 ng.mL⁻¹; C7 = 0,1 ng.mL⁻¹; Cx × Vx = Cy × Vy, sabendo quanto volume era necessário para cada concentração (variava entre concentrações, já que algumas soluções eram usadas para preparar outras), era possível calcular quanto volume era necessário para preparar a solução desejada.

Estoque C1: C estoque × V = estoque C1 × V1 = V = (20 × 0,1) / estoque 1000 ↔ V = 0,002 mL = 2 µL

C2: estoque C × estoque V = C2 × estoque V2 = V = (2 × 0.5) / estoque 1000 ↔ V = 0.001 mL = 1 µL



$$C3: C2 \times V2 = C3 \times V3 \leftrightarrow V2 = (1 \times 0,5) / 2 \leftrightarrow V2 = 0,25 \text{ mL} = 250 \text{ }\mu\text{L}$$

$$C4: C2 \times V2 = C4 \times V4 \leftrightarrow V2 = (100 \times 0,5) / 2000 \leftrightarrow V2 = 0,025 \text{ mL} = 25 \text{ }\mu\text{L}$$

$$C5: C3 \times V3 = C5 \times V5 \leftrightarrow V3 = (10 \times 0,5) / 1000 \leftrightarrow V3 = 0,005 \text{ mL} = 5 \text{ }\mu\text{L}$$

$$C6: C5 \times V5 = C6 \times V6 \leftrightarrow V5 = (1 \times 0,1) / 10 \leftrightarrow V5 = 0,01 \text{ mL} = 10 \text{ }\mu\text{L}$$

$$C7: C5 \times V5 = C7 \times V7 \leftrightarrow V5 = (0,1 \times 0,1) / 10 \leftrightarrow V5 = 0,001 \text{ mL} = 1 \text{ }\mu\text{L}$$

Para a primeira fase experimental, a MMP-9 foi preparada para uma concentração final $C1 = 20 \text{ }\mu\text{g.mL}^{-1}$.

Em uma segunda fase do projeto, as concentrações $C4$, $C5$, $C6$ e $C7$ foram preparadas:

- a. MMP-9 $2 \text{ }\mu\text{g.mL}^{-1}$ foi adicionado a PB-Tween 20 0,05% para uma concentração final $C4$, 100 ng.mL^{-1} .
- b. MMP-9 $1 \text{ }\mu\text{g.mL}^{-1}$ foi adicionado a PB-Tween 20 0,05% para uma concentração final $C5$, 10 ng.mL^{-1} .
- c. MMP-9 10 ng.mL^{-1} foi adicionado a PB-Tween 20 0,05% para uma concentração final $C6$, 1 ng.mL^{-1} .
- d. MMP-9 $2 \text{ }\mu\text{g.mL}^{-1}$ foi adicionado a PB-Tween 20 0,05% para uma concentração final $C7$, $0,1 \text{ ng.mL}^{-1}$.

9.4.14. BSA

A BSA foi usada como um agente de bloqueio para os substratos modificados e para as MNPs. A BSA foi preparada a cada semana. Para os substratos utilizou-se BSA a 1% e para MNPs utilizou-se BSA 5%. Ambos foram preparados em PBS ou PB de acordo com o experimento.

- a. As soluções foram armazenadas a $4 \text{ }^\circ\text{C}$.

9.4.15. Etanolamina

Etanolamina 100 mM foi usada como um agente de bloqueio para as superfícies de grafeno funcionalizadas. A concentração de etanolamina preparada baseou-se no trabalho relatado [237], [258], [259]. Para determinar o volume de solução estoque necessário, cálculos complementares foram feitos considerando os valores de peso molecular e densidade da etanolamina.



- a. Foram adicionados 242 μL de solução de reserva de etanolamina a 30 mL de água ultrapura.
- b. O pH foi calibrado de acordo com o protocolo do equipamento e o pH ajustado para 7,0 com 1 M de HCl.
- c. Água ultrapura foi então adicionada para atingir 40 mL do volume final.
- d. A solução foi então armazenada a 4 °C.

9.4.16. Mercaptohexanol

O mercaptohexanol, MCH, foi utilizado como agente de bloqueio em superfícies de ouro simples e foi utilizado a 20 mM.

9.4.17. Sulfo-LC-SPDP

Sulfo-LC-SPDP foi usado como molécula ligante para substratos de ouro. Foi preparado para uma concentração final de 1 mg.mL⁻¹.

- a. Pesaram-se 0,5 mg de Sulfo-LC-SPDP (pó) e diluiu-se em 500 μL de PB 10 mM.
- b. A solução foi armazenada à temperatura ambiente até ser utilizada.

9.4.18. 1-Dodecanethiol (DDT)

2 mM de solução de etanólico de DDT.

9.4.19. Probe DNA

Solução de 3' C7-amino modificado (5'- TCA TAA CCG GCG AAA GGC TGA AGC T-3'), 10 μM foi armazenada a 4 °C.

9.4.20. DNA complementar

(5'-AGC TTC AGC CTT TCG CCG GTT ATG A-3'), 10 μM foi armazenada a 4 °C.

As soluções preparadas foram:

100 pM C1: $C \times V = C1 \times V1 \leftrightarrow V0 = (100 \times 100) / 100000 \leftrightarrow V0 = 10 \text{ mL}$

10 pM C2: $C2 \times V2 = C1 \times V1 \leftrightarrow V1 = (10 \times 100) / 100 \leftrightarrow V1 = 10 \text{ mL}$

1 pM C3: $C2 \times V2 = C3 \times V3 \leftrightarrow V2 = (1 \times 100) / 10 \leftrightarrow V2 = 10 \text{ mL}$

100 fM	C4: $C_2 \times V_2 = C_4 \times V_4 \leftrightarrow V_2 = (0.1 \times 100) / 10 \leftrightarrow V_2 = 1 \text{ mL}$
10 fM	C5: $C_3 \times V_3 = C_5 \times V_5 \leftrightarrow V_3 = (0.01 \times 100) / 1 \leftrightarrow V_3 = 1 \text{ mL}$
1 fM	C6: $C_5 \times V_5 = C_6 \times V_6 \leftrightarrow V_5 = (0.001 \times 100) / 0.01 \leftrightarrow V_5 = 10 \text{ mL}$
100 aM	C7: $C_5 \times V_5 = C_7 \times V_7 \leftrightarrow V_5 = (0,0001 \times 100) / 0.01 \leftrightarrow V_5 = 1 \text{ mL}$
10 aM	C8: $C_5 \times V_5 = C_8 \times V_8 \leftrightarrow V_5 = (0.00001 \times 100) / 0.01 \leftrightarrow V_5 = 100 \text{ }\mu\text{L}$
1 aM	C9: $C_8 \times V_8 = C_9 \times V_9 \leftrightarrow V_8 = (0.000001 \times 100) / 0.00001 \leftrightarrow V_8 = 10 \text{ mL}$

9.4.21. SNP alvo

(5'-AGC TTC AGC CTT ACG CCG GTT ATG A-3'), 10 μM foi armazenada a 4 °C. Com as mesmas concentrações do DNA complementar.

9.4.22. SNP complementar

A solução de DNA com a sequência 3' C7-amino modificado (5'- TCA TAA CCG GCG TAA GGC TGA AGC T-3'), 10 μM foi armazenada a 4 °C.

9.4.23. DNA propriedades

Todas as soluções de DNA foram sintetizadas por Metabion International AG, Martinsried, Alemanha.

Temperatura de fusão, T_m , do DNA duplex era estimada usando DINAMelt web server⁵⁷, e era 82.7 °C (80.4 °C para SNP contendo duplex e 82.3 °C para o totalmente complementar SNP) em solução padrão de hibridização (10 mM PB/150 mM NaCl/50 mM MgCl₂) e 58.9 °C (54.8 °C para SNP contendo duplex e 58.5 °C para o totalmente complementar SNP). Todos em soluções padrão de 10 mM PB.



CAPÍTULO 10

10. Conclusão geral

Nesta tese foram fabricados e avaliados dispositivos biossensores de transístor de grafeno, otimizando a deposição e transferência do grafeno. Os processos de fabrico dos transístores de efeito de campo foram estudados e desenhados com o objetivo de melhorar a performance dos biossensores.

A primeira etapa de todo o processo de fabrico descrito nesta tese é o estudo de deposição do grafeno em larga escala (substratos catalisadores $10 \times 10 \text{ cm}^2$). No reactor de parede fria estudou-se a deposição de grafeno monocamada em superfície de cobre, assim como a deposição direta do grafeno multicamada com auxílio do plasma em filmes finos de níquel. Para o reactor de parede quente, a qualidade do grafeno monocamada sobre superfícies como cobre de elevada pureza e molibdénio foram alcançadas. Analisou-se a forma das cristalites do grafeno resultantes do uso de uma caixa de confinamento durante a deposição. Os parâmetros de deposição estudados em ambos os reactores foram a temperatura durante os processos de tratamento térmico e de deposição, o tempo e atmosfera durante o aquecimento, tempo de deposição, pressão de deposição, e diluição em hidrogénio do metano ou do acetileno.

A transferência foi estudada tendo por base dois métodos de remoção do substrato catalisador, por dissolução (destrutivo) e por eletrólise (não destrutivo). O método de dissolução mostrou ser mais eficaz no controle de cobertura, possibilitando um rendimento muito acima do método de eletrólise. Vários parâmetros de transferência foram estudados. No pré-tratamento da folha de cobre, a alteração da ordem entre o plasma de oxigénio para remoção do grafeno do lado indesejado e a deposição do polímero para substrato temporário, assim como o tipo do material para substrato temporário permitiram obter melhoria na cobertura do grafeno no substrato final. O tratamento térmico foi analisado em função da temperatura e o processo para remoção do polímero foram otimizados. Pretende-se otimizar ainda mais estas variáveis no processo, assim como a reciclagem do cobre após o processo de transferência por eletrólise.

O processo de transferência de grafeno em larga escala foi analisado pela taxa de cobertura indicada pela resistência elétrica dos canais de transístores distribuídos sobre toda a superfície do substrato de 200 mm. Ao longo deste trabalho, a eficiência de fabrico foi melhorada, tendo acabado acima de 90 % de dispositivos aptos a operar. Apesar dos resultados obtidos, na transferência, o processo de transporte do grafeno para o substrato final é completamente manual, sendo necessário um processo mais autónomo e suave. Um trabalho extenso com



automatização da transferência do grafeno do primeiro substrato (catalisador) para o último (bolacha de silício oxidada, por exemplo) é muito exigente e de extrema importância para obtenção de um alto rendimento. Além disso, só a automatização do processo permitirá transmiti-lo para a indústria e considerá-lo de larga escala. Deste modo, como trabalho futuro, seria importante e relevante estudar e tornar efetiva a automatização do processo de transferência.

A fabricação de GFET de porta sólida permitiu avaliar e conhecer o funcionamento destes dispositivos, de modo a otimizar a sua estrutura e criar um procedimento padrão para o seu fabrico, antes de passar para o desenvolvimento de GFET de porta líquida. Obteve-se alta mobilidade de portadores de carga, $\mu_h = 1921 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ correspondendo a resistências de folha de $R[\square] = 6.00 \text{ k}\Omega$ e $\mu_e = 1608 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ correspondente a $R[\square] = 1.44 \text{ k}\Omega$, na fabricação sobre substratos de área $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$.

Os GFET de porta líquida são a base para o fabrico de biossensores, e foram desenvolvidos a partir do processo padrão para os GFET de porta sólida. Enquanto o dispositivo com porta líquida foi sendo estudado e desenvolvido, conseguiu-se fabricar uma estrutura planar com o eléctrodo da porta incorporado no mesmo plano que os restantes eléctrodos. Este avanço na tecnologia destes sensores é muito importante, pois exclui a necessidade de utilizar um fio eléctrodo aquando das medições biossensoras e elimina a complexidade de medição com um fio eléctrodo, possibilitando a montagem numa plataforma de medição automática e integrada. Nos GFET de porta líquida fabricados nesta tese obteve-se boa cobertura de grafeno e mobilidade electrónica de $\sim 2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

A capacidade de realizar análise biossensora com o grafeno é estudada de forma sistemática para três tipos de analitos: microcistina, serpina e DNA. Nas análises de DNA, obtiveram-se limites de detecção de atomolar, o que representa um avanço de mais de duas ordens de grandeza, comparando com os dispositivos existentes no mercado.

Para o futuro, pretende-se otimizar a deposição parcial de grafeno com objectivo de obter monocristais com 1 mm de comprimento. A automatização da transferência será avaliada, pois é fundamental para melhorar a eficiência na fabricação de substratos para GFET em larga escala. Pretende-se também desenvolver biossensores plasmónicos de grafeno com o objectivo de alcançar sensibilidades de detecção record. Para isso projecta-se dispositivos de grafeno para modular radiação eletromagnética na faixa de frequência do infravermelho longínquo, THz.

No que respeita aos biossensores de grafeno a detecção de múltiplos biomarcadores numa plataforma integrada é um desenvolvimento importante quando se torna necessária a detecção de painéis de biomarcadores para diagnósticos clínicos. Ainda para a prática clínica, é necessário testar e otimizar os EGFETs de modo a verificar a sua selectividade, limite de detecção e gama dinâmica em meios complexos, i.e. contendo toda uma panóplia de biomoléculas, como aquela que se encontra nos fluídos orgânicos dos doentes – plasma, sangue, saliva, urina, etc. – que constituem a generalidade das amostras a analisar pelos biossensores. Finalmente, o desenvolvimento de sistemas microfluídicos com os sensores de grafeno integrados ajudará a dinâmica dos eventos de detecção, uma vez que a solução que alcança o biossensor terá um volume, fluxo e composição controlados (é possível incluir filtros no sistema microfluídico para filtrar a amostra bruta antes do processo de reconhecimento ocorrer no biossensor).





11. Anexo

Tabela 23 Parâmetros e resultados das deposições químicas de grafeno.

Amostra	Processo	Parâmetros de deposição				Annealing				Caracterização		
		Temperatura (°C)	Pressão (Torr)	Precursor/Combinação de gases	Tempo (min)	Plasma (W)	Temp (°C)	Pressão (Torr)	Tempo (min)	Grafeno	Defeitos	
CVD-G1	Parede fria	950	0.5	CH ₄	5	-	950	-	-	-	Não	Sim
CVD-G10	Parede fria	950	0.6	Ar/C ₂ H ₂ = 2 e H ₂ /C ₂ H ₂ = 2	8 (4 com Ar + 4 com H ₂)	-	950	0.023	-	-	Não	Sim
CVD-G11	Parede fria	950	0.6	H ₂ /C ₂ H ₂ = 2	5	-	950	0.023	-	-	Não	Sim
CVD-G14	Parede fria	950	0.6	(Ar+H ₂)/C ₂ H ₂ = 2	5	-	950	0.75	-	-	Não	Sim
CVD-G2	Parede fria	950	0.6	H ₂ /CH ₄ = 0	5	-	950	-	-	-	Não	Sim
CVD-G3	Parede fria	950	0.6	H ₂ /CH ₄ = 0	5	-	950	0.023	-	-	Não	Sim
CVD-G4	Parede fria	950	0.6	H ₂ /CH ₄ = 1/3	5	-	950	-	-	-	Sim	Sim
CVD-G5	Parede fria	950	0.6	H ₂ /CH ₄ = 0.4	5	-	950	0.023	-	-	Sim	Sim
CVD-G8	Parede fria	950	0.6	H ₂ /CH ₄ = 0.5	5	-	950	0.023	-	-	Sim	Sim
CVD-G6	Parede fria	950	7.50E-02	H ₂ /CH ₄ = 1/3	8	-	950	-	-	-	Não	Sim
CVD-G7	Parede fria	950	7.50E-02	H ₂ /CH ₄ = 1/3	5	-	950	-	-	-	Não	Sim
CVD-G17	Parede fria	950	0.6	H ₂ /CH ₄ = 0.4	5	-	950	0.023	-	-	Não	Sim
CVD-G18	Parede fria	950	0.6	H ₂ /CH ₄ = 0.4	12.5	-	950	0.023	-	-	Não	Sim
CVD-G19	Parede fria	950	0.6	H ₂ /CH ₄ = 0.4	15	-	950	0.023	-	-	Sim	Sim
CVD-G20	Parede fria	950	0.6	H ₂ /CH ₄ = 0.4	20	-	950	0.023	-	-	Não	Sim
CVD-G22	Parede fria	950	0.6	H ₂ /CH ₄ = 2/3	12.5	-	950	2.20E-03	-	-	Sim	Sim
CVD-G23	Parede fria	950	0.15	H ₂ /CH ₄ = 2/3	30	-	950	2.20E-03	-	-	Sim	Sim
CVD-G24	Parede fria	950	0.75	H ₂ /CH ₄ = 2/3	12.5	-	950	2.20E-03	-	-	Sim	Poucos
CVD-G25	Parede fria	910	0.6	H ₂ /CH ₄ = 2/3	12.5	-	910	2.20E-03	-	-	Sim	Sim
CVD-G26	Parede fria	950	0.75	H ₂ /CH ₄ = 2/3	12.5	-	950	2.20E-03	-	-	Sim	Poucos
GF14	Parede fria	950	0.75	H ₂ /CH ₄ = 2/3	15	-	950	2.20E-02	-	-	Sim	Poucos
GF15	Parede fria	950	0.75	H ₂ /CH ₄ = 2/3	16.5	-	950	2.20E-02	-	-	Sim	Poucos
GF17	Parede fria	950	0.75	H ₂ /CH ₄ = 2/3	10	-	950	2.20E-02	-	-	Sim	Poucos
Gni01	Parede fria	950	0.5	H ₂ /CH ₄ = 1/2.4	3	110	950	-	-	-	Não	Sim
Gni02	Parede fria	950	0.5	H ₂ /CH ₄ = 1/2.4	1.5	110	950	-	-	-	Não	Sim
Gni08	Parede fria	900	0.5	H ₂ /CH ₄ = 1/9	0.75	500	900	-	-	-	MLG	Sim
ET30	Parede quente	1020	0.5	H ₂ /CH ₄ = 6	45	-	1020	0.5	-	-	Sim	Poucos
ET08	Parede quente	1050	0.5	H ₂ /CH ₄ = 6	45	-	1050	0.5	-	-	Sim	Não
ET10	Parede quente	1065	0.5	H ₂ /CH ₄ = 6	30	-	1080	0.5	-	-	Sim	Poucos
ET126	Parede quente	960	0.5	H ₂ /CH ₄ = 6	30	-	960	0.5	-	-	Não	Sim
ET133	Parede quente	970	0.5	H ₂ /CH ₄ = 6	30	-	970	0.5	-	-	Sim	Poucos
AA ET114	Parede quente	1020	0.5	H ₂ /CH ₄ = 6	30	-	1020	0.5	-	-	Sim	Poucos
Gfe ET114	Parede quente	1020	0.5	H ₂ /CH ₄ = 6	30	-	1020	0.5	-	-	DLG	Poucos
ET120	Parede quente	1020	0.5	H ₂ /CH ₄ = 6	15	-	1050	0.5	-	-	Sim	Não
ET121	Parede quente	1050	0.5	H ₂ /CH ₄ = 6	10	-	1050	0.5	-	-	Sim	Não
ET123	Parede quente	1020	0.5	H ₂ /CH ₄ = 6	15	-	1080	0.5	-	-	Sim	Não
ET124	Parede quente	1020	0.5	H ₂ /CH ₄ = 6	15	-	1080	0.5	-	-	Sim	Poucos
ET122	Parede quente	1020	0.5	H ₂ /CH ₄ = 6	5	-	1080	0.5	-	-	Sim	Não
MOET28	Parede quente	1020	0.5	H ₂ /CH ₄ = 6	30	-	1020	0.5	-	-	DLG	Poucos



12. Bibliografia

- [1] J. Robertson, "Diamond-like amorphous carbon," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 37, no. 4–6, pp. 129–281, May 2002.
- [2] N. M. R. Peres, F. Guinea, and A. H. Castro Neto, "Electronic properties of disordered two-dimensional carbon," *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 12, p. 125411, 2006.
- [3] P. M. Ajayan, "Nanotubes from Carbon," *Chem. Rev.*, vol. 99, no. 7, pp. 1787–1800, 1999.
- [4] J. D. Buckley and D. D. Edie, Eds., *Carbon-Carbon Materials and Composites*. Park Ridge, N. J., USA: Noyes Publications, 1993.
- [5] K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim, "A roadmap for graphene," *Nature*, vol. 490, no. 7419, pp. 192–200, 2012.
- [6] A. C. Ferrari, "Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects," *Solid State Commun.*, vol. 143, no. 1–2, pp. 47–57, 2007.
- [7] A. D. McNaught and A. Wilkinson, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.
- [8] J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, and G. D. Barber, "Graphane: A two-dimensional hydrocarbon," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 75, no. 15, 2007.
- [9] J. Zheng, X. Zhao, Y. Zhao, and X. Gao, "Two-Dimensional Carbon Compounds Derived from Graphyne with Chemical Properties Superior to Those of Graphene," pp. 1–7, 2013.
- [10] G. Li, Y. Li, H. Liu, Y. Guo, Y. Li, and D. Zhu, "Architecture of graphdiyne nanoscale films," *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 19, p. 3256, 2010.
- [11] J. Xia, F. Chen, J. Li, and N. Tao, "Measurement of the quantum capacitance of graphene," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 8, pp. 505–509, 2009.
- [12] K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, and A. H. C. Neto, "2D materials and van der Waals heterostructures," *Science (80-.)*, vol. 353, no. 6298, p. aac9439, 2016.
- [13] A. Gupta, T. Sakthivel, and S. Seal, "Recent development in 2D materials beyond graphene," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 73, pp. 44–126, 2015.
- [14] W. Bao, X. Cai, D. Kim, K. Sridhara, and M. S. Fuhrer, "High mobility ambipolar MoS₂ field-effect transistors : Substrate and dielectric effects," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 4, p. 42104, 2013.
- [15] B. Radisavljevic and A. Kis, "Mobility engineering and a metal–insulator transition in monolayer MoS₂," *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 9, pp. 815–820, 2013.
- [16] F. Schwierz, "Graphene transistors," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 7, pp. 487–496, 2010.
- [17] J. Feng *et al.*, "Facile synthesis of anatase TiO₂ mesocrystal sheets with dominant {001} facets based on topochemical conversion," *CrystEngComm*, vol. 12, no. 11, p. 3425, 2010.
- [18] K. Kalantar-zadeh *et al.*, "Synthesis of nanometre-thick MoO₃ sheets.," *Nanoscale*, vol. 2, pp. 429–433, 2010.
- [19] K. Kalantar-Zadeh, A. Vijayaraghavan, M. H. Ham, H. Zheng, M. Breedon, and M. S. Strano, "Synthesis of atomically thin WO₃ sheets from hydrated tungsten trioxide," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 19, pp. 5660–5666, 2010.
- [20] M. J. Allen, V. C. Tung, and R. B. Kaner, "Honeycomb carbon: A review of graphene," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 1, pp. 132–145, 2010.
- [21] Y. Obeng and P. Srinivasan, "Graphene: Is it the future for semiconductors? An overview of the material, devices, and applications," *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 20, no. 1, pp. 47–52, 2011.



- [22] D. Rodrigo *et al.*, “Mid-infrared plasmonic biosensing with graphene,” *Science* (80-.), vol. 349, no. 6244, pp. 165–168, 2015.
- [23] S. Eissa, A. Ng, M. Siaj, and M. Zourob, “Label-free voltammetric aptasensor for the sensitive detection of microcystin-LR using graphene-modified electrodes,” *Anal. Chem.*, vol. 86, no. 15, pp. 7551–7557, 2014.
- [24] C. R. Dean *et al.*, “Multicomponent fractional quantum Hall effect in graphene,” *Nat. Phys.*, vol. 7, pp. 693–696, 2011.
- [25] Yu-Ming Lin, Hsin-Ying Chiu, K. a. Jenkins, D. B. Farmer, P. Avouris, and A. Valdes-Garcia, “Dual-Gate Graphene FETs With fT of 50 GHz,” *Electron Device Lett. IEEE*, vol. 31, no. 1, pp. 68–70, 2010.
- [26] T. Stauber, N. M. R. Peres, and F. Guinea, “Electronic transport in graphene: A semiclassical approach including midgap states,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 76, no. 20, pp. 1–10, 2007.
- [27] N. M. R. Peres, “The transport properties of graphene,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 32, p. 323201, 2009.
- [28] Y. V. Bludov, N. M. R. Peres, and M. I. Vasilevskiy, “Graphene-based polaritonic crystal,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 85, no. 24, pp. 1–5, 2012.
- [29] L. G. Cançado *et al.*, “Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 8, pp. 3190–3196, 2011.
- [30] V. Carozo, C. M. Almeida, E. H. M. Ferreira, L. G. Cançado, C. A. Achete, and A. Jorio, “Raman signature of graphene superlattices,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 11, pp. 4527–4534, 2011.
- [31] A. Reina *et al.*, “Transferring and identification of single- and few-layer graphene on arbitrary substrates,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 46, pp. 17741–17744, 2008.
- [32] S. Chen *et al.*, “Thermal conductivity of isotopically modified graphene,” *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 3, pp. 203–207, 2012.
- [33] K. Saito, J. Nakamura, and A. Natori, “Ballistic thermal conductance of a graphene sheet,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 76, no. 11, 2007.
- [34] A. Balandin, “Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials,” *Nat. Mater.*, vol. 10, no. July, pp. 569–581, 2011.
- [35] Z. Cheng, Q. Zhou, C. Wang, Q. Li, C. Wang, and Y. Fang, “Toward Intrinsic Graphene Surfaces : A Systematic Study on Thermal Annealing and Wet-Chemical Treatment of SiO₂-Supported Graphene Devices,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 2, pp. 767–771, 2011.
- [36] W. Gao *et al.*, “High-contrast terahertz wave modulation by gated graphene enhanced by extraordinary transmission through ring apertures,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 3, pp. 1242–1248, 2014.
- [37] L. Ruiyi, X. Qianfang, L. Zaijun, S. Xiulan, and L. Junkang, “Electrochemical immunosensor for ultrasensitive detection of microcystin-LR based on graphene-gold nanocomposite/functional conducting polymer/gold nanoparticle/ionic liquid composite film with electrodeposition,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 44, pp. 235–240, 2013.
- [38] F. Chen, Q. Qing, J. Xia, and N. Tao, “Graphene Field-Effect Transistors: Electrochemical Gating, Interfacial Capacitance, and Biosensing Applications,” *Chem. - An Asian J.*, vol. 5, no. 10, pp. 2144–2153, 2010.
- [39] X. Gan *et al.*, “High-Contrast Electro-Optic Modulation of a Photonic Crystal Nanocavity by Electrical Gating of Graphene,” p. 7475, 2012.
- [40] M. Cox *et al.*, “Single-layer graphene cathodes for organic photovoltaics,” pp. 3–5, 2011.
- [41] J. Park *et al.*, “Band gap formation in graphene by in-situ doping,” *Appl. Phys. Lett.*,

- vol. 98, no. 20, pp. 2011–2014, 2011.
- [42] Y. V. Bludov, D. a. Smirnova, Y. S. Kivshar, N. M. R. Peres, and M. I. Vasilevskiy, “Extraordinary localization of TE-waves at the graphene layer,” p. 6, 2013.
- [43] A. N. Grigorenko, M. Polini, and K. S. Novoselov, “Graphene plasmonics,” *Nat. Photonics*, vol. 6, no. 11, pp. 749–758, 2012.
- [44] K. S. Novoselov *et al.*, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Science (80-.)*, vol. 306, no. 5696, p. 666 LP-669, Oct. 2004.
- [45] A. C. Ferrari and D. M. Basko, “Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 4, pp. 235–246, 2013.
- [46] Z. Zhang, H. Xu, H. Zhong, and L.-M. Peng, “Direct extraction of carrier mobility in graphene field-effect transistor using current-voltage and capacitance-voltage measurements,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 21, p. 213103, 2012.
- [47] L. Zhang, Y. Zhang, J. Camacho, M. Khodas, and I. Zaliznyak, “The experimental observation of quantum Hall effect of $l=3$ chiral quasiparticles in trilayer graphene,” *Nat. Phys.*, vol. 7, no. 12, pp. 953–957, 2011.
- [48] G. Pan *et al.*, “Transfer-free growth of graphene on SiO₂ insulator substrate from sputtered carbon and nickel films,” *Carbon N. Y.*, vol. 65, pp. 349–358, 2013.
- [49] M. Losurdo, M. M. Giangregorio, P. Capezzuto, and G. Bruno, “Graphene CVD growth on copper and nickel: role of hydrogen in kinetics and structure,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 46, p. 20836, 2011.
- [50] X. Li *et al.*, “Large-area graphene single crystals grown by low-pressure chemical vapor deposition of methane on copper,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 9, pp. 2816–2819, 2011.
- [51] G. Nandamuri, S. Roumimov, and R. Solanki, “Chemical vapor deposition of graphene films,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 14, p. 145604, 2010.
- [52] Y. Liu, B. Xie, Z. Zhang, Q. Zheng, and Z. Xu, “Journal of the Mechanics and Physics of Solids Mechanical properties of graphene papers,” *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 60, no. 4, pp. 591–605, 2012.
- [53] A. Martinez, K. Fuse, B. Xu, and S. Yamashita, “Optical deposition of graphene and carbon nanotubes in a fiber ferrule for passive mode-locked lasing,” *Opt. Express*, vol. 18, no. 22, pp. 23054–23061, 2010.
- [54] B. Zhan, C. Li, J. Yang, G. Jenkins, W. Huang, and X. Dong, “Graphene field-effect transistor and its application for electronic sensing,” *Small*, vol. 10, no. 20, pp. 4042–65, 2014.
- [55] Y. Wang *et al.*, “Electrochemical delamination of CVD-grown graphene film: Toward the recyclable use of copper catalyst,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 12, pp. 9927–9933, 2011.
- [56] X. Jia, J. Campos-Delgado, M. Terrones, V. Meunier, and M. S. Dresselhaus, “Graphene edges: a review of their fabrication and characterization,” *Nanoscale*, vol. 3, no. 1, pp. 86–95, 2011.
- [57] N. C. Bartelt and K. F. McCarty, “Graphene growth on metal surfaces,” *MRS Bull.*, vol. 37, no. 12, pp. 1158–1165, 2012.
- [58] I. Vlassiouk *et al.*, “Graphene nucleation density on copper: Fundamental role of background pressure,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 37, pp. 18919–18926, 2013.
- [59] H. Kim *et al.*, “Copper-Vapor-Assisted Chemical Vapor Deposition for High-Quality,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 8, pp. 6575–6582, 2013.
- [60] J. D. Wood, S. W. Schmucker, A. S. Lyons, E. Pop, and J. W. Lyding, “Chemical Vapor Deposition,” pp. 4547–4554, 2011.
- [61] J. Perdureau and G. E. Rhead, “LEED studies of adsorption on vicinal copper surfaces,” *Surf. Sci.*, vol. 24, no. 2, pp. 555–571, 1971.
- [62] E. Loginova, N. C. Bartelt, P. J. Feibelman, and K. F. McCarty, “Evidence for



- graphene growth by C cluster attachment,” *New J. Phys.*, vol. 10, 2008.
- [63] E. Starodub *et al.*, “Graphene growth by metal etching on Ru(0001),” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 80, no. 23, 2009.
- [64] S. Nie, J. M. Wofford, N. C. Bartelt, O. D. Dubon, and K. F. McCarty, “Origin of the mosaicity in graphene grown on Cu(111),” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 84, no. 15, 2011.
- [65] L. A. Razak, D. Tobino, and K. Ueno, “Improvement of multilayer graphene quality by current stress during thermal CVD,” *Microelectron. Eng.*, vol. 120, pp. 200–204, 2014.
- [66] T. Kato and R. Hatakeyama, “Direct growth of doping-density-controlled hexagonal graphene on SiO₂ substrate by rapid-heating plasma CVD,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 10, pp. 8508–8515, 2012.
- [67] B. Dlubak *et al.*, “Highly efficient spin transport in epitaxial graphene on SiC,” *Nat. Phys.*, vol. 8, no. 7, pp. 557–561, 2012.
- [68] C. Riedl and U. Starke, “Structural and Electronic Properties of Epitaxial Graphene on SiC (0001),” *Mater. Sci. Forum*, vol. 615–617, no. 1, pp. 219–222, 2009.
- [69] S. Cha, M. Cha, S. Lee, J. H. Kang, and C. Kim, “Low-temperature, dry transfer-printing of a patterned graphene monolayer,” *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 17877, 2015.
- [70] S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, “Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets,” *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 15, pp. 3342–3347, 2006.
- [71] T. Kuila, S. Bose, P. Khanra, A. K. Mishra, N. H. Kim, and J. H. Lee, “Recent advances in graphene-based biosensors,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 26, no. 12, pp. 4637–48, 2011.
- [72] A. F. Maçarico, P. Sanguino, M. Fernandes, M. Vieira, and R. Schwarz, “Amorphous Carbon Films Grown By Cvd Using Acetylene Source Gas,” *Power*, vol. 18, no. 5, pp. 0–83, 2007.
- [73] J. W. Suk *et al.*, “Transfer of CVD-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 9, pp. 6916–6924, 2011.
- [74] S. Gorantla *et al.*, “A universal transfer route for graphene,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 2, pp. 889–896, 2014.
- [75] G. J. M. Fechine *et al.*, “Direct dry transfer of chemical vapor deposition graphene to polymeric substrates,” *Carbon N. Y.*, vol. 83, pp. 224–231, 2015.
- [76] J. Kang, D. Shin, S. Bae, and B. H. Hong, “Graphene transfer: key for applications,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 18, p. 5527, 2012.
- [77] P. Zhao, Q. Zhang, D. Jena, and S. O. Koswatta, “Influence of Metal-Graphene Contact on the Operation and Scalability of Graphene FieldEffect-Transistors,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 58, no. 9, pp. 3170–3178, 2011.
- [78] Y. L. Zhong, Z. Tian, G. P. Simon, and D. Li, “Scalable production of graphene via wet chemistry: Progress and challenges,” *Materials Today*, vol. 18, no. 2, pp. 73–78, 2015.
- [79] H. J. Shin *et al.*, “Transfer-free growth of few-layer graphene by self-assembled monolayers,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 38, pp. 4392–4397, 2011.
- [80] Y. Chen, X.-L. Gong, and J.-G. Gai, “Progress and Challenges in Transfer of Large-Area Graphene Films,” *Adv. Sci.*, vol. 3, no. 8, pp. 2198–3844, 2016.
- [81] L. Gao, G.-X. Ni, Y. Liu, B. Liu, A. H. Castro Neto, and K. P. Loh, “Face-to-face transfer of wafer-scale graphene films,” *Nature*, vol. 505, no. 7482, pp. 190–194, 2014.
- [82] W. H. Lin *et al.*, “A Direct and Polymer-Free Method for Transferring Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition to Any Substrate,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 2, pp.

- 1784–1791, 2014.
- [83] M. P. Levendorf, C. S. Ruiz-Vargas, S. Garg, and J. Park, “Transfer-free batch fabrication of single layer graphene transistors,” *Nano Lett.*, vol. 9, no. 12, pp. 4479–4483, 2009.
- [84] T. Yamada, M. Ishihara, J. Kim, M. Hasegawa, and S. Iijima, “A roll-to-roll microwave plasma chemical vapor deposition process for the production of 294 mm width graphene films at low temperature,” *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 7, pp. 2615–2619, 2012.
- [85] S. Bae *et al.*, “30 inch Roll-Based Production of High-Quality Graphene Films for Flexible Transparent Electrodes,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, pp. 574–578, 2010.
- [86] P. Jarvinen *et al.*, “Molecular Self-Assembly on Graphene on SiO₂ and h-BN Substrates,” *Nano Lett.*, vol. 13, no. 7, pp. 3199–3204, 2013.
- [87] Y. M. Shi *et al.*, “Synthesis of Few-Layer Hexagonal Boron Nitride Thin Film by Chemical Vapor Deposition,” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 10, pp. 4134–4139, 2010.
- [88] F. Schwierz, “Electronics: industry-compatible graphene transistors.,” *Nature*, vol. 472, pp. 41–42, 2011.
- [89] S. Kim *et al.*, “Realization of a high mobility dual-gated graphene field-effect transistor with Al₂O₃ dielectric,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 6, p. 62107, 2009.
- [90] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “The electronic properties of graphene,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, no. 1, pp. 109–162, 2009.
- [91] A. Soltani *et al.*, “Power performance of AlGa_N/Ga_N high-electron-mobility transistors on (110) silicon substrate at 40 GHz,” *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 34, no. 4, pp. 490–492, 2013.
- [92] J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, and M. S. Fuhrer, “Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 4, pp. 206–209, 2008.
- [93] F. Chen, J. Xia, D. K. Ferry, and N. Tao, “Dielectric screening enhanced performance in graphene FET,” *Nano Lett.*, vol. 9, no. 7, pp. 2571–2574, 2009.
- [94] D. C. Elias *et al.*, “Dirac cones reshaped by interaction effects in suspended graphene,” *Nat. Phys.*, vol. 7, no. 9, pp. 701–704, 2011.
- [95] N. Petrone *et al.*, “Chemical vapor deposition-derived graphene with electrical performance of exfoliated graphene,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 6, pp. 2751–2756, 2012.
- [96] W. Zhu, V. Perebeinos, M. Freitag, and P. Avouris, “Carrier scattering, mobilities, and electrostatic potential in monolayer, bilayer, and trilayer graphene,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 80, no. 23, 2009.
- [97] R. S. Gonnelli *et al.*, “Temperature Dependence of Electric Transport in Few-layer Graphene under Large Charge Doping Induced by Electrochemical Gating,” *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 9554, 2015.
- [98] G. Alymov, V. Vyurkov, V. Ryzhii, and D. Svintsov, “Abrupt current switching in graphene bilayer tunnel transistors enabled by van Hove singularities,” *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 24654, 2015.
- [99] L. Liao *et al.*, “High-kappa oxide nanoribbons as gate dielectrics for high mobility top-gated graphene transistors.,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 107, no. 15, pp. 6711–5, 2010.
- [100] E. Uesugi, H. Goto, R. Eguchi, A. Fujiwara, and Y. Kubozono, “Electric double-layer capacitance between an ionic liquid and few-layer graphene,” *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 1595, 2013.
- [101] J. Xia, F. Chen, J. Li, and N. Tao, “Measurement of the quantum capacitance of graphene,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 8, pp. 505–509, 2009.
- [102] L. Liao and X. Duan, “Graphene–dielectric integration for graphene transistors,”



- Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 70, no. 3–6, pp. 354–370, 2010.
- [103] J. Ye *et al.*, “Accessing the transport properties of graphene and its multilayers at high carrier density,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 108, no. 32, pp. 13002–13006, 2011.
- [104] N. M. R. Peres, “Colloquium: The transport properties of graphene: An introduction,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 82, pp. 2673–2700, 2010.
- [105] P. Kang, M. C. Wang, and S. Nam, “Bioelectronics with two-dimensional materials,” *Microelectronic Engineering*, vol. 161, pp. 18–35, 2016.
- [106] K. Balasubramanian and K. Kern, “25th anniversary article: Label-free electrical biodetection using carbon nanostructures,” *Advanced Materials*, vol. 26, no. 8, pp. 1154–1175, 2014.
- [107] F. Chen, J. Xia, and N. Tao, “Ionic screening of charged-impurity scattering in graphene,” *Nano Lett.*, vol. 9, no. 4, pp. 1621–1625, 2009.
- [108] Y. Li *et al.*, “Antibody-Modified Reduced Graphene Oxide Films with Extreme Sensitivity to Circulating Tumor Cells,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 43, pp. 6848–6854, 2015.
- [109] D. J. Kim, I. Y. Sohn, J. H. Jung, O. J. Yoon, N. E. Lee, and J. S. Park, “Reduced graphene oxide field-effect transistor for label-free femtomolar protein detection,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 41, no. 1, pp. 621–626, 2013.
- [110] Y. Ohno, K. Maehashi, and K. Matsumoto, “Label-free biosensors based on aptamer-modified graphene field-effect transistors,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 51, pp. 18012–3, Dec. 2010.
- [111] D. J. Kim *et al.*, “Electrical graphene aptasensor for ultra-sensitive detection of anthrax toxin with amplified signal transduction,” *Small*, vol. 9, no. 19, pp. 3352–3360, 2013.
- [112] L. H. Hess, M. Seifert, and J. a. Garrido, “Graphene transistors for bioelectronics,” *Proc. IEEE*, vol. 101, no. 7, pp. 1780–1792, 2013.
- [113] C. Mackin *et al.*, “A Current – Voltage Model for Graphene Electrolyte-Gated Field-Effect Transistors,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 61, no. 12, pp. 3971–3977, 2014.
- [114] F. Yan, M. Zhang, and J. Li, “Solution-Gated Graphene Transistors for Chemical and Biological Sensors,” *Adv. Healthc. Mater.*, vol. 3, no. 3, pp. 313–331, 2014.
- [115] A. Tarasov *et al.*, “A potentiometric biosensor for rapid on-site disease diagnostics,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 79, pp. 669–678, 2016.
- [116] R. X. He *et al.*, “Solution-gated graphene field effect transistors integrated in microfluidic systems and used for flow velocity detection,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 3, pp. 1404–1409, 2012.
- [117] F. Traversi *et al.*, “Detecting the translocation of DNA through a nanopore using graphene nanoribbons,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 12, pp. 939–945, 2013.
- [118] S. K. Min, W. Y. Kim, Y. Cho, and K. S. Kim, “Fast DNA sequencing with a graphene-based nanochannel device,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 3, pp. 162–165, 2011.
- [119] P. Li, B. Zhang, and T. Cui, “Towards intrinsic graphene biosensor: A label-free, suspended single crystalline graphene sensor for multiplex lung cancer tumor markers detection,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 72, pp. 168–174, 2015.
- [120] N. C. S. Vieira *et al.*, “Graphene field-effect transistor array with integrated electrolytic gates scaled to 200 nm,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 28, no. 8, p. 85302, Mar. 2016.
- [121] K. Seshan, Ed., *Handbook of Thin Film Deposition*, 3rd ed. William Andrew, 2012.
- [122] D. L. Smith and D. W. Hoffman, *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*. McGraw Hill Professional, 1995.



- [123] D. M. Mattox, "Physical vapor deposition (PVD) processes," *Met. Finish.*, vol. 100, no. Supplement 1, pp. 394–408, 2002.
- [124] R. V. Godse and A. T. Santhanam, "Composite CVD + PVD coatings," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 209, no. 1–2, pp. 384–388, 1996.
- [125] H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications*, 2nd ed. William Andrew, 1999.
- [126] M. Friz and F. Waibel, "Coating Materials," in *Optical Interference Coatings*, N. Kaiser and H. K. Pulker, Eds. NY: Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2003, pp. 105–130.
- [127] Y. Gogotsi, "Chemical vapour deposition: Transition metal carbides go 2D," *Nat. Mater.*, vol. 14, no. 11, pp. 1–2, 2015.
- [128] A. Pimpinelli and J. Villain, *Physics of crystal growth*. Cambridge University Press, 1998.
- [129] G. Deokar, J. Codron, C. Boyaval, X. Wallart, and D. Vignaud, "CVD graphene growth on Ni films and transfer," no. 111, p. 60069.
- [130] L. Tao *et al.*, "Uniform wafer-scale chemical vapor deposition of graphene on evaporated Cu (111) film with quality comparable to exfoliated monolayer," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 45, pp. 24068–24074, 2012.
- [131] M. J. Madou, *Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization*, 2nd ed. CRC Press, 2002.
- [132] C. Y. Zhang *et al.*, "A Nanoscaled Thermodynamic Approach in Nucleation of CVD Diamond on Nondiamond Surfaces," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 8, pp. 2589–2593, 2004.
- [133] J. E. Crow, P. L. Auer, and J. E. Allen, "The expansion of a plasma into a vacuum," *J. Plasma Phys.*, vol. 14, no. 1, p. 65, 1975.
- [134] International Standard Organization, "ISO/IEC 17025 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories," *Int. Stand.*, vol. 2005, pp. 1–36, 2005.
- [135] S. M. George, "Atomic layer deposition: An overview," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 1, pp. 111–131, 2010.
- [136] R. L. Puurunen, "Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 12, p. 121301, Jun. 2005.
- [137] G. S. Higashi and C. G. Fleming, "Sequential surface chemical reaction limited growth of high quality Al₂O₃ dielectrics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 55, no. 19, pp. 1963–1965, Nov. 1989.
- [138] C. Soto and W. T. Tysoe, "The reaction pathway for the growth of alumina on high surface area alumina and in ultrahigh vacuum by a reaction between trimethyl aluminum and water," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 9, no. 5, pp. 2686–2695, Sep. 1991.
- [139] D. N. Goldstein, J. a. McCormick, and S. M. George, "Al₂O₃ Atomic Layer Deposition with Trimethylaluminum and Ozone Studied by in Situ Transmission FTIR Spectroscopy and Quadrupole Mass Spectrometry," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 49, pp. 19530–19539, Dec. 2008.
- [140] M. N. van den Donker, R. Schmitz, W. Appenzeller, B. Rech, W. M. M. Kessels, and M. C. M. van de Sanden, "The role of plasma induced substrate heating during high rate deposition of microcrystalline silicon solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 511–512, pp. 562–566, 2006.
- [141] G. West, P. Kelly, P. Barker, A. Mishra, and J. Bradley, "Measurements of deposition rate and substrate heating in a HiPIMS discharge," in *Plasma Processes and Polymers*,



- 2009, vol. 6, no. SUPPL. 1.
- [142] D. Camuffo *et al.*, “Indoor air quality at the Correr Museum, Venice, Italy,” *Sci. Total Environ.*, vol. 236, no. 1–3, pp. 135–152, 1999.
- [143] H. Fromme *et al.*, “Particulate matter in the indoor air of classrooms-exploratory results from Munich and surrounding area,” *Atmos. Environ.*, vol. 41, no. 4, pp. 854–866, 2007.
- [144] B. Wehner, W. Birmili, T. Gnauk, and A. Wiedensohler, “Particle number size distributions in a street canyon and their transformation into the urban background: Measurements and a simple model study,” *Atmos. Environ.*, vol. 36, pp. 2215–2223, 2002.
- [145] L. Morawska, E. R. Jayaratne, K. Mengersen, M. Jamriska, and S. Thomas, “Differences in airborne particle and gaseous concentrations in urban air between weekdays and weekends,” *Atmos. Environ.*, vol. 36, no. 27, pp. 4375–4383, 2002.
- [146] W. Whyte, Ed., *Cleanroom Design*, 2nd ed. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 1999.
- [147] D. Holbrook, “Controlling contamination: the origins of clean room technology,” *Hist. Technol.*, vol. 25, no. November, pp. 173–191, 2009.
- [148] A. Kawai and J. Kawakami, “Characterization of SiO₂ Surface Treated by HMDS Vapor and O₂ Plasma with AFM Tip.,” *Journal of Photopolymer Science and Technology*, vol. 16, no. 5, pp. 665–668, 2003.
- [149] P. Oshel, “HMDS and Specimen Drying for SEM,” *Micros. Today*, no. 4, p. 16, 1997.
- [150] M. Rommel, B. Nilsson, P. Jedrasik, V. Bonanni, A. Dmitriev, and J. Weis, “Sub-10 nm resolution after lift-off using HSQ/PMMA double layer resist,” *Microelectron. Eng.*, vol. 110, pp. 123–125, 2013.
- [151] S. Ma, C. Con, M. Yavuz, and B. Cui, “Polystyrene negative resist for high-resolution electron beam lithography.,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, no. 1, p. 446, 2011.
- [152] B. J. Lin, “Making lithography work for the 7-nm node and beyond in overlay accuracy, resolution, defect, and cost,” *Microelectronic Engineering*, vol. 143, pp. 91–101, 2015.
- [153] M. Han, W. Lee, S. K. Lee, and S. S. Lee, “3D microfabrication with inclined/rotated UV lithography,” in *Sensors and Actuators, A: Physical*, 2004, vol. 111, no. 1, pp. 14–20.
- [154] X. Yang, J. Woo, D. Um, and C. Kim, “Dry Etching of Al₂O₃ Thin Films in O₂/BCl₃/Ar Inductively Coupled Plasma,” *Trans. Electr. Electron. Mater.*, vol. 11, no. 5, pp. 202–205, 2010.
- [155] Silvaco Technical Library, “Simulation of Ion Beam Etching of Patterned Nanometer-scale Magnetic Structures for High-Density Storage Applications,” *The Simulation Standard*, p. 5, 2013.
- [156] J. J. Cuomo, S. M. Rossnagel, and H. R. Haufman, Eds., *Handbook of Ion Beam Processing Technology: Principles, Deposition, Film Modification, and Synthesis*, Reprinted. Park Ridge, N. J., USA: Noyes Publications, 1989.
- [157] E. Hecht, *Optics*, 4th ed. Pearson Education Limited, 2014.
- [158] M. J. Weber, Ed., *Handbook of Optical Materials*. CRC Press, 2003.
- [159] R. Van Grieken and A. Markowicz, Eds., *Handbook of X-Ray Spectrometry*, 2nd ed. CRC Press, 2001.
- [160] B. Ren, G. K. Liu, X. B. Lian, Z. L. Yang, and Z. Q. Tian, “Raman spectroscopy on transition metals,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 388, no. 1, pp. 29–45, 2007.
- [161] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, 1998.
- [162] S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri, A. C. Ferrari, and J. Robertson, “Kohn anomalies



- and electron-phonon interactions in graphite,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, no. 18, 2004.
- [163] J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, H. Requardt, and P. Ordejón, “Phonon Dispersion in Graphite,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, no. 7, p. 75501, 2004.
- [164] A. Ferrari, J. C. Meyer, C. Scardaci, C. Casiraghi, and M. Lazzeri, “Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. NOVEMBER, p. 187401 (4), 2006.
- [165] F. Tuinstra and J. L. Koenig, “Raman Spectrum of Graphite,” *J. Chem. Phys.*, vol. 53, no. 3, pp. 1126–1130, 1970.
- [166] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
- [167] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, “Raman spectroscopy in graphene,” *Phys. Rep.*, vol. 473, no. 5–6, pp. 51–87, 2009.
- [168] D. Graf *et al.*, “Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Single- and Few-Layer Graphene,” *Solid State Phys.*, pp. 1–6, 2006.
- [169] a Das *et al.*, “Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 4, pp. 210–215, 2008.
- [170] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, and C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, 2nd ed. Academic Press, 2003.
- [171] I. Childres, L. Jauregui, W. Park, H. Cao, and Y. Chen, “Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials,” *New Dev. Phot. Mater. Res.*, pp. 1–20, 2013.
- [172] L. G. Cançado *et al.*, “Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 8, pp. 3190–3196, 2011.
- [173] Y. Ozaki and S. Šašić, “Introduction to Raman Spectroscopy,” in *Pharmaceutical Applications of Raman Spectroscopy*, S. Šašić, Ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [174] D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, and S. Park, “Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy,” *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 1, pp. 145–152, 2009.
- [175] F. J. Giessibl, “Advances in atomic force microscopy,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 75, no. 3, pp. 949–983, 2003.
- [176] O. V. Yazyev and Y. P. Chen, “Polycrystalline graphene and other two-dimensional materials,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 10, pp. 755–767, 2014.
- [177] S. Rahimi *et al.*, “Toward 300 mm Wafer-Scalable High-Performance Polycrystalline Chemical Vapor Deposited Graphene Transistors,” *ACS Nano*, vol. 8, pp. 10471–10479, 2014.
- [178] D. S. L. Abergel, V. Apalkov, J. Berashevich, K. Ziegler, and T. Chakraborty, “Properties of graphene: a theoretical perspective,” *Adv. Phys.*, vol. 59, no. 4, pp. 261–482, 2010.
- [179] S. Rahimi *et al.*, “Toward 300 mm Wafer-Scalable High- Performance Polycrystalline Chemical Vapor Deposited Graphene Transistors,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 10, pp. 10471–10479, 2014.
- [180] K. S. Novoselov *et al.*, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Science (80-.)*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [181] X. Han *et al.*, “Scalable, printable, surfactant-free graphene ink directly from graphite,” *Nanotechnology*, vol. 24, no. 20, p. 205304, 2013.
- [182] F. Torrisi *et al.*, “Ink-Jet Printed Graphene Electronics,” *Cond-Mat.Mtrl-Sci*, no. November 2011, pp. 1–12, 2011.
- [183] F. Bonaccorso, a. Lombardo, T. Hasan, Z. Sun, L. Colombo, and A. C. Ferrari, “Production, Processing and Placement of Graphene and Two Dimensional Crystals,” *arXiv*, pp. 1–28, 2012.



- [184] J. M. Garcia *et al.*, “Graphene growth on h-BN by molecular beam epitaxy,” *Solid State Commun.*, vol. 152, no. 12, pp. 975–978, 2012.
- [185] Z. Juang, Y. Zhong, F. Chen, and L. Li, “Substrates by Chemical Vapor Deposition,” *Nano Lett.*, no. 11, pp. 3612–3616, 2011.
- [186] C. Mattevi, H. Kim, and M. Chhowalla, “A review of chemical vapour deposition of graphene on copper,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 10, pp. 3324–3334, 2011.
- [187] Y. S. Dedkov and M. Fonin, “Electronic and magnetic properties of the graphene-ferromagnet interface,” *New J. Phys.*, vol. 12, 2010.
- [188] Z. Sun, Z. Yan, J. Yao, E. Beitler, Y. Zhu, and J. M. Tour, “Growth of graphene from solid carbon sources,” *Nature*, vol. 468, no. 7323, pp. 549–552, 2010.
- [189] W. W. Liu and J. N. Wang, “Direct exfoliation of graphene in organic solvents with addition of NaOH,” *Chem. Commun. (Camb.)*, vol. 47, no. 24, pp. 6888–90, 2011.
- [190] S.-H. Chan, S.-H. Chen, W.-T. Lin, M.-C. Li, Y.-C. Lin, and C.-C. Kuo, “Low-temperature synthesis of graphene on Cu using plasma-assisted thermal chemical vapor deposition,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, p. 285, 2013.
- [191] S. Kumar *et al.*, “Gas phase controlled deposition of high quality large-area graphene films,” *Chem. Commun. (Camb.)*, vol. 46, no. 9, pp. 1422–1424, 2010.
- [192] Z. Luo *et al.*, “Effect of substrate roughness and feedstock concentration on growth of wafer-scale graphene at atmospheric pressure,” *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 6, pp. 1441–1447, 2011.
- [193] X. Zhang, L. Wang, J. H. Xin, B. I. Yakobson, and F. Ding, “Role of hydrogen in graphene chemical vapor deposition growth on a copper surface,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 8, pp. 3040–7, 2014.
- [194] Y. Zhang, L. Zhang, and C. Zhou, “Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 10, pp. 2329–2339, 2013.
- [195] T. Kato and R. Hatakeyama, “Direct growth of doping-density-controlled hexagonal graphene on SiO₂ substrate by rapid-heating plasma CVD,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 10, pp. 8508–8515, 2012.
- [196] C. C. Chen *et al.*, “Growth of Large-Area Graphene Single Crystals in Confined Reaction Space with Diffusion-Driven Chemical Vapor Deposition,” *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 18, pp. 6249–6258, 2015.
- [197] G.-H. Lee *et al.*, “High-Strength Chemical-Vapor-Deposited Graphene and Grain Boundaries,” *Science (80-.)*, vol. 340, no. 6136, pp. 1073–1076, 2013.
- [198] S. Chen *et al.*, “Millimeter-size single-crystal graphene by suppressing evaporative loss of Cu during low pressure chemical vapor deposition,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 14, pp. 2062–2065, 2013.
- [199] I. Ruiz, W. Wang, A. George, C. S. Ozkan, and M. Ozkan, “Silicon Oxide Contamination of Graphene Sheets Synthesized on Copper Substrates via Chemical Vapor Deposition,” vol. 6, pp. 1–6, 2014.
- [200] T. Wada, N. Kohara, S. Nishiwaki, and T. Negami, “Characterization of the Cu(In,Ga)Se₂/Mo interface in CIGS solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 387, no. 1–2, pp. 118–122, 2001.
- [201] P. Salomé, V. Fjällström, A. Hultqvist, and M. Edoff, “Na doping of CIGS solar cells using low sodium-doped mo layer,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 3, no. 1, pp. 509–513, 2013.
- [202] L. Zhang, Z. Shi, Y. Wang, R. Yang, D. Shi, and G. Zhang, “Catalyst-free growth of nanographene films on various substrates,” *Nano Res.*, vol. 4, no. 3, pp. 315–321, 2011.
- [203] Y. Wu *et al.*, “Synthesis of large-area graphene on molybdenum foils by chemical vapor deposition,” *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 14, pp. 5226–5231, 2012.

- [204] C. J. L. De La Rosa *et al.*, “Frame assisted H₂O electrolysis induced H₂ bubbling transfer of large area graphene grown by chemical vapor deposition on Cu,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 2, pp. 2011–2015, 2013.
- [205] M. Her, R. Beams, and L. Novotny, “Graphene Transfer with Reduced Residue,” pp. 1–3, 2013.
- [206] I. Y. Evchuk, R. I. Musii, R. G. Makitra, and R. E. Pristanskii, “Solubility of polymethyl methacrylate in organic solvents,” *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 78, no. 10, pp. 1576–1580, 2005.
- [207] D. a C. Brownson and C. E. Banks, “The electrochemistry of CVD graphene: progress and prospects,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 23, pp. 8264–81, 2012.
- [208] M. H. D. Guimarães *et al.*, “Spin transport in high-quality suspended graphene devices,” *Nano Lett.*, vol. 12, no. 7, pp. 3512–7, 2012.
- [209] S. Vaziri *et al.*, “A Graphene-Based Hot Electron Transistor,” no. c, 2013.
- [210] P. T. Araujo, M. Terrones, and M. S. Dresselhaus, “Defects and impurities in graphene-like materials,” *Mater. Today*, vol. 15, no. 3, pp. 98–109, 2012.
- [211] M. Friedemann *et al.*, “Versatile sputtering technology for Al₂O₃ gate insulators on graphene,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 13, no. 2, p. 25007, 2012.
- [212] J. Yang, K. Jia, Y. Su, Y. Chen, and C. Zhao, “Hysteresis analysis of graphene transistor under repeated test and gate voltage stress,” *J. Semicond.*, vol. 35, no. 9, p. 94003, 2014.
- [213] H. Wang, Y. Wu, C. Cong, J. Shang, and T. Yu, “Hysteresis of Electronic Transport in Graphene Transistors,” vol. 4, no. 12, p. 13, 2010.
- [214] K. S. Kim *et al.*, “Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes,” *Nature*, vol. 457, no. 7230, pp. 706–710, 2009.
- [215] Z. Yan *et al.*, “Toward the synthesis of wafer-scale single-crystal graphene on copper foils,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 10, pp. 9110–9117, 2012.
- [216] X. Li *et al.*, “Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils,” *Science (80-.)*, vol. 324, no. 5932, pp. 1312–1314, 2009.
- [217] E. Hückel and P. Debye, “Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen,” *Phys. Zeitschr*, vol. 24, no. 9, 1923.
- [218] Z. L. Mišković and N. Upadhyaya, “Modeling electrolytically top-gated graphene,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 5, no. 3, pp. 505–511, 2010.
- [219] M. M. Kohonen, M. E. Karaman, and R. M. Pashley, “Debye length in multivalent electrolyte solutions,” *Langmuir*, vol. 16, no. 13, pp. 5749–5753, 2000.
- [220] D. Grahame, “The electrical double layer and the theory of electrocapillarity,” *Chem. Rev.*, pp. 441–501, 1947.
- [221] A. Sadana and N. Sadana, *Handbook of Biosensors and Biosensor Kinetics*, 1st ed. Oxford, UK: Elsevier B.V, 2011.
- [222] H. Helmholtz, “Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche,” *Ann. Phys.*, vol. 165, no. 6, pp. 211–233, 1853.
- [223] S. Srinivasan, *Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*. New York, NY, USA: Springer Science+Business Media, LLC, 2006.
- [224] D. C. Grahame, “The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity,” *Chem. Rev.*, vol. 41, no. 3, pp. 441–501, 1947.
- [225] A. Ferreira, J. V. Gomes, J. Nilsson, E. R. Mucciolo, N. M. R. Peres, and A. H. C. Neto, “Unified description of the dc conductivity of monolayer and bilayer graphene at finite densities based on resonant scatterers,” vol. 18, pp. 1–25, 2010.
- [226] J. Martin *et al.*, “Observation of electron–hole puddles in graphene using a scanning single-electron transistor,” *Nat. Phys.*, vol. 4, no. 2, pp. 144–148, 2008.



- [227] R. Monošík, M. Stred'anský, and E. Šturdík, "Biosensors - classification, characterization and new trends," *Acta Chim. Slovaca*, vol. 5, no. 1, pp. 109–120, 2012.
- [228] T. M. Squires, R. J. Messinger, and S. R. Manalis, "Making it stick: convection, reaction and diffusion in surface-based biosensors," *Nat. Biotechnol.*, vol. 26, no. 4, pp. 417–426, 2008.
- [229] J. H. Jung, I. Y. Sohn, D. J. Kim, B. Y. Kim, M. Jang, and N. E. Lee, "Enhancement of protein detection performance in field-effect transistors with polymer residue-free graphene channel," *Carbon N. Y.*, vol. 62, pp. 312–321, 2013.
- [230] K. Campbell, A. C. Huet, C. Charlier, C. Higgins, P. Delahaut, and C. T. Elliott, "Comparison of ELISA and SPR biosensor technology for the detection of paralytic shellfish poisoning toxins," *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.*, vol. 877, no. 32, pp. 4079–4089, 2009.
- [231] Y. Cai, Z. Wang, J. Li, N. Li, F. Wei, and Q. Liu, "Evaluation of an Indirect Elisa Using Recombinant Granule Antigen Gra7 for Serodiagnosis of Toxoplasma gondii Infection in Cats," *J. Parasitol.*, vol. 101, no. 1, pp. 37–40, Feb. 2015.
- [232] C. A. Heid, J. Stevens, K. J. Livak, and P. M. Williams, "Real time quantitative PCR.," *Genome Res.*, vol. 6, no. 10, pp. 986–994, 1996.
- [233] I. M. Hsing, Y. Xu, and W. Zhao, "Micro- and nano- magnetic particles for applications in biosensing," *Electroanalysis*, vol. 19, no. 7–8, pp. 755–768, 2007.
- [234] M. R. N. Monton, E. M. Forsberg, and J. D. Brennan, "Tailoring sol-gel-derived silica materials for optical biosensing," *Chemistry of Materials*, vol. 24, no. 5, pp. 796–811, 2012.
- [235] L. A. Truta and M. G. Sales, "Sol-gel chemistry in biosensing devices of electrical transduction: application to CEA cancer biomarker," *Curr Top Med Chem*, vol. 15, no. 3, pp. 256–261, 2015.
- [236] M. Pumera, "Graphene in biosensing," *Mater. Today*, vol. 14, no. 7–8, pp. 308–315, 2011.
- [237] Y. Ohno, K. Maehashi, and K. Matsumoto, "Label-free biosensors based on aptamer-modified graphene field-effect transistors.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 51, pp. 18012–3, Dec. 2010.
- [238] M. Dankerl *et al.*, "Graphene solution-gated field-effect transistor array for sensing applications," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no. 18, pp. 3117–3124, 2010.
- [239] R. Dawson, "the Toxicology of Microcystins," *Toxicon*, vol. 36, no. 7, pp. 953–962, 1998.
- [240] G. Catanante, A. Rhouati, A. Hayat, and J. L. Marty, "An Overview of Recent Electrochemical Immunosensing Strategies for Mycotoxins Detection," *Electroanalysis*, vol. 28, no. 8, pp. 1750–1763, 2016.
- [241] F. Long, H. C. Shi, M. He, A. N. Zhu, and L. X. Feng, "Development and performance study of evanescent wave all-riber immunosensor," *Chinese J. Anal. Chem.*, vol. 35, no. 6, pp. 919–923, 2007.
- [242] J. Y. Kim, M. Kawabori, and M. a Yenari, "Innate inflammatory responses in stroke: mechanisms and potential therapeutic targets.," *Curr. Med. Chem.*, vol. 21, no. 18, pp. 2076–97, 2014.
- [243] G. C. Jickling *et al.*, "Hemorrhagic transformation after ischemic stroke in animals and humans.," *J. Cereb. Blood Flow Metab.*, vol. 34, no. 2, pp. 185–99, 2014.
- [244] M. Chaturvedi and L. Kaczmarek, "MMP-9 inhibition: A therapeutic strategy in ischemic stroke," *Molecular Neurobiology*, vol. 49, no. 1, pp. 563–573, 2014.
- [245] P. Cinelli *et al.*, "Neuroserpin, a neuroprotective factor in focal ischemic stroke," *Mol. Cell. Neurosci.*, vol. 18, no. 5, pp. 443–457, 2001.

- [246] G. Galliciotti and P. Sonderegger, “Neuroserpin,” *Front. Biosci.*, vol. 11, pp. 33–45, 2006.
- [247] E. Miranda and D. A. Lomas, “Neuroserpin: A serpin to think about,” *Cellular and Molecular Life Sciences*, vol. 63, no. 6, pp. 709–722, 2006.
- [248] R. Rodriguez-Gonzalez *et al.*, “The natural tissue plasminogen activator inhibitor neuroserpin and acute ischaemic stroke outcome,” *Thromb Haemost*, vol. 105, no. 3, pp. 421–429, 2011.
- [249] T.-Y. Chen *et al.*, “Label-free detection of DNA hybridization using transistors based on CVD grown graphene,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 41, pp. 103–9, 2013.
- [250] V. Georgakilas *et al.*, “Functionalization of graphene: Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications,” *Chemical Reviews*, vol. 112, no. 11, pp. 6156–6214, 2012.
- [251] W. Dabrowski *et al.*, “Plasma matrix metalloproteinase 9 correlates with disorders of brain magnesium homeostasis in patients undergoing coronary artery bypass surgery,” *Magnes. Res. Off. organ Int. Soc. Dev. Res. Magnes.*, vol. 23, no. 4, pp. 169–179, 2010.
- [252] E. D. Minot, A. M. Janssens, I. Heller, H. A. Heering, C. Dekker, and S. G. Lemay, “Carbon nanotube biosensors: The critical role of the reference electrode,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 9, 2007.
- [253] M. T. Hwang *et al.*, “Highly specific SNP detection using 2D graphene electronics and DNA strand displacement,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 113, no. 26, pp. 7088–93, 2016.
- [254] B. Cai, S. Wang, L. Huang, Y. Ning, Z. Zhang, and G. J. Zhang, “Ultrasensitive label-free detection of PNA-DNA hybridization by reduced graphene oxide field-effect transistor biosensor,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 3, pp. 2632–2638, 2014.
- [255] C. Zheng, L. Huang, H. Zhang, Z. Sun, Z. Zhang, and G. J. Zhang, “Fabrication of Ultrasensitive Field-Effect Transistor DNA Biosensors by a Directional Transfer Technique Based on CVD-Grown Graphene,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 31, pp. 16953–16959, 2015.
- [256] R. S. Pandya *et al.*, “Central nervous system agents for ischemic stroke: neuroprotection mechanisms,” *Cent. Nerv. Syst. Agents Med. Chem.*, vol. 11, no. 2, pp. 81–97, 2011.
- [257] K. Kawamura *et al.*, “Effects of angiopoietin-1 on hemorrhagic transformation and cerebral edema after tissue plasminogen activator treatment for ischemic stroke in rats,” *PLoS One*, vol. 9, no. 6, 2014.
- [258] D.-J. Kim, I. Y. Sohn, J.-H. Jung, O. J. Yoon, N.-E. Lee, and J.-S. Park, “Reduced graphene oxide field-effect transistor for label-free femtomolar protein detection,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 41, pp. 621–6, 2013.
- [259] S. Okamoto, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Inoue, and K. Matsumoto, “Immunosensors Based on Graphene Field-Effect Transistors Fabricated Using Antigen-Binding Fragment,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 51, p. 06FD08, 2012.