

**Utilização de Ácidos Fosfônicos para Decoração e Crescimento de  
Nanoestruturas**

Mariana de Castro Prado

27 de Junho de 2013

# **Utilização de Ácidos Fosfônicos para Decoração e Crescimento de Nanoestruturas**

Mariana de Castro Prado

Orientador: Prof. Bernardo Ruegger Almeida Neves

Tese apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para  
a obtenção do grau de Doutor em Ciências - Física

Belo Horizonte

27 de Junho de 2013



*Para minha mãe, Cida.*



# Agradecimentos

Ao professor Bernardo Neves, por ter aceitado me orientar todos esses anos. Obrigada pela paciência, entusiasmo, presença constante e pelos conselhos. Agradeço por sempre me mostrar um caminho mesmo quando todos os resultados pareciam ruins e pela motivação e otimismo constantes.

Ao professor Mark Hersam, por ter me recebido em seu grupo para o estágio-sanduíche. Obrigada pela oportunidade de aprendizado e pela confiança.

Aos meus pais e à minha família, por todo carinho e amor e por serem meus primeiros exemplos de vida, sempre. Ao meu marido, Rafael, por ter embarcado comigo em todas as aventuras nos últimos nove anos, principalmente a de largar a nossa vida em BH para viver uma aventura em outro país. Nada disso seria possível sem seu amor e carinho.

Aos professores Hélio Chacham, Mário Mazzoni, Luiz Gustavo Cançado, Luiz Orlando Ladeira e Ângelo Malachias pela intensa colaboração, pelas discussões e ideias interessantes.

Aos professores Marcos Pimenta, Ado Jório de Vasconcelos e Rodrigo Lacerda, por permitirem a utilização dos seus laboratórios e equipamentos, além da disponibilidade para discussões e ensinamentos. Ao professor Leonardo Campos, por ceder amostras de grafeno e me ensinar a prepará-las. Ao professor Newton Barbosa e Luiz Gustavo pelas medidas de compressão no grafeno. Aos professores Luciano Moura e Leandro Moreira pelas medidas de Raman.

Aos alunos e pós-docs que me ajudaram de diversas formas: Regiane Nascimento e Matheus Matos pelos cálculos *ab initio*; Dr. Bráulio Archanjo e Thiago Vasconcelos pelas medidas de microscopia eletrônica; Dr. Evandro Morais e Ive Silvestre pela ajuda no laboratório de Nanomateriais; Muriel de Pauli pela colaboração no LNLS; Dr. James Johns, Dra. Kanan Puntambekar, Dr. Kan-Sheng Chen, Dr. Vinod Sangwan, Dr. Albert L. Lipson, Chun-Hong Sham, Deep Jariwala e Laila Jaber-Ansari por toda a ajuda durante o

sanduíche. Especialmente, agradeço ao Dr. Justice Alaboson por ter guiado meus passos nos primeiros meses na Northwestern.

Aos amigos que fiz no laboratório de Nanoscopia, o melhor lugar para trabalhar no DF-UFMG. Obrigada pelos cafés, lanchinhos, conversas, risos e terapia em grupo. Obrigada à Ana e à Camilla, por estarem lá e tornar os dias mais divertidos. À Giselle, por me ajudar nos primeiros passos com o microscópio e os fosfônicos. A Bárbara, Thales, Gianinni e Karol e a todos que passaram pelo lab por me ensinarem tanta coisa.

Aos amigos que quase parecem que são do Lab. Nano, Carlos Pankiewicz e Matheus Matos, pelas risadas, conversas e companhia. Vocês são quase “Bernadetes”, já! Juntos com a Ana e Camilla, obrigada por todos os e-mails enquanto eu estava fora, que me fizeram companhia à distância.

Aos amigos que eu fiz em Evanston e Chicago. Especialmente a Kanan, Prad e Laila pela amizade e por me receberem tão bem no grupo e pela “hora do chá” de todo dia.

Aos amigos que fiz na faculdade, tanto no curso de medicina quanto no curso de física. Obrigada pelas horas de estudo juntos e por todos os bons momentos que vivemos nestes anos de UFMG.

Aos amigos feitos em outros cantos, que mesmo não estando presentes todos os dias, são muito importantes para mim.

Ao professor José Nelo, por ter me ensinado no segundo grau que a física é uma ciência maravilhosa.

Aos demais professores e funcionários do departamento de física, que tanto contribuíram para minha formação acadêmica. Especialmente aos técnicos Antônio de Pádua (Sala Limpa) e Sérgio (Nanomateriais), cuja colaboração foi muito importante para a realização deste trabalho.

À UFMG, Northwestern University, CAPES, CNPq, Fapemig, INCT de Nanomaterias de carbono e W. M. Keck Science and Engineering Grant, pela estrutura e apoio financeiro a este trabalho.

# Resumo

Nesta tese foram estudados materiais bidimensionais e sistemas orgânicos auto-construídos, assuntos de grande interesse em nanociência e nanotecnologia. Os resultados obtidos ilustram a grande versatilidade de camadas auto-construídas como forma de decorar e crescer nanoestruturas. Uma combinação de técnicas de microscopia e espectroscopia foi usada para caracterizar experimentalmente as amostras. Estes resultados foram complementados por cálculos teóricos.

As moléculas orgânicas utilizadas foram principalmente os ácidos fosfônicos lineares, moléculas com um grupamento polar (cabeça) e uma cauda alquílica linear. Foi mostrado que essas moléculas formam um cristal bidimensional quando depositadas sobre grafeno e nitreto de boro hexagonal (h-BN). Usando microscopia de força atômica (AFM) e cálculos por primeiros princípios, foi possível verificar que esses cristais moleculares mantêm registro com a rede hexagonal do grafeno e do h-BN. A corrugação deste cristal detectada com AFM permite a identificação da direção cristalográfica do floco (de grafeno ou h-BN) subjacente sem que seja necessária uma imagem com resolução atômica. Medidas de espectroscopia Raman confirmaram a previsão teórica que o cristal de ácidos fosfônicos induz uma dopagem tipo-p no grafeno bem definida, da ordem de  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Outra configuração, grafeno sobre bicamadas verticais auto-construídas, foi estudada e foi observado que a dopagem é uma ordem de grandeza menor.

Em outro trabalho, as condições de *etching* de grafeno foram estudadas com AFM, microscopia óptica e espectroscopia Raman. As técnicas de *etching* utilizadas, *reactive ion etching* (RIE) e *plasma etching*, são duas das técnicas mais empregadas na produção de dispositivos. Foi mostrado que, apesar de sua grande utilização na otimização de *etching*, a microscopia óptica e a espectroscopia Raman são insensíveis aos resíduos formados durante a remoção do grafeno. Desta forma, essas duas técnicas sugerem a remoção de uma monocamada de grafeno antes que todo o material seja eliminado. Uma vez que resíduos podem influenciar dramaticamente o desempenho de dispositivos de materiais com apenas um átomo de espessura, o uso de AFM é importante para a calibração correta do *etching* de grafeno.

Os cristais bidimensionais de ácidos fosfônicos foram utilizados para crescer óxidos metálicos sobre grafeno utilizando deposição por camada atômica (ALD). Essa técnica permite a deposição (com grande controle da espessura) de uma variedade de materiais em substratos que possuem grupos reativos capazes de iniciar o crescimento. O grafeno e as cadeias alquílicas das moléculas são inertes, mas o grupamento fosfônico é reativo, promovendo, no caso do óxido de zinco, crescimento de óxido com o mesmo registro com o substrato que o cristal bidimensional. No caso de óxidos de alumínio, háfnio e zircônio, o crescimento do óxido leva a uma desorganização do cristal molecular. A combinação de ácidos fosfônicos com ZnO foi caracterizada com AFM e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Ela foi usada como máscara para *etching* e foi obtido grafeno nanoestruturado, caracterizado com espectroscopia Raman. Desta forma, o estudo sistemático das condições de *etching* foi realizado para possibilitar o último passo deste terceiro trabalho.

Por fim, a decoração de substratos de titânio com ácidos fosfônicos foi estudada. Testes de imersão de substratos com e sem a funcionalização orgânica mostraram que os ácidos fosfônicos aumentam a deposição de cristais de cálcio e fósforo a partir de íons em solução. Esses cristais foram identificados como hidroxiapatita, o principal componente inorgânico dos ossos, sugerindo que a decoração com essas moléculas seria uma via barata e rápida de aumentar a integração de próteses metálicas ao tecido de pacientes submetidos a implantes.

O trabalho de caracterização dos cristais bidimensionais em grafeno e h-BN foi desenvolvido no Laboratório de Nanoscopia do Departamento de Física da UFMG em colaboração com os grupos de Estrutura Eletrônica e Espetroscopia Raman. A deposição de hidroxiapatita foi feita também neste departamento, em colaboração com a Divisão de Metrologia do INMETRO. O estudo do *etching* e a deposição de óxidos metálicos por ALD em grafeno funcionalizado foram feitos durante o estágio-sanduíche na Northwestern University, Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, grupo do Prof. Mark Hersam.

# Abstract

In this thesis, two-dimensional materials and self-assembled organic systems were investigated, topics of great interest both to nanoscience and nanotechnology. The results illustrate the versatility of the self-assembled layers as alternatives to decorate and promote growth of nanostructures. A combination of microscopy and spectroscopy techniques was employed to characterize the samples and the results were compared to theoretical calculations.

The main type of organic molecule used here was linear phosphonic acids, species with a polar headgroup and a linear alkyl chain. It was seen that those molecules form a two-dimensional crystal atop graphene and hexagonal boron nitride (h-BN). Combining atomic force microscopy (AFM) and first principles calculations, it was demonstrated that these molecular crystals keep registry with graphene's and h-BN's hexagonal lattice. The corrugation of the crystal detected by AFM allows the determination of the substrate (graphene or h-BN) crystallographic orientation without the need of atomic resolution images. Raman spectroscopy data confirmed the theoretical prediction that the molecular crystal induces a well-defined p-type doping on graphene (around  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ). Another configuration, graphene atop vertical self-assembled bilayers, was investigated and the measured doping was one order of magnitude smaller.

Another work dealt with optimization of graphene's etching condition using AFM, optical microscopy and Raman spectroscopy. The investigated etching techniques, reactive ion etching (RIE) and plasma etching, are two of the most widely employed techniques in device fabrication. It was shown that despite their wide use to keep track of etching process in graphene, optical microscopic and Raman spectroscopy are insensitive to graphene's etching residue and suggest the complete removal of the monolayer before all the material is actually removed. Given that this residue can greatly affect device performance for one-atom-thick materials, it is important to use AFM to calibrate the etching process.

The two-dimensional phosphonic acid crystals were used to seed the growth of metal oxides atop graphene using atomic layer deposition (ALD). ALD allows precise control of the thickness of a variety of materials grown on substrates that have reactive groups in the surface that seed the deposition. Graphene and the alkyl chains are inert but the phosphonic moiety is reactive, promoting growth of zinc oxide that keeps the same registry shown by these molecules with the substrate. For aluminum, hafnium and zirconium oxides, the growth disrupts the molecular organization. Phosphonic acid and ZnO layer were characterized with AFM and X-rays photoelectron spectroscopy. They were used as a mask for etching and nanostructured graphene was obtained. The systematic study of etching conditions previously mentioned was employed in the last step of this third work.

Finally, the decoration of titanium substrates with phosphonic acids was investigated. Bare and functionalized substrates were immersed in solution containing calcium and phosphorus ions and it was observed that the phosphonic acids increase the deposition of inorganic crystals. These crystals were identified as hydroxyapatite, the main inorganic component of bones. Thus, this could be a fast and inexpensive route to increase metallic implants osseointegration.

The characterization of two-dimensional organic crystals atop graphene and h-BN was conducted at Laboratório de Nanoscopia of the Physics Department of UFMG, in collaboration with Electronic Structure and Raman Spectroscopy groups. Hydroxyapatite deposition was also conducted at the same department, in collaboration with INMETRO's metrology division. Etching and ALD studies were performed during an internship (between January and December, 2012) at Northwestern University, Materials Science and Engineering Department, Prof. Mark Hersam's group.

# Sumário

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	vi
Abstract.....	viii
Introdução.....	1
<b>Capítulo 1 – Propriedades dos Materiais Estudados.....</b>	<b>7</b>
1.1 – Os Sistemas Autoconstruídos e os Ácidos Fosfônicos.....	8
1.2 – Grafeno.....	11
1.3 – Nitreto de Boro Hexagonal.....	15
1.4 – Tecido Ósseo e Hidroxiapatita.....	17
1.4 – Referências do Capítulo 1.....	18
<b>Capítulo 2 – Técnicas e Métodos.....</b>	<b>22</b>
2.1 – Microscopia de Varredura por Sonda.....	23
2.1.1 – Modo Contato.....	27
2.1.2 – Modo Contato Intermitente.....	30
2.2 – Espectroscopia Raman.....	35
2.2.1 – Espectroscopia Raman no Grafeno.....	37
2.3 – Cálculos por Primeiros Princípios.....	40
2.3.1 – Sistemas de Muitos Corpos.....	40
2.3.2 – Teoria do Funcional da Densidade e Formalismo de Kohn-Sham.....	41
2.3.3 – Aproximação LDA.....	45
2.4 – Microscopia Eletrônica.....	45
2.4.1 – Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	46
2.4.2 – Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia.....	48
2.5 – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X.....	49
2.6 – Preparação de Amostras.....	51
2.6.1 – Deposição por Camada Atômica.....	51
2.6.2 – Deposição de OPA.....	55
2.6.3 – Amostras de Grafeno.....	56
2.6.4 – <i>Etching</i> de Grafeno.....	57
2.7 – Referências do Capítulo 2.....	59
<b>Capítulo 3 – Cristais Moleculares Bidimensionais de Ácidos Fosfônicos em Grafeno e Nitreto de Boro.....</b>	<b>62</b>
3.1 – Introdução.....	63
3.2 – Detalhes dos Materiais e Métodos.....	64
3.3 – Cristais Bidimensionais de Ácidos Fosfônicos Sobre Grafeno.....	66
3.3.1 – Caracterização dos Cristais Bidimensionais com AFM.....	66
3.3.2 – Cálculos Teóricos.....	69



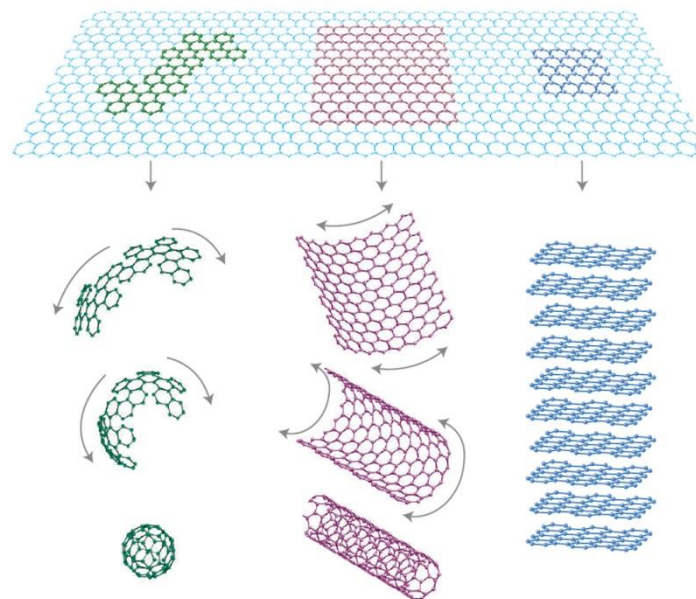
3.3.3 – Espectroscopia Raman.....	72
3.4 – Grafeno e Bicamadas Verticais de OPA.....	73
3.4.1 – Resultados Experimentais e Teóricos.....	73
3.4.2 – Modelo Teórico para a Transferência de Carga.....	76
3.5 – Cristais de OPA sobre h-BN.....	79
3.6 – Conclusões do Capítulo 3.....	81
3.7 – Referências do Capítulo 3.....	83
<b>Capítulo 4 – Otimização de Etching de Grafeno Utilizando Técnicas de Microscopia e Espectroscopia.....</b>	<b>85</b>
4.1 – Introdução.....	86
4.2 – Detalhes dos Materiais e Métodos.....	87
4.3 – Caracterização Inicial das Amostras.....	88
4.4 – Resultados.....	89
4.4.1 – RIE com O <sub>2</sub> .....	89
4.4.2 – Plasma Etching com O <sub>2</sub> .....	91
4.4.3 – RIE com Ar.....	92
4.4.4 – Plasma Etching com Ar.....	93
4.5 – Discussão.....	95
4.6 – Conclusões do Capítulo 4.....	96
4.7 – Referências do Capítulo 4.....	97
<b>Capítulo 5 – Crescimento de Óxidos Metálicos Sobre Grafeno Funcionalizado com Moléculas Orgânicas.....</b>	<b>99</b>
5.1 – Introdução.....	100
5.2 – Detalhes dos Materiais e Métodos.....	102
5.3 – Resultados.....	103
5.3.1 – Crescimento de ZnO em Grafite Funcionalizado com OPA.....	103
5.3.2 – Crescimento de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> e HfO <sub>2</sub> em Grafite Funcionalizado com OPA.....	108
5.3.3 – Grafeno Nanoestruturado.....	110
5.4 – Conclusões do Capítulo 5.....	112
5.5 – Referências do Capítulo 5.....	114
<b>Capítulo 6 – Caracterização de Cristais Inorgânicos Crescidos sobre Bicamadas Auto-Construídas Usando Microscopias de Varredura por Sonda e Eletrônica.....</b>	<b>116</b>
6.1 – Introdução.....	117
6.2 – Detalhes dos Materiais e Métodos.....	118
6.3 – Resultados.....	120
6.3.1 – Deposição das SABs de OPA.....	120
6.3.2 – Testes de Imersão.....	121
6.3.3 – Medidas de TEM e EDS: Estrutura e Composição.....	123

6.4 – Conclusões do Capítulo 6.....	125
6.5 – Referências do Capítulo 6.....	126
<b>Capítulo 7 – Conclusões e Perspectivas.....</b>	<b>128</b>
7.1 – Conclusão Geral.....	129
7.2 – Perspectivas.....	130
<b>Apêndice A: Abreviaturas.....</b>	<b>133</b>
<b>Apêndice B: Lista de Publicações da Tese.....</b>	<b>135</b>

# | Introdução

O carbono é um elemento com propriedades interessantes, capaz de formar diversos tipos de estruturas químicas. Seus quatro elétrons de valência têm três formas possíveis de hibridização:  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ , ao contrário de outros átomos da coluna IV da tabela periódica [1]. Desta forma, é possível formar moléculas orgânicas à base de carbono bem como estruturas inorgânicas, como o grafite e o diamante.

Apesar do grafite e do diamante serem conhecidos desde a antiguidade, com o avanço da Nanotecnologia e Nanociência, materiais de carbono nas escalas nano e micrométricas despertaram grande interesse na comunidade científica devido às suas importantes propriedades. Em 1985 foram observados pela primeira vez os fulerenos [2], estruturas de 60 átomos de carbono organizados em 12 pentágonos e 20 hexágonos. Os nanotubos foram demonstrados por S. Iijima em 1991 [3]. E finalmente, em 2004, foram obtidos sobre substrato de Si/SiO<sub>x</sub> folhas isoladas e estáveis de grafeno [4].



**Figura 1** – O grafeno como ponto de partida para o estudo de outros materiais de carbono: fulerenos, nanotubos e grafite. Retirada da referência [5].

O grafeno já era objeto de estudo teórico como protótipo de material 2D há vários anos [6]. Trata-se de um arranjo hexagonal de átomos de carbono unidos por ligações  $sp^2$  de apenas um átomo de espessura. Ele possui diversas propriedades intrigantes que o tornam uma grande promessa tanto para a indústria quanto para a ciência [7]. Entre estas, pode-se citar o fato dos portadores de carga no grafeno se

comportarem como férmions de Dirac sem massa (de repouso), o transporte balístico, a estabilidade mecânica e química, entre outras. Além disso, os nanotubos de carbono podem ser vistos como folhas de grafeno enroladas e o grafite como um empilhamento de  $n$  grafenos, de forma que as propriedades básicas desse material ajudam a compreender outras estruturas de carbono, como mostrado na figura 1. Mais que obter folhas isoladas de grafeno, o grande mérito do trabalho de Novoselov *et al.* [4] foi demonstrar algumas destas interessantes propriedades de transporte previstas para esse material.

O interesse em sistemas bidimensionais aumentou muito desde a obtenção do grafeno em 2004. Outros materiais esfoliáveis começaram a ser estudados, entre eles podemos citar o nitreto de boro hexagonal (h-BN) e o dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ). A propriedade comum a esses materiais é possuir átomos fortemente ligados em um plano, mas com ligações interplanares fracas, possibilitando a remoção de camadas cada vez mais finas, até chegar a apenas um átomo de espessura.

Por outro lado, dada a capacidade de formar hibridizações  $sp$  e  $sp^2$ , o carbono é peça fundamental das moléculas orgânicas. Como o nome indica, essas são moléculas ligadas à vida e aos processos biológicos. Algumas classes dessas moléculas têm a capacidade de formar estruturas auto-construídas [8]. O processo de auto-construção (*self-assembly*) pode ser definido como a formação de estruturas ou padrões a partir de componentes previamente desordenados de um sistema, através das interações entre estes, sem intervenção externa [8,9].

Entre esses sistemas auto-construídos, pode-se citar as mono e bicamadas auto-construídas (*Self-Assembled Monolayers*, **SAMs** e *Bilayers*, **SABs**) como representantes de destaque, uma vez que elas têm diversas aplicações (resistes de litografia, inibidores de corrosão, lubrificantes, funcionalização de substratos) e servem como modelos para membranas biológicas. Várias moléculas são capazes de formar SAMs e SABs, sendo as mais estudadas os tióis em ouro e prata e os silanos em vários substratos. Nosso grupo tem focado nos ácidos fosfônicos, moléculas capazes de formar estruturas auto-construídas em uma variedade de substratos [10-18].

O interesse em sistemas na escala nano, como os nanomateriais de carbono e as SAMs, demanda o uso de técnicas capazes de auxiliar na produção e caracterização desses materiais. Entre essas técnicas, podemos citar a família de microscopias de varredura por sonda (**SPM** – *Scanning Probe Microscopy*). Essa é a técnica principal empregada nos trabalhos mostrados nesta tese. Mais que um microscópio com capacidade de altíssima resolução, o SPM é uma ferramenta de caracterização e manipulação de superfícies muito versátil, podendo ser usada para obter informações sobre a morfologia de superfícies, propriedades elétricas e magnéticas, resistência mecânica e para manipular e modificar superfícies [19,20]. Essa família de técnicas começou com o desenvolvimento da microscopia de varredura por tunelamento por Binnig e Rohrer em 1981. Esses pesquisadores ganharam o prêmio Nobel de Física de 1986 por suas contribuições [19].

Neste trabalho, estudamos materiais bidimensionais (grafeno e h-BN) e sistemas auto-construídos. No capítulo 1, apresentaremos detalhes das propriedades dos materiais estudados. No capítulo 2, os métodos utilizados para investigar os materiais descritos no capítulo anterior. No terceiro capítulo, serão apresentados os resultados para a funcionalização de grafeno e h-BN com ácidos fosfônicos. Foi observado que estas moléculas formam um cristal bidimensional que mantém registro com a rede desses substratos hexagonais. No caso do grafeno, uma dopagem bem controlada foi prevista teoricamente e comprovada por medidas de espectroscopia Raman.

Os capítulos 4 e 5 lidam com os resultados obtidos durante o estágio-sanduíche, que foi realizado na Northwestern University, Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, sob supervisão do Prof. Mark C. Hersam. Este é um grupo multidisciplinar, no qual foi possível entrar em contato com novas técnicas e linhas de pesquisa. O projeto desenvolvido no estágio-sanduíche teve como principal objetivo continuar e complementar os estudos de funcionalização de grafeno com moléculas orgânicas já desenvolvidos pelo grupo do Prof. Hersam, até então focados em deposição de moléculas por evaporação térmica em ultra-alto-vácuo. A funcionalização de grafeno (esfoliado, crescido por CVD e epitaxial sobre SiC) com ácidos fosfônicos e carboxílicos foi feita em atmosfera ambiente. As amostras assim obtidas foram usadas para o crescimento de óxidos metálicos por deposição por

camada atômica (**ALD** – *Atomic Layer Deposition*). O capítulo 4 trata dos resultados obtidos no estudo do *etching* de grafeno e o 5 trata do crescimento por ALD de óxidos de zinco, alumínio, zircônio e háfnio em grafeno funcionalizado.

Finalmente, o capítulo 6 apresenta o emprego das SABs de ácidos fosfônicos como funcionalização de titânio capaz de promover a deposição de cristais de hidroxiapatita (HAp) a partir de soluções contendo cálcio e fósforo. A HAp é o principal constituinte da matriz inorgânica dos ossos, sendo de interesse desenvolver superfícies capazes de tornar implantes (geralmente feitos de titânio e suas ligas) mais biocompatíveis. Para a caracterização dessa amostra foi usada uma combinação de técnicas de SPM e microscopia eletrônica.

As conclusões gerais e perspectivas da tese se encontram no capítulo 7. No apêndice A, pode ser encontrada uma lista das abreviaturas usadas ao longo da tese. No apêndice B, encontra-se a lista de publicações diretamente relacionadas com os trabalhos descritos aqui.

## Referências da Introdução

- [1] Riichiro Saito, Gene Dresslhaus, Mildred Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, First edition ed. (Imperial College Press, London, 1998).
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [3] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [5] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **6**, 183 (2007).
- [6] P. R. Wallace, *Physical Review* **71**, 622 (1947).
- [7] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim, *Physical Review Letters* **97**, 4 (2006).
- [8] Abraham Ulman, *Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. (Academic Press, San Diego, 1991).
- [9] A. Ulman, *Chem. Rev.* **96**, 1533 (1996).
- [10] B. R. A. Neves, M. E. Salmon, P. E. Russell, E. B. Troughton, *Microsc. microanal.* **5**, 413 (1999).
- [11] B. R. A. Neves, M. E. Salmon, P. E. Russell, E. B. Troughton, *Langmuir* **17**, 8193 (2001).
- [12] G. N. Fontes, A. Malachias, R. Magalhaes-Paniago, B. R. A. Neves, *Langmuir* **19**, 3345 (2003).
- [13] G. N. Fontes, B. R. A. Neves, *Langmuir* **21**, 11113 (2005).
- [14] Giselle Nogueira Fontes, *Sistemas Orgânicos Auto-Construídos Formados por Ligações de Hidrogênio*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, **2006**.
- [15] Giselle Nogueira Fontes, *Estudo de propriedades estruturais e térmicas de bicamadas de OPA*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, **2002**.
- [16] M. C. Prado, R. Nascimento, L. G. Moura, M. J. S. Matos, M. S. C. Mazzoni, L. G. Cancado, H. Chacham, B. R. A. Neves, *ACS Nano* **5**, 394 (2011).
- [17] M. C. Prado, B. R. A. Neves, *Langmuir* **26**, 648 (2010).
- [18] Mariana de Castro Prado, *Estudo de Camadas Mistas de Ácidos Fosfônicos*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, **2009**.
- [19] Bharat Bhushan, Harald Fuchs, Sumio Hosaka, *Applied scanning probe methods*. (Springer - Verlag, Berlin, 2004).
- [20] V. L. Mironov, *Fundamentals of scanning probe microscopy*. (The Russian Academy of Sciences Institute for Physics of Microstructures, Nizhniy Novgorod, 2004)



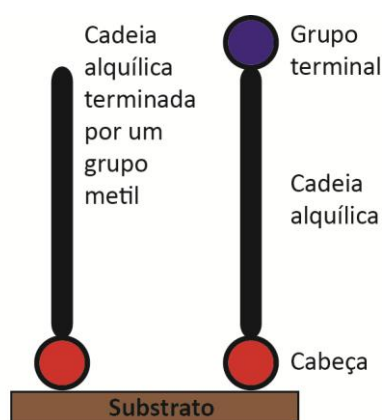
# Capítulo 1

## Propriedades dos Materiais Estudados

Neste capítulo, serão apresentados os materiais investigados no presente trabalho. Primeiramente, serão apresentados os ácidos fosfônicos e os sistemas auto-construídos. Depois, serão apresentadas algumas propriedades do grafeno e do nitreto de boro hexagonal. Por fim, será dada uma breve introdução sobre o tecido ósseo e seu componente inorgânico mais importante, a hidroxiapatita.

## 1.1 – Os Sistemas Auto-construídos e os Ácidos Fosfônicos

Sistemas auto-organizados, auto-construídos ou auto-montados são aqueles nos quais componentes pré-existent formam estruturas ou padrões devido às interações específicas locais entre os constituintes e com o meio que os cerca, sem intervenção externa. Mais especificamente, monocamadas auto-construídas (**SAM** – *self-assembled monolayers*) de moléculas orgânicas são formadas pela organização de moléculas individuais em arquiteturas altamente ordenadas [1-3]. Os casos mais estudados são os alcanotióis depositados em ouro e prata e os organosilanos em superfícies hidroxiladas.



**Figura 1.1** – Representação esquemática da interação de uma molécula com um substrato em uma SAM. A cabeça adere fortemente ao substrato, as cadeias laterais estabilizam a camada via interações de van der Waals. A terminação pode ser um grupo metil ou algum outro grupo funcional de interesse. Adaptada de [1].

O interesse no estudo desses sistemas é grande visto que eles possuem aplicações tecnológicas importantes, bem como podem ser usados para aumentar a compreensão de fenômenos físico-químicos e biológicos [1,2,4]. Entre as aplicações, destacam-se: lubrificantes, inibidores de corrosão, microeletrônica, resiste para litografia, circuitos orgânicos flexíveis. No âmbito básico, servem como modelos

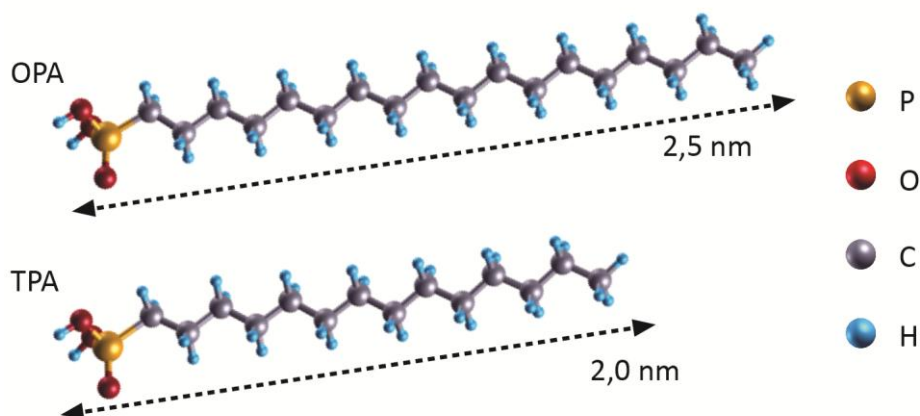
simples para membranas biológicas e como método eficaz para funcionalização de substratos, ajustando propriedades como adesão, hidrofobicidade e especificidade. Essa abordagem, na qual blocos pequenos se juntam para formar sistemas maiores, é conhecida como *bottom-up*.

Nos casos mais simples, as moléculas empregadas são lineares, compostas por uma cabeça, uma cadeia alquílica e um grupo terminal. Essas moléculas são conhecidas como anfifílicas, dado o caráter hidrofílico da cabeça e hidrofóbico da cauda. A figura 1.1 mostra esquematicamente uma molécula deste tipo ligada a uma superfície. A cabeça possui o grupo funcional que interage bem com o substrato, ancorando a molécula. As cadeias de moléculas adjacentes interagem entre si através de força de van der Waals. Essa interação é mais fraca do que a responsável pelo ancoramento da cabeça ao substrato (iônica, covalente, ligação de hidrogênio), mas é importante na formação da estrutura densamente empacotada das SAMs. Por fim, o grupo terminal pode ser simplesmente um grupamento metil (-CH<sub>3</sub>) ou outro grupo funcional, no caso de ser desejável que o substrato funcionalizado com SAM exiba alguma propriedade específica conferida por esse grupo [1].

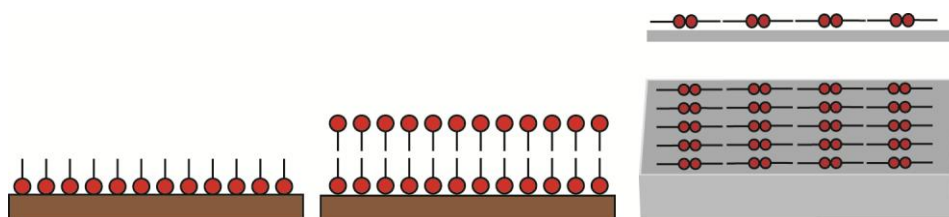
No caso de substratos que não interagem fortemente com a cabeça, a auto-construção se dá por outros mecanismos, caso ocorra. O melhor exemplo desse caso é a adsorção de moléculas em grafite [5-9], muito estudada por microscopia de varredura por tunelamento (**STM** – *Scanning Tunneling Microscopy*). As moléculas estudadas são semelhantes, possuindo uma cabeça e uma cadeia alquílica linear. O caso mais simples é dos alcanos, terminados em ambas as extremidades por grupos metil. Essas cadeias se organizam sobre grafite formando estruturas organizadas [7]. A interação de van der Waals entre cadeia e substrato é o mecanismo mais importante nesse caso. O eixo longo da molécula fica paralelo ao substrato, diferentemente do explicado acima.

Os ácidos fosfônicos são exemplos de moléculas capazes de formar sistemas auto-organizados sobre uma variedade de substratos [5,10-20]. A figura 1.2 ilustra duas dessas moléculas, utilizadas neste trabalho. A primeira é o ácido octadecilfosfônico (**OPA** – *Octadecylphosphonic Acid*) e a segunda o ácido

tetradecilfosfônico (**TPA** – *Tetradecylphosphonic Acid*). Ambas possuem o grupo funcional fosfônico  $-\text{PO}(\text{OH})_2$  (cabeça) ligado a uma cadeia alquílica linear. O OPA (TPA) possui 18 (14) átomos de carbono nesta cadeia.



**Figura 1.2** – Moléculas de OPA e TPA. Ambas possuem um grupo funcional fosfônico (polar) e uma cadeia alquílica linear. A fórmula química do OPA é  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{PO}(\text{OH})_2$  e do TPA  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{PO}(\text{OH})_2$ .



**Figura 1.3** – Estruturas auto-construídas de ácidos fosfônicos lineares. Da esquerda para direita: monocamadas sobre substrato que interage bem com o grupo fosfônico; bicamadas; monocamadas com o eixo longo da molécula paralelo ao substrato, vista lateral e superior.

O tipo de estrutura formada por essas moléculas depende do substrato na qual são depositadas, bem como do método de deposição. Em substratos hidrofílicos (mica, óxidos metálicos), a interação com a cabeça fosfônica domina o processo de auto-construção e obtêm-se monocamadas ou bicamadas, como as da figura 1.3. Em substratos hidrofóbicos, como o grafite, a interação é dominada pelas forças de van der Waals, principalmente entre a cadeia alquílica e o substrato, e o radical fosfônico de uma molécula interage com os radicais de moléculas vizinhas [5].

Foi utilizada a deposição a partir de solução. Neste caso, o solvente e a concentração também desempenham papéis de grande importância no processo de

auto-organização. Moléculas anfífilas em solução formam dispersões que sofrem influência das propriedades físicas do sistema, tais como concentração e temperatura. Os agregados formados podem variar não só em quantidade, mas também em tamanho e formato ao se variar essas propriedades [21]. Isso deve ser mantido em mente ao se escolher solvente e concentração empregados para obter determinado tipo de estrutura [16].

Este tipo de ácido fosfônico linear foi bem estudado nas últimas décadas [5,10-20,22-31]. O comportamento do OPA e do TPA sobre mica, silício e grafite foi estudado por nosso grupo e em colaboração com outros grupos. Seu comportamento nestes substratos está bem estabelecido [5,31]. Neste trabalho, essas moléculas foram aplicadas em sistemas físicos (grafeno, nitreto de boro) e biológico (substrato osteogênico). Na maior parte do trabalho, o sistema auto-construído pelas moléculas não foi o foco do estudo, mas sim sua interação com o substrato e modificação das propriedades deste.

## 1.2 – Grafeno

O grafeno é tido como protótipo de material bidimensional. Foi obtido de forma isolada sobre um substrato de silício em 2004, na Universidade de Manchester, por Andre Geim e Konstantin Novoselov [32]. Eles reportaram as medidas nos primeiros dispositivos de grafeno e receberam em 2010 o prêmio Nobel de Física por seus experimentos.

O grafeno é constituído por átomos de carbono formando uma estrutura hexagonal com apenas um átomo de espessura. Cada átomo de carbono forma três ligações  $\sigma$  com os vizinhos. Estas ligações estão no mesmo plano formando entre si ângulos de  $120^\circ$ . A estrutura do grafeno e os vetores da célula unitária estão ilustrados na figura 1.4. A célula unitária contém dois sítios não equivalentes. Os vetores são dados por [33]:

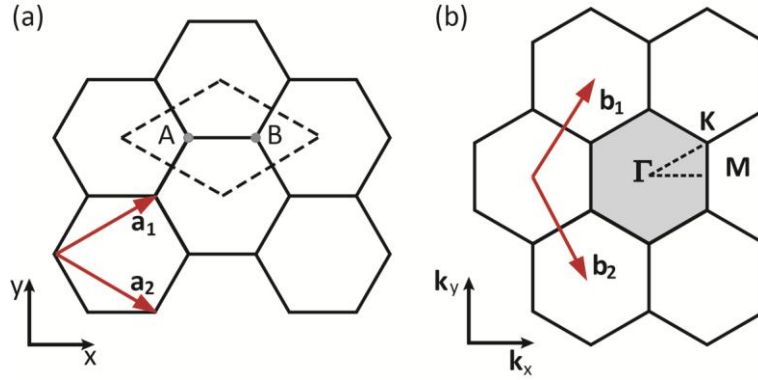
$$\vec{a}_1 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2} a, \frac{a}{2} \right), \vec{a}_2 = \left( \frac{\sqrt{3}}{2} a, -\frac{a}{2} \right), \quad (1.1)$$

Na qual  $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 1,42 \times \sqrt{3} = 2,46\text{\AA}$ .

No espaço recíproco, tem-se:

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

Os três pontos de alta simetria da zona de Brillouin,  $\Gamma$  (centro do hexágono), K (vértice), M (centro da lateral) são mostrados na figura 1.4(b). Os cálculos da estrutura eletrônica do material são feitos ao longo das linhas que unem esses pontos.



**Figura 1.4** – Estrutura cristalina do grafeno. (a) estrutura em colmeia de abelha do grafeno, mostrando os dois átomos de carbono (A e B) da célula unitária (área pontilhada). Os vetores unitários no espaço real  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são mostrados em vermelho. A direção  $\vec{y}$  nesta representação é conhecida como *zigzag* e a direção  $\vec{x}$  como *armchair*. (b) Rede recíproca do grafeno. A zona de Brillouin é representada pelo hexágono cinza. Os vetores do espaço recíproco  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  são mostrados em vermelho. Os pontos de alta simetria,  $\Gamma$ , K M também estão indicados. Adaptada de [33].

No grafeno, o carbono apresenta hibridização  $sp^2$ , sendo que três de seus quatros elétrons de valência formam ligações covalentes  $\sigma$  no plano e o elétron restante ocupa o orbital  $2p_z$ . Esses elétrons dão origem às bandas  $\pi$  do grafeno e sua estrutura pode ser calculada usando o modelo *tight-binding* [33,34] ou cálculos *ab initio* [35]. É possível obter uma aproximação para as bandas  $\pi$  do grafeno com o modelo *tight-binding* descrito a seguir [34]. Os auto-vetores são os orbitais atômicos  $2p_z$  não perturbados. Os estados eletrônicos cristalinos são representados por estados de Bloch. As funções de base são duas funções de Bloch construídas para os átomos não equivalentes A e B da figura 1.4(a):

$$\Phi_{A,B} \propto \sum_R e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \varphi(\vec{r} - \vec{R}), \quad (1.3)$$

na qual  $\varphi$  é o orbital atômico  $2p_z$ .

Considerando apenas primeiros vizinhos e resolvendo os elementos do Hamiltoniano,  $\mathcal{H}_{i,j} = \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle$ , temos que:

$$\mathcal{H}_{AA} = \mathcal{H}_{BB} = \epsilon_{2p}, \quad (1.4a)$$

$$2\mathcal{H}_{AB} = t \left( e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_2} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_3} \right) = tf(k) = -\gamma_0, \quad (1.4b)$$

onde  $\mathcal{H}_{AA}$  e  $\mathcal{H}_{BB}$  são os elementos de matriz da diagonal, com energia igual a do orbital  $2p$  de um átomo de carbono isolado. Para os outros elementos da matriz  $2 \times 2$ ,  $\mathcal{H}_{AB}$ , é necessário considerar os três átomos B mais próximos de um átomo A, com posições denotadas pelos vetores  $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3$ .  $t$  (ou  $-\gamma_0$  como é mais comum na literatura) é a integral de transferência ( $\langle \varphi_A | \mathcal{H} | \varphi_B \rangle$ ). Usando as coordenadas da figura 1.4(a):

$$f(k) = e^{ik_x a / \sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a / 2\sqrt{3}} \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right). \quad (1.5)$$

Temos que  $\mathcal{H}_{BA} = \mathcal{H}_{AB}^*$  uma vez que o Hamiltoniano é uma matriz hermitiana. A matriz integral de *overlap* tem seus elementos iguais a:

$$S_{i,j} = \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle, \quad (1.6a)$$

sendo:

$$S_{AA} = S_{BB} = 1 \text{ e} \quad (1.6b)$$

$$S_{AB} = sf(k) = S_{BA}^* \text{ com:} \quad (1.6c)$$

$$s = \langle \varphi_A | \varphi_B \rangle. \quad (1.6d)$$

Explicitamente,

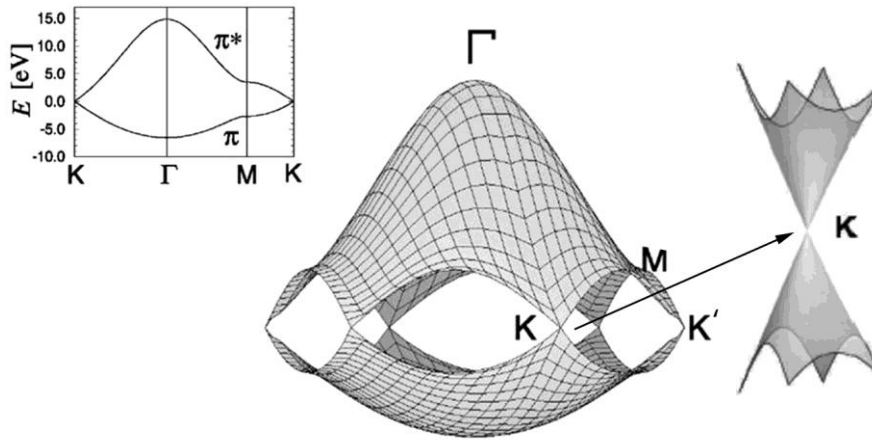
$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \epsilon_{2p} & tf(k) \\ tf(k)^* & \epsilon_{2p} \end{pmatrix}, \quad S = \begin{pmatrix} 1 & sf(k) \\ sf(k)^* & 1 \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

Resolvendo a equação secular  $\det(\mathcal{H} - ES) = 0$  para encontrar os autovalores da energia:

$$E(\vec{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm t w(\vec{k})}{1 \pm s w(\vec{k})}, \quad (1.8a)$$

$$w(\vec{k}) = \sqrt{|f(\vec{k})|^2} = \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}}. \quad (1.8b)$$

A figura 1.5 mostra a dispersão eletrônica do grafeno obtida usando o *tight-binding*. Uma vez que existem dois elétrons  $\pi$  por célula unitária (um de cada átomo A e B, os outros 3 elétrons de valência do carbono formam ligações  $\sigma$ ), a banda  $\pi$  é totalmente preenchida (elétrons com *spin up* e *down*). A banda  $\pi^*$  está vazia.



**Figura 1.5** – Relação de dispersão do grafeno. O detalhe à esquerda mostra a relação de dispersão calculada ao longo das linhas de simetria mostradas na figura 1.4. A banda de valência toca a banda de condução nos pontos de Dirac. Um zoom dessa região pode ser visto à direita. Adaptadas das referências [34,36].

As bandas se tocam nos pontos K e K', chamados pontos de Dirac. A densidade de estados no nível de Fermi é nula, significando que o grafeno é um semi-metal ou semicondutor de *gap* zero. O *gap* nulo do grafeno deve-se ao fato dos dois sítios A e B da rede hexagonal serem distintos, mas ocupados por dois átomos iguais. O nitreto de boro hexagonal (h-BN) tem átomos diferentes ocupando os sítios A e B da rede (nitrogênio e boro) e, portanto, tem um *gap* diferente de zero.

Considerando  $s = 0$ , para a região próxima ao ponto K (K'), tal que:

$$\vec{k} = \vec{K} - \vec{q}, \quad |\vec{q}| \ll |\vec{K}|: \quad (1.9)$$

$$E^\pm(\vec{k}) \cong \pm \frac{\sqrt{3}\gamma_0 a}{2\hbar} = \pm \hbar v_F |\vec{k}|. \quad (1.10)$$



onde  $v_F$  é a velocidade de Fermi e vale aproximadamente  $1 \times 10^6$  m/s [37].

A equação (1.10) é semelhante à solução da equação de Dirac para férmions sem massa. Por isso, diz-se que os portadores de carga do grafeno têm comportamento de férmions de Dirac sem massa. Este fato já era conhecido teoricamente há anos. A obtenção experimental do grafeno em 2004 despertou imenso interesse por esse motivo, entre outras propriedades previstas para esse material.

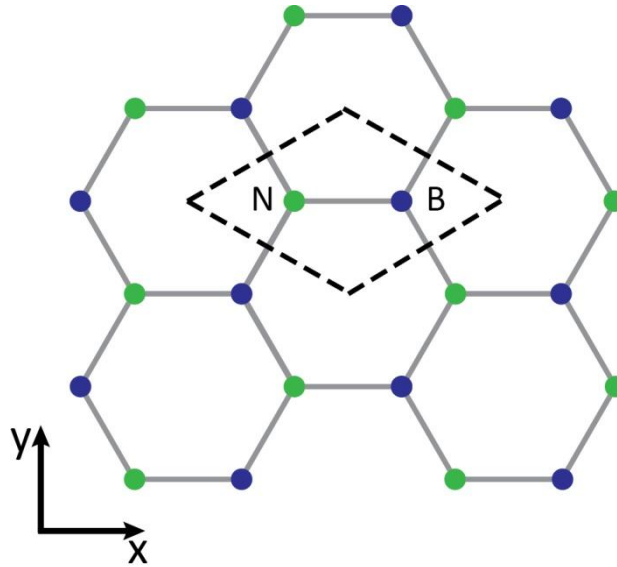
A mobilidade alta dos portadores de carga no grafeno faz dele um material promissor para aplicações tecnológicas. Mobilidades de  $10^6$   $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  foram reportadas para amostras de grafeno suspenso [38]. Por outro lado, a falta de um *gap* é um dos desafios a ser enfrentado, já que para aplicação, é desejável que os transistores de grafeno tenham razão de corrente *on/off* comparável com a tecnologia atual a base de silício. Outro desafio é a obtenção de grafeno de alta qualidade em grande escala. Mesmo sem uma resposta definitiva para essas questões, o grafeno continua objeto de interesse em várias áreas [39,40].

### 1.3 – Nitreto de Boro Hexagonal

O nitreto de boro é um composto que pode apresentar hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$ . Particularmente, o nitreto de boro hexagonal (**h-BN**) é um material estruturalmente semelhante ao grafeno. Os átomos de boro e nitrogênio se arranjam numa estrutura hexagonal e formam ligações  $\sigma$  no plano (hibridização  $sp^2$ ). O orbital  $p_z$  restante forma bandas  $\pi$ . Uma diferença do cristal tridimensional de h-BN para o grafite é o tipo de empilhamento das camadas: no primeiro, átomos iguais ficam um sobre o outro (empilhamento AAA) e no segundo o empilhamento é Bernal (ABA). A interação entre os planos de h-BN também é fraca e esse material também pode ser esfoliado. A estrutura do h-BN está mostrada na figura 1.6. Seu parâmetro de rede é:  $a = 2,51\text{\AA}$  [41-44].

A estrutura eletrônica do h-BN é bem diferente do grafeno, pois, como dito anteriormente, esse é um material isolante. A quebra de simetria introduzida pela diferença dos átomos nos dois sítios da célula unitária impede que a banda de valência

e a de condução se toquem. Esse resultado pode ser obtido fazendo-se um cálculo *tight-binding* [34,44] bastante semelhante ao mostrado na seção 1.2 para o grafeno.



**Figura 1.6** – Estrutura do nitreto de boro hexagonal. A região pontilhada é a célula unitária, contendo dois átomos, um de nitrogênio (vermelho) e um de boro (azul).

Os estados cristalinos para os dois átomos não equivalentes A e B são representados por estados de Bloch construídos a partir dos orbitais atômicos  $p_z(\varphi)$ :

$$\Phi_{A,B} \propto \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \varphi_{A,B}(\vec{r} - \vec{R}). \quad (1.11)$$

E o hamiltoniano tem os termos da diagonal iguais a:

$$\mathcal{H}_{AA} = \frac{1}{2} \sum_{R_A} \sum_{R_{A'}} \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) | H | \varphi_{A'}(\vec{r} - \vec{R}_{A'}) \rangle = \epsilon_{A'}, \quad (1.12a)$$

$$\mathcal{H}_{BB} = \frac{1}{2} \sum_{R_B} \sum_{R_{B'}} \langle \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) | H | \varphi_{B'}(\vec{r} - \vec{R}_{B'}) \rangle = \epsilon_B. \quad (1.12b)$$

E os termos de fora da diagonal iguais a:

$$2\mathcal{H}_{AB} = tf(k), \quad (1.13)$$

definidos da mesma forma que foi feito para o grafeno, usando o parâmetro de rede do h-BN desta vez.

O mesmo procedimento adotado na seção 1.2 pode ser repetido aqui, conduzindo aos seguintes resultados:

$$E = E_0 \pm \frac{\sqrt{(E_g)^2 - 4t^2|f(k)|^2}}{2}, \quad (1.11a)$$

$$E_0 = \frac{(\epsilon_A + \epsilon_B)}{2} \text{ e } E_g = \epsilon_A - \epsilon_B, \quad (1.11b)$$

onde  $E_0$  é a energia no meio do *gap* e  $E_g$  é a energia do *gap*.

O *gap* do h-BN é da ordem de 5 eV e encontra-se no ponto K da rede recíproca [44]. Além das suas propriedades eletrônicas como isolante, o h-BN possui condutividade térmica elevada, resistência a corrosão, alto ponto de fusão (2600 °C) e alta resistência mecânica. Ele é usado como lubrificante sólido e na indústria de cosméticos [42,43].

## 1.4 – Tecido Ósseo e Hidroxiapatita

O tecido ósseo é composto por células e uma matriz extracelular, constituída de uma parte orgânica e uma inorgânica [45]. O principal componente da parte orgânica é o colágeno. A parte inorgânica é composta por vários íons, sendo os mais importantes o cálcio e o fósforo. Estes formam um cristal, a hidroxiapatita (HAp -  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$ ). A formação desse cristal depende da secreção de enzimas por parte dos osteoblastos (fosfatase alcalina), componentes da matriz orgânica (proteoglicanas e glicoproteínas) e concentração dos sais de cálcio e fósforo nas vesículas citoplasmáticas dos osteoblastos [45]. A deposição do cristal é importante na nucleação e crescimento da matriz óssea.

Uma forma de promover a integração de partes metálicas ao tecido ósseo é cobrir a peça com alguma substância que facilite o crescimento deste tecido. Entre as muitas estratégias propostas, está a funcionalização da superfície com estruturas orgânicas auto-construídas. Foi mostrado que moléculas contendo grupamentos fosfônicos são úteis para a osteo-integração e ainda exibem boa aderência ao titânio [11,46]. Aqui é proposto o uso de bicamadas de OPA como funcionalização do titânio capaz de promover a deposição de HAp.

## 1.5 – Referências do Capítulo 1

- [1] Abraham Ulman, *Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. (Academic Press, San Diego, 1991).
- [2] A. Ulman, *Chem. Rev.* **96**, 1533 (1996).
- [3] Jacob N. Israelachvili *Intermolecular and Surface Forces*, Second ed. (Academic Press, San Diego, 1997).
- [4] F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci.* **65**, 151 (2000).
- [5] G. N. Fontes, B. R. A. Neves, *Langmuir* **21**, 11113 (2005).
- [6] A. Deshpande, C. H. Sham, J. M. P. Alaboson, J. M. Mullin, G. C. Schatz, M. C. Hersam, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 16759 (2012).
- [7] D. M. Cyr, B. Venkataraman, G. W. Flynn, *Chem. Mat.* **8**, 1600 (1996).
- [8] P. Krukowski, Z. Klusek, W. Olejniczak, R. Klepaczko, M. Puchalski, P. Dabrowski, P. J. Kowalczyk, K. Gwozdziński, *Applied Surface Science* **255**, 8769 (2009).
- [9] Q. H. Wang, M. C. Hersam, *Nat. Chem.* **1**, 206 (2009).
- [10] J. T. Francis, H. Y. Nie, N. S. McIntyre, D. Briggs, *Langmuir* **22**, 9244 (2006).
- [11] W. Gao, L. Dickinson, C. Grozinger, F. G. Morin, L. Reven, *Langmuir* **12**, 6429 (1996).
- [12] T. Hauffman, O. Blajiev, J. Snauwaert, C. van Haesendonck, A. Hubin, H. Terryn, *Langmuir* **24**, 13450 (2008).
- [13] T. Ito, S. M. Forman, C. Cao, F. Li, C. R. Eddy, M. A. Mastro, R. T. Holm, R. L. Henry, K. L. Hohn, J. H. Edgar, *Langmuir* **24**, 6630 (2008).
- [14] C. Loppacher, U. Zerweck, D. Koehler, M. Rodenstein, E. Jaehne, R. Luther, H. J. Adler, L. M. Eng, *Nanotechnology* **18** (2007).
- [15] G. Mani, D. M. Johnson, D. Marton, V. L. Dougherty, M. D. Feldman, D. Patel, A. A. Ayon, C. M. Agrawal, *Langmuir* **24**, 6774 (2008).
- [16] B. R. A. Neves, M. E. Salmon, P. E. Russell, E. B. Troughton, *Langmuir* **17**, 8193 (2001).

- [17] H. Y. Nie, M. J. Walzak, N. S. McIntyre, *J. Phys. Chem. B* **110**, 21101 (2006).
- [18] H. Y. Nie, M. J. Walzak, N. S. McIntyre, *Langmuir* **18**, 2955 (2002).
- [19] M. C. Prado, R. Nascimento, L. G. Moura, M. J. S. Matos, M. S. C. Mazzoni, L. G. Cancado, H. Chacham, B. R. A. Neves, *ACS Nano* **5**, 394 (2011).
- [20] M. C. Prado, B. R. A. Neves, *Langmuir* **26**, 648 (2010).
- [21] Samuel A. Safran, *Statistical thermodynamics of surfaces, interfaces, and membranes*. (Addison-Wesley Pub., Reading, Mass., 1994), pp.xvii.
- [22] G. N. Fontes, A. Malachias, R. Magalhaes-Paniago, B. R. A. Neves, *Langmuir* **19**, 3345 (2003).
- [23] G. N. Fontes, R. L. Moreira, B. R. A. Neves, *Nanotechnology* **15**, 682 (2004).
- [24] B. R. A. Neves, M. E. Salmon, P. E. Russell, E. B. Troughton, *Langmuir* **16**, 2409 (2000).
- [25] B. R. A. Neves, M. E. Salmon, P. E. Russell, E. B. Troughton, *Microsc. microanal.* **5**, 413 (1999).
- [26] H. Y. Nie, N. S. McIntyre, W. M. Lau, J. M. Feng, *Thin Solid Films* **517**, 814 (2008).
- [27] Giselle Nogueira Fontes, *Sistemas Orgânicos Auto-Construídos Formados por Ligações de Hidrogênio*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, **2006**.
- [28] Giselle Nogueira Fontes, *Estudo de propriedades estruturais e térmicas de bicamadas de OPA*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, **2002**.
- [29] Mariana de Castro Prado, *Estudo de Camadas Mistas de Ácidos Fosfônicos*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, **2009**.
- [30] Regiane do Nascimento, *Funcionalização do Grafeno por Ácidos Fosfônicos: Estudos por Primeiros Princípios*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, **2011**.
- [31] Muriel de Pauli, Mariana C. Prado, Matheus J. S. Matos, Giselle N. Fontes, Carlos Alberto Perez, Mario S. C. Mazzoni, Bernardo R. A. Neves, Angelo Malachias, *Langmuir* **28**, 15124 (2012).

- [32] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [33] Riichiro Saito, Gene Dresselhaus, Mildred Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, First edition ed. (Imperial College Press, London, 1998).
- [34] Ado Jório de Vasconcelos, Riichiro Saito, Gene Dresselhaus, Mildred S. Dresselhaus, *Raman spectroscopy in graphene related systems*. (Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2011), p.354.
- [35] L. M. Malard, M. H. D. Guimaraes, D. L. Mafra, M. S. C. Mazzoni, A. Jorio, *Phys. Rev. B* **79** (2009).
- [36] Leandro Malard Moreira, *Raman spectroscopy of graphene: probing phonons, electrons and electron-phonon interactions*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, **2009**.
- [37] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [38] F. Schwierz, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 487 (2010).
- [39] Deep Jariwala, Vinod K. Sangwan, Lincoln J. Lauhon, Tobin J. Marks, Mark C. Hersam, *Chem. Soc. Rev.* (2013).
- [40] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **6**, 183 (2007).
- [41] Camilla Karla Brites Queiroz de Oliveira, *Estudo de nanoestruturas de Nitreto de Boro Hexagonal por Microscopia de Varredura por Sonda*. Tese de Doutorado, UFMG, **2012**.
- [42] Martin Engler, Christoph Lesniak, Ralf Damasch, Bernd Ruisinger, Jens Eichler, *Ceramic Forum International* **84**, E49 (2007).
- [43] A. Lipp, K. A. Schwetz, K. Hunold, *Journal of the European Ceramic Society* **5**, 3 (1989).
- [44] R. M. Ribeiro, N. M. R. Peres, *Phys. Rev. B* **83** (2011).
- [45] Luiz Carlos Uchôa Junqueira, José Carneiro, *Histologia basica*, 9 ed. (Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1999).

[46] J. Galezowska, E. Gumienna-Kontecka, *Coord. Chem. Rev.* **256**, 105 (2012).

# Capítulo 2

## Técnicas e Métodos



Serão apresentados a seguir detalhes sobre a preparação e a caracterização de amostras. Primeiramente, será discutida a família de técnicas de microscopia de varredura por sonda, principal ferramenta de investigação utilizada. Depois serão apresentados os conceitos básicos de outras técnicas empregadas: espectroscopia Raman, cálculos por primeiros princípios, microscopia eletrônica e espectroscopia de fotoelétrons. Por fim, será discutida brevemente deposição de óxidos por deposição por camada atômica, a deposição de ácidos fosfônicos e a preparação e *etching* de amostras de grafeno.

## 2.1 – Microscopia de Varredura por Sonda\*

Reunidas sob o nome microscopia de varredura por sonda (**SPM** – *Scanning Probe Microscopy*) encontram-se várias técnicas de caracterização e modificação de superfícies. As imagens de microscopia de força atômica (**AFM** – *Atomic Force Microscopy*) e microscopia de varredura por tunelamento (**STM** – *Scanning Tunneling Microscopy*) popularizaram a técnica como potente ferramenta na obtenção de informação topográfica de superfícies, incluindo resolução atômica no espaço real.

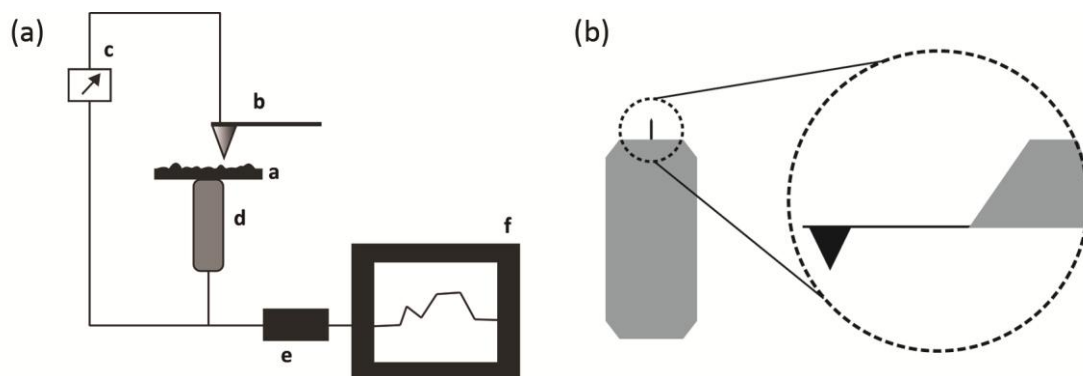
O princípio básico de funcionamento de todas as técnicas de SPM é o monitoramento da interação entre uma sonda e a amostra. O tipo de interação medida determina o modo de operação do microscópio. Para todas as técnicas, o equipamento é semelhante. Um modelo esquemático é apresentado na figura 2.1. A amostra **a** é varrida pela sonda **b**, sendo que em alguns equipamentos o *scanner* movimenta a amostra, em outros a sonda. Nos equipamentos usados neste trabalho, a amostra é montada sobre um *scanner* piezoelétrico **d** que a movimenta nas três direções. Um detector **c** mede a interação sonda-amostra de interesse. O sinal obtido é usado pelo controlador **e** para o *feedback* da varredura e transformado em imagem, exibida no computador **f**, que ainda serve de interface entre usuário e controlador. A sonda é mostrada em detalhes na figura 2.1(b).

O caráter da interação sonda-amostra medida pelo detector varia dependendo da sonda, amostra e modo de microscopia usado. A resolução da técnica depende do quão localizada é a interação medida. O uso de sondas de diâmetro pequeno

---

\* Essa seção foi baseada nas referências: [1-3]

(tipicamente da ordem de 10 nm), colocadas muito próximo ou em contato com as amostras, permite minimizar a interação até um único átomo, possibilitando imagens de altíssima resolução.



**Figura 2.1** – (a) Modelo esquemático do microscópio de varredura por sonda. A amostra **a** é varrida pela sonda **b**. Um detector **c** mede a interação sonda-amostra. A amostra é movimentada nas três direções por um scanner piezoelétrico **d**. Uma estação controladora é responsável pelo feedback **e**. Um computador permite o usuário controlar os parâmetros e receber os dados **f**. (b) Ilustração da sonda usada em AFM. A parte cinza é o chip, que pode ser manuseado com auxílio de uma pinça para a fixação no microscópio. A alavanca se projeta para fora do chip e tem tipicamente dezenas de micrômetros de largura. No detalhe, a ponta de AFM, localizada na extremidade livre da alavanca.

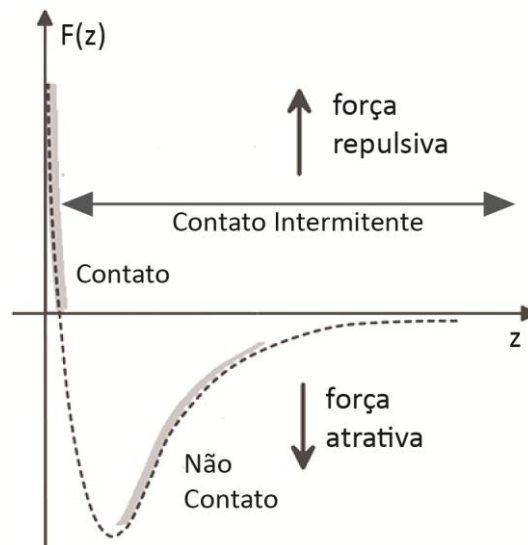
É importante notar que todas as técnicas da família SPM são de superfície, uma vez que a sonda faz contato físico apenas com a camada mais superficial de átomos e pode experimentar forças (elétricas, magnéticas) provenientes de uma fina camada. Além disso, o microscópio permite modificação da amostra, desde a manipulação de um único átomo até a litografia mecânica ou por oxidação.

Embora a família SPM seja grande, na realização deste trabalho apenas a AFM foi de grande importância e será discutida mais detalhadamente a seguir. Esta técnica é subdividida em modos e é dependente da força de interação entre sonda e amostra. O gráfico da figura 2.2 ilustra o comportamento desta força em função da separação sonda-amostra, derivada de um potencial de Lennard-Jones.

Para valores grandes de separação, não há nenhuma força atuando. À medida que ocorre a aproximação, forças atrativas de longo alcance (principalmente Van der Waals) começam a aparecer. A força atrativa atinge um máximo e decai, até se tornar

repulsiva. Isso se dá por causa da repulsão das nuvens eletrônicas dos átomos mais extremos da sonda e da amostra.

O modo AFM contato é feito com a sonda e a amostra em contato, na região repulsiva do gráfico da figura 2.2. Por outro lado, as forças normais e laterais envolvidas no movimento entre sonda e amostra podem danificar uma ou as duas, principalmente na varredura de amostras macias.



**Figura 2.2** – Força em função da separação entre sonda e amostra, derivada a partir de um potencial tipo Lennard-Jones. Adaptada da referência [3].

O modo que é mais amplamente utilizado atualmente é o de contato intermitente (ou *tapping*). Ele fornece resolução alta com menor desgaste do que o contato. Nesse caso, a sonda é posta para oscilar sobre a amostra numa frequência igual ou próxima à sua frequência natural de ressonância. Durante um ciclo de oscilação, a sonda passa pelo regime repulsivo e pelo atrativo, tocando periodicamente a superfície. Como não há forças laterais, o dano é minimizado, preservando a interação localizada capaz de fornecer imagens de alta resolução.

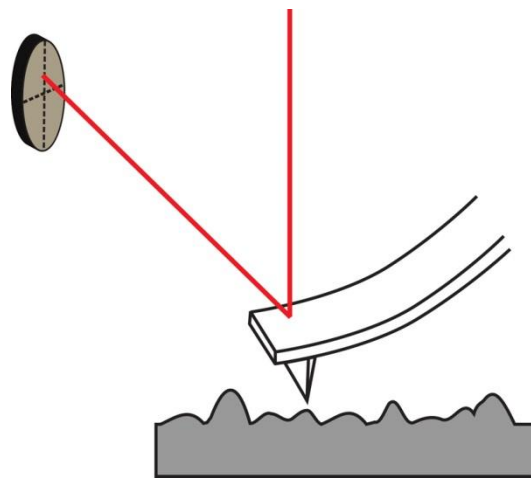
Existe ainda o modo não-contato, no qual a sonda oscila com menor amplitude e mais afastada da amostra, provando apenas a região de força atrativa. Esse modo tem a vantagem de minimizar o desgaste da sonda e amostra, mas sua implementação sem que haja nenhum contato é difícil fora de um ambiente de vácuo devido à presença da camada de contaminação.

Antes de discutir os modos mais detalhadamente, é necessário compreender aspectos básicos comuns a todas as técnicas de AFM. Medir diretamente a força de interação entre sonda e amostra é uma tarefa complicada.

Por outro lado, fazendo uso da lei de Hooke, pode-se relacionar força  $F$  a um deslocamento  $\Delta z$ , mais fácil de ser medido:

$$F = k\Delta z, \quad (2.1)$$

onde  $k$  é a constante de mola do sistema.



**Figura 2.3** – Modelo esquemático do laser incidindo na alavanca e refletindo no fotodetector.

A mola, nesse caso, é a alavanca no qual a sonda está colocada. Essa alavanca pode ser deformada verticalmente (e lateralmente) e a constante de mola  $k$  é associada a esta deformação. O método mais utilizado para medir a deflexão da sonda consiste em incidir um laser sobre a alavanca, que reflete a luz para um fotodetector (com a ajuda de um espelho, se necessário). Esse fotodetector é dividido em quatro quadrantes e a diferença de intensidade luminosa que chega a cada quadrante é relacionada com a posição da sonda, como ilustrado esquematicamente na figura 2.3. No modo contato intermitente, a sonda oscila causando oscilação da posição do laser no fotodetector e o parâmetro de interesse é o valor quadrático médio (RMS) da amplitude de oscilação.

As sondas usadas para medidas no modo contato geralmente têm uma constante de mola baixa (0,01 – 1 N/m) de modo que a força exercida não seja muito

grande e que as pequenas forças entre átomos da sonda e da amostra provoquem uma deflexão detectável. Já as sondas usadas no modo contato intermitente são mais duras (variando em torno de 10 N/m a centenas de N/m). Elas precisam vencer a camada de contaminação que se forma sobre amostra e sonda (em medidas feitas em atmosfera ambiente), responsável por forças capilares que tendem a “prender” a sonda na amostra.

### **2.1.1 – Modo Contato**

Modo mais simples de AFM, consiste em manter a força  $F$  entre sonda e amostra constante durante a varredura, de modo que a ponta acompanhe a topografia da superfície, traçando um perfil, linha a linha, que é montado como imagem. Manter a força sonda-amostra constante significa manter a deflexão da sonda constante, mantendo a leitura do fotodetector igual a um valor pré-determinado (*setpoint*) durante a varredura. Desta forma, o sistema de *feedback* varia a posição da amostra, subindo-a caso a força diminua e abaixando-a caso a força aumente durante a varredura na sua superfície. Os deslocamentos do *scanner* na direção  $z$  necessários para manter a força constante são equivalentes ao perfil topográfico desta superfície. Esse método é conhecido como *força constante*. Alternativamente, para amostras muito planas, é útil manter a separação sonda-amostra constante e mapear a força entre elas, através da medida da deflexão. Esse método é conhecido como *distância média constante*.

Durante a varredura, além de deflexões em  $z$ , a sonda experimenta forças laterais que causam a torção da alavanca. Essas forças podem danificar a amostra, conforme dito anteriormente, mas podem acrescentar informação sobre o atrito entre sonda e amostra. Essas informações são bastante úteis no estudo de superfícies que não apresentam grande variação de topografia, mas apresentam variação na composição, por exemplo.

É importante observar que as deflexões em  $z$  associadas à topografia refletem-se em diferenças de intensidade luminosa atingindo as metades superior e inferior do fotodetector. As forças laterais, por sua vez, implicam em diferenças entre as metades direita e esquerda. Por isso o fotodetector é dividido em quatro quadrantes. É possível

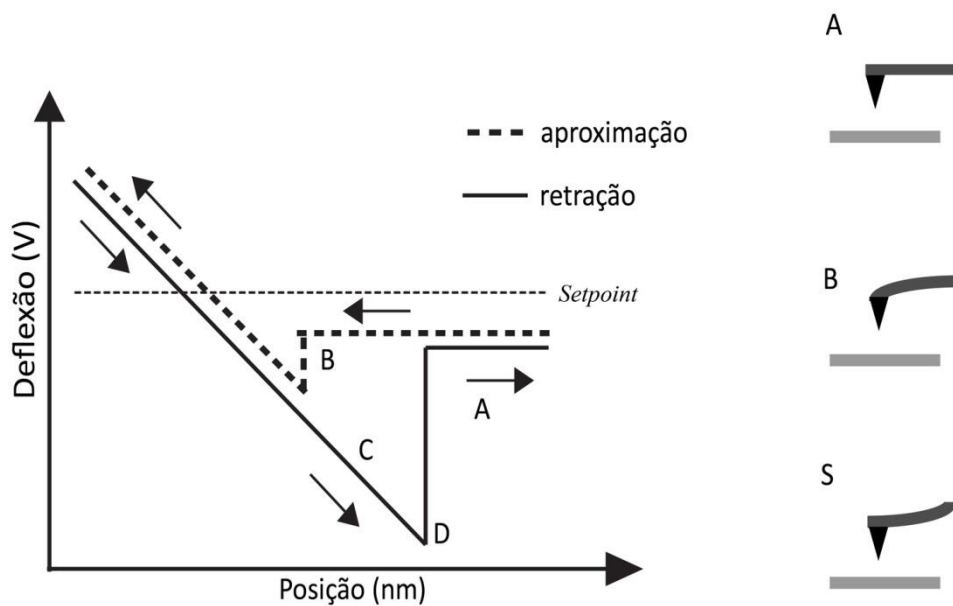
monitorar dois (ou mais) sinais ao mesmo tempo durante a varredura. No modo contato, o sinal de topografia é usado no *feedback* de controle da posição vertical do *scanner* e na obtenção da imagem topográfica. Simultaneamente, o canal de atrito (ou força lateral) é convertido em imagem, sem influenciar o processo de varredura.

Um aspecto que ainda não foi ressaltado é como medir a força entre sonda e amostra. A leitura do fotodetector é dada em amperes ou volts, dependendo do equipamento. É possível associar uma mudança de posição do laser no fotodetector (em volt ou ampere) com o deslocamento (em nanômetros) da extremidade da alavanca, que é o parâmetro de importância. Para tal, é utilizada uma curva de força. Esta curva é feita aproximando e retraindo a sonda, gravando a deflexão da alavanca em função do deslocamento em z do *scanner*. Um esquema está exibido na figura 2.4.

Quando a sonda é trazida de longe da amostra para perto, a movimentação do scanner não produz variação na deflexão porque não há força agindo na sonda a essa distância (região A da curva pontilhada). No ponto B da curva pontilhada, a sonda subitamente entra em contato com a amostra, devido às forças atrativas sonda-amostra. A partir deste ponto, a sonda se deflete à medida que é apertada contra a amostra (região de força repulsiva sonda-amostra). Na retração, a sonda demora mais para desfazer o contato com a amostra devido a atuação de forças de adesão (parte C do traço sólido). Ou seja, ela experimenta forças resultantes repulsivas até o ponto em que o contato físico deveria ser quebrado. A partir daí, passa a experimentar forças resultantes atrativas que mantêm a sonda presa à amostra. No ponto D, a força elástica da sonda (deflexão multiplicada pela constante de mola) supera as forças atrativas e o contato é rompido abruptamente. Idealmente, a conversão entre leitura do fotodetector (volts, por exemplo) e deslocamento é feita usando a parte da curva onde a sonda está em contato com a amostra, no regime repulsivo (retração ou aproximação). Nesta região, o deslocamento corresponde à deflexão (se as deformações da extremidade da sonda e da amostra forem desprezíveis).

A deflexão escolhida para ser mantida constante pelo *feedback* é chamada *setpoint* (na verdade, o parâmetro escolhido pelo usuário em cada modo é o *setpoint*

do modo em questão). Na figura 2.4 o *setpoint* é uma linha tracejada, correspondendo a algum valor na região do contato sonda-amostra no qual a força é repulsiva.



**Figura 2.4** – Curva de força feita aproximando e retraindo a sonda da amostra. A curva pontilhada se refere a aproximação. Na região A, a sonda está no ar livre e não sofre deflexão alguma. Ao se diminuir a distância sonda-amostra, no ponto B subitamente se estabelece o contato. A partir daí a sonda é defletida a medida que vai sendo apertada contra a amostra. A curva sólida representa a retração da sonda. O contato não é rompido no mesmo ponto em que é estabelecido pois a sonda fica “presa” pelo menisco d’água que se forma entre ela e a amostra. O contato é desfeito no ponto D. À direita, a parte A ilustra a posição da sonda no ponto A da curva tanto na retração quanto na aproximação. A parte B indica a posição e deflexão da sonda quando no ponto B da aproximação. A parte S representa a sonda quando na linha tracejada (*setpoint*), tanto na aproximação quanto na retração. A parte B também pode representar a sonda no ponto D da retração, imediatamente antes de se soltar o do menisco da camada de contaminação. Adaptada da referência [3].

Ao se conhecer a constante de mola da sonda e o fator de conversão para o deslocamento, é possível calcular a força real entre a sonda e a amostra para uma dada deflexão. Ou seja, é possível saber a força durante a varredura e fazer modificações na superfície com a ponta (como riscos), sabendo-se a força aplicada. Para tal, na expressão (1.1), é necessário expressar o deslocamento  $\Delta z$  em termos da deflexão ( $d$ ) medida em volts pelo fotodetector multiplicada por uma constante ( $s$ ) chamada sensibilidade, que depende do alinhamento do laser. Essa constante converte a leitura do fotodetector de volts para deslocamento da alavanca em nanômetros:

$$F_S = k d s . \quad (2.2)$$

Esta é a expressão para força repulsiva para um dado *setpoint* (deflexão). Ainda é necessário somar a força atrativa devido aos fenômenos de capilaridade entre sonda e amostra. Esse termo é difícil de ser modelado, mas pode ser facilmente medido. Com o auxílio de uma curva de força (como a da figura 2.4) é possível determinar  $s$  (inverso da inclinação do trecho da curva a partir do ponto B) e a força de adesão, representada pela diferença do ponto de contato da curva de aproximação da sonda do ponto de perda de contato da retração (igual à diferença de entre os pontos D e A, multiplicada por  $s$ ).

Finalmente, a força total é:

$$F_T = F_S + F_A . \quad (2.3)$$

### 2.1.2 – Modo Contato Intermitente

Neste modo, a sonda oscila próxima à superfície durante o processo de varredura. A equação de movimento para a sonda é a de um oscilador harmônico amortecido forçado:

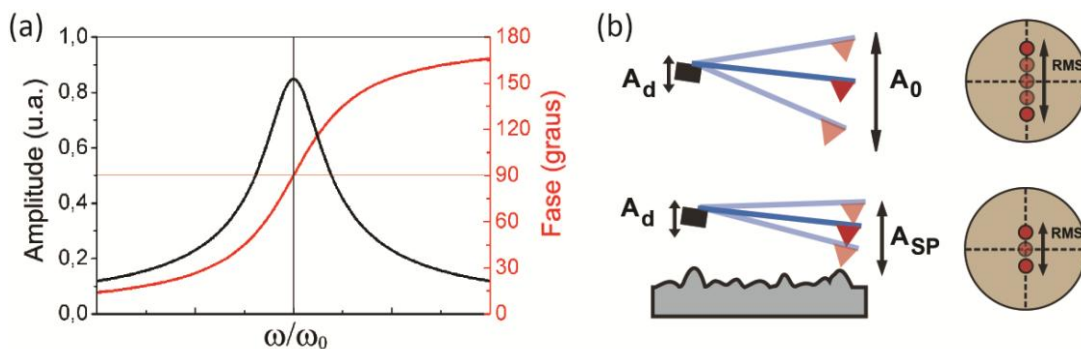
$$m \frac{d^2z}{dt^2} + \alpha \frac{dz}{dt} + kz + F(z) = F_0 \cos(\omega t), \quad (2.4)$$

onde  $m$  é a massa da alavanca (e sonda),  $\alpha$  é a constante de amortecimento viscoso,  $k$  é a constante elástica da alavanca,  $F(z)$  é a força de interação sonda amostra,  $\omega$  é a frequência de oscilação e  $F_0$  é a força de excitação da oscilação, fornecida por um oscilador piezoelétrico acoplado à base da alavanca (ver figura 2.5).

Durante um ciclo de oscilação,  $F(z)$  varia conforme a sonda passa por regiões onde as forças sonda-amostra são repulsivas, atrativas ou nulas. Sendo assim, nesse modo a força de interação sonda-amostra não pode ser medida. O parâmetro medido pelo fotodetector é o RMS da amplitude de oscilação, diretamente relacionado com a energia. A amplitude de oscilação ao ar livre é maior do que a amplitude quando a sonda toca a amostra na parte inferior da oscilação. O *setpoint* definido pelo usuário é a amplitude de oscilação durante a varredura (sempre menor que a amplitude livre – ver Figura 2.5(b)).



Durante a varredura, a frequência de oscilação é mantida constante pelo oscilador piezoelétrico acoplado à base da sonda. As mudanças de topografia causam mudanças na amplitude de oscilação. O controlador do microscópio corrige a posição da amostra de forma que a amplitude de oscilação volte ao valor de *setpoint*. Se a amplitude de oscilação 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.



**Figura 2.5** – (a) gráfico da amplitude de oscilação (linha preta) e da fase (linha vermelha) em função da frequência. (b) modelo esquemático ilustra a oscilação da sonda. O mecanismo responsável pela força externa é um atuador piezoelétrico (em preto). A alavanca aparece em azul e a ponta (ou sonda) em vermelho.

Outro sinal que pode ser gravado simultaneamente à topografia durante uma medida no modo contato intermitente é a diferença de fase (*lag* da fase) entre o oscilador acoplado à base da sonda e a resposta medida pelo fotodetector (correspondente à oscilação da extremidade livre da alavanca, onde se encontra a sonda). Conforme já dito, a equação para o movimento da alavanca (e sonda) é a de um oscilador amortecido forçado. A força de interação sonda-amostra,  $F(z)$ , varia muito durante um ciclo de oscilação e é altamente não-linear. Isso introduz dificuldades na modelagem computacional do modo contato intermitente. Por outro lado, experimentalmente foi observado que para as condições típicas de medida, para vários tipos de sonda e amostra, o movimento no estado estacionário da alavanca é

muito bem aproximado como sendo senoidal. Sendo assim, pode-se escrever esta solução estacionária como:

$$z(t) = A_0 \cos(\omega t + \varphi), \quad (2.5)$$

na qual  $z(t)$  é a posição da alavanca,  $A_0$  é a amplitude de oscilação (quando sonda e amostra não interagem) e  $\varphi$  é o ângulo de fase entre a excitação do oscilador na base da alavanca e a resposta da extremidade livre desta. Substituindo a solução (2.5) na equação de movimento (2.4), considerando a distância sonda-amostra grande, tal que  $F(z)$  é nula, as fórmulas para  $A_0$  e  $\varphi$  podem ser obtidas:

$$A_0 = \frac{A_d \cdot Q \cdot \omega_0^2}{\sqrt{\omega^2 \omega_0^2 + Q^2 (\omega_0^2 - \omega^2)^2}}, \quad (2.6a)$$

$$\varphi = \tan^{-1} \left( \frac{\omega \cdot \omega_0}{Q \cdot (\omega_0^2 - \omega^2)} \right), \quad (2.6b)$$

onde  $A_d$  é a amplitude do oscilador que força o movimento da sonda e  $Q$  é o fator de qualidade da alavanca (definido como a razão entre a frequência de ressonância e a largura do pico a meia altura). Os outros símbolos têm o mesmo significado das fórmulas anteriores. A figura 2.5(a) mostra um gráfico esquemático das equações (2.6a) e (2.6b), no qual é possível notar o resultado familiar que o ângulo de fase é igual a  $90^\circ$  na ressonância. Nesta figura também é possível ver um modelo esquemático da oscilação da sonda.

Quando a sonda é posta para interagir com a amostra, a amplitude de oscilação da sonda é reduzida até o valor determinado pelo operador do microscópio (*setpoint*). Um modelo bastante simplificado, mas instrutivo para explicar o que acontece com o sistema durante a varredura, é considerar que o efeito da força sonda-amostra modifica a constante elástica do sistema:

$$k_{efetivo} = k_{ef} = k - \frac{\partial F_{sa}}{\partial z}, \quad (2.7)$$

onde  $F_{sa}$  é a força de interação sonda-amostra. Se esta força for repulsiva, o  $k_{ef}$  será maior que  $k$ . Se a força for atrativa, o inverso ocorre.

Durante a varredura, para uma força sonda-amostra atrativa (chamado regime atrativo):

$$k_{ef} < k \therefore \omega_{ef} < \omega_0 . \quad (2.8a)$$

E para uma força repulsiva (regime repulsivo):

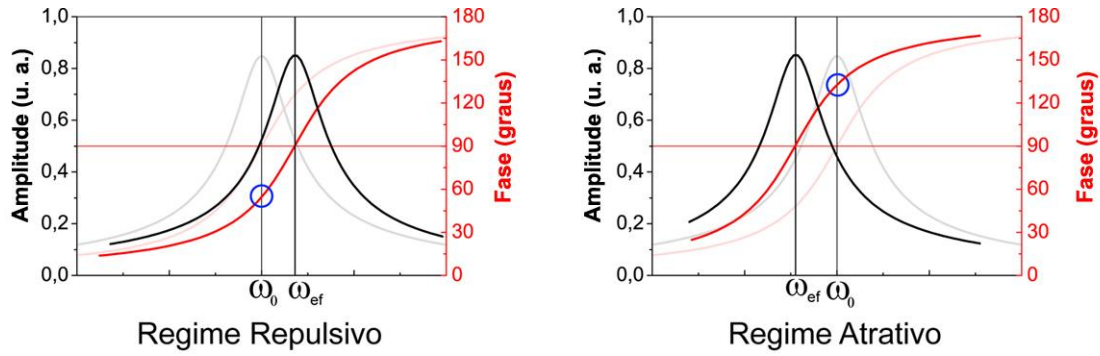
$$k_{ef} > k \therefore \omega_{ef} > \omega_0 . \quad (2.8b)$$

Essas aproximações são válidas para o oscilador harmônico não amortecido e com  $|\omega_{ef} - \omega_0| \ll \omega_0$ . Contudo, elas são úteis para explicar o tipo de mudança observada na fase da oscilação. Um tratamento quantitativo será visto adiante.

Durante a varredura, a frequência e a amplitude da oscilação são mantidas constantes pelo oscilador piezoelétrico da base da alavanca. Mas a mudança no  $k_{ef}$  da alavanca faz com que o pico de ressonância e a curva de fase da figura 2.5(a) se desloquem para a direita ou esquerda, dependendo do tipo de interação que a sonda tem com a região da amostra que está sendo varrida. A figura 2.6 ilustra a variação do ângulo de fase em função da interação sonda-amostra.

Como pode ser visto na figura 2.6, para um regime repulsivo  $\omega_{ef} > \omega_0$ . Mas a frequência de oscilação da sonda é mantida constante pelo oscilador. Desta forma, o ângulo de fase para esta frequência é menor do que  $90^\circ$ . No caso do regime atrativo,  $\omega_{ef} < \omega_0$  e o ângulo de fase medido é maior que  $90^\circ$ .  $\omega_{ef}$  depende da interação sonda-amostra, que por sua vez varia para partes da amostra com diferentes composições, por exemplo. Desta forma, o ângulo de fase medido em regiões que interagem de formas diferentes com a sonda será diferente, possibilitando usar este sinal para identificar as regiões distintas da amostra.

Vários modelos teóricos foram feitos para explicar a diferença no ângulo da fase observado durante a varredura. Os modelos geralmente abordam a questão do ponto de vista das propriedades mecânicas e elásticas da amostra ou usam modelos de dissipação de energia. Ambas as abordagens podem ser usadas e estão ligadas entre si.



**Figura 2.6** – Curvas de amplitude e fase em função da frequência. Efeito da interação sonda-amostra na medida do ângulo de fase. Para comparação, em tons mais claros aparecem as curvas originais quando não há força sonda-amostra. O círculo azul marca o valor da fase medida para  $\omega_0$  (que é a frequência mantida fixa pelo oscilador).

De fato, a imagem de contraste de fase traz informações relevantes sobre a composição da amostra, polaridade, dureza. Ela é especialmente útil no caso de amostras topograficamente planas, mas com domínios de materiais diferentes. A abordagem mais simples para explicar o tipo de efeito observado é a da dissipação de energia, que não implica em resolver a equação de movimento com a força sonda-amostra não linear. Da discussão feita por Cleveland *et al* [4], tem-se a seguinte expressão:

$$\overline{P_{tip}} = \frac{1}{2} \frac{kA^2\omega_0}{Q_{cant}} \left[ \frac{A_0}{A} \sin \varphi - 1 \right], \quad (2.9)$$

onde  $\overline{P_{tip}}$  é a potência média dissipada pela ponta (no volume de interação sonda-amostra) em um ciclo,  $k$  é a constante de mola da alavanca,  $A$  é a amplitude de oscilação da sonda durante a varredura,  $\omega_0$  é a frequência de ressonância da sonda,  $Q_{cant}$  é o fator de qualidade da sonda,  $A_0$  é a amplitude livre de oscilação da sonda e  $\varphi$  é a fase.

Esta equação permite interpretar imagens de fase feitas com amplitude constante. O  $\sin \varphi$  é proporcional à potência dissipada pela sonda. Mudanças na fase podem ser associadas a mudanças na dissipação da energia.

Existe uma exceção importante ao modelo acima. Na ressonância, a fase é igual a  $90^\circ$ . Para regimes atrativos, a fase se torna maior que  $90^\circ$  e no regime repulsivo ela fica menor que  $90^\circ$ , como explicado acima. Se há pulos entre os regimes durante a

varredura (instabilidades), mudanças de contraste de fase são vistas e não se devem à dissipação de energia.

Na verdade, instabilidades durante a varredura são comuns quando as amostras têm regiões que interagem com a sonda de forma bastante distinta, como por exemplo, regiões hidrofílicas e regiões hidrofóbicas, que diferem em relação à camada de contaminação que se forma sobre elas. As amostras de camadas auto-construídas podem apresentar esse tipo de variação, então devem ser tomadas precauções para evitar artefatos de topografia e fase [5,6].

## 2.2 – Espectroscopia Raman<sup>†</sup>

A luz pode interagir com a matéria de diferentes formas, tais como: reflexão, fotoluminescência, espalhamento, etc. O tipo do processo depende da energia do fóton incidente e das propriedades do material em questão. O espalhamento, por sua vez, pode ser elástico ou inelástico. No primeiro tipo, o fóton incidente e o fóton emitido pelo material têm a mesma energia (espalhamento Rayleigh). No segundo tipo, o fóton incidente interage com a matéria criando ou absorvendo um fônon. Desta forma, o fóton emitido terá energia menor ou maior que o fóton incidente. O cientista indiano Chandrasekhara Venkata Raman descreveu esse efeito (que leva seu nome) em 1927 e recebeu o prêmio Nobel de Física em 1930 por seu trabalho sobre espalhamento da luz [10].

Considerando uma fonte de luz monocromática, com fótons com energia  $E_i$  e momento  $\vec{k}_i$ . A conservação da energia e do momento implica em:

$$E_f = E_i \pm E_q \text{ e} \tag{2.10a}$$

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i \pm \vec{q}, \tag{2.10b}$$

onde  $E_f$  e  $\vec{k}_f$  são, respectivamente a energia e o momento do fóton espalhado e  $E_q$  e  $\vec{q}$  são a energia e o momento do fônon<sup>‡</sup>.

---

<sup>†</sup> Essa seção foi baseada nas referências [7-9].

<sup>‡</sup> Outras excitações do meio podem dar origem ao efeito Raman, mas os fônons são as mais comuns.

Os sinais nas equações 2.10 dizem respeito à criação ou aniquilação de um fônon. Quando o fóton perde energia e cria um fônon, o processo é conhecido como Stokes. No caso oposto, é conhecido como anti-Stokes. Considerando a teoria eletromagnética clássica e um material isotrópico, a polarização,  $\vec{P}$ , é dada por:

$$\vec{P} = \chi \vec{E}, \quad (2.11)$$

na qual  $\chi$  é a susceptibilidade elétrica do meio. Seja o campo elétrico do fóton incidente:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t). \quad (2.12)$$

A vibração da rede do material modula a susceptibilidade em torno da coordenada  $Q$ :

$$Q(\vec{r}, t) = Q_0 \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_0 t), \quad (2.13)$$

na qual  $\omega_0$  é a frequência da excitação vibracional.

Podemos expandir a susceptibilidade em uma série de Taylor, pois a amplitude do deslocamento  $Q_0$  é muito menor que o parâmetro de rede:

$$\chi = \chi_0 + \left( \frac{\partial \chi}{\partial Q} \right)_{Q=0} Q(\vec{r}, t) + O^2. \quad (2.14)$$

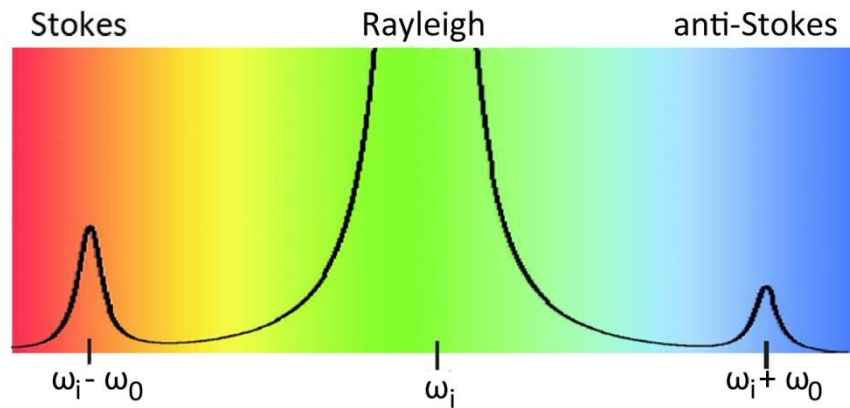
Mantendo apenas termos até primeira ordem e levando (2.14), (2.13), (2.12) em (2.11), a polarização fica:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \left[ \chi_0 + \left( \frac{\partial \chi}{\partial Q} \right)_{Q=0} Q(\vec{r}, t) \right] \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t), \quad (2.15a)$$

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \chi_0 \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \chi}{\partial Q} \right)_{Q=0} Q_0 \vec{E}_0 \{ \cos[(\vec{k}_i + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i + \omega_0)t] + \cos[(\vec{k}_i - \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i - \omega_0)t] \}. \quad (2.15b)$$

O primeiro termo na equação (2.15b) representa o espalhamento Rayleigh. O segundo termo tem a componente anti-Stokes  $[(\vec{k}_i + \vec{q}), (\omega_i + \omega_0)]$  e a componente Stokes  $[(\vec{k}_i - \vec{q}), (\omega_i - \omega_0)]$  do espalhamento inelástico.

A figura 2.7 ilustra o espalhamento elástico e o espalhamento inelástico dando origem aos picos Stokes e anti-Stokes. Os dois eventos estão sempre presentes, a diferença de probabilidade de eles ocorrerem depende da energia dos fótons envolvidos bem como da temperatura.

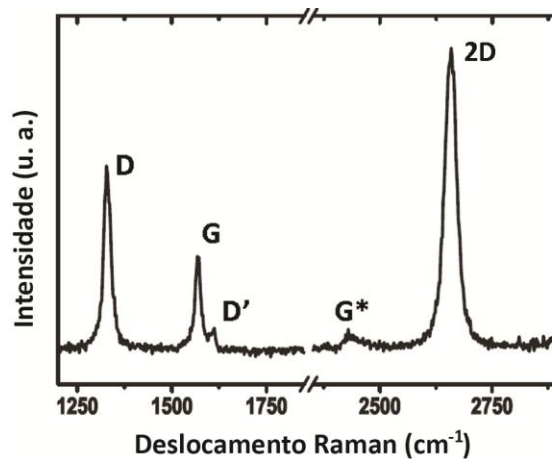


**Figura 2.7** – Esquema mostrando o espalhamento Rayleigh (elástico) e o espalhamento Raman (inelástico). Os picos são referentes ao processo Stokes e ao anti-Stokes.

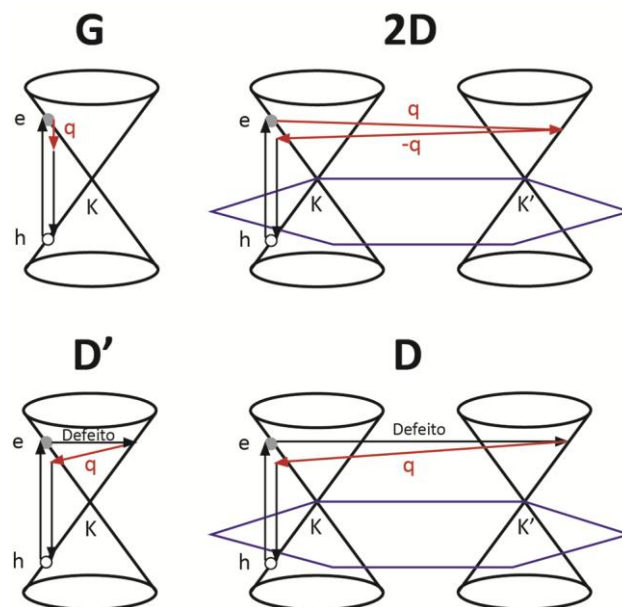
A energia dos fônons geralmente é muito menor que a dos fótons incidentes. Sendo assim, apesar da energia ser trocada entre fótons e fônons (vibrações atômicas da rede do material), esta troca é mediada por elétrons. Se a energia do fóton não for suficiente para o elétron ir para um estado excitado, ele ocupa um nível “virtual” e transmite a energia para a vibração da rede. Se a energia do fóton é suficiente para excitar um elétron de um estado inicial ocupado para um estado final desocupado (da banda de valência para a banda de condução, por exemplo), a probabilidade de o espalhamento Raman acontecer aumenta ordens de magnitudes e o processo é chamado Raman ressonante [7].

### 2.2.1 – Espectroscopia Raman no Grafeno

A espectroscopia Raman tornou-se uma das ferramentas mais importantes no estudo das nanoestruturas de carbono. De uma forma não invasiva, ela é capaz de dar informações sobre número de camadas no grafeno, tipo de empilhamento, densidade e tipos de defeitos, dopagem, deformação, orientação cristalográfica de bordas, entre outras [7,8,11]. As duas bandas mais importantes no espectro dos nanomateriais de carbono são a G e a 2D e serão mostradas aqui para o caso do grafeno.



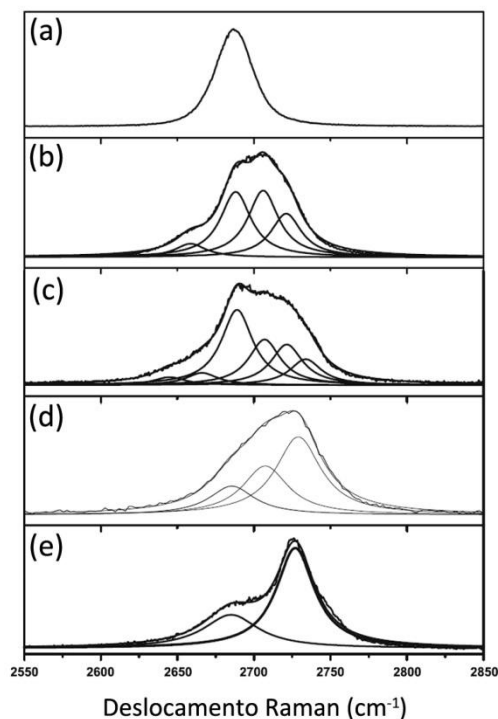
**Figura 2.8** – Espectro Raman de uma monocamada de grafeno com defeitos, coletado usando o laser de 2.41 eV. As principais bandas estão assinaladas no espectro. Adaptada da referência [12].



**Figura 2.9** – Alguns processos que originam bandas no espectro Raman do grafeno. É mostrado a banda G se originando de um processo de primeira ordem; a banda 2D se originando de um processo de segunda ordem envolvendo dois fônons; a banda D' se originando de um processo de primeira ordem intravale e a banda D se originando de um processo intervalale. Adaptada da referência [8].

A figura 2.8 mostra o espectro Raman de uma amostra de grafeno com defeitos. A banda G é comum a todos os materiais de carbono com hibridização  $sp^2$  e aparece em torno de  $1582\text{ cm}^{-1}$ . Ela é uma banda não dispersiva que se origina de um processo de primeira ordem (ver figura 2.9), envolvendo um fônon no centro da primeira zona de Brillouin (ponto  $\Gamma$ ) [8,12]. Essa banda é sensível à dopagem, pressão, temperatura e polarização do laser.





**Figura 2.10** – Banda 2D medida com laser de 2.41 eV. (a) monocamada de grafeno, ajustada com uma lorentziana. (b) bicamada de grafeno, ajustada com quatro lorentzianas. (c) três camadas de grafeno. Há 15 processos possíveis neste caso, mas o ajuste geralmente é feito com seis lorentzianas. (d) quatro camadas de grafeno. (e) HOPG (grafite com empilhamento tipo AB). Adaptada da referência [12].

A banda 2D (também conhecida como  $G'$ ) é encontrada na faixa de 2500-2800  $\text{cm}^{-1}$  para todos os materiais de carbono com hibridização  $sp^2$ . Ela é uma banda dispersiva que se origina de um processo de segunda ordem (figura 2.9) envolvendo dois fônons próximos ao ponto K. Ela também é sensível à dopagem do grafeno e é muito usada para determinar o número de camadas em uma amostra. Em uma monocamada, a banda 2D é composta por apenas um pico ajustado por uma lorentziana. Sua intensidade é de 2 a 4 vezes maior que da banda G. Para uma bicamada, há quatro lorentzianas formando a banda 2D e sua intensidade é comparável a da banda G. A figura 2.10 mostra o perfil da banda 2D para grafeno e grafite. A banda D, observada na faixa entre 1.250  $\text{cm}^{-1}$  a 1.400  $\text{cm}^{-1}$ , também é uma banda dispersiva e que vem de um processo de segunda ordem, envolvendo um fônon (perto do ponto K) e um defeito. Devido à simetria da rede do grafeno, esse modo não é ativo no grafeno pristino. Quando a banda D é observada, significa que há defeitos

quebrando a simetria da rede hexagonal. Outra banda associada à presença de defeitos é a banda  $D'$ , que aparece por volta de  $1.620 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2.3 – Cálculos por Primeiros Princípios

Nas subseções a seguir, serão apresentados os pontos básicos dos cálculos por primeiros princípios realizados neste trabalho. Eles foram feitos usando a teoria do funcional da densidade (**DFT** – *Density Functional Theory*)[13], implementada no código SIESTA [14].

### 2.3.1 – Sistemas de Muitos Corpos

Nos sólidos, os átomos estão ocupando sítios específicos em uma rede. É necessário aplicar o formalismo da mecânica quântica para resolver o problema dos núcleos e elétrons do sistema e obter suas propriedades. Para tal, é preciso resolver a equação de Schrödinger [15,16]:

$$\mathcal{H}\Psi(\vec{R}_I; \vec{r}_i) = E\Psi(\vec{R}_I; \vec{r}_i), \quad (2.16)$$

na qual  $\vec{R}_I$  são as posições dos núcleos e  $\vec{r}_i$  são as posições dos elétrons.  $\Psi(\vec{R}_I; \vec{r}_i)$  é a função de onda de muitos corpos,  $E$  é a energia total do sistema e  $\mathcal{H}$  é o hamiltoniano. Essa é a equação de Schrödinger independente do tempo, que pode ser obtida da equação que carrega a dependência temporal por separação de variáveis.

O hamiltoniano (exato, não relativístico)  $\mathcal{H}$  engloba os seguintes termos:

$$\mathcal{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}, \quad (2.17)$$

na qual  $\hat{T}_e$  é o operador energia cinética dos elétrons,  $\hat{T}_n$  é o operador energia cinética dos núcleos,  $\hat{V}_{en}$  é o operador energia potencial que os elétrons experimentam devido aos núcleos,  $\hat{V}_{ee}$  é o operador energia potencial repulsiva entre os elétrons e  $\hat{V}_{nn}$  é o operador energia potencial repulsiva entre os núcleos.

Esse problema é extremamente complexo e custoso computacionalmente para ser resolvido exatamente. Aproximações podem ser introduzidas visando facilitar o cálculo da função de onda. A primeira delas é conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer. A massa dos núcleos é ordens de grandeza maior que a massa dos

elétrons e estes últimos movem-se muito mais rapidamente que os primeiros. A aproximação consiste em considerar que os elétrons se acomodam instantaneamente ao movimento nuclear e ocupam sempre o estado fundamental.

Para simplificar o problema do cálculo das funções de onda, ao resolver o problema do movimento dos elétrons, considera-se que os núcleos estão fixos nas suas posições de equilíbrio. Na equação 2.17, o termo  $\hat{T}_n$  pode ser considerado nulo e  $\hat{V}_{nn}$  é uma constante. O problema então deve ser resolvido levando-se em conta as coordenadas eletrônicas  $\vec{r}_i$ . Se for de interesse, após resolvido o problema eletrônico, pode-se considerar o campo médio produzido pelos elétrons (calculado usando as coordenadas obtidas previamente) e resolver o problema para o movimento dos núcleos.

Ainda assim, é extremamente custoso resolver o problema levando em conta todas as coordenadas dos elétrons. Outras aproximações podem ser feitas. A mais simples é conhecida como aproximação de Hartree. Nela, considera-se que os elétrons se comportam como partículas distinguíveis não interagentes e escreve-se a função de onda do sistema com  $n$  elétrons como um produto das  $n$  funções de onda dos elétrons individuais:

$$\Psi(\vec{r}_i, \alpha_i) = \chi_1(\vec{r}_1, \alpha_1)\chi_2(\vec{r}_2, \alpha_2) \dots \chi_n(\vec{r}_n, \alpha_n), \quad (2.18)$$

na qual  $\vec{r}_i$  é a posição do  $i$ -ésimo elétron e  $\alpha_i$  é seu estado de spin.

Uma maneira de melhorar essa aproximação é criar uma função de onda anti-simétrica, que leva em conta o fato que os elétrons são férmions. Essa aproximação é conhecida como Hartree-Fock [16]. Ainda assim, o problema torna-se grande demais para ser resolvido ao se aumentar a quantidade de átomos no sistema. Para contornar esse problema, foi estabelecida a teoria do funcional da densidade, apresentada a seguir.

### 2.3.2 – Teoria do Funcional da Densidade e Formalismo de Kohn-Sham

A reformulação da mecânica quântica proposta por W. Kohn e P. Hohenberg aliada ao formalismo de Kohn-Sham permite o cálculo teórico das propriedades de um

sistema de forma mais acurada e menos custosa computacionalmente que as aproximações explicadas anteriormente.

Kohn e Hohenberg propuseram uma formulação da mecânica quântica que se baseia na densidade eletrônica do sistema,  $n(\vec{r})$ , em vez da função de onda de cada componente. Esta formulação ficou conhecida como teoria do funcional da densidade (**DFT – Density Functional Theory**). Eles mostraram que dada  $n(\vec{r})$ , definida como a densidade eletrônica do estado fundamental para um sistema de  $N$  elétrons, o hamiltoniano do sistema é unicamente determinado. Sendo assim, todos os observáveis podem ser determinados a partir de  $n(\vec{r})$ . A densidade eletrônica é função da posição (três variáveis), o que diminui muito o número de variáveis envolvidas no problema.

Essas ideias estão contidas nos dois teoremas de Hohenberg-Kohn:

**Teorema um:** para qualquer sistema de partículas interagentes, o potencial externo é determinado unicamente, a menos de uma constante, pela densidade eletrônica do estado fundamental.

**Teorema dois:** um funcional para a energia em termos da densidade pode ser definido, válido para qualquer potencial externo. A energia do estado fundamental é o mínimo global deste funcional e a densidade  $n(\vec{r})$  que minimiza o funcional é a densidade do estado fundamental.

O hamiltoniano não-relativístico de um sistema de  $N$  elétrons pode ser representado por:

$$\mathcal{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} , \quad (2.19)$$

na qual  $\hat{T}$  é a energia cinética,  $\hat{V}$  é a interação elétron-elétron e  $\hat{V}_{ext}$  é o potencial externo que atua nos elétrons (o potencial cristalino, por exemplo).

Os operadores  $\hat{T}$  e  $\hat{V}$  são universais, isto é, têm a mesma forma para qualquer sistema de  $N$  elétrons.  $\hat{V}_{ext}$  caracteriza o hamiltoniano e distingue um sistema de outro. Ele determina, portanto, os auto-estados e a densidade eletrônica. O primeiro teorema afirma que o mapeamento do potencial externo na densidade eletrônica é

invertível: a densidade eletrônica determina unicamente  $\hat{V}_{ext}$  e, conseqüentemente, o hamiltoniano. Seja  $n(\vec{r})$  a densidade para o estado fundamental não degenerado do sistema de  $N$  elétrons no potencial  $V_{ext,1}$  correspondente ao estado fundamental  $\Psi_1^0$ , a energia  $E_1$  e ao hamiltoniano  $\mathcal{H}_1$ :

$$E_1 = \langle \Psi_1^0 | \mathcal{H}_1 | \Psi_1^0 \rangle = \int n(\vec{r}) V_{ext,1}(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi_1^0 | T + V | \Psi_1^0 \rangle. \quad (2.20)$$

Assumindo agora que existe  $V_{ext,2}$ , diferente de  $V_{ext,1}$ , com estado fundamental  $\Psi_2^0$  diferente de  $\Psi_1^0$  que dá origem à mesma densidade  $n(\vec{r})$ :

$$E_2 = \int n(\vec{r}) V_{ext,2}(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi_2^0 | T + V | \Psi_2^0 \rangle. \quad (2.21)$$

Usando o princípio variacional:

$$E_1 < \langle \Psi_2^0 | \mathcal{H}_1 | \Psi_2^0 \rangle = \int n(\vec{r}) V_{ext,1}(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi_2^0 | T + V | \Psi_2^0 \rangle = \int n(\vec{r}) V_{ext,1}(\vec{r}) d\vec{r} - \int n(\vec{r}) V_{ext,2}(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Psi_2^0 | V_{ext,2} + T + V | \Psi_2^0 \rangle, \quad (2.22)$$

na qual o termo  $\langle \Psi_2^0 | V_{ext,2} | \Psi_2^0 \rangle = \int n(\vec{r}) V_{ext,2}(\vec{r}) d\vec{r}$  foi somado e subtraído.

Usando (2.21), (2.22) fica:

$$E_1 < E_2 + \int [V_{ext,1}(\vec{r}) - V_{ext,2}(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.23)$$

Repetindo o cálculo com índices trocados:

$$E_2 < E_1 + \int [V_{ext,2}(\vec{r}) - V_{ext,1}(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.24)$$

Somando (2.23) e (2.24):

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2, \quad (2.25)$$

o que é absurdo. Está demonstrado que um potencial  $V_{ext,2}$  que difere de  $V_{ext,1}$  por mais que uma constante não pode determinar a mesma densidade  $n(\vec{r})$ . Então, é possível escrever a energia do sistema como um funcional da densidade eletrônica. Pode-se estabelecer um princípio variacional associado a  $n(\vec{r})$ :

$$E[n] = \langle \Psi_0[n] | T + V_{ext} + V | \Psi_0[n] \rangle, \quad (2.26)$$

na qual  $V_{ext}$  é o potencial específico de um sistema que tem, respectivamente, densidade eletrônica e energia do estado fundamental iguais a  $n_0$  e  $E_0$ . Se:

$$n(\vec{r}) = n_0(\vec{r}), \quad (2.27a)$$

então:

$$E[n] = E_0. \quad (2.27b)$$

Como  $E_0$  é determinada unicamente por  $n_0(\vec{r})$ , o princípio variacional de Rayleigh-Ritz se aplica:

$$E_0 < E[n], \text{ para } n \neq n_0. \quad (2.28)$$

A energia do estado fundamental pode ser encontrada variando a densidade para minimizar a energia, desde que a forma funcional  $E[n]$  seja conhecida.

Para encontrar  $E[n]$ , pode-se fazer uso do formalismo de Kohn-Sham. Ele emprega um sistema fictício, de elétrons não-interagentes, mas que têm a mesma densidade eletrônica do sistema real. Para tal, os elétrons do sistema não-interagente estão sujeitos a um potencial efetivo conhecido como potencial de Kohn-Sham. Esse potencial é dado por:

$$V_{KS}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{XC}(\vec{r}), \quad (2.29)$$

na qual  $V_{ext}$  é o potencial externo que age sobre os elétrons (o potencial cristalino em um sólido, por exemplo) e  $v_{XC}(\vec{r})$  carrega as interações de troca e correlação dos elétrons (**XC** – *exchange correlation*). Em suma, o formalismo de Kohn-Sham consiste em resolver uma equação tipo Schrödinger, usando  $V_{KS}$ :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS} \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \quad (2.30)$$

Até esse ponto, nenhuma aproximação foi feita. As equações (2.29) e (2.30) são exatas. O problema é que a forma funcional da energia de troca e correlação é desconhecida. Para tornar o formalismo descrito acima operacional, é necessário usar uma forma aproximada para as interações de troca-correlação.

A equação de Kohn-Sham é resolvida auto-consistentemente. Parte-se de uma densidade eletrônica inicial, que é usada para determinar  $V_{KS}$  (juntamente com os outros parâmetros relevantes do sistema). Resolve-se a equação (2.30) usando  $V_{KS}$  e, a partir dos resultados, calcula-se uma nova densidade eletrônica. Esse processo será repetido quantas vezes forem necessárias até que um critério de convergência seja atingido. Esse critério pode ser  $n^I(\vec{r}) = n^{I+1}(\vec{r})$ .

Falta encontrar uma aproximação para a interação de troca-correlação. Isso será feito na próxima seção.

### 2.3.3 – Aproximação LDA

O funcional desconhecido na equação (2.29) é tipicamente menor que os funcionais conhecidos, então o uso de aproximações pode levar a bons resultados para as propriedades físicas do sistema. Uma das aproximações mais usadas é a aproximação da densidade local (**LDA** – *Local Density Approximation*):

$$E_{XC}[n] = \int \varepsilon_{XC}[n]n(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.31)$$

Na qual  $\varepsilon_{XC}[n]$  é a energia de troca-correlação por partícula em um gás homogêneo de elétrons interagentes. Este termo pode ser obtido por simulação de Monte Carlo [17]. Quando a variação espacial da densidade eletrônica do sistema real é lenta, a LDA fornece bons resultados.

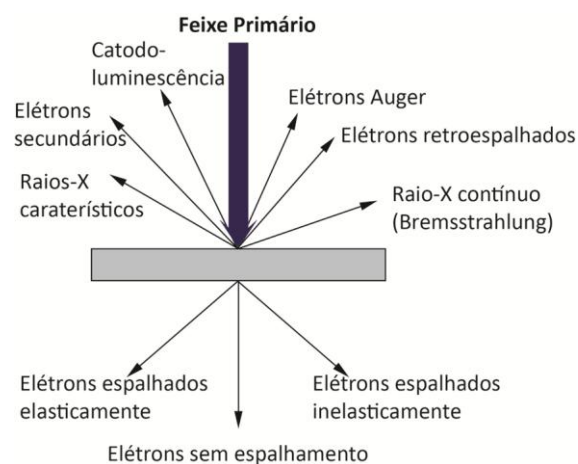
## 2.4 – Microscopia Eletrônica<sup>§</sup>

A microscopia eletrônica tem mais paralelos com a microscopia óptica do que com a microscopia de varredura por sonda, descrita anteriormente. Nesse caso, usa-se um feixe de elétrons para iluminar uma amostra e lentes eletromagnéticas para focar o feixe e obter-se magnificações muito maiores que as possíveis usando-se um microscópio óptico convencional. A alta resolução possível com a microscopia eletrônica advém do fato que o comprimento de onda dos elétrons usados (0,01 - 0,001 nm) ser muito menor que o comprimento de onda da luz visível (400 - 700 nm) [18].

---

<sup>§</sup> Essa seção foi baseada na referência [18].

A interação dos elétrons com a matéria possibilita não só a aquisição de imagens, mas também a caracterização da composição química da amostra. A figura 2.11 ilustra esquematicamente os tipos de informação que podem ser obtidas com técnicas de microscopia eletrônica.



**Figura 2.11** – Sinais que podem ser obtidos em microscópios eletrônicos. Adaptada da referência [19].

O feixe de elétrons é gerado por emissão termoiônica ou efeito de campo por um canhão de elétrons [18], localizado no topo dos equipamentos. Esses elétrons são acelerados e colimados para gerar um feixe que incidirá sobre a amostra. Como os elétrons são facilmente espalháveis por gás, a técnica tem que ser realizada em vácuo.

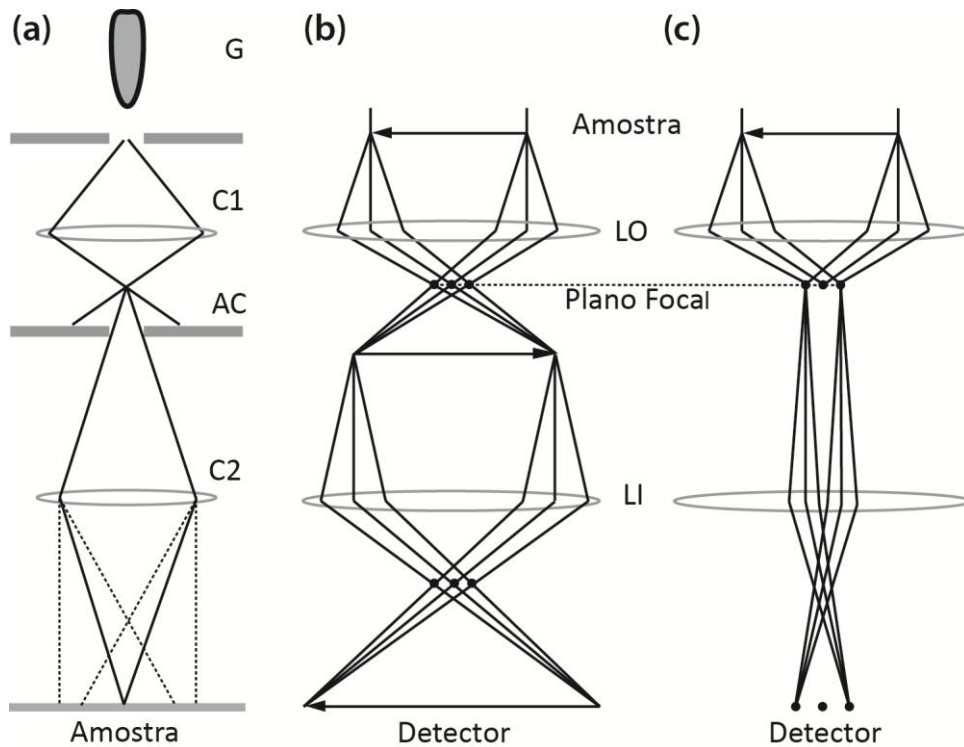
A seguir, a microscopia eletrônica de transmissão, usada neste trabalho, será descrita em mais detalhes.

#### **2.4.1 – Microscopia Eletrônica de Transmissão**

No caso da microscopia eletrônica de transmissão (**TEM** – *Transmission Electron Microscopy*), a amostra é colocada entre o feixe e o detector e deve ser fina o suficiente (até  $\sim 100$  nm) para que o feixe a atravesse [18]. A figura 2.12 ilustra esquematicamente o funcionamento desse microscópio. Na parte (a), o feixe de elétrons é gerado e projetado na amostra por um sistema de lentes (eletromagnéticas) condensadoras. O número de elementos do sistema condensador varia entre os equipamentos, o sistema ilustrado apresenta duas lentes e uma abertura. O feixe de elétrons pode atingir a amostra focalizado (linha sólida na figura 2.12(a)) ou fora de foco (linhas pontilhadas). Após passar através da amostra, o feixe de elétrons é



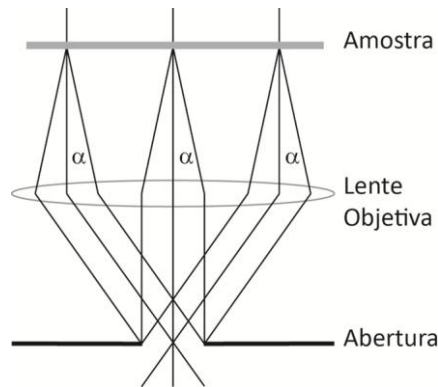
coletado pela lente objetiva (**LO**, figura 2.21 (b) e (c)). Para a formação de uma imagem (figura 2.12(b)), lentes intermediárias magnificam ainda mais a primeira imagem formada (representadas por apenas uma lente na figura 2.12(b) - **LI**). Finalmente, a imagem é projetada no detector. Para coletar o padrão de difração da amostra (figura 2.12(c)), a lente intermediária é focada no plano focal da lente objetiva (e não na imagem por ela projetada) e o padrão de difração chega ao detector.



**Figura 2.12** – Microscópio eletrônico de transmissão. (a) um canhão de elétrons , **G**, gera o feixe. O feixe é colimado e focado na amostra por um conjunto de lentes condensadoras **C1** e **C2** e abertura **AC**. (b) o feixe transmitido através da amostra é coletado pela lente objetiva **LO**, que projeta uma imagem magnificada. Um sistema de projeção **LI** magnifica mais ainda a imagem gerada pela objetiva e a projeta no detector. (c) se a lente intermediária **LI** do sistema de projeção estiver focada no plano focal da lente objetiva, o padrão de difração da amostra é coletado e projetado no detector. Adaptada da referência [18].

O contraste das imagens de TEM advém de mecanismos diferentes. Ao atingir a amostra, alguns elétrons do feixe são espalhados e não a atravessam. Se ela for fina o suficiente (como requerido nas amostras de TEM), a maioria dos elétrons primários emergirá pelo fundo da amostra. Mas sua distribuição angular e sua energia serão afetadas pelos espalhamentos elástico e inelástico dentro da amostra. As regiões da amostra mais densas ou mais espessas irão espalhar mais os elétrons. Como

geralmente existe uma abertura no plano focal da objetiva (ver figura 2.13) que seleciona o ângulo máximo de espalhamento, menos elétrons que passaram pela região mais massiva chegarão ao detector e ela aparecerá escura. Esse mecanismo de contraste sempre está presente.



**Figura 2.13** – A abertura da objetiva é localizada no seu plano focal. Ela impede que qualquer elétron que tenha sido espalhado por um ângulo maior que  $\alpha$  contribua para a formação da imagem. Adaptada da referência [18].

Efeitos de difração também são importantes para a formação da imagem. Em um sólido cristalino, os elétrons podem sofrer difração segundo a Lei de Bragg [18]:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (2.32)$$

na qual  $d$  é a separação entre os planos atômicos do cristal,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos elétrons,  $\theta$  é o ângulo entre o feixe incidente e uma linha paralela ao plano atômico e  $n$  é um número inteiro.

Os elétrons espalhados elasticamente são encontrados em direções preferenciais, como evidenciado acima, e, portanto, esse é um mecanismo de contraste importante. Além desses, outros efeitos dinâmicos de interferência podem ser importantes, dependendo da amostra [18]. TEM pode dar informação estrutural, como visto pelos efeitos de difração descritos acima. O próximo assunto é a obtenção de informação sobre a composição química.

#### 2.4.2 – Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia

Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (**EDS** – *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*) é uma técnica que permite caracterizar a composição química da

amostra. Ao irradiar um material com elétrons com energia igual ou superior a vários keV, ele emite raios-X característicos (que dependem da composição) e radiação branca de fundo (Bremsstrahlung) [18]. Em um átomo, os elétrons ocupam níveis discretos de energia (níveis atômicos) característicos de cada elemento. Um elétron de alta energia do feixe incidente é capaz de ejetar um elétron de uma das camadas internas de um átomo para um estado de maior energia (estado excitado). A vacância deixada pelo elétron ejetado pode ser preenchida por um elétron de uma camada mais externa, de maior energia. A diferença de energia entre o nível original e o nível final do elétron que preencheu a vacância pode ser emitida como raio-X e a energia desse fóton (alternativamente, o comprimento de onda) depende da energia das camadas do átomo em questão.

Um detector capaz de contar e separar por energia os fótons de raios-X pode fornecer informação sobre a composição da amostra, dado que os raios-X característicos são únicos para cada elemento.

## 2.5 – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X\*\*

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (**XPS** – *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) foi desenvolvida em meados da década de 1960 por Kai Siegbahn e colaboradores [20]. A técnica consiste em irradiar uma amostra com um feixe de raios-X monocromático e analisar os elétrons ejetados. Como o livre caminho médio dos elétrons é pequeno em sólidos, os elétrons que chegam ao detector são provenientes das camadas atômicas superiores, ou seja, essa é uma técnica essencialmente de superfície e deve ser realizada no vácuo para evitar espalhamento dos elétrons.

Os elétrons são emitidos por efeito fotoelétrico e tem energia cinética dada por:

$$E_C = h\nu - E_L - \phi_s, \quad (2.33)$$

na qual  $E_C$  é a energia cinética do elétron,  $h\nu$  é a energia do fóton de raio-X incidente,  $E_L$  é a energia de ligação do orbital do qual o elétron se originou e  $\phi_s$  é a função trabalho do material de que é feito o espectrômetro. A energia de ligação  $E_L$  é igual a

---

\*\* Essa seção foi baseada na referência [20].

diferença de energia entre o estado inicial (não ionizado) e o estado final (ionizado) do átomo que perdeu o elétron. Existem diversas energias possíveis para cada elemento, dependendo do nível eletrônico do qual o elétron foi removido. A probabilidade de se arrancar um elétron de níveis diferentes também depende do nível em questão. Essas energias são características de cada elemento e medindo-se  $E_C$ , é possível determinar de qual elemento o elétron se originou, obtendo-se informação sobre as características químicas da amostra.

Além disso, variação da energia de ligação do elemento pode acontecer devido a diferenças no potencial químico e polarizabilidade dos compostos. Desta forma, é possível, em algumas circunstâncias, também obter informação sobre o tipo de ligação química do elemento.

Outro tipo de elétron que pode ser ejetado é o elétron Auger. Esses elétrons vêm do processo de relaxamento do íon: um elétron de uma camada mais energética decai para ocupar a vacância deixada pelo elétron foto-ejetado, e a diferença de energia entre os níveis é transmitida a outro elétron, que é ejetado. Essa energia também pode ser liberada na forma de um fóton. A soma das energias cinéticas do elétron foto-ejetado e do elétron Auger não pode ser maior que a energia do fóton incidente. Como dito anteriormente, o livre caminho médio dos elétrons em um sólido é pequeno, então apesar dos raios-X incidentes penetrarem alguns micrometros na amostra, apenas os elétrons provenientes da superfície geram picos no espectro de XPS. Os elétrons gerados mais internamente no material sofrem espalhamento inelástico e originam o *background* do espectro.

O espectrômetro analisa os elétrons emitidos segundo sua energia cinética. Antes do analisador, uma janela seleciona a energia dos elétrons com a aplicação de um campo eletrostático ajustável. Os elétrons daquela faixa de energia passam pela janela e são contados pelo espectrômetro. Ao se variar o campo, mede-se a contagem dos elétrons em função da sua energia cinética.

## 2.6 – Preparação de Amostras

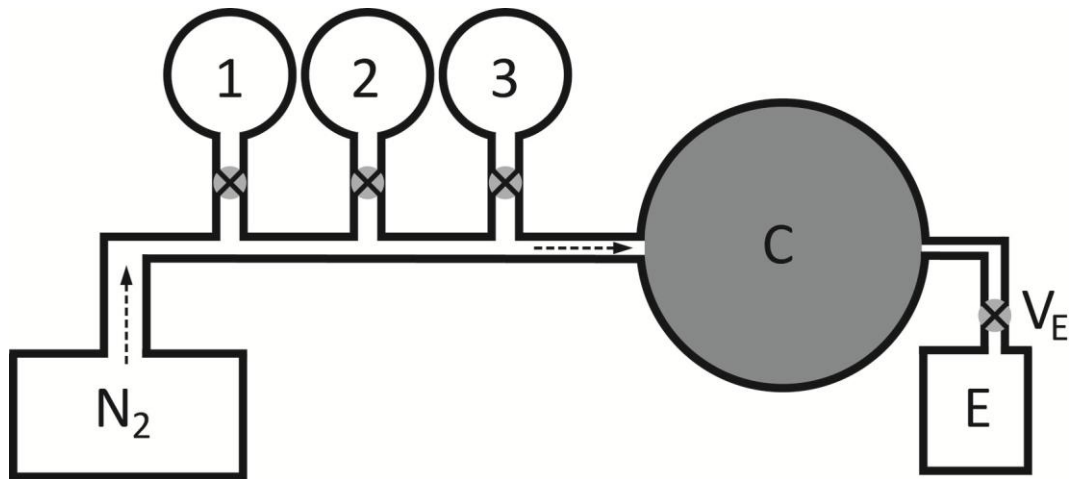
Nessa seção, serão discutidas as técnicas de preparação de amostras mais importantes neste trabalho. Primeiro, a deposição de óxidos metálicos usando deposição por camada atômica (**ALD** – *Atomic Layer Deposition*). Depois, os métodos de deposição de filmes auto-construídos de OPA (*Octadecylphosphonic Acid* – Ácido Octadecilfosfônico). Então, será discutida a produção de amostras de grafeno e, por fim, técnicas de *etching* utilizadas: *plasma etching* e *Reactive Ion Etching* (**RIE** – corrosão iônica reativa).

### 2.6.1 – Deposição por Camada Atômica

A técnica de deposição por camada atômica (**ALD** – *Atomic Layer Deposition*) começou a ser desenvolvida na década de 1970 e experimentou um crescimento rápido nos últimos anos [21-23]. Uma das principais aplicações e fonte de grande interesse recente nesse processo é a deposição de materiais de grande constante dielétrica como  $ZrO_2$  e  $HfO_2$ . Esses materiais têm potencial para substituir o  $SiO_2$  em dispositivos tipo CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor* - semicondutor metal-óxido complementar) e DRAM (*Dynamic Random-Access Memory* - Memória de acesso aleatório dinâmica) [24].

Em termos gerais, ALD é uma técnica de crescimento de filmes finos conformacionais de uma variedade de materiais. Ela é uma técnica de deposição de fase de vapor, mas tem diferenças importantes em relação à deposição química em fase de vapor (**CVD** – *Chemical Vapor Deposition*):

1. As moléculas dos precursores reagem apenas com o substrato (e não com elas mesmas).
2. O crescimento é feito camada por camada: o substrato é exposto a um precursor por um período de tempo e depois a câmara é purgada usando um gás inerte. Só então o segundo precursor é introduzido. Os dois precursores não coexistem na câmara em fase de vapor.

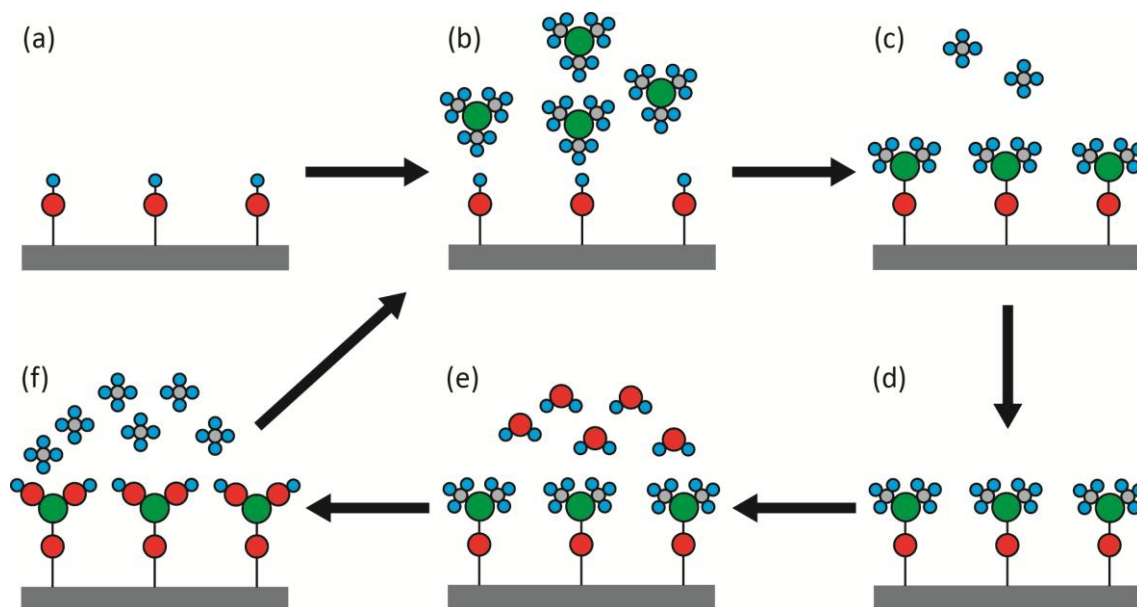


**Figura 2.14** – Representação esquemática de um reator de ALD.  $N_2$  ultra puro circular pelo sistema constantemente, na direção indicada pelas setas. Os precusores (1, 2 e 3, nesse esquema) são mantidos isolados por válvulas rápidas, que permitem a liberação de quantidades controladas, que serão carregadas pelo fluxo de  $N_2$  até a câmara C, onde a amostra é colocada. A câmara é aquecida até a temperatura desejada para deposição. As linhas de gás e os precusores também podem ser aquecidos. A válvula de exaustão,  $V_E$ , permanece aberta durante a operação padrão do equipamento, permitindo que o  $N_2$  e o precursor sejam removidos do sistema pela bomba de exaustão, E.

Desta forma, cada precursor sofre uma reação auto-limitada com a superfície e a alternância de precusores permite o crescimento de um filme com alto controle da espessura. A figura 2.14 ilustra esquematicamente o reator e a 2.15 o processo de ALD. A superfície deve ter grupos reativos<sup>††</sup>, como ilustrado na parte 2.15(a). Ela é colocada na câmara do reator de ALD. A câmara é mantida a uma pressão baixa (0,2 Torr, no caso do equipamento usado neste trabalho) e com um fluxo constante de um gás inerte ( $N_2$  ultra-puro, por exemplo). A temperatura de crescimento é variável, podendo ir desde a temperatura ambiente até mais de 300°C. Geralmente são usadas temperaturas iguais ou maiores que 100°C para garantir a obtenção de um filme homogêneo.

Após a amostra estar em equilíbrio térmico com o reator, começa o processo de deposição. O primeiro precursor é admitido na câmara (figura 2.15(b)) e reage com os grupos presentes na superfície (figura 2.15(c)). O precursor é carregado para a câmara e os produtos da reação são removidos pelo fluxo constante de gás inerte.

<sup>††</sup> É possível crescer filmes por ALD em superfícies inertes, mas o resultado não é um filme tão uniforme [22].

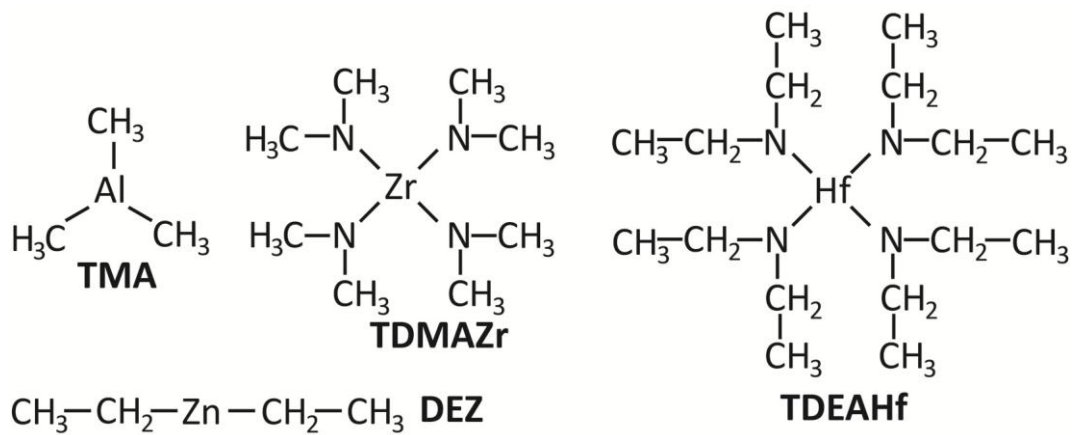


**Figura 2.15** – Representação esquemática de um ciclo de ALD. (a) a amostra a ser recoberta possui sítios reativos na superfície. (b) O primeiro precursor (em fase de vapor) é admitido na câmara. (c) ele reage com os grupos da superfície formando produtos voláteis. (d) a purga da câmara é realizada removendo o excesso de precursor e os produtos da reação. (e) o segundo precursor é admitido na câmara. (f) ele reage com a superfície. Uma nova purga é feita e o processo é repetido quantas vezes forem necessárias.

Após um intervalo de purga, que deve ser o suficiente para eliminar todo o precursor não utilizado na reação e os produtos voláteis da mesma (figura 2.15(d)), o segundo precursor é admitido na câmara (figura 2.15(e)). Ele também reage com a superfície (figura 2.15(f)) e os produtos da reação, bem como o restante de precursor não utilizado são purgados da câmara. Esse é um ciclo típico de ALD, que, como pode ser visto, permite o crescimento extremamente controlado em espessura. O ciclo é repetido pelo número de vezes necessárias para se chegar à espessura de material desejada.

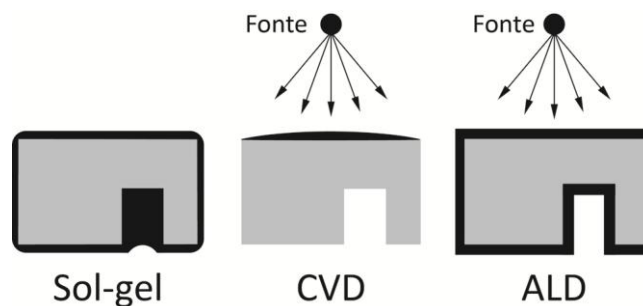
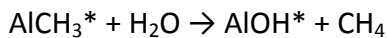
Os precursores de ALD são muito variados [21]. Vamos tratar aqui do caso mais comum: deposição de óxidos metálicos. Neste caso, os precursores mais utilizados são compostos organometálicos, como trimetilalumínio ( $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$  - **TMA**), dietilzinco ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$  - **DEZ**), compostos clorados, como o tetracloreto do háfnio ( $\text{HfCl}_4$ ), compostos nitrogenados como alquilamidas, entre outros. As fontes de oxigênio mais comuns (passo (e) da figura 2.15) são água, ozônio e  $\text{O}_2$  (pouco reativo nas

temperaturas de interesse). A figura 2.16 mostra esquematicamente os precursores utilizados neste trabalho.



**Figura 2.16** – Precursores utilizados neste trabalho. Trimetilalumínio (TMA), dietilzinco (DEZ), tetrakis(dimetilamido)zircônio (IV) (TDMAZr), tetrakis(diethylamido)hafnio (IV) (TDEAHf)

Para a reação entre TMA e  $\text{H}_2\text{O}$ , tem-se [25](\* espécies na superfície):



**Figura 2.17** – Comparação entre processos de deposição. Apenas ALD consegue recobrir uniformemente degraus e outros detalhes de grande razão de aspecto. Adaptada de [21].

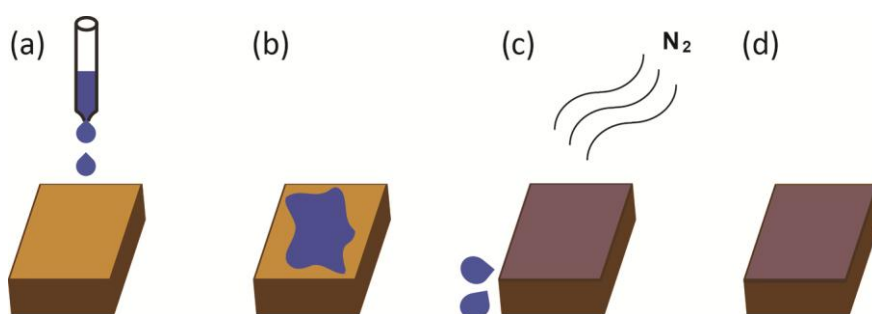
Uma das grandes vantagens da ALD é a capacidade da técnica de cobrir o substrato uniformemente, mesmo que este possua detalhes microscópicos com grande razão de aspecto [21,23]. A figura 2.17 compara esquematicamente o resultado obtido usando ALD, CVD e processo sol-gel.



## 2.6.2 – Deposição de OPA

A deposição de camadas auto-organizadas de moléculas orgânicas pode ser feita de uma variedade de maneiras [26-28]. Entre elas, podemos citar: imersão do substrato em solução, gotejamento (*spread-coating*), *spin-coating*, Langmuir-Blodgett e evaporação térmica. Neste trabalho, utilizou-se apenas o gotejamento e o *spin-coating*, descritos a seguir.

No método do gotejamento (também conhecido com *spread coating* ou *drop casting*), uma gota da solução contendo as moléculas é colocada sobre o substrato com o auxílio de uma pipeta. Espera-se um determinado intervalo de tempo para a deposição ocorrer e depois o excesso de solução é removido com um jato de gás inerte (por exemplo,  $N_2$ ). O processo está ilustrado na figura 2.16.



**Figura 2.16** – Deposição por gotejamento. (a) a solução é gotejada sobre a amostra (b) aguarda-se o tempo necessário para que a deposição ocorra. (c) o excesso de solução é removido com um jato de  $N_2$ . (d) a superfície foi recoberta com a molécula de interesse.

Para o OPA, é possível depositar mono e bicamadas com essa técnica. O resultado depende da concentração da solução, tempo de espera e substrato [27,29]. Geralmente, para substratos polares como mica e óxido de titânio, quanto mais concentrada a solução ou quanto menor o tempo de espera, maiores as estruturas observadas. Uma deposição de 5 segundos, usando uma solução de 5,0 mM (concentrada) em etanol produz amostras com empilhamentos de bicamadas (isto é, mais de um andar de bicamadas, semelhante a um bolo de casamento). O uso de soluções menos concentradas e tempo de cobertura maior (2,4 mM; 20 segundos) produz monocamadas [27]. Para substratos apolares, como o grafite, é preferível usar

uma solução mais diluída (0,24 a 0,6 mM) e um tempo de espera maior (>40 segundos) para a obtenção de filmes de melhor qualidade [29].

O segundo método utilizado foi o *spin coating*. Neste método, o substrato gira com uma frequência determinada. Para o OPA, tipicamente a solução é gotejada sobre o substrato já em rotação (sem uma rampa de aceleração) a ~4000 rpm. O solvente usado é o etanol. Sua baixa viscosidade faz que o excesso de solução seja removido da amostra. Não há então necessidade de usar o jato de gás. Para deposição em grafite, foi observado que esse método produz filmes mais homogêneos, com menor presença de aglomerados amorfos.

### 2.6.3 – Amostras de Grafeno

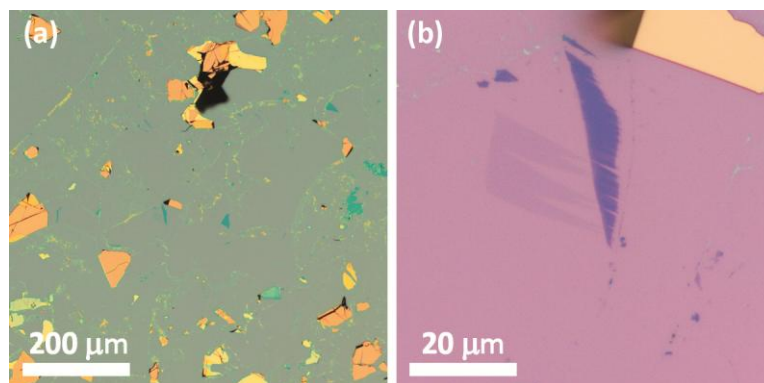
As amostras de grafeno utilizadas neste trabalho foram obtidas por exfoliação mecânica [30]. Esse método, também conhecido como método da fita adesiva, faz uso da propriedade de clivagem do grafite. As ligações  $\sigma$  que mantêm os átomos unidos no plano de grafeno são muito fortes. Por outro lado, a ligação entre uma camada e outra é fraca, sendo possível remover camadas do material facilmente. Por isso o grafite pirolítico (**HOPG** - *Highly Ordered Pyrolytic Graphite*) é um substrato conveniente: não é necessário limpar a superfície, basta colar uma fita adesiva e remover as camadas superiores, expondo uma superfície perfeitamente limpa e atômica plana.

A clivagem conforme descrita acima remove milhares de camadas de uma só vez. Para a produção de grafeno, é necessário repetir o processo de colar e clivar o grafite inúmeras vezes, conseguindo camadas cada vez mais finas. Formam-se flocos na fita de tamanho lateral e espessura variável. Quando se repetiu o processo suficientemente, transferiu-se os flocos para um substrato. O mais usado é o silício recoberto com óxido de silício de 300 nm de espessura. Neste substrato<sup>††</sup>, existe um contraste entre uma monocamada de grafeno e o óxido, permitindo a identificação de flocos com microscopia óptica. A figura 2.17 mostra imagens ópticas de grafeno esfoliado. Para se ter certeza do número de camadas, a técnica mais indicada é a espectroscopia Raman, conforme discutido na seção 2.2.

---

<sup>††</sup> Em outros substratos, ou substratos com espessuras de óxido diferentes, também é possível identificar monocamadas de grafeno [31]. Mas Si/SiO<sub>2</sub> 300 nm tornou-se amplamente utilizado na literatura.

Há ainda outros tipos de grafeno, como o crescido por CVD e o epitaxial [8,32,33]. O primeiro é crescido sobre metais (níquel, cobre) a partir de fontes de carbono em fase de vapor. Geralmente ele é transferido para outro substrato para que possa ser usado para a produção de dispositivos. O grafeno epitaxial é obtido pela evaporação do silício de um substrato de carbeto de silício (SiC). Esses dois tipos de grafeno têm a vantagem de poderem ser produzidos em áreas grandes, de tamanho controlado. Mas o grafeno obtido por esfoliação ainda é o que apresenta melhores propriedades eletrônicas e pode ser obtido diretamente sobre o substrato de interesse.

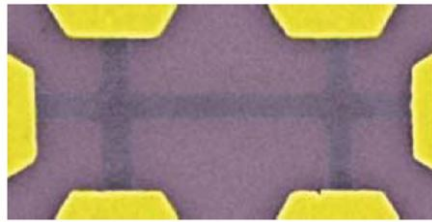


**Figura 2.17** – Imagens de microscopia óptica de grafeno esfoliado sobre Si/SiO<sub>2</sub>. (a) magnificação pequena, mostrando substrato e vários flocos de diferentes espessuras. Os flocos amarelos possuem milhares de camadas. (b) Imagem mostrando uma monocamada (contraste mais fraco), um floco com muitas camadas (azul) e um floco amarelo, que pode ser considerado grafite.

#### 2.6.4 – *Etching* de Grafeno

Os dispositivos de grafeno frequentemente precisam ser submetidos ao *etching* para assumirem determinada forma, como ilustra a figura 2.18. Neste trabalho, foi estudado *etching* de grafeno usando dois métodos, *plasma etching* e *Reactive Ion Etching (RIE – corrosão iônica reativa)*. Os dois métodos se baseiam na criação de um plasma a partir de um gás de trabalho. Um fluxo do gás escolhido (neste caso, argônio e oxigênio foram usados) passa pela câmara de reação. A pressão é mantida baixa por uma bomba de vácuo. Ao se aplicar um campo eletromagnético oscilante, na faixa de radiofrequência, forma-se um plasma a partir do gás. Isto é, os átomos do gás tornam-se ionizados. No plasma podem existir íons positivos, elétrons e íons negativos. Essas

espécies podem reagir com a amostra, remover elétrons, quebrar ligações ou remover átomos devido à sua energia.



**Figura 2.18** – Dipositivo Hall feito a partir de grafeno, imagem de microscopia eletrônica. O substrato aparece em lilás e o grafeno, corroído para assumir a forma de barra Hall, aparece mais escuro. Em amarelo, contatos de ouro. A largura da tira central é de 0,2  $\mu\text{m}$ . Reirada da referência [34].

A diferença básica entre *plasma etching* e RIE é a presença de um campo elétrico contínuo entre o topo e o fundo da câmara no segundo. Esse campo acelera os íons presentes no plasma, fazendo com que mais partículas energéticas atinjam a superfície. Por causa disso, a reatividade do gás é menos importante nesse método. A corrosão se dá predominantemente pela colisão das partículas de alta energia com a amostra (quebra de ligações, remoção de elétrons), ao invés da reação entre essas partículas e a superfície.

## 2.7 – Referências do Capítulo 2

- [1] Bharat Bhushan, Harald Fuchs, Sumio Hosaka, *Applied scanning probe methods*. (Springer - Verlag, Berlim, 2004).
- [2] Sergei N. Magonov, Myung-Hwan Whangbo, *Surface analysis with STM and AFM*. (VCH Publishers, New York, 1996).
- [3] P. C. Braga, D. Ricci, *Atomic Force Microscopy: Biomedical Methods and Applications*. (Humana Press).
- [4] J. P. Cleveland, B. Anczykowski, A. E. Schmid, V. B. Elings, *Applied Physics Letters* **72**, 2613 (1998).
- [5] B. R. A. Neves, D. N. Leonard, M. E. Salmon, P. E. Russell, E. B. Troughton, *Nanotechnology* **10**, 399 (1999).
- [6] P. J. James, M. Antognozzi, J. Tamayo, T. J. McMaster, J. M. Newton, M. J. Miles, *Langmuir* **17**, 349 (2001).
- [7] Ado Jório de Vasconcelos, Riichiro Saito, Gene Dresselhaus, Mildred S. Dresselhaus, *Raman spectroscopy in graphene related systems*. (Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2011), p.354.
- [8] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rep.-Rev. Sec. Phys. Lett.* **473**, 51 (2009).
- [9] Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Caçado, *Espalhamento Raman com Dupla Ressonância no Grafite*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, **2002**.
- [10] *Les Prix Nobel en 1930*. (Nobel Foundation, Stockholm, 1931).
- [11] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 4 (2006).
- [12] Leandro Malard Moreira, *Raman spectroscopy of graphene: probing phonons, electrons and electron-phonon interactions*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, **2009**.
- [13] W. Kohn, L. J. Sham, *Physical Review* **140**, 1133 (1965).

- [14] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal, *J. Phys.-Condes. Matter* **14**, 2745 (2002).
- [15] Regiane do Nascimento, *Funcionalização do Grafeno por Ácidos Fosfônicos: Estudos por Primeiros Princípios*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, **2011**.
- [16] Klaus Capelle, *Brazilian Journal of Physics* **36**, 1318 (2006).
- [17] J. R. Chelikowsky, *Journal of Physics D-Applied Physics* **33**, R33 (2000).
- [18] Peter J. Goodhew, John Humphreys, Richard Beanland, *Electron Microscopy and Analysis*. (Taylor & Francis, New York, 2001).
- [19] Douglas R. Miquita, *Microscopia Eletrônica de Transmissão: Aspectos Básicos e Aplicações*.  
[http://www.microscopia.ufmg.br/images/stories/microscopia/arquivos/ERQ\\_mini\\_curso\\_2012\\_parte1.pdf](http://www.microscopia.ufmg.br/images/stories/microscopia/arquivos/ERQ_mini_curso_2012_parte1.pdf) **2012**.
- [20] John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, Kenneth D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. (Physical Electronics, Eden Prairie, Minn, 1995).
- [21] Charles B. Musgrave, Savan Kumar Panda, Hyunjung Shin, Matti Putkonen, Guylhaine Clavel, Catherine Marichy, Nicola Pinna, et al., in *Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials*, edited by Nicola Pinna and Mato Knez (Wiley-VCH, Weinheim, 2012).
- [22] Justice M. P. Alaboson, *Nanopatterning and Characterization of Inorganic Films Grown by Atomic Layer Deposition on Silicon and Graphene Substrates*. Tese de Doutorado, Northwestern University, **2012**.
- [23] M. Leskela, M. Ritala, *Angew. Chem.-Int. Edit.* **42**, 5548 (2003).
- [24] J. Robertson, *Reports on Progress in Physics* **69**, 327 (2006).
- [25] S. M. George, A. W. Ott, J. W. Klaus, *Journal of Physical Chemistry* **100**, 13121 (1996).
- [26] Abraham Ulman, *Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. (Academic Press, San Diego, 1991).

- [27] B. R. A. Neves, M. E. Salmon, P. E. Russell, E. B. Troughton, *Langmuir* **17**, 8193 (2001).
- [28] C. Loppacher, U. Zerweck, D. Koehler, M. Rodenstein, E. Jaehne, R. Luther, H. J. Adler, L. M. Eng, *Nanotechnology* **18** (2007).
- [29] G. N. Fontes, B. R. A. Neves, *Langmuir* **21**, 11113 (2005).
- [30] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [31] P. Blake, E. W. Hill, A. H. C. Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, A. K. Geim, *Applied Physics Letters* **91**, 3 (2007).
- [32] D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks, M. C. Hersam, *Chem. Soc. Rev.* (2013).
- [33] F. Schwierz, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 487 (2010).
- [34] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).

# Capítulo 3

Cristais Moleculares  
Bidimensionais de Ácidos  
Fosfônicos em Grafeno e  
Nitreto de Boro



Neste capítulo serão apresentados os resultados da deposição de ácidos fosfônicos sobre grafeno e nitreto de boro hexagonal (**h-BN**). As amostras de grafeno foram caracterizadas por microscopia de varredura por sonda (**SPM** – *Scanning Probe Microscopy*) e espectroscopia Raman. Além disso, cálculos teóricos por primeiros princípios foram feitos para elucidar o registro entre os cristais de ácidos fosfônicos e o grafeno e para estudar a transferência de carga entre os dois. Estes resultados estão publicados no artigo “*Two-Dimensional Molecular Crystals of Phosphonic Acids on Graphene*, ACS Nano **5**, 394 (2011)” [1]. Foi também estudada a interação entre grafeno e bicamadas verticais de ácidos fosfônicos. No final do capítulo, estão os resultados experimentais e teóricos para a deposição de ácidos fosfônicos em h-BN.

### 3.1 – Introdução

Como mostrado no primeiro capítulo, o grafeno é um material com propriedades muito interessantes e que pode revolucionar a indústria eletrônica. Entre os desafios que precisam ser superados para que o grafeno atinja todo seu potencial, estão o controle do nível de Fermi e a abertura de um gap. A modulação das propriedades eletrônicas pode ser feita através de modificações químicas, como a síntese de grafano [2] e fluorgrafano [3].

Alternativamente, a funcionalização do grafeno com moléculas orgânicas pode ser empregada. Neste caso, as moléculas não formam ligações com o grafeno, o que altera sua estrutura. Historicamente, moléculas capazes de formar monocamadas auto-construídas (**SAMs** – *Self-Assembled Monolayers*) têm sido empregadas por décadas para controlar e modificar propriedades de superfícies [4,5]. O grafeno é um material que tem apenas superfície, portanto, é um candidato excelente para modificações com sistemas auto-construídos.

As propriedades do sistema (substrato + SAMs) dependem das interações das moléculas com elas mesmas, com o substrato e com o ambiente. Várias moléculas são capazes de formar SAMs. A versatilidade deste método reside no fato que uma escolha cuidadosa da molécula permite modificações variadas. No caso do grafeno, foram mostrados anteriormente sistemas capazes de formar SAMs. Para moléculas do semicondutor orgânico PTCDA (perileno-3,4,9,10-tetracarboxílico dianidro), foi

mostrada a formação de uma SAM altamente ordenada, formando um padrão “espinha de peixe” (*herringbone*)<sup>1</sup> [7]. Outros dois trabalhos reportaram o uso de SAMs para induzir dopagem no grafeno usando um alquilsilano [8] e uma molécula conhecida como F4-TCNQ [9].

Aqui, usamos os ácidos fosfônicos lineares octadecilfosfônico (**OPA** – *Octadecylphosphonic Acid*) e tetradecilfosfônico (**TPA** – *Tetradecylphosphonic Acid*) para funcionalizar grafeno. Vimos que eles formam estruturas bidimensionais cristalinas, assim como o PTCDA, mas que, além disso, mantêm um registro com a rede do grafeno. Temos ainda que essas moléculas são capazes de introduzir uma dopagem tipo-p bem definida no grafeno ( $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ).

De fato, as estruturas de OPA e TPA em grafite pirolítico altamente ordenado (**HOPG** – *Highly ordered pyrolytic grafite*) já haviam sido demonstradas [10,11]. A capacidade de moléculas orgânicas com cadeias alquílicas longas formarem monocamadas no grafite foi bastante estudada com microscopia de varredura por tunelamento (**STM** – *Scanning Tunneling Microscopy*) [12-14]. A dopagem neste sistema não é significativa, pois a amostra possui milhões de camadas e a troca de carga entre grafite e molécula se dá apenas na camada superior, sendo insignificante quando o material inteiro é levado em conta. No caso do grafeno, como uma ou poucas camadas, esse efeito se torna importante e mensurável com espectroscopia Raman ou medidas elétricas. Como o nitreto de boro hexagonal (h-BN) tem uma estrutura muito semelhante a do grafeno, com um parâmetro de rede  $\sim 2\%$  maior ( $a_G = 2,46 \text{ \AA}$  e  $a_{h-BN} = 2,51 \text{ \AA}$ ), depositar OPA nesse material foi a extensão natural do estudo.

## 3.2 – Detalhes dos Materiais e Métodos

Foram usadas amostras de HOPG e grafeno. O HOPG usado foi o ZYB comprado da NT-MDT. As amostras de grafeno foram mecanicamente esfoliadas em silício com uma camada de óxido de silício de 300 nm. Essas amostras foram cedidas pelos professores Leonardo Campos (UFMG) e Pablo Jarillo-Herrero (MIT). A identificação de

---

<sup>1</sup> O trabalho da referência [6] foi realizado no grupo do Prof. Mark Hersam (*Northwestern University*), onde foi feito o estágio-sanduiche (resultados são apresentados nos próximos capítulos).

monocamadas de grafeno foi feita inicialmente usando microscopia óptica e posteriormente microscopia de força atômica (**AFM** – *Atomic Force Microscopy*) e espectroscopia Raman. As amostras apresentam flocos de várias espessuras e testes podem ser feitos numa mesma amostra usando desde monocamadas até multicamadas (grafite). O mesmo processo de exfoliação foi usado para produzir amostra de h-BN em Si/SiO<sub>x</sub>. Foi usado h-BN em pó, gentilmente cedido pelo aluno Marcos Henrique Guimarães (Groningen University).

O OPA e o TPA foram comprados da Alfa-Aesar e com eles foram preparadas, respectivamente, soluções de 0,4 mM e 0,2 mM em etanol. A deposição foi feita por gotejamento (*spread coating*): uma gota da solução é posta sobre o substrato, aguarda-se 40 segundos e remove-se o excesso com um jato de N<sub>2</sub>. A concentração de OPA foi variada e não foi observada grande diferença com uso de soluções diluídas ( $\leq 1$  mM).

No caso das amostras de grafeno sobre bicamadas de OPA, a deposição foi feita a partir de uma solução 5,0 mM em tetrahidrofurano. O tempo aguardado antes da evaporação do solvente foi 10 segundos. Os grafenos foram esfoliados a partir de grafite natural, cedido pela Nacional de Grafite, pelo método da fita adesiva. O substrato era Si/SiO<sub>x</sub>.

As medidas de AFM foram feitas usando um Nanoscope IV MultiMode, da Veeco Instruments (atualmente Bruker). O microscópio foi operado em atmosfera no modo contato intermitente (*tapping*). Foram adquiridas simultaneamente imagens de topografia e contraste de fase (**PCM** – *Phase Contrast Microscopy*). Foram usadas sondas comerciais de silício (Advanced-TEC, da Nanosensors; AC-160, da Olympus; NSG-11, da NT-MDT; e Tetra15, da K-Tek). Sondas de raio pequeno ( $\leq 8$  nm) fornecem melhores resultados. Um fator de grande importância para a obtenção de imagens de qualidade dessa amostra é a atualização de *scanners* capazes de varreduras de alta resolução. Neste trabalho, foi usado o *scanner* E (Veeco Instruments – varredura lateral máxima  $\sim 12$   $\mu$ m).

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas pelos professores Luiz Gustavo Cançado e Luciano Moura, no laboratório de espectroscopia Raman do DF-

UFMG. Foi usado um triplo monocromador HORIBA Jobin Yvon T64000 na configuração de retro-espalhamento. A linha usada foi a 514.5 nm do laser de Ar. O spot do laser tem aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro com o uso da objetiva de 100x. A potência foi 1 mW para evitar aquecimento da amostra e dano às moléculas orgânicas. Para o grafeno sobre bicamadas, foi usado o mesmo equipamento, com potência de 1,5 mW, só que na configuração com apenas um monocromador.

Os cálculos *ab initio* foram baseados na Teoria do Funcional da Densidade (**DFT – Density Functional Theory**) usando a aproximação da densidade local (**LDA – Local Density Approximation**) para a função de troca-correlação, implementada no código SIESTA [15]. Foram usados pseudo-potenciais de norma conservada na forma fatorada de Keinman-Bylander e um conjunto base numérica de forma flexível e alcance finito, que inclui orbitais múltiplo- $\zeta$  e polarização. O grid no espaço real foi definido por um *mesh-cutoff* de 200 Ry. Todas as geometrias foram otimizadas, com vetores de rede livre, até que a força sobre cada átomo fosse menor que 0.025 eV /Å. Os cálculos *ab initio* foram realizados pelos professores Hélio Chacham e Mário Mazzoni e os alunos Matheus Matos e Regiane Nascimento, do laboratório de estrutura eletrônica do DF-UFMG.

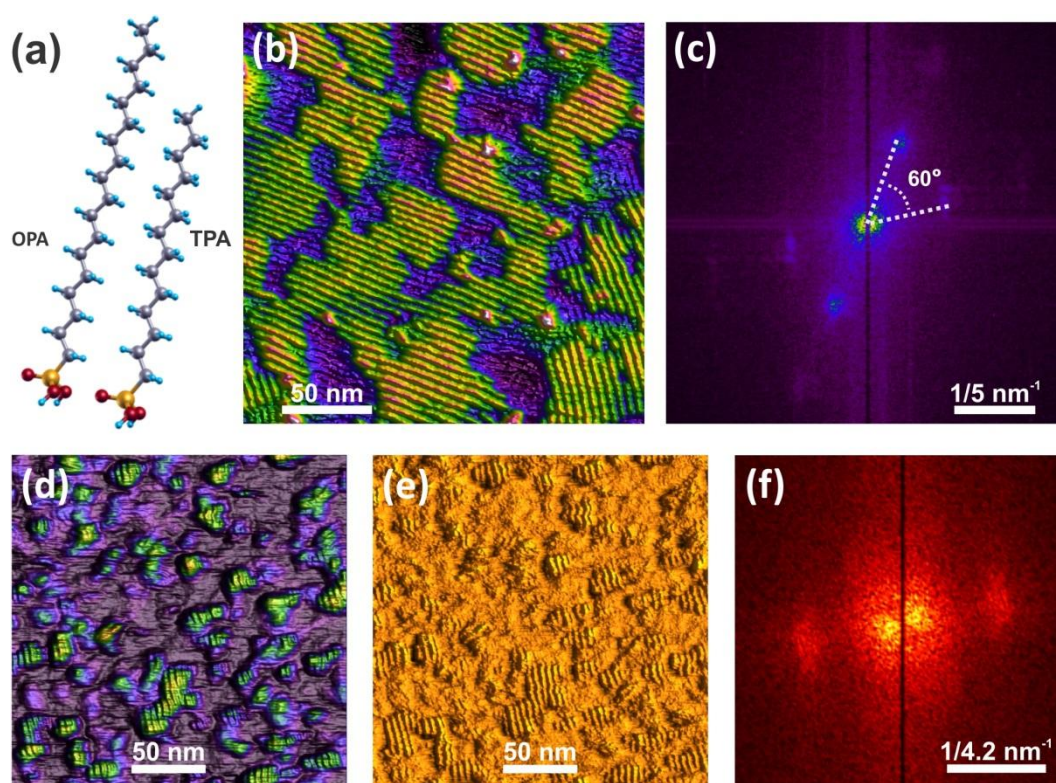
### **3.3 – Cristais Bidimensionais de Ácidos Fosfônicos Sobre Grafeno**

#### **3.3.1 – Caracterização dos Cristais Bidimensionais com AFM**

Os resultados das análises de AFM para a deposição de OPA e TPA no grafeno estão resumidos na figura 3.1. Na figura 3.1(b), vê-se uma imagem de topografia do OPA depositado sobre multicamada de grafeno (grafite). A molécula forma domínios compostos por listras paralelas. As listras de diferentes domínios formam entre si ângulos múltiplos de 60°. O espaçamento entre as listras (periodicidade) é de 5,0 nm. Essas informações podem ser vistas na figura 3.1(c), que mostra a transformada rápida de Fourier (**FFT – Fast Fourier Transform**) da imagem em (b). Os flocos de poucas camadas de espessura seguem a topografia do óxido de silício sobre o qual estão depositados, sendo mais rugosos que os flocos mais espessos. Por isso, foi escolhida uma imagem como a da figura 3.1(b), pois a corrugação do substrato é menor e facilita a visualização dos domínios de OPA. Na imagem da figura 3.1(b) apenas domínios em

duas direções são vistos, mas a análise de inúmeros campos mostra que são possíveis apenas três direções, que formam entre si ângulos de 60°.

A figura 3.1(d) mostra a imagem de topografia e (e) de fase de uma amostra de TPA em monocamada de grafeno. Os domínios do TPA são bem menores que os do OPA, em geral. Na imagem de topografia, a rugosidade do silício (~0,3 nm) atrapalha a visualização dos domínios. A imagem de fase sofre pouca influencia da topografia e mostra mais claramente as estruturas formadas. A FFT da figura 3.1(f) foi feita a partir da imagem (e) e mostra a periodicidade de 4,2 nm das listras de TPA.



**Figura 3.1** – Caracterização por AFM do OPA e TPA sobre grafeno. (a) representação esquemática das moléculas de OPA (2,5 nm de comprimento) e TPA (2,1 nm de comprimento). Observar que os átomos da cadeia alquílica não se encontram sobre uma reta e definem um plano. (b) imagem de topografia do OPA (verde e amarelo) sobre uma multicamada de grafeno (roxo escuro). A camada de OPA cobre parcialmente o substrato. (c) FFT da imagem anterior mostrando a periodicidade e o ângulo entre os domínios de OPA. (d) imagem de topografia e (e) de contraste de fase de camadas de TPA sobre uma monocamada de grafeno. O TPA forma domínios menores. (f) FFT da imagem de fase mostrando a periodicidade do TPA sobre grafeno.

A figura 3.2 (a) mostra uma imagem de topografia e (b) de fase para a deposição de OPA em monocamada de grafeno. Um único domínio contínuo (listras em apenas

uma direção) cobre toda a região varrida (500 nm x 500 nm). Para este sistema, foram vistos domínios contínuos com mais do que  $1 \mu\text{m}^2$ . Para uma molécula ainda menor que o TPA, o ácido octilfosfônico (**OcPA** – *Octylphosphonic Acid*), de fórmula  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{PO}(\text{OH})_2$  não se observou a formação de domínios deste tipo em HOPG [11]. O tamanho da cadeia carbônica tem importância no processo de auto-construção. Além disso, essas moléculas são higroscópicas e devem ser manipuladas em ambiente seco. A diferença de números de carbono na cadeia alquílica e diferença de idade dos póis de OPA (mais novo) e TPA (mais velho) explicam a melhor cobertura do OPA.

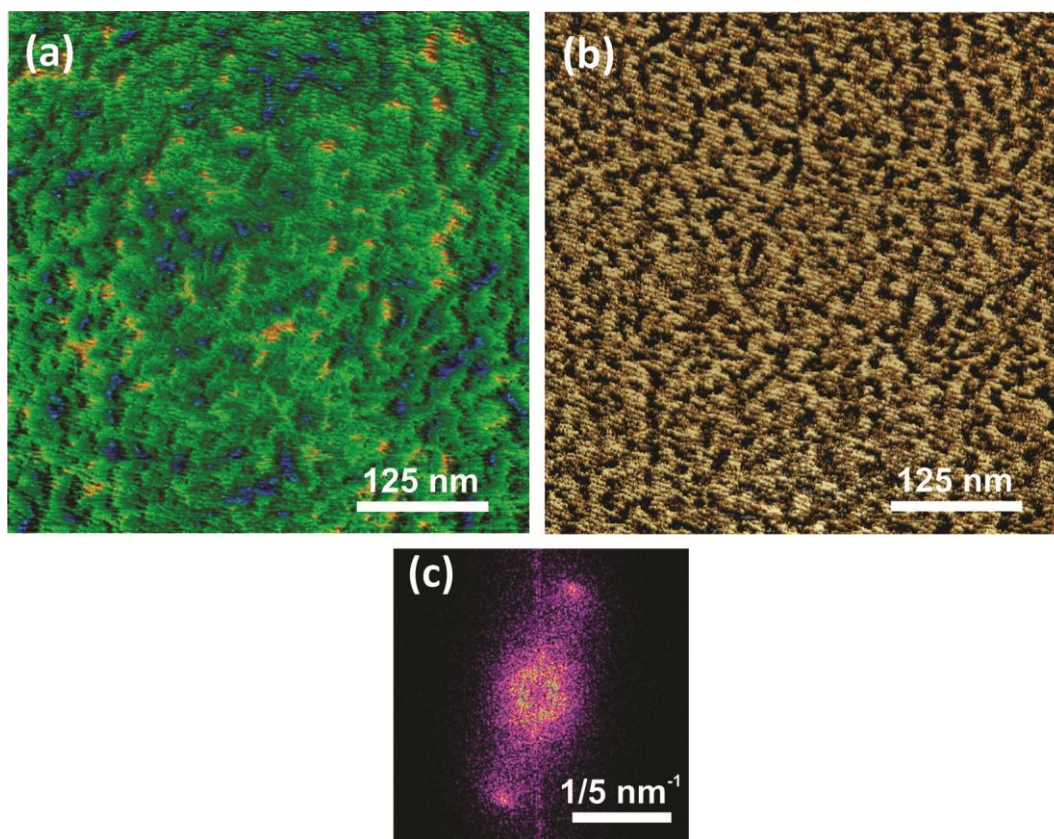


Figura 3.2 – AFM de OPA em monocamada de grafeno. (a) imagem de topografia de uma região de 500 nm x 500 nm de uma monocamada coberta com um único domínio de OPA. (b) imagem de fase adquirida juntamente com a imagem de topografia. Nela as linhas formadas pelo OPA são mais evidentes. (c) FFT da imagem em (b) mostrando a periodicidade do domínio.

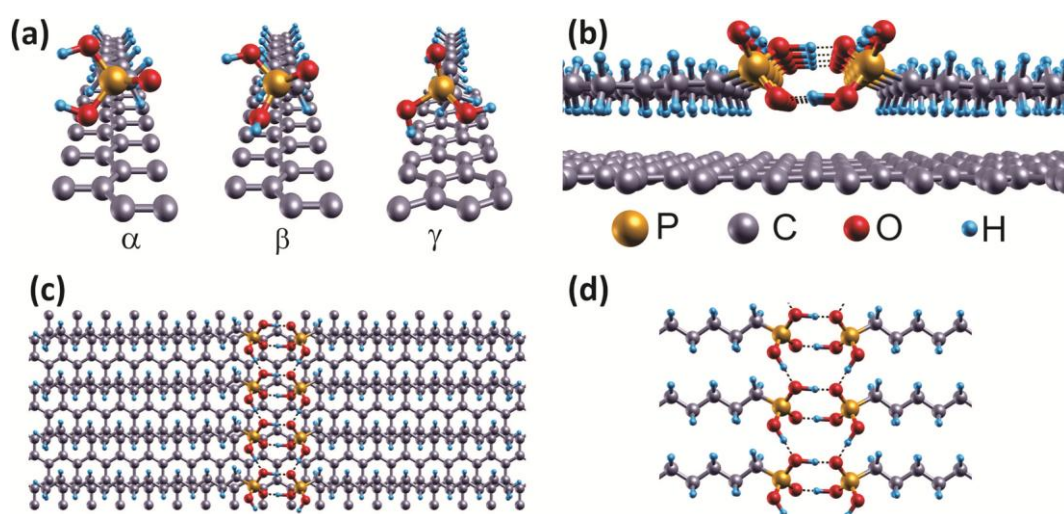
A formação destes domínios com listras de OPA e TPA sobre HOPG já havia sido observada [10,11]. Nesse trabalho anterior, Fontes e colaboradores observaram que a periodicidade dos domínios de OPA e TPA é igual a duas vezes o comprimento das moléculas (respectivamente: 2,5 nm e 2,1 nm). Foi proposto um modelo no qual as



moléculas teriam seus eixos longos paralelos ao substrato (ver figura 1.3). Para elucidar a estrutura do OPA e TPA sobre grafeno, foram realizados cálculos de primeiros princípios.

### 3.3.2 – Cálculos Teóricos

Para a realização dos cálculos, foram consideradas duas orientações possíveis da molécula, ao longo da direção *zigzag* e da *armchair* do grafeno. Em todos os casos, foi escolhida uma célula unitária cristalina que se adequasse aos parâmetros observados experimentalmente para a estrutura OPA/TPA-grafeno.



**Figura 3.3** – Resultados dos cálculos teóricos para o TPA sobre grafeno. (a) três células unitárias de TPA-grafeno.  $\alpha$  e  $\beta$  são estruturas com a cadeia alquílica do TPA na direção *zigzag* do grafeno e  $\gamma$  na direção *armchair*. (b – d) Estrutura mais estável obtida nos cálculos, vista de ângulos diferentes. É mostrada aqui a célula repetida (4 x 1). (d) zoom da imagem em (c) removendo o grafeno para facilitar a visualização das ligações de hidrogênio formadas pela molécula.

Foram levadas em consideração várias configurações iniciais do sistema TPA-grafeno e as geometrias foram otimizadas, resultando em oito estruturas distintas para o TPA-grafeno, quatro em cada direção. Após a relaxação do sistema, restaram três possíveis configurações para a cabeça fosfônica, como mostrado na Figura 3.3(a). As configurações  $\alpha$  e  $\beta$  na figura ilustram a célula unitária *zigzag* e a  $\gamma$  a célula *armchair*. Além disso, foram consideradas configurações nas quais o plano dos carbonos da cadeia alquílica da molécula fica paralelo ao grafeno (como mostrado para  $\alpha$  e  $\beta$ ), e perpendicular ao plano do grafeno (mostrado para  $\gamma$ ).

Os cálculos convergiram para uma estrutura mais estável de TPA-grafeno, vista na figura 3.3(b - d). Essa estrutura tem a cadeia alquílica da molécula na direção *zigzag* do grafeno e as cabeças interagem com as vizinhas (laterais e frontais) ao longo da direção *armchair*. A cabeça encontra-se na configuração  $\beta$ , como na figura 3.3(a). Como pode ser visto em 3.3(b) e 3.3(c), metade dos hidrogênios da cadeia alquílica do TPA ficam quase sobre os centros dos hexágonos do grafeno (plano da cadeia alquílica paralelo ao do grafeno). Isso não foi imposto no cálculo e concorda com o modelo de Groszek para a adsorção de hidrocarbonetos em grafite [16]. A comparação da estabilidade das estruturas de TPA e OPA sobre grafeno foi feita através da energia de formação,  $E_f$ . A tabela I sumariza os resultados obtidos. A energia de formação é definida por:

$$E_f = E_{GM} - N_G\mu_G - 2\mu_M + E_{ref} , \quad (3.1)$$

na qual  $E_{GM}$  é a energia total da célula unitária TPA/OPA-grafeno,  $N_G$  é o número de átomos de carbono do grafeno na célula,  $\mu_G$  é a energia por átomo de carbono no grafeno isolado,  $\mu_M$  é a energia total por molécula de TPA/OPA isolada e  $E_{ref}$  é uma energia de referência escolhida de forma tal que a energia de formação da configuração mais estável seja zero.

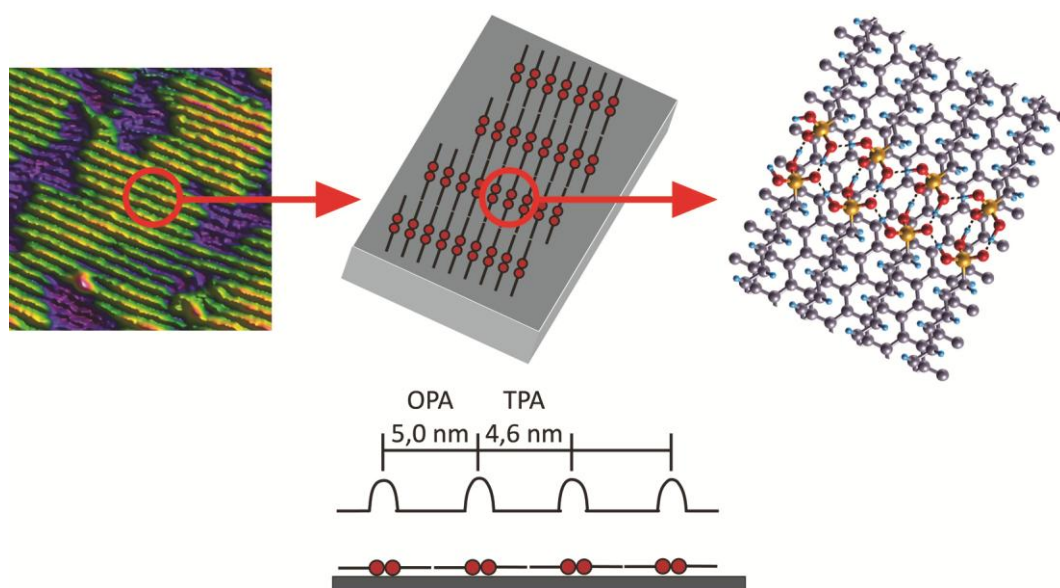
**Tablela I** – Energia de Formação (em eV por par de molécula) e densidade de carga induzida no grafeno ( $\times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ) para várias configurações TPA/OPA-grafeno.  $E_{ref}^{OPA} = -10,8 \text{ eV}$  e  $E_{ref}^{TPA} = -9,5 \text{ eV}$ .

	TPA				OPA			
	<i>Zigzag</i>		<i>Armchair</i>		<i>Zigzag</i>		<i>Armchair</i>	
	$E_f$	$\rho$	$E_f$	$\rho$	$E_f$	$\rho$	$E_f$	$\rho$
$\alpha$ , paralelo	0,9	5,0	2,1	4,5	0,7	5,1	2,3	4,5
$\alpha$ , perpendicular	1,7	3,9	3,1	3,6				
$\beta$ , paralelo	0,0	5,0	0,9	4,4	0,0	5,3	2,9	4,6
$\gamma$ , paralelo			3,2	4,3				
$\gamma$ , perpendicular	4,5	4,1	4,2	4,4				

O OPA tem mais átomos que o TPA, tornando o cálculo mais demorado. Após os resultados obtidos para o TPA, foram realizados cálculos apenas para o OPA nas configurações  $\alpha$  e  $\beta$  da cabeça fosfônica. Foi visto que a estrutura mais estável



também é a  $\beta$  na direção *zigzag* e que as estruturas formadas são muito similares às do TPA.



**Figura 3.4** – Identificação da direção cristalográfica do grafeno a partir da imagem de AFM do floco decorado com OPA (ou TPA). As listras que formam os domínios refletem a orientação da cabeça da molécula. Estas listras estão na direção *armchair*, conforme mostrado pelos cálculos teóricos. A periodicidade é igual a duas vezes o comprimento da molécula.

A partir destes resultados e das imagens de AFM, concluímos que as moléculas de OPA e TPA se orientam de forma tal que as cadeias alquílicas ficam na direção *zigzag* do grafeno e as listras formadas pelas cabeças fosfônicas na direção *armchair*, uma vez que a energia de formação para essa configuração é consideravelmente menor que para as outras. Das observações feitas com AFM era esperado que houvesse algum registro das moléculas com o grafeno, dado que os domínios de OPA/TPA formam ângulos de  $60^\circ$  entre si, refletindo a simetria da rede hexagonal do grafeno. Os cálculos teóricos revelaram qual era a direção preferencial. Além disso, é possível usar as moléculas para determinar a orientação cristalográfica de um floco de grafeno. As listras vistas por AFM são formadas pelos dímeros das moléculas organizadas com as cabeças interagindo, conforme ilustrado na figura 3.4. Assim, podemos estabelecer que todas as listras vistas por AFM estão na direção *armchair*.

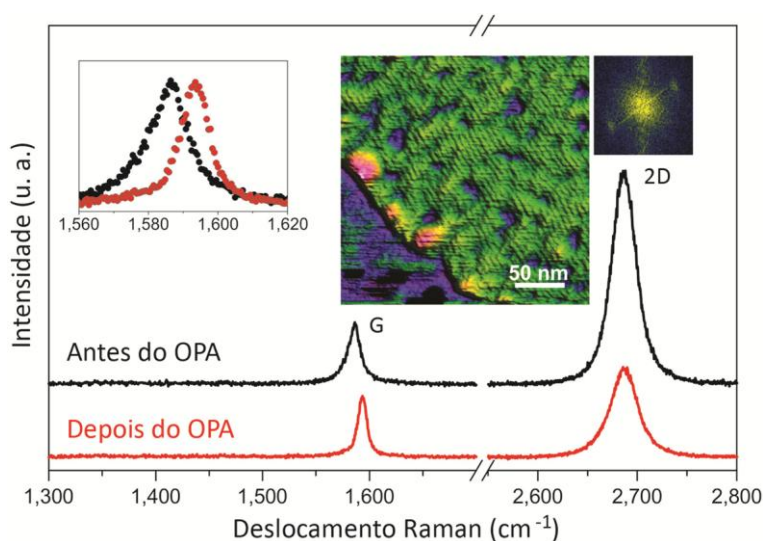
Os cálculos também mostraram que existe uma transferência de carga entre moléculas e grafeno. Em todos os casos, o grafeno perde elétrons e fica dopado tipo-p,

como pode ser visto na tabela I. Para o OPA, na configuração mais estável, o valor da densidade de carga no grafeno é  $5,3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  e para o TPA é  $5,0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ .

Para completar o estudo deste sistema, foram feitas medidas de espectroscopia Raman, descritas na próxima seção.

### 3.3.3 – Espectroscopia Raman

A figura 3.5 mostra os resultados obtidos com espectroscopia Raman antes e depois da deposição de OPA em um floco de grafeno.



**Figura 3.5** – Espectros Raman obtidos na mesma região de um floco de grafeno antes (preto) e depois (vermelho) da deposição de OPA. A imagem de AFM mostra a borda do floco e a FFT mostra a periodicidade das linhas de OPA. O detalhe no canto superior esquerdo facilita a visualização dos efeitos da deposição de OPA na Banda G.

O espectro preto foi adquirido antes da deposição de OPA. Nele é possível ver as duas principais bandas do grafeno, G ( $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ ) e 2D ( $\sim 2690 \text{ cm}^{-1}$ ). A diferença de intensidade entre 2D e G e o formato de 2D (uma lorentziana) evidenciam que o floco é uma monocamada [17,18]. A banda D, relacionada a defeitos, que ocorreria em  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ , não pode ser detectada em nenhum dos dois espectros, indicando que o floco tinha baixa densidade de defeitos antes da deposição e que o OPA não altera o grafeno estruturalmente.

O espectro vermelho foi adquirido na mesma região do floco após a funcionalização com OPA. Primeiro, nota-se que houve mudança na posição e na

largura da banda G (ver o detalhe do gráfico no canto superior esquerdo). Antes, foi medido  $\nu_G = 1586 \text{ cm}^{-1}$  e  $W_G = 15 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_G$  é a posição da banda G e  $W_G$  é sua largura a meia altura). Após a deposição,  $\nu_G = 1593 \text{ cm}^{-1}$  e  $W_G = 10 \text{ cm}^{-1}$ , indicando que houve um aumento na frequência e diminuição na largura da banda G, ambos evidência de dopagem química do grafeno [19]. O efeito na posição deve-se a mudança na posição da anomalia de Kohn (afastando-se do centro da primeira zona de Brillouin) devido à deformação na superfície de Fermi [19-22]. O efeito na largura acontece, pois quando o nível de Fermi se torna mais alto que metade da energia do fônon, o decaimento do fônon na formação de um par elétron-buraco é inibido pelo princípio de exclusão de Pauli, aumentando a meia-vida do fônon [20,22].

Outra evidência de dopagem é a diminuição de cerca de 60% na razão entre as intensidades das bandas 2D e G,  $I_{2D}/I_G$  [19,21,23]. Essa redução deve-se à diminuição da intensidade da banda 2D, pelo aumento da probabilidade dos pares elétron-buracos gerados pelo fóton do laser incidente serem espalhados inelasticamente pelos elétrons ou buracos induzidos pela dopagem [23].

Comparando os dados obtidos com os reportados na referência [19] é possível estimar a dopagem induzida no grafeno pelo cristal de OPA. Nesta referência, os autores estudaram o comportamento do espectro Raman do grafeno em função da tensão de *gate* aplicada num dispositivo de grafeno. Antes da deposição, o grafeno estava levemente dopado (pela influência do substrato e da atmosfera [24,25]) com  $\rho = 0,2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Após a deposição,  $\rho = 1,2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , valor consistente com o calculado teoricamente.

Na próxima seção, serão discutidos os resultados obtidos para grafeno sobre bicamadas (verticais) de OPA.

## **3.4 – Grafeno e Bicamadas Verticais de OPA**

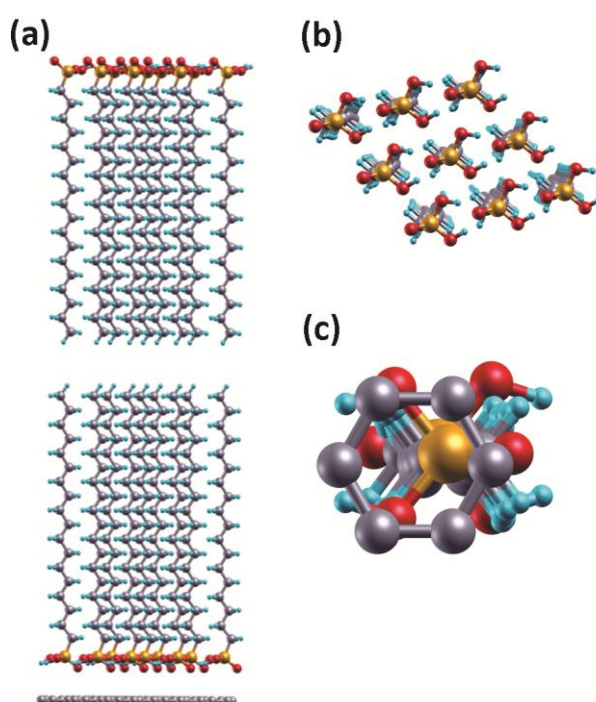
### **3.4.1 – Resultados Experimentais e Teóricos**

Cálculos teóricos feitos para o grafeno interagindo com uma bicamada vertical de OPA mostraram uma energia de formação e uma transferência de carga muito diferentes das vistas para a monocamada paralela ao grafeno. Os resultados estão na

tabela II. A figura 3.6 representa os resultados teóricos para o sistema bicamadas verticais de OPA-grafeno.

**Tablela II** – Energia de Formação (em eV por par de molécula) e densidade de carga induzida no grafeno ( $\times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ) para bicamadas verticais de OPA-grafeno.  $E_{ref} = -10,8 \text{ eV}$ .

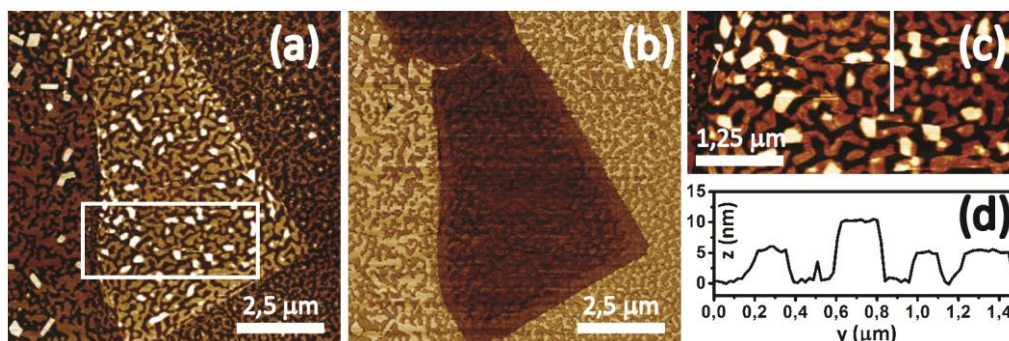
OPA	
$E_f$	$\rho$
2,6	0,4



**Figura 3.6** – (a) Resultados dos cálculos teóricos para as bicamadas verticais de OPA e TPA em grafeno. (b) arranjo das cabeças fosfônicas na bicamada. (c) posição dos átomos da molécula em relação aos átomos do grafeno.

De fato, nas amostras de grafeno esfoliado nas quais foi depositado OPA, observam-se aglomerados de OPA e bicamadas em algumas regiões do óxido de silício, mas raramente essas estruturas são vistas sobre grafeno. Nos poucos casos que foram observadas, pareciam ser bordas de secagem de micro-gotas da solução, um efeito conhecido como mancha de café [26], ou grandes aglomerados presentes na solução que tiveram o processo de auto-construção interrompido pela evaporação do solvente [27]. Sendo assim, para estudar o sistema bicamadas de OPA-grafeno, outra estratégia

foi proposta para a obtenção de amostras reproduzíveis. Neste caso, primeiro foi feita a deposição das bicamadas de OPA sobre o óxido de silício e depois os grafenos foram esfoliados em cima do substrato funcionalizado.

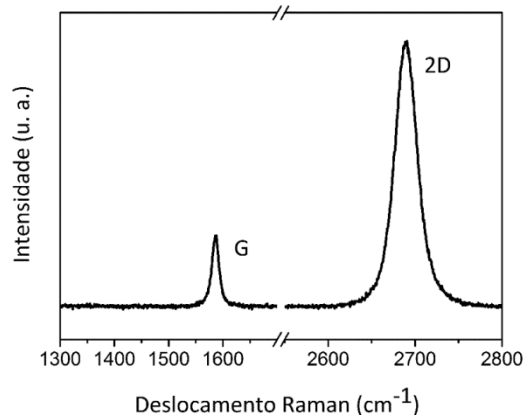


**Figura 3.7** – AFM de grafeno sobre OPA. (a) imagem de topografia, escala em z: 16 nm. (b) imagem de contraste de fase, mostrando o floco de grafeno e a região de óxido descoberto e de bicamadas de OPA, escala em z: 44°. (c) zoom do retângulo mostrado em (a). (d) perfil de altura feito no traço branco em (c).

A figura 3.7 mostra uma imagem de AFM de uma amostra preparada conforme descrito no parágrafo anterior. Em (a), uma imagem de topografia mostrando ilhas de bicamadas cobrindo toda a região varrida e um floco de grafeno cobrindo parte delas. A imagem de fase em (b) mostra diferentes contrastes, a região coberta pelo grafeno é mais escura e a região das bicamadas sobre óxido de silício mais clara. Apesar de o grafeno cobrir as bicamadas, é possível ver algum contraste de fase nesta região, pois ainda assim há uma diferença de dissipação entre bicamadas cobertas por grafeno e óxido de silício recoberto por grafeno [28]. Em (c), um zoom mostra mais detalhadamente a região marcada pelo retângulo em (a). É possível ver que em alguns lugares (mais claros) há uma segunda camada de bicamadas sobre a primeira. O perfil, feito na linha branca indicada em (c) mostra a altura das ilhas (com a rugosidade do óxido de silício influenciando o perfil). Onde há apenas uma camada a altura é de 5 nm e onde há duas, 10 nm, conforme observações anteriores [27,29].

Nessa amostra é impossível fazer uma comparação entre antes e depois do espectro Raman como feito anteriormente para a monocamada de OPA sobre grafeno. O espectro do floco com as bicamadas em baixo está mostrado na figura 3.8. O floco é uma monocamada pois a banda 2D pode ser fitada com uma única lorentziana e sua

intensidade é 3,7 vezes maior que a da banda G. A posição e a largura à meia-altura da banda G são, respectivamente,  $\nu_G = 1585 \text{ cm}^{-1}$  e  $W_G = 15 \text{ cm}^{-1}$ , valores semelhantes aos encontrados para o grafeno antes da deposição de OPA, na figura 3.5. Esses valores indicam uma dopagem uma ordem de grandeza menor que após a deposição de OPA sobre grafeno (com formação de monocamada), confirmando os cálculos teóricos, que previram para a bicamada vertical de OPA uma transferência de carga de  $0,4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  (em contraste com  $5,3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  para a monocamada horizontal).



**Figura 3.8** – Espectro Raman do grafeno sobre a bicamada de OPA.

Para explicar a diferença da transferência de carga entre as duas configurações, propomos o modelo descrito na próxima seção.

### 3.4.2 – Modelo Teórico para a Transferência de Carga

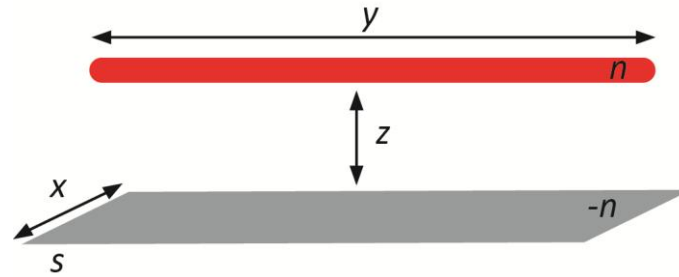
Vamos considerar uma célula de grafeno interagindo com uma molécula depositada. A célula tem área  $s$  e a extensão da molécula paralela ao plano é dada por  $y$ . A distância entre molécula e grafeno é  $z$  e a troca de carga entre eles deixa a molécula com uma carga  $n$  e o grafeno com uma carga  $-n$ , conforme ilustrado na figura 3.9. A energia eletrostática desse sistema é dada por:

$$W = \frac{1}{2} \int \sigma(\vec{r}) \phi(\vec{r}) d(\vec{r}), \quad (3.2)$$

na qual:

$$\sigma(\vec{r}) = \sigma_1 + \sigma_2 \text{ e } \phi(\vec{r}) = \phi_1 + \phi_2, \quad (3.3)$$

sendo  $\sigma_1$  e  $\phi_1$  a densidade de carga e o potencial do grafeno e  $\sigma_2$  e  $\phi_2$  a densidade de carga e o potencial da molécula.



**Figura 3.9** – Ilustração esquemática do sistema considerado no modelo para a transferência de carga. Em cinza, a célula de grafeno com área  $s$  e largura  $x$ . Em vermelho, a molécula com extensão  $y$  paralela ao grafeno. Eles são separados por uma distância  $z$  e ficam carregados com uma carga de módulo  $n$ .

Substituindo (3.3) em (3.2):

$$\begin{aligned}
 W &= \frac{1}{2} \int (\sigma_1 + \sigma_2)(\phi_1 + \phi_2) d(\vec{r}) \\
 &= \frac{1}{2} \int \sigma_1 \phi_1 d(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \sigma_2 \phi_2 d(\vec{r}) + \int \sigma_1 \phi_2 d(\vec{r}).
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

O primeiro termo é a energia eletrostática do grafeno e será desprezado para esse cálculo. O segundo termo é a energia referente ao carregamento da molécula. O terceiro termo é a energia eletrostática de interação entre a molécula e o grafeno. O segundo termo pode ser escrito em função da capacitância da molécula. Se esta capacitância for crescente com o comprimento da molécula,  $l$ , temos que a energia pode ser dada por:

$$U_{MM} = \frac{e^2 n^2}{2 c(l)}. \tag{3.5}$$

Para o termo de interação eletrostática entre molécula e grafeno, podemos escrever o campo elétrico da forma:

$$|\vec{E}| = e \frac{n}{s \epsilon_0}. \tag{3.6}$$

Então, a energia eletrostática é:

$$U_{MG} = \frac{e^2 n^2}{s \epsilon_0} z. \tag{3.7}$$

Sendo  $\Delta\mu$  a diferença de potencial eletroquímico entre a molécula e o grafeno, a energia de interação total é:

$$E = -n\Delta\mu + e^2 n^2 \left[ \frac{z}{s\varepsilon_0} + \frac{1}{2c(l)} \right].$$

Vamos procurar o mínimo dessa equação, ou seja,  $\frac{dE}{dn} = 0$ :

$$-\Delta\mu + 2e^2 n \left[ \frac{z}{s\varepsilon_0} + \frac{1}{2c(l)} \right] = 0, \quad (3.8)$$

ou seja,

$$n = \frac{1}{e^2} \frac{\Delta\mu}{\left( \frac{2z}{s\varepsilon_0} + \frac{1}{c(l)} \right)}. \quad (3.9)$$

Calculando a densidade de carga,  $\sigma = \frac{n}{s}$ :

$$\sigma = \frac{1}{e^2} \frac{\Delta\mu}{\left( \frac{2z}{\varepsilon_0} + \frac{s}{c(l)} \right)}. \quad (3.10)$$

Se considerarmos que a capacitância é uma função linear do comprimento da molécula,  $c(l) \sim al$ , com  $a$  constante, vemos que à medida que o comprimento da molécula aumenta, o denominador de (3.10) diminui e  $\sigma$  aumenta. Por isso a transferência de carga é maior para o OPA que para o TPA. Se fizermos mais uma aproximação:

$$s \sim lx, \quad (3.11)$$

para a área da célula de grafeno,

$$\frac{s}{c(l)} \sim \frac{a}{x'}, \quad (3.12)$$

que é constante. Desta forma,  $\sigma$  depende apenas da distância  $z$  entre molécula e grafeno. Os cálculos teóricos mostram que essa distância é maior para as bicamadas verticais que para a monocamada horizontal. Isso explica a menor transferência de carga no caso das bicamadas.

Análise mais detalhada deste resultado, levando em conta uma terceira molécula, o OcPA (com 8 carbonos) pode ser encontrada na referência [30].



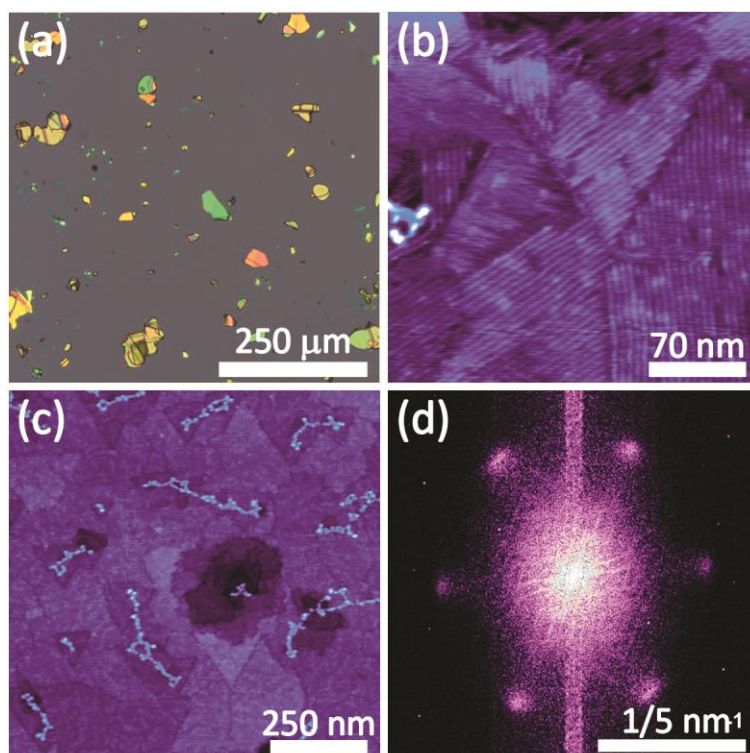
### 3.5 – Cristais de OPA sobre h-BN

Esta última seção trata da deposição de OPA em h-BN. As amostras obtidas através de esfoliação mecânica, assim como no caso do grafeno, possuem flocos de espessura variando entre monocamada e milhares de camadas. A localização de monocamadas desse material é mais difícil que no caso do grafeno, pois o contraste óptico entre elas e o substrato é quase nulo. Além disso, a espectroscopia Raman, ferramenta amplamente utilizada no estudo de nanomateriais de carbono, é menos útil no caso do h-BN. Este material é um isolante e não apresenta o efeito ressonante visto no grafeno.

O objetivo de depositar OPA em h-BN é testar a deposição em outro tipo de material com rede hexagonal que não o grafeno e verificar se há registro entre as moléculas e a rede do h-BN. Para tal, um floco de qualquer espessura é adequado e não é necessário procurar uma monocamada. A amostra foi esfoliada em óxido de silício, pois a fonte de h-BN é um pó e era necessário depositá-lo em algum substrato para depois funcionalizá-lo com OPA.

Os resultados experimentais estão mostrados na figura 3.10. Na parte (a), uma imagem de microscopia óptica mostra a aparência dos flocos depositados em óxido de silício. Em (b), uma imagem de AFM de topografia mostra o resultado da funcionalização de um floco espesso com OPA. Formam-se os domínios com listras, muito semelhantes aos vistos para o OPA em grafite. Em (c), uma varredura maior mostrando a alta cobertura do floco de h-BN pelo OPA. Por fim, em (d), a FFT da imagem em (c) mostra a periodicidade e a orientação das listas nos domínios. O pequeno desvio em relação à simetria perfeita de ângulos de  $60^\circ$  esperados deve-se a deriva térmica do *scanner* durante a varredura do campo, além de outras pequenas distorções, artefatos da técnica.

Com o conhecimento prévio do sistema de OPA em grafeno, foram realizados cálculos teóricos com a mesma metodologia anterior para o OPA no h-BN. Os resultados para a energia de formação e a transferência de carga estão mostrados na tabela III.



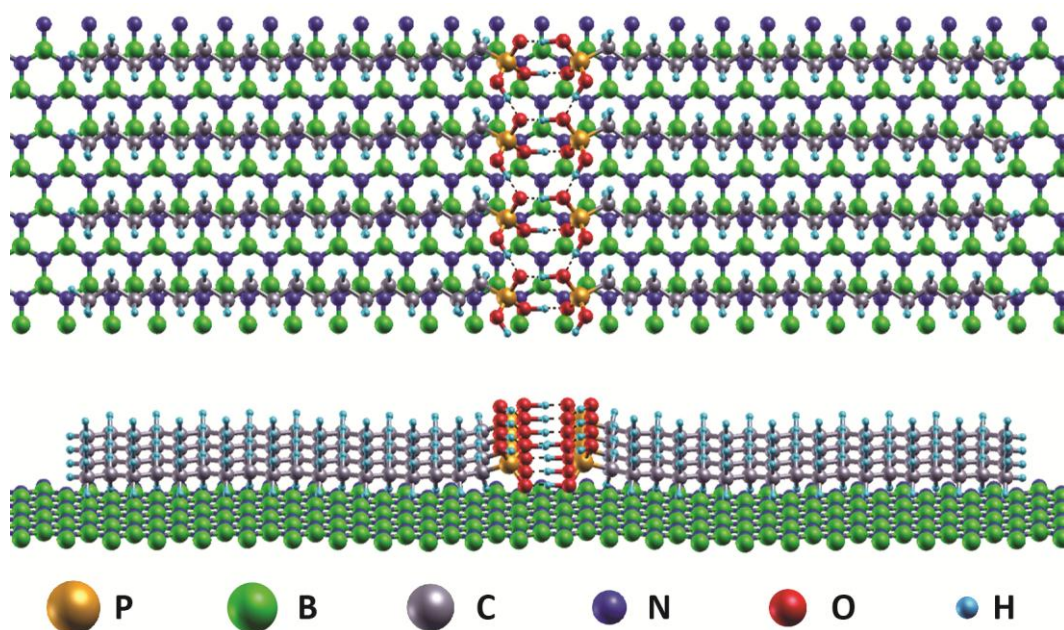
**Figura 3.10** – Deposição de OPA em h-BN. (a) imagem de microscopia óptica de uma amostra típica de h-BN esfoliado sobre Si/SiO<sub>x</sub>. (b) imagem de AFM mostrando o OPA depositado sobre um cristal de h-BN de muitas camadas. É possível ver as listras formando domínios com orientações bem definidas. Escala em z: 3,0 nm (c) imagem maior de AFM mostrando a grande cobertura do floco pelo OPA, escala em z igual a 6,5 nm. (d) FFT da imagem em (c) mostrando que os domínios se orientam em três direções. O desvio em relação aos ângulos de 60° esperados deve-se à deriva térmica do *scanner*.

É possível ver, a partir da tabela, que a configuração mais estável para o OPA também é tal que as cabeças encontram-se na configuração  $\beta$  e com o plano da cadeia alquílica paralelo ao h-BN. O eixo da cadeia fica paralelo à direção *zigzag* e as cabeças se organizam na direção *armchair*, como pode ser visto na figura 3.11. Da mesma forma que mostrado para o grafeno, é possível então usar a imagem de AFM das listras de OPA em h-BN para descobrir a orientação cristalográfica do floco.

Neste caso, há pequena transferência de elétrons da molécula para o h-BN, deixando o último com uma dopagem tipo-n de  $0,7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  para a configuração mais estável. Como o h-BN é um material isolante e que não apresenta Raman ressonante, não foi possível medir experimentalmente a transferência de carga.

**Tabela III** – Resultados dos cálculos teóricos para a deposição de OPA em h-BN. Energia de Formação (em eV por par de molécula) e densidade de carga induzida no h-BN ( $\times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ) para duas configurações OPA-hBN.  $E_{ref} = -9,6 \text{ eV}$ .

	<i>zigzag</i>		<i>armchair</i>	
	$E_f$	$\rho$	$E_f$	$\rho$
$\beta$ , paralelo	0,0	-0,7	2,8	-0,2
$\alpha$ , perpendicular	0,7	-0,8	2,8	-0,3



**Figura 3.11** – Resultado do cálculo teórico para o OPA sobre h-BN. Vistas superior e lateral.

### 3.6 – Conclusões do Capítulo 3

Neste capítulo foi discutida a deposição de OPA e TPA em grafeno e h-BN. Foi visto, para o grafeno, que o OPA e o TPA formam cristais bidimensionais que permitem descobrir a orientação cristalográfica do floco, pois estes cristais mantêm registro com a rede do grafeno. Além disso, há uma troca de carga entre o cristal molecular e o grafeno que induz uma dopagem tipo-p bem definida no grafeno, permitindo o controle preciso do nível de Fermi.

Para uma configuração diferente das moléculas (bicamadas verticais), foi visto que a maior distância entre moléculas e grafeno reduz a dopagem uma ordem de grandeza.

Finalmente, foi mostrado que o OPA também pode ser usado para determinar a orientação cristalográfica de flocos de h-BN. No sistema OPA-h-BN também há formação de um cristal molecular bidimensional com registro com a rede. Neste caso a troca de cargas entre h-BN (isolante) e OPA é uma ordem de grandeza menor que para o grafeno (semi-metal).

### 3.7 – Referências do Capítulo 3

- [1] M. C. Prado, R. Nascimento, L. G. Moura, M. J. S. Matos, M. S. C. Mazzoni, L. G. Cancado, H. Chacham, B. R. A. Neves, *ACS Nano* **5**, 394 (2011).
- [2] D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Science* **323**, 610 (2009).
- [3] Rahul R. Nair, Wencai. Ren, Rashid. Jalil, Ibtisam. Riaz, Vasyl G. Kravets, Liam. Britnell, Peter. Blake, Fredrik. Schedin, Alexander S. Mayorov, Shengjun. Yuan, Mikhail I. Katsnelson, Hui-Ming. Cheng, Wlodek. Strupinski, Lyubov G. Bulusheva, Alexander V. Okotrub, Irina V. Grigorieva, Alexander N. Grigorenko, Kostya S. Novoselov, Andre K. Geim, *Small* **6**, 2877 (2010).
- [4] Abraham Ulman, *Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. (Academic Press, San Diego, 1991).
- [5] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **254**, 1312 (1991).
- [6] J. M. P. Alaboson, Q. H. Wang, J. D. Emery, A. L. Lipson, M. J. Bedzyk, J. W. Elam, M. J. Pellin, M. C. Hersam, *ACS Nano* **5**, 5223 (2011).
- [7] Q. H. Wang, M. C. Hersam, *Nat. Chem.* **1**, 206 (2009).
- [8] B. Lee, Y. Chen, F. Duerr, D. Mastrogiovanni, E. Garfunkel, E. Y. Andrei, V. Podzorov, *Nano Letters* **10**, 2427 (2010).
- [9] C. Coletti, C. Riedl, D. S. Lee, B. Krauss, L. Patthey, K. von Klitzing, J. H. Smet, U. Starke, *Phys. Rev. B* **81** (2010).
- [10] G. N. Fontes, B. R. A. Neves, *Langmuir* **21**, 11113 (2005).
- [11] Giselle Nogueira Fontes, *Sistemas Orgânicos Auto-Construídos Formados por Ligações de Hidrogênio*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, **2006**.
- [12] D. M. Cyr, B. Venkataraman, G. W. Flynn, *Chem. Mat.* **8**, 1600 (1996).
- [13] P. Krukowski, Z. Klusek, W. Olejniczak, R. Klepaczko, M. Puchalski, P. Dabrowski, P. J. Kowalczyk, K. Gwozdziński, *Applied Surface Science* **255**, 8769 (2009).
- [14] J. P. Rabe, S. Buchholz, *Science* **253**, 424 (1991).
- [15] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal, *J. Phys.-Condes. Matter* **14**, 2745 (2002).
- [16] A. J. Groszek, *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* **314**, 473 (1970).
- [17] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 4 (2006).

- [18] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Phys. Rep.-Rev. Sec. Phys. Lett. **473**, 51 (2009).
- [19] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, A. K. Sood, Nat. Nanotechnol. **3**, 210 (2008).
- [20] S. Pisana, M. Lazzeri, C. Casiraghi, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, F. Mauri, Nat. Mater. **6**, 198 (2007).
- [21] C. Casiraghi, S. Pisana, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, Applied Physics Letters **91**, 3 (2007).
- [22] J. Yan, Y. B. Zhang, P. Kim, A. Pinczuk, Phys. Rev. Lett. **98**, 4 (2007).
- [23] D. M. Basko, S. Piscanec, A. C. Ferrari, Phys. Rev. B **80**, 10 (2009).
- [24] X. F. Fan, W. T. Zheng, V. Chihaiia, Z. X. Shen, J. L. Kuo, J. Phys.-Condes. Matter **24**, 10 (2012).
- [25] S. Ryu, L. Liu, S. Berciaud, Y. J. Yu, H. T. Liu, P. Kim, G. W. Flynn, L. E. Brus, Nano Letters **10**, 4944 (2010).
- [26] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, Nature **389**, 827 (1997).
- [27] B. R. A. Neves, M. E. Salmon, P. E. Russell, E. B. Troughton, Langmuir **17**, 8193 (2001).
- [28] J. P. Cleveland, B. Anczykowski, A. E. Schmid, V. B. Elings, Applied Physics Letters **72**, 2613 (1998).
- [29] Giselle Nogueira Fontes, *Estudo de propriedades estruturais e térmicas de bicamadas de OPA*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Mians Gerais, **2002**.
- [30] Regiane do Nascimento, *Funcionalização do Grafeno por Ácidos Fosfônicos: Estudos por Primeiros Princípios*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, **2011**.

# Capítulo 4

Otimização de Etching de Grafeno Utilizando Técnicas de Microscopia e Espectroscopia

Neste capítulo serão apresentados resultados obtidos durante o estágio-sanduíche na Northwestern University, Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, grupo do Prof. Mark Hersam. Um dos passos do trabalho apresentado no capítulo seguinte envolve *dry etching* de grafeno. Desta forma, os estudos apresentados aqui foram motivados pelo trabalho apresentado no Capítulo 5. Neste capítulo, será mostrada a otimização deste processo, usando microscopia de varredura por sonda (**SPM** – *Scanning Probe Microscopy*), microscopia óptica e espectroscopia Raman. Estes resultados estão publicados no artigo “*Optimization of graphene dry etching conditions via combined microscopic and spectroscopic analysis*, App. Phys. Lett. (2013)” [1].

## 4.1 – Introdução

O grafeno é considerado o protótipo de material bidimensional [2,3]. Sua combinação de propriedades mecânicas [4] e eletrônicas [5,6] torna o um candidato promissor para aplicações em dispositivos eletrônicos. Os dispositivos têm geometrias planejadas segundo suas funções e, geralmente, são produzidos em larga escala através de processos de *etching* e litografia. No caso do grafeno e outros materiais bidimensionais, esse passo deve ser feito com cuidado, pois esses materiais têm apenas uma camada de átomos e qualquer resíduo pode influenciar as propriedades finais desejadas.

Muitos trabalhos já apresentaram resultados para *etching* de grafeno, a maioria usando espectroscopia Raman e microscopia óptica para acompanhar o processo de remoção do material [7-12]. Apresentaremos neste capítulo os resultados utilizando essas duas técnicas juntamente com microscopia de força atômica (**AFM** – *Atomic Force Microscopy*). Será mostrado que apenas o AFM tem sensibilidade suficiente para detectar com precisão o tempo necessário para que haja remoção completa do grafeno.

As condições de remoção do grafeno foram otimizadas com as técnicas previamente citadas para dois métodos que figuram entre os mais usados para *etching* e litografia: *plasma etching* e *Reactive Ion Etching* (**RIE** – corrosão iônica reativa). Os gases empregados foram O<sub>2</sub> (reativo) e Ar (inerte).



## 4.2 – Detalhes dos Materiais e Métodos

O grafeno foi esfoliado mecanicamente em silício com uma camada de óxido de 300 nm. O grafite natural utilizado na esfoliação foi cedido pela Nacional de Grafite. O *wafer* de silício com a camada de óxido depositada por evaporação térmica foi comprado da *Silicon Quest International*. Antes da deposição, os substratos foram limpos com acetona e depois isopropanol para remover qualquer resíduo.

Os flocos foram identificados com microscopia óptica (Olympus BX-51M) e o número de camadas foi confirmado com espectroscopia Raman. As amostras então foram submetidas a um processo de aquecimento para remover os resíduos da cola presente na fita usada para esfoliação. Para tal, as amostras foram aquecidas em um forno Lindberg Blue dentro de um tubo de quartzo, com um fluxo de  $\sim 1200$  sccm de uma mistura de 20% de  $H_2$  em Ar. A temperatura de tratamento é  $300^\circ C$  e foi usada uma rampa de 1 hora para aquecer e resfriar as amostras. Essa etapa é realizada uma vez que os resíduos podem atrapalhar as imagens de AFM e interferir no *etching*.

AFM foi feito usando um microscópio CP Research (Thermomicroscopes). Todas as imagens foram feitas em condição ambiente, no modo contato intermitente, usando sondas de silício comerciais (all-in-one, Budget Sensors). O scanner utilizado faz varreduras laterais máximas de  $5 \mu m$ . As imagens foram analisadas com o software Gwyddion [13].

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas utilizando o sistema de Raman Confocal Acton TriVista (Princeton Instruments). Foi usada a linha 514,5 nm do laser de Ar, com potência menor que 2 mW, focalizado com uma objetiva de 100x. O tempo de aquisição do espectro precisou ser variado. Na amostra pristina e após aquecimento, foi usado 10 segundos para cada janela. Nas amostras submetidas ao *etching*, esse tempo foi aumentando para 60 segundos já que a intensidade do sinal diminuiu. Isso foi feito para resolver corretamente o espectro e assegurar-se que, após determinado ponto, não havia mais sinal. O equipamento pertence ao NUANCE Center, da Northwestern University.

*Plasma etching* foi feito utilizando um Plasma Cleaner PDC-001 (Harrick Plasma). Os gases usados foram O<sub>2</sub> e Ar de ultra-alta-pureza (**UHP** – *Ultra-High Purity*). A câmara foi limpa com plasma de O<sub>2</sub> por 15 minutos antes de cada passo de *etching*. Foi usada uma potência de 29.6 W para gerar o plasma. A pressão na câmara foi mantida em 200 mTorr.

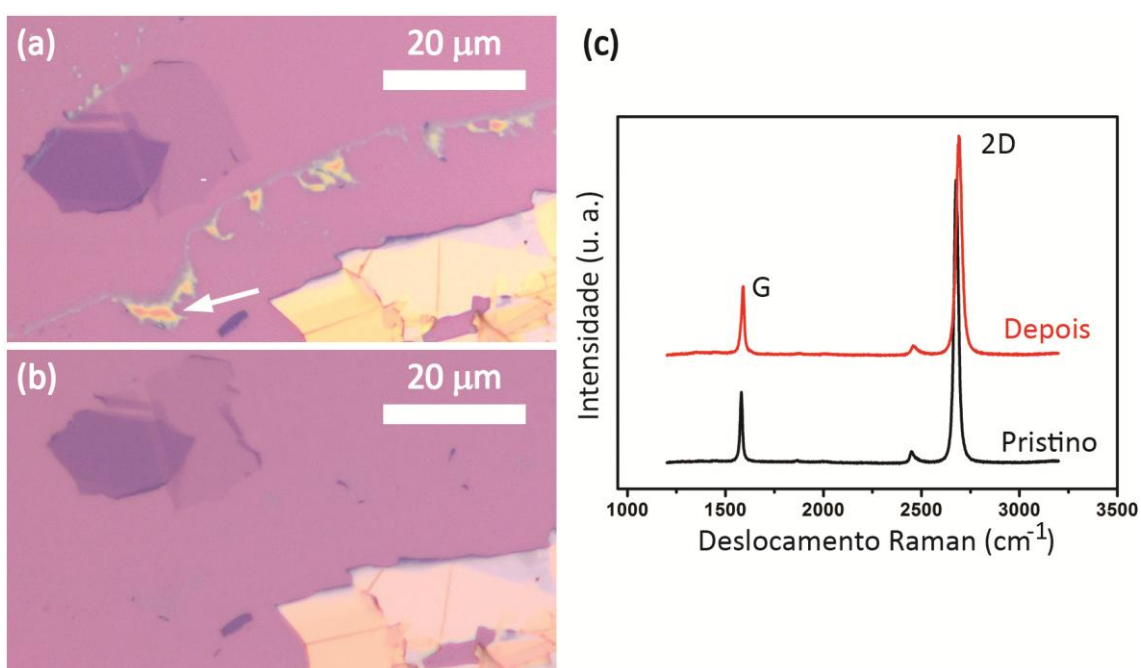
RIE foi feito usando um sistema RIE-10 NR (Samco). Os gases usados foram os mesmos. A limpeza prévia da câmara foi feita com CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> (50:50) por 1 minuto a 100 W, seguida por 2 minutos com O<sub>2</sub> a 50 W e finalmente por Ar por 1 minuto a 50 W. As amostras foram processadas sob fluxo de gás a 10 sccm, pressão de 26.5 Pa e potência de 30 W. A tensão contínua de aceleração dos íons é de ~50 V. Esse procedimento foi feito pelo aluno Deep Jariwala, na sala limpa NUFAB, da Northwestern University.

Para a primeira amostra (submetida a RIE com O<sub>2</sub>), as imagens de AFM mostram a mesma região entre cada passo. Como os flocos são grandes (> 20 µm) e a varredura máxima do *scanner* é de 5 µm, localizar a mesma região entre cada passo toma tempo. Para as outras amostras, as imagens de AFM foram feitas todas na borda do floco, mas não necessariamente na mesma região. Para cada passo de RIE e *plasma etching*, múltiplos campos em cada floco foram adquiridos, além de pelo menos duas monocamadas por amostra terem sido acompanhadas. O intervalo de cada passo em cada um dos métodos de *etching* estudados foi estabelecido em testes anteriores. Apesar de apenas quatro monocamadas de grafeno serem mostradas aqui, os testes foram repetidos em muitas amostras para assegurar reprodutibilidade.

### **4.3 – Caracterização Inicial das Amostras**

A figura 4.1 mostra imagens de microscopia óptica de uma amostra de grafeno esfoliada antes (a) e depois (b) do tratamento no forno para a remoção de resíduos. Na imagem em (a), é possível ver um floco de monocamada de grafeno (azul mais claro) encostado num floco com poucas camadas (azul mais escuro). No canto inferior direito, um floco com muitas camadas pode ser visto em amarelo. Os resíduos da cola são amarelo-esverdeados e podem ser vistos entre o floco maior e o menor e na borda superior do floco menor. Após o tratamento no forno, a maior parte desse resíduo é removida (b). Isso evita que a sonda de AFM se contamine durante a varredura. O

floco sofre uma modificação, pois uma borda dobrou-se sobre si mesma. Isso é comum durante o tratamento e provavelmente deve-se à diferença de coeficiente de expansão térmica entre grafeno e óxido de silício. Espectros Raman típicos antes (preto) e depois (vermelho) do tratamento são mostrados na figura 4.1(c). As duas bandas características do grafeno, G e 2D, estão presentes e o floco é uma monocamada, dado o formato da banda 2D (uma lorentziana [14]). A banda de defeitos, D, não está presente nem antes nem depois do tratamento ( $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$  para o laser usado). Ou seja, o tratamento não induz defeitos no floco. A mudança de posição e largura das bandas deve-se principalmente a efeitos de dopagem [15,16].



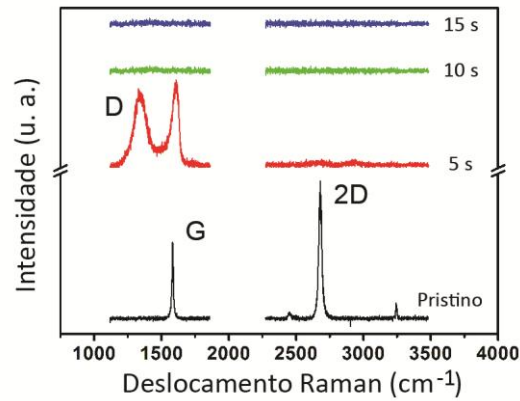
**Figura 4.1** – Imagens de microscopia óptica de um floco de grafeno esfoliado sobre SiO<sub>x</sub> (a) antes e (b) depois do tratamento no forno para remover resíduos de cola. A seta branca em (a) aponta para o resíduo que se deseja remover. (c) espectros Raman típicos antes e depois do tratamento.

## 4.4 – Resultados

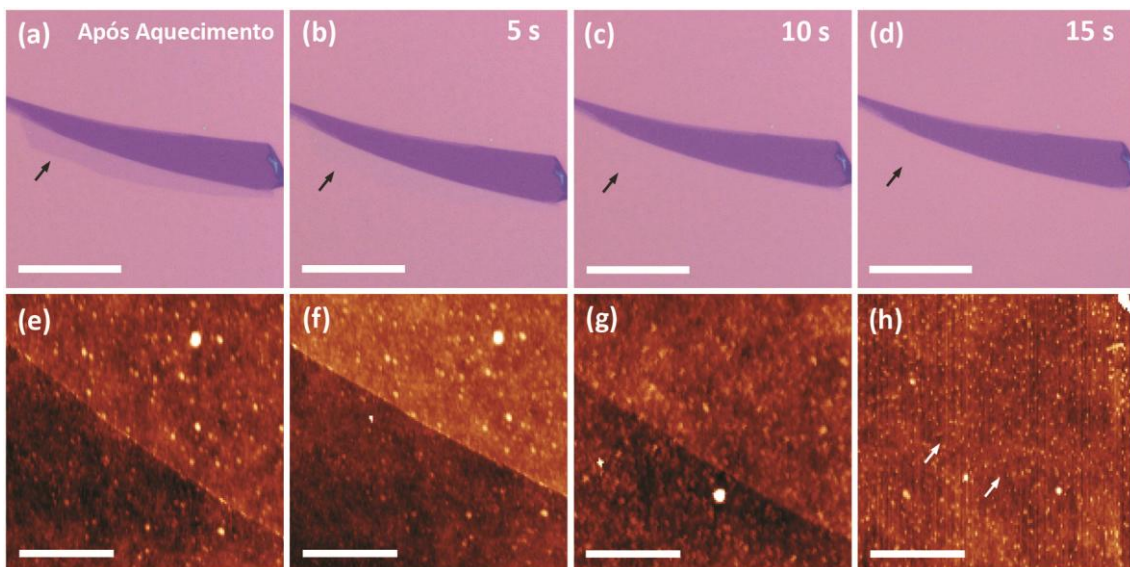
A seguir, serão mostrados os resultados para os quatro casos estudados: RIE com O<sub>2</sub>, *plasma etching* com O<sub>2</sub>, RIE com Ar e *plasma etching* com Ar.

### 4.4.1 – RIE com O<sub>2</sub>

A figura 4.2 mostra a evolução do espectro Raman da amostra com os sucessivos passos de RIE. Para essa técnica, passos de 5 segundos foram considerados adequados.



**Figura 4.2** – Evolução do espectro Raman para a amostra submetida a RIE com  $O_2$ . O espectro do grafeno pristino não exibe banda D, já presente após 5 segundos de *etching*. Após 10 segundos, o Raman não detecta mais grafeno.



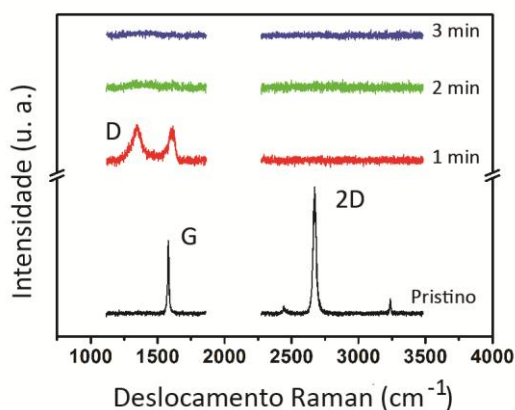
**Figura 4.3** – Imagens de Microscopia óptica (a – d) e AFM (e – h) de uma monocamada de grafeno submetida a RIE com  $O_2$ . As setas pretas nas imagens de microscopia óptica indicam onde as imagens de AFM correspondentes foram adquiridas. As setas brancas em (h) indicam onde a borda da monocamada estava. AFM só indica total remoção dos resíduos após 15 segundos (h), enquanto o óptico torna-se insensível aos resíduos após 10 segundos (c). Barra de escala: 20  $\mu m$  (a – d) e 1  $\mu m$  (e – h), escala em z (e – h): 5 nm.

É possível ver na figura 4.2 que o floco é uma monocamada de grafeno [14], com baixa densidade de defeitos. Após 5 segundos de tratamento, a banda 2D teve sua intensidade drasticamente reduzida e a banda D [17,18] pode ser detectada. Com mais 5 segundos de tratamento, o Raman não detecta mais o grafeno (ou seus resíduos). A figura 4.3 mostra a evolução das imagens de microscopia óptica (a – d) e AFM (e – h)

para o floco de grafeno. A imagem de AFM corresponde à imagem de microscopia óptica logo acima. Após 5 segundos de tratamento, o contraste óptico (b) já está diminuído, mas pouca diferença pode ser observada na imagem de AFM (f). Após 10 segundos, assim como o Raman, é impossível detectar o grafeno ou seus resíduos usando a microscopia óptica (c). Por outro lado, a imagem de AFM revela que o resíduo da monocamada continua presente, mantendo seu formato original. Só após 15 segundos de tratamento é impossível detectar os resíduos da monocamada com as três técnicas, indicando a remoção total.

#### 4.4.2 – Plasma Etching com O<sub>2</sub>

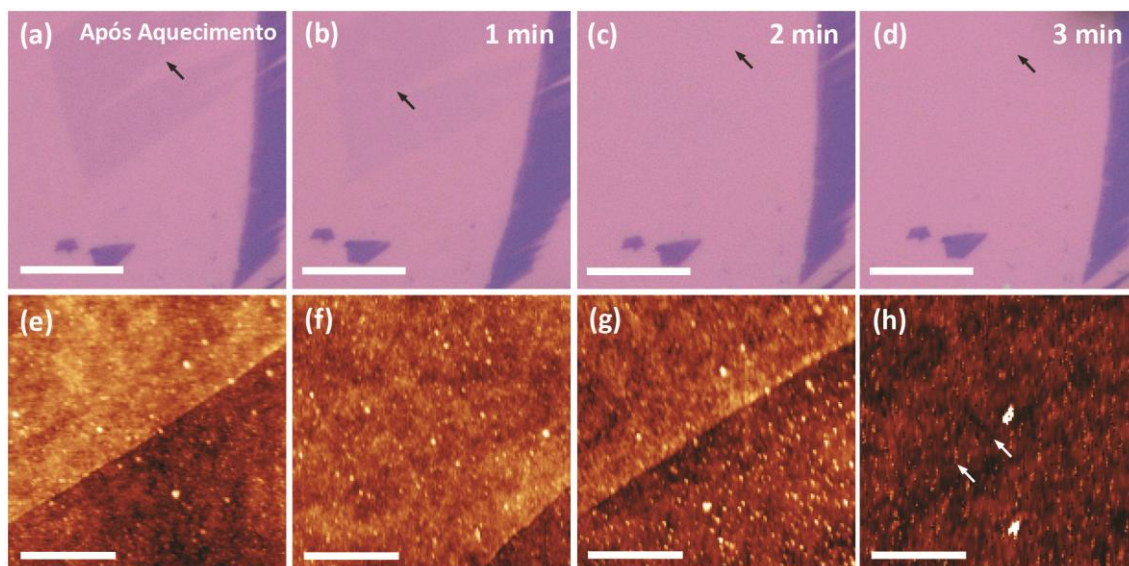
A figura 4.4 mostra a evolução do espectro Raman da amostra com os sucessivos passos de *plasma etching* com O<sub>2</sub>. Nesse caso, passos de 1 minuto foram considerados adequados.



**Figura 4.4** – Evolução do espectro Raman para a amostra submetida a *plasma etching* com O<sub>2</sub>. O espectro do grafeno prístico não exibe banda D, já presente após 1 minuto de *etching*. Após 2 minutos, o Raman não detecta mais grafeno.

Assim como no caso anterior, a amostra inicialmente é uma monocamada com baixa densidade de defeitos [17,18]. Após 1 minuto de tratamento, a banda 2D tornou-se indetectável e a banda D tem intensidade comparável a da banda G. Após mais 1 minuto, o grafeno não pode mais ser detectado com Raman. A figura 4.5 mostra a evolução das imagens de microscopia óptica (a – d) e AFM (e – h). Novamente, o óptico torna-se insensível aos resíduos da monocamada após 2 minutos, assim como o Raman, mas AFM só indica completa remoção após 3 minutos de tratamento. A

diferença de tempo de tratamento de plasma e RIE se deve a presença de uma tensão de aceleração no último, que faz com que a amostra seja atingida por espécies mais energéticas, favorecendo a remoção de material por *sputtering*. A importância da reatividade do gás ficará clara nas próximas seções.

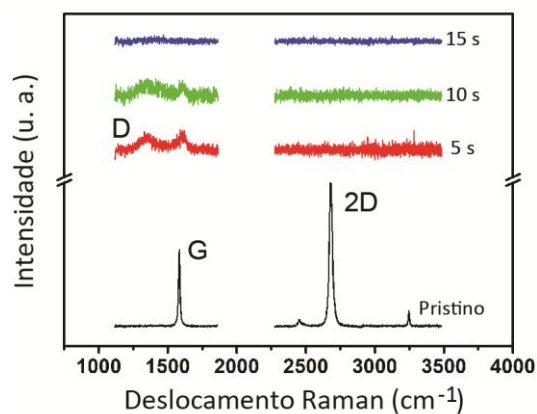


**Figura 4.5** – Imagens de Microscopia óptica (a – d) e AFM (e – h) de uma monocamada de grafeno submetida a *plasma etching* com  $O_2$ . As setas pretas nas imagens de microscopia óptica indicam onde as imagens de AFM correspondentes foram adquiridas. As setas brancas em (h) indicam onde a borda da monocamada estava. AFM só indica total remoção dos resíduos após 3 minutos (h), enquanto o óptico torna-se insensível aos resíduos após 2 minutos (c). Barra de escala: 10  $\mu m$  (a – d) e 1  $\mu m$  (e – h), escala em z (e – h): 3 nm.

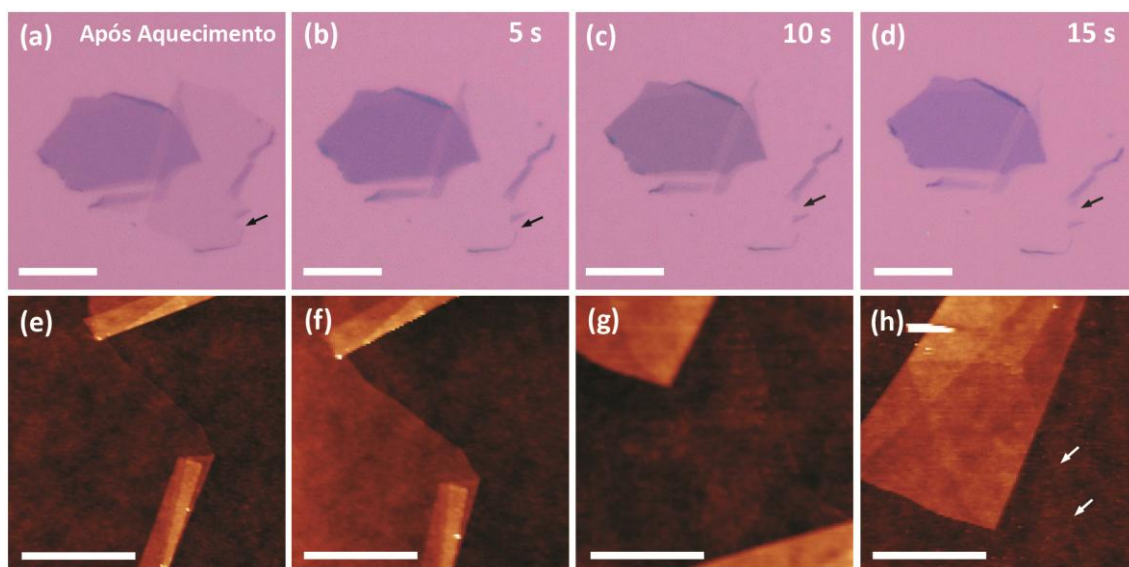
#### 4.4.3 – RIE com Ar

A figura 4.6 mostra a evolução do espectro Raman da amostra de monocamada de grafeno submetida a RIE com Ar. Neste caso, também foram usados passos de 5 segundos. A amostra exibia espectro de monocamada de grafeno antes do processo. Após 5 segundos, a intensidade das bandas G e 2D caiu drasticamente e é possível detectar a banda D, indicando aumento da densidade de defeitos [17,18]. A figura 4.7 mostra a evolução das imagens de microscopia óptica (a – d) e AFM (e – h). Novamente, o AFM detecta resíduos da monocamada mesmo quando não há mais contraste óptico. O Ar foi escolhido por ser inerte, já que se sabe que oxigênio reage com grafeno formando óxido de grafeno e outros produtos voláteis. O papel da reatividade do gás ficará claro na próxima seção.





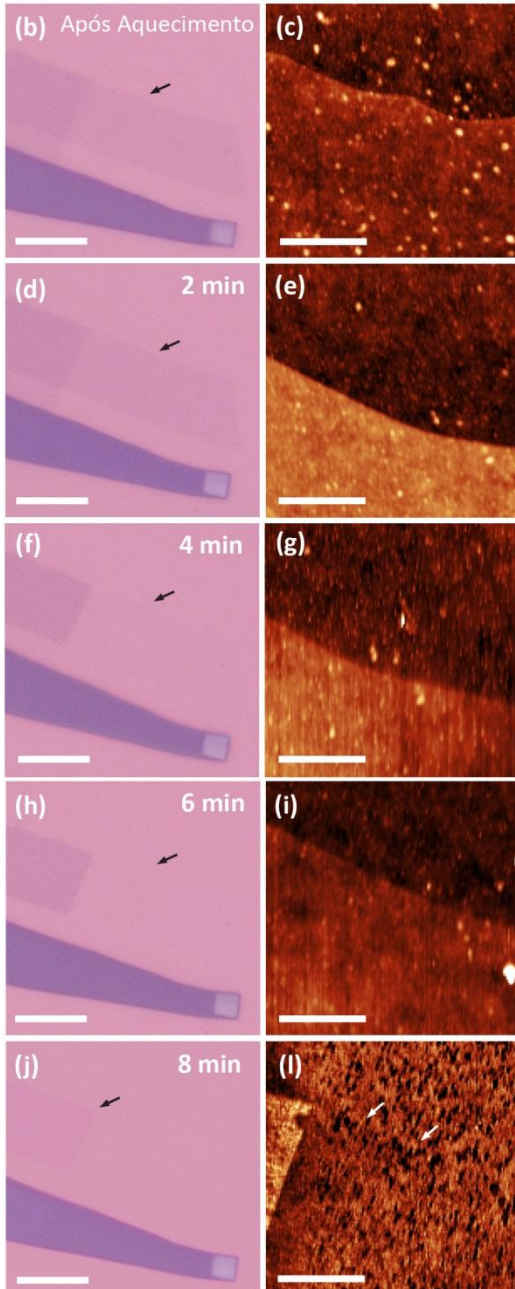
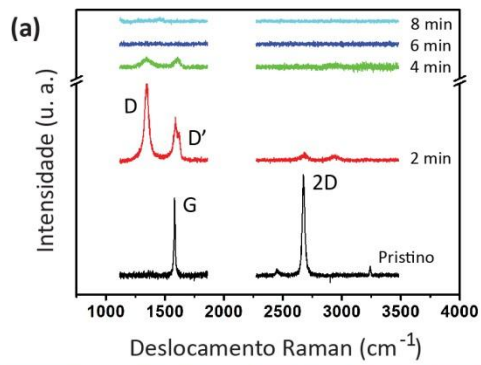
**Figura 4.6** – Evolução do espectro Raman para a amostra submetida a RIE com  $\text{O}_2$ . O espectro do grafeno pristino não exibe banda D, já presente após 5 segundos de *etching*.



**Figura 4.7** – Imagens de microscopia óptica (a – d) e AFM (e – h) de uma monocamada de grafeno submetida a RIE com  $\text{Ar}$ . As setas pretas nas imagens de microscopia óptica indicam onde as imagens de AFM correspondentes foram adquiridas. As setas brancas em (h) indicam onde a borda da monocamada estava. AFM só indica total remoção dos resíduos após 15 segundos (h), enquanto o óptico torna-se insensível aos resíduos após 10 segundos (c). Barra de escala: 10  $\mu\text{m}$  (a – d) e 1  $\mu\text{m}$  (e – h), escala em z (e – h): 8 nm.

#### 4.4.4 – Plasma Etching com Ar

Os resultados para o *plasma etching* com  $\text{Ar}$  estão mostrados na figura 4.8. Em (a), o Raman mostra que a amostra era uma monocamada com baixa densidade de defeitos antes de ser submetida ao tratamento [17,18]. Para este caso, foi adequado usar passos de 2 minutos.



**Figura 4.8** – Resultados para a amostra submetida a *plasma etching* com Ar. (a) evolução do espectro Raman O espectro do grafeno pristino não exibe banda D, já presente após 2 minutos de *etching*, juntamente com a Banda D'. Após 4 minutos, há uma grande redução da intensidade das bandas. Após 6 minutos, o grafeno ou seus resíduos não podem mais ser detectados com Raman. (b, d, f, h e j) imagens de microscopia óptica e (c, e, g, i, e l) AFM de uma monocamada de grafeno submetida a *plasma etching* com Ar. As setas pretas nas imagens de microscopia óptica indicam onde as imagens de AFM correspondentes foram adquiridas. As setas brancas em (l) indicam onde a borda da monocamada estava; uma pequena região da bicamada originalmente ao lado da monocamada aparece no canto esquerdo para referência. AFM só indica total remoção dos resíduos após 8 minutos (l), enquanto o óptico torna-se insensível aos resíduos após 6 minutos (f). Barra de escala: 20  $\mu\text{m}$  (b, d, f, h e j) e 1  $\mu\text{m}$  (c, e, g, i, e l), escala em z (c, e, g, i, e l): 5 nm.



As imagens de microscopia óptica estão na coluna da direita da figura 4.8 (b, d, f, h e j) e as imagens de AFM na coluna da esquerda (c, e, g, i, e l). É possível observar que, novamente, a microscopia óptica e a espectroscopia Raman param de detectar o grafeno (6 minutos) antes de o AFM acusar sua completa remoção (8 minutos).

## 4.5 – Discussão

Pelo que foi exposto nas seções anteriores, fica claro que o AFM traz informações importantes para a otimização do *etching* do grafeno. A diferença entre os métodos RIE e *plasma etching* fica clara: a reatividade do gás faz pouca diferença no RIE, já que a remoção de material se dá por *sputtering* por partículas aceleradas pela tensão contínua aplicada na câmara. A diferença de taxa de *etching* para o Ar em relação ao O<sub>2</sub> no caso do *plasma etching* é considerável, visto que foram necessários 5 passos de 2 minutos para o primeiro eliminar o grafeno em vez de 4 de 1 minuto necessários para o segundo. No caso do *plasma etching*, a ausência da tensão de aceleração torna a reatividade do gás importante.

A espectroscopia Raman e a microscopia óptica são largamente empregadas para caracterização de grafeno, pois são técnicas rápidas que não danificam a amostra [18-20]. O fato de o grafeno ter um espectro Raman tão intenso e exibir contraste óptico com o substrato (Si/SiO<sub>x</sub> 300 nm) mesmo sendo um material com apenas um átomo de espessura advém de suas propriedades únicas [20]. Para efeito de comparação, uma monocamada de OPA depositada no grafeno (Capítulo 4) não pode ser detectada com Raman, apenas os picos do grafeno são vistos, mesmo o OPA tendo picos ativos (quando medido o cristal macroscópico). Ao se remover átomos do grafeno, mudar a hibridização dos carbonos ou formar grupos funcionais com oxigênio, as propriedades que tornam o grafeno tão singular também são perdidas.

Os elétrons de condução e de valência do grafeno ocupam as bandas  $\pi$ , formadas pelos orbitais  $2p_z$  que não participam da hibridização  $sp^2$  [20]. Ao se modificar essas ligações, as propriedades eletrônicas e ópticas do material mudam. Por isso a espectroscopia Raman e a microscopia óptica cessam de detectar o grafeno após certo tempo de tratamento. O resíduo restante, porém, pode ser detectado por AFM, que é insensível a composição química da camada, sendo útil para determinar as

condições adequadas para remoção. A tabela I sumariza os dados mostrados no capítulo.

**Tabela I** – Resumo dos tempos necessários para cada técnica não detectar evidência do grafeno

Técnica	RIE		Plasma	
	O <sub>2</sub>	Ar	O <sub>2</sub>	Ar
Óptico	10 s	10 s	2 min	6 min
Raman	10 s	10 s	2 min	6 min
AFM	15 s	15 s	3 min	8 min

#### 4.6 – Conclusões do Capítulo 4

Os resultados mostrados neste capítulo permitem concluir que espectroscopia Raman e microscopia óptica não são suficientes para determinar os parâmetros corretos de *etching* para a completa remoção de uma monocamada de grafeno. AFM é capaz de detectar não só a camada de grafeno pristino, mas também seus resíduos criados durante os tratamentos estudados: *plasma etching* e RIE com O<sub>2</sub> e Ar.

Desta forma, o uso de AFM é essencial para determinar o tempo necessário para a remoção de todos os resíduos da monocamada, passo muito importante visto que o grafeno é um material com apenas um átomo de espessura e que o estado das bordas influencia suas propriedades. Aqui, otimizamos o procedimento apenas para a monocamada de grafeno. Um método semelhante pode ser aplicado para mais camadas ou outros materiais bidimensionais (como BN e MoS<sub>2</sub>).

## 4.7 – Referências do Capítulo 4

- [1] M. C. Prado, D. Jariwala, T. J. Marks, M. C. Hersam, *Applied Physics Letters* **102**, 193111 (2013).
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [3] G. W. Flynn, *Journal of Chemical Physics* **135**, 8 (2011).
- [4] C. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science* **321**, 385 (2008).
- [5] D. Zhan, J. X. Yan, L. F. Lai, Z. H. Ni, L. Liu, Z. X. Shen, *Adv. Mater.* **24**, 4055 (2012).
- [6] D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks, M. C. Hersam, *Chem. Soc. Rev.* (2013).
- [7] B. J. Lee, G. H. Jeong, *Vacuum* **87**, 200 (2013).
- [8] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer, *Science* **312**, 1191 (2006).
- [9] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
- [10] X. Wu, Y. Hu, M. Ruan, N. K. Madiomanana, J. Hankinson, M. Sprinkle, C. Berger, W. A. de Heer, *Applied Physics Letters* **95** (2009).
- [11] A. Tzalenchuk, S. Lara-Avila, A. Kalaboukhov, S. Paolillo, M. Syvajarvi, R. Yakimova, O. Kazakova, T. J. B. M. Janssen, V. Fal'ko, S. Kubatkin, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 186 (2010).
- [12] K. S. Hazra, J. Rafiee, M. A. Rafiee, A. Mathur, S. S. Roy, J. McLauhlin, N. Koratkar, D. S. Misra, *Nanotechnology* **22**, 6 (2011).
- [13] D. Necas, P. Klapetek, *Cent. Eur. J. Phys.* **10**, 181 (2012).
- [14] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 4 (2006).
- [15] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, A. K. Sood, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 210 (2008).
- [16] X. F. Fan, W. T. Zheng, V. Chihaiia, Z. X. Shen, J. L. Kuo, *J. Phys.-Condes. Matter* **24**, 10 (2012).
- [17] L. G. Cancado, A. Jorio, E. H. M. Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala, A. C. Ferrari, *Nano Letters* **11**, 3190 (2011).
- [18] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rep.-Rev. Sec. Phys. Lett.* **473**, 51 (2009).

- [19] P. Blake, E. W. Hill, A. H. C. Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, A. K. Geim, *Applied Physics Letters* **91**, 3 (2007).
- [20] Ado Jório de Vasconcelos, Riichiro Saito, Gene Dresselhaus, Mildred S. Dresselhaus, *Raman spectroscopy in graphene related systems*. (Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2011), p.354.

# Capítulo 5

Crescimento de Óxidos  
Metálicos Sobre Grafeno  
Funcionalizado com  
Moléculas Orgânicas

Neste capítulo serão apresentados resultados obtidos durante o estágio-sanduíche na Northwestern University, Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, grupo do Prof. Mark Hersam. Foi estudado o crescimento de óxidos metálicos via deposição por camada atômica (**ALD** – *Atomic Layer Deposition*) em grafeno. Como este material é inerte, é necessário funcionalizá-lo com moléculas capazes de promover o crescimento dos óxidos. Isso foi feito usando o OPA (*Octadecylphosphonic Acid* – Ácido Octadecilfosfônico). Será mostrada a caracterização desse processo e sua utilização com máscara para produzir grafeno nano-estruturado.

## 5.1 – Introdução

Nos capítulos anteriores, as propriedades eletrônicas do grafeno e suas potenciais aplicações já foram ressaltadas. Neste capítulo, o foco é a integração do grafeno em circuitos eletrônicos e a abertura de um *gap*, necessários para a produção de transistores de alto desempenho. A deposição de materiais inorgânicos por ALD é uma estratégia que pode ser usada em ambos os casos.

Primeiramente, foi mostrado que o grafeno, dado a sua falta de reatividade química, não é um bom substrato para crescimento de materiais por ALD. Já havia sido visto em HOPG que apenas as bordas dos degraus e regiões com defeitos iniciam o crescimento dos materiais depositados por ALD [1]. Para contornar esta dificuldade, a funcionalização com camadas auto-construídas de moléculas orgânicas foi proposta e executada com sucesso [2-6]. No primeiro caso [2], foi usada a molécula ácido perileno-3,4,9,10-tetracarboxílico (PTCA) para iniciar a deposição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Em outro trabalho [4] (realizado no grupo do Prof. Hersam), foi usada a molécula ácido perileno-3,4,9,10-tetracarboxílico dianidro (PTCDA) para iniciar o crescimento de filmes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{HfO}_2$ . Foi visto que os filmes obtidos eram homogêneos e livres de defeitos. O crescimento desses filmes de alta constante dielétrica é importante na construção de dispositivos com *top-gate*, como mostrado no trabalho mencionado.

O uso de uma molécula que forma estruturas lineares (semelhantes aos domínios formados pelo OPA), o ácido 10,12-pentacosadiinocarboxílico (PCDA) leva ao crescimento não de filmes mas de nano-estruturas que mantêm, pelo menos em parte, a organização das moléculas subjacentes [5]. O grupamento funcional da molécula (-

COOH) inicia o crescimento de óxidos depositados por ALD. Como a molécula possui uma cadeia alquílica (com um grupamento diacetileno) longa, formam-se domínios com as linhas vistas por AFM (formadas pelas cabeças carboxílicas das moléculas) da mesma forma que mostrado na figura 3.4. A periodicidade das listras é de 7,3 nm para essa molécula. Como o óxido só nucleia na cabeça da molécula (onde há grupos –OH e =O capazes de reagir com os precursores – ver capítulo 1), formam-se linhas de óxido seguindo o padrão ditado pela PCDA [5,7].

O crescimento de óxidos pode ser não limitado, como é normal para ALD ou limitado, isto é, depois de  $n$  ciclos não há mais crescimento (não confundir com as reações em cada ciclo de ALD, que são auto-limitadas, pois ao se esgotarem os sítios reativos, a reação cessa sem a deposição de uma nova camada, que só será feita quando a amostra for exposta ao próximo precursor).

O estudo destes sistemas é de interesse, uma vez que são uma rota nova para crescimento de padrões ordenados sobre grafeno e outros substratos funcionalizáveis com SAMs (*Self Assembled Monolayers*). Além disto, se os óxidos forem resistentes o suficiente, as amostras podem ser submetidas a processos de *etching*, como descrito no capítulo 4. Isso permitiria a obtenção de padrões de grafeno tipo nanofitas ou *nanomeshes* [3,8].

As fitas de grafeno e os *meshes* são de interesse, pois são uma rota para abrir um *gap* [9]. Eles foram realizados experimentalmente por muitas rotas, incluindo litografia [10], uso de copolímeros em bloco para produzir padrões com subsequente *etching* [11], processos feitos em solução [12], crescimento a partir de polimerização de precursores [13], entre outros [14-18]. É estabelecido que as fitas de grafeno precisam ter uma largura menor que 10 nm para que o *gap* seja apreciável (centenas de meV ou mais) [13,19]. A orientação cristalográfica da fita (tipo de bordas, *armchair* ou *zigzag*) influencia no *gap* e no motivo porque ele aparece (efeitos de borda, confinamento quântico) [20].

Tendo tudo isso em vista, serão mostrados a seguir os resultados para crescimento de óxidos metálicos em grafeno (esfoliado, crescido por CVD e epitaxial) e grafite decorados com OPA. Outras moléculas (ácidos carboxílicos) também foram

estudadas. Esse trabalho foi desenvolvido em paralelo com a fase final do estudo de ALD em PCDA, depositado em grafeno epitaxial por evaporação térmica em ultra-alto-vácuo [5]. O objetivo foi testar uma molécula com química diferente (ácidos fosfônicos), depositada em atmosfera (mais simples, rápido e barato) em tipos diferentes de grafeno, explorando as vantagens de cada um.

## 5.2 – Detalhes dos Materiais e Métodos

A deposição de OPA (Alfa Aesar) foi feita por *spread coating* ou *spin coating*, dependendo do caso. Soluções de 0,24 mM em etanol foram usadas. Para a deposição, foram sempre usadas pipetas de vidro descartáveis, visto que foi observado que o uso de pipetas ou frascos de plástico contamina a solução com material que é capaz de iniciar o crescimento de óxidos por ALD. Em resumo, foi visto que depositar o solvente puro por *spin coating* usando uma pipeta de plástico promovia o crescimento de óxidos em HOPG (grafite pirolítico). O mesmo solvente depositado com pipetas de vidro não promovia o crescimento, mostrando que contaminações provenientes do plástico e não do solvente eram responsáveis pela nucleação dos óxidos.

A deposição por *spin coating* foi feita a 4.000 RPM, gotejando a solução no substrato já em rotação. O *spread coating* (ou gotejamento) foi feito da mesma maneira descrita no capítulo 3.

As amostras de grafeno foram esfoliadas a partir de grafite cedido pela Nacional de Grafite, seguindo o mesmo procedimento descrito no capítulo 4 para esfoliação e limpeza para remoção dos resíduos de cola. Para testes ocasionais, amostras de grafeno crescido por CVD (*Chemical Vapor Deposition*) e transferido para Si/SiO<sub>x</sub> (o mesmo usado para as amostras esfoliadas) foram cedidas pelo aluno Deep Jariwala e amostras de grafeno epitaxial grafitizadas em ultra-alto-vácuo foram cedidas pelo aluno Chun Hong Sham (detalhes na referência [7]). O HOPG utilizado foi ZYB, foi comprado da MikroMasch.

As imagens de AFM foram adquiridas em modo contato intermitente, utilizando um microscópio CP Research (Thermomicroscopes) e sondas de silício comerciais (all-



in-one, Budget Sensors). O scanner era capaz de varreduras laterais de 5  $\mu\text{m}$  e o software Gwyddion [21] foi usado para tratamento das imagens.

Medidas de espectroscopia Raman foram realizadas utilizando o sistema de Raman Confocal Acton TriVista (Princeton Instruments). Foi usada a linha 514,5 nm do laser de Ar, com potência menor que 2 mW, focalizado com uma objetiva de 100x. Medidas de XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) foram feitas usando um ESCALAB 250 Xi (Thermo Scientific), equipado com um anodo de Al e com uso de compensação de carga, quando necessário. Ambos os equipamentos pertencem ao NUANCE Center, Northwestern University.

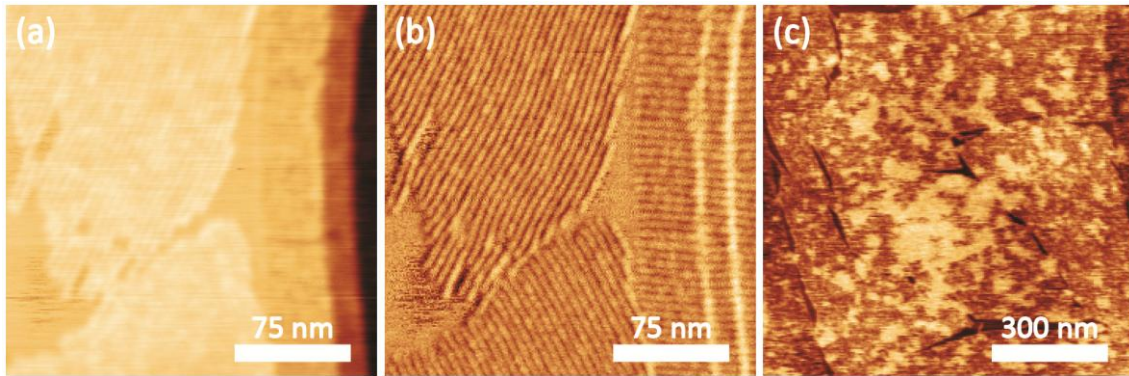
O crescimento de óxidos por ALD foi feito usando um reator Savannah S100 (Cambridge Nanotech, Cambridge MA). A pressão de base durante a deposição foi de 200 mTorr, com fluxo constante de  $\text{N}_2$  ultra puro. Os precursores usados foram trimetilalumínio (TMA), dietilzinco (DEZ), tetrakis(dimetilamido)zircônio (IV) (TDMAZr), tetrakis(dietilamido)háfnio (IV) (TDEAHf) e água deionizada (ver figura 2.16). Todos foram comprados da Aldrich, com pureza igual a 99,99%. Os pulsos de precursores são feitos pela abertura de uma válvula rápida. Tipicamente, o tempo de exposição é 0,015 segundos. É aguardado um tempo de purga antes do pulso do próximo precursor. As temperaturas de crescimento foram variadas entre 70°C e 110°C. Sempre é esperado um intervalo (tipicamente 10 minutos) entre colocar a amostra no reator e o primeiro passo, para remover contaminações atmosféricas fracamente aderidas à amostra e estabelecer equilíbrio térmico entre amostra e reator.

## **5.3 – Resultados**

Serão apresentados primeiros os resultados para crescimento de óxidos metálicos em HOPG e grafeno funcionalizados com OPA. Depois, os resultados preliminares do uso desses óxidos como máscara para obter grafeno nano estruturado.

### **5.3.1 – Crescimento de ZnO em Grafite Funcionalizado com OPA**

A figura 5.1 mostra imagens de AFM de uma amostra de HOPG funcionalizada com OPA na qual foi crescido ZnO por ALD.



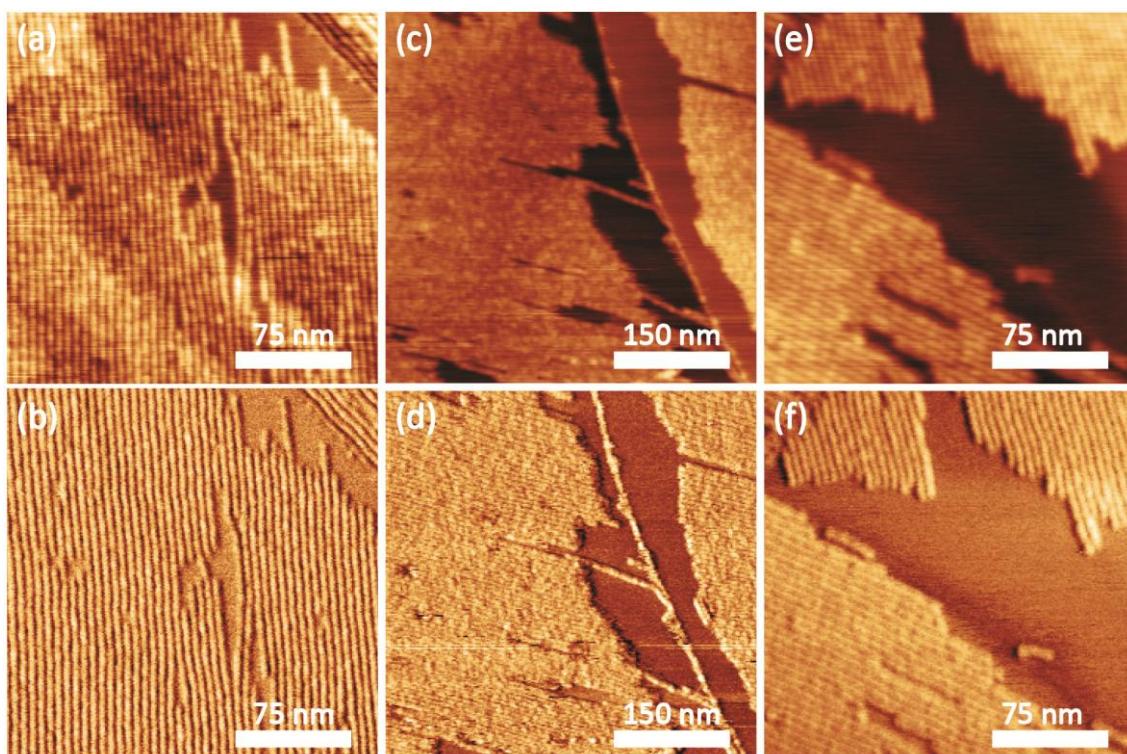
**Figura 5.1** – ZnO crescido em OPA/HOPG. (a) imagem de topografia mostrando degraus de HOPG cobertos por domínios de OPA após 10 ciclos de ALD para depositar ZnO. Escala em z: 3,3 nm. (b) imagem de fase<sup>1</sup>, que mostra com mais clareza a orientação dos domínios, que mantiveram sua estrutura em listras após a deposição. (c) imagem de topografia após 20 ciclos de ALD, mostrando crescimento irregular. Escala em z: 2,0 nm.

Primeiramente, foram feitos 10 ciclos de exposição aos precursores H<sub>2</sub>O e DEZ, a 70°C. O pulso foi de 0,015 segundos e a purga de 60 segundos. A amostra foi deixada 10 minutos no reator antes do processo ser iniciado. A figura 5.1 (a) mostra uma imagem de topografia e (b) de contraste de fase, evidenciando os domínios de OPA, que mantiveram sua estrutura após a deposição de ZnO. As listras características dessa amostra (ver capítulo 3) continuam presentes. Uma amostra submetida a 20 ciclos nas mesmas condições exibe crescimento não homogêneo de ZnO, como pode ser visto na figura 5.1(c). O crescimento irregular se deve à fisissorção de precursores que começam a nuclear crescimento desordenado nos ciclos seguintes. Isso pode ser evitado aumentando a temperatura de crescimento ou o tempo de purga.

Foram feitos testes em diferentes temperaturas e ciclo por ciclo para avaliar o crescimento do óxido. Foi observado usando AFM que a altura dos domínios de OPA+ZnO satura em torno de 1 nm, mesmo que mais ciclos sejam feitos depois. Para tentar contornar esse fato foi utilizado um recurso para aumentar o tempo de contato do precursor DEZ e a amostra: a válvula de exaustão da câmara foi fechada antes do pulso de DEZ e foi mantida assim por 10 segundos após o pulso. Após esse tempo, a válvula foi aberta e a câmara foi purgada por 90 segundos. O pulso de H<sub>2</sub>O foi feito

<sup>1</sup> O microscópio usado neste trabalho é um modelo antigo e as imagens de fase têm escala em z em Volts, pois o sinal do *lock-in* não é convertido em grau. A escala da fase só importa para as raras aplicações quantitativas em que é usada e não traz nenhuma informação útil aqui e, portanto, será omitida.

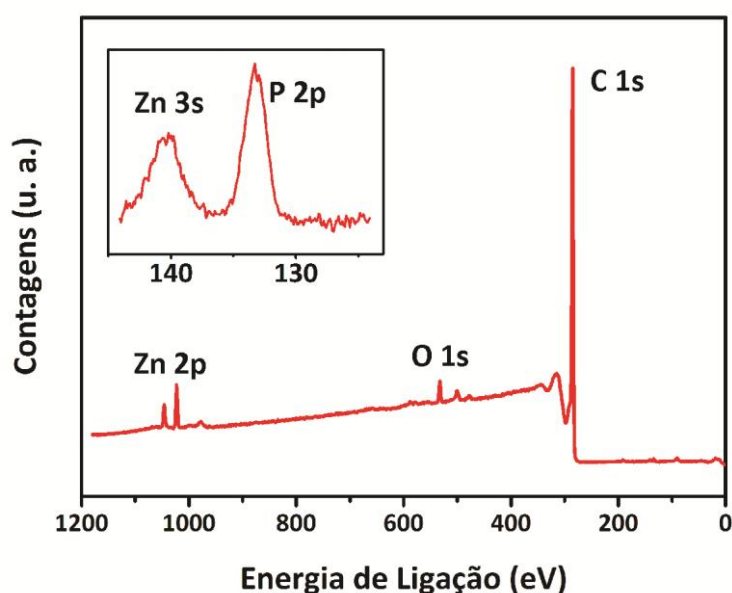
como anteriormente, aumentando o tempo de purga para 75 segundos para evitar crescimento heterogêneo.



**Figura 5.2** – Testes de crescimento de ZnO. (a) imagem de topografia (escala em z: 1 nm) e (b) de contraste de fase de OPA depositado em grafite, submetido a 1 ciclo de ALD para crescimento de ZnO. Temperatura de crescimento 75°C. (c) imagem de topografia (escala em z: 3 nm) e (d) constraste de fase de uma amostra exposta a 5 ciclos de ALD a 90°C. (e) imagem de topografia (escala em z: 2 nm) e (f) constraste de fase de uma amostra exposta a 15 ciclos (em 3 passos de 5 ciclos) de ALD a 110°C.

As amostras na figura 5.2 foram crescidas usando o procedimento descrito acima. O crescimento saturou também por volta de 1 nm. A altura média do domínio na figura 5.1 (a) é 0,5 nm. Essa imagem foi feita após um único ciclo de ALD a 70°C. As imagens (c) e (d) foram feitas após 5 ciclos consecutivos de ALD a 90°C e a altura média do domínio é 1,0 nm. Em (e) e (f), a amostra foi submetida a três deposições de ALD com 5 ciclos cada (15, no total), a 110°C. A altura do domínio também é, em média, 1,0 nm. O teste mostrou que o crescimento do óxido satura independente do tempo de exposição ao DEZ e da temperatura de deposição. Por outro lado, foi visto que o sistema suporta deposições em uma faixa ampla de temperaturas. Para investigar esse comportamento, foram feitas medidas de XPS.

Os gráficos das figuras 5.3 e 5.4 mostram os resultados para o XPS. A figura 5.3 mostra o espectro para uma amostra de OPA em HOPG exposta a cinco ciclos de ALD com DEZ/H<sub>2</sub>O (sem fechar a válvula de exaustão). É possível identificar os picos provenientes de carbono, oxigênio, zinco e fósforo (ver detalhe). Desta forma, é possível saber que o OPA sobrevive ao processo de deposição por ALD e que o zinco está sendo incorporado a amostra. Foi usado um *spot* de 500 μm de diâmetro para provar a maior área possível.



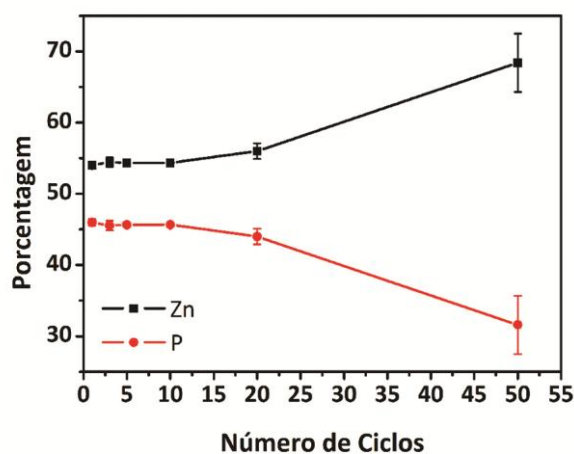
**Figura 5.3** – XPS de uma amostra de HOPG funcionalizada com OPA e exposta a 5 ciclos de ALD para deposição de ZnO. A calibração do instrumento foi conferida usando o pico C 1s, que ocorre em 285 eV. Foi feito também um zoom na região do pico Zn 2p (não mostrado aqui) para estabelecer a posição do pico Zn 2p<sub>3/2</sub> e foi encontrado 1022,6 eV, condizente com formação de Zn-O.

Para avaliar o crescimento do óxido, uma amostra foi submetida a ciclos consecutivos de ALD (1, 2, 2, 5, 10, 30 totalizando 1, 3, 5, 10, 20 e 50 ciclos). Entre cada passo, foram feitas imagens de AFM e medidas de XPS. A porcentagem relativa de P e Zn foi calculada da seguinte forma [22]:

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum I_i/S_i'} \quad (5.1)$$

na qual  $C_x$  é a concentração de um elemento,  $I_x$  é a intensidade de um determinado pico do elemento (geralmente o mais intenso),  $S_x$  é o fator de sensibilidade atômica

para cada pico (valor fornecido no manual) e o somatório do denominador é feito entre todos os elementos que deseja-se relacionar.



**Figura 5.4** – XPS de uma amostra de HOPG funcionalizada com OPA e exposta sucessivos ciclos de ALD para deposição de ZnO. Deposições feitas a 80°C, com 75 segundos de purga.

Foram provadas cinco regiões diferentes na amostra em cada passo e o resultado está no gráfico da figura 5.4. Nele, é possível ver que a variação da porcentagem de Zn e P é pequena se o número de ciclos seguidos for menor que 10. Apenas entre 10 ciclos totais e 20 ciclos totais vê-se uma variação significativa. Essa variação se torna ainda maior entre 20 ciclos e 50 ciclos (30 ciclos consecutivos). Isso não se deve ao crescimento ordenado de ZnO, mas sim a efeitos de fisissorção, que se tornam significativos após um número de ciclos mesmo com tempos de purga maiores, para temperaturas que a molécula suporta bem. De fato, em temperaturas baixas o suficiente, é possível crescer óxidos até mesmo no grafite ou grafeno por fisissorção dos precursores, mas esses filmes não são homogêneos. A aparência da amostra após 50 ciclos é semelhante a da figura 5.1(c).

Sobre um substrato de vidro ou de silício com camada de óxido nativa, a taxa de deposição de ZnO por ALD é da ordem de 1,5 Å/ciclo [3,23]. Após 50 ciclos, seria esperada uma espessura de 7,5 nm de ZnO sobre as monocamadas, o que não foi observado. Um extenso estudo foi feito para a deposição de ZnO em grafeno epitaxial coberto com PCDA [3,5]. Neste estudo foram usados, além de AFM e XPS, espectroscopia por fluorescência de raio-X e GISAXS (*Grazing-Incidence Small-Angle X-Ray Scattering*). Ficou claro que o átomo de zinco incorporado no primeiro ciclo de ALD

se liga ao grupo carboxílico dessa molécula. As cadeias alquílicas são inertes e não reagem com os precursores de ALD.

Apesar de o OPA ter um grupo capaz de iniciar a reação de ALD a mais que PCDA, a hipótese levantada na referência [3] também deve se aplicar aqui: o zinco geralmente faz duas ligações. Nesse caso, cada átomo deve se ligar a dois oxigênios do grupamento fosfônico e não restam sítios reativos para continuar a reação no próximo passo. A proporção dos átomos de zinco e fósforo encontrada por XPS é de aproximadamente 1:1. Para ácidos carboxílicos misturados em solução com metais divalentes, é visto que o metal interage com o grupamento ácido ionizado, provavelmente formando uma ligação iônica entre duas moléculas. Esses dímeros de moléculas coordenadas com um átomo de metal podem ser depositados por *spin coating*, formando domínios em HOPG muito semelhantes aos vistos para a molécula pura e para OPA e PCDA. A proporção reportada na literatura é de um átomo de metal para duas moléculas. Neste caso, apesar da ligação não ser iônica, podemos fazer um paralelo e encontramos uma proporção mais alta de zinco, pois a cabeça fosfônica possui uma hidroxila a mais que o grupamento carboxílico.

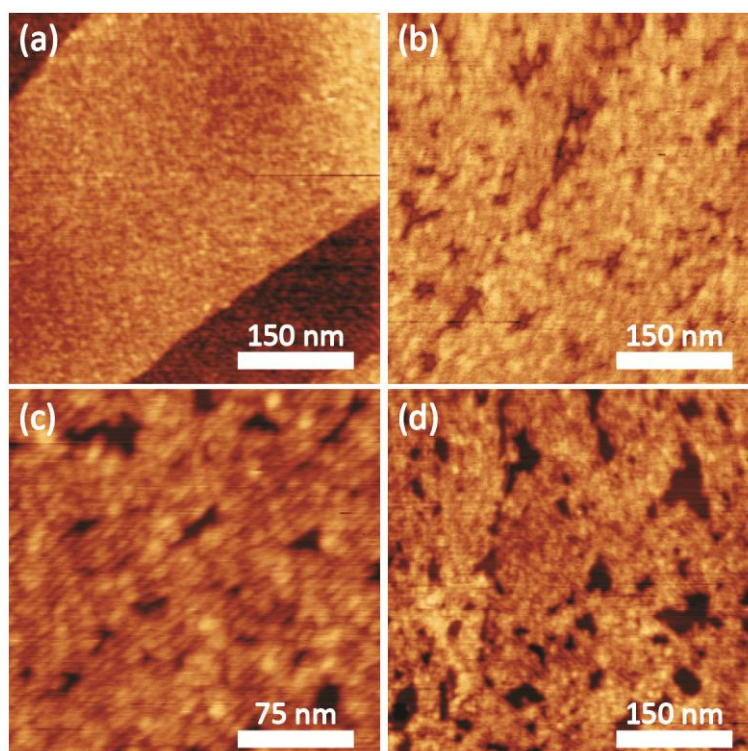
Na seção seguinte, serão apresentados resultados para óxidos onde o crescimento não preserva a organização do OPA.

### **5.3.2 – Crescimento de $Al_2O_3$ , $ZrO_2$ e $HfO_2$ em Grafite Funcionalizado com OPA**

A figura 5.5 sumariza os resultados para o crescimento usando Al (a), Hf (b) e Zr (c - d). Para o alumínio, foi visto que o primeiro ciclo já é suficiente para provocar crescimento desordenado de óxido, destruindo a organização das moléculas e provocando o aparecimento de grãos. A imagem da figura 5.5(a) foi feita após cinco ciclos de TMA- $H_2O$  a  $60^\circ C$ , com tempo de purga de 180 segundos, pulsos de 0,015 segundos e tempo inicial de aquecimento de 1800 segundos. Foram feitos testes em outras temperaturas, até  $80^\circ C$ , e o comportamento manteve-se o mesmo. Foram feitos também testes com outro precursor de alumínio, o TEA (trietilalumínio), sem alteração nos resultados.



Para o háfnio também foi vista perda de organização da rede de OPA durante a deposição. A imagem da figura 5.5(b) mostra uma amostra submetida a cinco ciclos. Em termos de preservar a organização, o melhor resultado obtido após o zinco foi com zircônio, como visto nas figuras 5.5 (c - d). Um ciclo (c) preserva razoavelmente bem a organização em listras do OPA. A espessura do filme é de  $\sim 0,7$  nm. Para 5 ciclos (d), já são observadas distorções e crescimento de grãos. A espessura desse filme é de  $\sim 2,0$  nm.



**Figura 5.5** – Testes de crescimento com outros precursores. (a) imagem de topografia (escala em z: 2,5 nm) de OPA depositado em grafite, submetido a 5 ciclos de ALD para crescimento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Temperatura de crescimento  $60^\circ\text{C}$ . (b) imagem de topografia (escala em z: 4 nm) de uma amostra exposta a 5 ciclos de ALD a  $100^\circ\text{C}$  para crescimento de  $\text{HfO}_2$ . (c) imagem de topografia (escala em z: 2,5 nm) de uma amostra exposta a 1 ciclo de ALD para crescimento de  $\text{ZrO}_2$  a  $100^\circ\text{C}$ . (d) imagem de topografia (escala em z: 4 nm) de uma amostra exposta a 5 ciclos de ALD para crescimento de  $\text{ZrO}_2$  a  $100^\circ\text{C}$ .

Esses filmes levam a distorções na rede de OPA. Uma hipótese é que a causa seja simplesmente efeitos estéricos do crescimento do óxido. Outro fator a ser considerado é que mesmo essas deposições sendo feitas a temperaturas consideradas baixas para ALD [23], essas temperaturas são suficientes para dar mobilidade às moléculas de OPA

fisissorvidas na superfície do grafite [24]. Os testes com TMA e DEZ foram feitos também em um filme de ácido melíssico ( $C_{30}H_{60}O_2$ ), um ácido carboxílico linear com 30 átomos de carbono. Os resultados obtidos foram os mesmos: saturação do crescimento para DEZ e crescimento desorganizado para TMA. Apesar do peso molecular dessa molécula (452,8 g/mol) ser maior que o do OPA (334,5 g/mol), ela pareceu ser menos resistente ao aquecimento na câmara de ALD. O tempo necessário para degasar e estabilizar a temperatura antes do processo começar (geralmente 10 minutos) já era suficiente para diminuir consideravelmente a cobertura do filme. Estudos futuros podem ser feitos para quantificar esse feito e estudar a estabilidade térmica das monocamadas destas moléculas puras e funcionalizadas com ZnO.

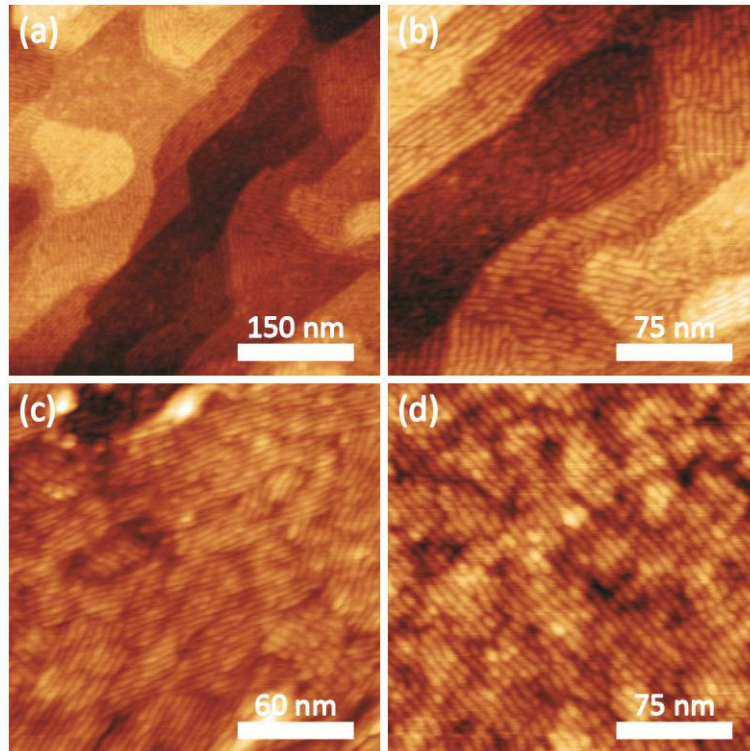
Esse efeito de desorganização com o crescimento de  $Al_2O_3$  também foi visto em amostras decoradas com PCDA [3]. Essa molécula tem um grupo diacetileno em sua cadeia e esse grupo pode polimerizar com o de moléculas vizinhas se exposto à radiação UV [3,5]. Essa polimerização aumenta a resistência do filme a deposição de  $Al_2O_3$ , mas como ela não é completa, não é o suficiente para obter grandes domínios funcionalizados com óxidos e organizados em listras.

### 5.3.3 – Grafeno Nanoestruturado

Os estudos de *etching* de grafeno descritos no capítulo 4 foram aplicados a amostras de grafeno funcionalizadas com OPA+ZnO. Foram feitos testes em dois conjuntos de amostras de grafeno crescido por CVD e transferido para silício e mais de uma dezena de conjuntos de amostras de grafeno esfoliado, empregando *etching* por RIE ( $O_2$ ) e *plasma etching* (Ar e  $O_2$ ). Foi feita também uma amostra em grafeno epitaxial. Essa amostra tem a vantagem de ter grafeno de alta qualidade cobrindo totalmente a superfície (regiões de mono e bicamadas) [6]. O grafeno cobre os degraus de SiC, tendo uma morfologia um tanto semelhante a do HOPG. Os grafenos esfoliados e de CVD são amostras mais fáceis de caracterizar com espectroscopia Raman, por isso foram empregados. O grafeno crescido por CVD tem área grande, cobrindo todo o substrato. Mas não é monocristalino e tem resíduos do processo de transferência. O grafeno esfoliado é limpo (depois do tratamento no forno) e de alta qualidade, mas são flocos esparsos pelo substrato. Como ainda é impossível combinar todas as



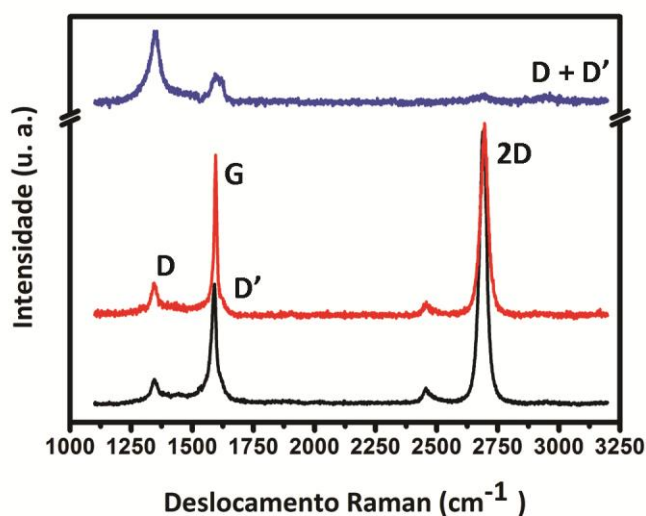
vantagens dos diferentes tipos de crescimento de grafeno em um único método, foram feitas amostras nos três tipos. A figura 5.6 mostra imagens de AFM de grafeno funcionalizado com OPA+ZnO (5 ciclos): grafeno epitaxial (a - b), grafeno CVD (c) e grafeno esfoliado (d).



**Figura 5.6** – Amostras de grafeno funcionalizadas com OPA e 5 ciclos de deposição de ZnO. (a) amostra de grafeno epitaxial, mostrando a aparência da superfície desta amostra. Escala em z: 6nm (b) *zoom* mostrando com mais detalhes os domínios de OPA+ZnO. Escala em z: 4 nm. (c) amostra de grafeno crescido por CVD e transferido para óxido de silício. Os domínios de OPA nessa amostra são menores pois ela tem uma densidade maior de defeitos e resíduos dos polímeros usados no processo de transferência. Escala em z: 7 nm. (d) amostra de grafeno esfoliado, com apenas um domínio cobrindo a região varrida. Escala em z: 3 nm.

O *etching* dos diferentes tipos de grafeno levou a resultados um pouco diferentes, mas o caso mostrado para amostra de grafeno CVD na figura 5.7 sumariza bem os achados mais importantes. O espectro preto foi feito na amostra como foi recebida (transferida para Si/SiO<sub>x</sub>). O grafeno crescido por CVD apresenta uma densidade de defeitos bem maior que o grafeno esfoliado, conforme indicado pela presença da banda D. Após a deposição de OPA e ZnO (15 ciclos, neste caso), modificações causadas principalmente por dopagem são vistas (espectro vermelho).

Após o etching com RIE usando  $O_2$  por 10 segundos (que são suficientes para remover inteiramente uma amostra de monocamada de grafeno esfoliado) há modificações grandes no espectro, como pode ser visto na figura 5.7 (espectro azul). As amostras de controle (sem OPA nem DEZ ou só com OPA) não apresentam mais sinal Raman. Ou seja, a deposição de ZnO, mesmo com crescimento saturando, é suficiente para proteger parte do grafeno dos íons do RIE. Com o uso dessa máscara, obtém-se um tipo de grafeno nanoestruturado semelhante ao reportado na referência [3]. Não há evidência no espectro Raman nem nas imagens de AFM que a integridade da máscara seja mantida em uma área de dezenas de nanômetros, levando a crer que ao mesmo tempo em que ela é suficiente para proteger o grafeno, ela não é robusta o suficiente para suportar o processo de *etching* mantendo sua posição, possibilitando a obtenção de nanofitas bem definidas em vez de grafeno nanoestruturado. Esforços continuam sendo feitos no grupo do Prof. Hersam para desenvolver por combinação de SAMs com ALD uma máscara suficientemente robusta.



**Figura 5.7** – Espectros Raman de uma amostra de grafeno crescido por CVD e transferido para  $Si/SiO_x$  e funcionalizado com OPA+ZnO. O espectro preto foi feito antes da funcionalização, o vermelho depois e o azul após a amostra ser submetida a RIE com  $O_2$ .

## 5.4 Conclusões do Capítulo 5

Neste capítulo foram apresentados resultados obtidos durante o estágio-sanduíche. Foi estudada a deposição de óxidos metálicos por ALD em grafeno e grafite funcionalizados com OPA e Ácido Melíssico. Foi visto que ZnO pode ser depositado por

essa técnica sem atrapalhar a ordem das moléculas, mas seu crescimento ordenado é limitado e após um grande número de ciclos, torna-se heterogêneo. Outros óxidos destroem a organização da rede molecular.

O conjunto OPA+ZnO pode ser usado como máscara para RIE e *plasma etching*, levando a obtenção de grafeno nanoestruturado.

## 5.5 – Referências do Capítulo 5

- [1] Y. Xuan, Y. Q. Wu, T. Shen, M. Qi, M. A. Capano, J. A. Cooper, P. D. Ye, *Applied Physics Letters* **92** (2008).
- [2] X. R. Wang, S. M. Tabakman, H. J. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 8152 (2008).
- [3] Justice M. P. Alaboson, *Nanopatterning and Characterization of Inorganic Films Grown by Atomic Layer Deposition on Silicon and Graphene Substrates*. Tese de Doutorado, Northwestern University, **2012**.
- [4] J. M. P. Alaboson, Q. H. Wang, J. D. Emery, A. L. Lipson, M. J. Bedzyk, J. W. Elam, M. J. Pellin, M. C. Hersam, *ACS Nano* **5**, 5223 (2011).
- [5] J. M. P. Alaboson, C.-H. Sham, S. Kewalramani, J. D. Emery, J. E. Johns, A. Deshpande, T. Chien, M. J. Bedzyk, J. W. Elam, M. J. Pellin, M.C. Hersam, *Nano Letters* (2013).
- [6] V. K. Sangwan, D. Jariwala, S. A. Filippone, H. J. Karmel, J.E. Johns, J. M. P. Alaboson, T. J. Marks, L. J. Lauhon, M. C. Hersam, *Nano Letters* **13**, 1162 (2013).
- [7] A. Deshpande, C. H. Sham, J. M. P. Alaboson, J. M. Mullin, G. C. Schatz, M. C. Hersam, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 16759 (2012).
- [8] X. Liang, Y.-S. Jung, S. Wu, A. Ismach, D. L. Olynick, S. Cabrini, J. Bokor, *Nano Letters* **10**, 2454 (2010).
- [9] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rep.-Rev. Sec. Phys. Lett.* **473**, 51 (2009).
- [10] S. Ryu, J. Maultzsch, M. Y. Han, P. Kim, L. E. Brus, *ACS Nano* **5**, 4123 (2011).
- [11] G.g Liu, Y. Wu, Y.-M. Lin, D. B. Farmer, . A. Ott, J. Bruley, A. Grill, P. Avouris, D. Pfeiffer, A. A. Balandin, C. Dimitrakopoulos, *ACS Nano* **6**, 6786 (2012).
- [12] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, *Science* **319**, 1229 (2008).
- [13] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. S., X. Feng, K. Muellen, R. Fasel, *Nature* **466**, 470 (2010).
- [14] M. Batzill, *Surface Science Reports* **67**, 83 (2012).
- [15] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [16] M. Y. Han, B. Ozyilmaz, Y. B. Zhang, P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 4 (2007).
- [17] L. Jiao, L. Zhang, L. Ding, J. Liu, H. Dai, *Nano Res.* **3**, 387 (2010).
- [18] M. Sprinkle, M. Ruan, Y. Hu, J. Hankinson, M. Rubio-Roy, B. Zhang, X. Wu, C. Berger, W. A. de Heer, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 727 (2010).
- [19] L. Yang, C.-H. Park, Y.-W.Son, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007).
- [20] Y.-W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006).

- [21] D. Necas, P. Klapetek, *Cent. Eur. J. Phys.* **10**, 181 (2012).
- [22] John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, Kenneth D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. (Physical Electronics, Eden Prairie, Minn, 1995).
- [23] E. Guziewicz, I. A. Kowalik, M. Godlewski, K. Kopalko, V. Osinniy, A. Wojcik, S. Yatsunenkov, E. usakowska, W. Paszkowicz, M. Guziewicz, *Journal of Applied Physics* **103**, 033515 (2008).
- [24] Giselle Nogueira Fontes, *Sistemas Orgânicos Auto-Construídos Formados por Ligações de Hidrogênio*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, **2006**.

# Capítulo 6

Caracterização de Cristais  
Inorgânicos Crescidos sobre  
Bicamadas Auto-  
Construídas Usando  
Microscopias de Varredura  
por Sonda e Eletrônica

Neste capítulo serão descritos os resultados da caracterização de cristais inorgânicos por microscopia de varredura por sonda (SPM) e microscopia eletrônica. Estes cristais formaram-se pela imersão de um substrato de titânio funcionalizado com OPA (*Octadecylphosphonic Acid*) em uma solução contendo cálcio e fósforo. A combinação das técnicas permitiu a obtenção de informações sobre a estrutura da bicamada depositada, rugosidade do filme de titânio, tamanho dos cristais inorgânicos, estrutura e composição. Esse trabalho será publicado no artigo “*Characterizing Inorganic Crystals Grown on Organic Self-Assembled Bilayers with Scanning Probe and Electron Microscopies*, submetido (2013)”.

## 6.1 – Introdução

Microscopia eletrônica e microscopia de varredura por sonda são largamente empregadas na pesquisa devido a sua versatilidade. Essas técnicas, capazes de obter imagens de alta resolução, muitas vezes se complementam e o emprego das duas permite uma caracterização mais completa de amostras [1,2].

No estudo das monocamadas (**SAMs** – *Self-Assembled Monolayers*) e bicamadas auto-construídas (SABs – *Self-Assembled Monolayers*), o desenvolvimento das técnicas de SPM representou um grande avanço pois permitiu caracterizar a topografia da amostra, medir espessura das camadas, obter imagens de resolução molecular e manipular a superfície com a ponta da sonda (para testar a resistência do filme, por exemplo [3]) [4,5]. Os microscópios de varredura por sonda geralmente são projetados para varrer distâncias maiores em *xy* do que em *z*. A capacidade de desacoplar a varredura lateral da varredura em *z* possibilita a caracterização precisa da variação de altura da superfície, mesmo que eles sejam muito menores (nanômetros) do que o campo varrido (micrômetros)[6]. Por outro lado, superfícies muito rugosas (centenas de nanômetros), ou curvas ou mesmo superfícies planas com variações de topografia maiores que alguns micrômetros, são amostras complicadas de caracterizar usando a maioria dos microscópios comerciais.

A microscopia eletrônica tem limitações diferentes das mencionadas acima, permitindo varrer áreas maiores, e, quando combinada com técnicas de

espectroscopia por elétrons, fornece informações sobre composição química, além de morfologia.

Tendo tudo isso em vista, neste trabalho combinamos as técnicas de microscopia para avaliar a capacidade de titânio decorado com SABs de OPA em promover o crescimento de cristais inorgânicos de cálcio e fósforo. O substrato escolhido foi o titânio, já que ele e suas ligas são os materiais mais utilizados para implantes ósseos e dentários, devido às suas propriedades (imunidade à corrosão e boa razão entre peso e resistência) [7]. Como a integração do implante ao tecido do paciente é um passo crucial no sucesso da intervenção, superfícies funcionalizadas capazes de promover maior ligação ao tecido biológico e criação de tecido ósseo novo são de grande interesse médico [7-10].

Estruturas auto-construídas de moléculas orgânicas já foram usadas para aumentar a biocompatibilidade do titânio. É sabido que moléculas que contêm grupamentos fosfônicos se ligam bem ao titânio (ao óxido nativo em superfície, mais especificamente) e, ao mesmo tempo, têm afinidade pela hidroxiapatita (HAp), o principal constituinte inorgânico dos ossos [11-14]. Soma-se a isso à capacidade do grupo fosfônico (carregado negativamente em solução aquosa) de atrair íons de cálcio da solução, promovendo a nucleação de HAp [12].

Trabalhos anteriores [11,13,15-17] usaram moléculas contendo grupamentos fosfônicos para conseguir algum dos efeitos mencionados no parágrafo anterior. Mas as moléculas empregadas eram diferentes e estruturalmente mais complexas que o OPA. Sabendo que o OPA forma SABs em óxidos metálicos [14] e outros substratos [18-20] quando depositado a partir de solução, propomos o uso destas estruturas auto-construídas para nuclear o crescimento de HAp a partir de solução e, possivelmente, aumentar a adesão do implante ao tecido do paciente (visto que grupamentos fosfônicos se ligam bem ao titânio e a HAp).

## **6.2 – Detalhes dos Materiais e Métodos**

Os substratos utilizados foram produzidos evaporando termicamente titânio sobre vidro, na sala limpa do DF-UFMG, pelo técnico Antônio de Pádua. Foi feito um



estudo da rugosidade do filme em função da espessura (usando SPM) e daí foi concluído que 20 nm era uma espessura com rugosidade aceitável ( $\sim 0,5$ nm) para a deposição das SABs. Foram escolhidos substratos planos em vez de algo mais parecido com o formato dos implantes para possibilitar as medidas de SPM (tendo em vistas as limitações da técnica descritas na introdução).

As bicamadas de OPA foram produzidas por *spread coating* de solução concentrada (5,0 mM) em etanol. O uso de uma solução concentrada aliado a evaporação rápida do excesso de solvente ( $\sim 5$  segundos) garante a produção de bicamadas em substratos polares [19,21].

As soluções de cálcio e fósforo foram produzidas em água DI (Millipore, resistividade  $18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) pela dissolução de  $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Vetec) e  $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Carlo Erba). A concentração de íons de cálcio final foi 10 mM e a de fósforo 5 mM. As soluções dos sais foram feitas separadamente e misturadas lentamente, sobre agitação constante, para evitar reação e precipitação de material.

Os substratos de teste (titânio com OPA) e de controle (apenas titânio) foram imersos nessa solução e uma vez por semana, um de cada era removido para análise, de forma que oito substratos (metade teste e metade controle) foram testados por vez, com o tempo total do teste sendo quatro semanas. Protocolo semelhante está descrito na literatura [10,22]. As imagens de SPM foram feitas usando um Nanoscope IV MultiMode, da Veeco Instruments (atualmente Bruker). O microscópio foi operado em atmosfera no modo contato intermitente (*tapping*). Foram adquiridas simultaneamente imagens de topografia (**AFM** – *Atomic Force Microscopy*) e contraste de fase (**PCM** – *Phase Contrast Microscopy*). Foram usadas sondas comerciais de silício. Neste trabalho, foi usado o *scanner* J (Veeco Instruments – varredura lateral máxima  $\sim 120\ \mu\text{m}$ ).

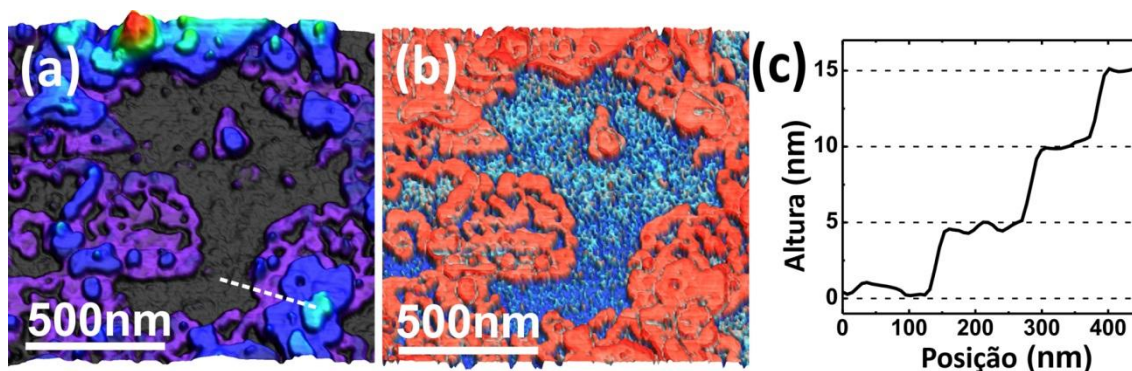
Algumas amostras foram analisadas com microscopia eletrônica. Essas medidas foram feitas no INMETRO (Divisão de Metrologia de Materiais) pelo Dr. Bráulio S. Archanjo e o aluno Thiago L. Vasconcelos. Foi usado um Dual Beam Nova Nanolab 600 (FEI) para identificar por espectroscopia de raios X por dispersão em energia (**EDS** - *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) os aglomerados ricos em Ca-P presentes na

amostra após quatro semanas de imersão. Uma lamela fina destes aglomerados foi produzida [23] para análise por microscopia eletrônica de transmissão (**TEM** – *Transmission Electron Microscopy*) e difração de elétrons. As medidas de TEM, difração de elétrons e EDS quantitativo foram feitas em um microscópio Titan 300 kV (FEI). A análise quantitativa foi feita usando o programa TIA (FEI). Foi removida a radiação de *Bremsstrahlung* e os picos característicos foram identificados no espectro. Eles foram ajustados com uma gaussiana. As concentrações relativas dos elementos foram obtidas usando o método de Cliff-Lorimer, empregando os fatores k, que dão a relação entre concentração e intensidade de sinal para cada elemento [24].

## 6.3 – Resultados

### 6.3.1 – Deposição das SABs de OPA

O método de deposição descrito na seção anterior produz bicamadas que não cobrem completamente o substrato e empilhamentos de bicamadas (ver figura 1.3). O arranjo das moléculas na bicamada é tal que o grupo fosfônico interage com o substrato e fica exposto na superfície livre, com as cadeias alquílicas no interior da SAB, semelhantemente a uma membrana celular de fosfolipídios.



**Figura 6.1** – Deposição de SABs de OPA em titânio. (a) imagem de topografia. (b) imagem de contraste de fase. O substrato aparece azul e as bicamadas aparecem vermelhas. (c) perfil da topografia feito na linha tracejada em (a), mostrando o empilhamento de 3 bicamadas.

A figura 6.1 mostra as imagens de topografia (a) e contraste de fase (b) de uma amostra de SABs de OPA sobre filme de titânio. O substrato pode ser visto em preto na imagem (a) e azul na (b). A diferença de interação sonda amostra detectada pela fase

(b) diferencia o substrato das bicamadas (que aparecem em vermelho, independente do número de camadas já que esse sinal é pouco sensível à topografia) [25].

O primeiro andar de bicamadas aparece em roxo, o segundo em azul escuro, o terceiro em azul claro e os demais em verde e vermelho na imagem 6.1(a). A altura característica de uma bicamada de OPA é 5,0 nm [20,26-28], conforme determinado previamente com AFM e difração de raios-X. O perfil da imagem de topografia feito na linha tracejada é mostrado em 6.1(c). Nele é possível ver três andares de bicamadas empilhadas com sua altura característica e a rugosidade do filme influenciando o perfil de todas as camadas. A cobertura pode ser controlada modificando-se as condições de deposição, todavia, camadas incompletas facilitam as medidas de espessura e determinação do número de camadas.

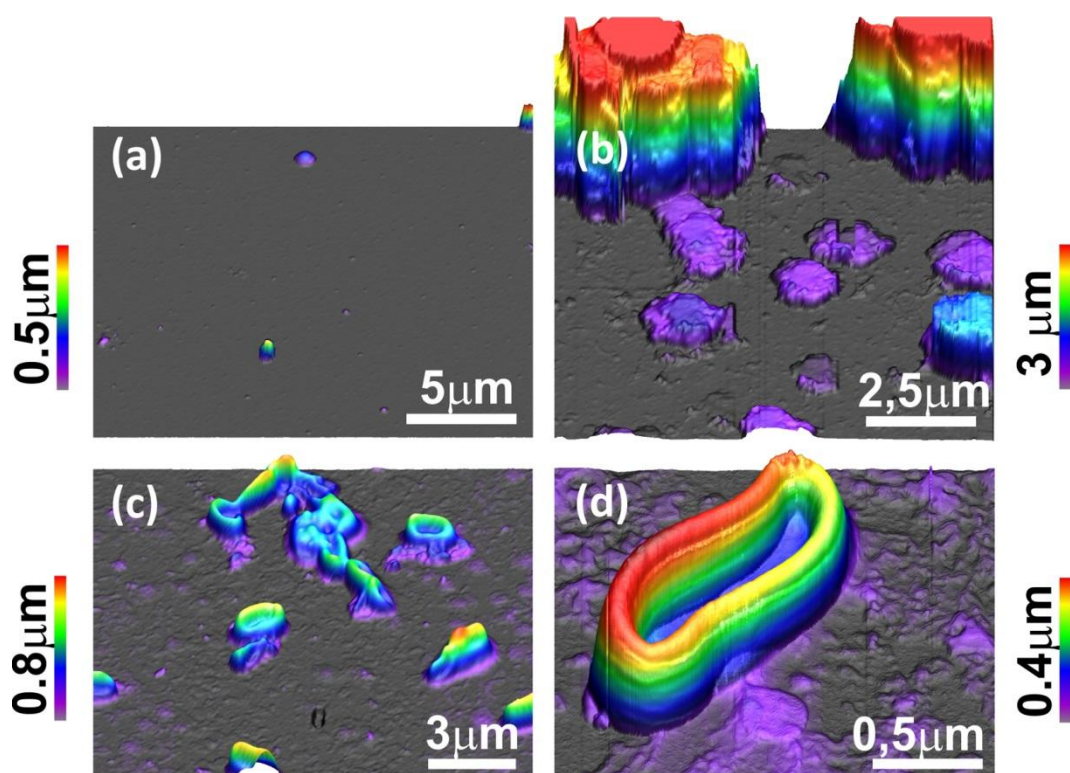
### 6.3.2 – Testes de Imersão

As amostras foram então colocadas em imersão na solução de Ca-P em temperatura ambiente. Após uma semana, não havia muita diferença entre teste e controle. A amostra teste apresentava mais aglomerados de dezenas de nanômetros sobre as bicamadas do que a amostra de controle. Após duas semanas, a diferença tornou-se mais evidente e após quatro semanas, a diferença foi marcante.

A morfologia típica da amostra de controle após quatro semanas de imersão na solução está mostrada na figura 6.2(a). Poucos aglomerados com diâmetros da ordem de 100 nm podem ser vistos sobre o substrato (preto, nessa renderização da imagem de AFM). Nas amostras de teste, cresceram grandes aglomerados de tamanho da ordem de micrômetros, no limite da extensão do *scanner*. A figura 6.2(b) mostra uma imagem desses aglomerados. Na segunda semana, os aglomerados já estão presentes, como pode ser visto na figura 6.2(c). Eles são menores após quatro semanas e têm formatos delicados, com paredes cercando uma cavidade oca. A figura 6.2(d) mostra em mais detalhes um desses aglomerados na amostra teste de duas semanas. Esse tipo de estrutura não aparece nas amostras de controle.

As escalas de cor em z foram deixadas nessa projeção tridimensional das imagens de topografia para chamar atenção para a diferença de tamanho entre as

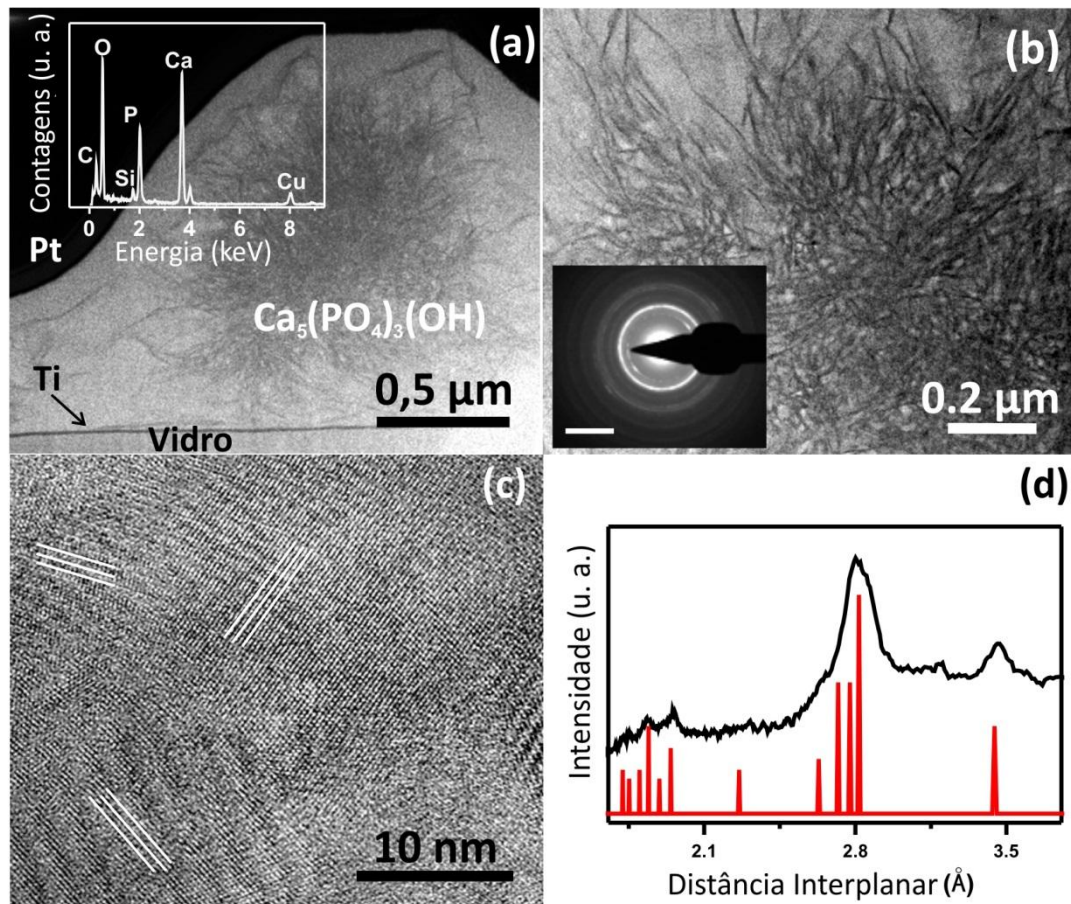
estruturas presentes nas partes (a) e (b) da figura. Essa diferença mostra que o substrato funcionalizado com OPA é muito mais eficiente para promover o crescimento desses aglomerados, vistos nas amostras de teste a partir da segunda semana. Além disso, os aglomerados ocos vistos em 6.3(c) são encontrados em algumas regiões da amostra de teste após quatro semanas de imersão. Pode-se supor que sejam um estágio intermediário no crescimento dos grandes aglomerados vistos na parte (b) da figura.



**Figura 6.2** – Análise feita com AFM nas amostras após diferentes períodos de imersão. (a) amostra de controle após quatro semanas, exibindo apenas alguns aglomerados pequenos. (b) amostra de teste funcionalizada com OPA após quatro semanas de imersão. A diferença entre teste e controle é marcante. Grandes aglomerados de micrômetros de espessura podem ser vistos nessa imagem. (c) amostra de controle após duas semanas de imersão, mostrando os aglomerados ocos que surgem entre a primeira e a segunda semana de imersão. (d) detalhe de (c).

Para caracterizar os aglomerados que surgiram na amostra-teste após quatro semanas de imersão, medidas de TEM e EDS foram feitas.

### 6.3.3 – Medidas de TEM e EDS: Estrutura e Composição



**Figura 6.3** – Caracterização da HAP. (a) imagem de TEM de um corte de um aglomerado, mostrando a proteção de platina, a camada de titânio e o substrato de vidro. O detalhe mostra dados de EDS. (b) Imagem de magnificação maior de TEM da estrutura dendrítica da HAP. O detalhe mostra a difração de elétrons dessa região (barra de escala  $4 \text{ nm}^{-1}$ ). (c) imagem de alta resolução de TEM da região central da imagem em (b). Linhas brancas foram desenhadas para facilitar a visualização dos planos atômicos periódicos. (d) gráfico mostrando o perfil da difração de elétrons (linha preta) obtido do detalhe em (b). As linhas vermelhas são intensidades normalizadas (picos com intensidade maior que 15%) de dados de raio-X [29].

A figura 6.3 resume os resultados obtidos com técnicas de microscopia eletrônica. Na parte (a) vê-se uma imagem de TEM de um corte de um aglomerado. É possível ver que ele possui uma estrutura dendrítica em seu interior, mostrada em mais detalhes na parte (b). O gráfico no detalhe de (a) mostra o espectro de EDS da estrutura, possibilitando a identificação de seus constituintes. Usando o método de Cliff-Lorimer, as proporções de Ca, P e O (picos mais intensos) podem ser obtidas. O resultado está mostrado na tabela I. Esses valores concordam com os esperados para

HAp:  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ . A pequena diferença entre a razão esperada e medida de oxigênio se deve a efeitos de fluorescência, dado que a energia de excitação do oxigênio é baixa e isso aumenta a probabilidade de absorção de raios-X gerados por outros elementos.

Padrões de difração de elétrons e imagens de alta resolução de TEM (HRTEM) foram adquiridos no meio da região dendrítica da mostra em (b). O detalhe em (b) mostra o padrão de difração. A imagem de alta resolução de (c) mostra a estrutura policristalina dos aglomerados com cristalitos de tamanho aproximado 10-40 nm. Em (d), vê-se a comparação entre o perfil do padrão de difração de elétrons (em preto) obtido do detalhe em (b) e dados de raios-X para HAp (em vermelho) [29]. Novamente, a concordância é grande e permite a identificação dos aglomerados como estruturas policristalinas de HAp.

**Tabela I** – Razões entre os elementos encontradas a partir da análise da medida quantitativa de EDS e valores esperados para HAp

Razão	Ca/P	P/O	Ca/O
EDS	0.60±0.06	0.19±0.03	0.31±0.05
HAp	0.60	0.23	0.38

Do que foi discutido acima, fica claro o potencial do titânio decorado com OPA para promover a deposição de HAp, o principal componente inorgânico dos ossos. Como não foram feitos teste *in vivo*, é impossível afirmar com certeza que esse método melhora a integração de implantes com o tecido dos pacientes. Por outro lado, essa técnica é barata, simples e rápida e os resultados dos testes de imersão são promissores. As bicamadas têm boa aderência ao titânio e baixa solubilidade em água, permanecendo depositadas nos substratos mesmo após as quatro semanas de imersão. Além disso, o solvente usado foi etanol, de baixa toxicidade, também importante para o planejamento de futuros testes *in vivo*.

## 6.4 – Conclusões do Capítulo 6

Bicamadas de OPA foram depositadas em substratos cobertos com filme de titânio com camada nativa de óxido. Essas amostras (teste) foram imersas em solução contendo cálcio e fósforo juntamente com amostras sem funcionalização (apenas com o filme de titânio - controle). Foi observado que as amostras testes, após quatro semanas de imersão, apresentam cristais inorgânicos muito maiores e mais numerosos que as amostras de controle. SPM foi usada para caracterizar as amostras de bicamadas, rugosidade do filme de titânio e tamanho dos depósitos inorgânicos. A microscopia eletrônica complementou os dados, fornecendo informações sobre composição e estrutura dos cristais que nos permitiram identificá-los como hidroxiapatita (HAp), principal componente da matriz óssea.

Acreditamos que esse seja um método rápido e simples que pode aumentar a biocompatibilidade de implantes metálicos. Mas testes *in vivo* precisam ser feitos para avaliar esse potencial. Finalmente, foi visto que as técnicas de microscopia eletrônica e SPM se complementam, e o emprego de ambas possibilitou uma caracterização completa das amostras estudadas.



## 6.5 – Referências do Capítulo 6

- [1] Bharat Bhushan, Harald Fuchs, Sumio Hosaka, *Applied scanning probe methods*. (Springer - Verlag, Berlim, 2004).
- [2] Peter J. Goodhew, John Humphreys, Richard Beanland, *Electron Microscopy and Analysis*. (Taylor & Francis, New York, 2001).
- [3] B. R. A. Neves, M. E. Salmon, E. B. Troughton, P. E. Russell, *Nanotechnology* **12**, 285 (2001).
- [4] Abraham Ulman, *Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. (Academic Press, San Diego, 1991).
- [5] J. T. Woodward, D. K. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 10944 (1996).
- [6] B. R. A. Neves, M. E. Salmon, P. E. Russell, E. B. Troughton, *Microsc. microanal.* **5**, 413 (1999).
- [7] A. Nanci, J. D. Wuest, L. Peru, P. Brunet, V. Sharma, S. Zalzal, M. D. McKee, *J. Biomed. Mater. Res.* **40**, 324 (1998).
- [8] V. Karageorgiou, D. Kaplan, *Biomaterials* **26**, 5474 (2005).
- [9] P. Yarlagadda, M. Chandrasekharan, J. Y. M. Shyan, *Bio-Medical Materials and Engineering* **15**, 159 (2005).
- [10] B. Zhao, H. Hu, S. K. Mandal, R. C. Haddon, *Chem. Mat.* **17**, 3235 (2005).
- [11] N. Adden, L. J. Gamble, D. G. Castner, A. Hoffmann, G. Gross, H. Menzel, *Langmuir* **22**, 8197 (2006).
- [12] J. Galezowska, E. Gumienna-Kontecka, *Coord. Chem. Rev.* **256**, 105 (2012).
- [13] C. Viornery, Y. Chevolot, D. Leonard, B. O. Aronsson, P. Pechy, H. J. Mathieu, P. Descouts, M. Gratzel, *Langmuir* **18**, 2582 (2002).
- [14] W. Gao, L. Dickinson, C. Grozinger, F. G. Morin, L. Reven, *Langmuir* **12**, 6429 (1996).
- [15] R. Barbucci, E. Arturoni, G. Panariello, C. Di Canio, S. Lamponi, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **98A**, 157 (2011).
- [16] P. H. Mutin, G. Guerrero, A. Vioux, *J. Mater. Chem.* **15**, 3761 (2005).
- [17] C. Viornery, H. L. Guenther, B. O. Aronsson, P. Pechy, P. Descouts, M. Gratzel, *J. Biomed. Mater. Res.* **62**, 149 (2002).
- [18] G. N. Fontes, B. R. A. Neves, *Langmuir* **21**, 11113 (2005).
- [19] G. N. Fontes, R. L. Moreira, B. R. A. Neves, *Nanotechnology* **15**, 682 (2004).
- [20] B. R. A. Neves, M. E. Salmon, P. E. Russell, E. B. Troughton, *Langmuir* **17**, 8193 (2001).
- [21] Giselle Nogueira Fontes, *Sistemas Orgânicos Auto-Construídos Formados por Ligações de Hidrogênio*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, **2006**.



- [22] E. E. da Silva, H. H. M. Della Colleta, A. S. Ferlauto, R. L. Moreira, R. R. Resende, S. Oliveira, G. T. Kitten, R. G. Lacerda, L. O. Ladeira, *Nano Res.* **2**, 462 (2009).
- [23] P. F. Siles, B. S. Archanjo, D. L. Baptista, V. L. Pimentel, J. Joshua Yang, B. R. A. Neves, G. Medeiros-Ribeiro, *Journal of Applied Physics* **110** (2011).
- [24] G. Cliff, G. W. Lorimer, *Journal of Microscopy-Oxford* **103**, 203 (1975).
- [25] J. P. Cleveland, B. Anczykowski, A. E. Schmid, V. B. Elings, *Applied Physics Letters* **72**, 2613 (1998).
- [26] Giselle Nogueira Fontes, *Estudo de propriedades estruturais e térmicas de bicamadas de OPA*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, **2002**.
- [27] G. N. Fontes, A. Malachias, R. Magalhaes-Paniago, B. R. A. Neves, *Langmuir* **19**, 3345 (2003).
- [28] M. Pauli, M. C. Prado, M. J. S. Matos, G. N. Fontes, C. A. Perez, M. S. C. Mazzoni, B. R. A. Neves, A. Malachias, *Langmuir* **28**, 15124 (2012).
- [29] A. Balamurugan, J. Michel, J. Faure, H. Benhayoune, L. Wortham, G. Sockalingum, V. Banchet, S. Bouthors, D. Laurent-Maquin, G. Balossier, *Ceramics-Silikaty* **50**, 27 (2006).

# Capítulo 7

## Conclusões e Perspectivas

## 7.1 – Conclusão Geral

Neste trabalho mostramos a versatilidade das estruturas auto-contruídas como método de modificação das propriedades das superfícies. Para o sistema OPA e TPA em grafeno, foi visto que há formação de um cristal molecular bidimensional que mantém registro com o substrato. A orientação deste cristal, que pode ser detectada com AFM, serve para determinar a orientação cristalográfica do grafeno subjacente. A determinação direta desta orientação é complicada, visto que é necessário fazer uma imagem de resolução atômica. Os cristais de OPA e TPA formam domínios com periodicidade interna de, respectivamente, 5,0 e 4,2 nm, muito mais fáceis de serem detectadas numa medida de AFM padrão.

Mostramos ainda que há uma transferência de carga bem definida entre molécula e grafeno, induzindo uma dopagem tipo-p da ordem de  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  no grafeno. Para grafeno depositado sobre bicamadas verticais de OPA, essa transferência de carga é uma ordem de magnitude menor. Foi proposto um modelo que explica esse fenômeno. Ainda sobre o estudo de materiais bidimensionais, foi visto que o OPA também forma um cristal no nitreto de boro hexagonal, podendo ser usado também neste caso para determinar a orientação cristalográfica do floco.

Durante o estágio-sanduíche, foi visto que a funcionalização de grafeno com OPA pode ser usada para a deposição de óxidos metálicos por ALD. O ZnO apresenta saturação do crescimento, enquanto outros óxidos estudados não apresentam saturação, mas interferem na ordem da molécula sobre o substrato. A combinação OPA+ZnO foi usada como máscara para litografia e foi produzido grafeno nanoestruturado. As condições de *etching* para grafeno foram otimizadas para plasma *etching* e RIE com  $\text{O}_2$  e Ar. O uso de AFM trouxe informações adicionais às obtidas com microscopia óptica e espectroscopia Raman, permitindo concluir que para a completa remoção de uma monocamada de grafeno e seus resíduos é necessário um tempo maior de *etching* do que indicado pelas outras técnicas.

Por fim, foi visto que a funcionalização de substratos de titânio com bicamadas de OPA promove um aumento significativo da deposição de hidroxiapatita a partir de solução de cálcio e fósforo. Uma combinação de técnicas de microscopias de varredura

por sonda e eletrônica foi usada para caracterizar essas amostras, permitindo obter informações complementares.

## 7.2 – Perspectivas

As perspectivas do trabalho são de dois tipos: trabalhos que podem ser expandidos ou estendidos a outras amostras e trabalhos que foram iniciados, mas não foram concluídos por questões de tempo. Podemos citar as seguintes, entre as perspectivas mais importantes:

**Funcionalização de grafeno com moléculas orgânicas:** encontrar uma molécula capaz de dopar o grafeno tipo-n é mais desafiador do que tipo-p. Cálculos preliminares com moléculas de ácidos fosfônicos modificadas com flúor, feitas pelo grupo de estrutura eletrônica, mostraram que elas são capazes de dopar o grafeno tipo-n. O estudo da deposição destas moléculas foi iniciado e contamos atualmente com dois tipos disponíveis, conhecidos como ácido fluorfosfônico C10 e C12. Elas são semelhantes aos ácidos fosfônicos discutidos anteriormente, porém, na primeira, 10 dos 12 carbonos tiveram os átomos de hidrogênio da cadeia alquílica trocados por átomos de flúor (e 12 dos 14 da segunda).

As estruturas formadas por essas moléculas foram investigadas com AFM e o resultado preliminar indica que a molécula forma domínios com listras que não mantêm o mesmo registro com o substrato visto para o OPA. Mais testes para esclarecer as estruturas formadas e as condições ótimas de deposição são necessários. Medidas de espectroscopia Raman ajudarão a investigar a transferência de carga. Por fim, a medida de um dispositivo de grafeno funcionalizado poderá ser feita. Se for comprovada a dopagem tipo-n, dispositivos como junções p-n podem ser fabricados por meio de funcionalização de grafeno com moléculas orgânicas.

Os esforços para a obtenção de **nanofitas de grafeno** usando ALD em moléculas orgânicas continuam no grupo do professor Hersam. Além disso, amostras de grafeno epitaxial foram trazidas para investigar se a presença de padrões criados por litografia ou oxidação anódica local (feita com a ponta de AFM) podem contribuir para o **controle do tamanho dos domínios de OPA**. A ideia surgiu uma vez que padrões são

usados com frequência para guiar a deposição de copolímeros de bloco e é observado nas imagens de AFM que domínios provavelmente começam a nuclear a partir de bordas nos degraus de grafite e defeitos.

Quanto à **deposição de hidroxiapatita**, um trabalho futuro que depende de colaboração com pesquisadores da área de biologia é fazer testes *in vivo* da funcionalização do OPA como meio de aumentar a osteogênese sobre implantes.

# Apêndices

Apêndice A – Lista de Abreviaturas

Apêndice B – Lista de Publicações  
da Tese

## Apêndice A – Abreviaturas

AFM	Microscopia de Força Atômica – <i>Atomic Force Microscopy</i>
ALD	Deposição por Camada Atômica – <i>Atomic Layer Deposition</i>
CVD	Deposição Química em Fase de Vapor – <i>Chemical Vapor Deposition</i>
DEZ	Dietilzinco
DFT	Teoria do Funcional da Densidade – <i>Density Functional Theory</i>
EDS	Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia – <i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>
FFT	Transformada Rápida de Fourier – <i>Fast Fourier Transform</i>
HAp	Hidroxiapatita
h-BN	Nitreto de Boro Hexagonal
HOPG	Grafite Pirolíticamente Altamente Ordenado – <i>Highly Ordered Pyrolytic Graphite</i>
HRTEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução – <i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i>
LDA	Aproximação da Densidade Local – <i>Local Density Approximation</i>
OcPA	Ácido Octilfosfônico – <i>Octylphosphonic Acid</i>
OPA	Ácido Octadecilfosfônico – <i>Octadecylphosphonic Acid</i>
PCM	Microscopia de Contraste de Fase – <i>Phase Contrast Microscopy</i>
RIE	Corrosão Iônica Reativa – <i>Reactive Ion Etching</i>
SAB	Bicamadas Auto-Construída – <i>Self-Assembled Bilayer</i>
SAM	Monocamadas Auto-Construída – <i>Self-Assembled Monolayer</i>
SPM	Microscopia de Varredura por Sonda – <i>Scanning Probe Microscopy</i>
STM	Microscopia de Varredura por Tunelamento – <i>Scanning Tunneling Microscopy</i>
TDEAHf	Tetrakis(dietilamido)háfênio
TDMAZr	Tetrakis(dimetilamido)zircônio

TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão – <i>Transmission Electron Microscopy</i>
TMA	Trimetilalumínio
TPA	Ácido Tetradecilfosfônico – <i>Tetradecylphosphonic Acid</i>
UHP	Ultra-Alta-Pureza – <i>Ultra-High-Purity</i>
XC	Troca e Correlação – <i>Exchange Correlation</i>
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X – <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>



## Apêndice B – Lista de Publicações da Tese

[1] Mariana C. Prado, Regiane Nascimento, Luciano G. Moura, Matheus J. S. Matos, Mario S. C. Mazzoni, Luiz G. Cancado, Helio Chacham, Bernardo R. A. Neves, *Two-Dimensional Molecular Crystals of Phosphonic Acids on Graphene*. ACS Nano 5, 394 (2011).

[2] Muriel de Pauli, Carlos A. Perez, Mariana C. Prado, Douglas H. C. Araujo, Bernardo R. A. Neves, Angelo Malachias, *Energy dispersive X-ray reflectivity applied to the study of thermal stability of self-assembled organic multilayers: Results on phosphonic acids*. Synthetic Metals 161, 2521 (2012).

[3] Josencler L. R. Ferreira, Daniela M. Barros, Laura A. Geracitano, Gilberto Fillmann, Carlos E. Fossa, Eduardo A. de Almeida, Mariana C. Prado, Bernardo R. A. Neves, Mauricio V. B. Pinheiro, Jose M. Monserrat, *In vitro exposure to fullerene C60 influences redox state and lipid peroxidation in brain and gills from Cyprinus carpio (Cyprinidae)*. Environmental Toxicology and Chemistry 31, 961 (2012).

[4] Muriel de Pauli, Mariana C. Prado, Matheus J. S. Matos, Giselle N. Fontes, Carlos Alberto Perez, Mario S. C. Mazzoni, Bernardo R. A. Neves, Angelo Malachias, *Thermal Stability and Ordering Study of Long- and Short-Alkyl Chain Phosphonic Acid Multilayers*. Langmuir 28, 15124 (2012).

[5] Mariana C. Prado, Deep Jariwala, Tobin J. Marks, Mark C. Hersam, *Optimization of graphene dry etching conditions via combined microscopic and spectroscopic analysis*. Applied Physics Letters 102, 193111 (2013).

[6] Mariana C. Prado, Bráulio S. Archanjo, Thiago L. Vasconcelos, Luiz O. Ladeira, Bernardo R. A. Neves, *Characterizing Inorganic Crystals Grown on Organic Self-Assembled Bilayers with Scanning Probe and Electron Microscopies*. **Submetido**.