

Gustavo Arrighi Ferrari

**Estudo opto-mecânico de membranas suspensas de grafeno em uma plataforma microfluídica**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Rodrigo Gribel Lacerda

Coorientador: Bernardo Ruegger Almeida Neves

Belo Horizonte

2018

*Quem anda no trilho é trem de ferro,  
sou água que corre entre pedras:  
liberdade caça jeito.*

Manoel de Barros

Aos meus pais, Ivana e Paulo,  
e à minha filha, Lara.



# Agradecimentos

Sem dúvida alguma, em primeiro lugar quero agradecer aos meus pais, Ivana e Paulo, por absolutamente TUDO! Sem a ajuda e amizade incondicionais de vocês nada disso seria possível. Vocês têm meu amor, minha admiração e gratidão eterna.

Em segundo lugar, quero agradecer à Larinha, minha filhota, minha razão de sorrir e batalhar. Muito obrigado por me tornar a pessoa que sou hoje. A me ensinar a cada dia a beleza e força incomensuráveis de um sentimento sincero. Papai te ama muito!

Quero agradecer à minha irmã Gi pela cumplicidade e amizade e à Keyti pelo carinho.

Aos Matucaras, extremamente importantes nos momentos extra-física, por me ensinarem a perceber e admirar o poder das coisas simples.

Às minhas famílias, Arrighi e Ferrari, minha base.

À minha família de aluguel (parafraseando Sheldon Cooper), Betão, Dalso e Pumba. Obrigado pelas várias discussões motivantes e esclarecedoras sobre física, pelas risadas de cada dia e por serem ouvidos quando necessário. Essa república ... quero dizer, essa casa foi um ótimo aprendizado nesses seis anos. Vocês estarão sempre em meu coração.

Aos amigos de longa data, galera do bairro, galera do sagrado, galera de Viçosa, que mesmo não presentes a maior parte do tempo, se esforçam de verdade para que mantenhamos contato. Um obrigado especial ao Tinga, Pézius, Kael, Nastácio, Gordado, Sapo, Doris, Gui, Tavim e Crusu, por serem exemplos disso.

Ao Rodrigo, pela orientação durante esses seis anos e meio, pela amizade e compreensão nos assuntos fora do lab e por me incentivar e motivar a continuar na jornada científica após o mestrado. Obrigado pela oportunidade e pela paciência.

Ao Bernardo, pela co-orientação que sempre aconteceu, mas que se tornou oficial somente em meados do doutorado. Os diálogos com você foram muito importantes, encorajadores e animadores. Obrigado pelos conhecimentos que adquiri contigo.

Aos colegas de laboratório que com os anos acabam se tornando amigos: Leonel, Ingrid, Alisson, Andreij, Edrian, Tiago tilelê, Igor, Paulo, Cíntia, Natália, Thiago, Ana Paula (pós doc), Ana IC, Vinícius, Prof. Léo, Prof. Miriano, Thiago Cunha (Lobão), por dividirem comigo o sofrimento da vida de um físico experimental.

Ao Sérgio pela imensa ajuda em vários momentos ao longo desses anos. Muito obrigado pela humildade, bom humor e disposição em ajudar.

Quero agradecer também ao pessoal dos outros laboratórios com os quais interagi.

Ao Eliel pelas várias medidas de Raman nas madrugadas mais madrugadas de Belo Horizonte, pela amizade e pelos momentos musicais. Ao pessoal do LabNano, em especial Thales pelas várias discussões de física sempre muito frutíferas e pelas várias sugestões de leitura.

Ao Prof. Helio Chacham e aos Prof. Alan Barros Oliveira, Matheus J. S. Matos e Ronaldo J. C. Batista do grupo *nano* da UFOP pela colaboração teórica extremamente importante para conclusão do trabalho central dessa tese.

Ao pessoal da pós-graduação em geral, pela amizade e motivação. Sofremos todos juntos com essa cachaça. Muito obrigado Erik, Campô, Davizera, Filó, Renan, Gabriel, Rafael (Hobbit), Julia, Cobra, Bárbara Rosa, Marco Antônio, Marcelo, Mario, Tassius, Tanus, Rafael, Mateus, Wesley, ...

À República Vira Saia pelo acolhimento em Ouro Preto no final do doutorado.

Às agências financiadoras CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro. À UFMG por toda a vivência que me proporcionou e ao IFMG *campus* Ouro Preto por me conceder o afastamento docente para capacitação (e aos meus colegas de trabalho por terem me incentivado e permitido fazê-lo), fundamental para que concluísse o doutorado no intervalo de tempo usual.

Como não poderia faltar, quero agradecer aos grandes mestres que me acompanharam nessa jornada através de meus ouvidos: Jorge Ben Jor, Tim Maia, Milton Nascimento (e o Clube da Esquina), Gilberto Gil, Caetano Veloso, Nação Zumbi, Alceu Valença, Tom Zé, Adoniran Barbosa, Tutti-Frutti, Sá & Guarabyra, João Gilberto, Zé Ramalho, Walk off the Earth, Bad Religion, Face to Face, Charlie Brown Jr., Raimundos, Iron Maiden, Queen, Foo Fighters, Led Zeppelin, Pink Floyd, Bob Marley, Bach, Mozart, Vivaldi, ... a todos aqueles que com alguns acordes me fazem crer cada vez mais na humanidade.

Finalmente, quero agradecer a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para que eu me tornasse um ser humano melhor. Muito obrigado!

# Resumo

Nesta tese são apresentados estudos mecânicos e ópticos realizados em membranas suspensas de grafeno em dispositivos microfluídicos com uma arquitetura denominada Plataforma. A arquitetura Plataforma permite a integração das membranas suspensas de grafeno com fluidos/líquidos de uma maneira não convencional: o fluido/líquido toca o grafeno por baixo, através das janelas de suspensão do último. Consequentemente, no estudo da interface grafeno-líquido não se tem a presença de um substrato suportando o grafeno como nos demais trabalhos presentes na literatura. A integração das membranas suspensas de grafeno com os fluidos/líquidos é feita por meio de canais microfluídicos enterrados no substrato.

Os estudos mecânicos foram realizados por técnicas pertencentes à família de técnicas de microscopia de varredura por sonda: microscopia de força atômica, espectroscopia de força e PeakForce QNM; e os ópticos realizados por espectroscopia Raman. Tanto o grafeno como as Plataformas foram sintetizados na UFMG como parte desta tese, o primeiro por deposição química na fase vapor e as últimas através de várias etapas de processamento em sala limpa.

O objetivo principal dos estudos opto-mecânicos era avaliar o comportamento das propriedades mecânicas do grafeno quando em contato com diferentes fluidos/líquidos. Esse objetivo foi atingido ao se observar um amolecimento aparente das membranas de grafeno quando o meio no canal microfluídico muda de ar para água. Contudo, através da criação de um modelo fenomenológico e simulações de dinâmica molecular foi demonstrado que tal amolecimento aparente do grafeno é, na verdade, um processo de desdobramento/desenrugamento do mesmo (induzido pela água no canal) e que, de fato o módulo de Young do grafeno se mantém inalterado. Ao testar um fluido/líquido com tensão superficial diferente, como o ácido oleico, os resultados indicam um comportamento semelhante para o módulo de Young do grafeno (se manter inalterado), porém, ao invés de um amolecimento, a membrana de grafeno estudada apresenta um endurecimento aparente. Atualmente está sendo desenvolvido um modelo para se explicar esta fenomenologia. Finalmente serão apresentados resultados de espectroscopia Raman que indicam um comportamento reversível da banda D e uma condição para rompimento de membranas suspensas de grafeno quando iluminadas por laser e em contato com água.

**Palavras-chave:** Grafeno, Membranas, Microfluídica, Propriedades mecânicas, Interface grafeno-líquido.



# Abstract

This thesis presents mechanical and optical studies of suspended graphene membranes on microfluidic devices that have an architecture named Platform. The Platform architecture allows the integration of suspended graphene membranes with fluids/liquids in a non-conventional way: the fluid/liquid touches the graphene from below, through the windows of suspended graphene. Consequently, there is no substrate supporting the graphene in the study of graphene-liquid interface like some other works in the literature. The integration of the suspended graphene membranes with the fluids/liquids is made by microfluidic channels buried in the substrate.

The mechanical studies were performed by scanning probe microscopy techniques: atomic force microscopy, force spectroscopy and PeakForce QNM; and the optical ones were performed via Raman spectroscopy. Both graphene and the Platforms were synthesized/fabricated at UFMG as part of this thesis, the former by chemical vapor deposition and the latter by various steps of clean room processing.

The main objective of the optical-mechanical studies was to evaluate the behavior of the graphene mechanical properties when in contact with different fluids/liquids. This objective was successfully achieved by observing an apparent softening of the graphene membranes when the medium in the microfluidic buried channel changes from air to water. Nevertheless, a phenomenological model and molecular dynamic simulations demonstrated that this apparent softening of graphene is, actually, an uncrumpling/unwrinkling process of the last (induced by the water in the channel) and that, in fact the graphene Young modulus remains unchanged. By testing a fluid/liquid with a different surface tension, as the oleic acid, the results indicate a similar behavior for the graphene Young modulus (it remains unchanged), however, instead of softening, the studied graphene membrane shows apparent hardening. Presently, a model is being developed to explain this phenomenology. Finally, Raman spectroscopy results indicate a reversible behavior of D band and a condition of breaking suspended graphene membranes when illuminated with visible laser light and in contact with water.

**Keywords:** Graphene, Membranes, Microfluidic, Mechanical properties, liquid-graphene interface.



# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>13</b>
<b>1.1</b>	<b>Grafeno</b>	<b>15</b>
1.1.1	Estrutura cristalina	16
1.1.2	Estrutura de bandas	17
<b>1.2</b>	<b>Motivação</b>	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO</b>	<b>21</b>
<b>2.1</b>	<b>Microscopia de varredura por sonda</b>	<b>21</b>
2.1.1	Microscopia de força atômica (AFM)	22
2.1.2	Espectroscopia de força (FS)	26
2.1.3	PeakForce QNM	28
<b>2.2</b>	<b>Espectroscopia Raman</b>	<b>29</b>
2.2.1	Teoria clássica	31
2.2.2	Teoria quântica	32
2.2.3	Raman no Grafeno	34
<b>3</b>	<b>CONSTRUÇÃO DOS DISPOSITIVOS</b>	<b>37</b>
<b>3.1</b>	<b>Síntese de grafeno por CVD e transferência</b>	<b>37</b>
<b>3.2</b>	<b>Fabricação das Plataformas</b>	<b>41</b>
<b>3.3</b>	<b>Suspensão do grafeno</b>	<b>45</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>47</b>
<b>4.1</b>	<b>Ensaio mecânicos - Água</b>	<b>47</b>
4.1.1	Dispersão de altura	47
4.1.2	Análise da influência da borda	52
4.1.3	Propriedades mecânicas do grafeno	54
4.1.4	Modelo	62
4.1.5	Mapas Raman	66
4.1.6	Discussão	69
4.1.7	Conclusão	69
<b>4.2</b>	<b>Ensaio mecânicos - Ácido oleico</b>	<b>70</b>
4.2.1	Dispersão de altura	70
4.2.2	Propriedades mecânicas do grafeno	72
4.2.3	Discussão	76
<b>4.3</b>	<b>Ensaio ópticos - Água</b>	<b>77</b>
4.3.1	Caracterização e mapeamento	78

4.3.2	Interação e rompimento . . . . .	82
4.3.3	Medidas em função do tempo . . . . .	86
4.3.4	Discussão . . . . .	90
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS . . . . .</b>	<b>95</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>97</b>
	<b>APÊNDICES . . . . .</b>	<b>107</b>
	<b>APÊNDICE A – VALORES OBTIDOS NOS AJUSTES PARA A PRÉ-TENSÃO 2D NOS ENSAIOS MECÂNICOS COM ÁGUA . . . . .</b>	<b>109</b>
	<b>APÊNDICE B – GRÁFICO DA POSIÇÃO (FREQUÊNCIA) DA BANDA 2D × POSIÇÃO (FREQUÊNCIA) DA BANDA G . . . . .</b>	<b>111</b>
	<b>APÊNDICE C – TENSÃO SUPERFICIAL E DIFERENÇA DE PRESSÃO ATRAVÉS DE UMA INTERFACE . . . . .</b>	<b>113</b>
	<b>ANEXOS . . . . .</b>	<b>121</b>
	<b>ANEXO A – GATE ELETROQUÍMICO . . . . .</b>	<b>123</b>
	<b>ANEXO B – METODOLOGIA DA SIMULAÇÃO . . . . .</b>	<b>125</b>
	<b>ANEXO C – OBTENÇÃO DA EQUAÇÃO 4.6 . . . . .</b>	<b>127</b>

# 1 Introdução

Vivemos em um período de grande demanda de dispositivos eletrônicos. A eletrônica permeia quase todas as atividades humanas atuais. Baseado nisto, a busca por novos materiais, com propriedades cada vez mais adequadas às suas finalidades, é um importante campo de pesquisa. Em especial, os materiais bidimensionais vêm sendo amplamente estudados na literatura. Dentre os exemplos mais conhecidos podemos citar o dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ), o esteatito ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , também conhecido popularmente como talco ou pedra-sabão), nitreto de boro hexagonal (hBN) e o grafeno. Contudo, atualmente o último ainda é considerado o cristal 2D com menor espessura existente.

O grafeno é uma folha constituída somente por átomos de carbono dispostos como um mosaico hexagonal (Figura 1A), uma geometria que lembra os favos de mel das abelhas (Figura 1B).

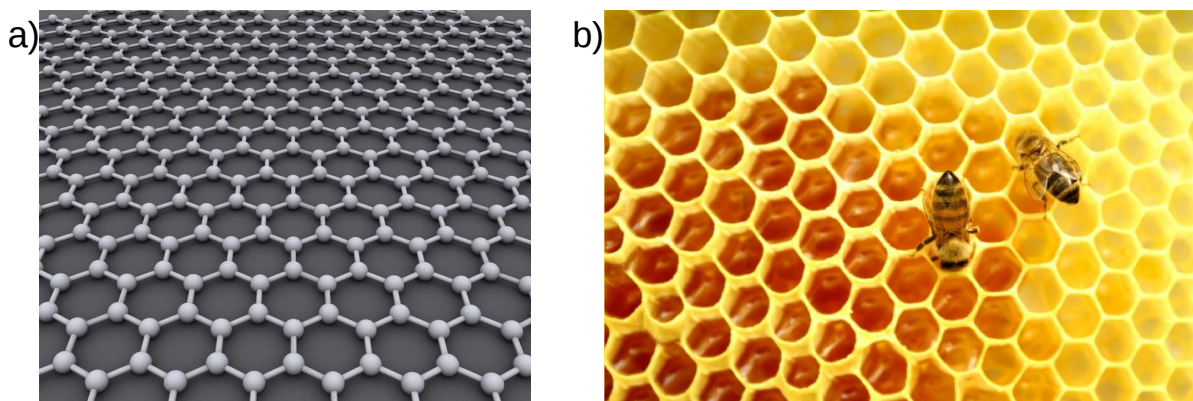


Figura 1 – (A) Ilustração da estrutura cristalina do grafeno (imagem retirada de [1]). (B) Fotografia de um favo de mel de abelhas (imagem retirada de [2]).

Embora o nome grafeno, combinação de grafite e o sufixo -eno, tenha sido reconhecido pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) para designar as monocamadas de carbono que constituem o grafite em 1994 [3], a primeira obtenção experimental deste material só foi obtida com êxito<sup>1</sup> em 2004 pelo grupo liderado por Andre Geim e Konstantin Novoselov [4]. Os dois foram agraciados com o prêmio Nobel de Física de 2010 pelos experimentos inovadores que realizaram com esse material [5].

O grande interesse no grafeno reside no fato dele ser um material com propriedades mecânicas e eletrônicas peculiares (descritas adiante) e, além disso, ter um custo de síntese relativamente baixo.

<sup>1</sup> Pela primeira vez pôde-se medir as propriedades intrínsecas do grafeno como um cristal/sistema 2D.

Considerando suas propriedades eletrônicas ele é um semicondutor de *gap* zero (por isso geralmente é chamado de semi-metal) com dispersão de energia linear próximo ao ponto de Dirac [6]. Seus portadores de carga possuem uma mobilidade alta se comparado ao silício, algo bastante desejável na confecção de transistores de efeito de campo de alta frequência [7]. Adicionalmente, por absorver somente 2,3% da luz visível e ser moldável a todos os tipos de superfície, várias empresas estão investindo em sua aplicação como condutor transparente para o desenvolvimento de telas flexíveis sensíveis ao toque [8].

Quanto às propriedades mecânicas, o grafeno também surpreende. Ele possui um módulo de Young elevado, da ordem de TPa [9, 10] e uma morfologia adaptável à de qualquer substrato. Porém, esta última, embora desejável em vários casos, pode acabar tornando-se uma vilã ao se tentar estudar as propriedades intrínsecas do grafeno. Por exemplo, em [11] Decker e outros mostraram que a rugosidade de substratos como dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) pode gerar regiões com densidade de carga diferente de zero no grafeno e, com isso, diminuir a mobilidade dos portadores. Uma forma de contornar essa dificuldade está na confecção de dispositivos com o grafeno suspenso. Na Figura 2 mostramos uma imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de um dispositivo com uma membrana de grafeno suspenso.

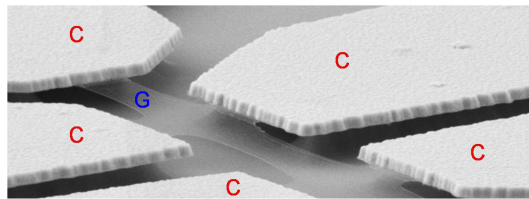


Figura 2 – Imagem de MEV de um dispositivo de grafeno suspenso. As letras “C” estão sobre os contatos metálicos e a letra “G” está sobre a membrana de grafeno suspenso. Os próprios contatos metálicos proporcionam a sustentação da membrana (imagem retirada e adaptada de [12]).

De fato, uma grande variedade de experimentos vêm explorando a conformação do grafeno como uma membrana. Recentes trabalhos relatam sua aplicação como nanotambores ressonantes excitados optica/eletricamente [13–17], membranas impermeáveis à passagem de gases [18], origamis de grafeno (estruturas 3D de grafeno) [19], nanoporos para sequenciamento de DNA [20] e janelas transparentes para investigação *in situ* de estruturas vivas e proteínas através de MEV [21–23]. No último exemplo, a necessidade de um ambiente líquido ao redor do grafeno é crucial para as amostras e isso explica a relevância do desenvolvimento de dispositivos como os que estudamos nesta tese.

No Capítulo 2 introduziremos sucintamente as principais técnicas experimentais envolvidas neste trabalho. No Capítulo 3 abordaremos a fabricação das plataformas para suspensão do grafeno e estudo de sua interação opto-mecânica com diferentes líquidos. Em seguida, no Capítulo 4, apresentaremos nossos principais resultados, sendo estes divididos

em três seções: estudo mecânico do grafeno suspenso quando em contato com ar e água, estudo mecânico do grafeno suspenso quando em contato com ar e ácido oleico e estudo óptico do grafeno suspenso quando em contato com ar e água. Por fim, no Capítulo 5, concluiremos e apresentaremos nossas perspectivas futuras.

## 1.1 Grafeno

O carbono é o sexto elemento da tabela periódica e está listado no topo da coluna IV A. Isso significa que ele possui seis elétrons, sendo que quatro deles são de valência. Os dois interiores são chamados de elétrons de caroço, pois estão fortemente ligados ao núcleo atômico no orbital 1s. Os elétrons de valência, que são mais fracamente ligados devido à blindagem do orbital 1s, se distribuem nos orbitais 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> e 2p<sub>z</sub> [6]. Como os elétrons de valência têm energias similares/próximas, as funções de onda desses orbitais podem combinar-se formando novos estados chamados estados híbridos [24]. A combinação do orbital 2s com os n = 1, 2, 3 orbitais 2p é chamada hibridização sp<sup>n</sup> e, essencialmente, todas as propriedades elétricas e mecânicas dos materiais de carbono advêm de qual desses tipos é a hibridização.

A hibridização dos carbonos constituintes do grafeno é do tipo sp<sup>2</sup>. Na Figura 3A ilustramos os orbitais formadores e os resultantes dessa hibridização. Como podemos ver na Figura 3B, cada átomo de carbono passa a ter três orbitais híbridos simetricamente espaçados no plano x-y (separados por ângulos de 120°) e o orbital 2p<sub>z</sub> é mantido inalterado, perpendicular ao plano x-y.

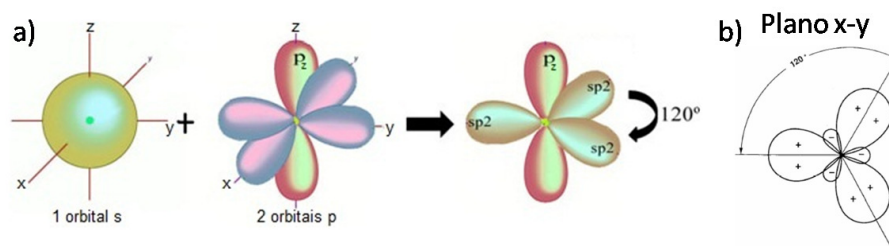


Figura 3 – (A) Ilustração nas três dimensões da forma dos orbitais 2s e 2p e dos orbitais sp<sup>2</sup> resultantes da hibridização (imagem retirada e adaptada de [25]). (B) Projeção dos orbitais sp<sup>2</sup> no plano x-y para ressaltar a angulação específica de 120° entre eles (imagem retirada de [26]).

Quando carbonos hibridizados sp<sup>2</sup> se ligam covalentemente nos orbitais planares, o resultado é a formação de um cristal hexagonal como ilustramos na Figura 4.

As ligações covalentes entre os orbitais sp<sup>2</sup>, chamadas ligações-σ, são responsáveis pela rigidez e estabilidade mecânica do grafeno, mas pelo fato dos elétrons dessas ligações estarem fortemente ligados, os mesmos não contribuem para as propriedades de transporte

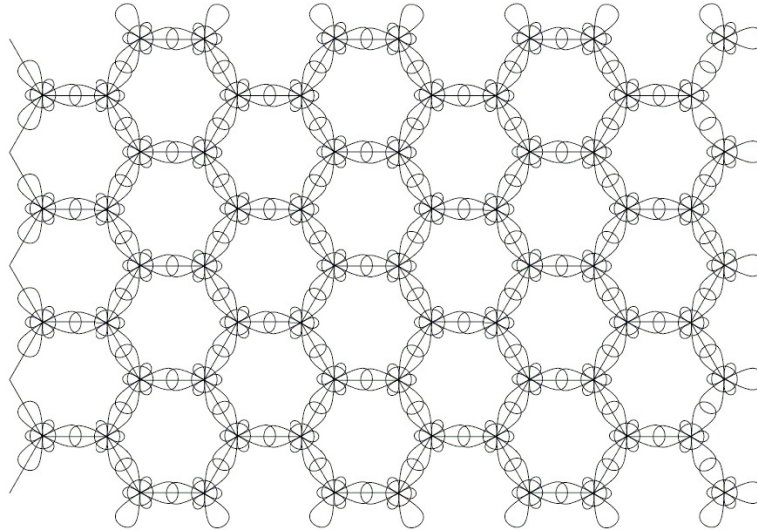


Figura 4 – Ilustração representando as ligações covalentes entre orbitais  $sp^2$  de alguns átomos de carbono, justificando forma hexagonal do cristal do grafeno (imagem retirada de [6]).

elétrico. As últimas são determinadas pelos orbitais  $2p_z$ , fora do plano, que formam as ligações- $\pi$ .

### 1.1.1 Estrutura cristalina

A rede hexagonal que representa o cristal de grafeno não é uma rede de Bravais. Entretanto, podemos descrevê-la/representá-la como duas redes triangulares de pontos não equivalentes sobrepostas. Dessa forma, classificamos a rede do grafeno como uma rede triangular com dois átomos na base. Na Figura 5A ilustramos parte dessa rede explicitando a célula unitária.

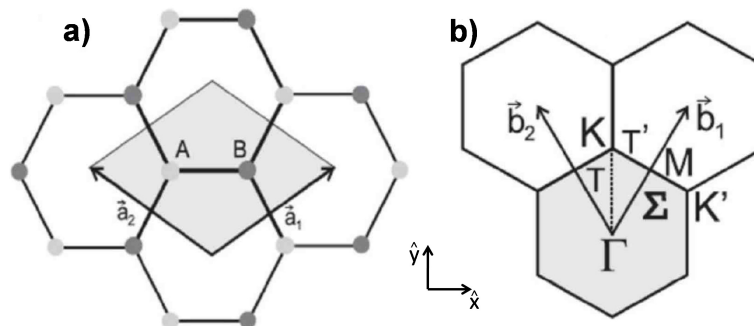


Figura 5 – (A) Ilustração de uma rede direta triangular com dois átomos na base, A e B, explicitando a célula unitária. (B) Ilustração da rede recíproca à rede em a), explicitando a primeira zona de Brillouin (imagens retiradas de [27]).

A célula unitária possui dois átomos não-equivalentes (A e B) e os vetores unitários

$\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  da rede tomados como na Figura 5A são dados, em coordenadas cartesianas, por:

$$\vec{a}_1 = \left( \frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2} \right) \quad \text{e} \quad \vec{a}_2 = \left( -\frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2} \right), \quad (1.1)$$

nas quais  $a = \sqrt{3} a_{C-C}$  e  $a_{C-C} = 1,42\text{\AA}$ , sendo a última a distância entre dois átomos de carbono mais próximos no cristal de grafeno.

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

$$\vec{b}_1 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right) \quad \text{e} \quad \vec{b}_2 = \left( -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right) \quad (1.2)$$

Na Figura 5B ilustramos parte da rede recíproca explicitando a primeira zona de Brillouin e os pontos de alta simetria da mesma  $\Gamma$ , M, K e K'. A análise desses pontos é muito importante para a compreensão da estrutura de bandas e, por consequência, o transporte elétrico no grafeno como veremos adiante.

### 1.1.2 Estrutura de bandas

Embora medidas elétricas não sejam o foco desta tese, vamos descrever brevemente a estrutura de bandas do grafeno.

Os elétrons  $\pi$  do grafeno são suficientemente ligados de modo que para avaliar/calcular sua relação de dispersão de energia podemos utilizar o método de elétrons fortemente ligados denominado *Tight Binding* [6]. Neste, consideramos as funções de onda dos elétrons no sólido como uma combinação linear de orbitais atômicos dos primeiros vizinhos [28]. Para o cálculo do *Tight Binding* das bandas de energia do grafeno escrevemos as funções de onda  $\phi$  dos elétrons como funções de Bloch<sup>2</sup> construídas a partir dos orbitais  $p_z$ . Considerando apenas interações entre primeiros vizinhos, obtemos como resultado a seguinte expressão para a dispersão de energia das bandas formadas pelos orbitais  $\pi$ :

$$E(k) = \frac{\epsilon_{2p} \pm t\omega(k)}{1 \mp s\omega(k)}, \quad (1.3)$$

na qual a constante  $\epsilon_{2p}$  corresponde à energia dos elétrons no nível  $2p$  não hibridizado e os parâmetros “ $t$ ” e “ $s$ ” são as integrais de transferência e superposição respectivamente (sendo seus valores estimados por cálculos de primeiros princípios ou experimentalmente) e  $\omega(k)$  é dado por:

$$\omega(k) = \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}}. \quad (1.4)$$

<sup>2</sup> Funções que obedecem o Teorema de Bloch [28].

A Equação 1.3 representa duas soluções, uma com sinal positivo e a outra negativo. A banda de condução do grafeno é encontrada pelas soluções positivas no numerador (banda  $\pi^*$ ) e a de valência pelas soluções negativas (banda  $\pi$ ). Na Figura 6 ilustramos a curva de dispersão de energia obtida pelo método *Tight Binding*. Como podemos notar, as bandas de energia  $\pi$  e  $\pi^*$  formam duas superfícies que se tocam nos pontos de alta simetria K e K' (conhecidos também como pontos de Dirac), os quais coincidem com o nível de Fermi quando o grafeno não se encontra dopado. Próximo a esses pontos as bandas possuem formas cônicas, como destacado na Figura 6 à direita.

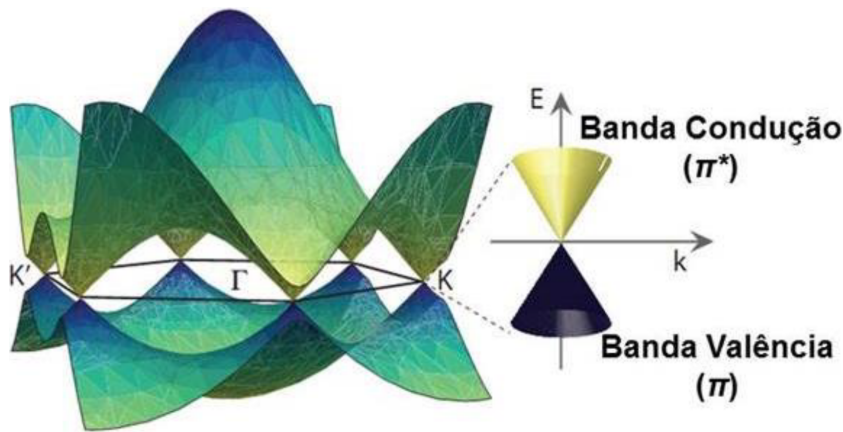


Figura 6 – Relação de dispersão dos elétrons  $\pi$  do grafeno na primeira zona de Brillouin. À direita ampliamos a dispersão de energia em um dos pontos K de modo a enfatizar a aproximação linear (imagem retirada de [29]).

Em torno de um dos pontos de Dirac observa-se uma linearidade da energia em função dos vetores de onda da forma

$$E_{\pm} \approx \pm \hbar k \nu_F, \quad (1.5)$$

na qual  $\hbar$  é a constante de Planck (dividida por  $2\pi$ ) e  $\nu_F \approx 1 \times 10^6$  m/s é a velocidade de Fermi [30]. As principais propriedades eletrônicas do grafeno advém desta região das bandas.

Para uma leitura mais aprofundada sobre a descrição teórica do grafeno indicamos [6, 24].

## 1.2 Motivação

Devido ao fato de ser inerte e o material com maior rigidez mecânica medida até hoje [9, 10], muitos trabalhos vem explorando/estudando o potencial de aplicação do grafeno como uma membrana de filtragem [31–39]. Na Figura 7 nós mostramos alguns exemplos desses trabalhos.

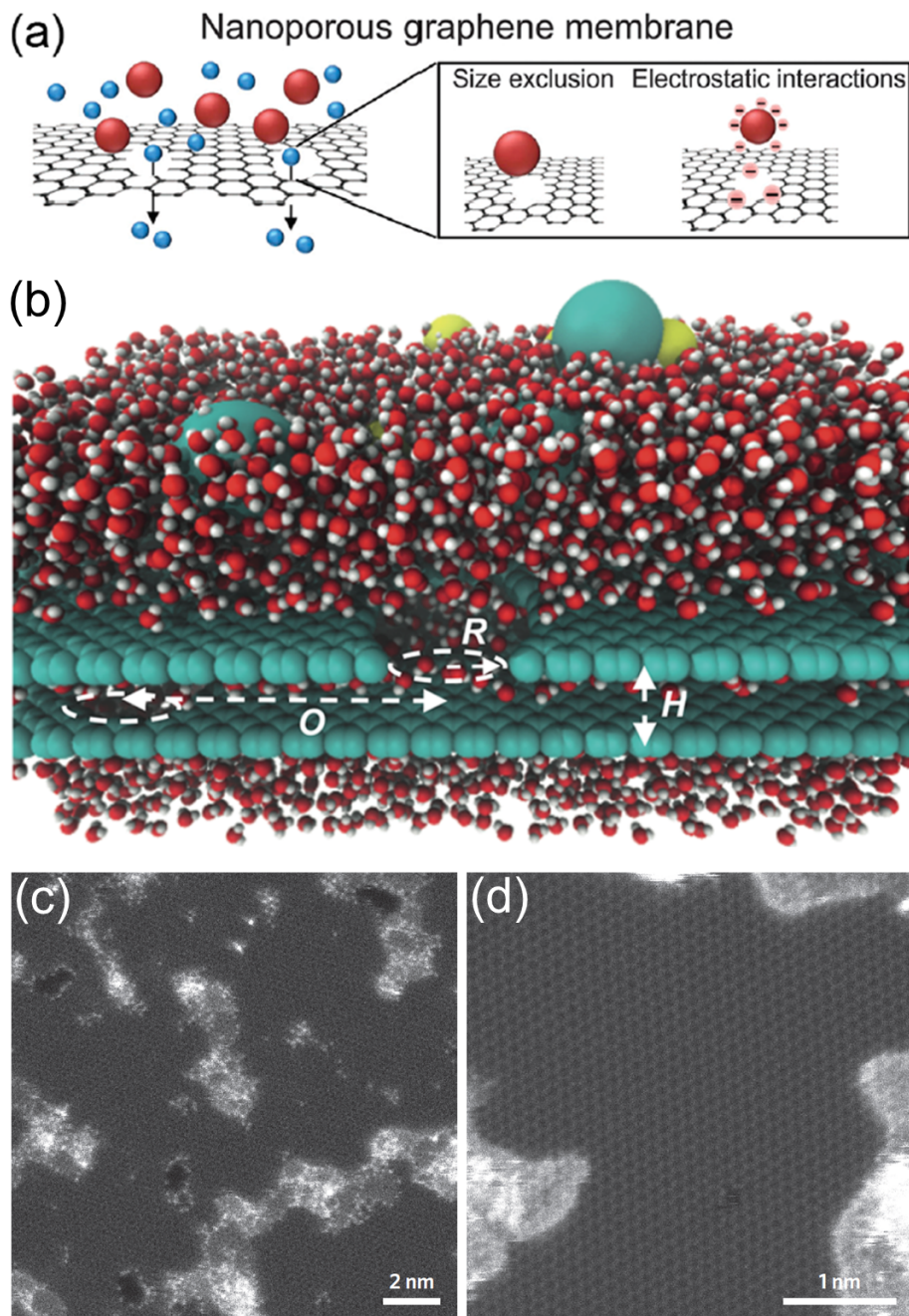


Figura 7 – Exemplos de trabalhos que estudam o potencial de aplicação do grafeno como membrana de filtração. Em (A) Liang Huang e outros propuseram a utilização de uma monocamada de grafeno com nanoporos de tamanhos bem definidos. A seletividade é atingida selecionando o tamanho do poro em relação ao da molécula a ser filtrada ou por repulsão eletrostática (se a molécula for um íon) funcionalizando os poros (imagem retirada de [34]). Em (B) David Cohen-Tanugi e outros propuseram a utilização de multiplas camadas de grafeno monocamada com nanoporos de tamanhos bem definidos para dessalinização de água (imagem retirada de [32]). Em (C) e (D) Sumedh P. Surwade e outros realizaram experimentos com grafeno monocama com nanoporos e realizaram a prova do conceito: o grafeno funciona como membrana de filtração (imagem retirada e adaptada de [33]).

Nessas aplicações, com exceção de [36], as moléculas ou íons a serem filtradas(os) estão dispersas(os) em água. Portanto, é necessário entendermos como se dá a interação do grafeno com a água e estudarmos a interface grafeno-água. De fato, desde 2009, vários trabalhos foram publicados com essa temática na literatura: estudando a molhabilidade do grafeno e a tensão superficial ou energia de superfície grafeno-água [40–50], a dinâmica da interface grafeno-água sem escoamento [51–53] e com escoamento da água [54], a força de adesão/fricção entre a água adsorvida em um substrato e uma sonda<sup>3</sup> [55, 56], a dinâmica da interface de bolhas de água encapsuladas entre grafeno e mica [57–59] e a influência (elétrica) da água nas regiões com contatos metálicos e grafeno [60, 61].

Nosso trabalho também contribui nessa linha. Nós confeccionamos membranas suspensas (*freestanding*) de grafeno sintetizado por deposição química na fase vapor<sup>4</sup> (*chemical vapour deposition*, CVD) em um dispositivo que nos permite estudar a interação das mesmas com líquidos. Vale ressaltar que a arquitetura dos dispositivos que utilizamos neste trabalho permite a integração do grafeno com líquidos de uma forma totalmente nova: os líquidos tocam o grafeno por baixo através de um canal microfluidico enterrado em nosso substrato. Dessa forma, não temos a influência do substrato na região de interação grafeno-líquido como nos demais trabalhos experimentais da literatura. Nós medimos as propriedades mecânicas e ópticas do grafeno com ar, água e ácido oleico embaixo utilizando técnicas de microscopia de varredura por sonda (*Scanning Probe Microscopy*, SPM) e espectroscopia Raman (somente para a água), técnicas que serão introduzidas no Capítulo 2. Portanto, todas as propriedades, mecânicas e ópticas, medidas em nosso sistema são propriedades do grafeno e fluídos somente, sem influência de um substrato. Nós mostraremos adiante, no Capítulo 4, que a água não altera as propriedades mecânicas intrínsecas do grafeno, apenas altera a condição topográfica ou de pré-tensão da membrana. Bem como, nossos resultados para o ácido oleico indicam um comportamento similar.

---

<sup>3</sup> Descreveremos o que são estas sondas no Capítulo 2.

<sup>4</sup> A síntese de grafeno por CVD é, atualmente, a técnica de maior aplicabilidade na indústria, pois com ela podemos produzir grandes áreas (dezenas de cm<sup>2</sup>) de grafeno monocamada [62].

## 2 Técnicas experimentais de caracterização

Neste capítulo vamos introduzir uma base teórica das principais técnicas experimentais utilizadas nesta tese de modo a ajudar na compreensão dos resultados que serão apresentados no Capítulo 4.

### 2.1 Microscopia de varredura por sonda

As técnicas microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy*, AFM), espectroscopia de força (*Force Spectroscopy*, FS) e PeakForce QNM (*Quantitative Nanomechanical Mapping*) pertencem à família de técnicas de microscopia de varredura por sonda (*Scanning Probe Microscopy*, SPM). Todas as técnicas dessa família consistem em monitorar a interação entre uma sonda e uma amostra e o tipo de interação sonda-amostra determina o modo de operação do microscópio. Na Figura 8 ilustramos o esquema de um microscópio de SPM típico.

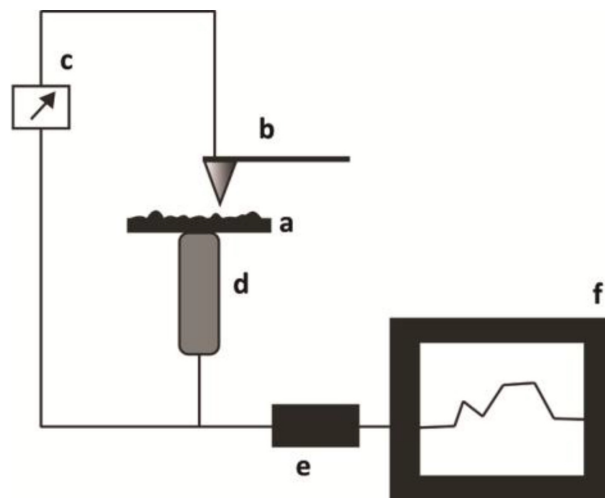


Figura 8 – Ilustração de um microscópio de SPM típico (imagem retirada de [63]).

Basicamente, a sonda **b** “varre” a amostra **a** através do uso de um *scanner* piezoelétrico que pode se mover nas três direções. Nos microscópios utilizados neste projeto, a sonda fica “parada” enquanto a amostra se move nas três dimensões espaciais por meio do *scanner* piezoelétrico **d**<sup>1</sup>. A interação sonda-amostra é monitorada por um detector **c** e este envia sinais das medidas para o controlador **e** para o *feedback* da varredura e para um computador **f**, no qual algum *software* que faz a interface usuário-controlador transforma o sinal em imagem [63, 64].

<sup>1</sup> Contudo, podem existir microscópios nos quais a sonda se mova e a amostra fique parada.

Na Figura 9 mostramos imagens de MEV de um microchip de AFM que utilizamos neste trabalho. Destacamos a alavanca com a sonda em sua ponta e com a sonda em detalhe. Para as três técnicas que abordaremos nessa seção as sondas têm, geralmente, um diâmetro de aproximadamente 10 nm.

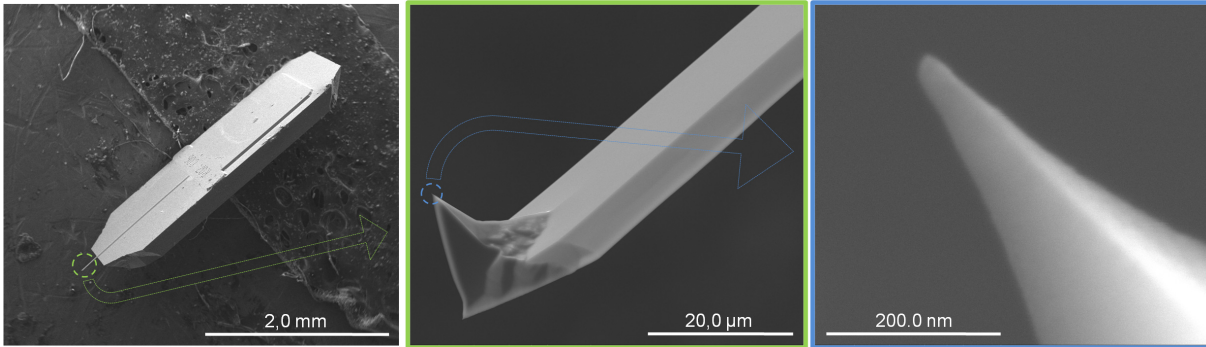


Figura 9 – Imagens de MEV de um microchip de AFM que utilizamos no estudo desta dissertação. Imagens realizadas no Centro de Microscopia da UFMG.

### 2.1.1 Microscopia de força atômica (AFM)

Na técnica de AFM, quando sonda e amostra se aproximam, as forças de interação entre elas promovem uma deflexão da alavanca. Essa deflexão é medida por um sistema óptico acoplado ao microscópio (detector **c** na Figura 8). Ilustramos esse sistema óptico na Figura 10. Ele consiste basicamente de um laser e um fotodetector dividido em quadrantes, podendo haver espelhos para direcionamento do laser, se necessário.

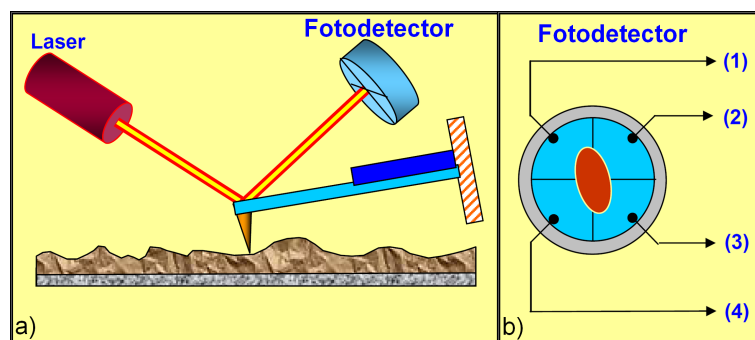


Figura 10 – Ilustração de um sistema óptico típico de um microscópio de AFM (imagem retirada e adaptada de [64]).

O laser incide na alavanca próximo à sonda e é refletido para o fotodetector de modo a permanecer no seu centro na ausência de deflexões/interações sonda-amostra. Cada segmento do fotodetector apresenta um sinal de corrente (ou tensão) ao ser iluminada. Assim, durante a interação sonda-amostra a alavanca é defletida verticalmente e/ou lateralmente e o laser acaba se deslocando para os quadrantes do fotodetector. Dessa forma são feitas as leituras de corrente (ou tensão) associadas às diferenças de intensidade

luminosa em cada quadrante e o sinal da medida da deflexão da alavanca pode ser utilizado para gerar um mapa da topografia da superfície da amostra, bastando fazer uma conversão da medida de corrente (ou tensão) relacionada a diferença de intensidade luminosa nos quadrantes para variação de altura na amostra. Entretanto, existe um outro método que é mais utilizado para geração de imagens topográficas: determina-se uma força a ser mantida constante sobre a amostra, ou seja, determina-se uma região do fotodetector a ser constantemente iluminada (dá-se o nome de *setpoint* a essa condição de referência). O controlador (Figura 8 e), durante a varredura, ajusta a posição vertical da amostra controlando o *scanner* piezoelétrico (Figura 8 d) de modo a manter a força sobre a amostra ou sinal do detector como previamente determinado pelo *setpoint*. A vantagem desse método é que a variação de altura do *scanner* corresponde à variação topográfica da amostra e, assim, a morfologia da amostra é revelada.

As forças de interação sonda-amostra podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo da distância relativa,  $r$ , entre sonda e amostra. Para  $r > 1 \mu\text{m}$ , praticamente não há qualquer interação. Mas à medida que a distância diminui forças atrativas passam a atuar entre elas (principalmente forças de van der Waals). A força atrativa aumenta com a aproximação da sonda até que a distância relativa seja da ordem da separação inter-atômica,  $r \approx 0,5 \text{ nm}$ . A partir daí as forças eletrostáticas repulsivas entre as nuvens eletrônicas das camadas de valência da sonda e da amostra passam a atuar significativamente e a força resultante total passa a ser repulsiva. Nessa região, diz-se que a sonda está em contato físico com a superfície da amostra, justificando o nome da técnica. Com base nesses diferentes regimes de interação sonda-amostra, são definidos alguns modos de operação na técnica de AFM [65]:

- **Não-contato**  $\rightarrow$  sonda-amostra experimentam somente interação atrativa,
- **Contato**  $\rightarrow$  sonda-amostra experimentam interação repulsiva<sup>2</sup>,
- **Contato intermitente**  $\rightarrow$  sonda-amostra experimentam interação ora atrativa, ora repulsiva.

Neste projeto, todas as imagens de AFM foram feitas utilizando o modo contato intermitente ou *tapping*. Nesse modo, o sistema alavanca+sonda é colocado para oscilar sobre a superfície da amostra, tocando-a periodicamente, sendo que a oscilação ocorre por meio de um oscilador piezoelétrico acoplado à base da alavanca. Este modo de operação é muito empregado, pois consegue-se altas resoluções ( $\sim 1 \text{ nm}$ ). Ademais, as forças de atrito entre a sonda e a amostra são reduzidas, diminuindo o desgaste da sonda e/ou da amostra.

---

<sup>2</sup> Existe também o modo contato atrativo, porém este não é comumente utilizado.

Como a alavanca oscila, podemos considerá-la como uma mola que obedece à Lei de Hooke:  $F = -k\Delta Z$ , na qual  $F$  é a força restauradora,  $k$  é a constante elástica da mola/alavanca e  $\Delta Z$  é a deflexão/deformação sofrida pela alavanca (Figura 11).

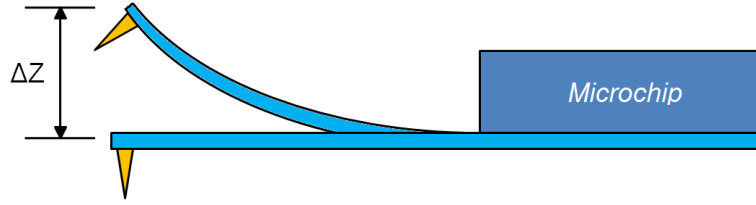


Figura 11 – Ilustração exemplificando a deflexão/deformação da alavanca.

Assim, a equação de movimento para o sistema alavanca+sonda no modo contato intermitente é a de um oscilador harmônico forçado e amortecido [63]:

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + \alpha \frac{dz}{dt} + kz + F(z) = F_0 \cos \omega t, \quad (2.1)$$

na qual  $m$  é a massa efetiva do sistema alavanca+sonda,  $\alpha$  é o coeficiente de amortecimento viscoso efetivo (geralmente relacionado à resistência do ar),  $k$  é a constante elástica efetiva da alavanca,  $F(z)$  é a força de interação sonda-amostra,  $F_0$  é a amplitude da força exercida pelo oscilador piezoelétrico e  $\omega$  é a frequência de oscilação do último. Porém, como no modo *tapping* a sonda oscila passando pelas regiões onde a interação sonda-amostra tem caráter atrativo, repulsivo e nulo, é complicado modelar  $F(z)$ . Assim, resolvemos (2.1) para quando a sonda oscila livremente, sem interagir com a amostra:

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + \alpha \frac{dz}{dt} + kz = F_0 \cos \omega t, \quad (2.2)$$

A solução da parte homogênea da equação diferencial (2.2) é um decaimento exponencial no tempo. Assim, para tempos longos, como a parte não-homogênea é oscilatória, a solução geral tenderá a uma solução oscilatória:

$$z(t) = A_0 \cos(\omega t + \phi), \quad (2.3)$$

sendo  $z(t)$  a posição da sonda em função do tempo,  $A_0$  sua amplitude de oscilação livre (sem interagir com a amostra) e  $\phi$  é a diferença de fase entre a excitação/vibração do oscilador piezoelétrico na base da alavanca e a resposta/oscilação da outra extremidade da alavanca, onde se encontra a sonda, medida pelo fotodetector. Ao aplicarmos (2.3) em (2.2) obtemos:

$$A_0(\omega) = \frac{F}{k} \frac{Q}{\sqrt{\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2 + Q^2 \left(1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2\right)^2}}, \quad (2.4)$$

$$\phi = \arctan \left( \frac{\omega \omega_0}{Q(\omega^2 - \omega_0^2)} \right), \quad (2.5)$$

sendo que  $\omega_0 = \sqrt{k/m}$  é a frequência de ressonância da alavanca e  $Q = m\omega_0/\alpha$  o fator de qualidade da alavanca [64].

A oscilação da alavanca+sonda implica em uma oscilação da posição do laser no fotodetector e, assim, o parâmetro de importância para formação de imagens no modo *tapping*, ou seja, o parâmetro que determina o *setpoint* passa a ser o valor quadrático médio (RMS, *root mean square*) da amplitude de oscilação. A amplitude de oscilação ao ar livre  $A_0$  é maior do que a amplitude  $A$  quando a sonda interage com a amostra (na parte inferior da oscilação). Na Figura 12 ilustramos essa diferença de amplitude.

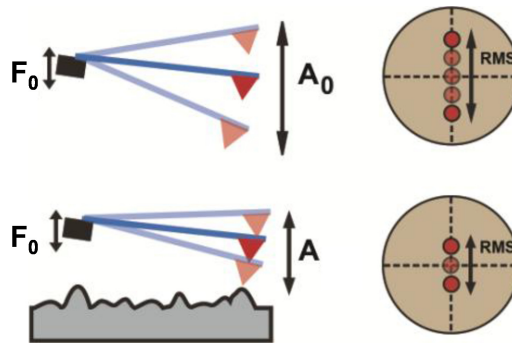


Figura 12 – Ilustração exemplificando como as amplitudes de oscilação do sistema alavanca+sonda são diferentes quando a oscilação é livre e quando está sendo feita uma varredura (imagem retirada e adaptada de [63]).

Durante a varredura, as mudanças de topografia causam mudanças na amplitude de oscilação. “Então, o controlador do microscópio corrige a posição da amostra de modo que a amplitude de oscilação volte ao valor de *setpoint*. Se a amplitude aumentou, a sonda está interagindo com uma região mais baixa da amostra. Para diminuir a amplitude, a amostra é elevada pelo *scanner* (sonda e amostra são aproximadas). O inverso ocorre numa região mais alta, onde a amplitude de oscilação diminui. Os movimentos do *scanner* piezoelétrico necessários para manter a amplitude de oscilação constante relacionam-se com a topografia da amostra, que é traçada linha a linha pela varredura e apresentada como imagem” [63].

A diferença de fase pode ser medida simultaneamente à topografia, pois pela forma como se mede a amplitude de oscilação do sistema alavanca+sonda, mede-se também a fase da extremidade desse sistema (onde fica a sonda), ou seja, mede-se a fase da resposta da sonda à amostra. A fase na outra extremidade é a própria fase das excitações pelo oscilador piezoelétrico. Logo, a diferença dessas fases também pode ser registrada para formar uma imagem. “A sonda, ao varrer a superfície da amostra, muda a fase da oscilação ao encontrar condições diferentes de interação sonda-amostra na superfície. Existe uma série de fatores que podem modificar esta interação, tais como mudanças de material, de propriedades visco-elásticas e até mesmo propriedades topográficas” [65]. Esta medida é especialmente útil quando a amostra é muito plana, mas possui materiais diferentes em

sua composição. Como a fase é sensível aos regimes de interação (atrativo ou repulsivo), ela nos fornece informações sobre a energia do sistema oscilante nas diferentes regiões da amostra, levando à distinção dos diferentes materiais presentes. Como veremos adiante, as imagens de contraste de fase foram utilizadas na identificação das membranas suspensas de grafeno.

Contudo, para se obter uma análise precisa e local das características mecânicas da amostra analisada é comum utilizar a técnica de espectroscopia de força (FS) ou curvas de força [66].

### 2.1.2 Espectroscopia de força (FS)

Uma curva de força ou nano-indentação é obtida deslocando uma amostra, continuamente e com velocidade constante, na direção perpendicular à sua superfície (chamaremos de direção “z”) indo de encontro a uma sonda de AFM e monitorando a deflexão da última durante o deslocamento. O deslocamento da amostra é feito pelo *scanner* piezoelétrico (**d** na Figura 8) e o monitoramento da deflexão é feito pelo fotodetector (**c** na Figura 8). Como, nesse caso, as únicas forças atuando no sistema alavanca+sonda são as forças de interação sonda-amostra e a força restauradora da alavanca, podemos quantificar a interação sonda-amostra através da força restauradora fazendo uso da Lei de Hooke:  $F = -k\Delta Z$ , na qual  $F$  é a força que se deseja obter,  $k$  é a constante elástica da mola/alavanca e  $\Delta Z$  é a deflexão da alavanca.

Na Figura 13 mostramos uma medida típica de FS. Uma medida típica de FS contém duas curvas, uma relativa a aproximação sonda-amostra (azul) e outra ao afastamento (vermelho). Nessa figura também ilustramos como a alavanca é defletida em cada etapa da curva de força.

Inicialmente sonda e amostra estão distantes, de modo que a interação entre elas é praticamente nula e, por consequência, não há deflexão (DFL) da alavanca (região  $0 \rightarrow 1$ ). Em 1 acontece o que é conhecido na literatura como *jump to contact*: o gradiente da força atrativa entre sonda e amostra,  $\frac{dF}{dz}$ , ganha da constante de mola da alavanca,  $k_{alavanca}$ , e a última deflete para baixo<sup>3</sup>. O A partir desse ponto, sonda e amostra se tocam fisicamente e, devido à interação repulsiva, na região  $1 \rightarrow 2$  a alavanca é defletida para cima. No afastamento,  $2 \rightarrow 3$ , forças de adesão mantêm sonda e amostra juntas e a alavanca volta a ser defletida para baixo e ocorre também que a sonda demora mais para desfazer o contato com a amostra justamente por conta dessas forças de adesão. O contato é desfeito abruptamente em 3, quando  $k_{alavanca}$  supera o gradiente de tais forças. De  $3 \rightarrow 0$  novamente a interação volta a ser quase nula e, logo, não há deflexão da alavanca.

Nos microscópios utilizados para as medidas de FS deste projeto, os dados de *output*

<sup>3</sup> A condição para o *jump to contact* é que  $\frac{dF}{dz} > k_{alavanca}$ .

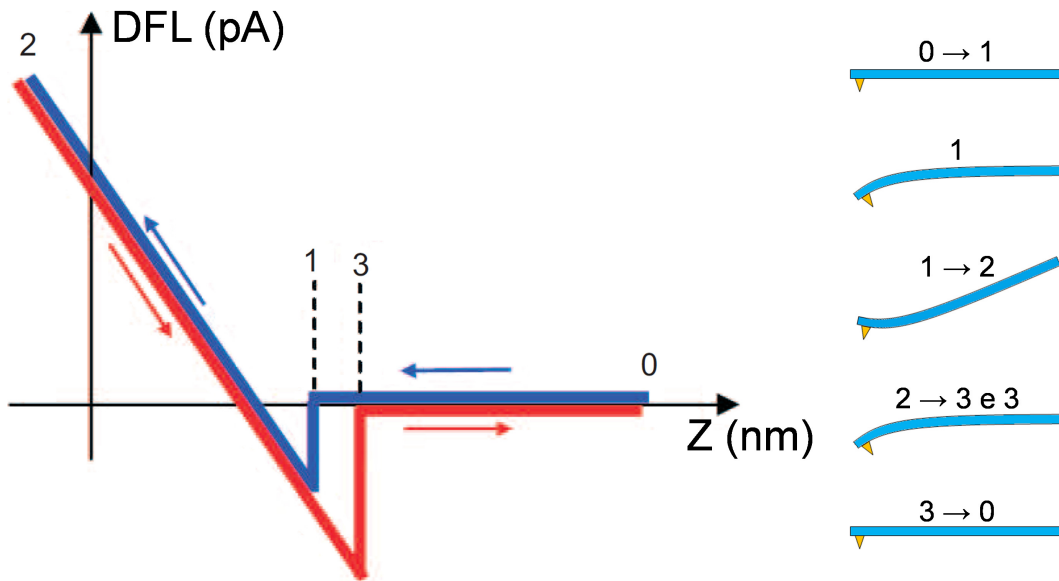


Figura 13 – Exemplo de uma espectroscopia de força ou curva de força típica, uma curva de deflexão da alavanca, DFL, em pA em função do deslocamento do *scanner* piezoelétrico, Z, em nm. À direita ilustramos como é a deflexão da alavanca em cada região da curva de força (imagem retirada e adaptada de [66]).

das medidas eram de “deflexão da alavanca ou DFL em pA ou mV” por “Deslocamento do piezoelétrico em nm”, tal como exemplificado na Figura 13. Porém, para que possamos extrair as propriedades mecânicas dos materiais medidos, temos que converter essas curvas para curvas de “Força (nN)” por “Deslocamento do piezoelétrico (nm)”, ou seja, temos que fazer a conversão DFL (pA ou mV)  $\rightarrow$  Força (nN). A conversão entre leitura do fotodetector em pA ou mV (associada a diferença de iluminação em cada quadrante, o que é lido pelo fotodetector como corrente elétrica ou diferença de potencial) e a deflexão/deslocamento  $\Delta Z$  da alavanca é feita usando a região 1  $\rightarrow$  2 da curva na Figura 13. Considerando sonda e amostra infinitamente duras se comparadas à alavanca, nessa região o deslocamento do piezoelétrico da amostra corresponde à deflexão/deslocamento da alavanca (Figura 11). Assim, introduzimos uma nova constante “s” chamada sensibilidade da alavanca que é obtida pelo módulo do inverso da inclinação da região 1  $\rightarrow$  2 da curva de força [66]:

$$s = \left| \frac{\Delta Z(nm)}{DFL(pA \text{ ou } mV)} \right|. \quad (2.6)$$

Portanto, a constante “s” é o fator de conversão para medida de deflexão/deslocamento da alavanca. Então, ao se conhecer a constante de mola da alavanca e o fator de conversão para o deslocamento, voltando no Lei de Hooke podemos converter a deflexão da alavanca em uma curva de força para Força propriamente dita:  $F = -k\Delta Z = -k \cdot s \cdot (DFL)$ , ou seja, podemos mudar o eixo vertical da Figura 13 para Força e, assim, obter um gráfico de Força X Deslocamento.

Para uma leitura mais aprofundada sobre AFM e/ou FS, indicamos [63–66].

### 2.1.3 PeakForce QNM

O PeakForce QNM é uma técnica relativamente nova (2009) que integra as duas últimas técnicas discutidas. Ela consiste de uma espécie de *tapping* (pois a sonda/alavanca oscila como no modo *tapping*), porém, toda vez que a sonda desce para encontrar a amostra, ao invés de “somente tocá-la”, a primeira faz uma curva de força na última. Portanto, em uma medida topográfica típica de PeakForce, em cada pixel da imagem foram realizadas várias curvas de força. O nome da técnica vem do fato de que ao passo que no *tapping* o *setpoint* é o RMS da posição da sonda, no PeakForce o *setpoint* é o máximo de força (pico de força) que a sonda faz sobre a amostra.

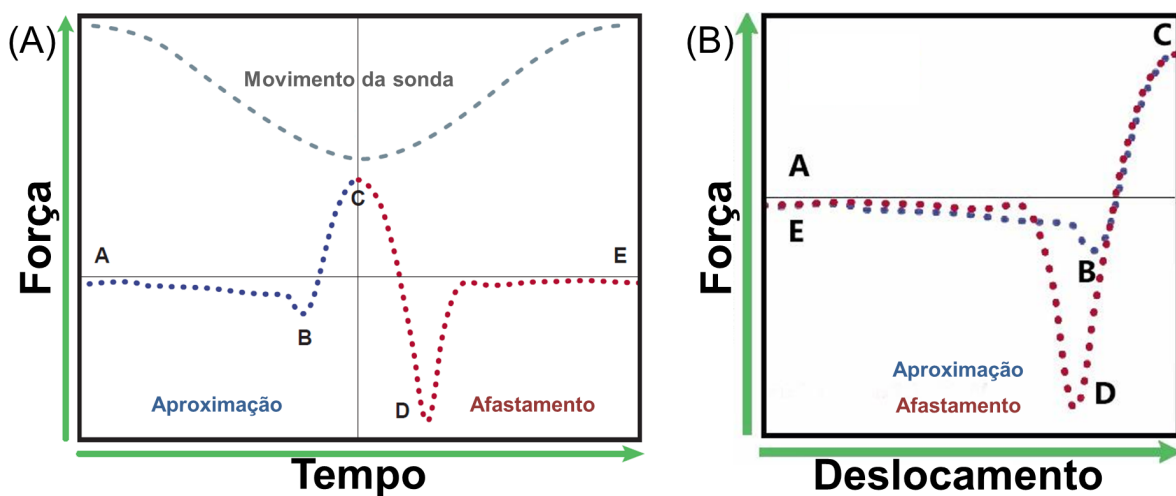


Figura 14 – (A) Gráfico da força que a sonda faz sobre a amostra em função do tempo em uma oscilação completa. (B) Mesma medida, porém com a força em função do deslocamento vertical da sonda (imagens retiradas e adaptadas de [67]).

Na Figura 14A mostramos a força em função do tempo em uma oscilação completa da sonda/alavanca. Como podemos observar, a medida começa em A e termina em E: no trecho A  $\rightarrow$  C temos aproximação sonda-amostra (azul) e no trecho C  $\rightarrow$  E afastamento (vermelho). Na Figura 14B mostramos a mesma medida de 14A, porém com a força em função do deslocamento vertical da sonda. Colocada dessa forma, evidenciamos a curva de força como na Figura 13. Da mesma forma, no região A  $\rightarrow$  B a sonda está aproximando da amostra. Em B acontece o contato sonda-amostra (interação atrativa) e no trecho B  $\rightarrow$  C acontece a indentação (interação repulsiva). O ponto C é justamente o pico da força. Após C começa o processo da volta (afastamento sonda-amostra) e o contato é desfeito abruptamente em D. Na região D  $\rightarrow$  E praticamente não há interação sonda-amostra.

Nessa técnica, como na AFM, temos como medir mais de uma informação concomitantemente com a topografia. Na Figura 15 mostramos uma curva de força típica do PeakForce com algumas das informações que podemos obter juntamente com a topografia: força de adesão, deformação e dissipação de energia.

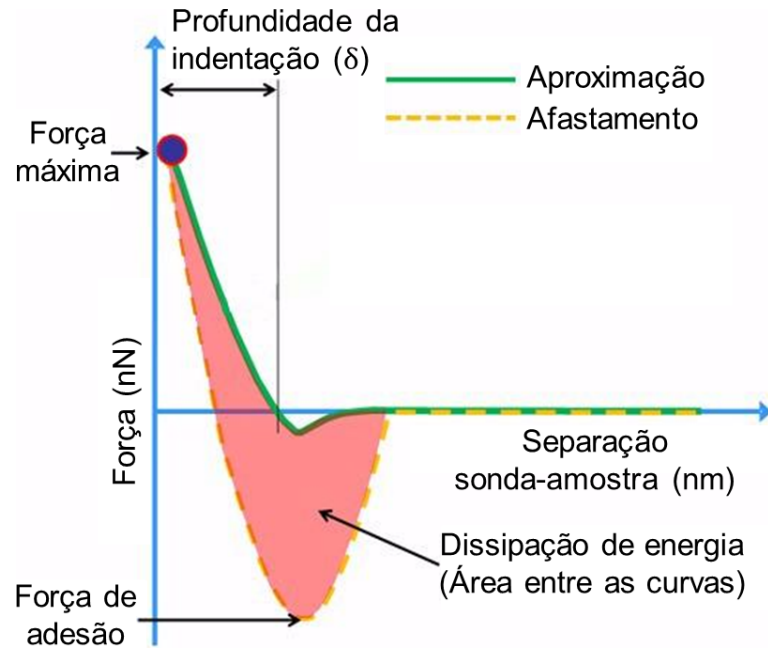


Figura 15 – Uma curva de força típica de uma medida no modo PeakForce exemplificando as informações que podemos coletar concomitantemente com a topografia (imagem retirada e adaptada de [68]).

A força de adesão é medida no afastamento. Ela é justamente a força na qual ocorre a separação abrupta entre sonda e amostra, como indicado na Figura 15 (*adhesion force*). Dessa forma, essa medida nos dá uma ideia de como está a adesão/atração sonda-amostra.

A deformação (da amostra) é calculada pelo *software* do microscópio da seguinte forma: ele analisa a curva de aproximação sonda-amostra e seleciona a região correspondente a 85% da força máxima (*peak force*) feita sobre a amostra naquele ponto. A deformação é o deslocamento da sonda nessa região. Na Figura 16 exemplificamos essa região (*deformation fit region* como os 85% da força máxima e *deformation* como a deformação).

A dissipação, como a deformação, é calculada pelo *software* do microscópio. Ela corresponde à área entre as curvas de aproximação e afastamento sonda-amostra. Na Figura 15 a área correspondente à dissipação está em vermelho. Num sistema perfeitamente elástico a curva de aproximação e afastamento estariam uma sobre a outra como na Figura 13. Portanto, qualquer diferença entre as duas curvas é interpretada como dissipação de energia pela amostra.

Para uma leitura mais aprofundada sobre PeakForce, indicamos [67, 69].

## 2.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica óptica que consiste em iluminar uma amostra com luz monocromática e medir o espalhamento inelástico da última pela matéria.

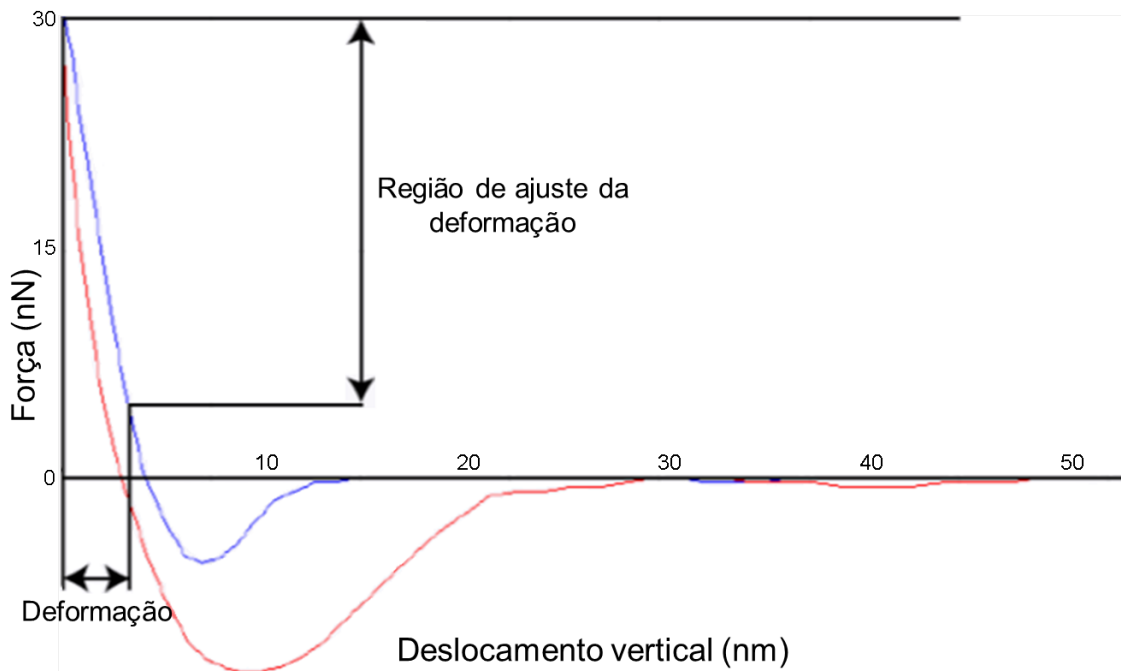


Figura 16 – Exemplo de como o *software* do microscópio calcula a deformação da amostra (imagem retirada e adaptada de [69]).

Assim, utilizando princípios de conservação de energia e momento algumas propriedades da amostra podem ser obtidas, como os modos vibracionais e rotacionais da matéria (átomos ou moléculas) que a constitui.

Existem dois tipos de espalhamento da luz: elástico (comumente chamado espalhamento Rayleigh) e inelástico (também chamado espalhamento Raman). No espalhamento Rayleigh, como a energia incidente é igual à espalhada, o fóton incidente tem a mesma cor/frequência do fóton espalhado<sup>4</sup>. Já no espalhamento Raman a energia incidente não é igual à espalhada, os fótons perdem ou recebem energia para/do material. Quando um fóton perde (ganha) energia para (do) o material, ele cria (destrói) um quantum de algum tipo de excitação do material<sup>5</sup>. O fóton espalhado pode ter energia (e conseqüentemente a frequência) menor ou maior do que a energia do fóton incidente, sendo o processo chamado de espalhamento Stokes e anti-Stokes respectivamente. Na Figura 17 ilustramos os três processos, sendo  $\omega$  a frequência do fóton incidente e  $\omega_0$  a frequência correspondente à energia perdida ou ganha para (da) amostra.

O espalhamento inelástico da luz foi predito teoricamente por Adolf G. Smekal em 1923 [71] e foi observado experimentalmente poucos anos depois por Chandrasekhara V. Raman e Kariamanickam S. Krishnan em 1928 [72].

Na Figura 18 ilustramos a montagem experimental de um sistema de espectroscopia

<sup>4</sup> A energia do fóton é dada por:  $E = h\nu$ .

<sup>5</sup> O quantum de vibração da rede é chamado fônon.

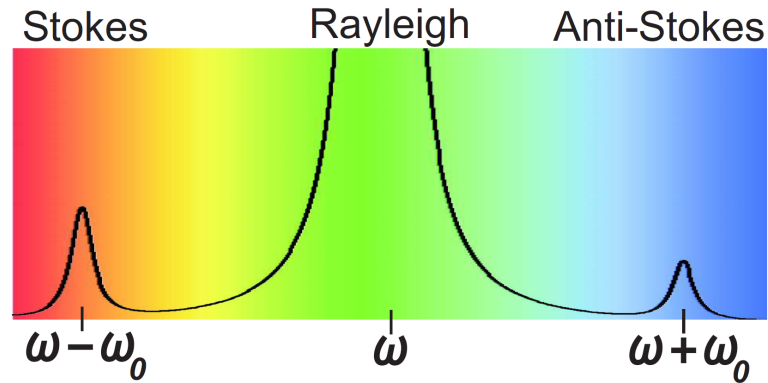


Figura 17 – Espectro Raman típico de um material (imagem retirada de [70]).

Raman típico. As partes principais são: um laser (fonte luminosa), um conjunto de óptica incidente (cuja última parte é a objetiva do microscópio) para alinhar e focalizar o feixe corretamente na amostra, um filtro Rayleigh para eliminar a contribuição do espalhamento elástico no sinal proveniente da amostra, uma grade/rede de difração para separar os comprimentos de onda (ou frequências) individuais do feixe espalhado e um detector para medir a intensidade dos fótons.

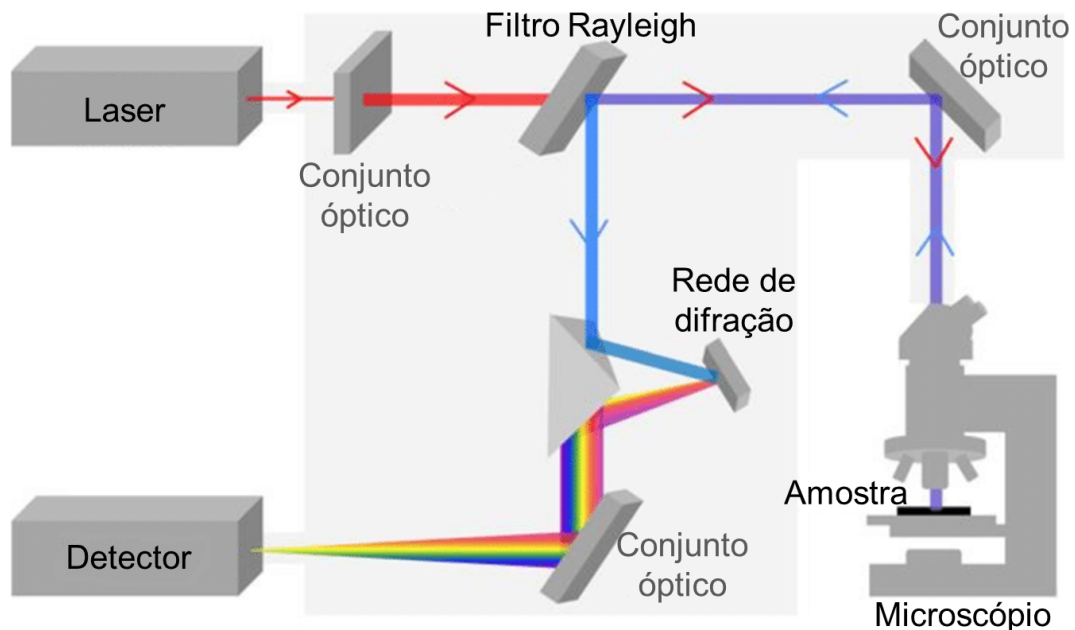


Figura 18 – Ilustração de uma montagem experimental típica de um sistema de espectroscopia Raman (imagem retirada e adaptada de [73]).

### 2.2.1 Teoria clássica

Classicamente, para que ocorra o efeito Raman, o momento de dipolo elétrico  $\vec{P}$  induzido na matéria por um campo elétrico  $\vec{E}$  da radiação incidente deve ser modulado

por um modo de vibração das moléculas que constituem a matéria. O momento de dipolo elétrico induzido pode ser escrito como [74]:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}, \quad (2.7)$$

sendo  $\alpha$  a polarizabilidade da molécula. A última pode ser expandida em uma série de Taylor em função da coordenada  $q$ , a coordenada normal do sistema estudado, como segue:

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots, \quad (2.8)$$

na qual a derivada com relação a  $q$  é tomada na posição de equilíbrio dos átomos e os termos de ordem mais altas são desprezados devido à pequena variação da coordenada  $q$ .

Considerando  $\omega$  a frequência do modo de vibração e  $\omega_0$  a da luz incidente, podemos escrever  $q$  e  $\vec{E}$  como:

$$q = q_0 \cos \omega t \quad e \quad \vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega_0 t. \quad (2.9)$$

Substituindo 2.8 e 2.9 em 2.7, podemos reescrever a última como:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t \cos \omega t. \quad (2.10)$$

Lembrando da relação trigonométrica  $2 \cos(a) \cos(b) = \cos(a + b) + \cos(a - b)$  e aplicando-a em 2.10, temos que:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 [\cos(\omega_0 - \omega) t + \cos(\omega_0 + \omega) t]. \quad (2.11)$$

O primeiro termo em 2.11 contém somente a frequência da radiação incidente e, justamente, dá origem ao espalhamento Rayleigh (elástico). No segundo termo observamos radiações espalhadas com frequência  $(\omega_0 - \omega)$  e  $(\omega_0 + \omega)$  e portanto ele corresponde ao espalhamento Raman (inelástico), sendo  $(\omega_0 - \omega)$  a componente Stokes e  $(\omega_0 + \omega)$  a anti-Stokes (vide Figura 17). Ainda analisando a Equação 2.11, percebemos que para acontecer o espalhamento Raman é necessário que  $(d\alpha/dq)_0 \neq 0$ , ou seja, a polarizabilidade deve variar com o pequeno deslocamento da coordenada  $q$  em torno da posição de equilíbrio.

## 2.2.2 Teoria quântica

Embora a teoria clássica forneça bons resultados para as frequências dos espectros Raman, para se explicar as intensidades devemos descrever o espalhamento Raman dentro

do formalismo quântico, sendo tal descrição baseada na teoria de perturbação e na regra de ouro de Fermi.

O espalhamento Raman pode ser descrito como ilustrado na Figura 19. O fóton  $\omega_\lambda$  incide no material criando um par elétron-buraco, sendo  $|n\rangle$  o estado eletrônico após a excitação. O elétron então interage com a rede mudando o estado eletrônico para  $|n'\rangle$  ao emitir ou aniquilar um fônon, representado pela seta rosa. Finalmente, o elétron se recombina com o buraco e é emitido um fóton espalhado  $\omega_s$ <sup>6</sup>.

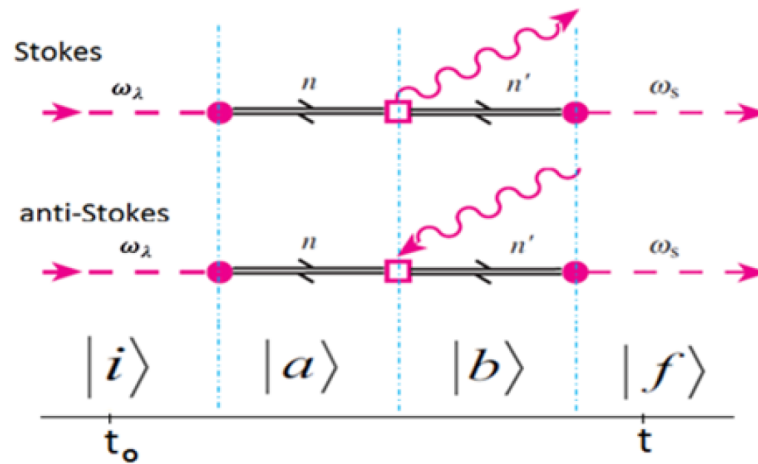


Figura 19 – Diagrama representando o efeito Raman de primeira ordem para os processos Stokes e anti-Stokes. Na ordem temporal do diagrama os efeitos são: absorção do fóton incidente  $\omega_\lambda$ , criação/aniquilação de um fônon (setas rosas) e emissão de um fóton espalhado  $\omega_s$  (imagem retirada de [75]).

A fim de descrever o espalhamento Raman utilizando teoria de perturbação, definimos o seguinte Hamiltoniano:

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_1, \\ H_0 &= H_C + H_R, \\ H_1 &= H_{e-r} + H_{e-ph}, \end{aligned} \tag{2.12}$$

na qual  $H_0$  é o Hamiltoniano não perturbado composto pelos Hamiltonianos do cristal ( $H_C$ ) e da radiação ( $H_R$ ) e  $H_1$  é o Hamiltoniano da perturbação, o qual contem os Hamiltonianos da interação elétron-radiação ( $H_{e-r}$ ) e elétron-fônon ( $H_{e-ph}$ ).

Uma representação simplificada dos estados no processo Raman é mostrada também na Figura 19 e pode ser escrita como:

<sup>6</sup> Vale ressaltar que os passos desta descrição podem ocorrer em qualquer ordem temporal.

$$\begin{aligned}
|i\rangle &= |n_I, n_S, n_{ph}, \psi_0\rangle, \\
|a\rangle &= |n_I - 1, n_S, n_{ph}, \psi_A\rangle, \\
|b\rangle &= |n_I - 1, n_S, n_{ph} \pm 1, \psi_B\rangle, \\
|f\rangle &= |n_I - 1, n_S + 1, n_{ph} \pm 1, \psi_0\rangle,
\end{aligned} \tag{2.13}$$

na qual o ket  $|n_I, n_S, n_{ph}, \psi_0\rangle$  representa o número de fótons incidentes  $n_I$ , o número de fótons espalhados  $n_S$ , o número de fônons  $n_{ph}$  e o estado eletrônico  $\psi_0$  respectivamente. Os sinais nos termos correspondentes aos fônons referem-se ao processo Stokes (+) e anti-Stokes (-). A taxa de transição entre esses estados é dada por:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f|H|b\rangle \langle b|H|a\rangle \langle a|H|i\rangle}{(E_i - E_a)(E_i - E_b)} \right|^2 \delta(E_f - E_i). \tag{2.14}$$

As energias correspondentes a cada estado são dadas pelas seguintes expressões:

$$\begin{aligned}
E_i &= n_I \hbar \omega_I + n_S \hbar \omega_S + n_{ph} \hbar \omega_{ph} + E_0, \\
E_a &= (n_I - 1) \hbar \omega_I + n_S \hbar \omega_S + n_{ph} \hbar \omega_{ph} + E_A, \\
E_b &= (n_I - 1) \hbar \omega_I + n_S \hbar \omega_S + (n_{ph} \pm 1) \hbar \omega_{ph} + E_B, \\
E_f &= (n_I - 1) \hbar \omega_I + (n_S + 1) \hbar \omega_S + (n_{ph} \pm 1) \hbar \omega_{ph} + E_0.
\end{aligned} \tag{2.15}$$

Adicionando a constante de amortecimento  $\Gamma$  relacionada ao tempo de vida finito dos estados, a intensidade do processo Stokes pode ser obtida usando a seguinte expressão:

$$I = A \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f|H_{e-r}|b\rangle \langle b|H_{e-ph}|a\rangle \langle a|H_{e-r}|i\rangle}{[\hbar \omega_I - (E_A - E_0) - i\Gamma_A] [\hbar \omega_I - \omega_{ph} - (E_B - E_0) - i\Gamma_B]} \right|^2, \tag{2.16}$$

na qual  $\Gamma_j$  é o amortecimento constante associado com o  $j$ -ésimo nível de energia. Nesta equação, quando a parte real de um dos termos do denominador tende a zero o sinal Raman é amplificado devido à condição de ressonância. Tal efeito é conhecido na literatura como Raman ressonante. O primeiro termo do denominador representa a ressonância com o fóton incidente e o segundo com o espalhado.

### 2.2.3 Raman no Grafeno

No nosso caso, como o grafeno possui dois átomos por célula unitária (Seção 1.1.1), cada um com três graus de liberdade, sua dispersão de fônons contém seis ramos: três acústicos, iLA, iTA e oTA, e três ópticos, iLO, iTO e oTO. Na nomenclatura dos ramos “A”

significa modo acústico, “L” modo longitudinal, “O” modo óptico, “T” modo transversal e as letras “i” e “o” identificam se o modo está no plano ou fora dele respectivamente. Na Figura 20A mostramos o diagrama de dispersão dos fônons para o grafeno.

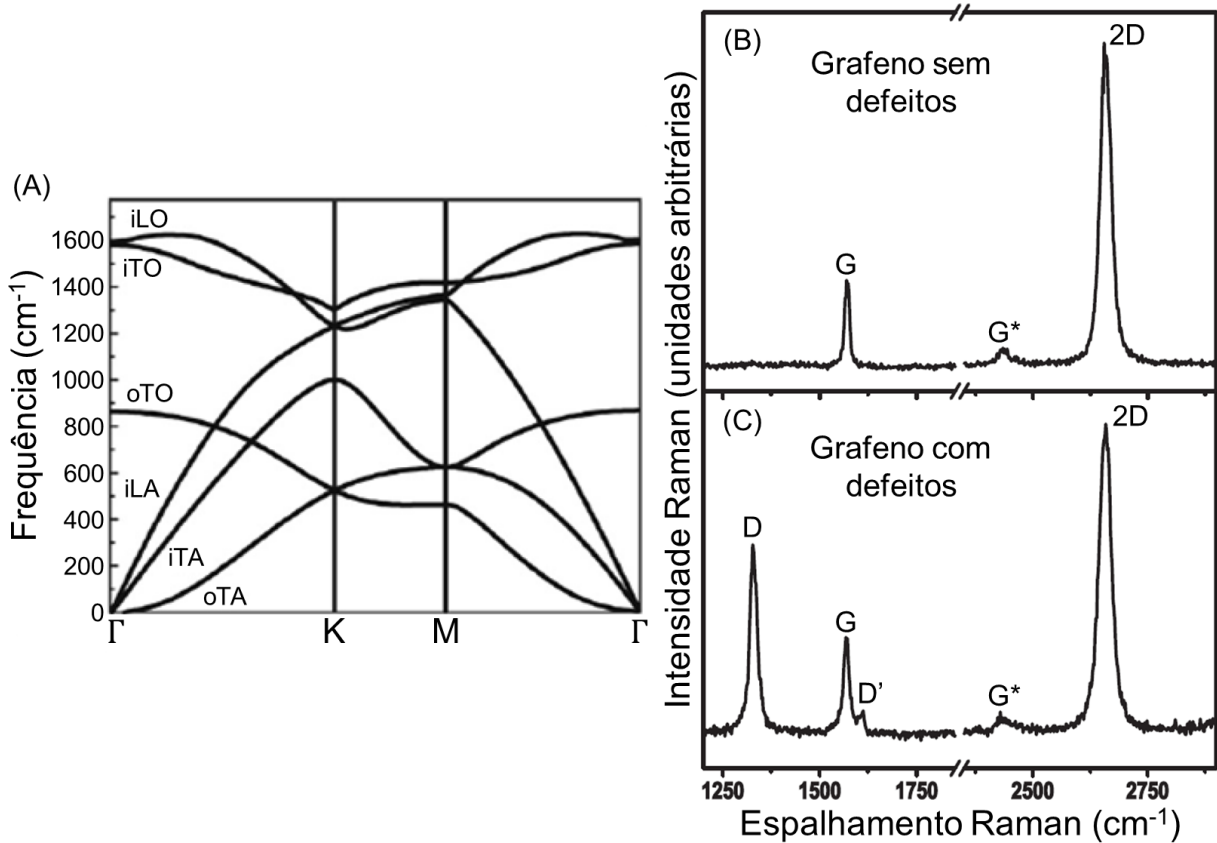


Figura 20 – (A) Dispersão de fônons do grafeno. (B) Espectro Raman típico de uma amostra de grafeno livre de defeitos. (C) Espectro Raman típico de uma amostra de grafeno desordenada ou com defeitos (imagem em (A) retirada e adaptada de [75] e as demais de [70]).

Na Figura 20B apresentamos um espectro Raman típico (as bandas características) de uma amostra de grafeno livre de defeitos. As bandas mais intensas são a G e 2D (também chamada G'), localizadas em  $1582 \text{ cm}^{-1}$  e aproximadamente  $2700 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente<sup>7</sup>. Podemos observar também um pico de baixa intensidade aproximadamente em  $2400 \text{ cm}^{-1}$  relativo à banda denominada G\*. No caso de uma amostra desordenada ou com defeitos como na Figura 20C, podemos observar outras duas bandas denominadas D e D' em torno de  $1350 \text{ cm}^{-1}$  e  $1620 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente [70].

Na Figura 21 apresentamos uma representação esquemática dos principais processos de espalhamento Raman em grafeno. A banda G é a única banda proveniente de um processo de espalhamento Raman de primeira ordem (Figura 21A) e está presente no

<sup>7</sup> A localização das bandas provenientes de processos de espalhamento de segunda ordem é aproximada pois a mesma depende da energia de excitação dos elétrons, ou seja, do comprimento de onda do laser incidente.

espectro Raman de todos os sistemas de carbono com hibridização  $sp^2$ . Ela ocorre devido a fônons duplamente degenerados (iLO e iTO) no ponto  $\Gamma$ . As bandas D, D' e 2D (G' na figura) são processos Raman de segunda ordem, nos quais o elétron pode ser espalhado dentro de um mesmo cone de Dirac, dando origem a um espalhamento intra-vale, ou pode ocorrer de um cone para outro (de K para K'), dando origem a um espalhamento inter-vale. Em 21B podemos notar que a banda D é devido a um espalhamento inter-vale por um fônion iTO e um defeito. Em 21D vemos que D' é devido a um espalhamento intra-vale por um fônion iLO e um defeito. Já em 21C, notamos que a banda 2D é devido a um espalhamento inter-vale por dois fônions iTO na vizinhança do ponto K [70].

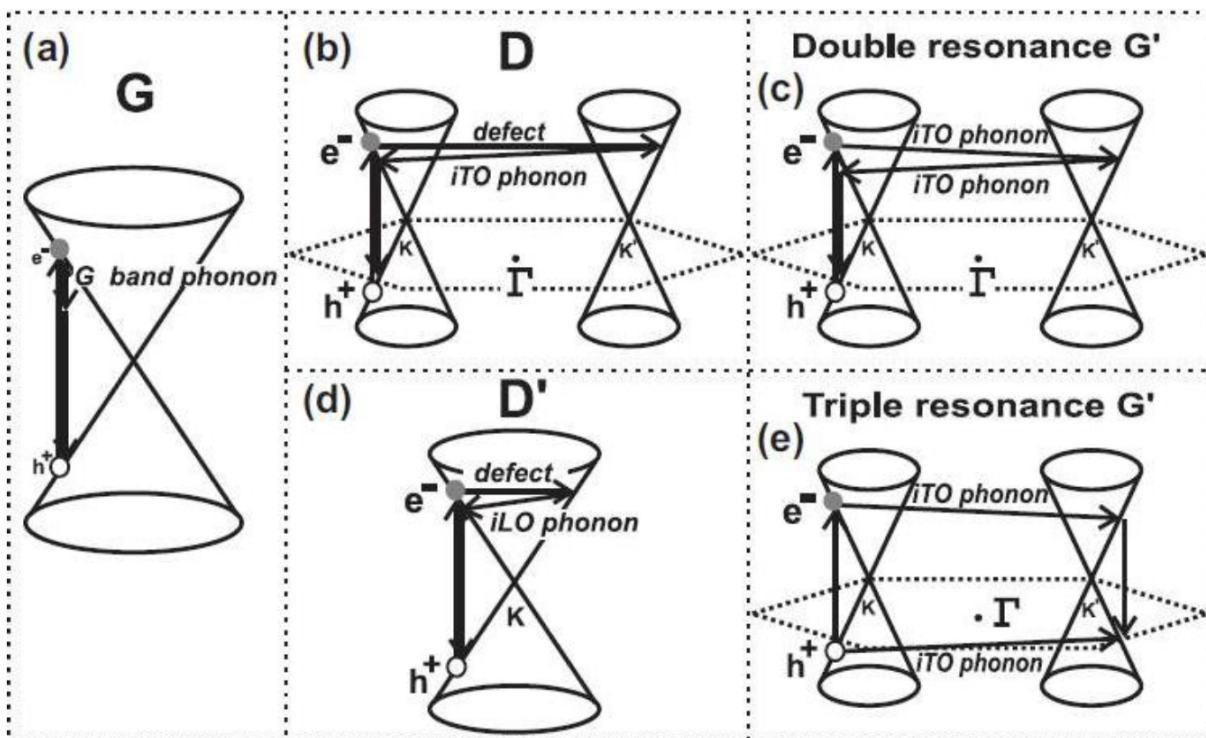


Figura 21 – Representação esquemática dos processos de espalhamento Raman em grafeno. (A) Espalhamento de primeira ordem que dá origem à banda G. (B) Espalhamento de segunda ordem com um fônion dando origem à banda D. (C) Espalhamento de segunda ordem com dois fônions dando origem à banda 2D ou G'. (D) Espalhamento de segunda ordem com um fônion dando origem à banda D'. (E) Esquema de uma possível ressonância tripla dando origem à banda 2D ou G' (imagem retirada de [70]).

Para uma leitura mais aprofundada sobre espectroscopia Raman, indicamos [70, 74, 76].

## 3 Construção dos dispositivos

Neste capítulo vamos descrever os principais processos de fabricação que utilizamos para confeccionar nossos dispositivos. Começaremos pela síntese do grafeno por deposição química na fase vapor (*Chemical Vapour Deposition*, CVD) e transferência do mesmo para algum substrato. Abordaremos a fabricação de dispositivos na arquitetura que denominamos *Plataforma* e a confecção de membranas suspensas (*freestanding*) de grafeno nesses dispositivos.

### 3.1 Síntese de grafeno por CVD e transferência

Na Figura 22 ilustramos um sistema típico de CVD explicitando suas partes mais importantes. Este sistema consiste em controladores de fluxo de gases, um tubo de quartzo, um forno que atinge temperaturas superiores a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  e que tem um suporte para um tubo de quartzo e uma bomba de vácuo.

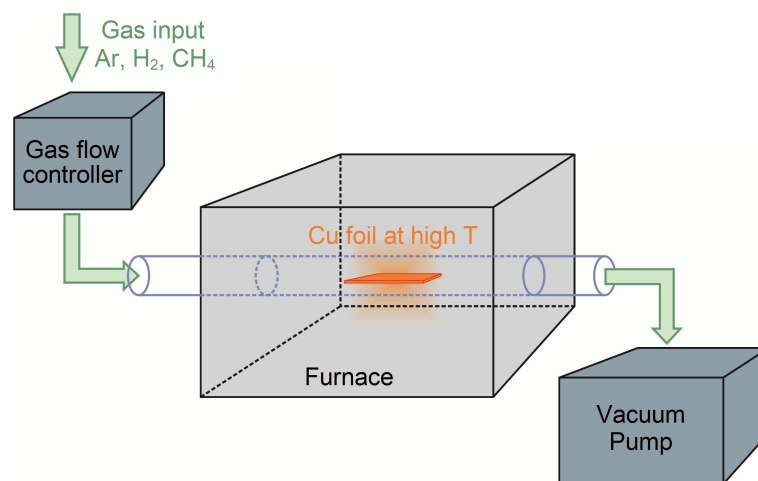


Figura 22 – Ilustração de um sistema típico de CVD. Ilustramos suas partes mais importantes: controladores de gás (*gas flow controller*), forno+tubo de quartzo (*furnace*) e bomba de vácuo (*vacuum pump*).

Na Figura 23 apresentamos um fluxograma de todo o processo de obtenção do grafeno que desenvolvemos, desde o seu crescimento em folhas de cobre (Cu) até sua transferência para algum substrato final.

O crescimento é feito em folhas de Cu policristalinas de  $0,025\text{ mm}$  de espessura e usualmente com  $3 \times 8\text{ cm}^2$  de área. A primeira etapa é colocá-las em um banho de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) por uma hora para remoção do óxido de cobre (CuO) nativo da superfície (Figura 23 (1)). Em seguida, imergimos as folhas em água deionizada (DI)

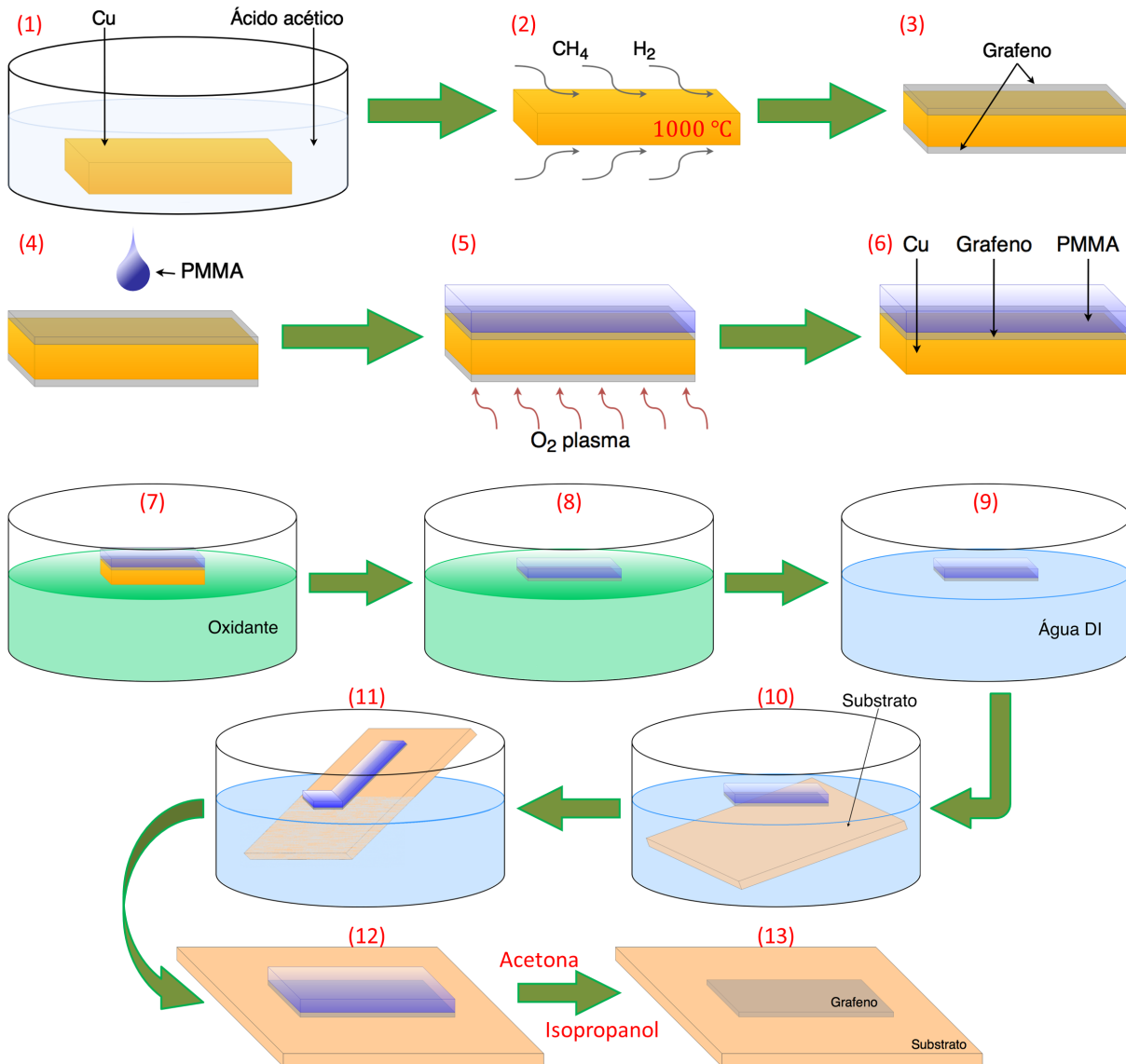


Figura 23 – Fluxograma ilustrando todo o processo de CVD, desde a preparação do cobre até transferência do grafeno crescido para o substrato desejado.

para remoção do ácido acético e, após, as secamos com jatos de nitrogênio (N<sub>2</sub>). Assim, terminada a preparação das folhas de cobre, as introduzimos no sistema posicionando-as centralizadas com o tubo e forno como ilustrado em laranja na Figura 22 (onde está escrito *Cu foil at high T*, “folha de Cu em alta temperatura”).

Nossos processos de crescimento acontecem em baixa pressão (pressão base da ordem de 10<sup>-5</sup> Torr), nos quais controlamos a pressão do sistema regulando o fluxo dos gases. Logo, classificamos nossos processos como deposição química na fase vapor à baixa pressão (*low pressure chemical vapor deposition*, LPCVD).

A síntese/crescimento acontece, basicamente, ao introduzimos uma mistura de hidrogênio (H<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>) no tubo de quartzo que passa pelo interior do forno, no qual a folha de cobre já está posicionada (Figura 23 (2)). Em seguida acionamos/ligamos

a bomba de vácuo, o forno e controlamos os fluxos de modo a seguir o seguinte protocolo:

Tabela 3.1 - Protocolo de crescimento de grafeno por LPCVD.<sup>1,2</sup>

	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Gases	Fluxo (sccm)	Pressão (mTorr)
Aquecimento	~ 25 → 1000	25	H <sub>2</sub>	~ 68	760
Recozimento	1000	40	H <sub>2</sub>	~ 68	760
Crescimento	1000	150	H <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub>	~ 30 e 15	330
Resfriamento	1000 → ~ 25	–	H <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub>	~ 30 e 15	330

Seguindo esse protocolo conseguimos obter filmes completos de monocamadas de grafeno. Na Figura 24 mostramos A) uma imagem de microscopia óptica de um crescimento parcial de grafeno (ainda no cobre) feito para avaliarmos o tamanho dos domínios de grafeno e B) uma imagem de MEV de um crescimento/filme completo. Para mais detalhes sobre esse protocolo e o detalhamento de cada etapa é sugerida leitura de [77–79].

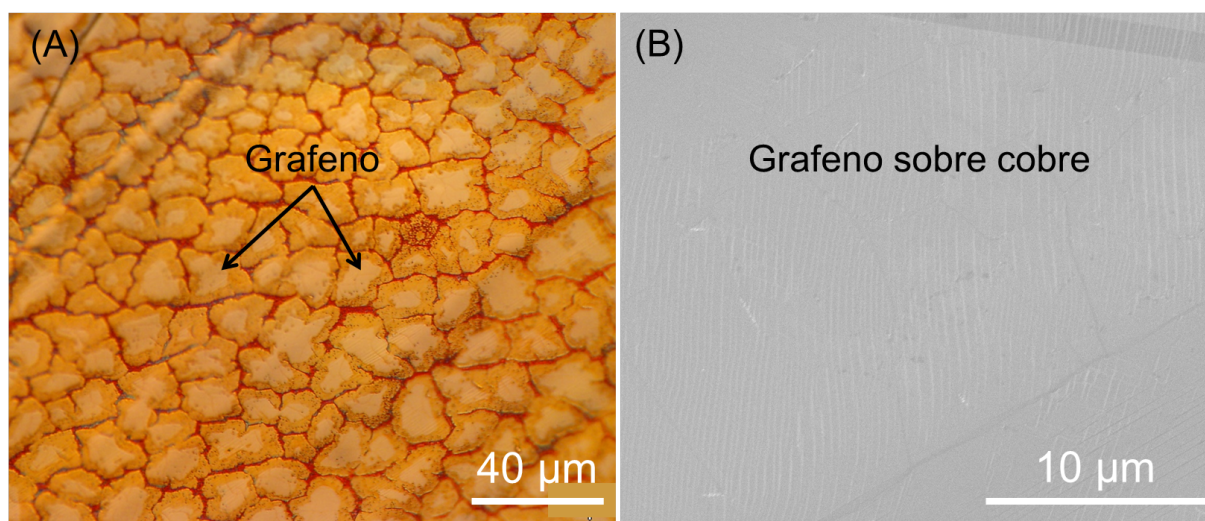


Figura 24 – (A) Imagem de microscopia óptica de um crescimento parcial do grafeno para avaliar o tamanho dos domínios do mesmo. (B) Imagem de MEV de um crescimento/filme completo.

Agora vamos nos ater à Figura 23 e apenas indicar as numerações das etapas na mesma. A folha de cobre resultante do crescimento apresenta grafeno em ambas as faces, assim como ilustrado em (3). Como pelo nosso método de transferência só é possível o aproveitamento do grafeno de uma das faces, escolhemos uma delas e, como em (4), cobrimos a face escolhida com um filme de polimetil-metacrilato (PMMA). Essa

<sup>1</sup> Os símbolos de aproximado (~) nos fluxos remetem ao fato de que os fluxos devem ser ajustados em cada processo de modo que a pressão de cada etapa seja alcançada.

<sup>2</sup> As pressões parciais de H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> são sempre mantidas como duas partes de H<sub>2</sub> para uma de CH<sub>4</sub>.

cobertura é necessária pois, ela protege o grafeno de contaminações durante o processo e dá sustentação/estabilidade mecânica ao mesmo após a remoção do cobre abaixo dele. Em seguida, levamos a amostra a uma câmara de corrosão (*etching*) por plasma e retiramos o grafeno da face desprotegida com plasma de  $O_2$  (5), resultando em (6).

Para separar o grafeno do cobre, removemos o último oxidando-o em solução como ilustrado de (7) para (8). A etapa (5) é crucial para a oxidação do cobre pois, além de remover quaisquer sujeiras naquela face, remove o grafeno exposto, o qual pode proteger o cobre a ser oxidado (visto que o grafeno não se oxida com as soluções oxidantes utilizadas).

Utilizamos/testamos dois oxidantes para remoção do cobre, cloreto de ferro III ( $FeCl_3$ ) e persulfato de amônio ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ). Após 24 horas em solução, tempo que estabelecemos como padrão para a oxidação completa do cobre, julgamos (por microscopia óptica) que o grau de remoção do cobre de ambos foi equivalente. Entretanto, Lee e outros mostraram que o  $FeCl_3$  diminui a rigidez mecânica do grafeno CVD [10], pois o mesmo deixa alguns átomos de ferro adsorvidos sob o grafeno. Desde então, optamos por utilizar somente o persulfato de amônio como agente oxidante. Na Figura 25 mostramos fotografias da etapa (7)  $\rightarrow$  (8) para os dois oxidantes.

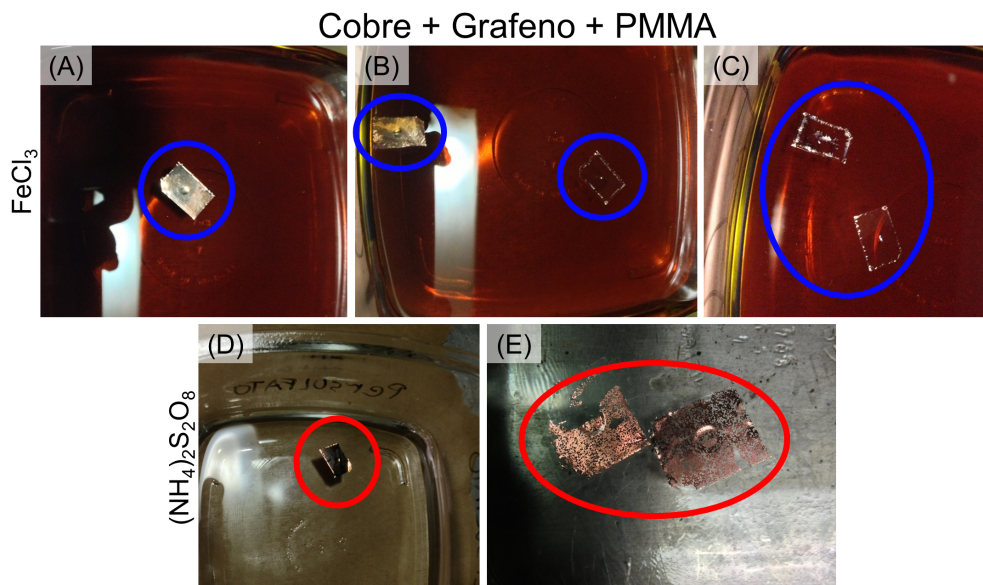


Figura 25 – Fotografias da oxidação do cobre em solução de uma amostra como em (6) na Figura 23. (A), (B) e (C) são fotos sequenciais com intervalos de  $\sim 15$  minutos utilizando como oxidante o cloreto de ferro III. (D) e (E) são fotos sequenciais com intervalo de  $\sim 1$  hora utilizando como oxidante o persulfato de amônio.

Terminada a oxidação do cobre, (8), “pescamos” a membrana flutuante de grafeno e PMMA da solução oxidante assim como ilustrado nos passos (10) e (11) e a colocamos boiando em um recipiente com água DI para remoção da solução e/ou limpeza do grafeno (9). Repetimos esse banho em água DI pelo menos seis vezes, sendo cada banho de pelo

menos 30 minutos. Ao final dos banhos o grafeno está pronto para ser transferido para qualquer<sup>3</sup> substrato desejado.

Para avaliar a qualidade da transferência, geralmente fazemos a “pesca” (etapas (10) e (11)) com um substrato de silício (Si) com um filme de 300 nm de óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) em cima, pois com esse substrato podemos identificar por contraste óptico em um microscópio óptico se há ou não grafeno. Após a pesca, o substrato é deixado secando, (12), para acomodação do grafeno.

Por fim, temos que remover o filme de PMMA do grafeno. Isso é feito deixando a amostra em banho de acetona (CH<sub>3</sub>(CO)CH<sub>3</sub>) por 24 horas, seguido por um banho em álcool isopropílico (isopropanol, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH) por 30 minutos. Secamos a amostra com jato de N<sub>2</sub> e chegamos à etapa (13) concluindo o processo de transferência.

Na Figura 26 mostramos uma imagem de microscopia óptica de grafeno CVD transferido (através dos processos descritos acima) para substratos de Si/SiO<sub>2</sub>.

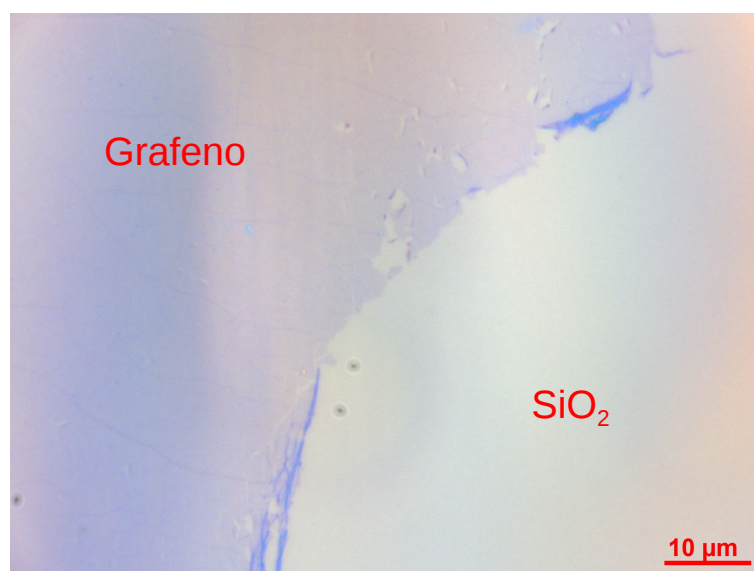


Figura 26 – Imagens de microscopia óptica do grafeno CVD sobre substratos de Si/SiO<sub>2</sub>, correspondendo à etapa (13) da Figura 23. Note o contraste óptico entre o grafeno e o substrato.

## 3.2 Fabricação das Plataformas

Chamamos de Plataforma uma arquitetura de dispositivo desenvolvida pela Dra. Ivo Silvestre<sup>4</sup>. Essa arquitetura é baseada em uma estrutura microfluídica e permite a interação de grafenos suspensos e líquidos. Apresentamos uma fotografia de uma Plataforma pronta na Figura 27.

<sup>3</sup> salvo substratos que solubilizem ou reajam em água.

<sup>4</sup> durante seu período de Doutorado Sanduíche na universidade de Cornell, sob a orientação do Prof. Dr. Paul McEuen.

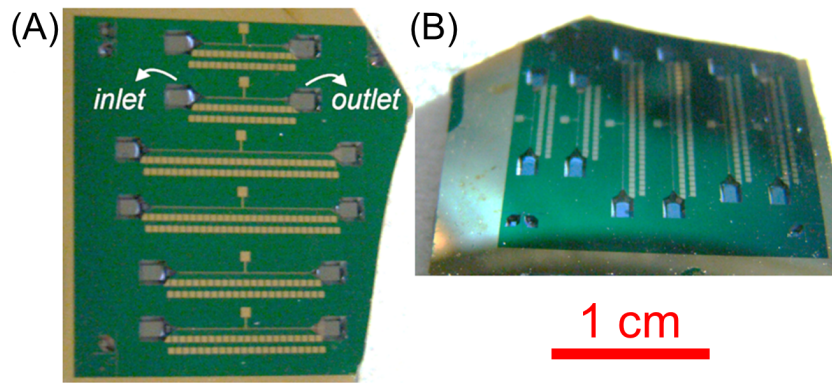


Figura 27 – A arquitetura Plataforma. (A) Fotografia frontal e (B) lateral inclinada.

Construímos as plataformas em substratos cuja estrutura contém 280 nm de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) crescido sobre Si (Figura 28).

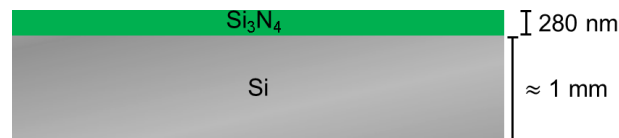


Figura 28 – Ilustração da vista lateral de um substrato de Si/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Cada plataforma possui seis canais de dimensões microfluídicas enterrados no substrato, sob o filme de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Cada um desses canais, por sua vez, possui aproximadamente mil janelas através do filme de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , sobre as quais o grafeno fica suspenso e, nas extremidades, dois “reservatórios” para entrada e saída de líquido (*inlet* e *outlet* na Figura 27). Na Figura 29 mostramos imagens de MEV de uma plataforma de modo a evidenciar as janelas para suspensão do grafeno e os canais enterrados. Em 29A mostramos a região próxima a um dos *inlets* e em 29B mostramos um *zoom* dessa região para destacar a seção transversal triangular dos canais enterrados.

Devido ao tamanho das máscaras de litografia, os substratos /*chips* utilizados geralmente têm em torno de  $1,8 \times 2,0 \text{ cm}^2$ .

A confecção das plataformas consiste, basicamente, na aplicação de uma série de litografias ópticas e outros processos de sala limpa, como plasmas e deposição de metais por evaporação.

Na primeira etapa de litografia definimos os contatos metálicos<sup>5</sup> (Figura 30B). Depositamos os mesmos por evaporação, em geral, 1 nm de cromo (Cr) e 30 nm de ouro (Au). Em seguida, realizamos a segunda etapa litográfica, na qual definimos as janelas quadradas para suspensão do grafeno alinhadas aos contatos metálicos. Essas janelas são corroídas através do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ao aplicarmos um plasma de tetrafluorometano ( $\text{CF}_4$ ) e oxigênio

<sup>5</sup> A plataforma que apresentamos na Figura 29 não possui tais contatos metálicos, portanto, a aplicação da mesma se restringe apenas a estudos ópticos e mecânicos do grafeno suspenso.

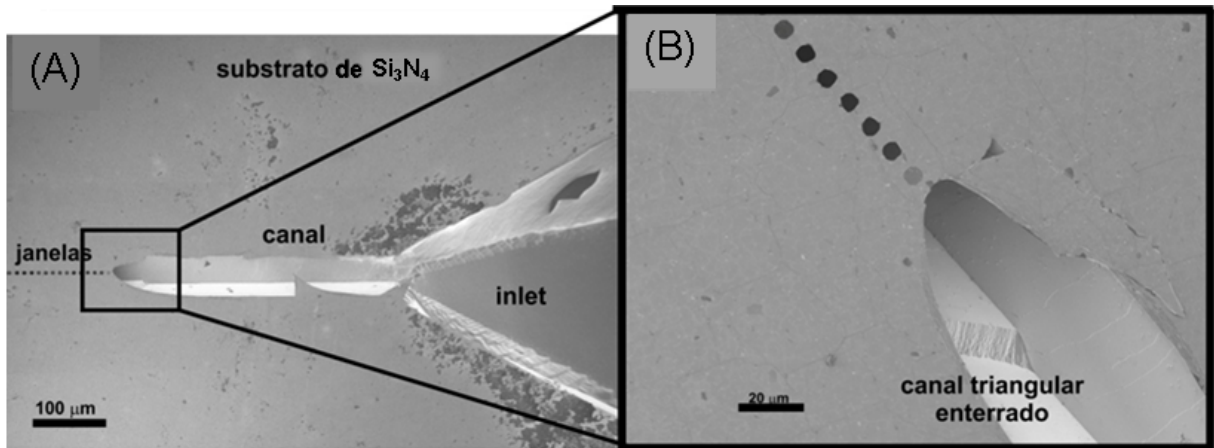


Figura 29 – (A) Imagem de MEV de um dos canais enterrados na região próxima ao *inlet* e (B) um zoom ressaltando o formato triangular dos canais. (Imagens retiradas de [27]).

(O<sub>2</sub>) (Figura 30C). O resultado é mostrado na Figura 30D: janelas através do filme de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> expondo o silício.

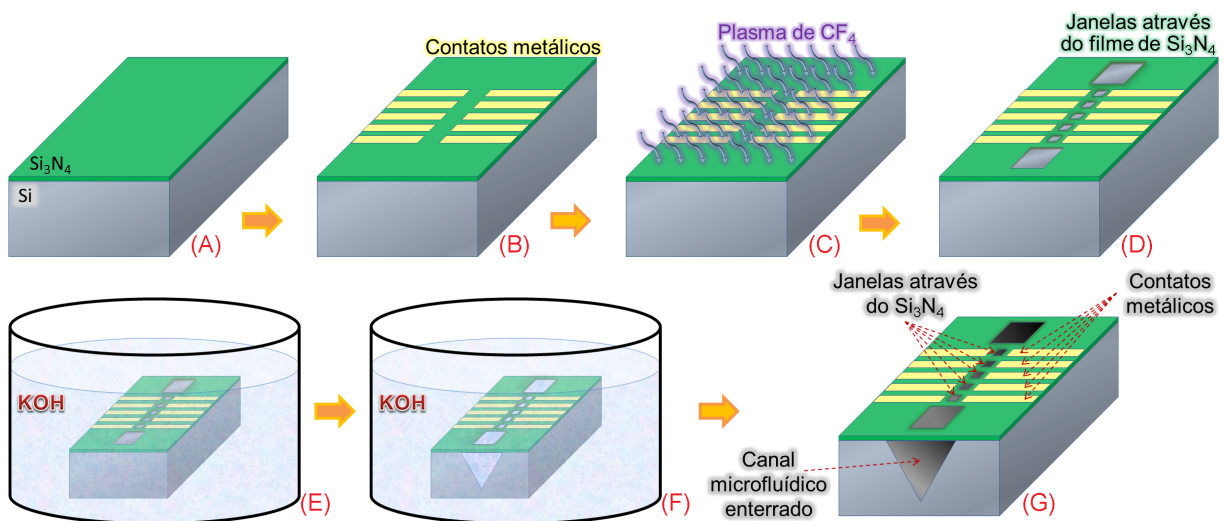


Figura 30 – Nesta figura ilustramos as etapas de litografia empregadas na construção das plataformas. Em (A) ilustramos um substrato antes das litografias. Em (B) após a confecção dos contatos metálicos. Em (C) o plasma de CF<sub>4</sub> e O<sub>2</sub> para abertura das janelas para suspensão do grafeno. E em (D) o estado final do substrato antes da confecção dos canais enterrados. De (E) para (F) ilustramos como se dá a formação do canal enterrado no Si sob o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> através da corrosão química. Como podemos ver, o canal tem uma sessão reta triangular. Em (G) temos uma ilustração do estado final das etapas de processamento em sala limpa da plataforma: canais enterrados sob o filme de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e janelas abertas através do mesmo, sendo as janelas contactadas eletricamente.

A abertura dos canais enterrados é feita ao submetermos os substratos em um banho aquecido (90 °C) de hidróxido de potássio (KOH) 25% em água. Tal solução é amplamente

conhecida por proporcionar a corrosão anisotrópica do Si a taxas bem controladas [80]. Da Figura 30E para 30F ilustramos a corrosão do Si e, por conseguinte, a criação de um canal. Vale ressaltar que o filme de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  não reage com o KOH, logo o primeiro age como uma máscara física para a corrosão (*etching*) do último. Com isso, a corrosão cresce “verticalmente” para baixo apenas nas janelas com Si exposto.

A concentração e a temperatura para a solução de KOH que adotamos, em um banho de aproximadamente duas horas, são suficientes para produzir canais com profundidades em torno de  $30\ \mu\text{m}$ . Na Figura 30G ilustramos o estado final dos substratos submetidos à corrosão: substratos com canais enterrados sob o filme de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e janelas abertas através do mesmo. A partir de então, chamamos esses substratos de Plataformas (Figura 27).

Para testar a entrada de líquido nos canais, fotografamos com microscopia óptica a região dos canais estando eles secos e também após inserirmos água misturada com um corante azul. Na Figura 31A mostramos uma fotografia com o canal ainda seco. Podemos claramente ver o contraste de cor do canal em laranja com o restante do substrato da plataforma de coloração verde. Na Figura 31B mostramos uma fotografia do mesmo canal após inserção do líquido (água + corante azul). Devido à mudança uniforme na coloração, afirmamos que o líquido preenche todo o canal. Vale ressaltar que nessa medida tivemos a primeira constatação de que a água não sai/vaza pelas janelas, pois o líquido permaneceu dentro do canal. Esse fato foi constatado igualmente em todas as demais vezes que adicionamos água no canal; em nenhuma delas a água saiu através das janelas.

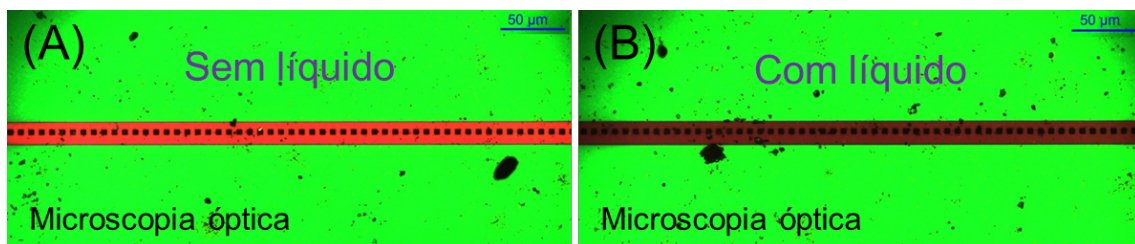


Figura 31 – Fotografia do teste de passagem de líquido pelo canal enterrado. Em (A) o canal estava ainda seco e em (B) após inserção de água com corante azul.

Contudo, uma pergunta natural é se a água é capaz de chegar nas janelas, no topo do canal. Para constatar isso, fizemos uma medida de AFM no modo contato intermitente em uma plataforma **sem grafeno**. Na Figura 32A mostramos a medida de topografia em uma janela sem água no canal. Já na 32B mostramos a mesma janela medida em 32A após inserção de água no canal. Como podemos ver, a água consegue chegar no topo das janelas.

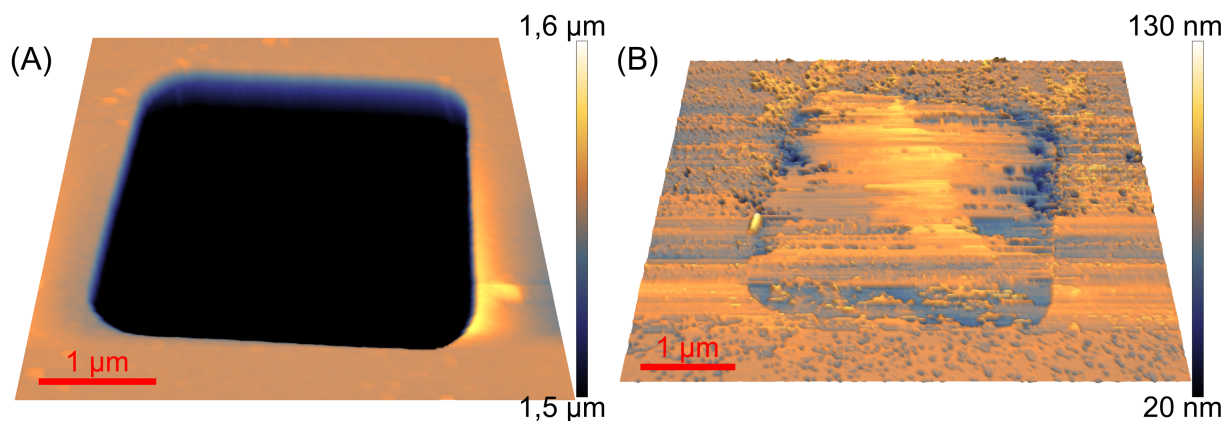


Figura 32 – Medida de topografia por AFM de uma janela em uma plataforma **sem grafeno** com canal (A) seco e (B) após inserção de água no canal.

### 3.3 Suspensão do grafeno

O grafeno empregado nesse trabalho foi crescido e transferido conforme descrito na seção 3.1 deste capítulo.

Depois da plataforma pronta, temos que “pescar” o grafeno CVD conforme ilustrado nos passos (10) e (11) na Figura 23 (suponha que o substrato é uma plataforma). Após a “pesca” a plataforma é mantida algumas horas em descanso para acomodação do grafeno+PMMA<sup>6</sup> e secagem natural da água (passo 12).

Devemos agora remover o PMMA (passo 13) e, por consequência, suspender os grafenos sobre as janelas de observação/interação. Portanto, a partir daqui o trabalho é extremamente meticuloso.

Colocamos os *chips* cuidadosamente em um banho de acetona por 24 horas, seguido de um banho de isopropanol (álcool isopropílico) por 30 minutos. Elevamos a temperatura do banho de isopropanol até 60 °C<sup>7</sup> e deixamos próximo a esse banho uma segunda chapa quente a 250 °C. Após retirar os chips do banho de isopropanol com os canais enterrados na vertical, de modo a favorecer o escoamento rápido do líquido, os posicionamos na região de irradiação térmica da segunda chapa quente de modo a favorecer a evaporação do álcool. Após 1 ou 2 minutos os *chips*/plataformas estão prontos para os experimentos, com os grafenos suspensos sobre as janelas.

Na Figura 33, mostramos imagens de MEV de uma das plataformas que estudamos: *plataforma2*. Em 33A podemos diferenciar os grafenos intactos em cinza, dos rasgados em preto. Em 33B mostramos um zoom em uma das membranas intactas. Nós fizemos uma análise estatística dessas imagens de MEV e obtivemos que aproximadamente 68 % das 392 janelas de 3 μm × 3 μm medidas apresentam membranas intactas, aptas a serem

<sup>6</sup> Esta acomodação é um ponto chave em nossa análise da interação do grafeno com a água.

<sup>7</sup> O ponto de ebulição do isopropanol é 82,6 °C.

estudadas.

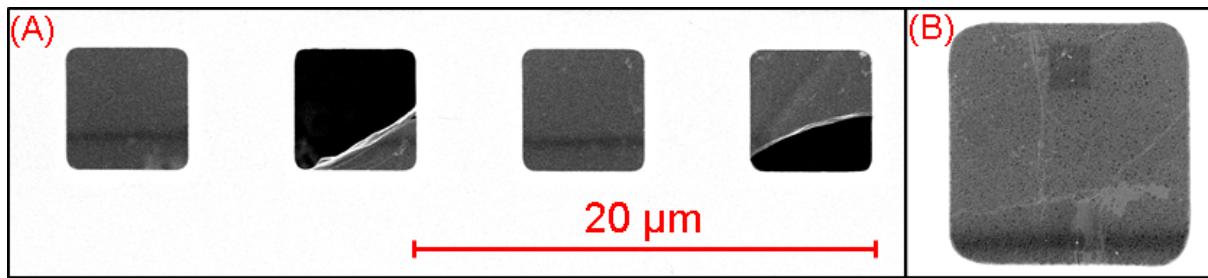


Figura 33 – Imagens de MEV de uma plataforma. (A) Podemos diferenciar as membranas suspensas de grafeno intactas em cinza das rasgadas em preto. (B) Um zoom de uma membrana intacta. Imagens/medidas realizadas no Centro de Microscopia da UFMG.

Nós realizamos medidas de espectroscopia Raman em nossas membranas suspensas de grafeno para avaliar a qualidade do processo de fabricação. Na Figura 34 mostramos um espectro Raman típico de uma membrana de grafeno suspensa obtido por nós. A intensidade da banda 2D é aproximadamente quatro vezes a da banda G e tem a largura de meia altura de aproximadamente  $30 \text{ cm}^{-1}$ . Essas características do espectro estão de acordo com uma monocamada de grafeno [76]. Além disso, existe uma pequena banda D comumente encontrada em grafenos crescidos por CVD proveniente das fronteiras de grão (orientações cristalográficas diferentes) [76].

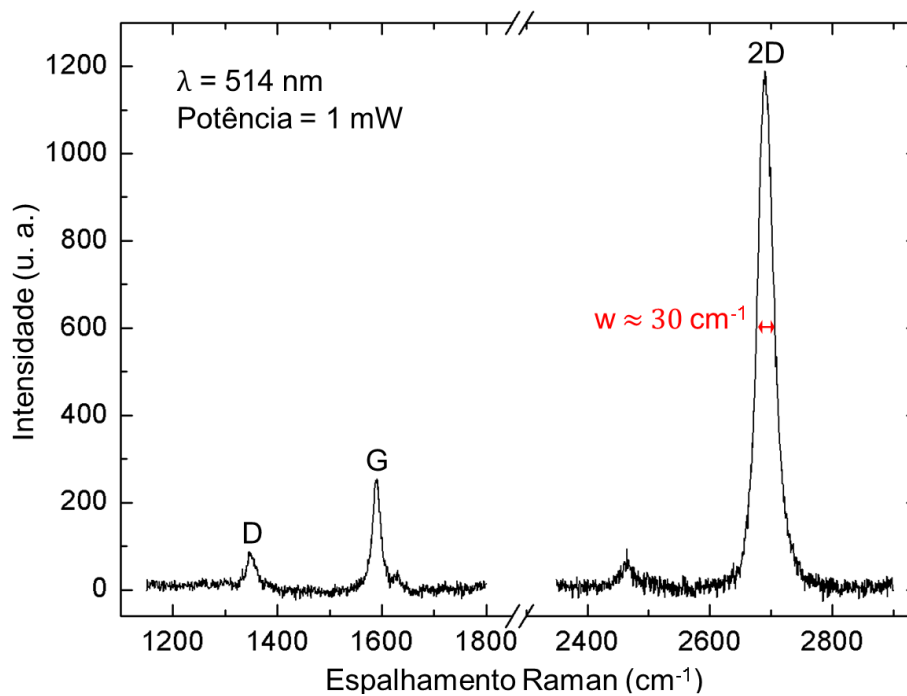


Figura 34 – Espectro Raman adquirido no centro de uma membrana suspensa de grafeno em uma plataforma. Medida realizada no Laboratório de Espectroscopia Raman da UFMG.

## 4 Resultados

Neste capítulo descreveremos os resultados das(os) medidas/ensaios mecânicos(os) e ópticos que realizamos nos grafenos suspensos. Na Seção 4.1 vamos apresentar os principais resultados desta tese: ensaios mecânicos no grafeno suspenso com ar e água no canal. Em seguida, na Seção 4.2 vamos apresentar os resultados dos ensaios mecânicos com ácido oleico no canal. Por fim, na Seção 4.3 vamos apresentar os resultados dos ensaios ópticos que realizamos no canal com ar e água no canal.

### 4.1 Ensaios mecânicos - Água

Utilizamos três microscópios em nossas medidas, todos pertencentes ao Laboratório de Nanoscopia (LabNano) da UFMG:

- Solver Pro, NT-MDT;
- XE-70, Park Systems;
- MultiMode 8, Bruker Corporation.

Todas as imagens de AFM a seguir foram obtidas no modo contato intermitente ou *tapping* utilizando sondas de dois modelos:

- PPP-FMR-50, da marca Nanosensors;
- NSC-36 Al Bs, da marca MikroMasch.

Para todas as medidas fizemos também imagens de contraste de fase.

#### 4.1.1 Dispersão de altura

Inicialmente, talvez como uma consequência da natureza da técnica AFM, decidimos investigar a topografia das membranas de grafeno. Contudo, como mencionado no capítulo anterior, algumas membranas se rompem durante o processo de fabricação/suspensão e, logo, a fim de englobar um maior número de janelas e encontrar algumas membranas aptas a serem estudadas, geralmente começamos com uma medida de topografia em uma área maior,  $\approx 30 \times 30 \mu\text{m}$ . Em seguida, escolhemos uma membrana para aproximarmos (*zoom*), tentando remover da região de imageamento os contatos metálicos e buracos (membranas furadas/rasgadas). Na Figura 35A e B mostramos uma imagem de topografia

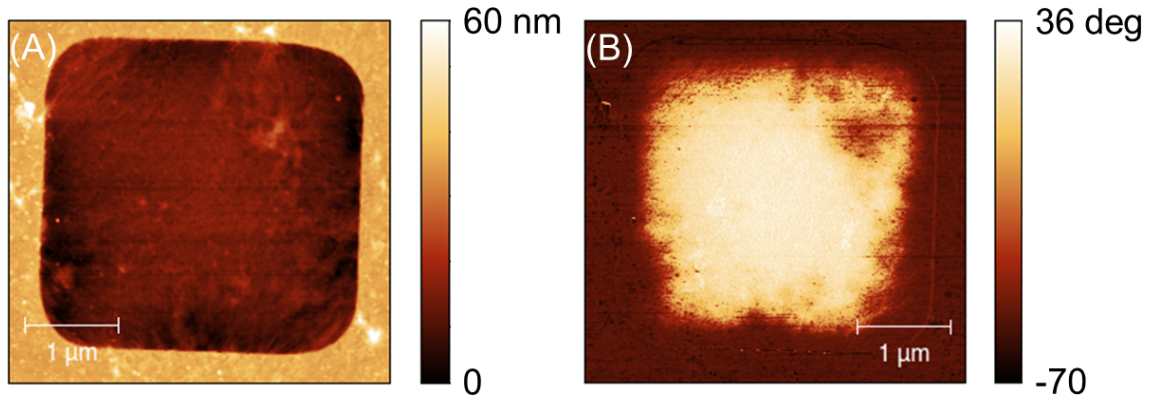


Figura 35 – Medidas de (A) topografia e (B) contraste de fase de uma membrana suspensa de grafeno.

e contraste de fase de uma membrana suspensa de grafeno, respectivamente. Medimos quarenta membranas dessa forma.

Note na medida de contraste de fase da Figura 35 que a região não homogênea dentro da membrana, no canto direito superior, equivale a uma sujeira na medida de topografia. Portanto, a medida de contraste de fase nos indica o grau de homogeneidade de limpeza do grafeno, enquanto a topografia nos informa os perfis de altura da membrana.

Nessas medidas, estamos majoritariamente interessados na dispersão de altura da membranas suspensas. Assim, em cada medida de topografia como da Figura 35A, selecionamos a região mais central da membrana (excluindo as eventuais sujeiras presentes na membrana) de modo a evitar efeitos de borda e calculamos a dispersão com as duas expressões abaixo:

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |r_j| \quad (4.1)$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N r_j^2} \quad (4.2)$$

Nessas equações  $r_j = z_j - \bar{z}$ , sendo  $z_j$  a altura do pixel  $j$  da região selecionada e  $\bar{z}$  a altura média.

Na Figura 36 mostramos um exemplo da área que usamos para calcular a dispersão de altura na membrana da Figura 35.

É importante ressaltarmos dois pontos: primeiro, para todas medidas que fizemos o comportamento qualitativo de  $R_a$  foi o mesmo de  $R_q$ . Assim, optamos por apresentar adiante apenas os resultados para os cálculos de  $R_q$ . Segundo, o que estamos chamando de dispersão de altura da membrana de grafeno é diferente da rugosidade do grafeno. A rugosidade de uma superfície pode ser definida como a variância em torno da altura média

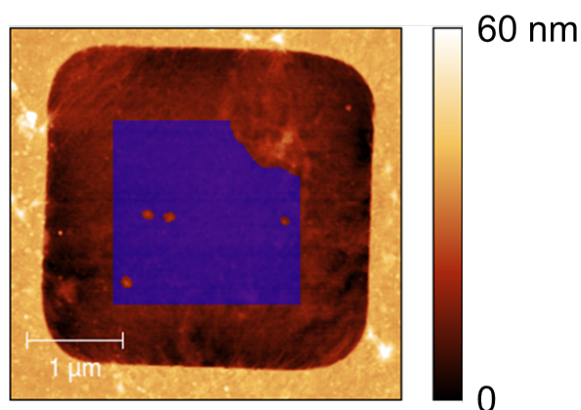


Figura 36 – Exemplo da área da membrana selecionada para calcular a dispersão de altura.

da mesma (por exemplo, a rugosidade de um plano é zero). Para calculá-la, necessitamos da posição vertical (altura) bem definida de todos seus pontos. No nosso caso, enquanto a topografia das bordas da janela (substrato de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) apresenta uma morfologia real (e permanente), a região da membrana não o faz. Pela forma como a medida é feita (AFM no modo *tapping*), ao pressionar a membrana em sua direção normal a sonda encontra pouca resistência para pequenas deformações e assim, cada ponto (pixel) na região da membrana representa a resposta dinâmica e instantânea daquela região da mesma em particular. Com isso, perdemos resolução da posição vertical da membrana e a imagem de topografia da região da membrana é na verdade um mapa da altura instantânea e localizada da mesma. Por essa razão, para evitar confusões, optamos por denominar  $R_q$  como dispersão de altura.

Fizemos esses cálculos para todas as membranas e apresentamos na Figura 37 um histograma geral de  $R_q$  (Equação 4.2). Nessa figura, a dispersão de alturas não apresenta um comportamento global, embora todos os valores tenham a mesma ordem de grandeza. Associamos isso ao modo como o grafeno é depositado sobre a janela. Como a acomodação do grafeno é livre (Seção 3.3), as membranas podem, a princípio, assumir configurações aleatórias de ancoragem nas bordas da janela.

Nas medidas descritas até agora o canal estava preenchido o tempo todo com ar (ambiente). Contudo, também realizamos as mesmas medidas com o canal preenchido com água deionizada (utilizaremos apenas água por simplicidade). Seis das quarenta membranas na Figura 37 foram medidas também após colocarmos água no canal. Na Figura 38A e C mostramos as imagens de topografia de uma mesma membrana com ar e água no canal, respectivamente. Podemos observar que quando temos água no canal a membrana fica com um aspecto estufado, mais alta. Isso fica ainda mais evidente analisando os perfis de altura em 38B e D correspondentes aos perfis destacados em azul em 38A e C, respectivamente.

Embora a dispersão de altura de todas as membranas com ar no canal não tenha um

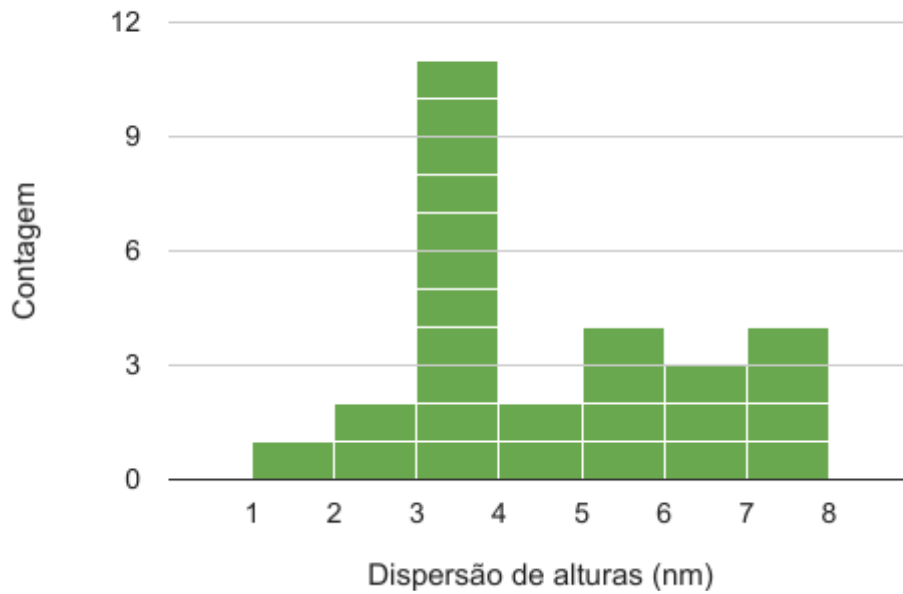


Figura 37 – Histograma geral dos resultados para os cálculos de  $R_q$  para todas as membranas.

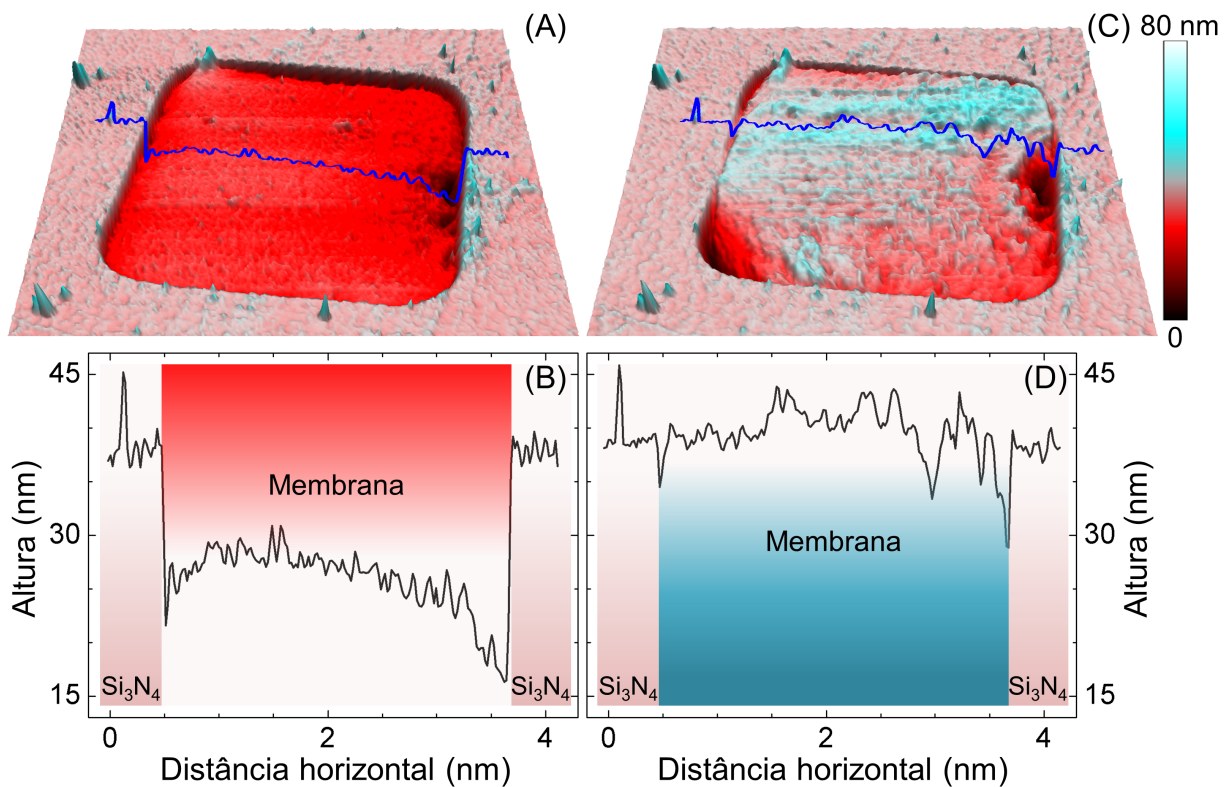


Figura 38 – Imagens de AFM no modo contato intermitente da mesma membrana com (A) ar e (C) água no canal. (B) e (D) são os perfis de altura representados em azul em (A) e (C) respectivamente.

comportamento global, ao colocarmos água no canal observamos um tipo de comportamento global: analisando uma mesma membrana, sua dispersão de altura com água no canal é sempre maior que com ar. Ressaltamos que sempre escolhemos a mesma área de cálculo

da dispersão para a membrana com ar e água. Apresentamos a dispersão de altura para as seis membranas medidas com ar e água no canal na Figura 39A.

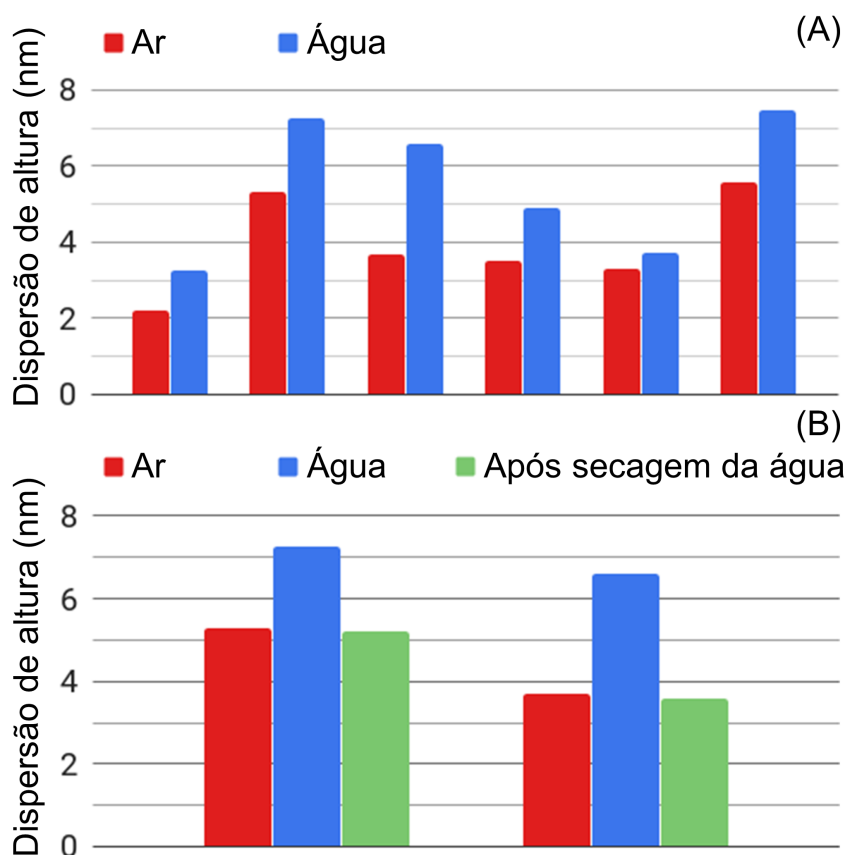


Figura 39 – (A) Resultado das dispersões de altura  $R_q$  feitas para as membranas com ar e água no canal. Existe um comportamento global neste gráfico: a dispersão de altura sempre aumenta do grafeno com ar para o com água por baixo. (B) Resultado do estudo da reversibilidade da dispersão de altura feito para duas membranas.

Além disso, para duas dessas seis membranas medimos também o sistema após a água do canal secar. Na Figura 39B apresentamos o histograma de reversibilidade da dispersão de altura. Após a água secar e termos ar novamente no canal, a dispersão de altura retorna ao valor inicial, mostrando que esse processo é totalmente reversível.

Existem algumas questões que precisam ser respondidas em conexão com os resultados acima: (1) Existe alguma variação na borda da janela, entre o grafeno e o  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , quando a água substitui o ar no canal microfluídico? (2) Quando a água preenche o canal ela realmente toca a membrana de grafeno ou existe uma camada de ar presa entre as superfícies da membrana e água?

A resposta da questão 1 é importante, pois uma hipotética difusão da água entre o grafeno e a borda da plataforma poderia mudar a ancoragem da membrana e alterar significativamente a resposta mecânica das membranas nos experimentos de FS ou nanoindentação (apresentados em seguida na Seção 4.1.3). Na Seção 4.1.2 apresentamos uma

análise da resposta viscoelástica da borda do nosso sistema para responder esta questão.

Para responder a questão 2, nós realizamos três experimentos: (i) uma imagem de AFM de uma janela aberta (sem grafeno) com ar e água no canal, (ii) uma medida de gate eletroquímico de uma membrana de grafeno sobre uma janela com o canal preenchido com água DI e (iii) medidas de espectroscopia Raman nas membranas de grafeno com ar e água no canal. O primeiro experimento foi apresentado na Figura 32 e com ele vimos que a água de fato chega ao topo das janelas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , dando suporte à hipótese de que a água de fato consegue tocar o grafeno quando o canal é preenchido com a mesma. Concomitantemente, o aluno de doutorado Leonel Meireles Muniz conseguiu medir a modulação elétrica de uma membrana de grafeno sobre uma janela utilizando um gate eletroquímico em água DI. Seus resultados se encontram no Anexo A e são uma forte evidência de que se membrana de grafeno e superfície da água não estão se tocando, ambos estão separados por poucos angstroms. Adicionalmente, mostramos os espectros Raman de uma membrana de grafeno com ar e água no canal na Figura 40. Podemos observar um *blue-shift* da banda G e 2D juntamente com a banda da água ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ) após a inserção de água no canal. Mais adiante, na Seção 4.1.5, iremos explicar que tais mudanças nas bandas do grafeno sugerem uma variação de *strain* na membrana, causada pela presença da água. Além disso, os espectros Raman da membrana de grafeno no ar, antes e após a água secar (deixamos o canal secar por aproximadamente quatro horas), são muito similares. Isso sugere, em concordância com a dispersão de altura medida por AFM (Figura 39B), que o sistema é reversível e as mudanças observadas no espectro Raman do grafeno indicam que os elétrons do grafeno podem sentir/detectar a presença da água. Sumarizando, os três experimentos dão uma forte evidência que a água, se não tocando totalmente, está há poucos angstroms da membrana de grafeno.

#### 4.1.2 Análise da influência da borda

A fim de compreender melhor este efeito do aumento da dispersão de altura ao inserirmos água no canal, fizemos medidas do grafeno suspenso com ar e água no canal no modo PeakForce.

Nosso objetivo era mostrar com as medidas de dissipação de energia (resposta viscoelástica) que os efeitos observados com a água no canal não advém das bordas da membrana/janela. Majoritariamente queríamos mostrar que não entra água entre o grafeno e o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nas bordas da janela, pois uma vez que entrasse água entre os dois, da maneira como é calculada a dissipação de energia (Seção 2.1.3), deveríamos observar alguma mudança na imagem.

Na Figura 41A e B apresentamos, respectivamente, nossa medida de dissipação de energia de uma mesma membrana com ar e água no canal. Na região da membrana a dissipação de energia mudou, ela aumentou. Isso quer dizer que essa medida é sensível

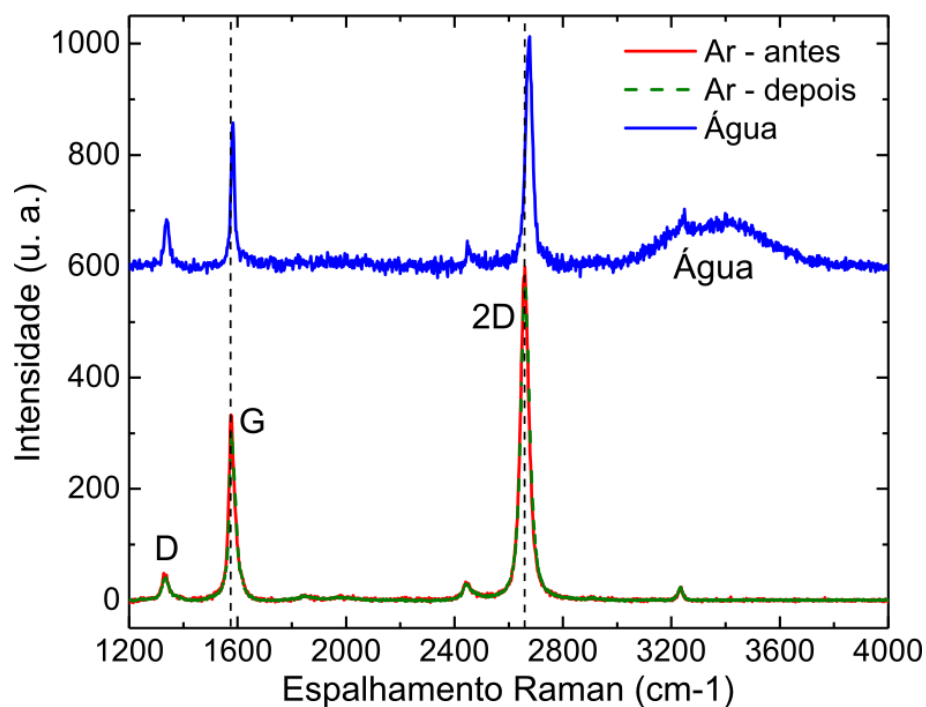


Figura 40 – Espectros Raman retirados de um mapa Raman no centro da membrana com ar no canal (vermelho), água (azul) e com ar novamente após a água do canal secar (verde).

à interação grafeno-água. Entretanto, a dissipação de energia nas bordas da janela é homogênea, ou seja, as bordas não sofrem efeito algum. Portanto, atingimos nosso objetivo e confirmamos que os efeitos que vimos na Seção 4.1.1 e veremos na Seção 4.1.3 não são efeitos de borda.

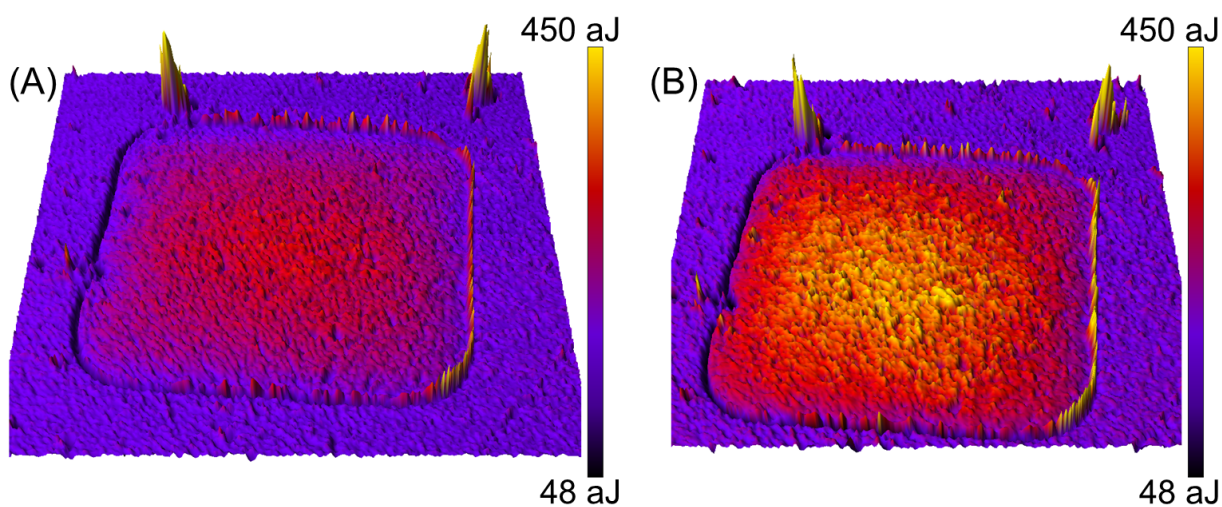


Figura 41 – Medida da dissipação de energia de uma mesma membrana com (A) ar e (B) água no canal.

### 4.1.3 Propriedades mecânicas do grafeno

Nesta seção apresentamos nossos resultados para as medidas de FS que fizemos nas membranas de grafeno suspensas sem e com água no canal. Nosso objetivo nessas medidas era extrair as propriedades mecânicas do grafeno e estudar se tais propriedades são alteradas pela presença da água sob o mesmo.

Na Figura 42 mostramos uma medida típica de FS que obtemos em uma membrana de grafeno suspenso. Note que essa medida tem um formato diferente da FS que exemplificamos na Figura 13 (Seção 2.1.2, Capítulo 2). Isso se deve ao fato de que a FS na Figura 13 foi feita sobre um substrato rígido e, logo, temos um comportamento elástico linear, como esperado pela Lei de Hooke. Na Figura 43A ilustramos como seria uma deformação no regime elástico linear, na qual as molas vermelhas representam as ligações químicas de um cristal. Como o cristal é rígido, em um ensaio de nanoindentação (para pequenas deformações) têm-se um alongamento das ligações químicas ou alteração do parâmetro de rede do cristal e, ao final, o sistema retorna ao mesmo estado inicial, como se espera de uma resposta elástica linear. Já o grafeno, por se tratar de uma membrana muito fina e por ser colocado sobre as janelas de observação da plataforma de modo a se acomodar naturalmente sobre elas formando ligações de van der Waals com suas bordas, encontra-se inicialmente como ilustrado na Figura 43B, frouxo/mole como um tambor - instrumento musical (Figura 43C) - com a pele “frouxa”. Assim, ao ser tensionado como na Figura 43B, o grafeno majoritariamente desdobra-se sobre si mesmo e por essa razão a deformação é elástica, mas não linear.

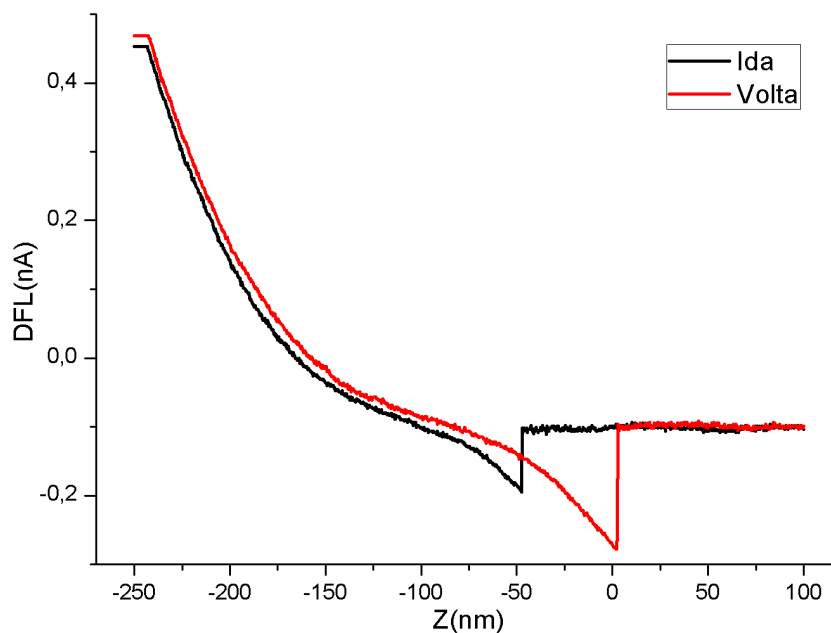


Figura 42 – Exemplo de uma medida típica de FS em uma membrana de grafeno.

Voltando à Figura 42, ainda temos outra diferença com a Figura 13 para ressaltar.

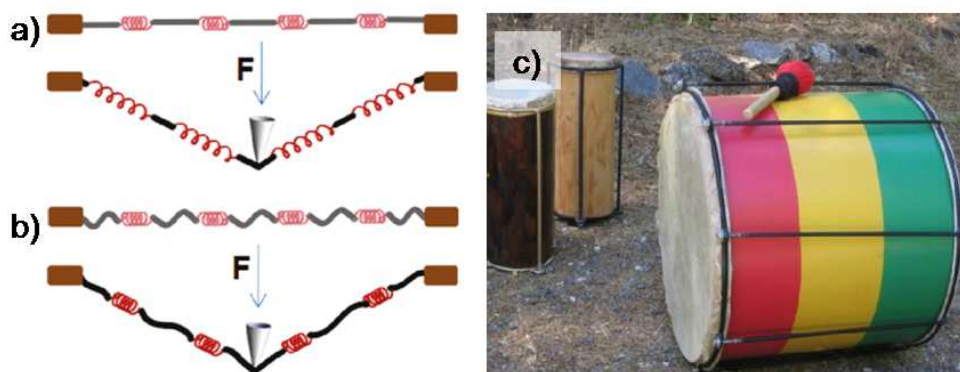


Figura 43 – (A) Ilustração da morfologia inicial de um cristal rígido e de sua morfologia durante um experimento de indentação. Durante o ensaio, as ligações químicas representadas pelas molas vermelhas são esticadas. (B) Ilustração da morfologia inicial de uma membrana de grafeno e de sua morfologia durante um experimento de indentação. Diferentemente do cristal rígido, o grafeno majoritariamente desdobra-se ao invés de alterar seu parâmetro de rede (as imagens foram retiradas de [81]). (C) Exemplo de um tambor, um instrumento musical (imagem retirada de [82]).

As linhas horizontais na parte superior esquerda são devidas a um limite de força<sup>1</sup> que impusemos pelo software de controle do microscópio. Trata-se de uma ferramenta para que as membranas não furem durante os experimentos.

Para analisar as curvas de força, assim como explicamos na Seção 2.1.2 do Capítulo 2 desta tese, primeiramente temos que fazer um tratamento dos dados: converter os dados de deflexão (DFL) no eixo vertical para força e subtrair a deflexão da alavanca no deslocamento do piezoelétrico no eixo horizontal. Além disso, a região da curva de ida que nos interessa é a de interação da sonda com a amostra, ou seja, somente a região dentro do retângulo azul na Figura 44. Portanto, temos de converter/transformar os dados medidos e filtrar parte dos dados em cada curva de força.

De modo a diminuir o trabalho braçal envolvido no tratamento dos dados das curvas de força, criamos um programa computacional caseiro que faz todas essas alterações/transformações de forma sistemática. Primeiramente, como o ponto de início da interação sonda-amostra depende da distância entre elas e a última não é a mesma em todos os pontos medidos, vimos a necessidade de transladas/normalizar todas as curvas de modo que todas tivessem uma mesma origem. Isso facilita na análise da inclinação das curvas. Também invertemos horizontalmente os dados por razão de simplicidade, apenas para retirar o sinal negativo (–) na análise das curvas. Incluímos esses dois passos na sistematização do programa que criamos. Na Figura 45 exemplificamos as modificações que fizemos nas FS medidas. Cada curva de força nessa figura foi realizada sobre o ponto

<sup>1</sup> No caso da figura em questão lê-se deflexão no lugar de força, mas como vimos na Seção 2.1.2 do Capítulo 2 desta tese, elas estão relacionadas.

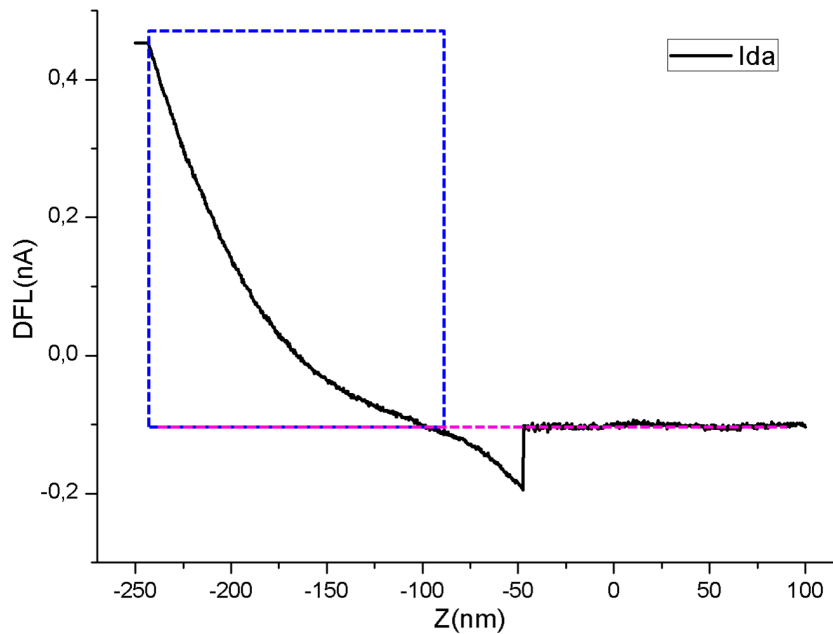


Figura 44 – Exemplo da região de interesse em uma curva de força típica. A região dentro do retângulo azul corresponde à região de interação sonda-amostra.

de mesma cor destacado na matriz de curvas de força inserida na figura. Vale ressaltar que nessa figura apresentamos curvas de força feitas fora do centro, pois queríamos avaliar o comportamento “radial” das mesmas. Contudo, **doravante todos os resultados apresentados serão de curvas realizadas no centro das membranas.**

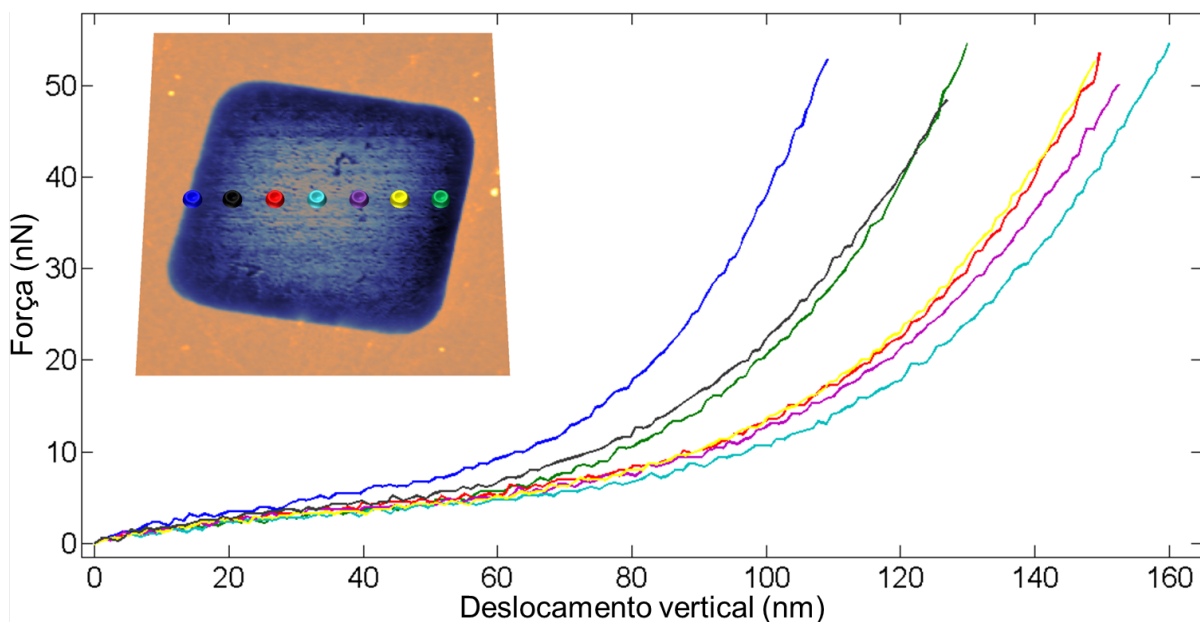


Figura 45 – Exemplo de curvas de forças compartilhando a mesma origem. Cada curva foi realizada sobre o ponto de mesma cor na membrana.

A análise das curvas, que também fizemos de uma forma sistemática, foi feita

inicialmente utilizando o modelo proposto por Lee e outros [9]:

$$F = \sigma_0^{2D} (\pi a) \left( \frac{\delta}{a} \right) + E_1^{2D} (q^3 a) \left( \frac{\delta}{a} \right)^3 \quad (4.3)$$

na qual  $F$  é a força aplicada,  $\delta$  é a deflexão do centro da membrana,  $\sigma_0^{2D}$  é a pré-tensão 2D,  $a$  é o raio da membrana<sup>2</sup>,  $E_1^{2D}$  é o módulo de Young 2D efetivo e  $q$  é uma função da razão de Poisson<sup>3</sup>. Os parâmetros fixos nessa equação são:  $a \approx 1,65 \mu\text{m}$  e  $q \approx 0,98$ . Logo, o intuito desses ajustes é obtermos os valores de  $\sigma_0^{2D}$  e  $E_1^{2D}$ , ambos relacionados com as propriedades mecânicas do grafeno. A pré-tensão 2D,  $\sigma_0^{2D}$ , é relativa, como o nome sugere, a uma tensão pré-existente no grafeno, a tensão realizada pelas bordas das janelas e responsável por manter o grafeno suspenso e sem colapsar sobre si mesmo. Já o módulo de Young 2D efetivo,  $E_1^{2D}$ , se relaciona à rigidez do material, à sua capacidade de se deformar ao ser submetido a uma determinada tensão. Portanto,  $\sigma_0^{2D}$  e/ou o termo linear da Equação 4.3 está relacionado a uma resposta extrínseca da membrana de grafeno (“elasticidade extrínseca”) ao passo que  $E_1^{2D}$  e/ou o termo cúbico está relacionado a uma resposta intrínseca da mesma (“elasticidade intrínseca”). Na Figura 46 mostramos uma curva de força típica de um grafeno suspenso com ar preenchendo o canal e um ajuste típico obtido através da Equação 4.3. A fim de destacar a contribuição de cada termo da Equação 4.3, destacamos com cores diferentes as regiões com regimes de força diferentes: pequenas forças (região amarela na Figura 46), onde o primeiro termo domina e grandes forças (região azul na Figura 46), onde o segundo termo domina. Podemos notar que o modelo proposto por Lee e outros (Equação 4.3) ajusta bem as curvas de força quando temos ar no canal.

Ademais, também estudamos o sistema após preencher o canal com água: fizemos FS ou nanoindentações no grafeno com água embaixo. Na Figura 47 mostramos duas nanoindentações (medidas “cruas”, sem nenhum tratamento) em uma mesma membrana, com ar e água no canal, vermelho e azul respectivamente. Percebemos duas diferenças entre as curvas:

- 1 A primeira interação (atrativa) do sistema água+grafeno/sonda acontece antes do que no caso com ar canal no canal. As setas verticais indicam o ponto onde isso acontece em cada curva.
- 2 Após a primeira interação (setas), a curva vermelha nos mostra que a alavanca já sofre logo uma deflexão apreciável, ao passo que a curva em azul nos mostra que no sistema água+grafeno a sonda continua descendo após a primeira interação sem que haja uma deflexão apreciável da alavanca.

<sup>2</sup> Como as membranas estudadas têm a forma de quadrados de vértices arredondados, estimamos o parâmetro  $a$  calculando o raio de um círculo de mesma área dos quadrados.

<sup>3</sup>  $q = 1/(1,05 - 0,15\nu - 0,16\nu^2)$ , na qual  $\nu = 0,165$  é a razão de Poisson para o plano basal do grafite.

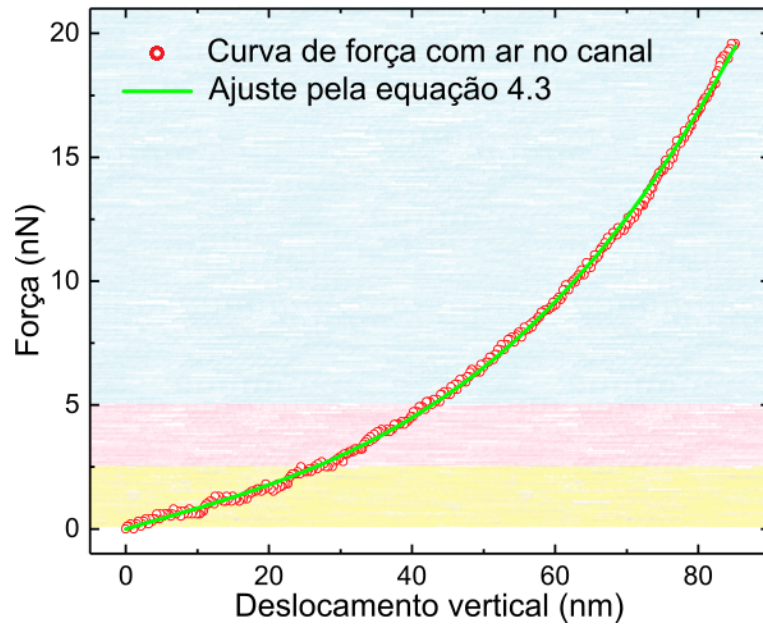


Figura 46 – Curva de força típica de um grafeno suspenso com ar preenchendo o canal e um ajuste típico obtido através da Equação 4.3. Destacamos com cores diferentes as regiões com regimes de força diferentes: pequenas forças (região amarela), onde o primeiro termo domina e grandes forças (região azul), onde o segundo termo domina.

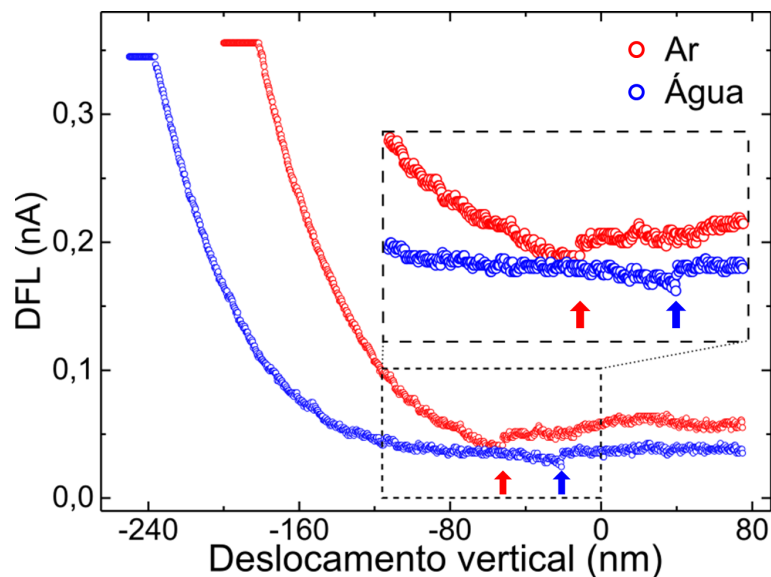


Figura 47 – Duas medidas de FS “cruas” da região central de uma mesma membrana, antes e depois da inserção de água no canal microfluídico enterrado. As setas indicam o ponto de início da interação sonda-amostra para cada curva.

Na Figura 48 mostramos as mesmas curvas da Figura 47 após o tratamento dos dados (a curva em vermelho é a mesma da Figura 46). Considerando inicialmente o regime de pequenas forças ( $F < 2,5$  nN) para o caso com água no canal (curva azul), é possível notar que o termo linear tem uma inclinação menor que no caso com ar (curva vermelha)

e, assim como destacado no item/diferença 2 da discussão da Figura 47, ele se estende por uma distância/deslocamento vertical maior antes de atingir o regime de grandes forças. Conseqüentemente, quando uma mesma força pequena é aplicada à membrana, um maior deslocamento vertical é observado quando temos água no canal em comparação com ar. Normalmente, uma deformação (deslocamento) maior aplicando-se forças iguais caracteriza um material menos rígido (mais macio), portanto, a análise da Figura 48 indica que, no estágio inicial, a membrana de grafeno em contato com a água parece mais mole/macia que a membrana em contato com ar. Isso é um resultado inesperado, pois indica a possibilidade de modificação das propriedades elásticas do grafeno devido a sua interação com água. Entretanto, essa conclusão vem da análise do regime de pequenas forças, o qual carrega informação das propriedades extrínsecas, enquanto as propriedades elásticas intrínsecas são relacionadas com o regime de grandes forças [9]. Portanto, uma análise do regime de grandes forças tem que ser realizada para extrair os verdadeiros valores da elasticidade intrínseca do grafeno em ambas as condições.

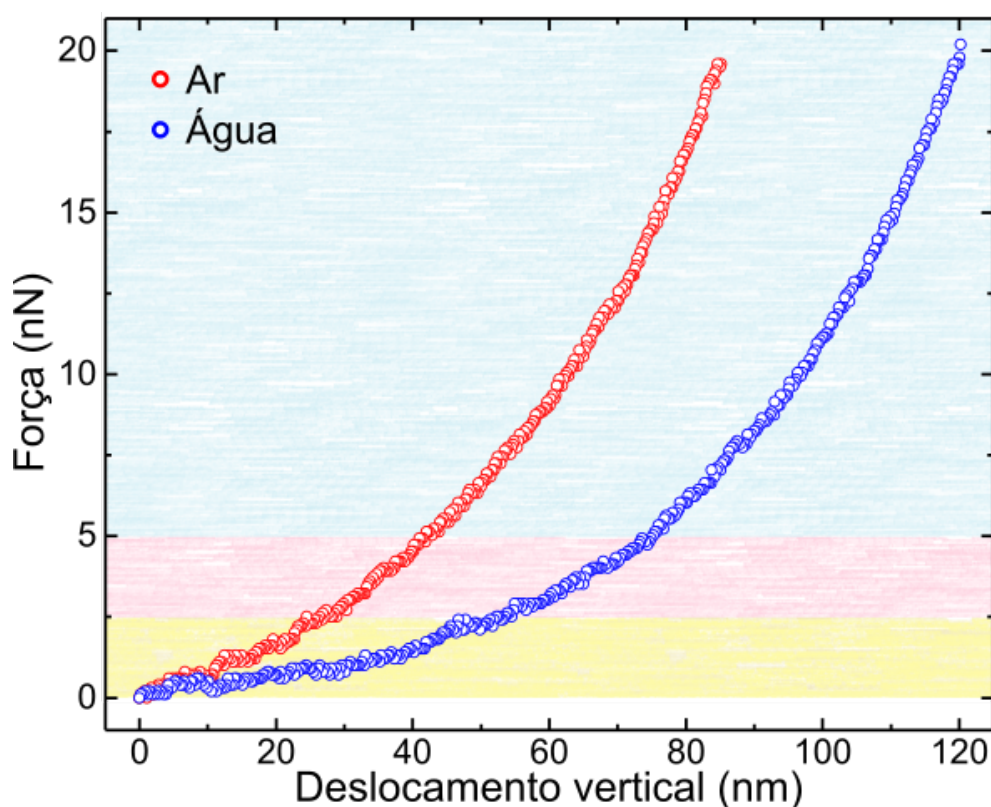


Figura 48 – Gráfico de Força  $\times$  Deslocamento vertical obtido dos experimentos de nanoindentação realizados no centro de uma membrana de grafeno com ar (vermelho) e água (azul) no canal microfluídico.

Inicialmente utilizamos a Equação 4.3 para ajustar três membranas de grafeno suspenso com ar e água no canal. Nós mostramos os ajustes em tracejados pretos na Figura 49 e os resultados para  $E_1^{2D}$  na Tabela 1. Quando o canal está preenchido com ar, nossos resultados concordam com os valores encontrados na literatura [81, 83].

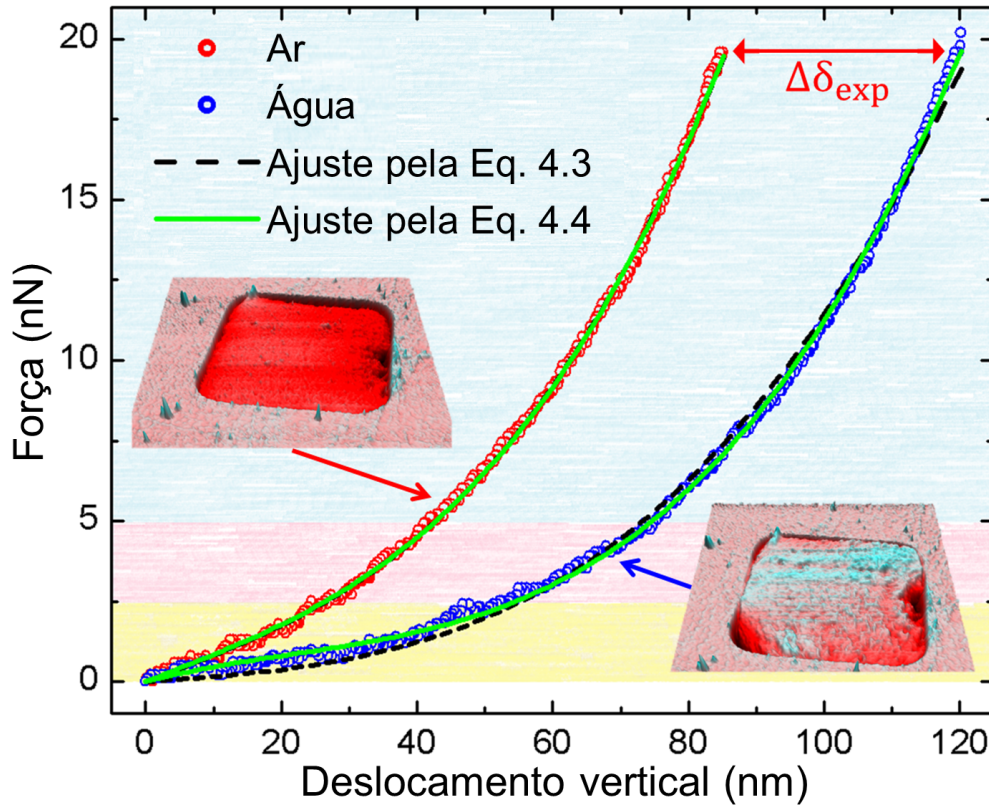


Figura 49 – Mesmo gráfico apresentado na Figura 48, porém com os ajustes obtidos pelas Equações 4.3 e 4.4. Os *insets* na figura mostram as imagens de AFM correspondentes a cada caso e a quantidade  $\Delta\delta_{exp}$  é indicada.

Tabela 1 –  $E^{2D}$  e  $\Delta\delta$  para as três membranas medidas.  $E_1^{2D}$  e  $E_2^{2D}$  foram obtidos através do ajuste das Equações 4.3 e 4.4 respectivamente.  $\Delta\delta_{exp}$  é a translação lateral feita entre as curvas com ar e água, como indicado na Figura 49.  $\Delta\delta$  é a mesma quantidade obtida através da Equação 4.4.

Parâmetros	Canal com ar			Canal com água			$\Delta\delta_{exp}$ (nm)
	$E_1^{2D}$ (N/m)	$E_2^{2D}$ (N/m)	$\Delta\delta$ (nm)	$E_1^{2D}$ (N/m)	$E_2^{2D}$ (N/m)	$\Delta\delta$ (nm)	
Membrana 1	59,6	62,6	1,9	22,2	47,0	21,4	34,0
Membrana 2	48,4	51,8	5,6	31,6	49,2	38,9	41,4
Membrana 3	47,7	50,8	10,0	29,7	46,6	49,6	45,0

O ajuste da Equação 4.3 para os dados experimentais para a membrana 1 na condição “ar” é excelente. Porém, embora pareça um bom ajuste ao olho nú, os resultados do ajuste pela Equação 4.3 para a condição “água” dão origem a um resultado inesperado: eles indicam um amolecimento/amaciamento aparente do grafeno ( $E_1^{2D} = 22,2 \text{ N/m}$ ) se comparado ao ajuste na condição ar ( $E_1^{2D} = 59,6 \text{ N/m}$ ). O mesmo ocorre para as membranas 2 e 3, como pode ser visto na Tabela 1.

Contudo, algo interessante acontece ao transladarmos os dados experimentais, da condição água por exemplo, por um valor  $\Delta\delta_{exp}$  (de  $\approx -40$  nm para a membrana 1) de maneira que as curvas ar e água se sobreponham nas maiores forças. Na Figura 50 mostramos essa translação e chamamos atenção ao fato que ambas as curvas (ar e água transladada) coincidem por um grande intervalo de forças,  $\approx 8$  a 20 nN. Como as propriedades elásticas intrínsecas estão relacionadas ao regime de grandes forças [9], percebemos que o amolecimento aparente do grafeno na condição água pode ser um artefato da inadequação da Equação 4.3 para tal condição<sup>4</sup>.

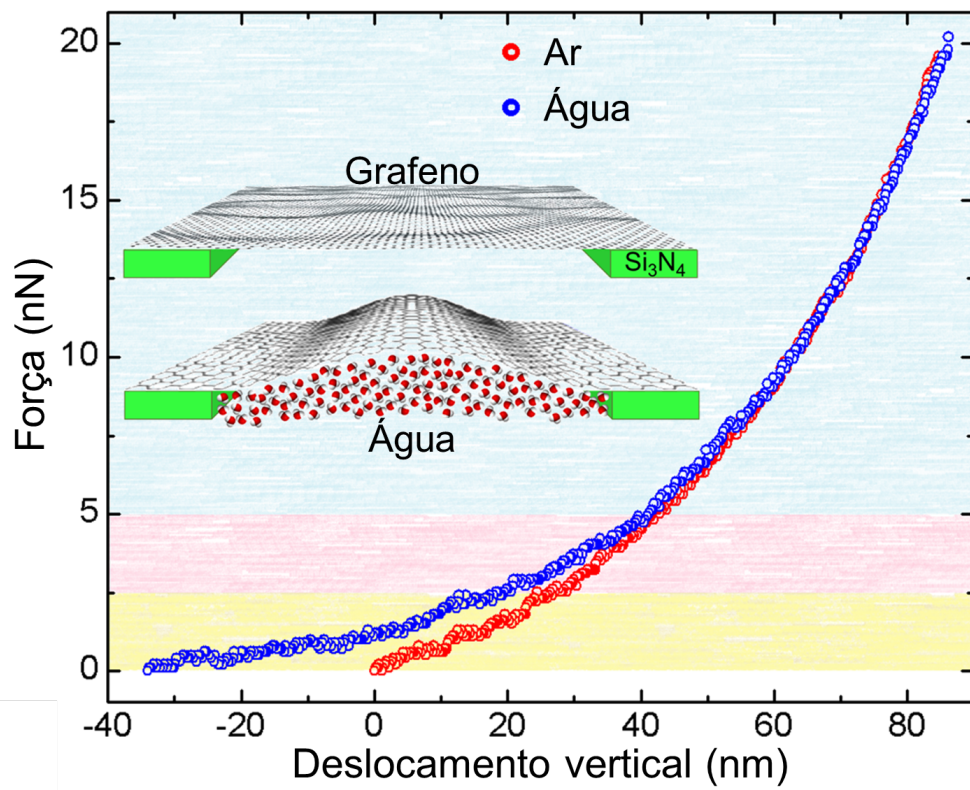


Figura 50 – Mesmo gráfico da Figura 49 com a curva de indentações do sistema com água transladada pela quantidade  $\Delta\delta_{exp}$  indicada na última. Os *insets* mostram uma ilustração fenomenológica do processo de desdobramento/desenrugamento do grafeno devido à água.

Para investigar a inadequação da Equação 4.3 nós consideramos que a coerência entre as curvas “ar” e “água” a menos de uma translação  $\Delta\delta$  corresponde a uma correção do termo  $\delta^3$  nessa equação para  $(\delta - \Delta\delta)^3$ . Isso conduz a um termo quadrático em  $\delta$  e a uma versão corrigida da Equação 4.3 como:

$$F = A \left( \frac{\delta}{a} \right) + B \left( \frac{\delta}{a} \right)^2 + E_2^{2D} (q^3 a) \left( \frac{\delta}{a} \right)^3 \quad (4.4)$$

<sup>4</sup> A Equação 4.3 foi proposta por Lee e outros [9] para membranas suspensas (*freestanding*).

onde  $E_2^{2D}$  é o módulo de Young 2D efetivo obtido com a Equação 4.4. A quantidade  $\Delta\delta$  também pode ser obtida através da Equação 4.4 como

$$\Delta\delta = -\frac{B}{3E_2^{2D}q^3}. \quad (4.5)$$

Apresentamos os ajustes provenientes da Equação 4.4 como as linhas contínuas e verdes na Figura 49 e na Tabela 1 mostramos que os valores obtidos para  $E_2^{2D}$  na condição ar são similares aos obtidos para  $E_1^{2D}$  com a Equação 4.3, corroborando a aplicabilidade da Equação 4.3 na condição ar. Porém, na condição água, os valores de  $E_2^{2D}$  são muito diferentes dos valores de  $E_1^{2D}$  e, ao mesmo tempo, são similares a ambos:  $E_1^{2D}$  e  $E_2^{2D}$  na condição ar. Isso indica que o amolecimento aparente do grafeno na condição água obtido através do ajuste da Equação 4.3 é, de fato, um artefato que resulta da não aplicabilidade (inadequação) da Equação 4.3 naquela condição. Nas Figuras 51 e 52 mostramos os ajustes dos dados na condição água com as Equações 4.3 e 4.4 respectivamente de modo a enfatizar a diferença dos ajustes.

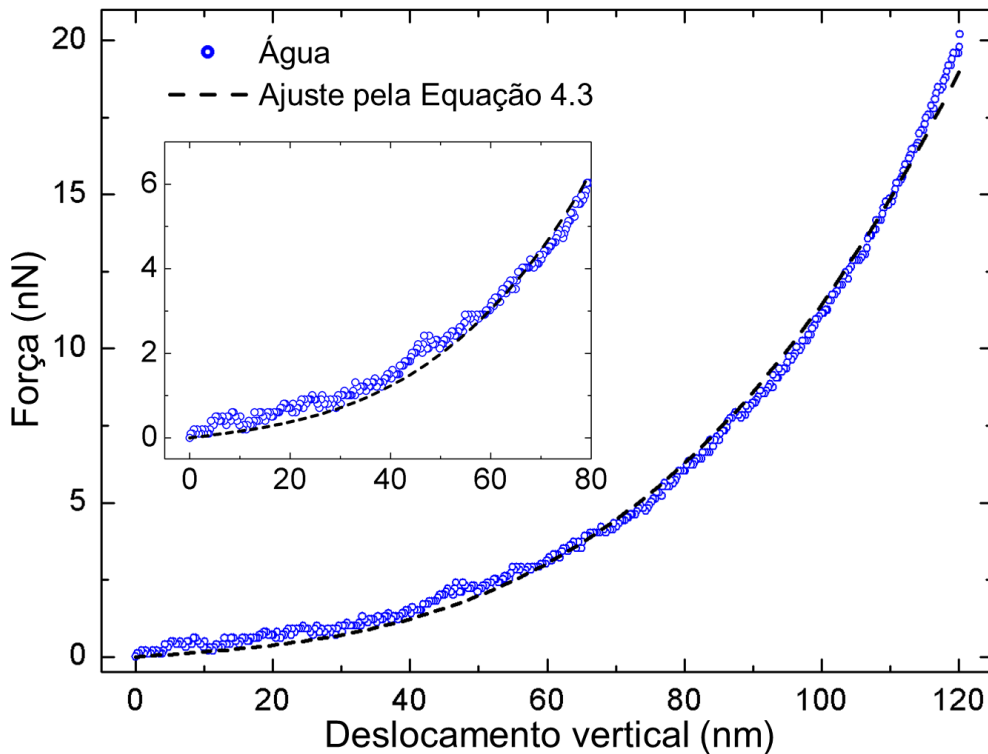


Figura 51 – Ajuste dos dados na condição água pela Equação 4.3.

#### 4.1.4 Modelo

A fim de entender os mecanismos físicos que dão origem à fenomenologia que aparece nas Figuras 38, 49 e 50, estabelecemos uma colaboração com o professor Hélio Chacham do Departamento de Física da UFMG e os professores Alan Barros Oliveira,

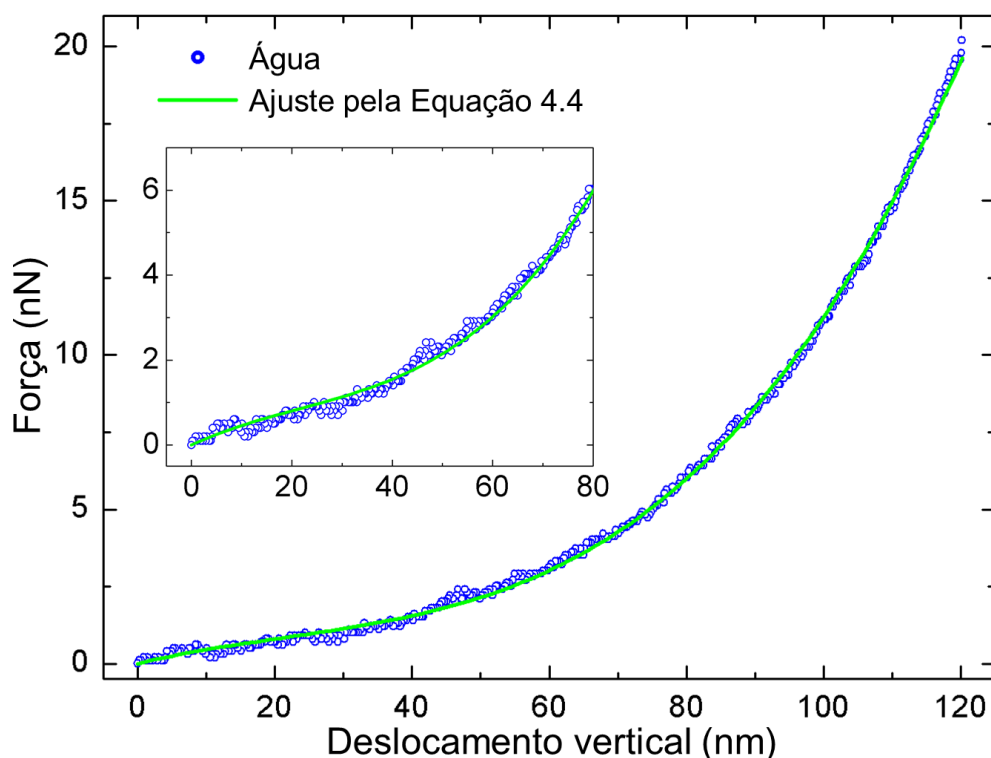


Figura 52 – Ajuste dos dados na condição água pela Equação 4.4.

Matheus J. S. Matos e Ronaldo J. C. Batista do grupo *nano* do Departamento de Física da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Eles simularam com dinâmica molecular uma camada de grafeno suspenso e retangular com dimensões de 21,55 nm e 21,59 nm, com os átomos da borda mantidos fixos. O tamanho do grafeno simulado foi limitado por razões computacionais, mas as principais conclusões podem ser extrapoladas para o caso experimental como descrito adiante.

O grafeno simulado foi intencionalmente comprimido ao longo das direções  $x$  e  $y$  do seu plano por *strains*  $s_x = 2,4\%$  e  $s_y = 2,2\%$  respectivamente. Tal compressão simula qualitativamente o esperado efeito de dobra/enrugamento do grafeno. A camada de grafeno é empurrada para baixo por uma sonda de formato parabolóide, assim como mostrado na Figura 53. Dois experimentos de indentação distintos foram simulados: no primeiro caso (Figura 53A), nenhuma pressão adicional foi aplicada ao grafeno a não ser a da sonda. Essa situação é para simular as condições experimentais do canal microfluídico preenchido com ar, onde ambos os lados da membrana de grafeno estão à pressão ambiente. No segundo caso (Figura 53B), uma pressão hidrostática de 30 atm foi aplicada ao grafeno no sentido oposto da força aplicada pela sonda. A razão de tal pressão adicional é simular o efeito das forças capilares da água na membrana de grafeno quando o canal está preenchido com água. Deve ser notado que a pressão aplicada é 4 ordens de magnitude maior que o valor estimado nas condições experimentais<sup>5</sup>. Contudo, isso é necessário para contrabalancear o pequeno

<sup>5</sup> A estimativa experimental foi feita através da Equação C.3 presente no Apêndice C.

tamanho da camada de grafeno simulada (para mais informações sobre a metodologia da dinâmica molecular, vide Anexo B). Apresentamos os resultados das duas simulações na Figura 54A, estando o caso sem pressão aplicada à membrana em vermelho e com em azul.

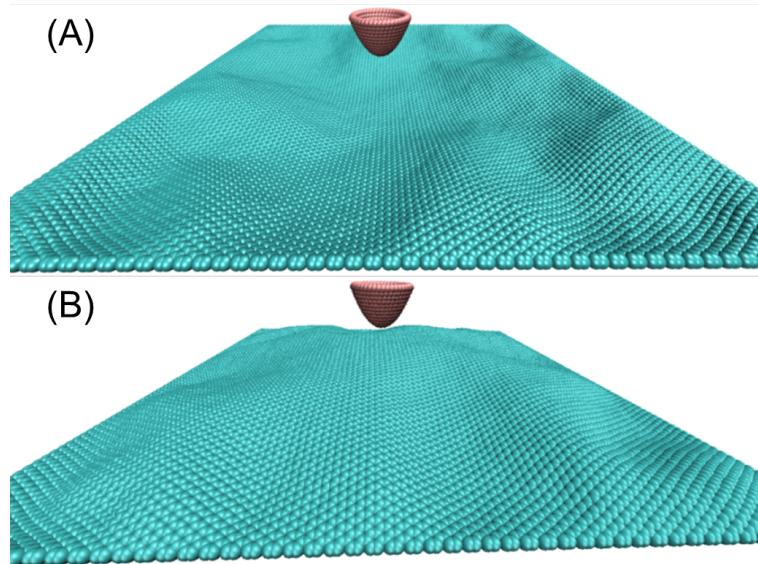


Figura 53 – Ambas as imagens são *frames* das simulações nos dois casos simulados: (A) sem e (B) com pressão, de modo a demonstrar o efeito de desdobramento da membrana devido à pressão aplicada.

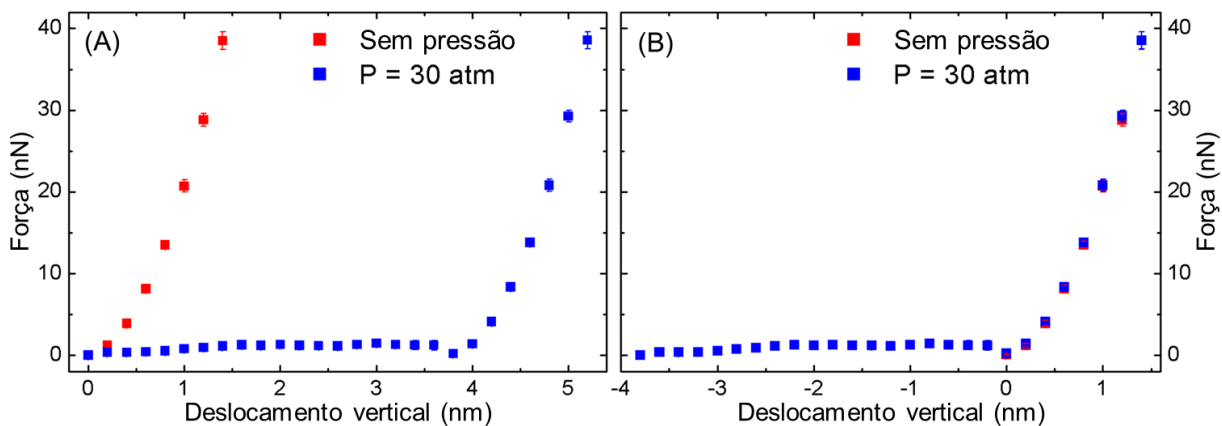


Figura 54 – (A) Gráfico de uma nanoindentação teórica (simulada) sem pressão (vermelho) e com pressão (azul) aplicada à membrana de grafeno. (B) Translação lateral da curva com pressão (azul) mostrando o mesmo comportamento qualitativo dos dados experimentais (Figura 50).

Nos resultados da Figura 54A, que mostra a força aplicada pela sonda como função do deslocamento vertical  $\delta$  da sonda, a origem do deslocamento ( $\delta = 0$ ) foi definida como a posição da sonda na qual a força restauradora da camada de grafeno foi detectável (acima de um limite de 0,5 pN). Ambas curvas das simulações na Figura 54A, com (azul) e sem (vermelho) pressão aplicada são bem distintas. Porém, se a curva com pressão (azul) for transladada por um  $\Delta\delta$  de -3,9 nm, como mostrado na Figura 54B, ambas as curvas se

tornam quase perfeitamente superpostas. Isso é similar ao caso experimental (Figuras 49 e 50), o que sugere que o mecanismo físico no experimento e simulação estão relacionados.

A respeito do mecanismo físico que conduz à fenomenologia da Figura 54, propomos que a resposta mecânica da simulação com pressão aplicada é caracterizada por dois regimes distintos, o primeiro entre  $\delta = 0$  e  $\delta = 3,9$  nm, e o segundo para deslocamentos verticais maiores que 3,9 nm. O primeiro regime, que chamamos “geométrico”, começa em  $\delta = 0$  numa situação onde devido à pressão aplicada, o grafeno inicialmente comprimido forma um “bojo” ao se desdobrar parcialmente (Figura 53B). Enquanto a sonda desce comprimindo o bojo, ela progressivamente muda a concavidade do grafeno abaixo dela. Porém, nesse regime ela ainda não causa uma tensão física na membrana, pois a área total da membrana é maior que a área da janela devido ao *strain* compressivo inicial e é mantida aproximadamente constante nesse regime. Em outras palavras, nesse regime a mudança morfológica provocada pela sonda não altera a célula unitária e/ou as distâncias interatômicas do grafeno, apenas muda a posição dos átomos. Isso se mantém até o limite do regime geométrico, no qual o bojo “para cima” é substituído por um cone “para baixo”. Somente após esse(a) limite(configuração) o grafeno será fisicamente tensionado, no que consideramos como início do segundo regime. A condição para esse início pode ser estimada se modelarmos o bojo para cima como um parabolóide e considerarmos que o bojo inicial e o cone final tem a mesma área:

$$s_x + s_y > \frac{\pi (\Delta\delta)^2}{(1 + \sqrt{2})^2 A} \quad (4.6)$$

onde  $s_x$  e  $s_y$  são as componentes de *strain* do grafeno,  $\Delta\delta = 3,9$  nm é o deslocamento vertical da sonda e  $A$  é a área da janela. O lado direito da Equação 4.6 se torna 0,018, o que satisfaz a inequação e é próximo dos valores individuais de  $s_x$  e  $s_y$ , como esperado, pois, a compressão somente desdobra a componente radial do grafeno. Para mais informações sobre a origem da Equação 4.6, vide Anexo C.

Como já mencionado, o tamanho do grafeno simulado é limitado por razões computacionais a um valor muito menor que o caso experimental. Isso requer a aplicação de pressões na simulação que são muito maiores que o valor real da pressão capilar experimental. Contudo, a ordem de grandeza da força aplicada pela sonda no limite do regime geométrico,  $F \approx PA$ , é a mesma (da ordem de 1 nN) em ambos, experimento e simulação. Para mais informações sobre a simulação, vide Anexo B.

O processo/modelo proposto acima, de desdobramento/desenrugamento da membrana de grafeno através de uma pressão aplicada, também explica a variação na dispersão de altura nas imagens de AFM com ar e água no canal apresentados na Figura 39. Ilustramos isso (para um caso unidimensional por simplicidade) na Figura 55. Da maneira como a dispersão de altura é calculada (Equações 4.1 e 4.2), seu valor é diretamente proporcional

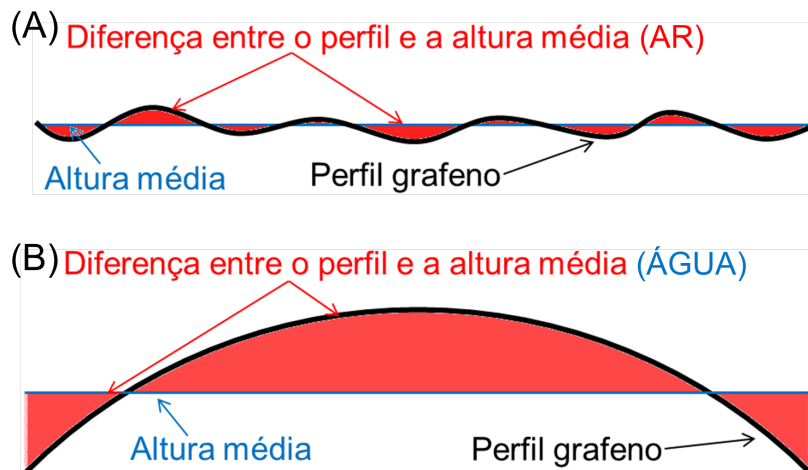


Figura 55 – Ilustração mostrando como o efeito de desdobramento/desenrugamento da membrana de grafeno através de uma pressão aplicada também explica a variação na dispersão de altura nas imagens de AFM com ar e água no canal apresentados na Figura 39.

à área entre o perfil da membrana de grafeno e a altura média desse perfil<sup>6</sup> (área vermelha na Figura 55). Se a presença da água induz uma pressão extra na membrana inicialmente enrugada/amassada (com dobras), é esperado que parte dessas dobras/enrugamentos se desfça e ocorra um aumento em sua área efetiva. Como consequência, a membrana com a nova área, estendida/maior, apresentaria uma maior dispersão de altura, como de fato observado na Figura 39.

#### 4.1.5 Mapas Raman

A fim de encontrarmos uma evidência experimental do processo de desdobramento (desenrugamento), fizemos mapas Raman em uma membrana de grafeno com ar e água no canal microfluídico. Na Figura 56A(B) e C(D) apresentamos mapas da largura das bandas G e 2D com ar (água) no canal, respectivamente. Cada mapa tem  $40 \times 40$  medidas (espectros). As larguras foram obtidas usando um ajuste Lorentziano. Escolhemos uma área de  $21 \times 21$  espectros no centro da membrana para evitar o sinal da borda de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e observamos que as larguras de ambas bandas G e 2D diminuem na presença de água. Neste momento, vale a pena retornarmos à Figura 40 no final da Seção 4.1.1. É importante notar que o espectro Raman da membrana de grafeno é totalmente reversível depois que a água seca. Isso implica que nem ligações químicas ou falhas estruturais permanentes estão acontecendo como consequência da presença da água. Por conseguinte, a diminuição da largura das bandas G e 2D da membrana de grafeno quando em contato com a água tem que estar relacionada com dopagem (transferência de carga entre água e grafeno) ou

<sup>6</sup> Para o caso real bidimensional,  $R_a$  e  $R_q$  são proporcionais ao volume entre a superfície da membrana de grafeno e o plano que representa sua altura média.

efeitos de *strain*.

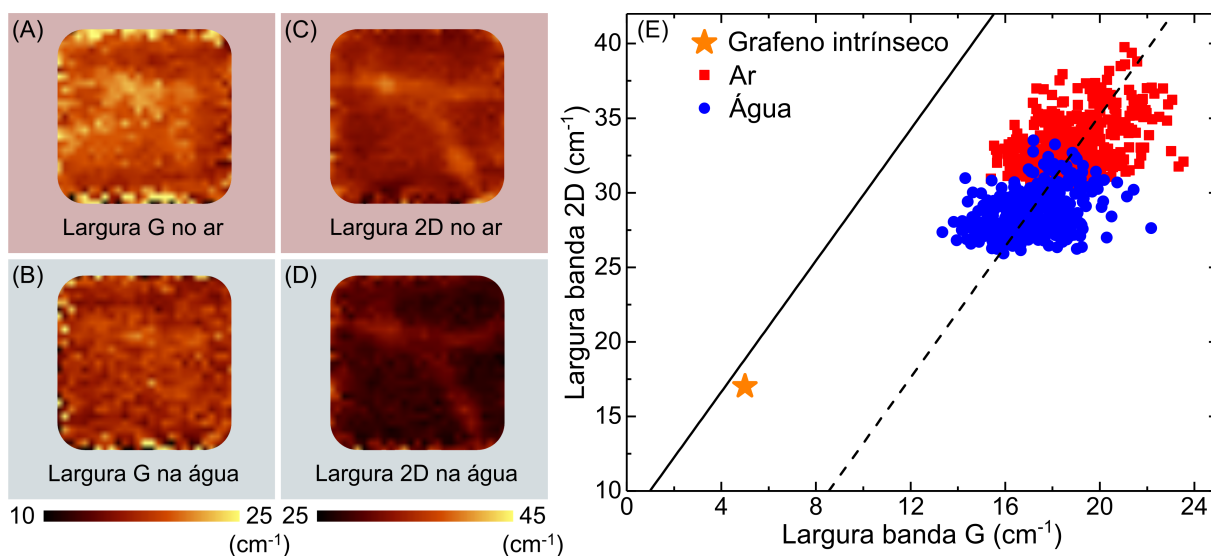


Figura 56 – Mapas Raman da largura da banda G com (A) ar e (B) água no canal e da largura da banda 2D com (C) ar e (D) água no canal. (E) Gráfico da largura da banda 2D  $\times$  largura da banda G para avaliar o *strain* local nas membranas de grafeno. A linha sólida foi extraída do Neumann e outros [84] e a linha tracejada é um guia para os olhos em nossos dados. Ambas as linhas tem a inclinação de 2,2.

Antes de entrar em uma discussão detalhada dos resultados na Figura 56, nós devemos primeiramente considerar alguns pontos: (1) Grafenos suspensos obtidos por esfoliação mecânica (grafenos esfoliados suspensos) apresentam menor largura da banda 2D e uma maior largura da banda G quando comparados com grafeno esfoliado depositado em um substrato de  $\text{SiO}_2$  [85]. O mesmo comportamento também é esperado para o grafeno CVD. (2) Das e outros demonstraram a variação da posição e largura das bandas G e 2D em função da dopagem [86]. Eles mostraram que as larguras de ambas bandas G e 2D mudam drasticamente com concentrações de dopagem até  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . A largura da banda G diminui significativamente com a dopagem na faixa de  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , mas permanece constante se ela aumenta além de  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Por outro lado, a banda 2D, nas mesmas condições que acabamos de mencionar, apresenta um aumento na largura quando comparado com um grafeno não dopado, também mostrando uma saturação da largura quando a dopagem atinge  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  [87]. (3) Em uma publicação recente [84], Neumann e outros mostraram que podemos obter informação sobre a variação de *strain* local e do nível de “planicidade” de uma membrana de grafeno ao analisarmos a correlação entre a largura das bandas G e 2D (Figura 56E). Neste trabalho os autores concluem que a correlação da largura das bandas G e 2D tem uma assinatura da distribuição estatística dos *strains* locais e ao traçar um gráfico dessa correlação é esperado que os dados sigam uma linha com inclinação de 2,2 [84, 88]. A linha sólida mostrada na Figura 56E foi extraída do trabalho deles e a tracejada é um guia ao olho para nossos dados. A estrela representa a largura intrínseca das

bandas G e 2D, o que significa que quanto mais longe da estrela, mais dobrado/enrugado o grafeno está.

Tendo em vista a discussão dos três pontos acima, concluímos que as larguras das bandas G e 2D vão mudar de forma diferente com respeito a dopagem e *strain*. Sumarizando, dopagem diminui a largura da banda G e aumenta a largura da banda 2D enquanto variações nanométricas de *strain* vão aumentar ou diminuir a largura das duas bandas simultaneamente. Em outras palavras, uma mudança no *strain* local pode fazer a largura das duas bandas aumentar ou diminuir, dependendo se a variação *strain* é extensiva ou compressiva. Na Figura 57 ilustramos com setas o comportamento esperado para nossos dados (mesmo gráfico da Figura 56E) sob influência de dopagem e *strain*.

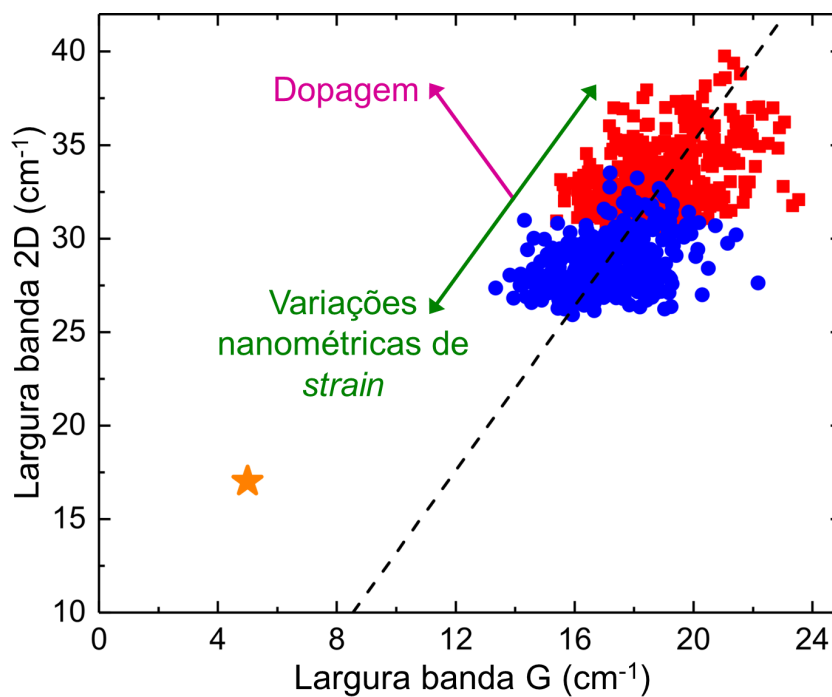


Figura 57 – Mesmo gráfico da largura da banda 2D  $\times$  largura da banda G presente na Figura 56E com setas ilustrando o comportamento esperado para nossos dados sob influência de dopagem e *strain*.

Analisando as Figuras 56 e 57, observamos que o efeito da água nos espectros Raman da membrana de grafeno é a diminuição de ambas as larguras das bandas G e 2D. Como explicado acima, esse comportamento é mais consistente com uma variação de *strain* local da membrana do que de um efeito de dopagem. Adicionalmente, pela Figura 40 temos que a razão das intensidades da banda 2D pela banda G,  $I(2D)/I(G)$ , muda de 1,80 para 1,60 [86]. Isso indica que alguma transferência de carga pode estar acontecendo, mas essa pequena diminuição frente à diminuição da largura de ambas as bandas G e 2D (Figura 56E) também indica que o principal efeito/mecanismo ocorrendo/acontecendo é a variação nanométrica de *strain*. Da mesma forma, fazendo uma análise equivalente à da largura das bandas com a posição dos centros (frequências) das mesmas, temos que embora

ossos dados indiquem uma pequena flutuação/variação na dopagem quando o canal está com ar ou com água, os efeitos observados são majoritariamente relacionados à variações de *strain* local. Para mais informações sobre a análise das posições vide Apêndice B.

Concluindo, a análise dos mapas Raman sugerem fortemente que a membrana de grafeno parece se tornar menos dobrada/enrugada na presença da água, dando suporte ao nosso modelo de desdobraimento da membrana.

#### 4.1.6 Discussão

Variações em propriedades mecânicas advindas de enrugamentos e desenrugamentos (dobras e desdobramentos) já foram observadas na literatura quando defeitos são criados controladamente em uma membrana de grafeno suspensa. Experimentos mostraram que uma membrana de grafeno enrugada tem sua dureza reduzida quando comparada com uma membrana esticada (*flat state*) [89,90]. Criando defeitos de uma forma controlada (até uma certa densidade de defeitos), a área superficial do grafeno é reduzida, resultando em um aumento da dureza do mesmo [89,90]. O mesmo comportamento foi observado também quando uma pressão muito alta é aplicada a uma membrana de grafeno suspensa [91]. Quando uma pressão grande o suficiente ( $\Delta P > 1 \text{ atm}$ ) é aplicada, um estado de transição é atingido, no qual um aumento significativo da área superficial do grafeno é observada, resultando em um aumento da dureza do grafeno [92,93]. Esse processo de esticamento é associado com o desdobraimento/desenrugamento das dobras/rugas da membrana.

No nosso caso, a água aplica uma pequena pressão positiva (poucos kilopascal) na membrana; o suficiente para promover um aumento efetivo em sua área pelo desenrugamento/desdobraimento da mesma, mas a pressão não é grande o suficiente para esticar completamente a membrana. Esse fato explica porque o módulo de Young 2D efetivo da membrana se mantém o mesmo quando ar ou água preenche o canal microfluídico, mas, ao mesmo tempo, ele cria um aparente amolecimento da membrana a pequenas forças de compressão.

Em materiais 2D, é esperado que flutuações fora do plano afetem suas propriedades mecânicas [94–97]. Portanto, esperamos que uma fenomenologia similar deva também ser observada com membranas feitas de outros materiais bidimensionais. No caso de membranas mais espessas (maior espessura), contudo, a redução das rugas/dobras podem causar uma redução ou até o desaparecimento do efeito que observamos.

#### 4.1.7 Conclusão

Neste trabalho mostramos que um objeto possui diferentes comportamentos mecânicos quando em contato com fluídos diferentes (ar e água). Devido a um mecanismo de desdobraimento/desenrugamento, para pequenas forças aplicadas as membranas de grafeno

parecem estar mais macias quando uma de suas faces está em contato com água do que com ar. Este regime de aparente amolecimento pode se estender por dezenas de nanômetros em deformações na direção fora do plano da membrana, algo que pode afetar criticamente os princípios operacionais de dispositivos microfluídicos. Consequentemente, concluímos que os desenhos e operações de quaisquer dispositivos microfluídicos de membranas devem levar em consideração tal efeito.

Os resultados nesta seção, “Ensaio mecânico - Água”, foram publicados dia 22 de Maio de 2018 na revista ACS Nano [98].

## 4.2 Ensaio mecânico - Ácido oleico

A fim de estudar como seria o comportamento das propriedades mecânicas do grafeno suspenso quando em contato com outros líquidos, com diferentes tensões superficiais, nós realizamos ensaios mecânicos preenchendo o canal microfluídico com ácido oleico (*oleic acid*, OA), um líquido apolar. Tínhamos como objetivo principal verificar se nossos resultados e conclusões sobre o comportamento do sistema estudado com água poderiam ser extrapolados para quaisquer líquidos.

Os ensaios foram realizados no microscópio Park utilizando sondas do modelo NSC-36 Al Bs (os mesmos que listamos no início da Seção 4.1). Assim como fizemos no estudo com a água, realizamos medidas de AFM no modo contato intermitente, medimos a dispersão de altura e estudamos as propriedades mecânicas do grafeno quando em contato com o OA através de FS ou nanoindentação.

### 4.2.1 Dispersão de altura

Na Figura 58 mostramos imagens de topografia de uma mesma membrana com (A) ar e (B) OA no canal. Podemos observar que quando o OA preenche o canal, assim como no caso da água (Figura 38), a membrana fica com um aspecto estufado, mais alta. Contudo, analisando os perfis de altura em (C) e (D) correspondentes aos perfis destacados em vermelho em (A) e (B) respectivamente, vemos que o OA estufa a membrana de grafeno mais do que a água.

Esse comportamento é esperado, pois em ensaios preliminares, de modo a avaliar a molhabilidade do canal pelo OA, percebemos que ao inserir o líquido no canal, dependendo da quantidade/volume de líquido, o OA vaza pelas janelas não cobertas por grafeno, algo que nunca aconteceu nos ensaios com água. Isso pode ser explicado pela sua tensão superficial ( $\approx 32,5 \text{ mN/m}$  [99])<sup>7</sup> que é menor que a da água ( $\approx 72,8 \text{ mN/m}$  [99]), logo sua

<sup>7</sup> Os valores da tensão superficial estão aproximados pois eles são dependentes da temperatura e em nossos experimentos não fazemos o controle da última. Os valores apresentados são referentes à temperatura de 20 °C.

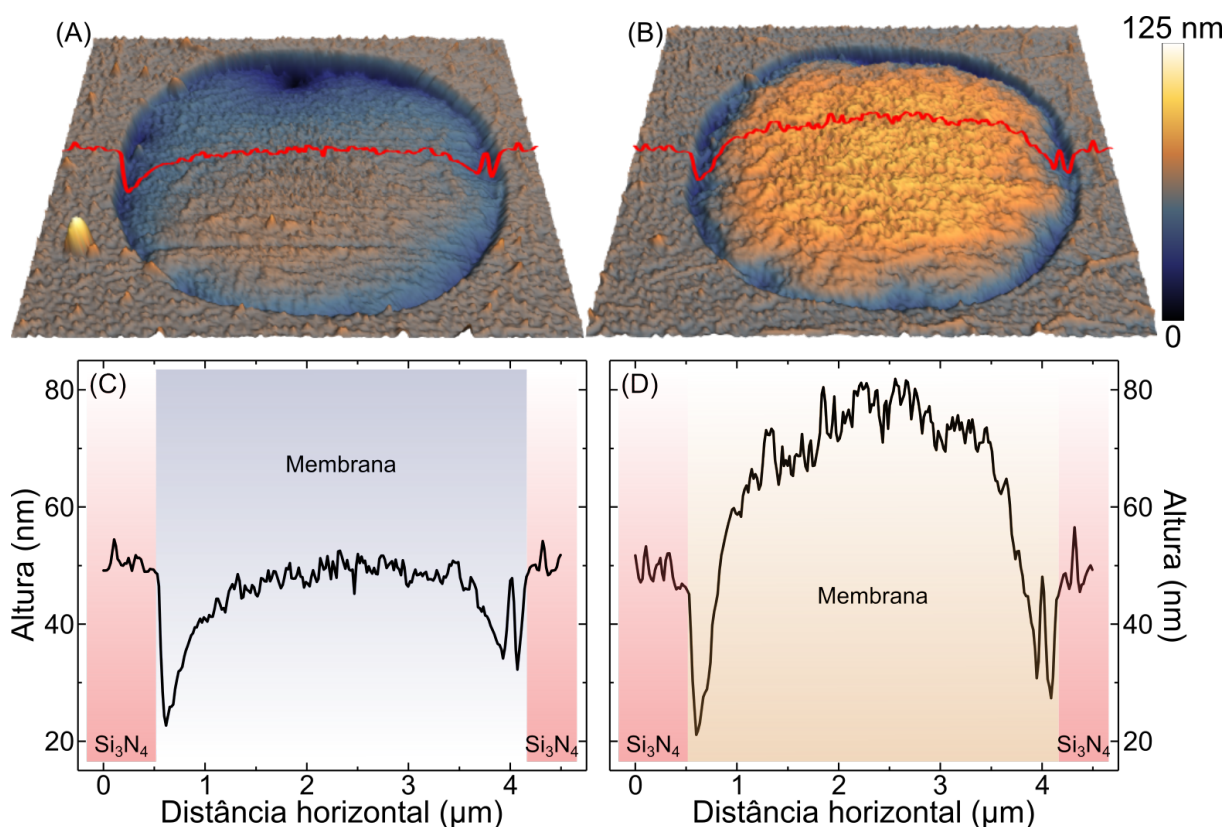


Figura 58 – Imagens de AFM no modo contato intermitente da mesma membrana com (A) ar e (B) OA no canal. (C) e (D) são os perfis de altura representados em vermelho em (A) e (B) respectivamente.

coesão molecular não é suficiente para formar um menisco sobre as janelas do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (como a água). De fato esse é inclusive um fator complicador ao se trabalhar com esse líquido. Nos mapeamentos das membranas suspensas de grafeno, enquanto avaliamos quais membranas estão aptas a serem estudadas (intactas e limpas), diferentemente da água, para o OA temos um critério adicional que é a membrana ter as duas primeiras vizinhas também intactas. Dessa forma, garantimos que o grafeno a ser estudado não seja contaminado/sujo por cima pelo OA advindo da janela ao lado.

Além disso, temos um segundo fator complicador que é o fato do OA não secar. Portanto, é difícil conseguir medir as mesmas membranas com ar no canal e após com OA, pois para cada canal temos somente uma chance de mapeamento antes do OA. Justamente, observe na Figura 59 que enquanto medimos a dispersão de altura de seis membranas com o canal preenchido com OA, só conseguimos medir a mesma membrana com ar no canal (antes) em uma delas. Nessa figura também apresentamos novamente os resultados para a dispersão de altura da água (Figura 39A) de modo a compararmos os dois casos.

Os resultados na Figura 59 mostram que todas as membranas medidas com OA apresentaram uma dispersão de altura maior que qualquer outro meio no canal, seja ar ou água. Tendo como base a natureza do cálculo da dispersão de altura ( $R_a$  ou  $R_q$ , Equações

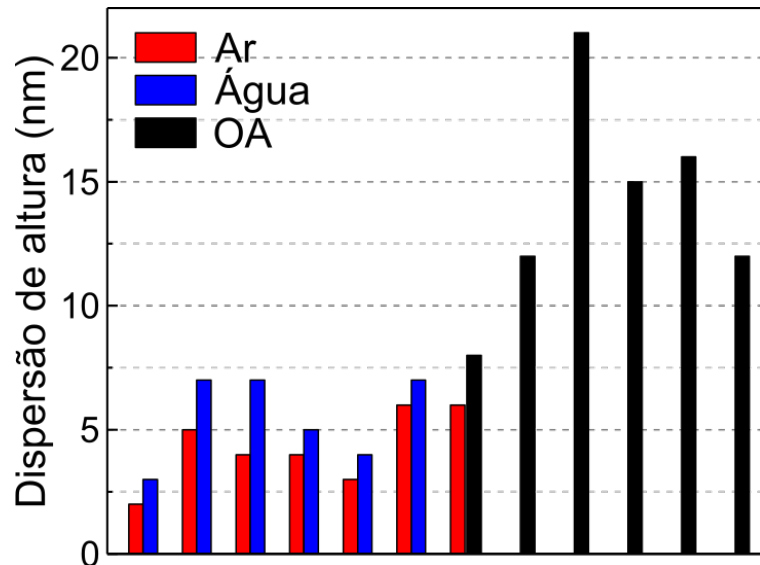


Figura 59 – Resultado das dispersões de altura  $R_q$  feitas para as membranas com ar e OA no canal. Os seis primeiros resultados, que envolvem ar e água, são os mesmos encontrados na Figura 39 e foram repetidos aqui a fim de comparação.

4.1 e 4.2 respectivamente) como ilustrado na Figura 55, quanto mais estufada a membrana ficar, maior será sua dispersão de altura. Portanto isso explicaria os resultados observados na Figura 59.

#### 4.2.2 Propriedades mecânicas do grafeno

Nesta seção apresentamos os resultados das medidas de FS que fizemos em uma mesma membrana com ar e OA no canal. Nosso objetivo, assim como no estudo da água, era extrair as propriedades mecânicas do grafeno e estudar se tais propriedades são alteradas pela presença do OA no canal.

Na Figura 60 apresentamos as duas curvas de força “cruas” feitas no centro de uma mesma membrana com ar (vermelho) e OA (preto) no canal. Percebemos três diferenças entre essas curvas:

- A posição inicial, o primeiro ponto na direita, das duas curvas está ligeiramente diferente/deslocado: 546 nm para o ar e 527 nm para o OA (19 nm de diferença). Isso se deu simplesmente por escolhermos posições verticais iniciais diferentes para as duas situações, sem impacto em nossas interpretações posteriores, pois consideramos em nossa análise somente os dados a partir do contato sonda-amostra (como demonstrado na Figura 44).
- O primeiro ponto de contato sonda-amostra, representado pelas setas de mesma cor das curvas, foi diferente para as duas. Contudo, como a posição inicial das curvas também é diferente, vamos assumir que após o começo das curvas, a sonda desloca

quantidades diferentes para os dois casos: 185 nm para o ar e 221 nm para o OA (36 nm de diferença).

- Após o primeiro contato (interação atrativa) a curva no ar (vermelha) indica que rapidamente a sonda já deflete para cima, comportamento esperado de uma interação repulsiva. Ela apresenta o mesmo comportamento da curva no ar para o caso da água (Figura 47). Já a curva no OA (preta), além de o contato ser tão abrupto que os dados apresentam uma descontinuidade clara, após o contato a deflexão permanece negativa (interação atrativa) por aproximadamente 210 nm (região destacada em amarelo).

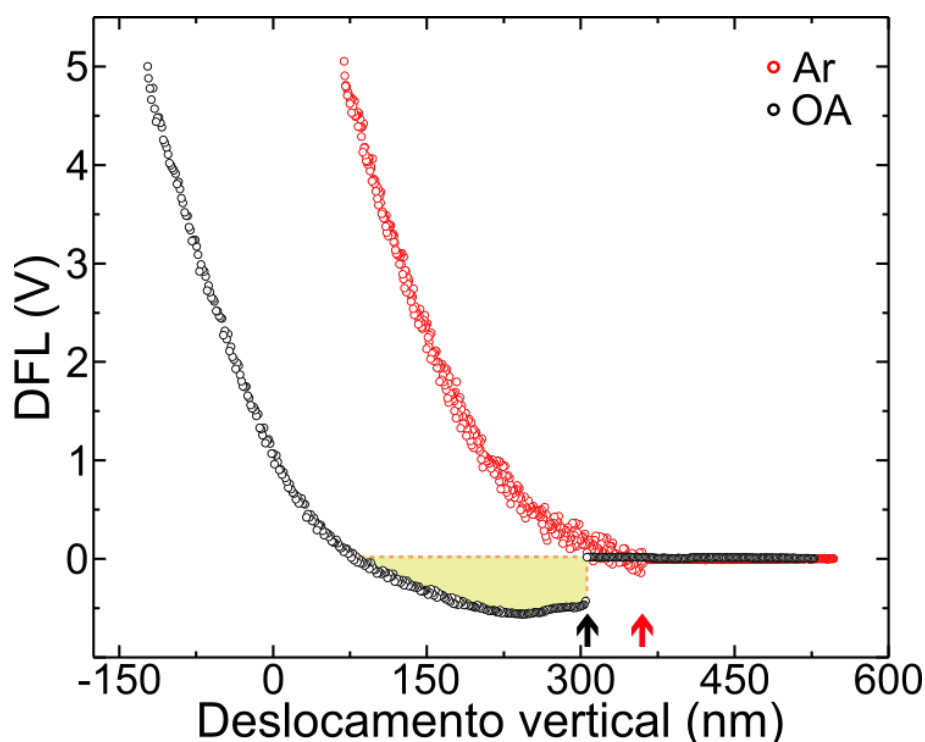


Figura 60 – Duas medidas de FS “cruas” feitas no centro de uma mesma membrana com ar (vermelho) e OA (preto) no canal microfluídico enterrado. As setas indicam o ponto de início da interação sonda-amostra para cada curva e a região em amarelo indica a deflexão negativa da alavanca (interação atrativa).

A última observação sobre a Figura 60 indica que a interação entre o OA e a sonda é muito atrativa. Isso também foi observado durante o imageamento por AFM.

Na Figura 61 mostramos as mesmas curvas da Figura 60 após o tratamento dos dados. Comparando o deslocamento vertical máximo e, conseqüentemente, a força máxima nessa figura com os do estudo da água (Figura 48), vemos que ambos foram maiores. Isso é devido a dois fatos: a membrana na qual realizamos os experimentos de FS para o OA tem um “raio médio” de  $\approx 2,9 \mu\text{m}$ , ao passo que para a água era  $\approx 1,65 \mu\text{m}$  e a sensibilidade das sondas utilizadas em cada caso era diferente.

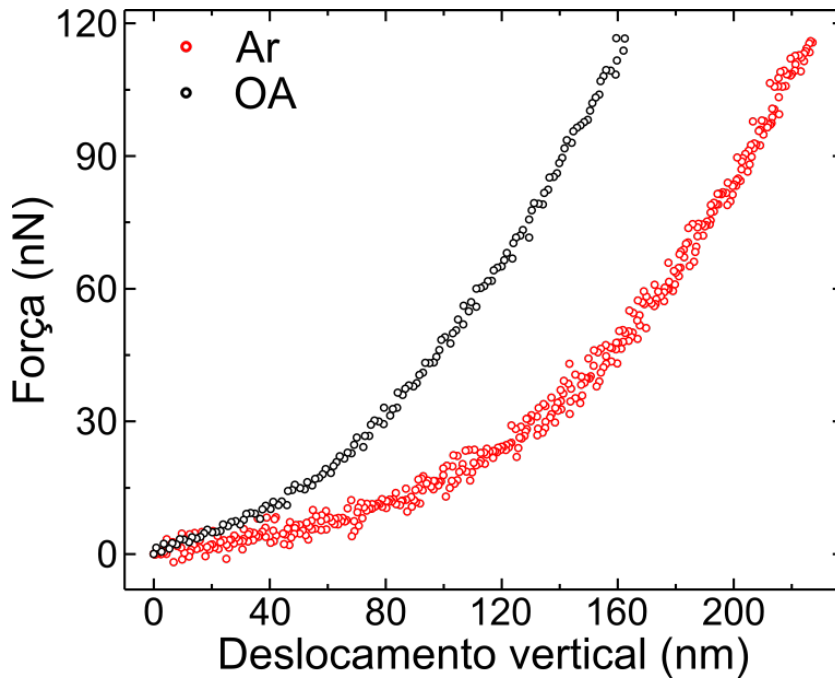


Figura 61 – Gráfico de Força  $\times$  Deslocamento vertical obtido dos experimentos de nanoindentação realizados no centro de uma membrana de grafeno com ar (vermelho) e OA (preto) no canal microfluídico.

Entretanto, a principal diferença entre o estudo do OA e água é que enquanto no estudo da última tínhamos um amolecimento aparente do grafeno, com o OA tudo indica que temos um endurecimento aparente: para um mesmo valor de força na Figura 61 o deslocamento vertical com ar é maior que o OA. Fazendo uma analogia ao estudo de molas, ao aplicarmos a mesma força em duas molas, se uma deforma mais que a outra temos que a rigidez elástica da que deforma mais é menor e vice-versa.

Contudo, assim como no estudo para água, ao trasladarmos uma das curvas em direção a outra de modo que os pontos de maior força (ou maior deslocamento) das duas curvas coincidam, o que chamamos de regime de grandes forças, temos o gráfico da Figura 62: as duas curvas se superpõem em uma faixa considerável no regime de grandes forças. Isto indica que, de fato, o endurecimento do grafeno devido ao OA é aparente, sendo novamente um artefato da medida e que a dureza do grafeno, grandeza intrínseca, permanece inalterada.

Assim como no estudo para a água, também fizemos ajustes nas duas curvas utilizando a Equação 4.3 proposta por Lee e outros [9]. Apresentamos as curvas juntamente com os ajustes na Figura 63. Como usualmente, a Equação 4.3 ajusta muito bem os dados da curva com ar. Porém, para a curva com OA, mesmo a olho nú podemos notar que no regime de pequenas forças ela não ajusta bem. Isso faz sentido ao pensarmos que o regime de pequenas forças é também o regime no qual os parâmetros extrínsecos dominam. Como o endurecimento aparente devido ao OA é um fator extrínseco, é de se esperar que

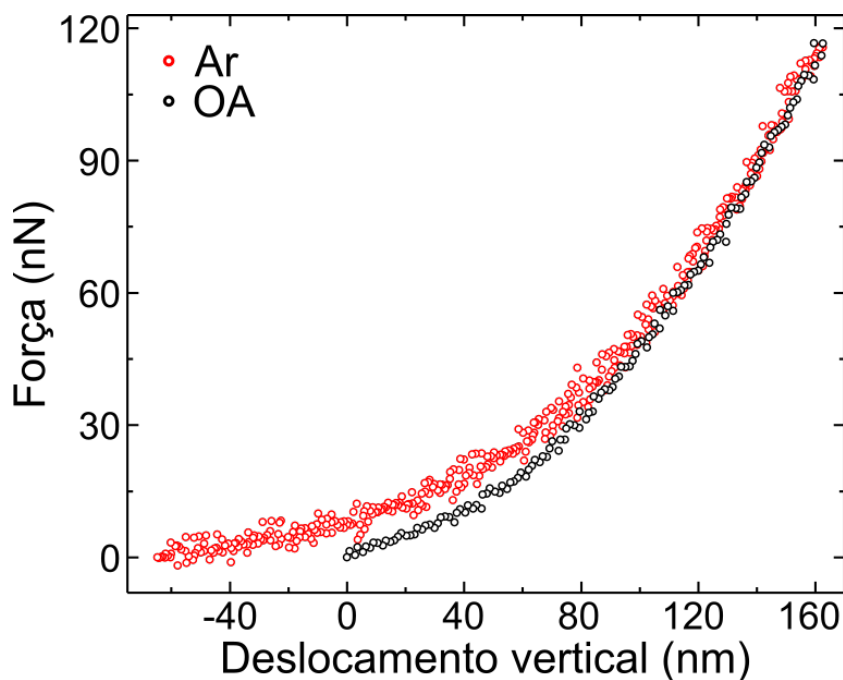


Figura 62 – Mesmo gráfico da Figura 61 com a curva de nanoindentação do sistema com ar transladada 64,76 nm para a esquerda.

o ajuste nessa região não seja bom. Os valores dos parâmetros  $\sigma_0^{2D}$  e  $E_1^{2D}$  obtidos nos ajustes mostrados na Figura 63 estão na Tabela 2.

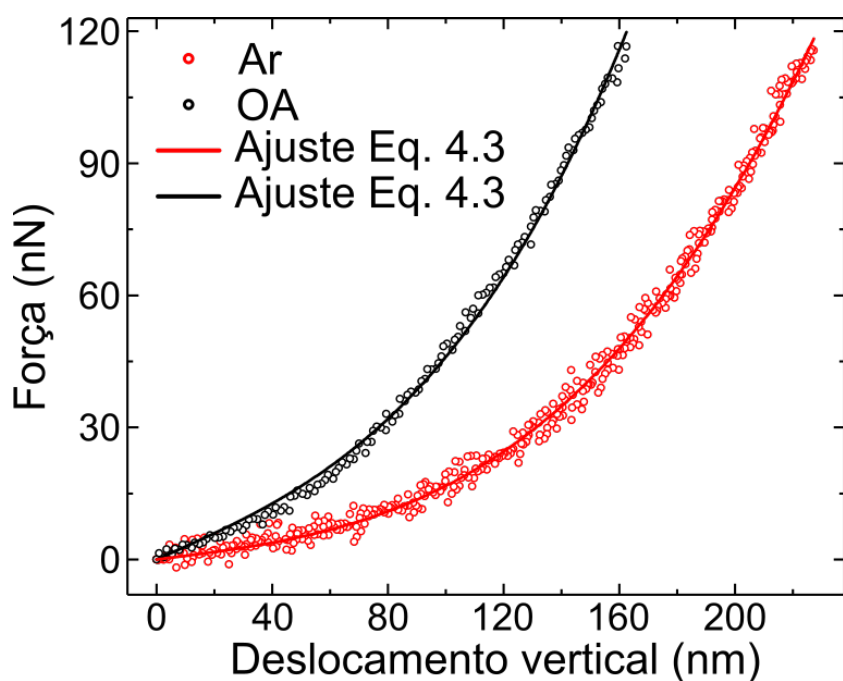


Figura 63 – Mesmo gráfico da Figura 61 juntamente com os ajustes obtidos através da Equação 4.3.

Os valores de  $\sigma_0^{2D}$  e  $E_1^{2D}$  para o **ar** estão de acordo com os nossos resultados para o **ar** no estudo da água (Tabela 1) e, conseqüentemente, com os resultados encontrados

na literatura [81, 83, 98]. Além disso, observamos que como nossa análise qualitativa do endurecimento aparente na Figura 61 sugeria, o resultados dos ajustes também indicam um endurecimento do grafeno quando o canal é preenchido com OA; ambos os parâmetros dos ajustes aumentaram.

Tabela 2 – Valores de  $\sigma_0^{2D}$  e  $E_1^{2D}$  obtidos pelos ajustes pela Equação 4.3 mostrados na Figura 63.

	$\sigma_0^{2D}$ (N/m)	$E_1^{2D}$ (N/m)
<b>Ar</b>	0,0261	77,31
<b>OA</b>	0,0926	153,89

### 4.2.3 Discussão

Tendo em vista a originalidade de nosso estudo da interação do grafeno suspenso com líquidos sem a presença de um substrato, fica difícil uma comparação direta de nossos resultados com a literatura ou mesmo a busca de algum modelo fenomenológico já utilizado. Além disso, como vimos na Figura 63 e conseqüentemente na Tabela 2, o OA apresenta um endurecimento aparente, o contrário do que vimos para o mesmo sistema com água. Contudo, assim como no último caso, ao trasladarmos uma das curvas em direção à outra de modo que os pontos de maiores força coincidam as duas curvas se sobrepõe durante uma faixa considerável (Figura 62). Isso indica da mesma maneira que o endurecimento aparente é um artefato da medida.

Inicialmente, tentamos utilizar o mesmo modelo fenomenológico utilizado para a água, Equação 4.4, porém não funcionou. Os valores obtidos para os parâmetros ajustados ( $\sigma_0^{2D}$ ,  $E_2^{2D}$  e  $\Delta\delta$ ) não condiziam com as condições experimentais. Dessa forma, fez-se necessário a criação de outro modelo fenomenológico.

A hipótese atual é um modelo unidimensional criado pelo professor Helio Chacham e que está ilustrado na Figura 64. Por simplicidade, este modelo ainda não possui a contribuição das rugas do grafeno, por isso a representação retilínea da membrana. Em 64A temos a situação na qual a sonda pressiona o grafeno suspenso sobre o ar no canal e em 64B sobre o OA. A diferença entre as duas situações é que em 64B consideramos que além da pré-tensão existente na membrana, existe também uma força de adesão entre o grafeno+OA e a sonda. Em outras palavras, consideramos que o grafeno+OA se adere fortemente à sonda como se tentasse engoli-la (como uma fagocitose celular). Tal adesão/atração seria responsável pela manutenção da alavanca da sonda em uma deflexão negativa, como a região destacada em amarelo na Figura 60.

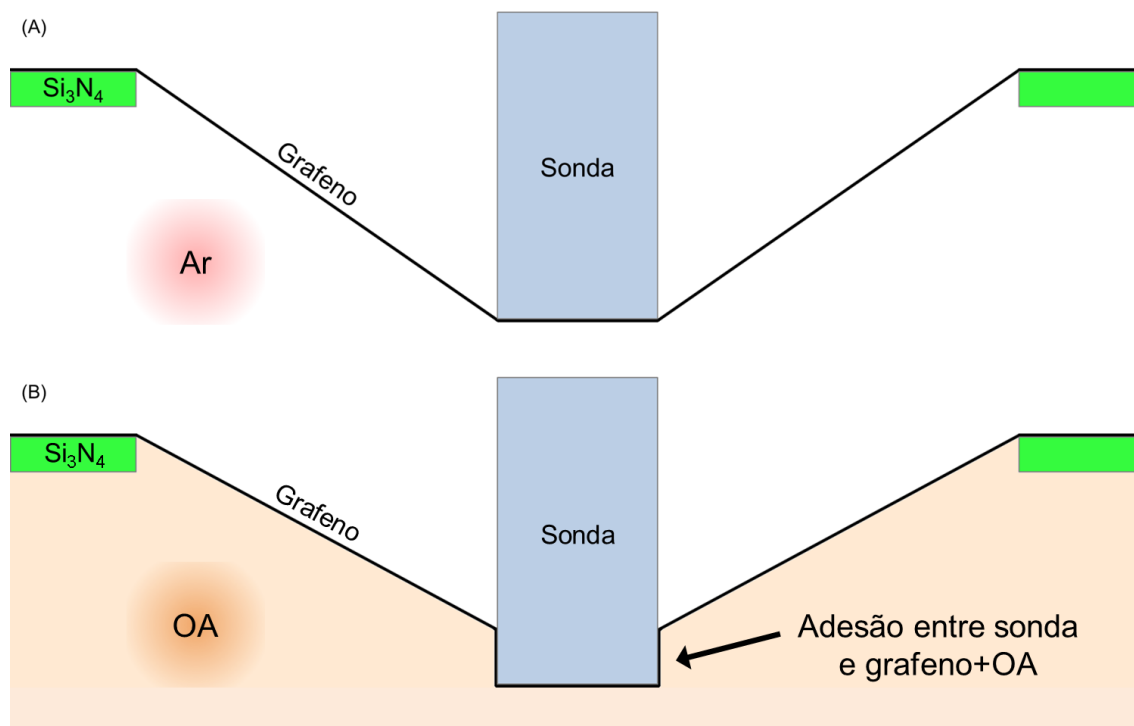


Figura 64 – Ilustração do modelo fenomenológico: (A) situação com ar no canal microfluídico e (B) com OA no mesmo.

Os primeiros cálculos deste modelo estão qualitativamente de acordo com os experimentos e atualmente o professor Alan Barros Oliveira (UFOP) está ajustando as simulações computacionais para o mesmo.

### 4.3 Ensaios ópticos - Água

Durante as medidas realizadas para conclusão do trabalho apresentado na Seção 4.1 surgiu a ideia de fazer um estudo óptico da interface de interação água-grafeno. Nosso objetivo inicial era verificar se água e grafeno se tocam na interface, contudo, embora esse objetivo não tenha sido alcançado diretamente/satisfatoriamente, observamos/verificamos alguns fenômenos ópticos interessantes que serão descritos adiante. Os ensaios ópticos foram realizados em colaboração com o Dr. Eliel Gomes da Silva Neto, na época doutorando no Laboratório de Espectroscopia Raman da UFMG.

Por ensaios ópticos queremos dizer que vamos apresentar medidas de microscopia óptica e espectroscopia Raman nas membranas de grafeno suspenso com ar e água no canal microfluídico. Utilizamos dois equipamentos semelhantes nos ensaios/medidas:

- Espectrômetro confocal Witec Alpha 300 RA, pertencente ao laboratório LCPNano da UFMG.

- Espectrômetro confocal Witec Alpha R, pertencente ao laboratório MackGraphe da Universidade Presbiteriana Mackenzie.

Os experimentos foram realizados em duas configurações, todas com laser de  $\lambda = 532$  nm:

- Objetiva de 100x  $\rightarrow$  Potência  $\approx 1$  mW, utilizada em todas as medidas de somente um espectro (*single spectrum*) e em todos os mapas, com exceção dos mapas da Seção 4.3.3.
- Objetiva de 50x  $\rightarrow$  Potência  $\approx 3$  mW, utilizada nos mapas da Seção 4.3.3 e nas medidas em função do tempo.

### 4.3.1 Caracterização e mapeamento

Como o grafeno é praticamente transparente no espectro visível, para verificar se a suspensão das membranas de grafeno foi bem sucedida nós usualmente utilizamos MEV ou AFM. O primeiro é uma maneira rápida, porém invasiva, pois geralmente há deposição de carbono nas regiões medidas (vide quadrado mais escuro na Figura 33B). O segundo é a melhor técnica para verificar a qualidade de limpeza, porém também é invasivo e para não causar dano às membranas a frequência de varredura tem que ser baixa, o que torna as medidas lentas. Com Raman, mais especificamente mapas Raman, nós estabelecemos um protocolo de medidas eficiente em detectar membranas intactas e possivelmente limpas. Devido à baixa potência empregada ( $\approx 1$  mW), consideramos que nossas medidas são não invasivas e também rápidas, mas a última característica é devida ao equipamento Witec. Por exemplo, na Figura 65A mostramos uma imagem de microscopia óptica. A região destacada dentro do retângulo vermelho é onde realizamos o mapa Raman. Na Figura 65B apresentamos o resultado de um dos filtros que podemos fazer com os mapas: ajustamos uma Lorentziana na banda 2D do grafeno e essa figura é a área da mesma. Os mapas identificam bem com um contraste ilustrativo as membranas intactas (quadrados amarelos) e uma medida como essa, na qual verificamos o estado de 19 membranas, leva aproximadamente 7 minutos. Em geral, as áreas das Lorentzianas das bandas G e 2D são os melhores filtros/parâmetros na identificação de membranas intactas.

Na Figura 66 mostramos uma outra plataforma e o mesmo protocolo sendo empregado. Ambos os filtros do mapa realizado dentro do retângulo azul são das áreas das Lorentzianas das respectivas bandas. Dentre as membranas intactas nesse mapa, escolhemos a membrana destacada pela elipse azul. Nela fizemos outro tipo de medida chamado *deep scan* representado pela linha vermelha na imagem de microscopia óptica. Ele consiste de um mapa Raman, porém ao invés de ser no plano XY (plano horizontal) como nas Figuras 65 e 66, ele é um mapa no plano XZ (ou YZ), ou seja, um mapa no plano vertical.

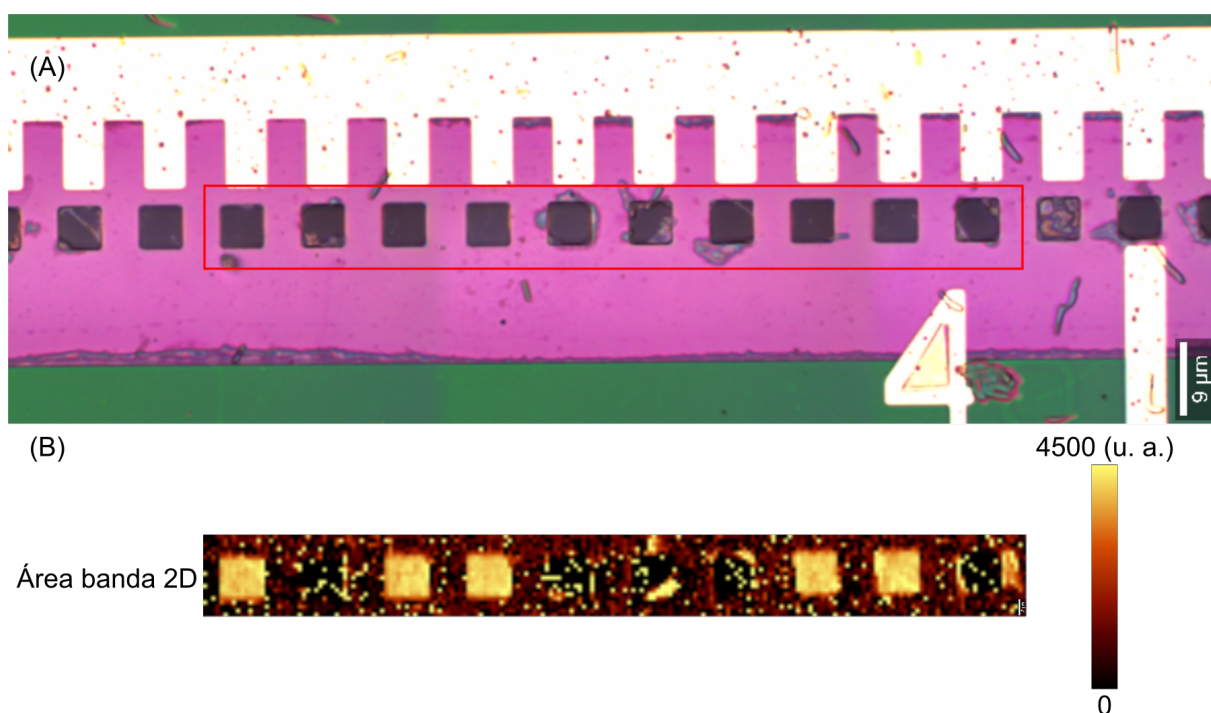


Figura 65 – (A) Imagem de microscopia óptica de uma plataforma com a região onde foi realizado o mapa Raman destacada por um retângulo vermelho. (B) Resultado do filtro Lorentziano no mapa Raman. Essa imagem representa a área da banda 2D.

Apresentamos o primeiro filtro que fizemos com o *deep scan* na Figura 67. Nesta figura não ajustamos Lorentzianas nos espectros. Ao invés disso, integramos as bandas D, G e 2D do grafeno e a banda da água, Figuras 67A, B, C e D respectivamente.

Como podemos ver nas Figuras 67A, B e C, as integrais das bandas do grafeno, (bandas D, G e 2D respectivamente) identificam/localizam muito bem a região ele está. O mesmo acontece para a banda da água, pois é possível notar na Figura 67D o formato triangular do canal onde a água está presente (destacado pelo tracejado branco). A unidade nesta figura, *CCD cts*, representa a intensidade da banda.

Cronologicamente a ideia de utilizarmos o filtro da integral das bandas na caracterização veio primeiro. Contudo, ao ajustarmos uma Lorentziana nas bandas, temos acesso além da área da Lorentziana, que é praticamente a mesma da banda, à posição do centro da Lorentziana (banda) e à sua largura de meia altura, outras duas informações importantes como vimos na Seção 4.1.5. Na Figura 68 mostramos os mesmos *deep scan* da Figura 67, porém com a área da Lorentziana ajustada em cada banda. Além das informações adicionais, o filtro Lorentziano tem uma resolução espacial melhor que o integral ao compararmos a “espessura do grafeno” e a localização da água.

Como sabemos, o grafeno tem a espessura de somente um átomo. Portanto, a espessura que vemos do mesmo nesses mapas é um artefato da medida devido ao volume

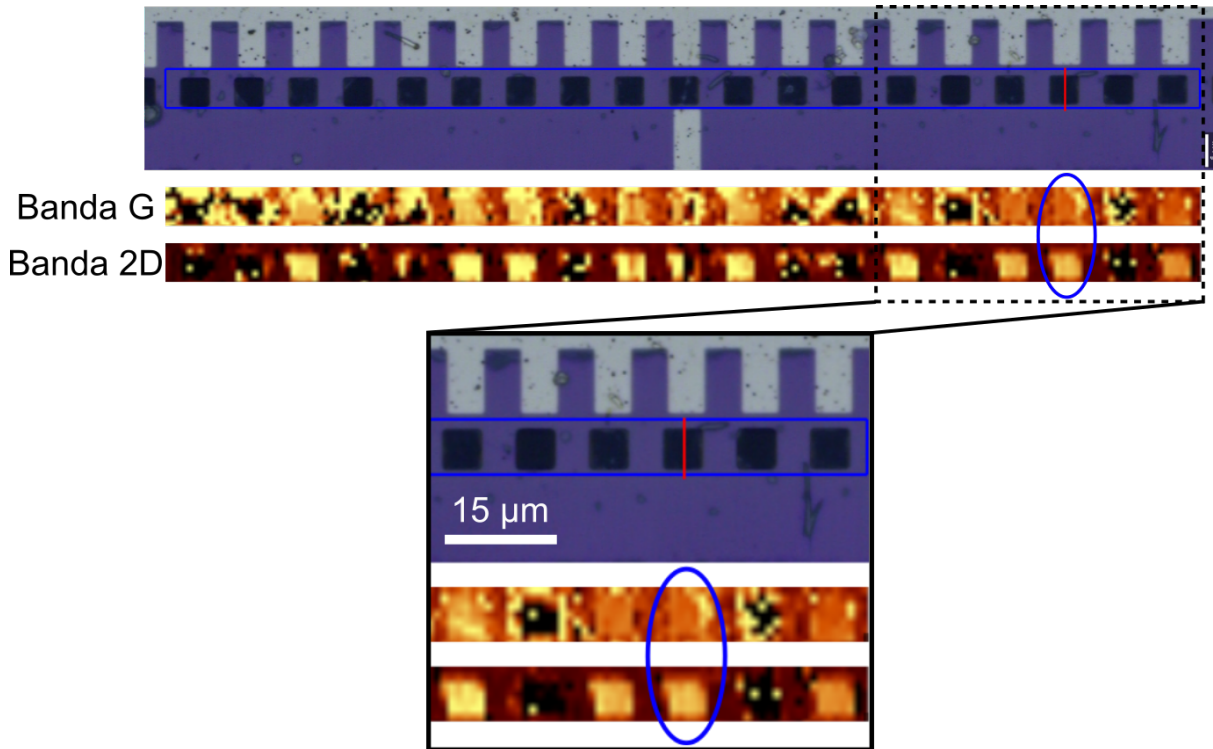


Figura 66 – Imagem de microscopia óptica de uma plataforma com a região em que foi realizado o mapa Raman destacada por um retângulo azul. Abaixo temos os filtros da área da Lorentziana ajustada nas bandas G e 2D do grafeno para identificação das membranas intactas. A elipse azul nos filtros destaca a membrana escolhida e a linha vermelha na mesma membrana na imagem de microscopia óptica resalta a região onde foi realizado o *deep scan*.

focal (volume de interação) do laser não ser ideal/pontual. Podemos inclusive estimar esse volume de interação com esses *deep scan* como veremos adiante. Na Figura 69 ilustramos o processo de formação do artefato na medida no grafeno suspenso. Os *insets* na Figura 69A e B são um recorte do mapa da Figura 68C, área da Lorentziana ajustada na banda 2D. As ilustrações em (A) e (B) correspondem aos pontos representados pelos círculos verdes nos *insets*. Em (A) o foco do feixe está no limiar da membrana de grafeno, logo a partir desse ponto a cada passo para baixo o foco vai penetrando na membrana e cada vez mais luz espalhada consegue passar pelo *pinhole* do microscópio e chegar ao detector. Esse processo atinge seu máximo na configuração em (B), quando a membrana está no centro do volume focal (foco ideal). A partir daí o comportamento é simétrico ao anterior, contudo com a ressalva da atenuação do sinal quando o foco está abaixo da membrana de grafeno.

Nosso objetivo com o *deep scan* era medir se a água toca no grafeno (ou a distância entre eles) quando o canal é preenchido com água. Fizemos essa análise através do perfil de intensidade das bandas, que em outras palavras é um corte nos *deep scan* presentes na Figura 68 apresentando a intensidade de cada pixel em função da profundidade Z. Na

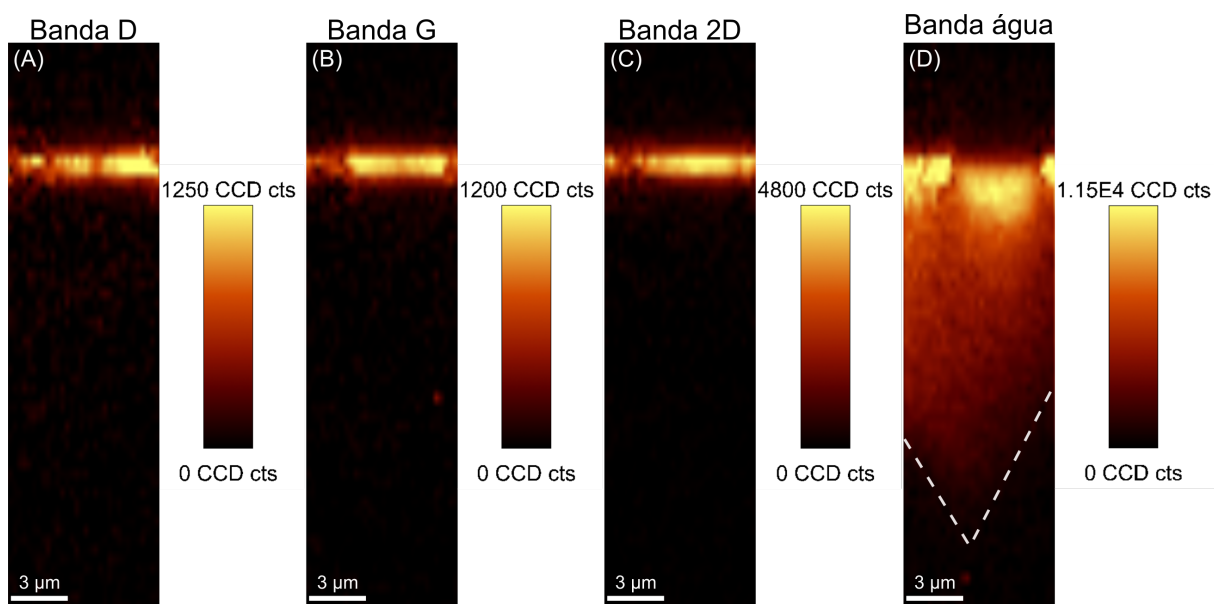


Figura 67 – *Deep scan* na membrana destacada na Figura 66. Em (A), (B), (C) e (D) temos a integral das bandas D, G e 2D do grafeno e da banda da água respectivamente. Em (D) destacamos o formato triangular do canal tracejado em branco.

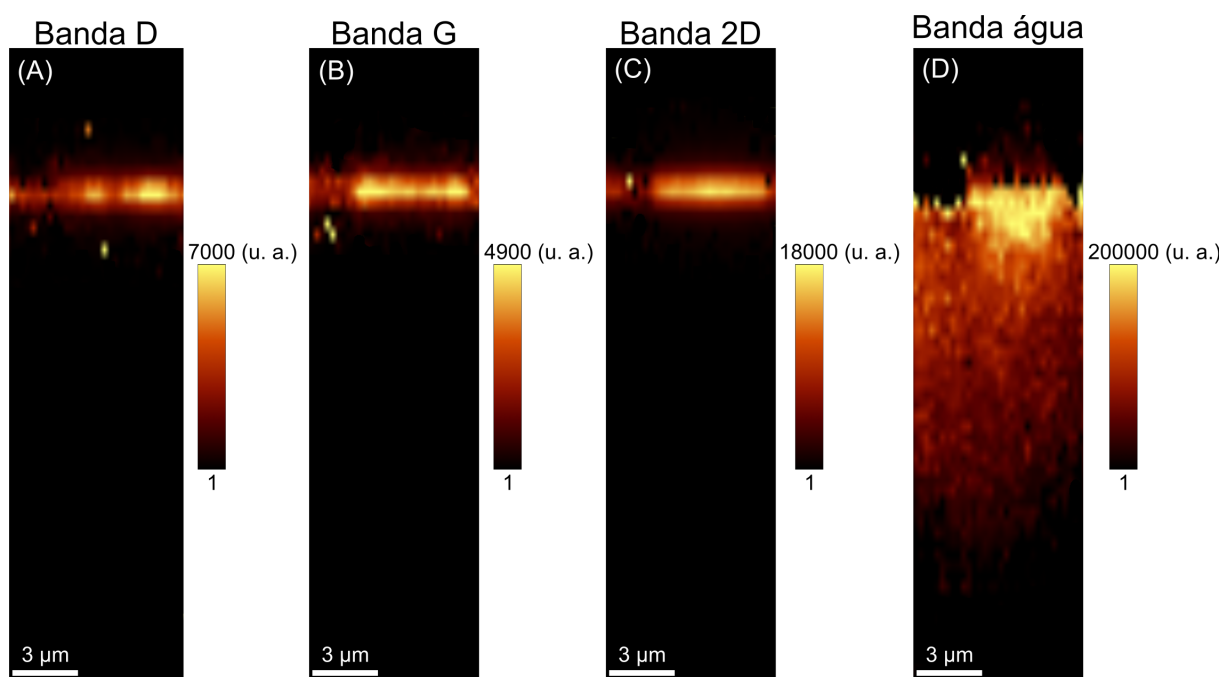


Figura 68 – Mesmo *deep scan* da Figura 67, porém utilizando um filtro Lorentziano. Em (A), (B), (C) e (D) temos a área das Lorentzianas ajustadas nas bandas D, G e 2D do grafeno e na banda da água respectivamente.

Figura 70 temos o perfil de intensidade das bandas G e 2D do grafeno e da banda da água com as intensidades normalizadas de modo a facilitar nossa análise. Vamos ressaltar alguns pontos nessa figura: (1) os perfis de intensidade da banda G e 2D são muito semelhantes, o que ressalta a coerência da análise. (2) A largura de meia altura dos perfis de intensidade

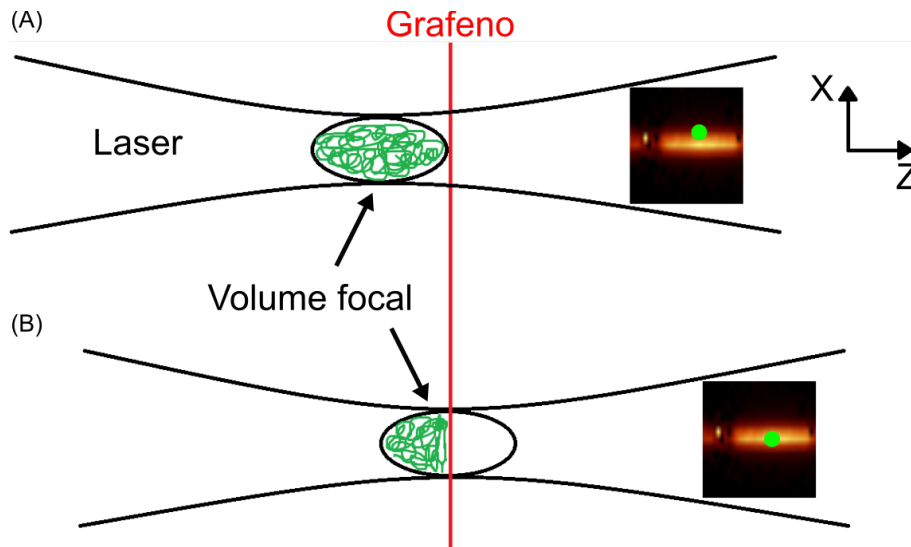


Figura 69 – Ilustração explicando a formação do artefato da espessura do grafeno devido ao volume focal do microscópio confocal utilizado. Os *insets* em (A) e (B) são um recorte do mapa da Figura 68C, área da Lorentziana ajustada na banda 2D. As ilustrações em (A) e (B) correspondem aos pontos representados pelos círculos verdes nos *insets*.

das bandas G e 2D, ilustrada pela barra verde, é de  $1,33 \mu\text{m}^8$  em concordância com a confocalidade do equipamento. Estimamos que um microscópio confocal como o Witec tenha uma resolução confocal (ou resolução em Z) de  $1,18 \mu\text{m}$  quando operando na objetiva de  $100\times^9$ . (3) A barra verde acima dos perfis de intensidade é uma cópia exata da barra na meia altura dos perfis das bandas G e 2D. Isso indica que a distância entre os máximos de intensidade das bandas G e 2D e da água é a mesma distância da largura de meia altura dos perfis de intensidade das bandas do grafeno. Em outras palavras, isso quer dizer que dentro da precisão experimental do equipamento, a água está em contato com o grafeno. Como a cada passo em Z o piezoelétrico do microscópio andava/subia  $200 \text{ nm}$ , podemos garantir que a água está a pelo menos essa distância do grafeno. Essa foi a primeira medida que fizemos para dar suporte à nossa análise presente na Seção 4.1.

### 4.3.2 Interação e rompimento

Mais de uma vez enquanto realizávamos medidas de AFM com água no canal, ele secou. Algo interessante ocorre nesses momentos: a membrana abaixa bastante, como se estivesse sendo sugada para dentro do canal. Na Figura 71A mostramos um exemplo de uma imagem de AFM quando isso acontece. Nela temos uma imagem de topografia, na qual observamos uma região de depressão (azulada) correspondente ao “tempo” no qual a membrana ficou para baixo. Essa imagem foi feita da direita para a esquerda e como

<sup>8</sup> A largura de meia altura dos perfis de intensidade das bandas G e 2D foi obtida por um ajuste Gaussiano.

<sup>9</sup> A resolução de um microscópio óptico é dada pela expressão:  $\text{Resolução} = 2 \frac{\lambda}{NA}$ .

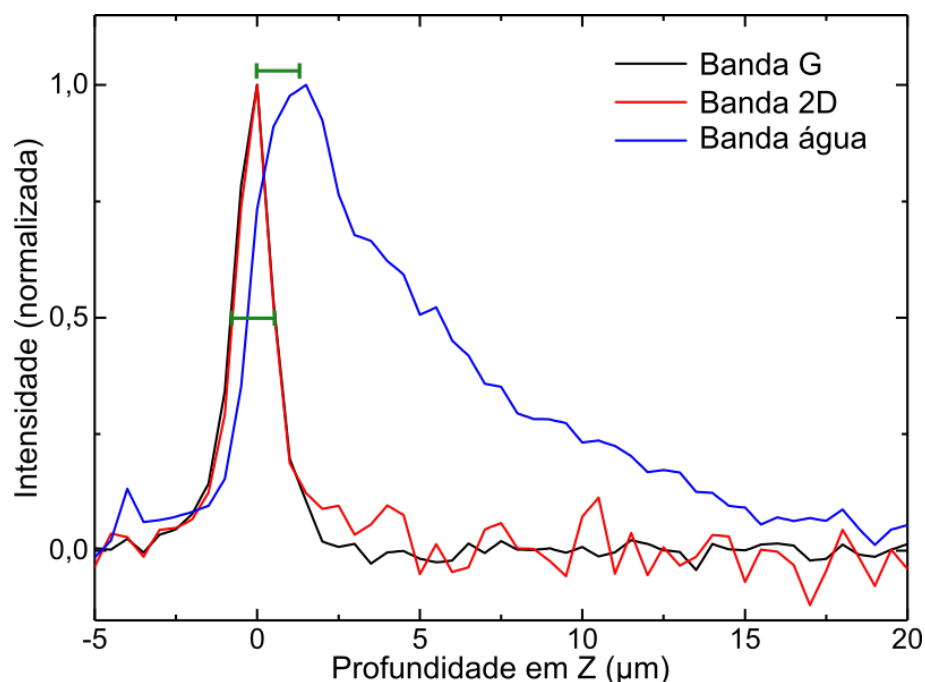


Figura 70 – Perfil de intensidade das bandas G e 2D do grafeno e da banda da água com as intensidades normalizadas. Esses perfis são um corte nos *deep scan* apresentados na Figura 68 apresentando a intensidade de cada pixel em função da profundidade em Z.

o microscópio varreu várias linhas com a membrana nessa situação, isso demonstra que esse processo não é rápido; nessa membrana por exemplo levou aproximadamente 20 s. Na Figura 71B temos um perfil da membrana em 71A, perpendicular à direção da depressão e na região central da membrana, de modo a destacar a profundidade que a membrana chega neste processo. Nossa hipótese é que quando o canal começa a secar, a água em seu interior escoar, se move. Quando isso acontece, a pressão no interior do canal diminui (pois o fluido entra em movimento) e a pressão atmosférica continua a pressionar a membrana para baixo. Contudo, esse processo não danifica o grafeno, ele nunca se rompeu nessas situações (durante uma medida secando). Com isso queremos dizer que a água secar no canal geralmente não rompe as membranas.

Voltando aos *deep scan*, de modo a aproveitar o máximo com o canal preenchido com água fizemos várias medidas sequenciais. Durante o *deep scan* (a medida) posterior ao apresentado nas Figuras 67 e 68 (e conseqüentemente Figura 70) observamos o mesmo comportamento de secagem descrito na Figura 71. Entretanto, nessa medida óptica observamos pela primeira vez um fenômeno físico que ainda não entendemos completamente e que é a motivação das medidas em função do tempo na Seção 4.3.3 adiante: quando o canal seca enquanto uma medida está sendo realizada na membrana (se temos laser incidindo na membrana) a mesma se rompe.

Na Figura 72 apresentamos três espectros realizados em momentos diferentes na

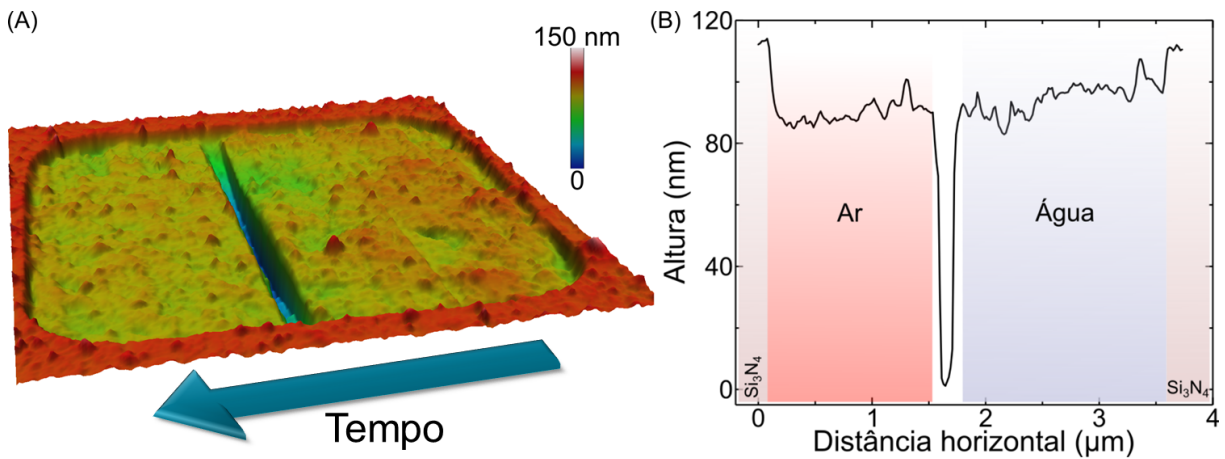


Figura 71 – (A) Exemplo de uma imagem de topografia de AFM quando o canal seca durante uma medida. A região de depressão corresponde ao “tempo” no qual a membrana ficou para baixo. (B) Um perfil da membrana em (A) perpendicular à depressão e na região central da membrana.

membrana estudada nos *deep scan*. Em vermelho temos um espectro antes de adicionarmos água no canal, em azul um espectro de pouco antes da secagem do último, enquanto ainda havia água no mesmo e em verde um espectro logo após a secagem. Podemos notar que enquanto os espectros no ar e água estão de acordo com o esperado (Figuras 34 e 40), o último corresponde ao espectro de grafeno altamente danificado [100].

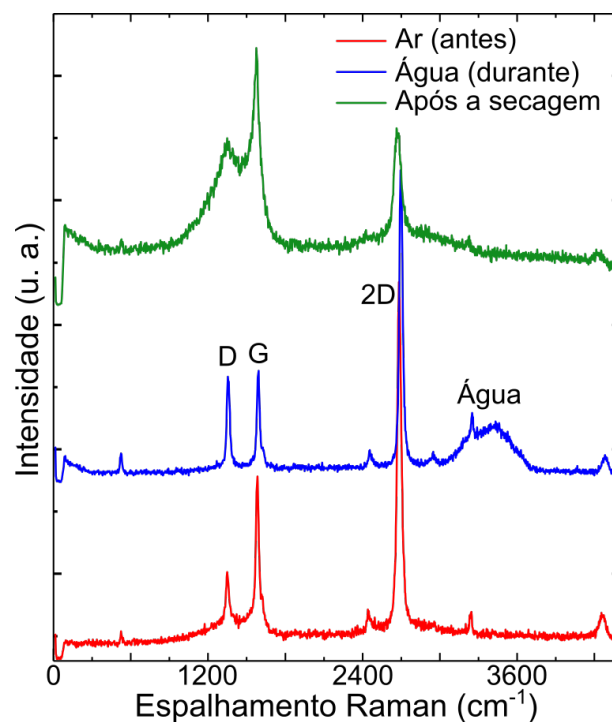


Figura 72 – Espectros Raman durante os ensaios de *deep scan*. Em vermelho temos um espectro com ar no canal, antes da inserção de água no mesmo, em azul um espectro retirado de um *deep scan* da região sobre o grafeno e em verde um espectro uma linha abaixo do azul, após/durante a secagem da água no canal.

Após a indicação de que a membrana fora danificada, realizamos outra medida de microscopia óptica e mapa Raman na mesma região da Figura 66 (retângulo azul na Figura 66 e vermelho na 73). Na Figura 73 mostramos o resultado: a membrana estudada, dentro da elipse azul, de fato rompeu. Das 9 membranas intactas que vemos na Figura 66 antes dos *deep scan*, somente 7 permaneceram intactas.

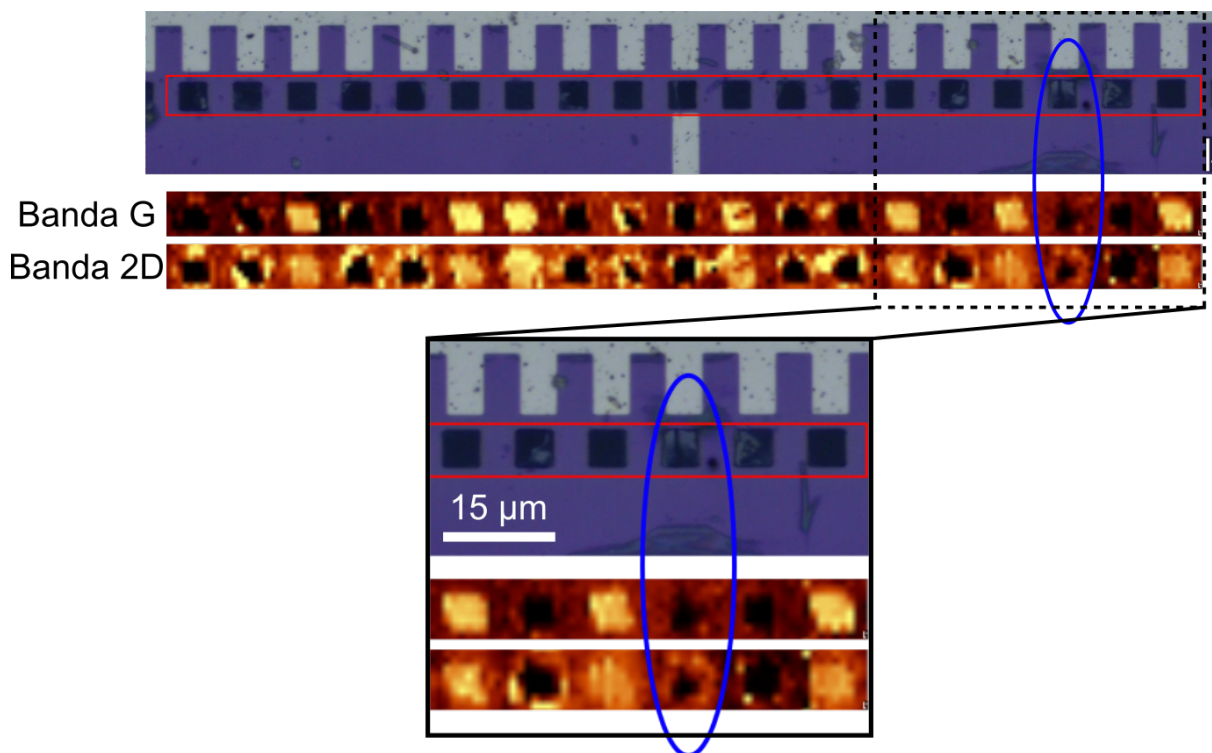


Figura 73 – Imagem de microscopia óptica da mesma região da Figura 66 realizada após a indicação de rompimento do grafeno durante o *deep scan*. Assim como na Figura 66, o mapa Raman foi realizado na região destacada pelo retângulo vermelho. Abaixo temos os filtros da área da Lorentziana ajustada nas bandas G e 2D do grafeno. A elipse azul está destacando a membrana que estávamos estudando e observamos que realmente a mesma se rompeu durante o *deep scan*.

Outra constatação empírica que vale ressaltar é que nenhuma membrana de grafeno suspenso já rompeu durante uma medida de espectroscopia Raman. A potência que utilizamos listada no início desta seção foi justamente calibrada para isso.

Em resumo, observamos que na presença de água e laser/luz a membrana de grafeno se rompe ao secar. Para entender tal fenômeno, decidimos fazer um estudo mais sistemático das alterações no espectro do grafeno durante a dinâmica de mudança do meio no canal, de ar para água e vice-versa (preenchimento com água e sua secagem respectivamente).

### 4.3.3 Medidas em função do tempo

Nas medidas em função do tempo, que vamos chamar doravante de “série(s) temporal(is)”, tínhamos dois objetivos: (1) verificar as mudanças no espectro do grafeno dinamicamente, durante a inserção de água no canal e secagem do mesmo e (2) verificar se a membrana escolhida para o estudo se romperia durante a secagem do canal enquanto a medida estava sendo feita.

Na série temporal, o microscópio mantém a medida de espectroscopia Raman sendo feita em um ponto continuamente, durante o tempo desejado.

Seguindo o mesmo protocolo (Figura 66), escolhemos duas membranas inicialmente intactas e limpas uma ao lado da outra. Na Figura 74 mostramos uma imagem de microscopia óptica da região escolhida destacando as duas membranas. Chamamos as membranas de “amostra” e “controle”, dentro do quadrado vermelho e azul respectivamente.

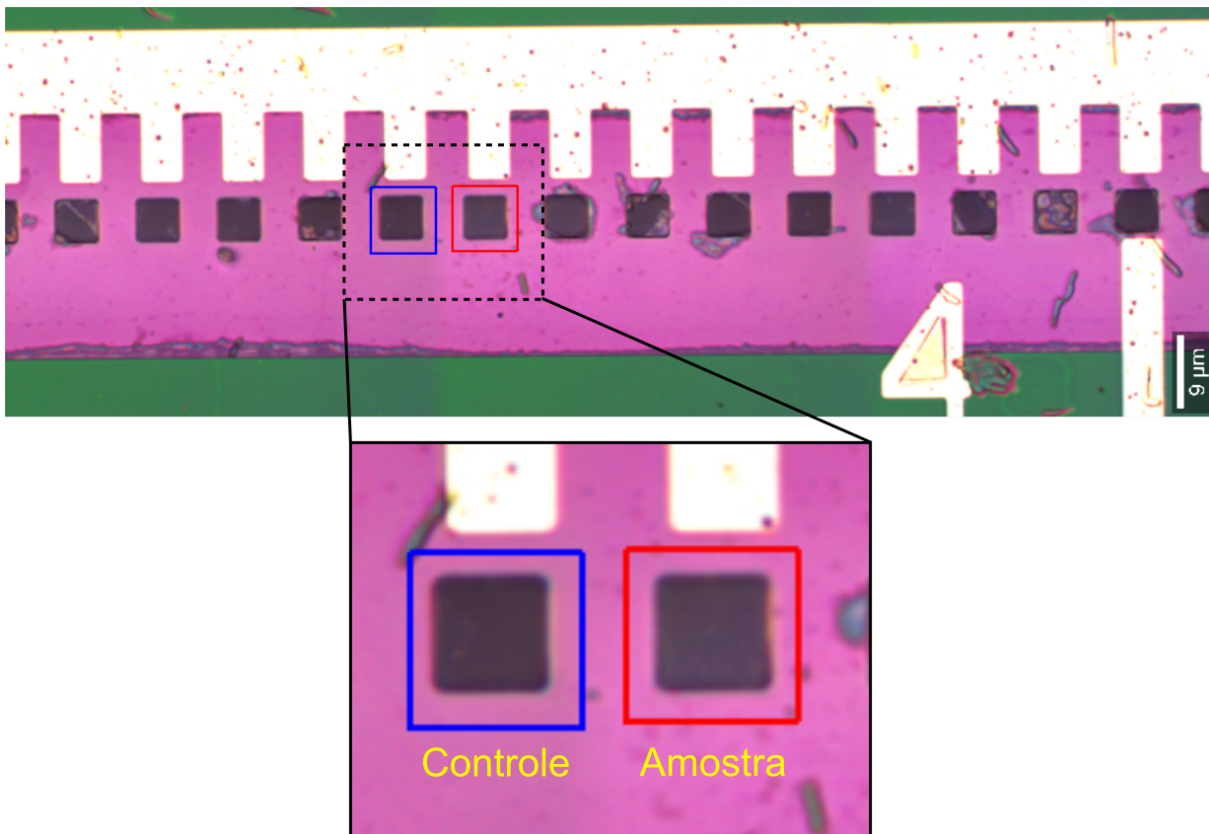


Figura 74 – Imagem de microscopia óptica de uma plataforma destacando as duas membranas escolhidas para fazermos as medidas em função do tempo. Chamamos as membranas de “amostra” e “controle”, dentro do quadrado vermelho e azul respectivamente.

A fim de atingirmos nossos dois objetivos com as séries temporais, realizamos as medidas da seguinte forma:

1. Inicialmente fizemos imageamento por microscopia óptica (Figura 74) e mapas

Raman das duas membranas.

2. Começamos a primeira série temporal na membrana amostra, com ar no canal. Num dado momento, após aproximadamente 1 minuto, inserimos água no canal. Deixamos a medida acontecendo com água no canal durante aproximadamente pouco mais de 1 minuto e desligamos o laser.
3. Após um tempo que julgamos suficiente para o canal secar, aproximadamente 2 horas, verificamos o estado das membranas fazendo imageamento por microscopia óptica e *single spectrum* em cada uma delas.
4. Depois disso começamos a segunda série temporal na membrana amostra, novamente com ar no canal. Da mesma forma, após aproximadamente 1 minuto, inserimos água no canal. Dessa vez, porém, não desligamos o laser. Deixamos a medida acontecendo até a secagem do canal.
5. Após a secagem do canal, fizemos novamente imageamento por microscopia óptica e mapas Raman das duas membranas.

Na Figura 75 apresentamos os mapas Raman iniciais das duas membranas. Como podemos notar, ambas se encontram em estado similares, com as mesmas características espectrais.

Como mencionado, em seguida realizamos a primeira série temporal na membrana amostra e apresentamos o resultado na Figura 76. Nessa imagem o eixo horizontal de todos os gráficos é o mesmo: o tempo de medida. A região com fundo rosa corresponde ao tempo de medida com ar no canal e a região com fundo azul ao tempo com água. Notamos que todas as bandas do grafeno sentem a presença da água, pois todos os parâmetros das Lorentzianas ajustadas, área, centro e largura de meia altura se alteraram na presença da água. A área da banda D aumentou, ao passo que as áreas das bandas G e 2D diminuíram. Além disso, todas as bandas sofreram *blue shift* e a largura de meia altura delas diminuiu.

Após essa primeira série temporal, verificamos o estado das duas membranas estudadas. Na Figura 77 apresentamos os dois *single spectrum* realizados juntamente com dois espectros de antes da série temporal. Comparando os espectros de antes com os depois, ambas se encontravam nas mesmas condições iniciais.

Em seguida, realizamos a segunda série temporal na membrana amostra e apresentamos esse resultado na Figura 78. Nessa figura, novamente o eixo horizontal é comum a todos os gráficos e as regiões em rosa representam o tempo no qual o canal ficou preenchido com ar e em azul quando com água. As alterações espectrais nos nove gráficos foram consistentes com as da primeira série temporal (Figura 76). O segundo degrau, da região azul para a rosa, representa quando o canal secou e, após o canal secar, qualitativamente todas

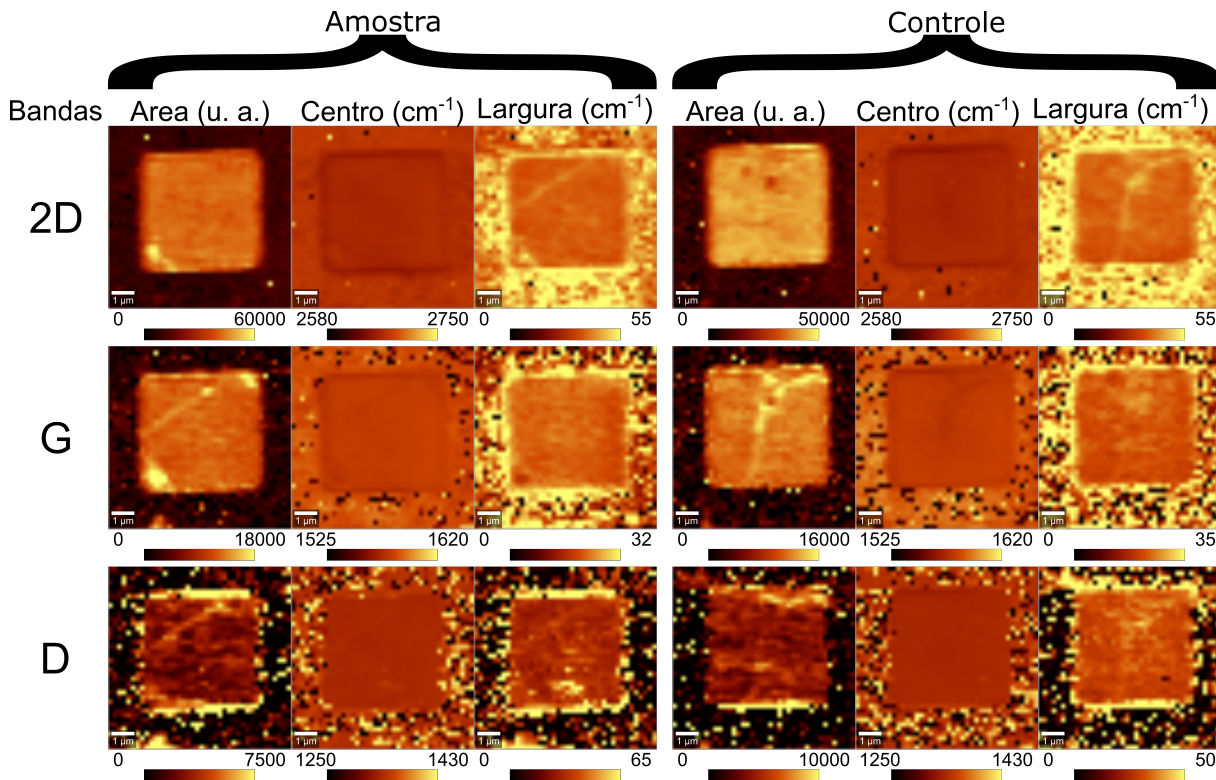


Figura 75 – Mapas Raman das duas membranas escolhidas feitos antes de começarmos os ensaios, de modo a avaliar o estado inicial das membranas.

as medidas foram reversíveis. Inclusive ao focarmos na posição do centro das Lorentzianas, podemos notar que elas tendem ao valor inicial para os tempos mais longos.

Durante o intervalo de tempo em que o canal ficou preenchido com água, a posição do centro das Lorentzianas e a largura de meia altura tiveram um comportamento quase homogêneo. A área, principalmente da banda D não teve um comportamento homogêneo. Podemos notar inclusive um aspecto de oscilação na área da banda 2D.

Notamos também que existe um intervalo de aproximadamente 500 segundos após o canal secar no qual acontece uma mudança espectral mais abrupta, como pode ser mais facilmente verificado na posição do centro e largura de meia altura das bandas. Após esse intervalo, as mudanças acontecem mais lentamente.

Como listamos anteriormente, após a segunda série temporal, realizamos imageamento por microscopia óptica e outros mapas Raman das duas membranas. Na Figura 79 apresentamos o resultado desses mapas e novamente, assim como suspeitávamos, a membrana amostra rompeu ao estar sendo iluminada pelo laser durante a secagem do canal, enquanto a membrana controle se manteve inalterada. Outra informação interessante no mapa da membrana amostra é que o buraco na mesma é praticamente do mesmo tamanho do laser no foco para a objetiva de 50x, aproximadamente  $2 \mu\text{m}$  (como já mencionamos, as séries temporais foram realizadas na objetiva de 50x).

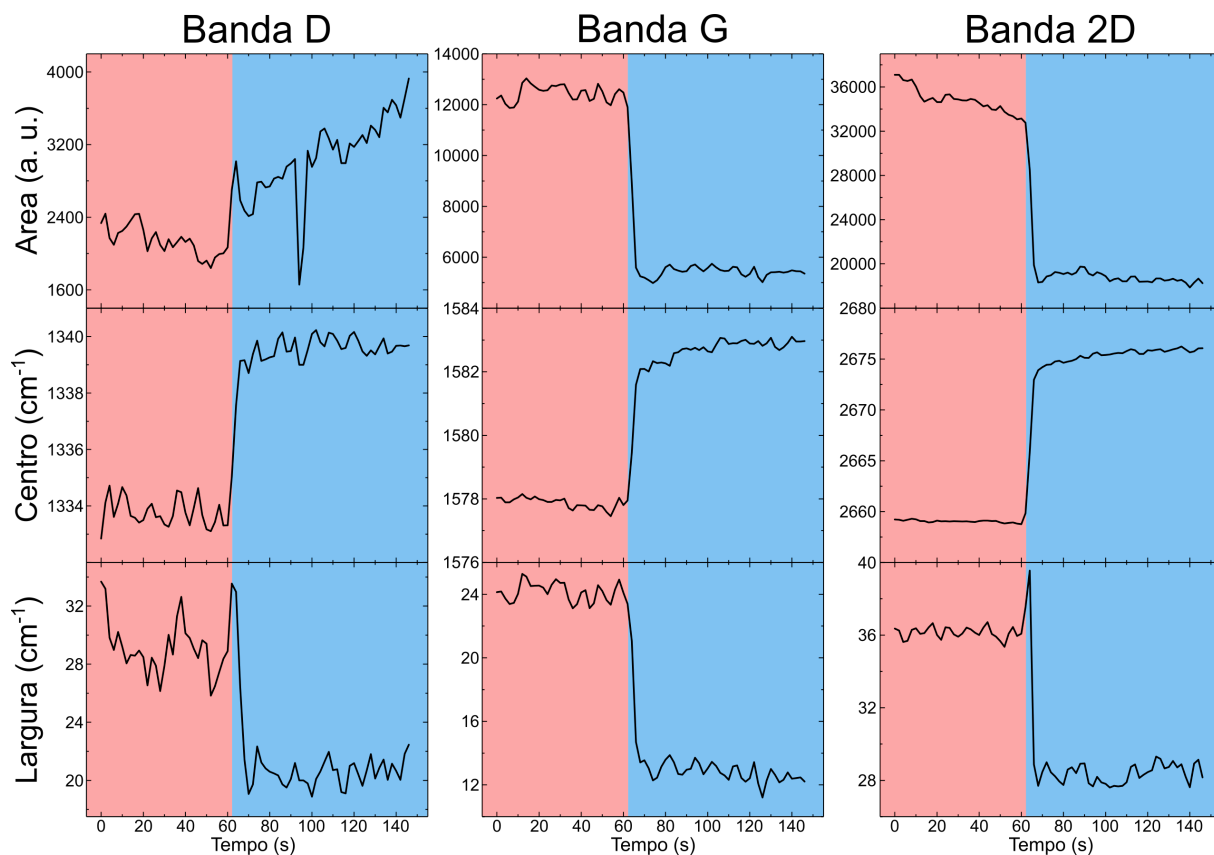


Figura 76 – Análise Lorentziana na primeira série temporal realizada na membrana “amostra”. A região em rosa representa o tempo que o canal estava preenchido com ar e a região azul com água.

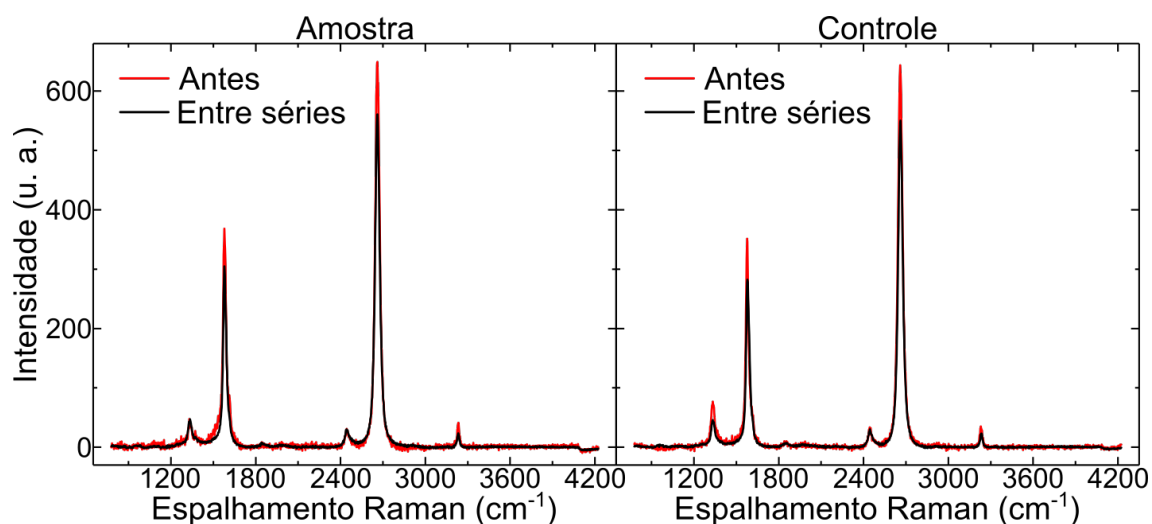


Figura 77 – Espectros Raman das membranas amostra e controle antes (vermelho) e após (preto) a primeira série temporal. Todos os quatro espectros foram medidos utilizando a objetiva de 50x.

Apresentamos a imagem de microscopia óptica na Figura 80. Nessa figura, assim como na Figura 74, a membrana amostra está dentro do quadrado vermelho e a controle

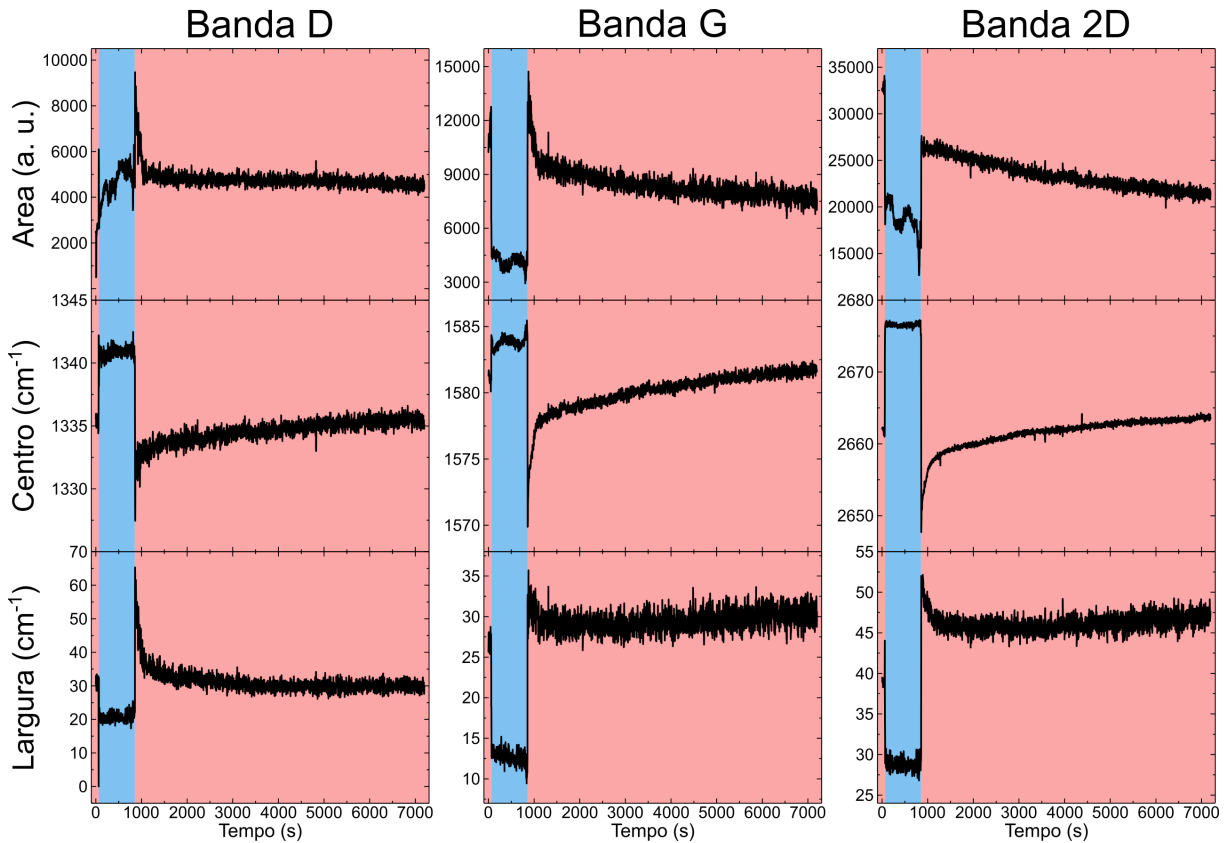


Figura 78 – análise Lorentziana na segunda série temporal realizada na membrana “amostra”. A região em rosa representa o tempo que o canal estava preenchido com ar e a região azul com água.

no azul. Deixamos o foco da imagem ligeiramente deslocado da superfície da plataforma de modo a ressaltar o buraco na membrana amostra.

Portanto, afirmamos que atingimos nossos dois objetivos: medimos a dinâmica de alteração dos espectros do grafeno quando o meio do canal muda de ar pra água e vice-versa. Além disso, constatamos que realmente a membrana se rompe ao ser iluminada por um laser durante a secagem, processo no qual ela sofre um grande gradiente de pressão.

#### 4.3.4 Discussão

O comportamento observado para as larguras de meia altura nas medidas em função do tempo das Figuras 76 e 78 são coerentes com o observado na Figura 56 da Seção 4.1 e, logo, estão de acordo com a literatura [84, 88]. A interpretação dos resultados dessas medidas temporais podem ser sumarizados da seguinte forma:

- Ao medirmos opticamente membranas de grafeno no ar, independente do tempo de medida → Nada acontece com as membranas.
- Ao inserirmos água no canal e deixá-lo secar, independente se fazemos medidas de

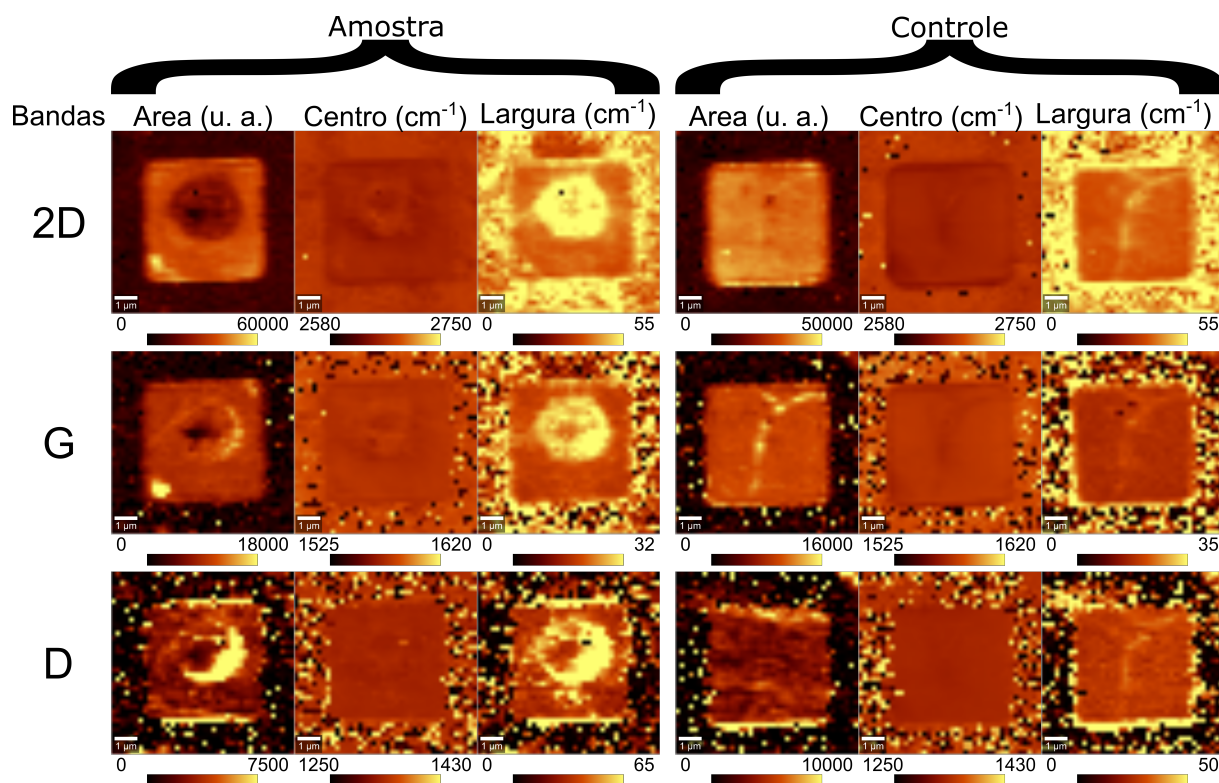


Figura 79 – Mapas Raman das duas membranas escolhidas feitas após as séries temporais de modo a avaliar o estado inicial das membranas. A membrana amostra apresenta um buraco com tamanho praticamente igual ao laser no foco na objetiva de 50x ( $\approx 2\mu\text{m}$ ).

AFM sobre as membranas ou não → Geralmente nada acontece com as membranas.

- Ao inserir água no canal e manter um laser iluminando uma membrana durante a secagem do canal → A membrana iluminada se rompe.

Este é um dos resultados originais deste estudo óptico: a constatação experimental de uma condição para o rompimento de uma membrana suspensa de grafeno. Além disso, verificamos o comportamento espectral do último quando alteramos/mudamos o meio em que ele está presente. Mais especificamente, medimos seu comportamento espectral enquanto trocamos seu substrato<sup>10</sup> de ar para água e vice-versa.

Há ainda um terceiro ponto original neste estudo: a reversibilidade da intensidade da banda D. Pode-se notar tal efeito na Figura 40 na Seção 4.1.1 e nas séries temporais, Figuras 76 e 78. Contudo, nas últimas necessitamos combinar as informações da área e largura de meia altura da banda D para obter a intensidade. Assim, a fim de facilitar essa análise nós extraímos a intensidade propriamente dita da banda D para as duas séries temporais. Na Figura 81 nós apresentamos com triângulos pretos a intensidade da banda

<sup>10</sup> O termo substrato está sendo empregado como um abuso de linguagem proposital de modo a enfatizar o efeito observado.

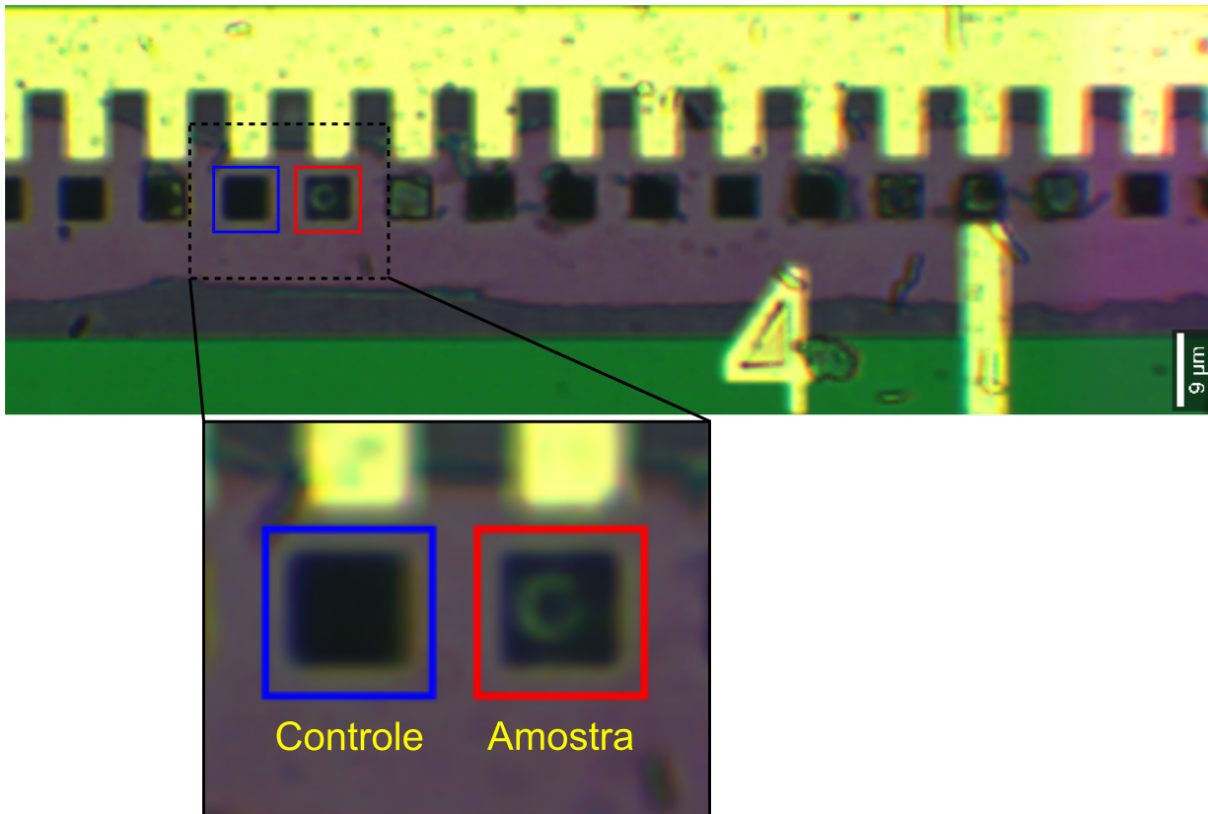


Figura 80 – Imagem de microscopia óptica da mesma região da Figura 75 destacando as membranas amostra (vermelho) e controle (azul). Deixamos o foco da imagem ligeiramente deslocado da superfície da plataforma de modo a ressaltar o buraco na membrana amostra.

D na primeira série temporal e com um triângulo vermelho a intensidade da banda D na medida de *single spectrum* entre as séries. Nessa figura as linhas trastejadas são guias para os olhos e elas nos mostram que após a inserção de água no canal a intensidade da banda D aumenta durante todo o tempo que o laser permanece ligado e que, após a secagem do canal, seu valor retorna ao inicial. Ou seja, é um efeito reversível.

Na Figura 82 apresentamos a intensidade da banda D na segunda série temporal. Novamente, as linhas trastejadas nessa figura são guias para os olhos. Podemos notar como na Figura 81 que após a inserção de água no canal a intensidade aumenta ao longo do tempo. Porém, como na segunda série temporal não desligamos o laser, observamos um comportamento de saturação no aumento da intensidade. No recorte à direita na Figura 82 fica mais evidente tal comportamento como indicado pela linha trastejada em vermelho. Além disso, mesmo a membrana se rompendo/amorfizado após a secagem do canal, a linha trastejada em rosa indica um comportamento quase reversível da intensidade. Ela diminuiu como no primeiro caso, mas não retornou ao valor inicial.

Acreditamos que as alterações na banda D e o rompimento da membrana estão relacionados. Já constatamos na Seção 4.1 que a água infla/desenruga o grafeno (mesmo

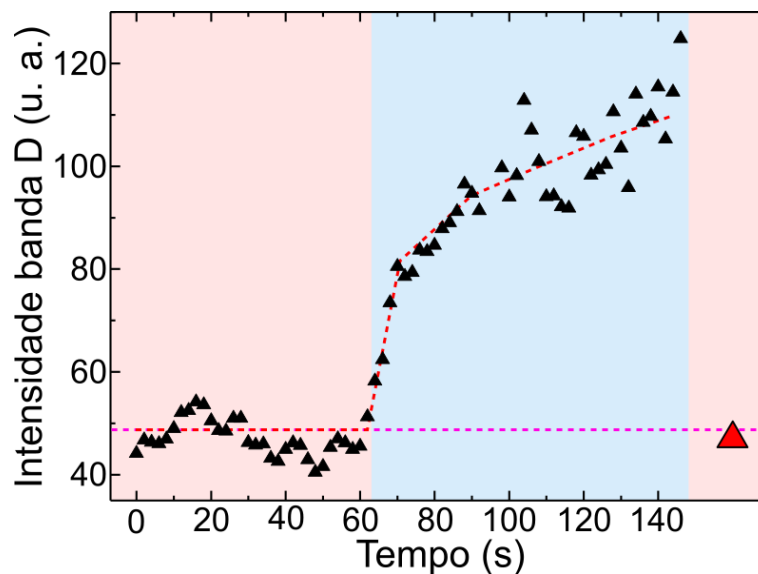


Figura 81 – Intensidade da banda D em função do tempo. Os triângulos pretos são as medidas durante a primeira série temporal e o vermelho após a mesma. As linhas trastejadas são guias para os olhos.

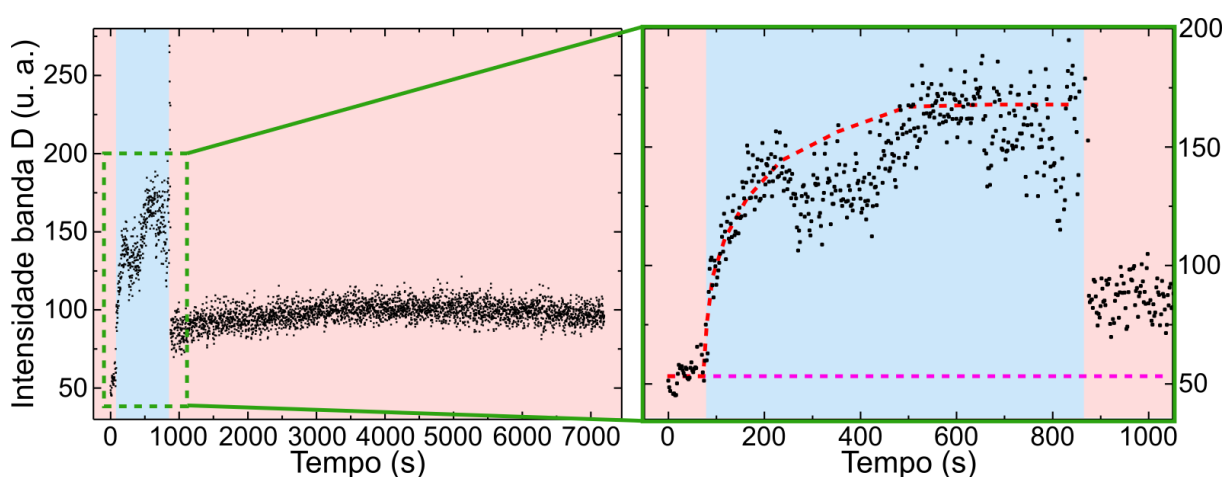


Figura 82 – Intensidade da banda D durante a segunda série temporal. As linhas trastejadas são guias para os olhos.

que parcialmente). Como mencionado na mesma seção, deve haver também transferências de carga devido ao contato com a água. Nossa hipótese é que existe também uma interação química entre a água e o grafeno localmente na região iluminada pelo laser. As hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) presentes na água formariam uma ligação metaestável, como um defeito, muito provavelmente nos contornos de grão do grafeno. Por isso a intensidade da banda D aumenta (aumento da densidade de defeitos) e ao mesmo tempo é reversível. Quando a água seca, as hidroxilas se vão com ela (como um decaimento exponencial). Entretanto, se a água seca enquanto o laser está ligado e o grafeno se encontra nesse estado metaestável de maior densidade de defeitos, devido ao gradiente de pressão que acontece, a membrana se rompe. Resumindo, acreditamos que a água gera defeitos metaestáveis no grafeno durante

o contato e que esse estado de defeitos é reversível após a secagem da água. Contudo, esta fenomenologia ainda necessita validação/verificação.

## 5 Conclusões e perspectivas

Nesta tese tínhamos como objetivos sintetizar o material grafeno e construir dispositivos microfluídicos na arquitetura denominada Plataforma de modo a suspender o grafeno e, conseqüentemente, estudar as propriedades mecânicas do mesmo quando em contato com diferentes fluídos.

Atingimos esse objetivo ao estudá-lo mecanicamente quando em contato com ar, água e ácido oleico (OA). Publicamos um primeiro trabalho modelando a mecânica do grafeno quando em contato com ar e água e atualmente estamos trabalhando no modelo fenomenológico para a mecânica do grafeno quando em contato com OA.

Adicionalmente, realizamos um estudo óptico através de espectroscopia Raman e constatamos efeitos ainda não reportados na literatura: reversibilidade das bandas do grafeno e o rompimento das membranas iluminadas por laser durante a secagem do canal.

As perspectivas desta tese são desenvolver um pouco mais o modelo fenomenológico para o OA (Seção 4.2.3) e validar/verificar nossa hipótese para os resultados de Raman (Seção 4.3.4). Ao mesmo tempo esperamos estender nosso estudo para outros líquidos e buscar uma relação entre as alterações observadas nas propriedades opto-mecânicas do grafeno e alguma propriedade intrínseca dos líquidos estudados como por exemplo sua tensão superficial.



## Referências

- [1] <https://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>. Citado na página 13.
- [2] <http://ecopetecompania.blogspot.com.br/2013/08/segredo-das-formas-do-favo-de-mel.html>. Citado na página 13.
- [3] Boehm, Hanns Peter, Ralph Setton e Eberhard Stumpp: *Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds*. Pure & applied chemistry, 66:9, 1994. Citado na página 13.
- [4] Novoselov, K. S., A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, L. V. Grigorieva e A. A. Firsov: *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science, 306:666, 2004. Citado na página 13.
- [5] [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2010](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010). Citado na página 13.
- [6] Neto, Antonio H. Castro: *Les houches notes on graphene*. arXiv:1004.3682, 2010. Citado 5 vezes nas páginas 14, 15, 16, 17 e 18.
- [7] Schwierz, Frank: *Graphene transistors*. Nature Nanotechnology, 5, 2010. Citado na página 14.
- [8] Obeng, Yaw e Purushothaman Srinivasan: *Graphene: is it the future for semiconductors? An overview of the material, devices, and applications*. The Electrochemical Society Interface, 2011. Citado na página 14.
- [9] Lee, Changgu, Xiaoding Wei, Jeffrey W. Kysar e James Hone: *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. Science, 321:385–388, 2008. Citado 6 vezes nas páginas 14, 18, 57, 59, 61 e 74.
- [10] Lee, Gwan Hyoung, Ryan C. Cooper, Sung Joo An, Sunwoo Lee, Arend van der Zande, Nicholas Petrone, Alexandra G. Hammerberg, Changgu Lee, Bryan Crawford, Warren Oliver, Jeffrey W. Kysar e James Hone: *High-strength chemical-vapor-deposited grafene and grain boundaries*. Science, 340:1073, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 14, 18 e 40.
- [11] Decker, Régis, Yang Wang, Victor W. Brar, William Regan, Hsin Zon Tsai, Qiong Wu, William Gannett, Alex Zettl e Michael F. Crommie: *Local electronic properties of graphene on a BN substrate via scanning tunneling microscopy*. Nano Letters, 11:6, 2011. Citado na página 14.

- [12] <http://graphene.icfo.eu/project/sensors/>. Citado na página 14.
- [13] Bunch, Joseph Scott: *Mechanical and electrical properties of graphene sheets*. Tese de Doutorado, Universidade de Cornell, Cornell, 2008. Citado na página 14.
- [14] Zande, Arend van der: *The structure and mechanics of atomically-thin graphene membranes*. Tese de Doutorado, Universidade de Cornell, Cornell, 2011. Citado na página 14.
- [15] Xu, P., M. Neek-Amal, S. D. Barber, J. K. Schoelz, M. L. Ackerman, P. M. Thibado, A. Sadeghi e F. M. Peeters: *Unusual ultra-low-frequency fluctuations in freestanding graphene*. Nature Communications, 5:3720, 2014. Citado na página 14.
- [16] Ackerman, M. L., P. Kumar, M. Neek-Amal, P. M. Thibado, F. M. Peeters e Surendra Singh: *Anomalous dynamical behavior of freestanding graphene membranes*. Physical Review Letters, 117:126801, 2016. Citado na página 14.
- [17] Davidovikj, Dejan, Jesse J. Slim, Santiago J. Cartamil-Bueno, Herre S. J. van der Zant, Peter G. Steeneken e Warner J. Venstra: *Visualizing the motion of graphene nanodrums*. Nano Letters, 16:4, 2016. Citado na página 14.
- [18] Bunch, J. Scott, Scott S. Verbridge, Jonathan S. Alden, Arend M. van der Zande, Jeevak M. Parpia, Harold G. Craighead e Paul L. McEuen: *Impermeable atomic membranes from graphene sheets*. Nano Letters, 8:8, 2008. Citado na página 14.
- [19] Cranford, Steven, Dipanjan Sen e Markus J. Buehler: *Meso-origami: folding multi-layer graphene sheets*. Applied Physics Letters, 95:123121, 2009. Citado na página 14.
- [20] Min, Seung Kyu, Woo Youn Kim, Yeonchoo Cho e Kwang S. Kim: *Fast DNA sequencing with a graphene-based nanochannel device*. Nature Nanotechnology, 6, 2011. Citado na página 14.
- [21] Stoll, Joshua D. e Andrei Kolmakov: *Electron transparent graphene windows for environmental scanning electron microscopy in liquids and dense gases*. Nanotechnology, 23:505704, 2012. Citado na página 14.
- [22] Yuk, Jong Min, Jungwon Park, Peter Ercius, Kwanpyo Kim, Daniel J. Hellebusch, Michael F. Crommie, Jeong Yong Lee, A. Zettl e A. Paul Alivisatos: *High-resolution EM of colloidal nanocrystal growth using graphene liquid cells*. Science, 336:6077, 2012. Citado na página 14.
- [23] Cerf, Aline, Thomas Alava, Robert A. Barton e Harold G. Craighead: *Transfer-printing of single DNA molecule arrays on graphene for high-resolution electron imaging and analysis*. Nano Letters, 11:10, 2011. Citado na página 14.

- [24] Saito, R., G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus: *Physical properties of carbon nanotubes*. Imperial College Press, London, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 18.
- [25] <http://brasilecola.uol.com.br/quimica/hibridizacao-tipo-sp2.htm>. Citado na página 15.
- [26] <http://www.if.ufrgs.br/marcia/HibridCarbono.pdf>. Citado na página 15.
- [27] Almeida, Ive Silvestre de: *Estudo das alterações das propriedades elétricas e morfológicas do grafeno na presença de gases, nanopartículas e líquidos*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós Graduação em Física, Belo Horizonte, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 43.
- [28] Ashcroft, Neil W. e N. David Mermin: *Solid state physics*. Saunders College Publishing, United States of America. Citado na página 17.
- [29] Barcelos, Ingrid David: *Estudo de propriedades estruturais e óticas de heteroestruturas formadas com materiais bidimensionais*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós Graduação em Física, Belo Horizonte, 2015. Citado na página 18.
- [30] Novoselov, K. S., A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos e A. A. Firsov: *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. Nature, 438:197–200, 2005. Citado na página 18.
- [31] Cohen-Tanugi, David e Jeffrey C. Grossman: *Water desalination across nanoporous graphene*. Nano Letters, 12, 2012. Citado na página 18.
- [32] Cohen-Tanugi, David, Li Chiang Lin e Jeffrey C. Grossman: *Multilayer nanoporous graphene membranes for water desalination*. Nano Letters, 16:2, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.
- [33] Surwade, Sumedh P., Sergei N. Smirnov, Ivan V. Vlassiuk, Raymond R. Unocic, Gabriel M. Veith, Sheng Dai e Shannon M. Mahurin: *Water desalination using nanoporous single-layer graphene*. Nature Nanotechnology, 10, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.
- [34] Huang, Liang, Miao Zhang, Chun Li e Gaoquan Shi: *Graphene-based membranes for molecular separation*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 6, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.
- [35] Park, Jaewoo, Paul Bazylewski e Giovanni Fanchini: *Porous graphene-based membranes for water purification from metal ions at low differential pressures*. Nanoscale, 8, 2016. Citado na página 18.

- [36] Jiang, De en, Valentino R. Cooper e Sheng Dai: *Porous graphene as the ultimate membrane for gas separation*. Nano Letters, 9:12, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 20.
- [37] Wang, Luda, Lee W. Drahushuk, Lauren Cantley, Steven P. Koenig, Xinghui Liu, John Pellegrino, Michael S. Strano e J. Scott Bunch: *Molecular valves for controlling gas phase transport made from discrete angstrom-sized pores in graphene*. Nature Nanotechnology, 10:785–790, 2015. Citado na página 18.
- [38] Drahushuk, Lee W., Luda Wang, Steven P. Koenig, J. Scott Bunch e Michael S. Strano: *Analysis of time-varying, stochastic gas transport through graphene membranes*. ACS Nano, 10:786–795, 2016. Citado na página 18.
- [39] Hong, Seunghyun, Charlotte Constans, Marcos Vinicius Surmani Martins, Yong Chin Seow, Juan Alfredo Guevara Carrió e Slaven Garaj: *Scalable graphene-based membranes for ionic sieving with ultrahigh charge selectivity*. Nano Letters, 17:728–732, 2017. Citado na página 18.
- [40] Cortes, E. Rangel, L. F. Magaña Solís e J. S. Arellano: *Interaction of a water molecule with a graphene layer*. Revista Mexicana de Física S, 59:1, 2011. Citado na página 20.
- [41] Raj, Rishi, Shalabh C. Maroo e Evelyn N. Wang: *Wettability of graphene*. Nano Letters, 13, 2013. Citado na página 20.
- [42] Wang, Shiren, Yue Zhang, Nouredine Abidi e Luis Cabrales: *Wettability and surface free energy of graphene films*. Langmuir, 25:18, 2009. Citado na página 20.
- [43] Zhou, Hua, P. Ganesh, Volker Presser, Matthew C. F. Wander, Paul Fenter, Paul R. C. Kent, De en Jiang, Ariel A. Chialvo, John McDonough, Kevin L. Shuford e Yury Gogotsi: *Understanding controls on interfacial wetting at epitaxial graphene: experiment and theory*. Physical Review B, 85:035406, 2012. Citado na página 20.
- [44] Lai, Chia Yun, Tzu Chieh Tang, Carlo A. Amadei, Alexander J. Marsden, Albert Verdaguer, Neil Wilson e Wateo Chiesa: *A nanoscopic approach to studying evolution in graphene wettability*. Carbon, 80, 2014. Citado na página 20.
- [45] Li, Zhiting, Yongjin Wang, Andrew Kozbial, Ganesh Shenoy, Feng Zhou, Rebeca McGinley, Patrick Ireland, Brittni Morganstein, Alyssa Kunkel, Sumedh P. Surwade, Lei Li e Haitao Liu: *Effect of airborne contaminants on the wettability of supported graphene and graphite*. Nature Materials, 12, 2013. Citado na página 20.
- [46] Kozbial, Andrew, Zhiting Li, Caitlyn Conaway, Rebecca McGinley, Shonali Dhingra, Vahid Vahdat, Feng Zhou, Brian D’Urso, Haitao Liu e Lei Li: *Study on the surface*

- energy of graphene by contact angle measurements*. Langmuir, 30, 2014. Citado na página 20.
- [47] Engers, Christian D. van, Nico E. A. Cousens, Vitaliy Babenko, Jude Britton, Bruno Zappone, Nicole Grobert e Susan Perkin: *Direct measurement of the surface energy of graphene*. Nano Letters, 2017. Citado na página 20.
- [48] Gao, Wei, Kenneth M. Liechti e Rui Huang: *Wet adhesion of graphene*. Extreme Mechanics Letters, 3, 2015. Citado na página 20.
- [49] Robinson, Benjamin J., Nicholas D. Kay e Oleg V. Kolosov: *Nanoscale interfacial interactions of graphene with polar and nonpolar liquids*. Langmuir, 29, 2013. Citado na página 20.
- [50] Leenaerts, O., B. Partoens e F. M. Peeters: *Water on graphene: hydrophobicity and dipole moment using density functional theory*. Physical Review B, 79:235440, 2009. Citado na página 20.
- [51] Yoon, Hong Min, Jung Shin Lee, Jong Souk Yeo e Joon Sang Lee: *Fluid interfacial nanoroughness measurement through the morphological characteristics of graphene*. Biomicrofluidics, 8:052113, 2014. Citado na página 20.
- [52] Yoon, Hong Min, Jung Shin Lee e Joon Sang Lee: *Molecular dynamics study of the interfacial structure of water and graphene: density and pressure profile analysis*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 16:10, 2016. Citado na página 20.
- [53] Guo, Hongxuan, Evgheni Strelcov, Alexander Yulaev, Jian Wang, Narayana Apathurai, Stephen Urquhart, John Vinson, Subin Sahu, Michael Zwolak e Andrei Kolmakov: *Enabling photoemission electron microscopy in liquids via graphene-capped microchannel arrays*. Nano Letters, 17:1034–1041, 2017. Citado na página 20.
- [54] Neek-Amal, Mehdi, Francois M. Peeters, Irina V. Grigorieva e Andre K. Geim: *Commensurability effects in viscosity of nanoconfined water*. ACS Nano, 10, 2016. Citado na página 20.
- [55] Vilhena, J. G., Carlos Pimentel, Patricia Pedraz, Feng Luo, Pedro A. Serena, Carlos M. Pina, Enrico Gnecco e Rubén Pérez: *Atomic-scale sliding friction on graphene in water*. ACS Nano, 10, 2016. Citado na página 20.
- [56] Ye, Zhijiang, Philip Egberts, Gang Hee Han, A. T. Charlie Johnson, Robert W. Carpick e Ashlie Martini: *Load-dependent friction hysteresis on graphene*. ACS Nano, 10, 2016. Citado na página 20.
- [57] Xu, Ke, Peigen Cao e James R. Heath: *Graphene visualizes the first water adlayers on mica at ambient conditions*. Science, 329:5996, 2010. Citado na página 20.

- [58] He, Kevin T., Joshua D. Wood, Gregory P. Doidge, Eric Pop e Joseph W. Lyding: *Scanning tunneling microscopy study and nanomanipulation of graphene-coated water on mica*. Nano Letters, 12, 2012. Citado na página 20.
- [59] Svatek, Simon A., Oliver R. Scott, Jasmine P. H. Rivett, Katherine Wright, Matteo Baldoni, Elena Bichoutskaia, Takashi Taniguchi, Kengi Watanabe, Alexander J. Marsden, Neil R. Wilson e Peter H. Beton: *Adsorbate-induced curvature and stiffening of graphene*. Nano Letters, 15, 2015. Citado na página 20.
- [60] Chen, Aaron W., Bing Fang, Hyunbok Lee, Alejandro L. Briseno e Maria M. Santore: *Evidence for negative charge near large area supported graphene in water: a study of silica microsphere interactions*. Journal of colloid and interface science, 492, 2017. Citado na página 20.
- [61] Li, Xiao, Ji Feng, Enge Wang, Sheng Meng, Jiri Klimes e Angelos Michaelides: *Influence of water on the electronic structure of metal-supported graphene: insights from van der Waals density functional theory*. Physical Review B, 85:085425, 2012. Citado na página 20.
- [62] Bae, Sukang, Hyeongkeun Kim, Youngbin Lee, Xiangfan Xu, Jae Sung Park, Yi Zheng, Jayakumar Balakrishnan, Tian Lei, Hye Ri Kim, Young Il Song, Young Jin Kim, Kwang S. Kim, Barbaros Özyilmaz, Jong Hyun Ahn, Byung Hee Hong e Sumio Iijima: *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*. Nature Nanotechnology, 5, 2010. Citado na página 20.
- [63] Castro Prado, Mariana de: *Utilização de ácidos fosfônicos para decoração e crescimento de nanoestruturas*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós Graduação em Física, Belo Horizonte, 2013. Citado 4 vezes nas páginas 21, 24, 25 e 27.
- [64] Mironov, V. L.: *Fundamentals of scanning probe microscopy*. The Russian Academy of Sciences Institute for Physics of Microstructures, Nizhniy Novgorod, 2004. Citado 4 vezes nas páginas 21, 22, 25 e 27.
- [65] Neves, B. R. A., J. M. C. Vilela e M. S. Andrade: *Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução*. Cerâmica, 44:212, 1998. Citado 3 vezes nas páginas 23, 25 e 27.
- [66] Neves, Bernardo Ruegger Almeida: *Espectroscopia de força*. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 27.

- [67] <https://www.bruker.com/pt/products/surface-and-dimensional-analysis/atomic-force-microscopes/modes/modes/imaging-modes/peakforce-tapping/overview.html>. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.
- [68] <http://www.iupui.edu/bbml/afmintro.html>. Citado na página 29.
- [69] Corporation, Bruker: *PeakForce QNM*. Bruker Corporation. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 30.
- [70] Moreira, Leandro Malard: *Raman spectroscopy of graphene: probing phonons, electrons and electron-phonon interactions*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós Graduação em Física, Belo Horizonte, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 31, 35 e 36.
- [71] Smekal, Adolf G.: *Zur quantentheorie der dispersion*. *Naturwissenschaften*, 11:873–875, 1923. Citado na página 30.
- [72] Raman, Chandrasekhara V. e Kariamanickam Srinivasa Krishnan: *A new type of secondary radiation*. *Nature*, 121:501–502, 1928. Citado na página 30.
- [73] Tran, Tuan Thien: *Synthesis of Germanium-Tin Alloys by Ion Implantation and Pulsed Laser Melting: Towards a Group IV Direct Band Gap Semiconductor*. Tese de Doutorado, Australian National University, 2017. Citado na página 31.
- [74] Sala, Oswaldo: *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*. Editora Unesp, São Paulo. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 36.
- [75] Silva Neto, Eliel Gomes da: *Resonance Raman spectroscopy in twisted bilayer graphene*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós Graduação em Física, Belo Horizonte, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 35.
- [76] Ferrari, Andrea C.: *Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*. *Solid state communications*, 143:47–57, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 46.
- [77] Ferrari, Gustavo Arrighi: *Produção e caracterização de membranas suspensas de grafeno*. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós Graduação em Física, Belo Horizonte, 2014. Citado na página 39.
- [78] Santos Ramos, Welyson Tiano dos: *Influência do tratamento de hidrogênio no crescimento de grafeno a baixa pressão*. Tese de Mestrado, Universidade Federal de

- Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós Graduação em Física, Belo Horizonte, 2013. Citado na página 39.
- [79] Ramos, Welyson T. S., Thiago H. R. Cunha, Ingrid D. Barcelos, Douglas R. Miquita, Gustavo A. Ferrari, Sergio de Oliveira, Luciana M. Seara, Eliel G. Silva Neto, Andre S. Ferlauto e Rodrigo G. Lacerda: *The role of hydrogen partial pressure on the annealing of copper substrates for graphene CVD synthesis*. Materials Research Express, 3:045602, 2016. Citado na página 39.
- [80] Bean, Kenneth E.: *Anisotropic etching of silicon*. IEEE transactions of electron devices, 25:10, 1978. Citado na página 44.
- [81] Ruiz-Vargas, Carlos S., Houlong L. Zhuang, Pinshane Y. Huang, Arend M. van der Zande, Shivank Garg, Paul L. McEuen, David A. Muller, Richard G. Hennig e Jiwoong Park: *Softened elastic response and unzipping in chemical vapor deposition graphene membranes*. Nano Letters, 11:6, 2011. Citado 4 vezes nas páginas 55, 59, 76 e 109.
- [82] [http://www.fotolog.com/livivity\\_a\\_jah/70885993/](http://www.fotolog.com/livivity_a_jah/70885993/). Citado na página 55.
- [83] Nicholl, Ryan J. T., Hiram J. Conley, Nickolay V. Lavrik, Ivan Vlassiouk, Yevgeniy S. Puzyrev, Vijayashree Parsi Sreenivas, Sokrates T. Pantelides e Kiril I. Bolotin: *The effect of intrinsic crumpling on the mechanics of free-standing graphene*. Nature Communications, 6:8789, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 59 e 76.
- [84] Neumann, C., S. Reichardt, P. Venezuela, M. Drögeler, L. Banszerus, M. Schmitz, K. Watanabe, T. Taniguchi, F. Mauri, B. Beschoten, S. V. Rotkin e C. Stampfer: *Raman spectroscopy as probe of nanometre-scale strain variations in graphene*. Nature communications, 6:1–7, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 67 e 90.
- [85] Berciaud, Stéphane, Sunmin Ryu, Louis E. Brus e Tony F. Heinz: *Probing the intrinsic properties of exfoliated graphene: Raman spectroscopy of free-standing monolayers*. Nano letters, 9:346–352, 2009. Citado na página 67.
- [86] Das, A., S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari e A. K. Sood: *Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor*. Nature nanotechnology, 3:210–215, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 67 e 68.
- [87] Li, Yilei: *Probing the response of two-dimensional crystals by optical spectroscopy*. Tese de Doutorado, Universidade de Columbia, Nova York, 2016. Citado na página 67.

- [88] Lee, Ji Eun, Gwanghyun Ahn, Jihye Shim, Young Sik Lee e Sunmin Ryu: *Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene*. Nature communications, 3:1–8, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 67, 90 e 111.
- [89] López-Polín, Guillermo, Cristina Gómez-Navarro, Vincenzo Parente, Francisco Guinea, Mikhail I. Katsnelson, Francesc Pérez-Murano e Julio Gómez-Herrero: *Increasing the elastic modulus of graphene by controlled defect creation*. Nature physics, 11:26–31, 2014. Citado na página 69.
- [90] Nicholl, Ryan J. T., Hiram J. Conley, Nickolay V. Lavrik, Ivan Vlassiouk, Yevgeniy S. Puzyrev, Vijayashree Parsi Sreenivas, Sokrates T. Pantelides e Kirill I. Bolotin: *The effect of intrinsic crumpling on the mechanics of free-standing graphene*. Nature communications, 6:1–7, 2015. Citado na página 69.
- [91] Wang, Luda, Christopher M. Williams, Michael S. H. Boutilier, Piran R. Kidambi e Rohit Karnik: *Single-layer graphene membranes withstand ultrahigh applied pressure*. Nano Letters, 17:3081–3088, 2017. Citado na página 69.
- [92] Nicholl, Ryan J. T., Nickolay V. Lavrik, Ivan Vlassiouk, Bernadeta R. Srijanto e Kirill I. Bolotin: *Hidden area and mechanical nonlinearities in freestanding graphene*. Physical review letters, 118:1–6, 2017. Citado na página 69.
- [93] López-Polín, Guillermo, Miriam Jaafar, Francisco Guinea, Rafael Roldán, Cristina Gómez-Navarro e Julio Gómez-Herrero: *Strain dependent elastic modulus of graphene*. arXiv:1504.05521, 2015. Citado na página 69.
- [94] Fasolino, A., J. H. Los e M. I. Katsnelson: *Intrinsic ripples in graphene*. Nature materials, 6, 2007. Citado na página 69.
- [95] Kosmrlj, Andrej e David R. Nelson: *Mechanical properties of warped membranes*. Physical review E, 88, 2013. Citado na página 69.
- [96] Kosmrlj, Andrej e David R. Nelson: *Response of thermalized ribbons to pulling and bending*. Physical review B, 93, 2016. Citado na página 69.
- [97] Chacham, Helio, Ana Paula M. Barbosa, Alan B. de Oliveira, Camilla K. de Oliveira, Ronaldo J. C. Batista e Bernardo R. A. Neves: *Universal deformation pathways and flexural hardening of nanoscale 2D-material standing folds*. Nanotechnology, 29, 2018. Citado na página 69.
- [98] Ferrari, Gustavo Arrighi, Alan Barros de Oliveira, Ive Silvestre, Matheus J. S. Matos, Ronaldo J. C. Batista, Thales F. D. Fernandes, Leonel M. Meireles, Gomes S. N. Eliel, Helio Chacham, Bernardo R. A. Neves e Rodrigo Gribel Lacerda: *Apparent softening of wet graphene membranes on a microfluidic platform*. ACS Nano, 12:4312–4320, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 70 e 76.

- [99] Jasper, Joseph J.: *The surface tension of pure liquid compounds*. Journal of physical and chemical reference data, 1:841–1009, 1972. Citado na página 70.
- [100] Dresselhaus, Mildred S., Ado Jorio, Mario Hofmann, Gene Dresselhaus e Riichiro Saito: *Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy*. Nano Letters, 10:751–758, 2010. Citado na página 84.
- [101] <https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/afm/index.php>. Section: Tip Surface Interaction. Citado na página 113.
- [102] Sophocleous, Marios: *Understanding and explaining surface tension and capillarity: an introduction to fundamental physics for water professionals*. Hydrogeology Journal, 18, 2010. Citado 5 vezes nas páginas 113, 115, 116, 118 e 119.
- [103] Berry, Michael Victor: *The molecular mechanism of surface tension*. Physics Education, 6:2, 1971. Citado 3 vezes nas páginas 113, 115 e 117.
- [104] <https://csc-iiith.vlabs.ac.in/exp4/index.html>. Citado na página 114.
- [105] Bard, Allen J. e Larry R. Faulkner: *Electrochemical methods*. John Wiley e Sons, Inc., New York. Citado na página 123.
- [106] Zhao, Jian, Xin Wang, Zhichuan Xu e Joachim S. C. Loo: *Hybrid catalysts for photoelectrochemical reduction of carbon dioxide: a prospective review on semiconductor/metal complex co-catalyst systems*. Journal of Materials Chemistry A, 2:15228–15233, 2014. Citado na página 124.
- [107] Plimpton, Steve: *Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics*. Journal of computational physics, 117:1–19, 1995. Citado na página 125.
- [108] Tersoff, J.: *Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon*. Physical review letters, 61:2879–2882, 1988. Citado na página 125.
- [109] Sevik, Cem, Alper Kinaci, Justin B. Haskins e Tahir Çagin: *Influence of disorder on thermal transport properties of boron nitride nanostructures*. Physical review B, 86:1–5, 2012. Citado na página 125.
- [110] Nosé, Shuichi: *A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods*. The journal of chemical physics, 81:511–519, 1984. Citado na página 125.
- [111] Hoover, William G.: *Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions*. Physical review A, 31:1695–1697, 1985. Citado na página 125.

# Apêndices



# APÊNDICE A – Valores obtidos nos ajustes para a pré-tensão 2D nos ensaios mecânicos com água

No texto da Seção 4.1, nós focamos nossa atenção quase totalmente ao resultado do termo cúbico dos ajustes pela Equação 4.3: módulo de Young 2D efetivo (Tabela 1). Aqui, na Tabela 3, nós apresentamos os resultados do termo linear dos ajustes, a pré-tensão 2D.

Além disso, nós também apresentamos os dados ajustados por um modelo ligeiramente diferente da Equação 4.3. Esse modelo leva em consideração o tamanho (raio) da sonda que faz a indentação no termo linear da equação [81], mas o termo cúbico se mantém o mesmo:

$$F = \frac{2\pi\sigma_0^{2D}}{\ln(a/r)}\delta + \frac{E_{A1}^{2D}q}{a^2}\delta^3. \quad (\text{A.1})$$

Os parâmetros na Equação A.1 são os mesmos da Equação 4.3, com exceção de  $r = 10$  nm que é o raio da sonda.

Tabela 3 – Valores para a pré-tensão 2D obtidos através dos ajustes pelas Equações 4.3 e A.1.

$\sigma_0^{2D}$ ( $10^{-2}$ N/m) Eq. 4.3		$\sigma_0^{2D}$ ( $10^{-2}$ N/m) Eq. A.1	
Ar	Água	Ar	Água
2,53	1,23	6,45	3,15
1,96	-0,27	4,04	-0,69
1,58	-1,36	4,04	-3,46



## APÊNDICE B – Gráfico da posição (frequência) da banda 2D × posição (frequência) da banda G

No texto da Seção 4.1.5 nós focamos nossa atenção na análise das larguras das bandas 2D e G com o intuito de comparar nossos resultados com a literatura. Contudo, na Figura 83 nós apresentamos o gráfico da posição do centro (frequência) da banda 2D × posição do centro (frequência) da banda G. Nessa figura as linhas em preto são guias para os olhos, sendo as tracejadas com inclinação de 0,7 e a linha sólida com inclinação 2,2. De acordo com [88] as primeiras estão relacionadas a dopagem e a última com *strain*.

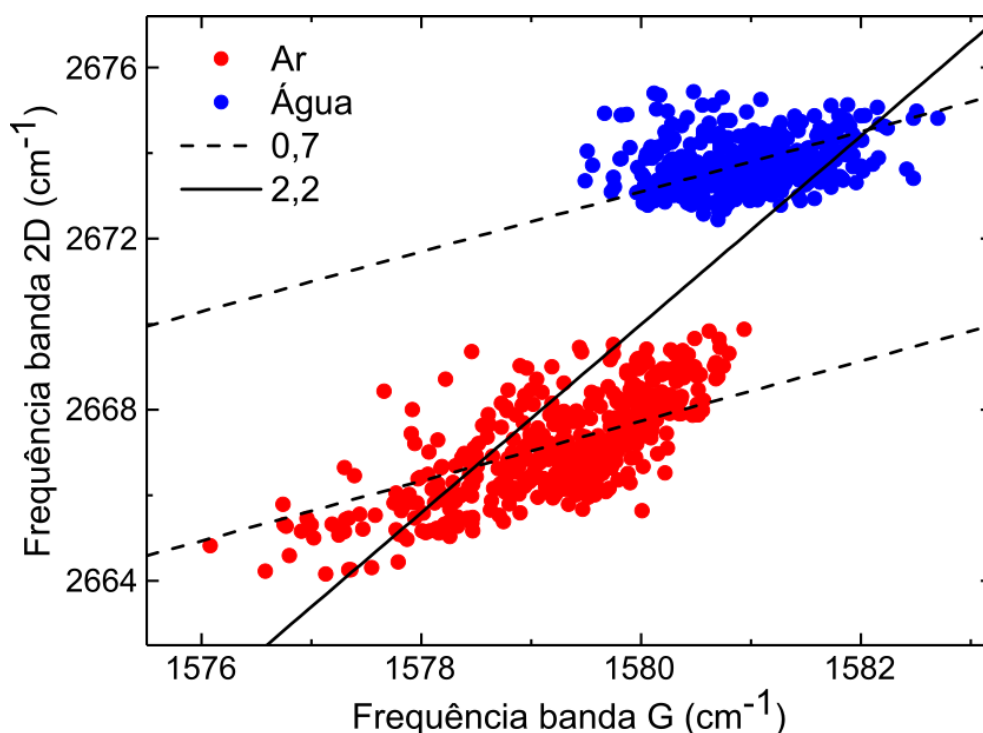


Figura 83 – Gráfico da frequência da banda 2D × frequência da banda G.

Como podemos notar, embora os nossos dados possuam uma certa dispersão ao longo das linhas relacionadas a dopagem tanto para o ar como para a água (indicando uma pequena flutuação/variação na dopagem em cada caso), somente a linha relacionada ao *strain* intercepta as duas condições experimentais. Isso indica, assim como nossa análise das Figuras 56 e 57 que os efeitos que estamos observando são majoritariamente relacionados à variações de *strain* local.



## APÊNDICE C – Tensão superficial e diferença de pressão através de uma interface

Vamos inicialmente definir a nomenclatura de dois tipos de força:

- **Coesão** → força atrativa entre moléculas iguais.
- **Adesão** → força atrativa entre moléculas diferentes. Adsorção (sinônimo) é geralmente empregado quando entre moléculas de líquidos e sólidos.

Todas as moléculas de um fluido estão submetidas a forças coesivas (atração dipolo-dipolo induzido) e repulsivas (repulsão eletrostática), as forças de van der Waals. Na Figura 84 apresentamos um gráfico dessa força em função da distância de separação das moléculas.

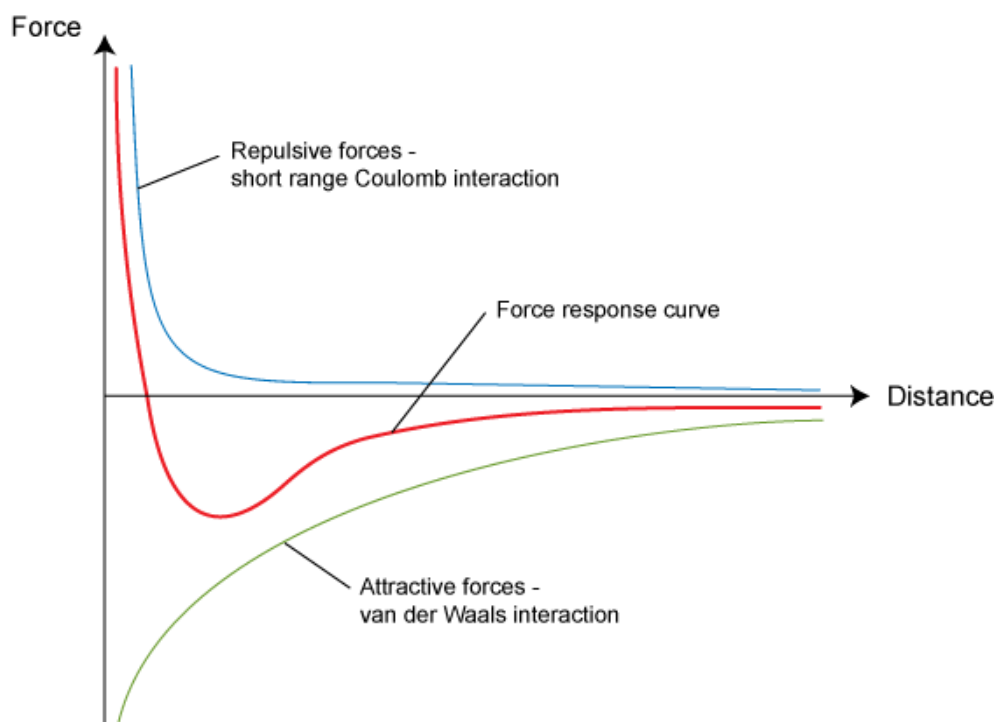


Figura 84 – Gráfico da força de van der Waals em função da distância intermolecular (imagem retirada de [101]).

Como podemos ver, as forças repulsivas tem um alcance menor que as atrativas. Logo, desconsiderando situações de pressões extremamente altas sobre o fluido [102, 103], são as forças atrativas que predominam.

A média da força resultante sobre as moléculas do interior do líquido, feita em um tempo macroscópico (tempo muito maior que o gasto nas colisões entre as moléculas), é zero. Na Figura 85 representamos as moléculas de um líquido e as forças de atração entre elas. Já as moléculas da superfície do líquido tem um número menor de moléculas vizinhas que as do interior, pois a densidade de moléculas na forma de vapor acima da superfície do líquido é consideravelmente menor que a do interior. Assim, as moléculas da superfície experimentam uma força menor da região gasosa acima da superfície do que se a mesma região estivesse preenchida com líquido. Dessa forma, essas moléculas vão experimentar, na média, uma força normal à superfície puxando-as para o interior do líquido. Isso faz com que seja necessário realizarmos trabalho contra essa força pra levar uma molécula do interior do líquido à superfície. Portanto, as moléculas da superfície possuem uma energia potencial maior que as do interior. Em outras palavras, se considerarmos a energia potencial das moléculas do interior sendo zero, as moléculas da interface terão uma energia potencial positiva. Esse aumento da energia potencial das moléculas do líquido ao se aproximarem da interface é análogo ao aumento da energia potencial gravitacional de uma partícula de massa  $M$  quando a mesma se afasta da superfície da Terra (considerando a energia potencial gravitacional da superfície da Terra como zero).

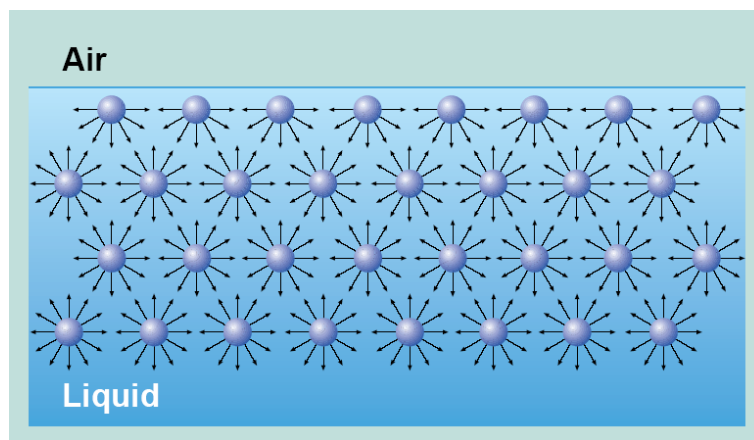


Figura 85 – Ilustração das forças intermoleculares atrativas dentro do líquido (imagem retirada de [104]).

A energia potencial das moléculas da interface pode ser caracterizada pela tensão superficial,  $\gamma$ . Adiante veremos que a unidade de tensão superficial no SI é  $N/m$ . Contudo, se dividirmos a energia potencial das moléculas da interface pela área da interface, teremos, dimensionalmente,  $J/m^2$ . Substituindo  $J = Nm$ , chegamos ao mesmo  $N/m$  da tensão superficial. Isso implica que a última pode ser interpretada em termos energéticos como veremos mais adiante. Como consequência dessa energia de interface, partindo do princípio que todo sistema tende a um estado de energia potencial mínima, a superfície do líquido, de acordo, mostra uma tendência a se contrair, tendendo a um formato esférico (como gotas de líquidos em geral).

Vamos agora retornar à análise das forças e/ou pressão em um líquido na interface com o seu estado vapor, como a água líquida e o vapor de água do ar atmosférico. Vale ressaltar que agora nossa análise envolverá a dinâmica das moléculas (temperatura). Faremos essa análise com base nas pressões exercidas nas paredes de cubos infinitesimais imaginários como representado na Figura 86. Nessa figura as setas representam as forças por unidade de área (pressões) que o sistema faz sobre as caixas. Logo, o sentido das forças (pressões) que as moléculas dentro da caixa fazem no restante do sistema é o oposto ao representado.

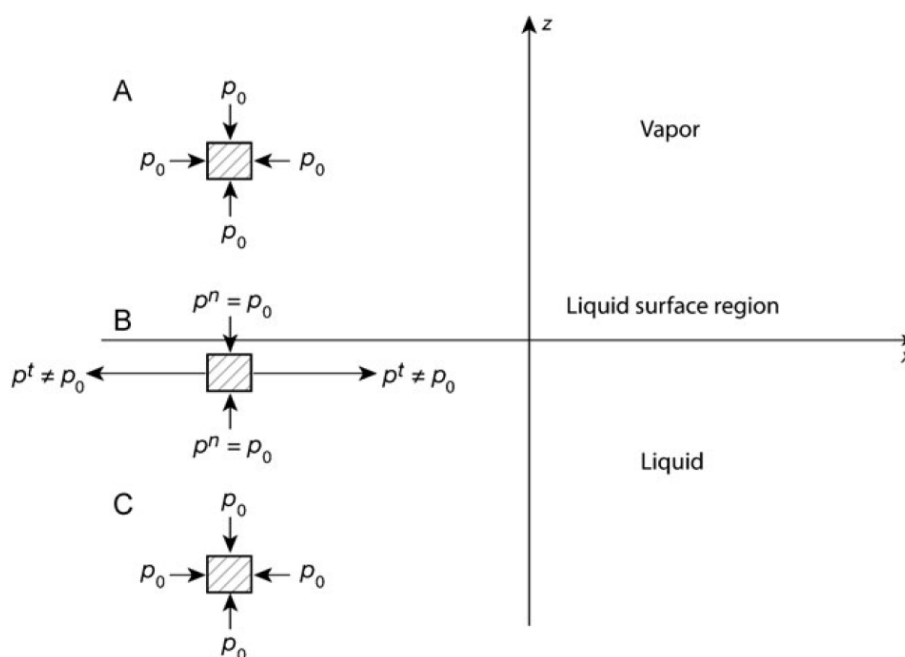


Figura 86 – Ilustração dos cubos infinitesimais imaginários para análise do equilíbrio das pressões nas regiões líquido, vapor e interface (imagem retirada de [102]).

No equilíbrio, a pressão no fluido será a média temporal da força normal (por unidade de área) exercida por todas as moléculas dentro do cubo em todas as moléculas fora do cubo. Essa pressão pode ser separada em duas partes:

- Uma contribuição cinética,  $p_k$ , devido ao transporte de momento pelas moléculas (como na teoria dos gases). Essa é uma interação resultiva, logo, a força normal é para fora do cubo e, assim,  $p_k$  é **positiva**.  $p_k = \rho k_B T$ , sendo  $\rho$  a densidade do fluido,  $k_B$  a constante de Boltzman e  $T$  a temperatura do fluido.
- Uma contribuição coesiva devido à média temporal do conjunto de forças atrativas e repulsivas entre as moléculas (as forças de van der Waals discutidas anteriormente). Essa segunda contribuição, chamada “pressão estática”,  $p_s$ , é geralmente uma interação atrativa<sup>1</sup>. Logo, a força normal é para dentro do cubo e, assim,  $p_s$  é

<sup>1</sup> Como dito anteriormente, as forças repulsivas tem um alcance menor que as atrativas, sendo expressivas somente em situações de pressões extremamente altas sobre o fluido [102, 103].

negativa.

A pressão total é a soma dessas duas contribuições e deve ser igual à pressão externa  $p_0$  aplicada ao cubo:

$$p = p_k + p_s. \quad (\text{C.1})$$

Em 1806 Laplace introduziu a ideia de que as forças intermoleculares atuam dentro de uma “esfera de influência” [102]. O raio dessa esfera é de aproximadamente 10 Å. Vamos utilizar essa esfera de influência para analisar a pressão normal (total) e a pressão tangente (total) à interface líquido-vapor. Na Figura 87 mostramos duas esferas de influência. Elas estão divididas em quadrantes numerados e possuem um plano imaginário de teste (barra preta) em sua região central. Vamos utilizar os planos imaginários de teste para analisar a pressão em cada caso: (i) pressão normal à interface,  $p^n$ , e (ii) pressão tangente à interface,  $p^t$ .

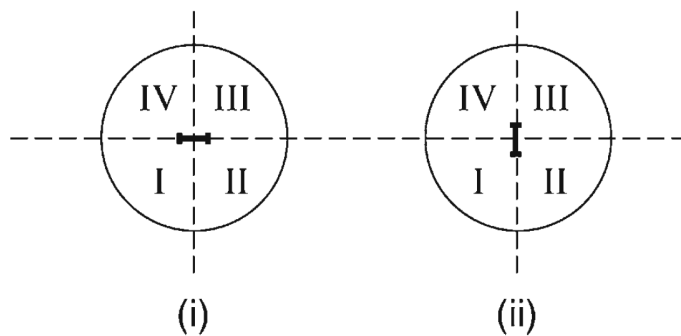


Figura 87 – Ilustração das esferas de influência para análise da pressão (i) normal e (ii) tangente à interface líquido-vapor (imagem retirada de [102]).

A pressão normal à interface líquido-vapor segue um comportamento como do gráfico na Figura 88A. Dentro do líquido, como a densidade é maior,  $p_k^n$  terá um valor maior que na fase vapor. Entretanto, como o número de vizinhos é maior na fase líquida, a pressão estática  $p_s^n$  também terá um valor maior na fase líquida do que na vapor (que é praticamente zero). O interessante é observar que a pressão total na direção normal,  $p^n = p_k^n + p_s^n$ , é constante ao longo de  $Z$ , mesmo na interface. Isso acontece, pois a densidade ( $\rho$ ) na esfera de influência diminui conforme III e IV de (i) na Figura 87 atravessam a interface. A densidade passa a ser uma mistura da densidade do líquido e do vapor. Logo,  $p_k^n$  diminui, porém, isso implica que na fase vapor (menor densidade) temos menos moléculas e, assim, a atração entre elas também diminui, tendendo a zero quanto mais caminhamos no sentido  $Z$  positivo. Por conta disso, podemos ver na Figura 86 que as faces dos cubos infinitesimais na direção normal apresentam o mesmo valor de pressão  $p_0$ , independente da região.

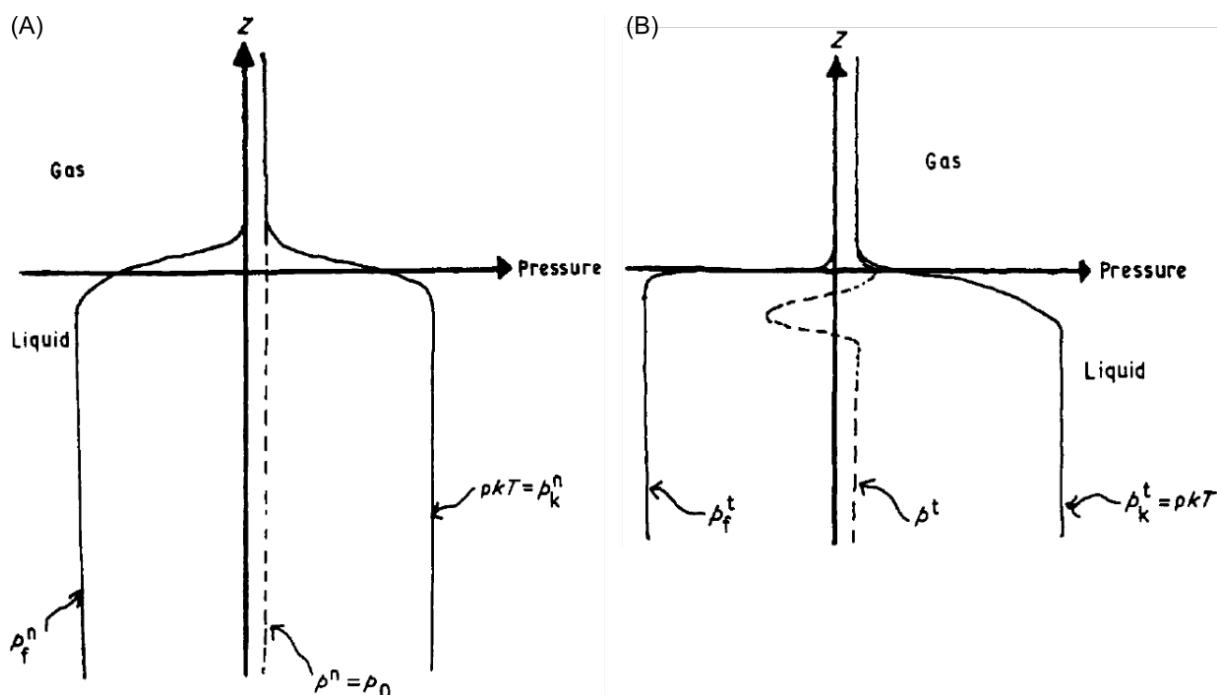


Figura 88 – (A) Comportamento da pressão na direção normal à interface líquido-vapor e (B) da pressão na direção tangente à mesma (imagens retiradas de [103]).

Vamos agora analisar a pressão na direção tangente à interface. Ela segue um comportamento como do gráfico na Figura 88B. Assim como no caso normal,  $p_k^t$  terá um valor maior na fase líquida do que na fase vapor devido à diferença de densidade. Da mesma forma,  $p_s^t$  também terá um valor maior na fase líquida do que na fase vapor (que é praticamente zero). Porém, a principal diferença entre  $p^n$  e  $p^t$  está na interface. Estamos analisando  $p^t$  através do plano imaginário de teste em (ii) na Figura 87. Assim,  $p_k^t$  terá basicamente o mesmo comportamento de  $p_k^s$ . Quanto menor a densidade total dentro da esfera de influência, menor será  $p_k^t$ . Contudo, por mais que III e IV da esfera de influência atravessem a superfície, o número de interações atrativas através do plano imaginário de teste não diminui. Pelo fato de o número de moléculas do líquido (que tem maior coesão que o vapor) diametralmente perpendiculares ao plano imaginário de teste continuar o mesmo até que a mesma atravesse a interface, temos que  $p_s^t$  vai pra zero mais devagar que  $p_s^n$ . Portanto,  $p^t = p_k^t + p_s^t$ , não é constante ao longo da interface. Podemos ver na Figura 88B e na Figura 86 que na interface  $p^t$  é diferente de  $p_0$  (inclusive o sinal ou sentido), enquanto no interior da fase líquida e da fase vapor  $p^t = p_0$ . Isso significa que existe uma tensão atrativa tangente à interface nas moléculas do líquido na região da interface líquido-vapor. Essa tensão é justamente a tensão superficial,  $\gamma$ .

A tensão superficial é uma consequência direta de dois fatores:

- as forças intermoleculares terem alcance curto,
- a densidade da fase vapor ser, por regra, menor que a da fase líquida.

Vamos agora determinar como se dá a diferença de pressão (normal) através de uma interface. Considere uma molécula B com uma esfera de influência de raio  $a$  abaixo de uma interface/superfície plana (XX') e de uma interface/superfície curva (SS'), assim como na Figura 89. A força resultante em B devido às moléculas em sua vizinhança será direcionada para verticalmente para baixo (assim como discutido na Figura 85), sendo também ao longo da direção normal às superfícies. Devido ao fato de existirem mais moléculas no hemisfério abaixo de CD do que no volume CDD'C'C acima de CD, quanto mais perto da superfície XX' B estiver, maior será a força resultante em B para baixo. Enquanto a distância  $y$  de B até XX' aumenta de zero até  $a$ , essa força para baixo vai do seu valor máximo (em  $y = 0$ ) até seu valor mínimo (em  $y = a$ ) que é zero. Para  $y > a$  a força se mantém zero, assim como é para A e todas as demais moléculas do interior do líquido.

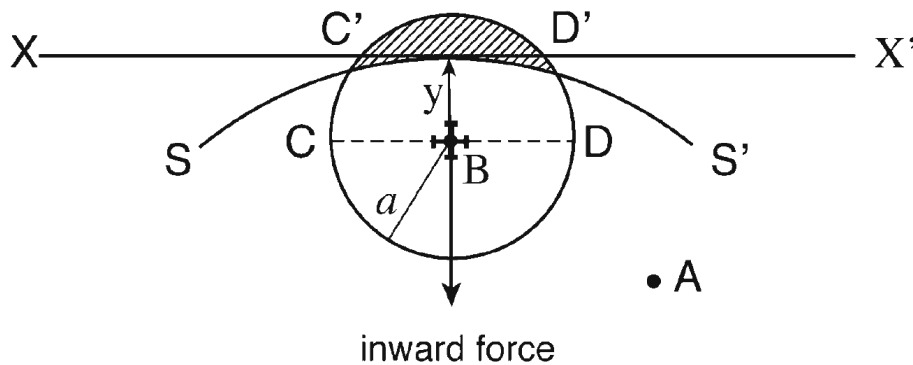


Figura 89 – Ilustração de uma esfera de influência de raio  $a$  de uma molécula B abaixo de uma interface plana e uma curva (XX' e SS' respectivamente). No centro da esfera estão presentes os planos imaginários de teste normal e tangente à superfície (barras pretas no centro). CD é o diâmetro da esfera de influência da molécula B e é paralelo à superfície plana XX'. C'D' é a região de interseção da esfera de influência da molécula B com a superfície plana XX'. "A" representa uma molécula do interior do líquido (imagem retirada de [102]).

Fazendo a mesma análise para a força de coesão para baixo no caso da superfície curva SS', temos que existe um volume maior da esfera de influência acima da interface/superfície do líquido (região hachurada acima de SS'). Por conta disso, como a contribuição coesiva para cima é menor, a força de coesão para baixo é maior do que no caso da superfície plana. Ou seja, a pressão estática a uma distância  $y$  abaixo de uma superfície curva é maior do que a pressão a uma mesma profundidade em uma superfície plana. Analogamente, para uma superfície convexa, a pressão abaixo da superfície é menor do que a de uma superfície plana.

Assim, quando a superfície é curva ao invés de plana, a tensão superficial "ganha" componentes na direção normal à superfície do líquido e cria uma diferença de pressão entre as interfaces. A pressão é maior no lado côncavo da interface por uma quantidade que

---

depende dos raios de curvatura (um em cada direção) e da tensão superficial do fluido. Essa diferença de pressão através de uma interface é dada pela equação de Young-Laplace [102]:

$$\Delta P = \gamma_{LV} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (\text{C.2})$$

na qual  $\gamma_{LV}$  é a tensão superficial entre as fases líquido e vapor,  $R_1$  e  $R_2$  são os raios de curvatura em direções ortogonais e  $\Delta P = P_L - P_V$  quando a interface é côncava ou  $\Delta P = P_V - P_L$  quando convexa.  $P_L$  e  $P_V$  são as pressões no líquido e vapor respectivamente. Para o caso de raios de curvaturas iguais  $R_1 = R_2 = R$  e a Equação C.2 se reduz a

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LV}}{R}. \quad (\text{C.3})$$



# Anexos



## ANEXO A – Gate eletroquímico

A fim de verificar se a água dentro do canal microfluídico de fato toca (está em contato físico com) a membrana de grafeno o aluno de doutorado Leonel Meireles Muniz realizou um ensaio de gate eletroquímico em uma plataforma.

Como uma superfície carregada induz cargas opostas em uma solução em contato com a primeira, formando uma dupla camada de cargas na interface, o número de cargas na interface pode ser modulada por via gate. Quando um gate ( $V_G$ ) é aplicado ao dispositivo, cargas elétricas são induzidas na interface grafeno-solução. Portanto, quando aplica-se diferentes  $V_G$ , diferentes quantidades de carga são induzidas na interface. Em outras palavras, aplicando um gate, é possível modificar a dopagem do grafeno e, logo, sua condutividade.

No experimento realizado foi utilizado água deionizada (DI) como solução e foi definida uma voltagem de fonte ( $V_S$ ) em 100 mV através do grafeno. O gate foi variado na solução dentro do canal assim como ilustrado na Figura 90.

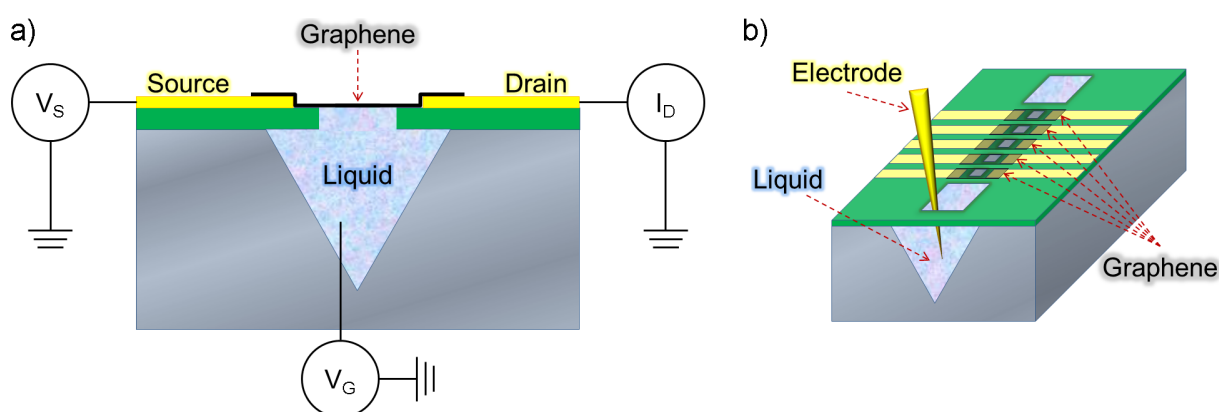


Figura 90 – Ilustração esquemática da montagem experimental. Na Figura (a) é mostrado onde as voltagens são aplicadas no dispositivo e em (b) é ilustrado o canal do dispositivo e o eletrodo que aplica a voltagem de gate no líquido.

A tensão de gate foi variada através de um eletrodo de Ag/AgCl (Figura 90 b), de 0 a 800 mV e a corrente foi monitorada pelo dreno. O resultado da curva de corrente por gate aplicado é mostrada na Figura 91.

Como podemos ver, a modulação do canal de condução ocorre e existe uma redução da condutividade de aproximadamente 1,8 vezes. Esse resultado indica que o líquido dentro do canal ou toca o grafeno sobre ele ou, pelo menos, está muito próximo dele, próximo o suficiente para a formação da dupla camada de cargas [105].

Além disso, na Figura 92 nós mostramos a corrente de fuga medida na mesma

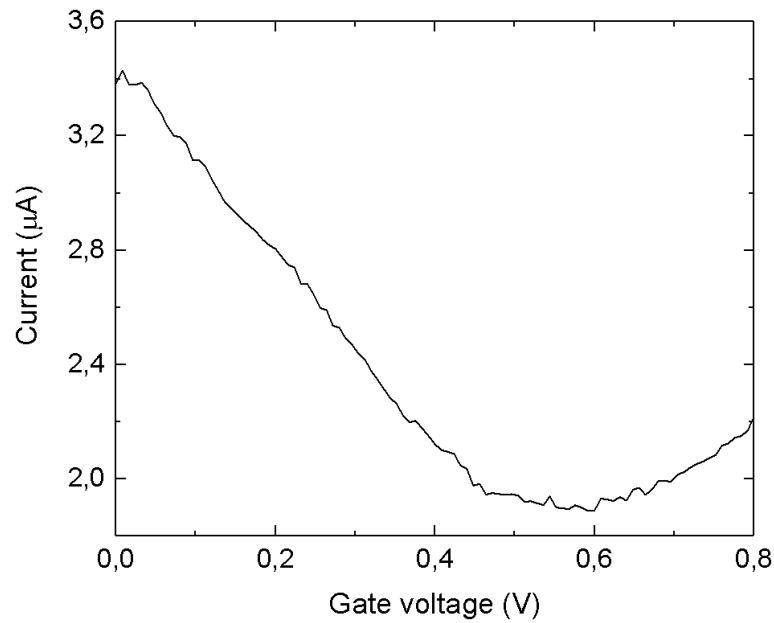


Figura 91 – Gráfico da corrente no grafeno em função da voltagem de gate enquanto uma voltagem de 100 mV é mantida constante na fonte.

membrana de grafeno. Podemos ver que ela é algumas ordens de grandeza ( $10^3$ ) menor que a corrente de fonte-dreno (Figura 91), indicando que a água DI não estava contaminada no experimento. A água era trocada após cada experimento para garantir isso. O aumento na corrente de fuga próximo a 0,8 V é esperado pelo potencial de redução da água [106].

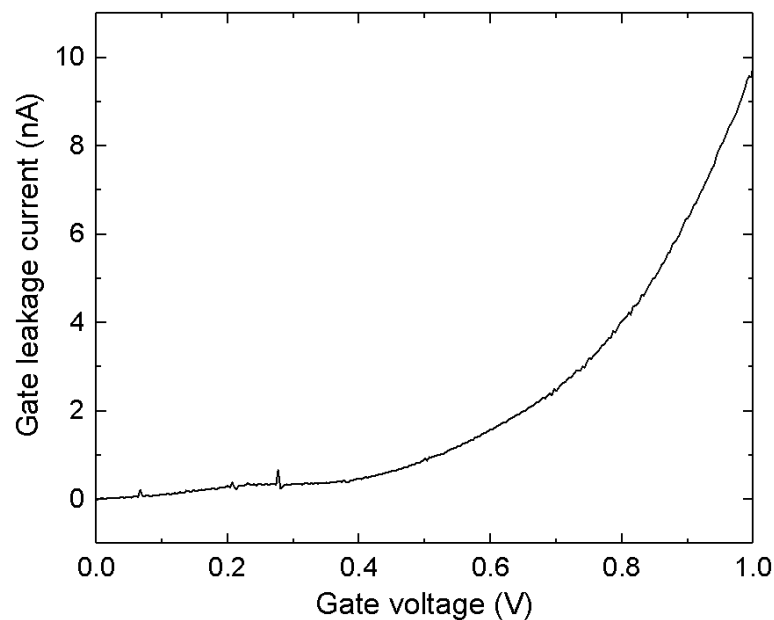


Figura 92 – Gráfico da corrente de fuga × voltagem de gate.

## ANEXO B – Metodologia da simulação

Um sistema composto de uma camada de grafeno e um parabolóide foi simulado usando o pacote de dinâmica molecular LAMMPS [107]. As dimensões do grafeno eram 21,55 nm e 21,59 nm e o raio de curvatura do parabolóide foi 0,5 nm. O grafeno foi composto por 17.400 átomos de carbono (C) enquanto o parabolóide (o qual chamaremos doravante de sonda) foi composto por 356 átomos. A interação C-C foi modelada classicamente pelo potencial de Tersoff [108] com a parametrização dada por Lindsay e Broido [109], enquanto a interação grafeno-sonda foi dada pelo potencial de Lennard-Jones como segue

$$U(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (\text{B.1})$$

com  $\epsilon = 10$  meV,  $\sigma = 3$  Å e  $r$  sendo a distância entre os átomos de carbono e os átomos que compõe a sonda. A fim da interação grafeno-sonda se tornar puramente repulsiva, foi colocado como 3 Å o raio de corte do potencial.

As bordas do grafeno foram comprimidas por um fator de 2,4 % na direção  $x$  e 2,2 % na direção  $y$ . Os demais átomos seguiram a dinâmica natural do sistema. O passo de tempo usado foi de 1 fs no *ensemble* canônico. O termostato de Nosé-Hoover [110, 111] foi usado para manter a temperatura a 300 K.

Antes de começar o estágio de indentação ou compressão, foi realizado uma termalização durante 1 ns. Então a sonda pressionou o grafeno e a força entre eles foi calculada através da Equação 4.3. O processo de compressão foi realizado em uma série de aproximação e parada, descrito como segue:

- Nos estágios de aproximação, a sonda se move em direção ao grafeno com uma velocidade de 0,4 Å/ps durante 5 ps.
- Nos estágios de parada, a sonda se mantém na posição por 200 ps a fim de coletar os dados. Centenas de medidas de força são feitas durante esse estágio e a força média entre o grafeno e a sonda é calculada.

A posição inicial da sonda é 3 nm acima do grafeno sendo a força correspondente calculada sendo zero. A posição de “deslocamento zero” é tomada como a posição na qual aparece o primeiro sinal de força não nula.

Para imitar/modelar os efeitos da água sob o grafeno, foi aplicada uma pressão externa de 30 atm sob o mesmo. Essa pressão externa faz com que a camada de grafeno infle, o que acabou por aproximá-lo da sonda, conseqüentemente mudando a posição de “deslocamento zero”.



## ANEXO C – Obtenção da Equação 4.6

Considere que a membrana de grafeno está suspensa acima de um buraco circular de área  $A$  e que a área superficial total do grafeno suspenso é  $A + \Delta A$  devido ao enrugamento.

Primeiramente considere a situação na qual a membrana de grafeno é parcialmente inflada devido à pressão da coluna de água abaixo e assim a membrana adquire um formato parabolóide de altura  $h$ . Segue que:

$$h < R\sqrt{\frac{\Delta A}{A}} \quad (\text{C.1})$$

ou equivalentemente,

$$h < \sqrt{\frac{A}{\pi}}\sqrt{s_x + s_y}, \quad (\text{C.2})$$

onde  $s_x$  e  $s_y$  são os *strains* compressivos do grafeno devido ao enrugamento e o caso limite (igualdade) de C.1 e C.2 corresponde a um completo desenrugamento da membrana.

Agora considere que o caso onde a sonda comprime a membrana abaixo dela de tal forma que ela assume um formato cônico com profundidade  $h_2$ . Logo

$$h_2 < \sqrt{2}R\sqrt{\frac{\Delta A}{A}} \quad (\text{C.3})$$

ou equivalentemente,

$$h_2 < \sqrt{\frac{2A}{\pi}}\sqrt{s_x + s_y}. \quad (\text{C.4})$$

O deslocamento total da sonda em todo o processo é

$$\Delta\delta = h + h_2 < (\sqrt{2} + 1)\sqrt{\frac{A}{\pi}}\sqrt{s_x + s_y}, \quad (\text{C.5})$$

e portanto

$$s_x + s_y > \frac{\pi(\Delta\delta)^2}{(1 + \sqrt{2})^2 A} \quad (\text{C.6})$$

a qual é a Equação 4.6 presente na Seção 4.1.4 do Capítulo 4.

Para garantir que a Equação 4.6 é válida para a geometria dos quadrados de vértices arredondados do caso experimental, o Dr. Thales F. D. Fernandes em colaboração conosco realizou duas simulações de FS ou nanoindentações pelo método de elementos finitos (*finite element method*, FEM): (1) com uma membrana de mesma geometria e área do experimento (quadrado de vértices arredondados) e (2) com uma membrana circular de mesma área do caso anterior. Na Figura 93 nós mostramos as duas curvas simuladas em quadrados pretos e cruces azuis respectivamente e, juntamente, a curva experimental em

vermelho. Como podemos ver, existe uma boa concordância entre a curva experimental e ambas as simulações. Assim, concluímos que a consideração da membrana como sendo quase circular é razoável e a Equação 4.6 é válida para a geometria do caso experimental.

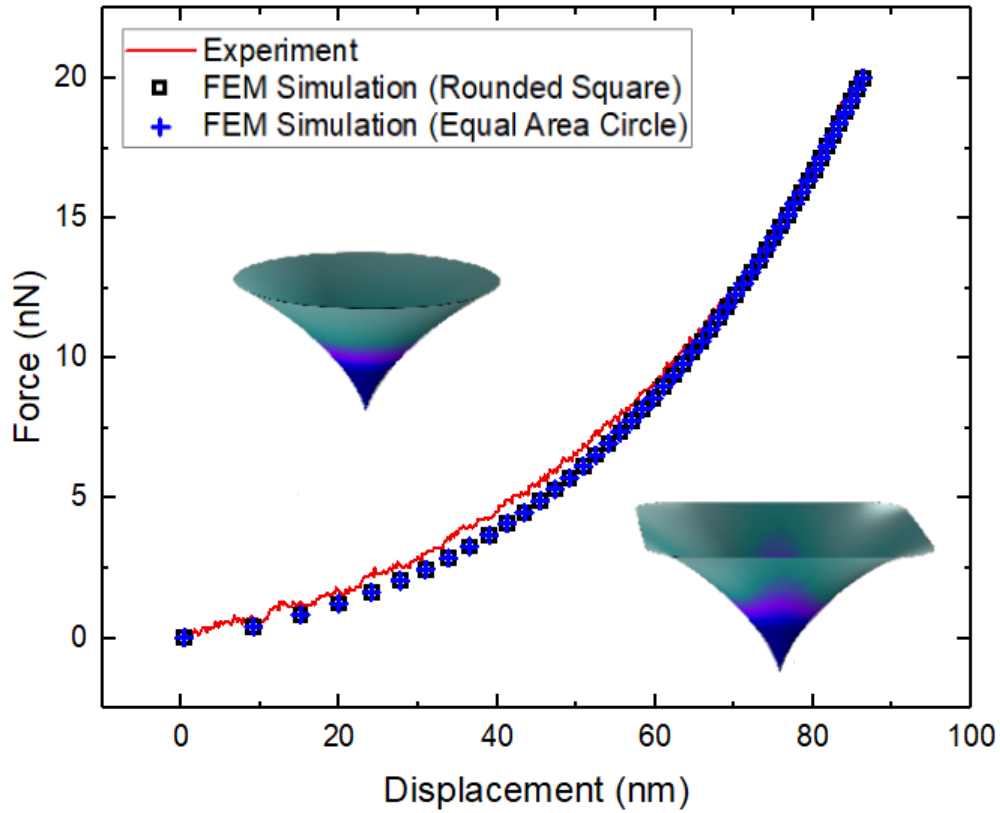


Figura 93 – Comparação entre uma nanoindentação experimental e duas feitas por uma simulação por FEM, uma com a geometria do experimento (quadrado de vértices arredondados) e a outra com um círculo de mesma área.