



Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

Ingrid David Barcelos

Estudo de propriedades estruturais e óticas
de heteroestruturas formadas com
materiais bidimensionais

Tese de Doutorado

Agosto 2015

Ingrid David Barcelos

Estudo de propriedades estruturais e óticas
de heteroestruturas formadas com
materiais bidimensionais

Orientador: Prof. Ângelo Malachias de Souza

Co-orientador: Prof. Rodrigo Gribel Lacerda

Co-orientador (sanduíche): Dr. Christoph Deneke

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação
em Física da Universidade Federal de Minas Gerais, como
requisito parcial à obtenção do título de DOUTOR EM FÍSICA.

Agosto 2015



"Somos do tamanho dos nossos SONHOS."
Fernando Pessoa



Dedico essa tese à minha mãe e ao Alisson.

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer à minha mãe que batalhou arduamente para que eu pudesse estudar, me ensinou a ser forte, ir atrás dos meus objetivos e NUNCA desistir. Ao meu padrasto Hamilton por me amparar todas as vezes que precisei. Tenho certeza que vocês estão muito orgulhosos com essa conquista.

Ao meu pai, madrasta Didi e minhas caçulas Yara e Isabela.

A minhas irmãs e amigas: Yasmin, Gabi e Priscila que longe ou perto sempre se fizeram presente, me apoiando e me fazendo sorrir!

A minha grande família, avós, tios, primos, sobrinhos e minhas afilhadas que de alguma forma me proporcionaram ótimos momentos.

Ao meu querido orientador (mais orientador que querido) Ângelo Malachias pelo exemplo profissional e excelente orientação. Muito obrigada por estar sempre presente, pelos conselhos, organização e pela paciência. Por se preocupar com a minha formação como cientista, sempre exigindo que eu desse o meu melhor. Pelas risadas infinitas e pela amizade ao longo desses anos.

Ao meu co-orientador Rodrigo Gribel muito obrigada por ter aberto as portas do laboratório de Nanomateriais pra mim em 2006 e me acompanhado e incentivado ao longo de todos esses anos, com certeza isso mudou o rumo da minha vida.

Ao Christoph Deneke pela orientação no período que estive em Campinas sempre solícito, atencioso, eficiente e empolgado com a pesquisa.

Ao Luciano Moura pelas discussões e ajuda com o Raman, além da amizade e horas intermináveis de medidas e risadas.

Ao Raul Freitas, Francisco Maia e Thiago Miguel pesquisadores do LNLs pela ajuda e colaboração na linha de IR.

A galera do Lab. de Nanomateriais: Leonardo Campos, pela ajuda durante a iniciação científica você é um exemplo de trabalho e dedicação; ao Daniel Bretas pela ajuda e paciência com o PECVD; à Ive, querida, por ouvir milhares de vezes minha choradeira e sempre me fazer sorrir; ao Além pelas discussões científicas muitas vezes por e-mail que contribuíram muito para essa tese; ao Welyson e Gustavo pela ajuda e colaboração com o crescimento do grafeno; aos Viviany e Evandro pelas ideias e incentivo no começo do doutorado e aos demais membros que de alguma forma contribuíram pra essa tese: Andreij, Edrian, Grasião, Leonel, Diego, Thiago Cunha, Thiago IC, Erick, Luiz Orlando e André Ferlauto.

Ao pessoal do Lab. de STM: ao Rogério Paniago pelas discussões científicas ou não, e por se preocupar com a minha formação; Ao Gustavo Sáfar pelas conversas e colaborações; Lucas e Muriel pelas divertidas medidas em Campinas, Thaís pela ajuda no STM, Lorena com o ALD e a Bárbara Rosa com a fotoluminescência.

Ao pessoal do LCS do LNNano em Campinas: Evandro, Carlos, Ailton, Saimon e Yoshi e ao Sidnei do LMA.

Ao Sérgio por nos apresentar todos os dias com sua sabedoria, sempre disposto a resolver todos os problemas, sua ajuda foi fundamental.

Ao Pádua o grande responsável por fazer com que as coisas estejam sempre funcionando na sala limpa com rabugentice ou sem, rs.

Ao pessoal do Raman: Bruno, Rafael (Hobbit) e Cristiano Fantini pelas medidas e discussões.

Aos meus amigos queridos que não desistiram de mim depois de tanta recusa aos convites para sair durante o doutorado: Gabi (minha irmã e melhor amiga) pela cumplicidade e companheirismo; Mary (flor de maio) por se fazer presente mesmo com toda a nossa correria diária; Rosana você é um exemplo de dedicação e trabalho, obrigada pelos momentos maravilhosos que passamos juntas. Você e o Rerrison tem um lugar reservado no meu coração; Clarice você é sem dúvida minha amiga mais maluca, sempre me fazendo parecer tão careta; Juan que me atura desde o ensino médio mesmo eu sendo a preta mais enrolada do mundo; Danielle e Diego comigo desde a 3ª série, tanta história pra contar. Juliana e Jordana minhas companheiras de graduação, pós-graduação e pra todo sempre. Quantas risadas e noites de estudo! Não tenho dúvida que vocês são o melhor presente que a física me deu. Tiago Campolina sempre ao meu lado nas horas que chorei e sorri, seu sorriso diário sempre iluminando meus dias. A amizade de vocês significa muito pra mim.

As meninas da física: Regiane (pitinha) companheira de fofocas e risadas, Ligia com o melhor abraço que alguém pode dar, Lídia pela doçura e serenidade, Bárbara Rosa tão querida e parceira, vocês fizeram meus dias com certeza mais alegre.

Aos colegas da pós: Emilson (ZN é nois), Hakob, Duduzim, Tiago, Wendell, Davi, Tassius, Matheus, De Barba, Eliel, Mangos, Tutu, Erico, Henrique, Verônica (a maluca que divide sala comigo), Bárbara flor, Ana, Alana, Alejandro, Paulinha, Iemini, Tchê...Enfim, à todos aqueles que me proporcionaram momentos agradáveis ao longo desses quatro anos.

Aos professores: Mario Sérgio, Leandro Malard, Jaferson K. L. da Silva, Daniel Elias, Ricardo Wagner e Juan Carlos pela contribuição seja com excelentes cursos na pós, conversas científicas e colaboração.

As agências de fomento: CAPES, CNPq, FAPEMING e INCT.

Ao galão da massa que me deu muitas alegrias, achei até que eu não ia “guenta”!!!

E por fim e não menos importante ao Alisson Cadore a pessoa a quem dedico essa tese, meu grande companheiro de jornada, o melhor que alguém poderia ter. Sem seu apoio, companheirismo, cobranças e inúmeros finais de semana de medidas e trabalho essa tese não seria a mesma. Você transformou os meus 4 árduos anos de doutorado em dias leves e mais felizes. Obrigada pelas viagens, churrascos e pelo imenso amor e carinho. Não tenho palavras pra agradecer tudo que você fez por mim!

A todos o meu muito obrigada!

Resumo

Nesta tese apresentamos a fabricação de heteroestruturas formadas a partir de materiais bidimensionais com a finalidade de estudar suas propriedades estruturais e ópticas. Os resultados mostram que é possível integrar materiais bidimensionais em heteroestruturas com interfaces bem definidas. Duas metodologias independentes foram utilizadas. A primeira metodologia consiste no enrolamento de filmes finos para fabricar micro- e nano-tubos de InGaAs/Cr/grafeno. Neste sistema estudamos as interações e as propriedades estruturais de mono- e multicamadas de grafeno inseridas em heteroestruturas com simetria cilíndrica. Fomos capazes de recuperar os valores para as constantes elásticas do grafeno por meio de um método que impõe uma curvatura homogênea e não-local e mostramos que os efeitos apenas de curvatura não modificam a assinatura Raman do grafeno até um limite inferior de raio da ordem de 600 nm.

A segunda metodologia utiliza um sistema de transferência discreta de camadas atômicas de materiais bidimensionais esfoliados micromecanicamente, formando heteroestruturas de Van der Waals (VdW) de grafeno/nitreto de boro hexagonal (hBN). Apresentamos um estudo das propriedades ópticas destas estruturas com ênfase nos efeitos devido à polaritons utilizando a técnica de espalhamento de infravermelho por microscopia de campo próximo (IR s-SNOM). Ao menos duas classes diferentes de propagação de polaritons são conhecidas em sistemas grafeno/hBN: plasmons-polaritons de superfície (SPP ou SP^2) no grafeno, e fônons-polaritons hiperbólicos (HPP ou HP^2) no hBN. Aqui relatamos a observação de uma hibridização destes modos, resultando em modos próprios da heteroestrutura grafeno/hBN. Estes modos serão designados por plasmon-fônons polaritons de superfície (SPPP) e são produzidos por oscilações coerentes da densidade de elétrons no grafeno e vibrações da rede do hBN.

Abstract

In this thesis we describe the fabrication of two-dimensional material heterostructures for the study of structural and optical properties. Our results show that it is possible to build heterostructures with well-defined interfaces in which two-dimensional materials are integrated. Two independent methods were used. The first method consists in rolling thin films to produce InGaAs/Cr/Graphene micro- and nanotubes. In such system the interactions and structural properties of single and multilayer graphene inserted into cylindrical heterostructures are investigated. We were able to retrieve elastic constant values for graphene through a method that imposes homogeneous and non-local curvature. We show that curvature effects solely do not modify the Raman signature of graphene down to a lower limit of 600 nm radius.

The second method uses a discrete atomic layer transfer system that is used to build Van der Waals heterostructures of exfoliated two-dimensional materials such as graphene on hexagonal boron nitride (hBN). We present scattering-scanning near-field optical microscopy (s-SNOM) results in the infrared region that allow the study of optical properties of these structures with emphasis on the effects generated by polaritons. Two distinct polariton propagation phenomena are well known in the graphene/hBN system: (i) surface plasmon-polaritons (SPP or SP^2) on graphene and hyperbolic phonon-polaritons (HPP or HP^2) on hBN. We describe the observation of mode hybridization, resulting on specific graphene/hBN heterostructure modes. These modes are named surface plasmon-phonon polaritons (SPPP) and are induced by electron density oscillations on graphene and lattice vibrations on hBN.

Índice

Resumo	<i>i</i>
Abstrat	<i>ii</i>
Introdução.....	1
Capítulo 1 – Propriedades de materiais bidimensionais.....	7
1.1 Grafeno.....	8
1.1.1 Métodos de produção.....	9
1.1.2 Estrutura cristalina.....	11
1.1.3 Estrutura eletrônica.....	12
1.1.4 Propriedades mecânicas.....	14
1.1.5 Fônons.....	16
1.1.6 Plasmons.....	21
1.1.6.1 Plasmons-Polaritons de superfície.....	22
1.2 Nitreto de Boro hexagonal (hBN).....	23
1.2.1 Métodos de produção.....	24
1.2.2 Estrutura cristalina	24
1.2.3 Estrutura eletrônica	25
1.2.4 Material Hiperbólico natural.....	26
1.2.4.1 Fônos-Polaritons hiperbólicos	27
Capítulo 2 - Propriedades elásticas de filmes finos.....	31
2.1 Lei de Hooke Generalizada	31
2.2 Formação de estruturas tubulares a partir de filmes contínuos.....	39
2.3 Minimização da energia elástica	44
2.4 Teoria da Elasticidade Linear (solução analítica)	46
Capítulo 3 - Técnicas e métodos experimentais.....	54
3.1 Litografia ótica	54
3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	57
3.3 Raios-x	58
3.3.1 Refletividade de raio-x	59

3.3.2	Difração de raio-x	62
3.4	Espectroscopia Raman	64
3.4.1	Teoria Clássica do Efeito Raman	65
3.4.2	Setup Experimental	66
3.5	Sistema de transferência de camadas atômicas	67
3.6	Espectroscopia de infravermelho	69
3.6.1	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	70
3.6.2	Espalhamento de Infravermelho por espectroscopia de campo próximo (IR s- SNOM)	71
Capítulo 4 – Interações e propriedades estruturais de grafeno em heteroestruturas radiais		75
4.1	Crescimento de grafeno por CVD	75
4.2	Transferência do grafeno CVD.....	78
4.3	Fabricação dos microtubos Cr/InGaAs/grafeno.....	79
4.4	Análise da espessura de cromo	81
4.5	Análise dos raios de curvatura	82
4.6	Extraindo constantes elásticas de sistemas tubulares	85
4.7	Espectroscopia Raman e strain interfacial	87
4.8	Microtubos com multicamadas de grafeno	91
4.9	Análise dos raios de curvatura	94
4.10	Extraindo constantes elásticas de sistemas tubulares	95
4.11	Espectroscopia Raman	97
4.12	Difração de raio-x	99
Capítulo 5 - Polaritons em heteroestruturas de grafeno/hBN		103
5.1	Fabricação da heteroestrutura grafeno/hBN	105
5.2	Acoplamento plasmon - fônon polaritons de superfície em heteroestruturas grafeno/hBN	107
5.3	Delocalização de plasmons em grafeno suspenso	113
Capítulo 6 – Conclusões		114
Apêndice A – Teoria Quântica do Espalhamento Raman		117
Referências		120

Introdução

Heteroestruturas formadas com materiais
bidimensionais

Heteroestruturas formadas com materiais bidimensionais

Grande parte do desenvolvimento tecnológico que surgiu da física do estado sólido tem sua origem na fabricação de heteroestruturas semicondutoras. Atualmente, tais estruturas são o objeto de investigação de dois terços de todos os grupos de pesquisa que atuam em física de semicondutores [1]. Isto se deve ao fato de novas propriedades surgirem por alterações na estrutura eletrônica das interfaces de diferentes materiais quando os mesmos são colocados em contato. O aperfeiçoamento da tecnologia de fabricação de heteroestruturas trouxe grandes mudanças em nosso cotidiano. Aparelhos eletrônicos baseados em heteroestruturas são amplamente utilizados em muitas áreas da atividade humana. A vida sem sistemas de telecomunicação que utilizam lasers, diodos emissores de luz (LEDs) e transistores, incluindo os sistemas de televisão por satélite, é dificilmente concebível.

Avanços tecnológicos mais surpreendentes são alcançados quando um novo material, com propriedades e dimensionalidade incomuns, é descoberto. Dentre os exemplos mais conhecidos podemos citar os supercondutores baseados em compostos com ferro, os nanotubos de carbono, o fulereno, o grafeno, os isolantes topológicos e os polímeros condutores. Neste cenário a busca por conceitos e métodos de fabricação de heteroestruturas utilizando novos materiais torna-se uma tendência natural. O número de diferentes estruturas que pode ser obtido alterando-se estratégias de deposição e processamento é praticamente ilimitado e suas propriedades físicas nem sempre facilmente previsíveis. No entanto, através da compreensão das propriedades dos compostos individuais deve-se ser capaz de criar combinações de materiais que possuam propriedades estruturais, eletrônicas e óticas interessantes.

Aplicações inovadoras tornam-se também possíveis com a criação de materiais artificiais que combinam várias propriedades únicas. Já se pode identificar várias áreas-chave onde esse tipo de abordagem terá um forte impacto [2] como, por exemplo, materiais nano-compósitos ultra-fortes, dispositivos eletro-mecânicos e materiais para células solares.

Nesse contexto, desde a descoberta experimental do grafeno [3] e outros cristais bidimensionais (2D) como o nitreto de boro hexagonal (hBN) e o dissulfeto de

molibdênio (MoS_2) iniciou-se um novo e rico campo de pesquisas experimentais na física da matéria condensada. Em paralelo com o estudo das propriedades básicas e únicas que esses materiais de espessura atômica apresentam, um outro campo de pesquisa recente vem ganhando força ao longo dos últimos três anos: heteroestruturas e dispositivos feitos a partir de diferentes cristais 2D.

O trabalho aqui realizado insere-se neste contexto. A proposta desta tese consiste na fabricação de heteroestruturas formadas a partir de materiais bidimensionais com a finalidade de estudar suas propriedades estruturais e óticas, correlacionando-as sempre que possível. O nosso principal desafio é integrar alguns dos materiais descritos acima em heteroestruturas com interfaces bem definidas. Para tal, duas rotas independentes foram utilizadas. A primeira é baseada no enrolamento de filmes finos a partir de camadas auto-posicionadas para fabricar micro e nanotubos de InGaAs/Cr/grafeno, formando estruturas tubulares e compactas de multicamadas. A segunda utiliza um sistema de transferência discreta de camadas atômicas de materiais esfoliados micromecanicamente, formando empilhamentos de materiais bidimensionais conhecidos como heteroestruturas de Van der Waals (VdW) [4].

As estruturas tubulares conhecidas como micro- e nano-tubos enrolados podem ser produzidos a partir de diferentes classes de materiais e combinações de filmes finos [5 - 8]. Esta flexibilidade de escolha conduz a diversas aplicações e oferece a oportunidade de ampliar investigações básicas para novos materiais. Propriedades elásticas e eletrônicas também podem ser exploradas através da produção de tubos. Nas estruturas enroladas o relaxamento de *strain* das camadas pode resultar em uma alteração significativa da estrutura eletrônica dos materiais quando comparados a filmes planos. Podendo modificar propriedades como energias de transição entre níveis eletrônicos confinados nas bandas de valência e condução [9, 10] e a mobilidade dos portadores de carga [11, 12]. Além disso os tubos são candidatos promissores para guias de onda [13] e podem ser usados em microfluídica e estudos de efeitos de capilaridade [14, 15].

A possibilidade de enrolar camadas semicondutoras com alta qualidade cristalina possibilitou também a fabricação de novos dispositivos em escala micrométrica e nanométrica [16]. Micro e nanotubos oferecem uma rota atrativa para a fabricação de elementos eletrônicos mais compactos [17], unidades de armazenamento de energia [18] e sensores [19, 20]. Eles permitem também a incorporação de moléculas orgânicas em dispositivos semicondutores preservando a cristalinidade destes últimos e viabilizando a criação de heterojunções híbridas orgânicos/inorgânicos [21] em uma estrutura radial de multicamadas. Estruturas

tubulares podem ainda ser utilizadas como um ambiente de confinamento para análise da dinâmica de sistemas. Microtubos projetados com materiais transparentes foram utilizados para encapsular células de mamíferos, e por microscopia ótica foi possível investigar o processo de divisão celular em direções pré-determinadas pelo eixo dos tubos [22]. Alguns dos exemplos de aplicações dos micro e nanotubos previamente citados podem ser observados na figura 1.

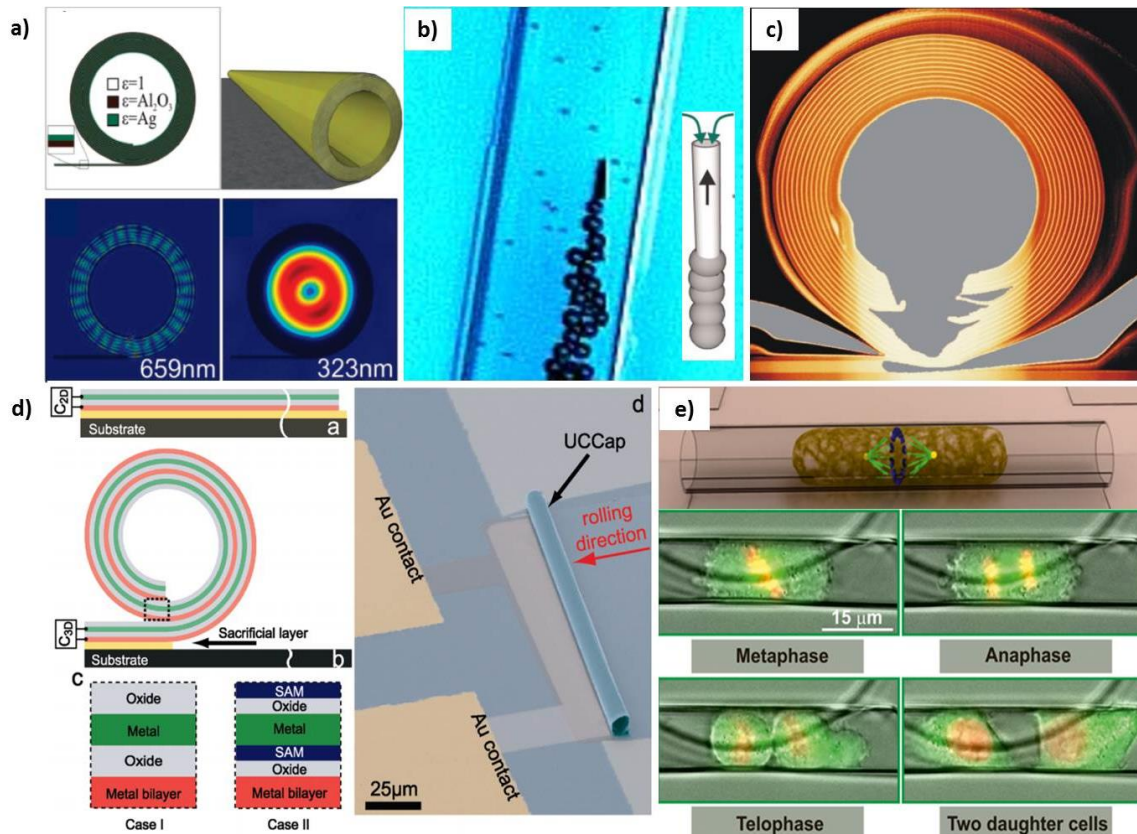


Fig.1: Exemplos de aplicações das estruturas tubulares. (a) Tubos produzidos por materiais com diferentes índices de refração, para serem utilizados como guia de onda [13]. (b) Microtubos formados por materiais que catalisam uma reação química e funcionam como micro-torpedos [23]. (c) Estruturas tubulares utilizadas para a construção de super-redes radiais semiconductor/orgânico [21]. (d) Esquema de produção de nano capacitores ultracompactos inorgânicos e híbridos (orgânicos/inorgânicos) [18]. (e) Microtubos transparentes utilizados para o encapsulamento individual de células e investigação do processo de divisão celular [22].

Para a realização experimental das heteroestruturas de Van der Waals uma monocamada de material bidimensional deve ser posicionada sobre outra monocamada (ou poucas camadas) de um cristal 2D. O empilhamento resultante gera um material artificial montado em uma sequência escolhida com precisão de uma camada atômica, como mostra a figura 2.

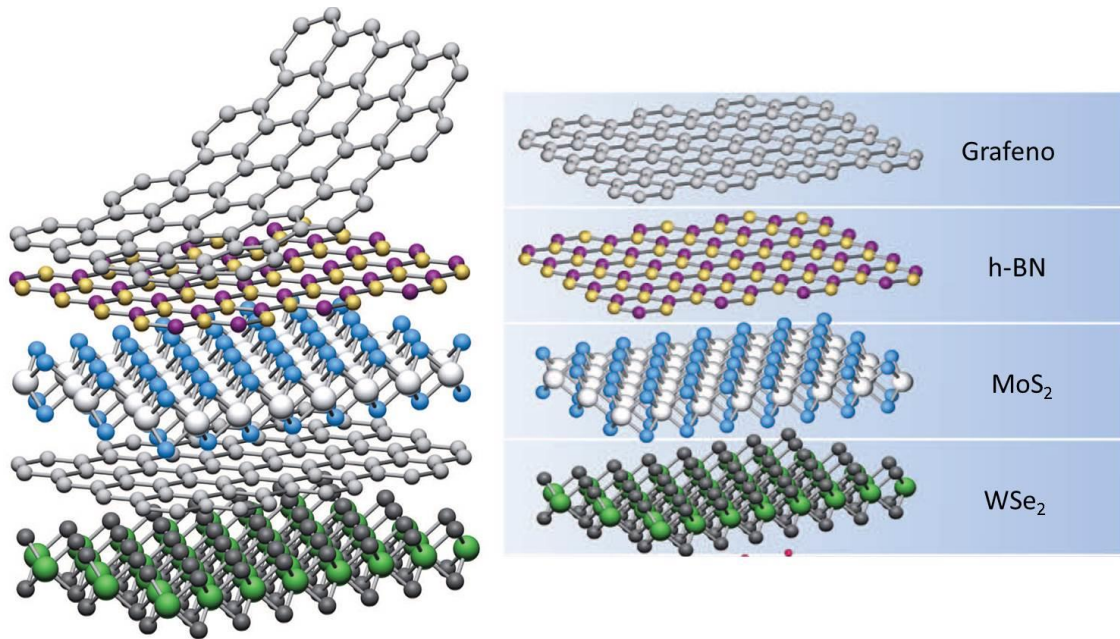


Fig. 2: Ilustração de diversas estruturas bidimensionais e heteroestruturas formadas com elas, conhecidas como heteroestruturas de Van de Waals. Figura adaptada de [4].

Nestas estrutura ligações covalentes fortes proporcionam estabilidade no plano enquanto forças de Van der Waals, relativamente fracas, são suficientes para manter a estrutura do empilhamento. A principal vantagem desta abordagem é a capacidade de criar heteroestruturas a partir de materiais 2D que poderão executar várias funções (mecânicas, eletrônicas e óticas) simultaneamente. Alguns grupos de pesquisa têm trabalhado nesta linha e exemplos podem ser observados na figura 3.

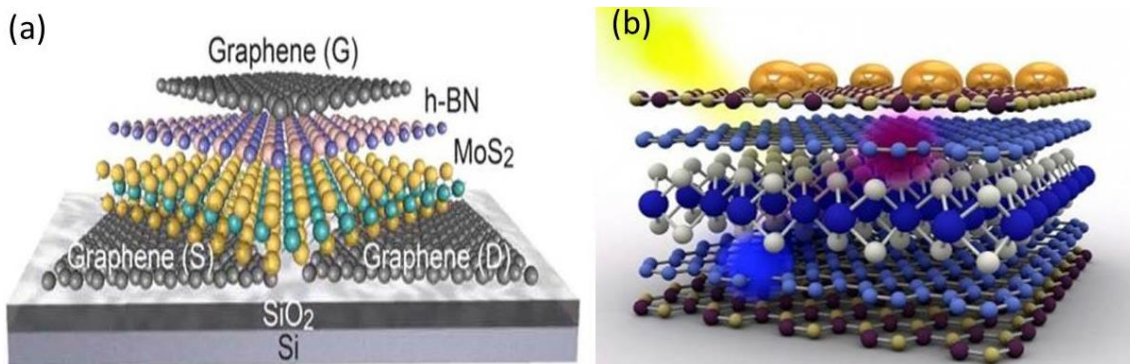


Fig. 3: Exemplos de heteroestruturas formadas a partir de materiais bidimensionais. (a) Pesquisadores do Berkeley Lab fabricaram o primeiro transistor de efeito de campo totalmente 2D a partir de camadas de MoS₂, hBN e grafeno unidos por ligação de Van der Waals [24]. (b) pesquisadores das universidades de Manchester e Singapura combinaram folhas de grafeno com camadas monoatômicas de metais de transição dicalcogenados para construir o painel solar mais fino já realizado. Imagem retirada de [25].

Esta tese foi organizada em 6 capítulos. No capítulo 1, descreveremos os materiais bidimensionais aqui estudados – grafeno e hBN – e suas principais características estruturais, eletrônicas, óticas, bem como os métodos para sua produção.

No capítulo 2 trataremos da abordagem teórica do modelo utilizado para extrair informações sobre as propriedades elásticas dos materiais estudados. Com este modelo somos capazes de prever o comportamento do enrolamento de tubos (raio) em função da variação da espessura da camada de Cromo (Cr) depositada e da presença/ausência de grafeno. Podemos extrair constantes elásticas com bastante precisão, gerando uma nova rota para o estudo das propriedades mecânicas de novos materiais bidimensionais. No capítulo 3 apresentaremos as técnicas e métodos experimentais utilizados na fabricação das amostras e na caracterização estrutural e ótica das mesmas.

Os resultados experimentais estão descritos em dois capítulos. O capítulo 4 trata da produção de grafeno CVD envelopado em uma heteroestrutura (semicondutor/grafeno/metálico), formando uma super-rede radial que permite o estudo de suas propriedades estruturais de uma ou poucas camadas de grafeno. O capítulo 5 descreve o estudo de propriedades óticas derivadas de polaritons (modos coletivos originários do acoplamento entre fótons e dipolos elétricos) em heteroestruturas de Van der Waals formadas por grafeno / nitreto de boro hexagonal por espalhamento de infra-vermelho por microscopia de campo próximo (IR s-NOM). Por fim o capítulo 6 descreve nossas considerações finais.

Capítulo 1

Propriedades físicas de materiais bidimensionais

Propriedades físicas de materiais bidimensionais

A descoberta de um novo material traz com ele alguns dos mais produtivos e emocionantes períodos de pesquisa científica e tecnológica. Com um novo material, surgem novas oportunidades para reexaminar velhos problemas, bem como explorar problemas novos. Devido à recente descoberta experimental do grafeno [3] esse material tem sido alvo de muita pesquisa. E como resultado, muitos outros materiais atômica e finos (bidimensionais ou 2D), como hBN e MoS₂, com propriedades distintas do grafeno foram preparados experimentalmente. Atualmente temos diversos materiais bidimensionais como óxidos, isolantes, semicondutores, entre outros [4].

1.1 - Grafeno

O grafeno é formado por uma única camada de átomos de carbono no estado de hibridização sp^2 em uma rede hexagonal bidimensional (2D). Nessa geometria, o carbono tem três elétrons ligados covalentemente com um ângulo de 120° entre as ligações e o quarto elétron ocupa um orbital p_z que é perpendicular ao plano da folha de grafeno, como mostra a figura 1.1.

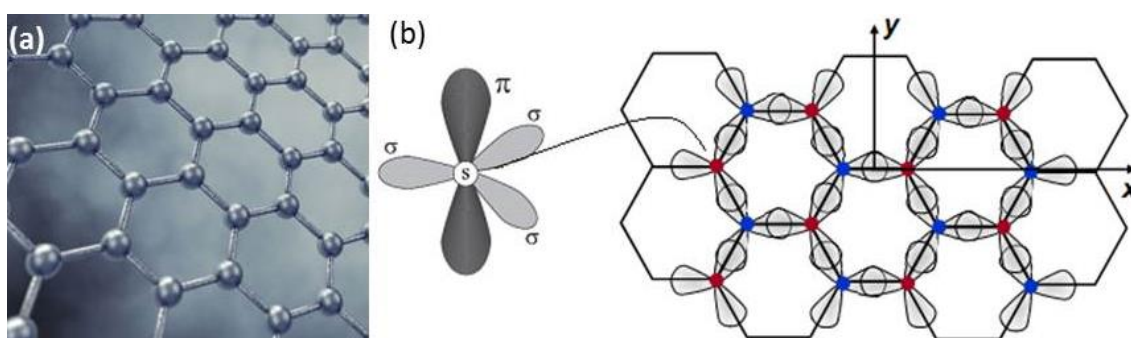


Fig. 1.1: (a) Estrutura cristalina do grafeno: uma folha de átomos de carbono dispostos numa rede hexagonal que tem apenas um átomo de espessura. Imagem retirada de [26]. (b) Configuração espacial dos orbitais eletrônicos do grafeno. Imagem retirada de [27].

Nessa configuração, a ligação covalente C-C “fixa” esses átomos no lugar dando-lhes notáveis propriedades mecânicas. Uma única camada de grafeno é um dos materiais mais rígido conhecido, caracterizado por um elevado Módulo de Young da ordem de 1000 GPa [28- 29].

1.1.1 - Métodos de produção

Na literatura as maneiras mais comuns de se obter monocamadas de grafeno são: esfoliação química [30] e mecânica [3] do grafite, o crescimento epitaxial sobre substratos de carbeto [31] e deposição química na fase vapor (CVD) [32].

O método químico, consiste na imersão do grafite em uma solução química que irá separar as camadas de grafeno umas das outras por oxidação das mesmas. Como resultado: folhas de óxido de grafeno (GO) são produzidas, estas, por sua vez são reduzidas para formar folhas de grafeno. Apesar de se obter uma boa reprodutibilidade, o método de esfoliação química pode criar defeitos irreversíveis nas folhas de grafeno, o que pode diminuir a condutância por até 3 ordens de grandeza em comparação com uma folha de grafeno livre de defeitos [33].

A esfoliação mecânica é a técnica mais barata de obtenção de grafeno, podendo ser realizada em temperatura ambiente. Nesse processo esfolia-se o grafite de alta pureza com uma fita adesiva, e em seguida gruda-se a fita adesiva em um substrato de silício com 100 ou 300 nm de óxido [3]. Nestes dois substratos é possível identificar grafeno e grafite de poucas camadas utilizando um microscópio óptico devido a diferença de contraste entre a amostra e o substrato [34]. Para a transferência pressiona-se a fita com uma pinça por alguns segundos para que o grafeno fique bem aderido no silício. Conforme pode ser observado na figura 1.2 (a).

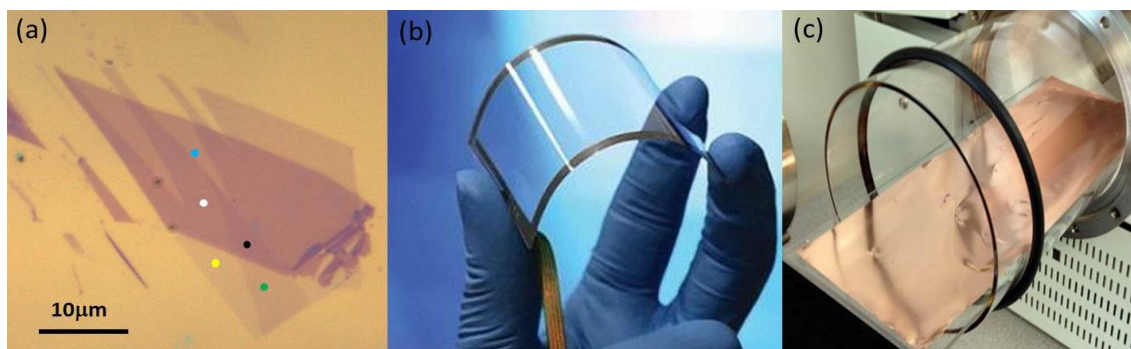


Fig. 1.2: (a) Imagem de microscópio óptico de grafeno esfoliado mecanicamente e transferido para um substrato de silício com 300nm de óxido. Uma, duas, três, quatro e mais camadas de grafeno podem ser observadas na região dos círculos: amarelo, verde, azul, branco e preto, respectivamente. (b) Grafeno em um substrato plástico. Imagem retirada de [35]. (c) Produção de grafeno em uma área de 300cm^2 . Imagem retirada de [36].

A esfoliação mecânica dá origem ao grafeno de melhor qualidade em termos de defeitos estruturais. Entretanto, não é possível prever o formato ou espessura do

grafeno obtido. E portanto, a falta de reprodutibilidade torna esse método inadequado para implementação industrial.

Em outra perspectiva, parte da pesquisa sobre o grafeno tem se concentrado em aumentar a produção, ou seja, ser capaz de se obter grandes áreas de grafeno. O que faz com que o crescimento epitaxial e por CVD sejam as técnicas mais adequadas para tal. No crescimento epitaxial sobre substratos de carbeto, o grafeno é sintetizado pela sublimação de um elemento químico do carbeto, que não seja o carbono. Assim, o carbono remanescente se religa na forma de grafeno. O carbeto mais utilizado é o carbeto de silício (SiC). Neste, o crescimento pode ser feito tanto na face do silício quanto na face do carbono, com características próprias em cada uma das faces [37]. A possibilidade de se obter grafeno a partir de um substrato viabiliza sua aplicação na nano eletrônica, e a grande vantagem deste método é que o carbeto de silício serve como substrato, eliminando assim uma etapa de transferência, como no caso do crescimento por CVD.

Para crescer um filme de grafeno por CVD, uma superfície metálica é colocada dentro de um tubo de quartzo e em sequência dentro de um forno. O crescimento é realizado em atmosfera de argônio e/ou hidrogênio, podendo ser realizado em vácuo [38] ou em pressão atmosférica [39]. Atualmente, o metal mais utilizado é o Cobre (Cu) devido ao seu baixo custo e a sua baixa solubilidade de carbono que torna-o um material ideal para se estudar a cinética de crescimento. Além de Cu e Níquel (Ni), um novo território da tabela periódica tem sido explorado para crescimento de grafeno por CVD, e metais de transição do grupo IVB e VIB também vem sendo utilizados para tal [40]. Na fase de deposição do grafeno, um gás carbonáceo é injetado no sistema, e a uma certa temperatura a molécula do gás é quebrada e aderida ao substrato. Entretanto, para aplicações em dispositivos eletrônicos é necessária uma etapa extra no processo na qual o grafeno é transferido de cima do metal para um substrato arbitrário [41].

Todavia, quanto a reprodutibilidade e implementação industrial a técnica mais promissora é o CVD, capaz de crescer poucas camadas ou uma única camada de grafeno de forma reprodutível em maior escala. Além disso, produz filmes de grafeno com grandes áreas de boa qualidade (poucos defeitos estruturais), da ordem de centímetros. Em menos de um ano, a produção de grafeno CVD passou de micrômetros para metros, sendo a única limitação é o tamanho da folha de cobre que vai ao interior de um forno CVD [41], como mostra a figura 1.2 (b) e (c).

1.1.2 - Estrutura cristalina

A célula unitária do grafeno é formada por dois átomos de carbono inequivalentes A e B que são a base da rede, figura 1.3 (a) (losango cinza), e é definida pelos vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 dados em coordenadas cartesianas por:

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

onde $a = \sqrt{3}a_{c-c}$, e $a_{c-c} = 1,42\text{Å}$ é a distância de dois átomos de carbono mais próximos.

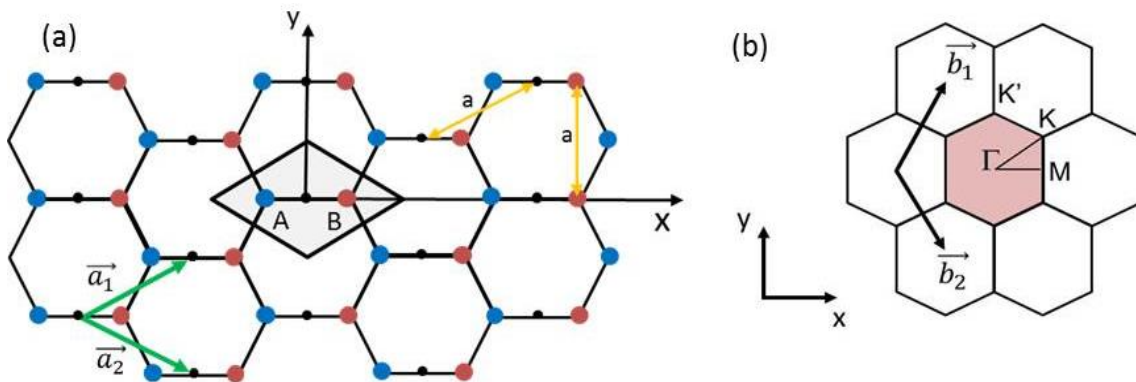


Fig. 1.3: Rede hexagonal, vetores primitivos e célula unitária: (a) no espaço real, o losango representa a célula unitária que é delimitada pelos vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 e contém dois átomos A e B e (b) no espaço recíproco, com seus vetores unitários \vec{b}_1 e \vec{b}_2 . A região colorida representa a 1ª zona de Brillouin, e nela são mostrados os pontos de alta simetria: Γ , M, K e K' sendo o centro, o centro da aresta e o vértice do hexágono, respectivamente.

Os vetores do espaço recíproco \vec{b}_1 e \vec{b}_2 representados na figura 1.4 (b), construídos a partir do espaço real através de uma transformada de Fourier, escritos em coordenadas cartesianas são:

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

Obedecendo a condição de ortogonalidade definida como:

$$a_i \cdot b_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (1.3)$$

sendo δ_{ij} o delta de Kronecker, definido como:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0, & \text{se } i \neq j; \\ 1, & \text{se } i = j. \end{cases}$$

1.1.3 - Estrutura eletrônica

Os átomos de carbono em uma folha de grafeno possuem hibridização do tipo sp^2 . Nesta configuração três dos quatro elétrons de valência se ligam covalentemente com os elétrons dos átomos vizinhos, formando os chamados orbitais σ . O quarto elétron de valência não se hibridiza dando origem ao orbital π . Os elétrons deste orbital, perpendicular ao plano do grafeno (p_z), estão mais fracamente ligados ao átomo e podem se mover na rede, sendo os responsáveis pela condução elétrica. Assim, o cálculo de estrutura de bandas próximo ao nível de Fermi baseia-se na compreensão do orbital não ligado p_z .

A estrutura eletrônica do grafeno pode ser analisada a partir de um método de combinação linear de orbitais atômicos de primeiros vizinhos, o *Tight Binding* [42]. Neste método, as funções de onda dos elétrons são consideradas uma combinação linear de orbitais atômicos [43]. No cálculo *Tight-Binding* das bandas de energia do grafeno usa-se como base as funções de Bloch construídas a partir dos orbitais atômicos p_z . Como resultado destes cálculos, considerando apenas interações entre primeiros vizinhos, obtém-se a seguinte expressão para a relação de dispersão das bandas de energia formadas pelos orbitais π :

$$E(k) = \frac{\epsilon_{2p} \pm t\omega(k)}{1 \pm s\omega(k)}, \quad (1.4)$$

onde ϵ_{2p} corresponde à energia dos elétrons no nível 2p não hibridizados e os parâmetros “t” e “s” são as integrais de transferência (energia de *hopping*) e superposição, respectivamente, sendo seus valores estimados por cálculos de primeiros princípios ou medidas experimentais e $\omega(\mathbf{k})$ é dado por:

$$\omega(k) = \sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos\frac{k_y a}{2} + 4\cos^2\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}}. \quad (1.5)$$

A equação 1.5 apresenta duas soluções. O sinal positivo se refere à banda de energia π e o sinal negativo se refere à banda de energia π^* . Na figura 1.4 podemos observar a curva de dispersão de energia obtida por *Tight-Binding*. As bandas de

energia (π e π^*) formam duas superfícies que se tocam nos pontos de alta simetria K e K', também conhecidos como pontos de Dirac, que são cortados pelo nível de Fermi quando o grafeno não se encontra dopado. As propriedades eletrônicas do grafeno, em sua grande maioria, são consequência da forma cônica das bandas de energia nas proximidades desse ponto.

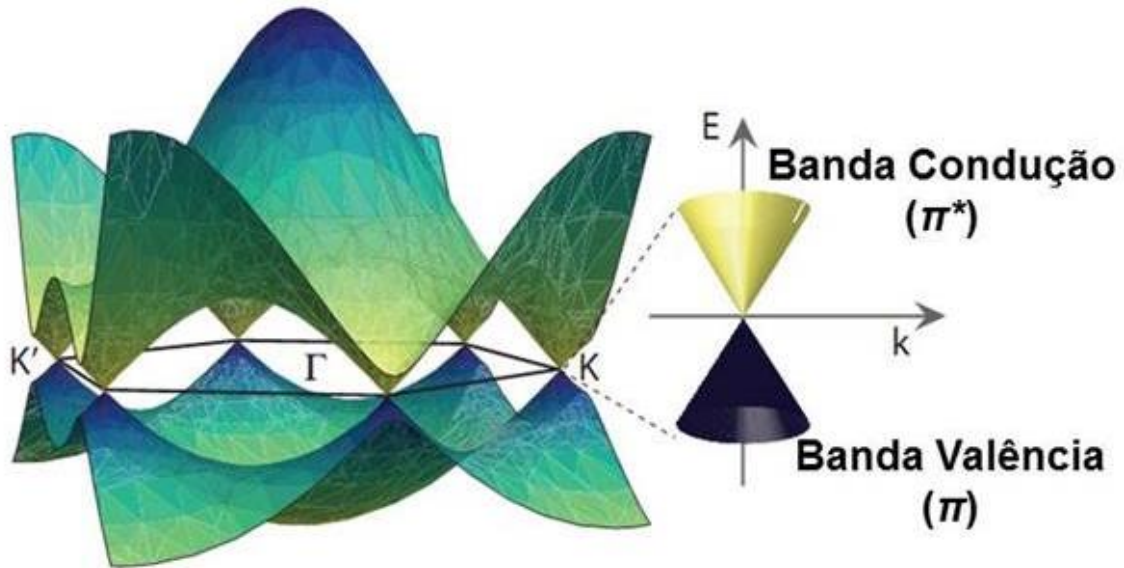


Fig. 1.4: Relação de dispersão dos elétrons π do grafeno em toda a região da zona de Brillouin. À direita, uma ampliação da dispersão de energia em um dos pontos de Dirac (K ou K'). O ponto de Dirac localiza-se na região de transição entre as bandas de valência e condução. Imagem retirada de [25].

Se nos concentrarmos na região de dispersão de energia para os vetores de onda \vec{k} em torno de um dos pontos K (ou K') observa-se uma linearidade da energia em função dos vetores de onda da forma

$$E_{\pm} \approx \pm \hbar k v_F, \quad (1.6)$$

onde \hbar é a constante de Planck (dividida por 2π) e $v_F \approx 1 \times 10^6 \text{ m/s}$ [44]. Nos pontos K e K' as bandas de energia π e π^* se tocam, tornando o grafeno um semiconductor de *gap* nulo [34]. Esta dispersão linear é responsável pelas propriedades eletrônicas do grafeno de interesse científico e tecnológico.

1.1.4 - Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas do grafeno também são surpreendentes para um material com estrutura tão simples. Ele possui uma estrutura adaptável à qualquer substrato e um módulo de Young elevado da ordem de TPa [48]. Entretanto, as propriedades mecânicas do grafeno ainda não foram plenamente exploradas e em alguns casos os valores medidos apresentam grande variação dependendo do método utilizado.

Atualmente para se obter uma análise local das características mecânicas de uma amostra de grafeno é comum utilizar a espectroscopia de força (FS) [49]. Através desta técnica foi possível mostrar que o grafeno esfoliado mecanicamente é um dos materiais com maior resistência à deformação já medida. Para realizar uma medida de FS, uma nano-indentação de membranas de grafeno suspensas é feita em um microscópio de força atômica (AFM) de acordo com o esquema da figura 1.5 (a). Para o grafeno suspenso uma curva de força típica e seu respectivo ajuste podem ser observados na figura 1.5 (b).

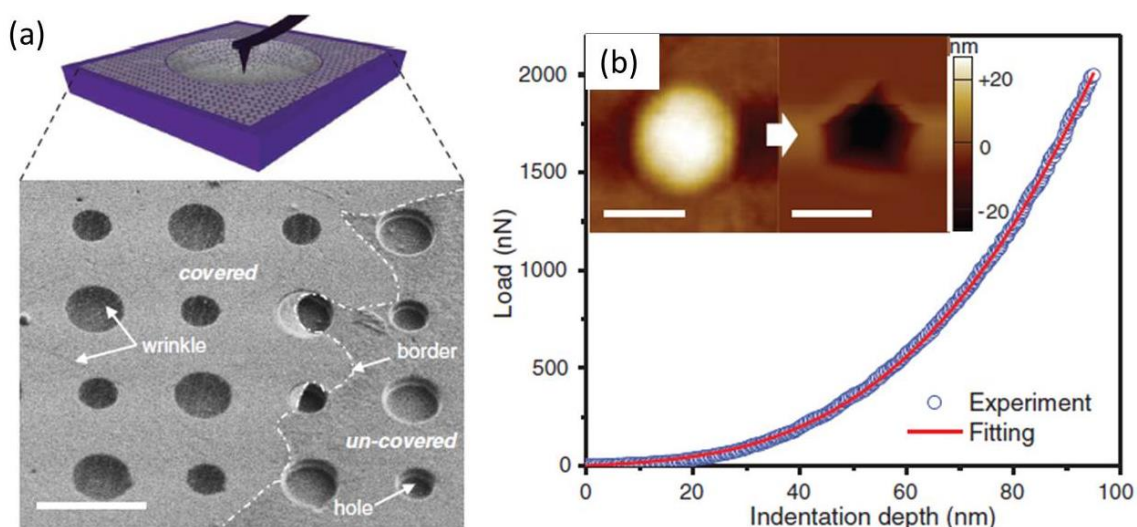


Figura 1.5: Esquema do filme de grafeno suspenso sobre buracos para realização de medidas de FS (nano-indentação). Curva de força do filme de grafeno: os dados são os pontos abertos e a linha vermelha é um ajuste de curva para a equação 1.7. No *inset* vemos a topografia medida por AFM para um filme de grafeno suspenso antes e depois da ocorrência de uma fratura. Imagem retirada de [49].

A análise da curva de força é feita utilizando um modelo proposto por [49], dado por:

$$F = \frac{2\pi\sigma Z}{\ln \frac{a}{r}} + \frac{E q^3}{a^2} Z^3, \quad (1.7)$$

na qual F é a força, σ é a pré-tensão 2D (tensão realizada pelas bordas das janelas e responsável por manter o grafeno suspenso e sem colapsar sobre si mesmo), Z é o deslocamento relativo entre sonda e amostra, a é o raio da membrana, r é o raio da sonda, E é o módulo de Young 2D efetivo e q é uma função da razão de Poisson. Logo, o intuito desses ajustes é obter os valores de σ e E , ambos relacionados com as propriedades mecânicas do grafeno.

Recentemente um trabalho experimental [50] mostrou que é possível obter propriedades mecânicas em grafeno CVD equivalentes às do grafeno esfoliado. Foi relatado que para duas das técnicas de processamento utilizadas em estudos anteriores [51, 52] o material é severamente enfraquecido (menor rigidez mecânica) devido aos contornos de grão do grafeno CVD. Tal fato se deve à remoção do cobre no processo de transferência utilizando Cloreto Férrico (FeCl_3) e à remoção do polímero que suporta o grafeno por tratamento térmico. Este estudo também estabeleceu rotas para que o grafeno CVD se comporte como um material de alta resistência para eletrônica flexível e componentes de fortalecimento estrutural.

Entretanto, em sistemas nos quais as propriedades mecânicas são estudadas a partir de membranas suspensas a curvatura é gerada pelo contato entre a ponta do AFM e o grafeno. Efeitos locais provenientes de falta de homogeneidade da composição e da estrutura (defeitos) da folha de grafeno, bem como imprecisões no contato devido às características morfológicas da ponta de AFM, podem produzir desvios dos resultados obtidos em medidas diferentes, resultando em uma ampla gama de valores.

Em contraste com a técnica apresentada acima propomos aqui uma nova rota para caracterização mecânica de novos materiais. Utilizamos um processo que conduz a uma curvatura bem definida e não-local baseada em submeter o sistema a um processo de enrolamento com raio fixo e espacialmente homogêneo, obtido ao envelopar o material bidimensional em uma heteroestrutura tubular (semicondutor/metal). Toda teoria utilizada para extrairmos valores para as constantes elásticas dos materiais com grande precisão será apresentada no capítulo 2. Os resultados experimentais serão descritos no capítulo 4.

1.1.5 – Fônons

O grafeno possui dois átomos por célula unitária, cada um com três graus de liberdade. Sua dispersão de fônons contém portanto seis ramos: três ramos acústicos – oTA, iTA e LA – com frequência nula no ponto Γ , e três ramos ópticos – oTO, iTO e LO. Nesta nomenclatura \underline{T} significa modo transversal, \underline{L} modo longitudinal, \underline{A} modo acústico, \underline{O} modo óptico. As letras \underline{i} e \underline{o} identificam se o modo está no plano ou fora do plano, respectivamente.

O conjunto de fônons característicos de cada material pode ser expresso através da relação de dispersão, que representa suas frequências em função da sua localização em relação aos pontos Γ , M e K [ver fig. 1.3]. A figura 1.6 (a) mostra o diagrama de dispersão de fônons para o grafeno. Na figura 1.6 (b) podemos observar o espectro Raman típico de uma amostra de grafeno com suas bandas características. As mais intensas são a G e a G' (também chamada de 2D), localizadas em 1582 cm^{-1} e 2700 cm^{-1} , respectivamente. Há também um pico de baixa intensidade aproximadamente em 2400 cm^{-1} relativo à chamada banda G*. No caso de uma amostra desordenada ou com defeitos é possível observar outras bandas, conhecidas como banda D e D' em torno de 1350 cm^{-1} e 1620 cm^{-1} , respectivamente [53].

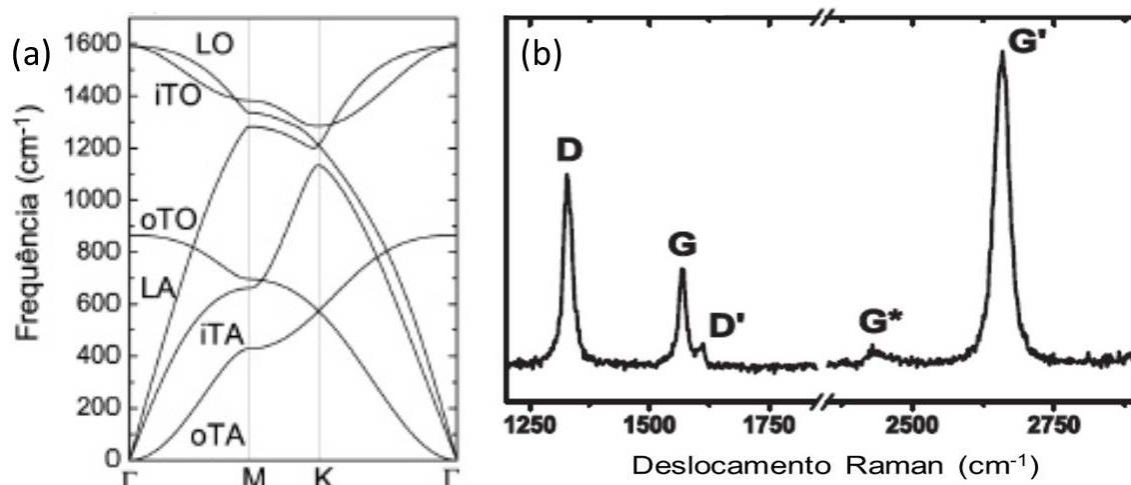


Fig. 1.6: (a) Diagrama de dispersão de fônons para o grafeno calculado para as direções de alta simetria $\Gamma\text{MK}\Gamma$. Imagem retirada de [54]. (b) Espectro Raman de uma amostra de grafeno monocamada com defeitos mostrando que aparecem além das outras, as bandas D e D'. Imagem retirada de [54].

Para explicar a origem destas bandas deve-se considerar diferentes eventos de espalhamento, esquematizados na figura 1.7.

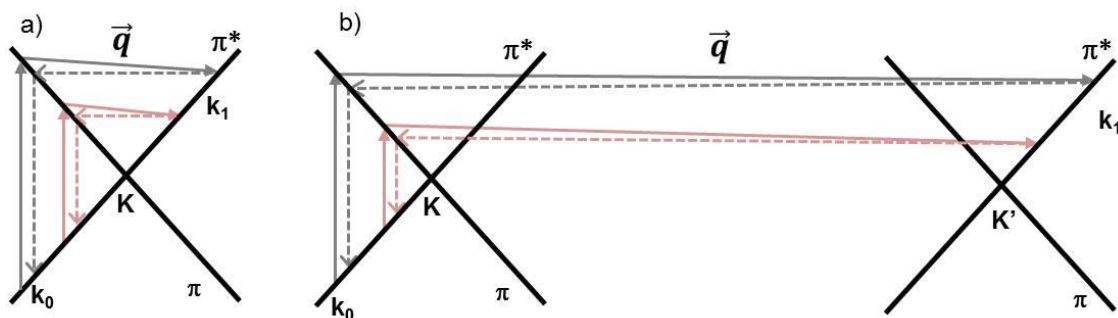


Fig. 1.7: Espalhamento Raman de dupla ressonância com processo (a) intra-vale e (b) inter-vale. As setas cinza mostram a variação do vetor de onda \vec{q} do fonôn em função do fóton incidente mais energético enquanto as setas rosa do fóton incidente menos energético.

O elétron pode ser espalhado dentro de um mesmo cone de Dirac (ou para outro ponto equivalente), dando origem a um espalhamento intra-vale. Pode ocorrer também o espalhamento de um cone para outro, em um ponto de Dirac equivalente (de K para K'). Este evento é um espalhamento inter-vale.

Na figura 1.8 mostramos uma representação esquemática dos processos Raman em grafeno.

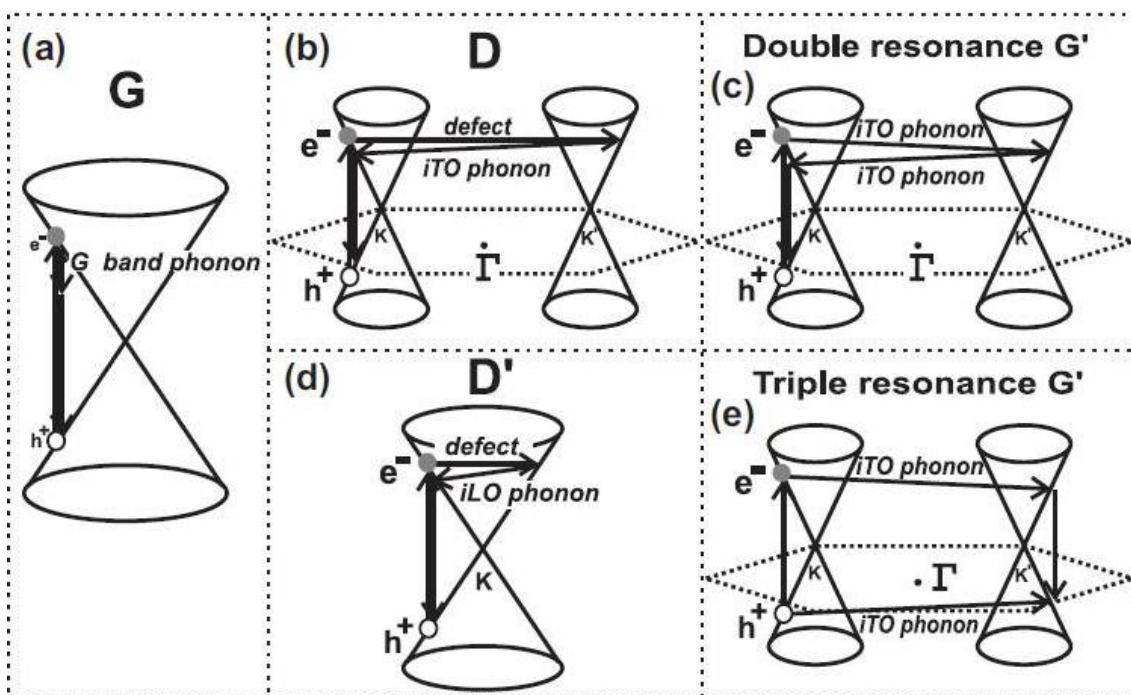


Fig. 1.8: Esquema dos principais processos Raman em grafeno. (a) Processo Raman de primeira ordem que dá origem à banda G. (b) e (d) Processos Raman de segunda ordem com um fônons dando origem à banda D (inter-vales) (b) e à banda D' (intra-vales) (d). (c) Processo Raman de segunda ordem com dois fônons dando origem à banda G'. (e) Possível tripla ressonância dando origem à banda G'. Imagem retirada de [55].

A banda G ocorre devido a fônons duplamente degenerados (iTO e LO) no ponto Γ . Ela é a única proveniente de um processo de espalhamento Raman de primeira ordem e está presente no espectro Raman de todos os sistemas de carbono com hibridização sp^2 . As bandas G', D e D' são processos Raman de segunda ordem, sendo a banda G' devido ao espalhamento por dois fônons iTO na vizinhança do ponto K e as bandas D e D' devido aos espalhamentos por um fônon iTO e por um defeito. No processo de dupla ressonância, um elétron com momento k_0 é excitado por um fóton incidente criando um par elétron-buraco. O elétron então é espalhado inelasticamente por um fônon com momento \vec{q} para um estado com momento k_1 . Novamente, o elétron é espalhado elasticamente de volta para k_0 por um defeito ou por um fônon e se recombina com o buraco, emitindo um fóton.

Conhecendo-se como a posição e forma dos picos Raman do grafeno se alteram na presença de deformação pode-se utilizar o resultado de espectroscopia Raman para indentificar/quantificar tais alterações na estrutura cristalina do material e consequentemente em seus modos normais de vibração [55].

A banda G está relacionada com o modo de vibração da ligação C-C, que dá origem aos ramos de fônons óptico transverso no plano (iTO) e óptico longitudinal (LO), como mostra a figura 1.9. Uma vez que os átomos no carbono são eletricamente neutros os fônons iTO e LO têm a mesma frequência no centro da zona de Brillouin.

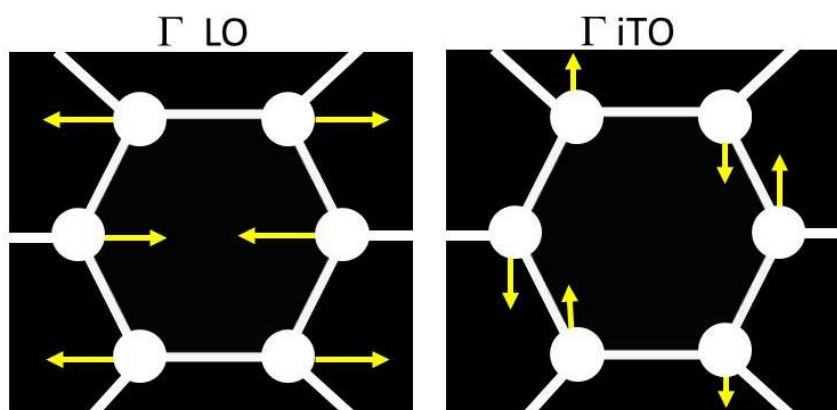


Fig. 1.9: Dois ramos correspondem aos modos ópticos descrevendo vibrações no plano (LO e iTO)

Entretanto, na presença de deformação o pico correspondente aos processos envolvendo dois fônons – iTO e LO – pode-se dividir em dois. A distância entre eles deve aumentar à medida que a deformação aumenta [54]. Quando os comprimentos e os ângulos das ligações no grafeno são modificados pela deformação a simetria hexagonal do grafeno é quebrada e em consequência observa-se uma separação da

frequência destes modos. De fato, 1% de deformação induzida provoca o desdobramento da banda G em dois picos separados por aproximadamente 16 cm^{-1} [56, 57]. Por essa razão pequenas mudanças nas propriedades físicas devido à deformação são facilmente mensuráveis pelas mudanças na banda G.

O processo de espalhamento Raman que origina a banda G', envolve estados eletrônicos e fônons TO próximos aos pontos K e K' da zona de Brillouin do grafeno. Neste caso é possível observar a anisotropia causada na estrutura eletrônica e dispersão de fônons devido à deformação no espectro medido. Para deformações uniaxiais a posição relativa dos cones de Dirac do grafeno se altera, influenciando significativamente o processo de dupla ressonância. Isso ocorre devido ao fato de o espalhamento relativo ao pico da banda G' ser um espalhamento do tipo inter-vale [fig. 1.8 (c)]. Como o vetor de onda é determinado pela distância relativa entre os cones para uma mesma energia do laser de excitação as mudanças relativas à deformação são mensuráveis pelas mudanças na banda G'.

Alguns trabalhos recentes dedicaram-se ao estudo dos efeitos da deformação no grafeno por espectroscopia Raman [57, 54]. Em particular iremos abordar um experimento realizado por Mohiuddin e colaboradores (ref. [56]). Neste artigo camadas de grafeno esfoliadas micro-mecanicamente foram depositadas em dois substratos flexíveis diferentes. Na figura 1.10 reproduzimos esquematicamente o modo com o qual uma curvatura foi imposta ao substrato para a realização do experimento.

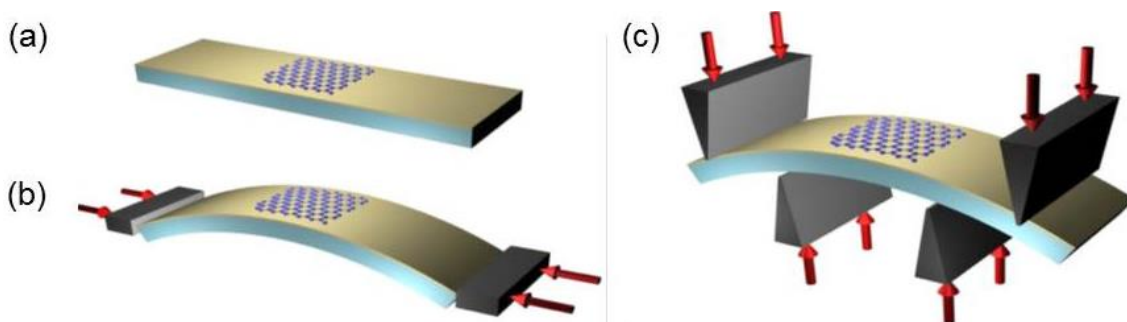


Fig. 1.10: Esquema do experimento realizado por [14]. Em (a) o substrato revestido por um fotoresiste com um floco de grafeno depositado. Em (b) e (c) o grafeno é colocado no meio de 2 e 4 pontos de flexão, respectivamente. Imagem retirada de [56].

O primeiro substrato utilizado foi o polietileno tereftalato (PET) com $720 \mu\text{m}$ de espessura e 23 mm de comprimento e o segundo foi o acrílico transparente (Perspex) com 3 mm de espessura e 10 cm de comprimento. Em ambos os casos a grande proporção de comprimento/largura é escolhida para permitir uma flexão uniforme e reversível. Antes da deposição do grafeno os substratos são revestidos com

fotoresiste de espessura 400nm. Isto assegura um bom contraste visível para identificação do grafeno.

A deformação máxima aplicada à amostra foi inferior a 1,2 % e na figura 1.11 podemos observar a evolução das bandas G e G' do grafeno em função da deformação sofrida. A deformação S nesse caso é paralela ao lado mais longo do substrato, sendo dada por $S = e/2R$, onde e é a espessura do substrato e R é o raio de curvatura. Esta deformação faz com que a banda G se divida em dois picos, nomeados G^+ e G^- e relacionados aos movimentos atômicos transversal (G^+) e longitudinal (G^-) com relação à direção em que foi aplicada a deformação. Os auto vetores relativos à essas deformações foram definidos anteriormente na figura 1.9.

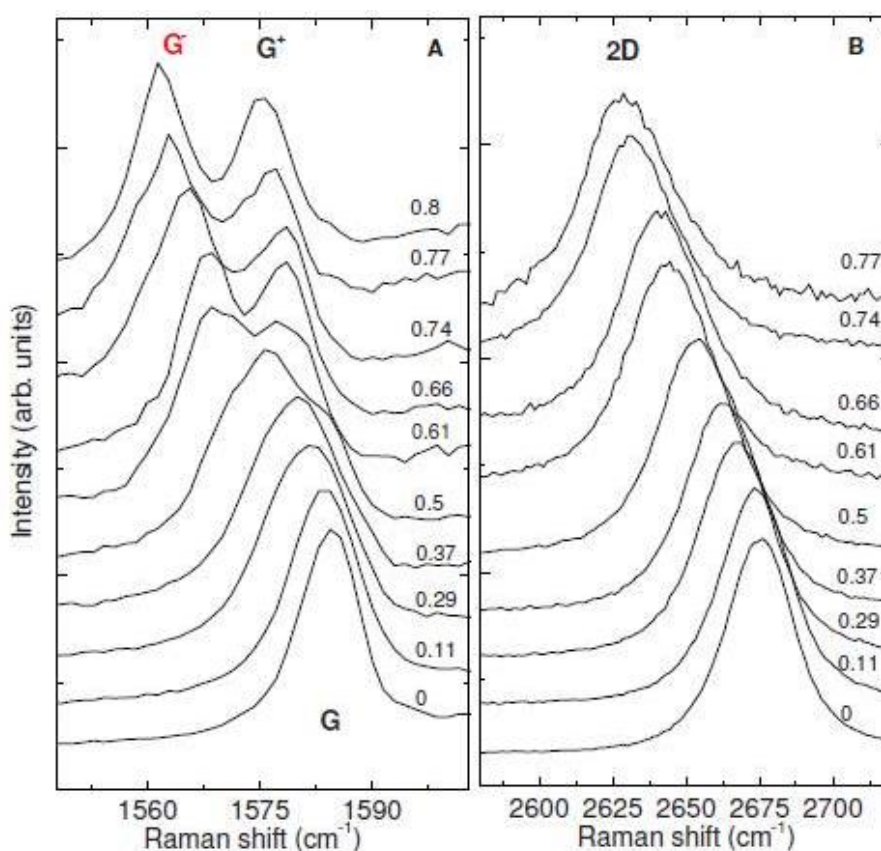


Fig. 1.11: (a) Espectro Raman da banda G da monocamada de grafeno para deformações variando de 0% a 0,8%. (b) Espectro Raman da banda G' (2D) para a monocamada de grafeno de com deformação variando de 0% a 0,77%. Em ambos os casos as medidas foram realizadas com a linha de laser de excitação 2,41eV. Imagem retirada de [56].

Vale a pena ressaltar que as medidas realizadas por Mohiuddin variam de acordo com o floco de grafeno medido e também podem variar de acordo com a posição da amostra, uma vez que a deformação vai depender da direção (*zig zag* ou *armchair*) do grafeno [54]. Entretanto, o trabalho de Mohiuddin nos dá uma ideia do

comportamento das bandas do grafeno quando submetido a uma tensão uniaxial e será o nosso ponto de partida. Outro fator importante é que o raio de curvatura em que o grafeno foi submetido nesse trabalho é da ordem de centímetros. Portanto seria razoável assumir que o grafeno quando enrolando com um raio da ordem do 600nm um grande descolamento das bandas poderia observado. No capítulo 4 abordaremos o fato de tais deslocamentos para as bandas do grafeno não foram entretanto observados e tentaremos responder qual é o real efeito do raio de curvatura na deformação do grafeno e, conseqüentemente, no espectro Raman.

1.1.6 – Plasmons

O grafeno está emergindo como um sistema promissor para se estudar plasmônica [58]. Em física, plasma são oscilações rápidas da densidade eletrônica e plasmon é um quantum de oscilação de plasma. Plasmon pode ser considerado uma quase-partícula, uma vez que surge a partir da quantização de oscilações de carga. Plasmons em grafeno tem aplicações importantes em óptica [59], microscopia [60], nanolitografia [61] e catálise [62]. Eles são caracterizados por uma longa distância de propagação [63], não apresentam grandes perdas ôhmicas e podem ser confinados em regiões espacialmente estreitas [64]. O seu comprimento de onda é muito menor que o comprimento de onda da luz no ar para uma mesma frequência, permitindo o controle da luz em nanoescala e quebrando assim o limite de difração [65].

Sabe-se que no caso do grafeno que existem dois tipos de elétrons σ e π e ambos podem suportar plasmons. Os plasmons de baixa energia ($E < 3$ eV), são originados principalmente por transições intrabanda. No entanto, o grafeno apresenta outros dois tipos de plasmons em energias mais altas, o π e o $\sigma + \pi$ [66].

Nesta tese chamaremos atenção para os efeitos derivados de polaritons – modos coletivos híbridos originários do acoplamento entre fótons e dipolos elétricos que são comuns em metais, isolantes e semicondutores [67]. Pelo menos duas classes diferentes de propagação de polaritons está firmemente estabelecida em sistemas formados a partir de materiais 2D. A primeira consiste em fônons polaritons hiperbólicos (HPP ou HP^2) no hBN [68, 69], que serão abordados na seção 1.2.4.1, e a segunda são plasmons polaritons de superfície (SPP ou SP^2) [70, 71, 72] no grafeno, apresentados a seguir.

1.1.6.1 - Superfície Plasmons - Polaritons (SPP ou SP²)

Experimentalmente estes plasmons vêm sendo observados utilizando espalhamento de infravermelho por microscopia ótica de campo próximo (IR s-SNOM), iluminando a ponta de um AFM com um feixe focalizado de infravermelho [73, 59, 60, 72] como mostra a figura 1.12 (a). Esta técnica permite, além da espectroscopia de infravermelho, a aquisição de nano-imagens da amplitude/intensidade (s) de campo próximo de plasmons no grafeno onde fenômenos como reflexão, interferência e amortecimento podem ser observados [fig. 1.12 (b - e)].

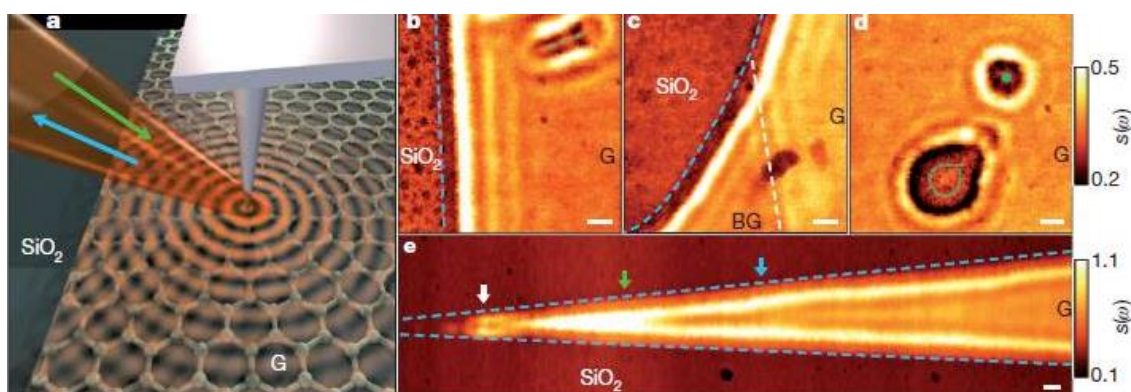


Fig. 1.12: (a) Experimento de IR s-SNOM na superfície de grafeno sobre o SiO₂: setas verdes e azuis exibem as direções da luz incidente e espalhada, respectivamente; círculos vermelhos concêntricos ilustram ondas de plasma. (b – e) Imagens de infravermelho mostram padrões de interferência perto das bordas do grafeno (linha azul clara tracejada), defeitos (linhas verde e ponto verde tracejado), e no limite entre uma monocamada (G) e uma bicamada (BG) de grafeno (linha branca tracejada). As barras de escala têm 100 nm [72].

As imagens da figura 1.12 são consistentes com o seguinte cenário. O campo próximo à ponta, iluminada localmente por luz infravermelha focalizada, excita ondas de que se propagam radialmente para fora a partir da ponta ao longo da superfície. Bordas ou defeitos, por exemplo, atuam como refletores (imperfeitos) das ondas de plasma, direcionando-as de volta para a ponta. Desta maneira podemos interpretar as imagens da seguinte forma. A amplitude de campo próximo acompanha as variações em espaço real no campo elétrico local, sob a sonda, permitindo a exploração dos plasmons de superfície. Portanto os padrões complexos de interferência entre plasmons lançados e refletidos deve se formar no interior grafeno. Os máximos estão separados por metade do comprimento de onda do plasmon, possibilitando encontrar experimentalmente o comprimento de onda plasmon.

Além das aplicações mencionadas anteriormente o fascínio de se estudar plasmônica em grafeno está no fato de que os fenômenos descritos acima podem ser

facilmente manipulados com uma variação da tensão de porta. Ou seja, plasmon-polaritons e os seus campos ópticos associados podem ser sintonizados eletricamente através da variação da densidade de portadores do grafeno. Tal propriedade é inatingível em plasmônica baseada em metais [72]. Assim, a compreensão do comportamento dos modos dos plasmons do grafeno na interface de substratos com natureza diferente (óxidos, semicondutores ou metais) é obrigatória para aplicações inovadoras.

1.2 - Nitreto de Boro hexagonal (hBN)

Filmes de hBN tem um gama de propriedades atrativas, incluindo estabilidade em alta temperatura (até 1000°C), baixa constante dielétrica, alta resistência mecânica, grande condutividade térmica, elevada dureza e boa resistência a corrosão, conduzindo a um número de potenciais aplicações [74,75, 76, 77, 78].

A estrutura do nitreto de boro hexagonal, muito semelhante a do grafite, é composta por um número igual de átomos de boro e nitrogênio [fig 1.13 (a)]. Análogo ao grafite, dentro de cada camada de hBN os átomos de nitrogênio e boro estão unidos por ligações covalentes, enquanto entre as diferentes camadas uma força de Van der Waals ocorre. O hBN também é conhecido como grafite branco. O pó é tradicionalmente utilizado como um lubrificante: que são materiais que, apesar de estarem em sua fase sólida, são capazes de reduzir o atrito entre duas superfícies que deslizam uma sobre a outra, sem necessidade de um meio líquido [fig 1.13 (b)].

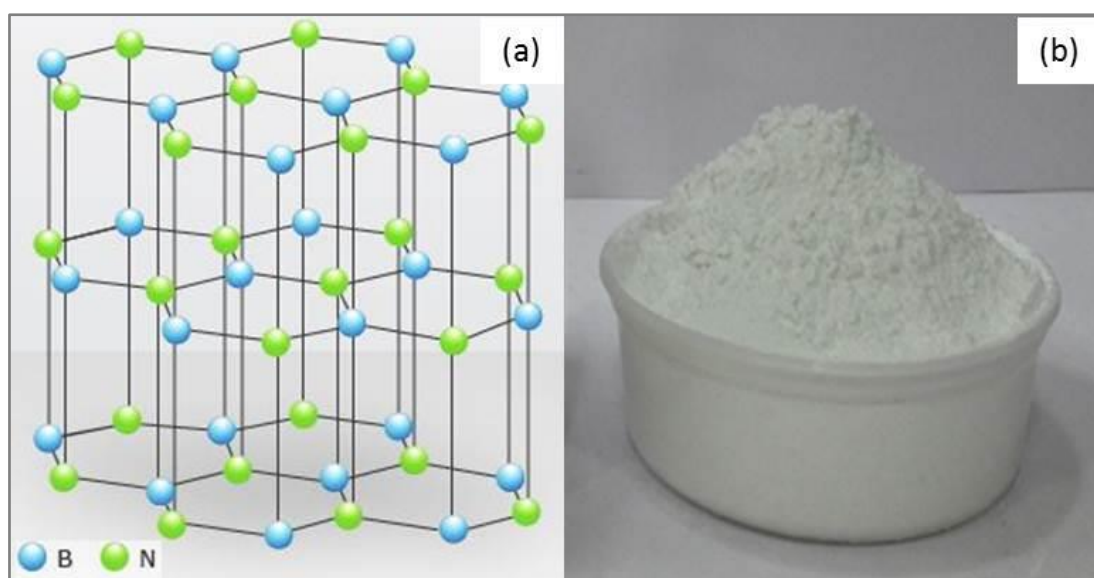


Fig. 1.13: (a) Estrutura do hBN. (b) Pó utilizado na esfoliação mecânica das amostras.

1.2.1 - Métodos de produção

Assim como o grafeno, o hBN pode ser produzido por esfoliação mecânica ou crescido por CVD. No caso da esfoliação mecânica, o processo é análogo ao do grafeno mencionado anteriormente, dando origem a flocos atômicamente planos com espessuras variadas, como mostra a figura 1.14 (a). Já o crescimento por CVD pode ser realizado tanto em pressão atmosférica (APCVD) [79] quanto em baixa pressão (LPCVD) [80, 81] por diversas rotas. Para tal, diferentes gases precursores são adotados para o crescimento: B_2H_6/NH_3 [82], BCl_3/NH_3 [83], NH_3/BH_3 [84], entre outros, dando origem a filmes de mono e poucas camadas de hBN que posteriormente podem ser transferidos para um substrato arbitrário, conforme pode ser visto na figura 1.14 (b).

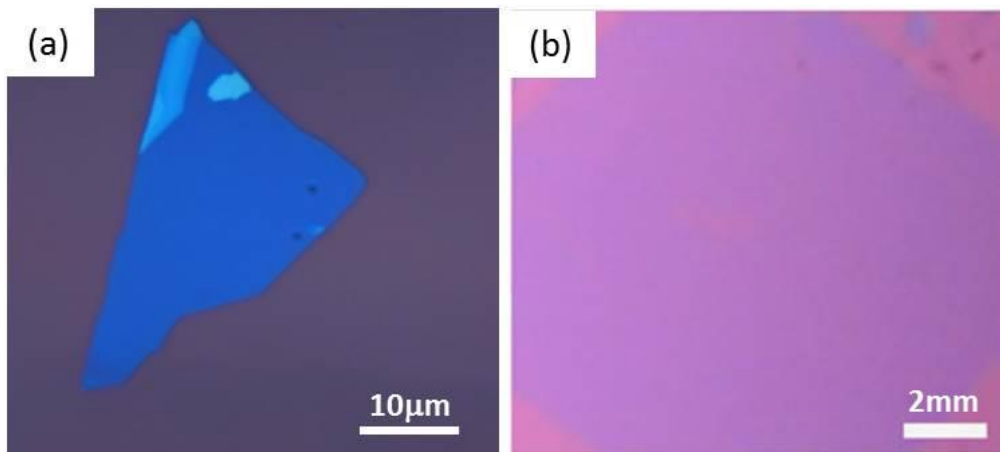


Fig. 1.14: (a) Imagem de microscópio óptico de hBN esfoliado mecanicamente e transferido para um substrato de silício com 300nm de óxido. (b) Imagem de microscópio óptico de poucas camadas (4~6) de um filme de hBN crescido por CVD. Imagem retirada de [85].

1.2.2 - Estrutura cristalina

O nitreto de boro hexagonal possui uma estrutura cristalina hexagonal que pode ser vista como uma superposição de duas redes triangulares A e B, conforme mostra a figura 1.15 (a) (losango amarelo), e é definida pelos vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 dados em coordenadas cartesianas por:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a, \frac{a}{2}, 0 \right); \quad \vec{a}_2 = (0, a, 0); \quad (1.8)$$

onde $a = 2,5 \text{ \AA}$ é a constante de rede. Note-se que existe uma incompatibilidade de 1,8% em relação ao parâmetro de rede de grafeno. Para cristais 3D podemos também adicionar o vetor \vec{a}_3 na base:

$$\vec{a}_3 = (0, 0, c); \quad (1.9)$$

com $c = 6,61 \text{ \AA}$, que é a distância entre duas camadas idênticas.

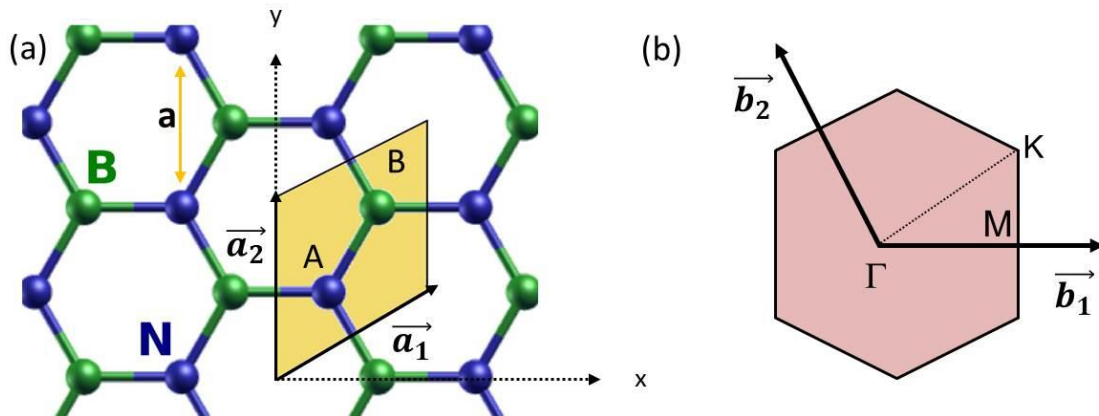


Fig. 1.15: (a) Estrutura cristalina do nitreto de boro hexagonal (hBN): composta por átomos de nitrogênio e boro. No espaço real, o losango amarelo representa a célula unitária que é delimitada pelos vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 e contém dois átomos A e B e (b) no espaço recíproco, com seus vetores unitários \vec{b}_1 e \vec{b}_2 . A região colorida representa a 1ª zona de Brillouin, e nela são mostrados os pontos de alta simetria: M, K sendo o centro da aresta e o vértice do hexágono, respectivamente.

Os vetores do espaço recíproco \vec{b}_1 e \vec{b}_2 representados na figura 1.15 (b), construídos a partir do espaço real através de uma transformada de Fourier, escritos em coordenadas cartesianas são:

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{4\pi}{\sqrt{3}a}, 0, 0 \right); \quad \vec{b}_2 = \left(-\frac{4\pi}{2a\sqrt{3}}, -\frac{2\pi}{a} \right); \quad (1.10)$$

A zona de Brillouin correspondente é mostrada na figura 1.15 (b), juntamente com os dois pontos de alta simetria K e M.

1.2.3 - Estrutura eletrônica

O hBN possui comportamento eletrônico diferente do grafeno, mesmo apresentando uma estrutura hexagonal semelhante. Tal fato é decorrência da

assimetria química em sua célula unitária (losango amarelo da figura 1.15), ocupada por duas espécies atômicas. Ao considerar um modelo *tight binding* para uma única camada de hBN leva-se em consideração o *hopping* t entre os primeiros vizinhos e as energias no sítio dos átomos de boro (E_B) e nitrogênio (E_N). Neste caso a relação de dispersão de energia assume a forma [86]:

$$E(\mathbf{k}) = E_0 \pm \frac{1}{2} \sqrt{E_g^2 + 4|f|^2}. \quad (1.11)$$

Onde $E_0 = \frac{E_B + E_N}{2}$, $f = e^{-\frac{iak_x}{\sqrt{3}}} + 2e^{\frac{iak_x}{2\sqrt{3}}} \cos \frac{a}{2} k_y$ e $E_g = E_B - E_N > 5$ eV [87] é a energia do *gap*. A presença do termo E_g aponta para a existência de um *gap* entre as bandas de condução e valência, que varia entre 5,9 eV para uma monocamada e 5,4 eV para o hBN bulk. Tal propriedade indica diretamente o comportamento isolante deste material. Os parâmetros E_0 , E_g e t podem ser calculados por primeiros princípios. Apesar dos contrastes em relação ao comportamento eletrônico, grafeno e hBN se complementam para aplicações em dispositivos baseados em metal-isolante devido às características discutidas a seguir.

1.2.4 – Material hiperbólico natural

O hBN é um material hiperbólico natural. O termo "hiperbólico" refere-se a uma forma peculiar da resposta eletromagnética em meios altamente anisotrópicos quando as componentes no plano/axiais (ϵ_z) e fora do plano/tranversais (ϵ_t) da permissividade apresentam sinais opostos [88]. No hBN essa anisotropia óptica origina-se da natureza fraca das ligações de Van der Waals. Esta propriedade leva a uma dispersão hiperbólica ou indefinida para ondas eletromagnéticas que se propagam dentro de um material, resultando em propriedades exóticas [89]. Até recentemente as realizações mais práticas de meios hiperbólicos foram obtidas em sistemas artificialmente modificados chamados de metamateriais. No entanto, a recente descoberta de hiperbolicidade natural em cristais hBN [90] torna possível projetar e investigar metamateriais hiperbólicos em escala atômica.

O foco principal de se trabalhar com materiais deste tipo está no confinamento da radiação para escalas de comprimento de onda abaixo do limite de difração e, portanto, menor que para um determinado comprimento de onda no espaço livre. Existem duas abordagens estabelecidas para esse objetivo. Uma leva em conta materiais de elevada permissividade, onde fótons podem ser confinados no volume de

uma nanoestrutura. No entanto, a escala de comprimento de confinamento não pode ser menor do que $\lambda/\sqrt{\varepsilon}$, tornando tal efeito modesto para frequências de luz visível. A outra rota utiliza materiais com permissividade negativa como, por exemplo, metais com uma frequência abaixo da frequência de plasma. Em tais meios, a energia eletromagnética pode ser localizada sob a forma de plasmons de superfície.

Materiais hiperbólicos têm sido propostos para permitir novas funcionalidades que combinam as vantagens de forte confinamento com a plena utilização do volume de material. No caso do hBN todo o processo ocorre dentro de volumes extremamente pequenos, e os modos que tornam isso possível são aqueles que acoplam fônons e polaritons hiperbólicos (HPP ou HP²).

1.2.4.1 – Fônons-Polaritons hiperbólicos (HPP ou HP²)

Fônons-polaritons são oscilações (modos) coletivas resultantes do acoplamento de fótons com fônons óticos em dielétricos polares. As frequências características em que estes modos podem ocorrer estão na faixa do comprimento de onda do infravermelho médio para a maioria dos materiais. Nas ressonâncias fônons-polaritons as permissividades dielétricas dos materiais assumem formas únicas, passando por um zero ($\varepsilon \approx 0$) ou sendo aumentadas para valores grandes ($\varepsilon \gg 1$).

O hBN possui dois tipos de modos de fônons ativos no infravermelho (IR) relevantes para hiperbolicidade. O primeiro tipo engloba modos fora do plano (A_{2U}), $\omega_{TO} = 780 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{LO} = 830 \text{ cm}^{-1}$ enquanto o segundo tipo inclui modos no plano (E_{1U}), $\omega_{TO} = 1370 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{LO} = 1610 \text{ cm}^{-1}$ [91]. Estas frequências dos fônons óticos TO e LO do hBN em direções axiais e tangenciais são marcadas pelas linhas tracejadas verticais da figura 1.16 (a).

Os modos hiperbólicos manifestam-se como ressonâncias dentro de duas regiões diferentes do espectro infravermelho conhecido como bandas de Reststrahlen (RS). Estas bandas são intervalos espectrais entre frequências de fônons óticos longitudinais (LO) e transversais (TO) para os quais a propagação da luz é frustrada. Em outras palavras, camadas de hBN atuam como guias de onda [69]. A banda RS de frequência inferior correspondente ao tipo I de hiperbolicidade ($\varepsilon_z < 0$, $\varepsilon_t > 0$) e a banda RS de frequência superior ao tipo II de hiperbolicidade ($\varepsilon_t < 0$, $\varepsilon_z > 0$) são vistas na figura 1.16 (b). Neste gráfico as componentes reais da permissividade $\text{Re}(\varepsilon_t)$ (curva verde) e $\text{Re}(\varepsilon_z)$ (curva magenta) são apresentados.

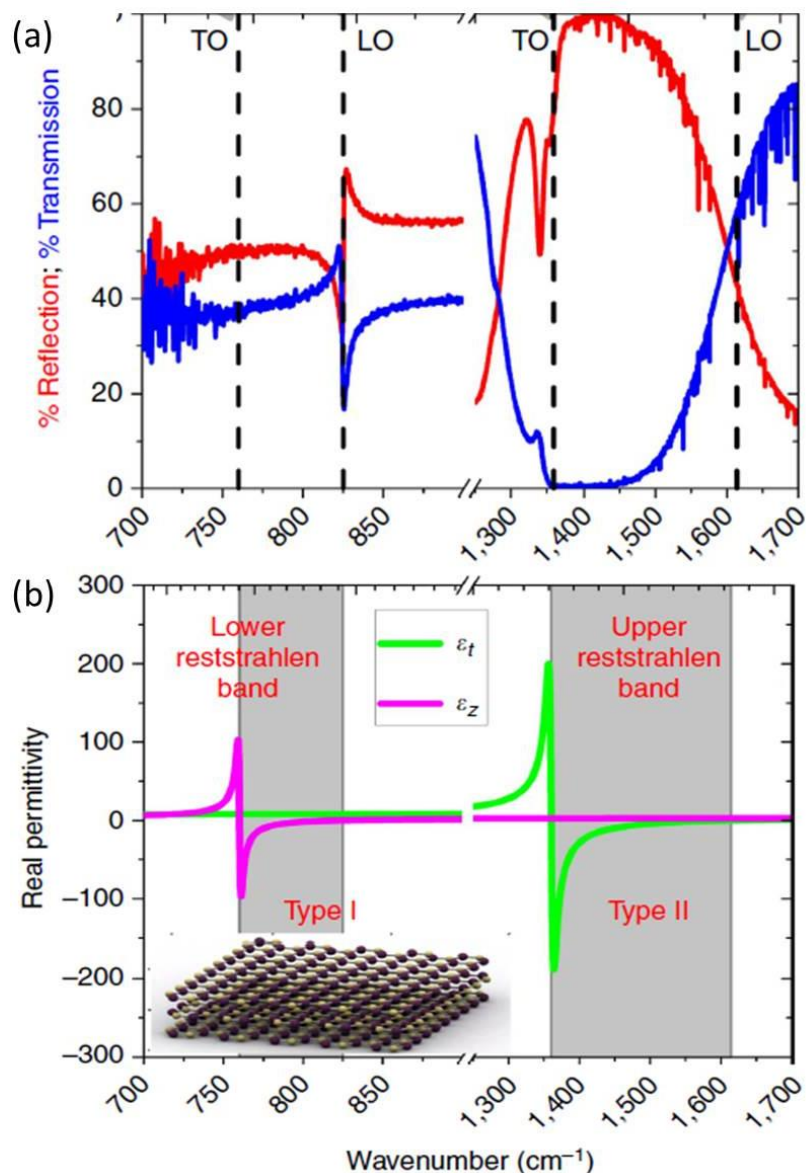


Fig. 1.16: (a) Espectro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) obtido por reflexão (curva vermelha) e transmissão (curva azul) em um floco de hBN de 900 nm de espessura (múltiplas camadas) esfoliado sobre um filme de BaF₂ de 500 nm de espessura. As frequências dos fônons ópticos LO e TO do hBN em direções axiais e tangenciais são identificadas pelas linhas tracejadas verticais. (b) Comportamento natural hiperbólico do hBN, evidenciando a parte real das componentes dos tensores de permissividade transversal (ϵ_t) e axial (ϵ_z) em função do número de onda. As bandas inferior (tipo I) e superior (tipo II) de Reststrahlen aparecem sombreadas. Um esquema da estrutura cristalina do hBN é apresentado no inset. Figura adaptada de [90].

Experimentalmente os fônons-polaritons hiperbólicos vêm sendo estudados utilizando espalhamento IR em equipamentos de s-SNOM. Assim como descrito na seção 1.6.1 a amplitude (s) de campo próximo acompanha as variações de espaço real no campo elétrico local sob a sonda, permitindo a exploração de fônons-polaritons. Na figura 1.17 vemos o resultado de um experimento de s-SNOM na

superfície de um cristal cônico de hBN e sua imagem de amplitude (s) de campo próximo, onde podem observados neste caso fenômenos de reflexão e interferência.

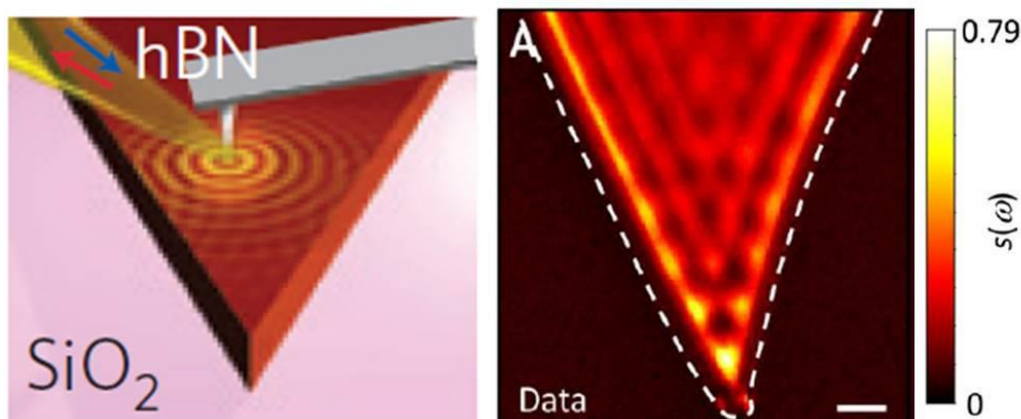


Fig. 1.17: À esquerda: experimento de IR s-SNOM na superfície de um cristal cônico de hBN sobre o SiO₂. Setas azuis e vermelhas representam as direções da luz incidente e espalhada, respectivamente; círculos amarelos concêntricos ilustram ondas de fônons – polaritons. À direita: imagens de amplitude de campo próximo mostram padrões de interferência devido a reflexões a partir das bordas de cristal. Figura adaptada de [68].

Resumidamente, os trabalhos previamente apresentados mostraram que fônons-polaritons em hBN possuem alto confinamento e perda ainda mais baixa em comparação com plasmon polaritons no grafeno. A hiperbolicidade natural do hBN pode ser potencialmente usada para explorar propriedades fotônicas exóticas, tais como melhorar emissão espontânea [92], obter índice de refração negativo [93] e aumento da radiação térmica [88].

No capítulo 5 desta tese relataremos a observação de uma hibridização dos modos SP^2 e HP^2 resultando em modos próprios em uma heteroestrutura hBN/grafeno. Observamos acoplamentos plasmon-fônons-polaritons de superfície (SPPP) produzidos por oscilações coerentes da densidade de elétrons (plasmons) no grafeno e vibrações atômicas (fônons) do hBN.

Capítulo 2

Propiedades elásticas de filmes finos

Propriedades elásticas de filmes finos

Iniciaremos este capítulo descrevendo resumidamente a fundamentação teórica da teoria de elasticidade contínua, válida para pequenas deformações e necessária para um estudo dos fenômenos elásticos aqui estudados. Em seguida, faremos uma descrição do modelo de enrolamento de filmes finos contínuos de múltiplas camadas, que nos permite extrair propriedades elásticas de materiais bidimensionais estudados. Tal possibilidade deve-se à capacidade da teoria de prever o raio de curvatura (enrolamento) para micro- e nano-tubos originados de sistemas de filmes finos com diferentes espessuras e condições de deposição. Medidas experimentais das dimensões (raio, área de seção transversal e espessura da camada) para sistemas tubulares produzidos por filmes finos serão abordadas no capítulo 4.

A forma inicial de analisar nossas amostras se baseia em compreender seus parâmetros elásticos. Em particular queremos entender a quais tensões e deformações foram submetidas as interfaces dos filmes durante e após a deposição dos mesmos. Estas condições são diretamente responsáveis pela morfologia dos tubos formados.

2.1 - Lei de Hooke Generalizada

A Teoria da Elasticidade estuda sólidos em condições nas quais as deformações aplicadas são reversíveis. Quando forças externas atuam sobre um sólido e este se deforma o trabalho produzido por estas forças se armazena no corpo em forma de energia potencial elástica. Essa energia pode produzir, por sua vez, um aumento na energia interna do corpo em questão. Se o sólido se comporta elasticamente a conversão de energia elástica em energia interna realiza-se de forma reversível.

Qualquer material é deformável sob a ação de uma força, mesmo que a deformação seja imperceptível, de maneira que as duas grandezas são proporcionais, como representado abaixo:

$$\text{Força} \propto \text{deformação.}$$

No caso de um sistema com organização atômica regular (material cristalino), a aplicação de uma força provoca tensões e deformações em suas células unitárias de modo que as mesmas retornam às formas e dimensões originais quando a aplicação da força é cessada.

A tensão (*stress*) p é definida como a força aplicada por unidade de superfície e depende do ponto escolhido, do estado tensional do sólido e da orientação do plano escolhido. As componentes do vetor stress classificam-se como: tensões normais ao plano de aplicação da força σ e tensões tangenciais ao plano de aplicação da força τ (cisalhamento), de tal forma que [94]:

$$p^2 = \sigma^2 + \tau^2, \quad (2.1)$$

conforme mostra a figura 2.1.

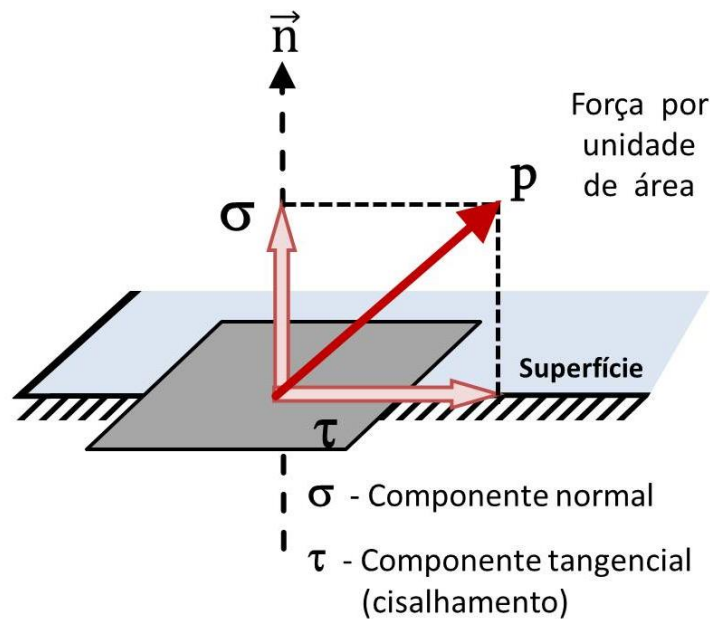


Fig. 2.1: Componentes do vetor stress: normal e tangencial.

Um objeto submetido a uma tensão uniaxial normal σ , como representado na figura 2.2, se alonga de um comprimento $l - l_0 = \Delta l$, e neste caso todas as partes do objeto são deformadas na mesma proporção.

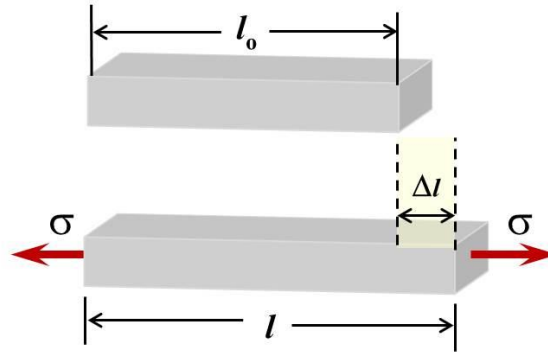


Fig. 2.2: A deformação normal produzida em um corpo por uma tensão uniaxial σ é definida por $\Delta l/l_0$. O alongamento Δl está exagerado para maior clareza.

A deformação uniaxial normal ou *strain* ε resultante do efeito da tensão relaciona-se à alteração no comprimento do corpo (l_0), e é expressa como uma variação do comprimento inicial Δl [95]:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0}. \quad (2.2)$$

É denominada deformação por cisalhamento γ a mudança que ocorre no ângulo entre dois segmentos de reta que eram perpendiculares um ao outro. Na figura 2.3 representamos um objeto submetido a uma tensão de cisalhamento (setas vermelhas), sofre um deslocamento ϕ por uma distância x .

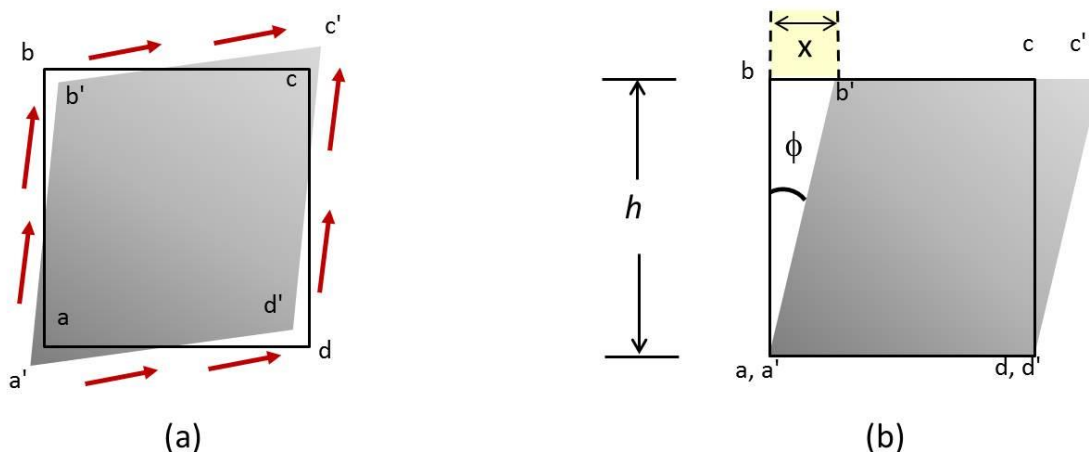


Fig. 2.3: (a) Um bloco sólido hipotético muda de forma quando submetido a uma tensão de cisalhamento. (b) O bloco deformado foi deslocado e girado de modo que sua aresta inferior coincida com a do bloco sem deformação para mostrar o ângulo ϕ com clareza. Adaptado da ref. [95].

A deformação de cisalhamento pode ser definida como a razão entre o deslocamento x e a dimensão transversal h [95]:

$$\gamma = \frac{x}{h}, \quad (2.3)$$

a deformação de cisalhamento x/h é aproximadamente igual a ϕ em radianos.

A relação entre a tensão aplicada e deformação resultante é constante de acordo com a Lei de Hooke. Para um material sujeito a tensão uniaxial temos:

$$\sigma_x = E \varepsilon_x, \quad (2.4)$$

onde E é o módulo de Young, também conhecido como módulo de elasticidade. É uma constante elástica que caracteriza a rigidez do material, ou seja, se um material exibe um grande valor de E significa que uma tensão mecânica elevada será necessária para deformá-lo.

O módulo de Young pode ser determinado experimentalmente para um dado material através da aplicação de uma tensão uniaxial conhecida e da medição dos valores de tensão e deformação. Entretanto, existem limites efetivos para a aplicação da Lei de Hooke. Quando obedecida, o gráfico de tensão versus deformação ($\sigma \times \varepsilon$) consiste em uma reta cuja inclinação é igual ao módulo de Young (E).

Podemos observar com mais detalhes, na figura 2.4, o comportamento de um metal quando submetido a uma tensão no gráfico $\sigma \times \varepsilon$. O primeiro trecho da curva de deformação, OA, corresponde à faixa linear para a qual a Lei de Hooke é válida. No ponto A, onde termina a proporção linear, a tensão denomina-se limite de proporcionalidade. De A para B, a tensão e a deformação não são mais proporcionais, e a Lei de Hooke não é mais obedecida. Entretanto, em qualquer ponto entre O e B quando a tensão é removida, o material retorna ao seu comprimento inicial, ou seja, a deformação é reversível. Na região OB o material tem comportamento elástico, e no ponto B (ponto de ruptura) a tensão atinge o chamado limite elástico. Quando aumentamos a tensão acima do ponto B (ponto C, por exemplo) o material não mais retorna ao seu comportamento original, sofrendo, portanto uma deformação irreversível e permanente. Esse é o regime no qual surgem deformações plásticas. Quando o ponto D é atingido ocorre a fratura do material.

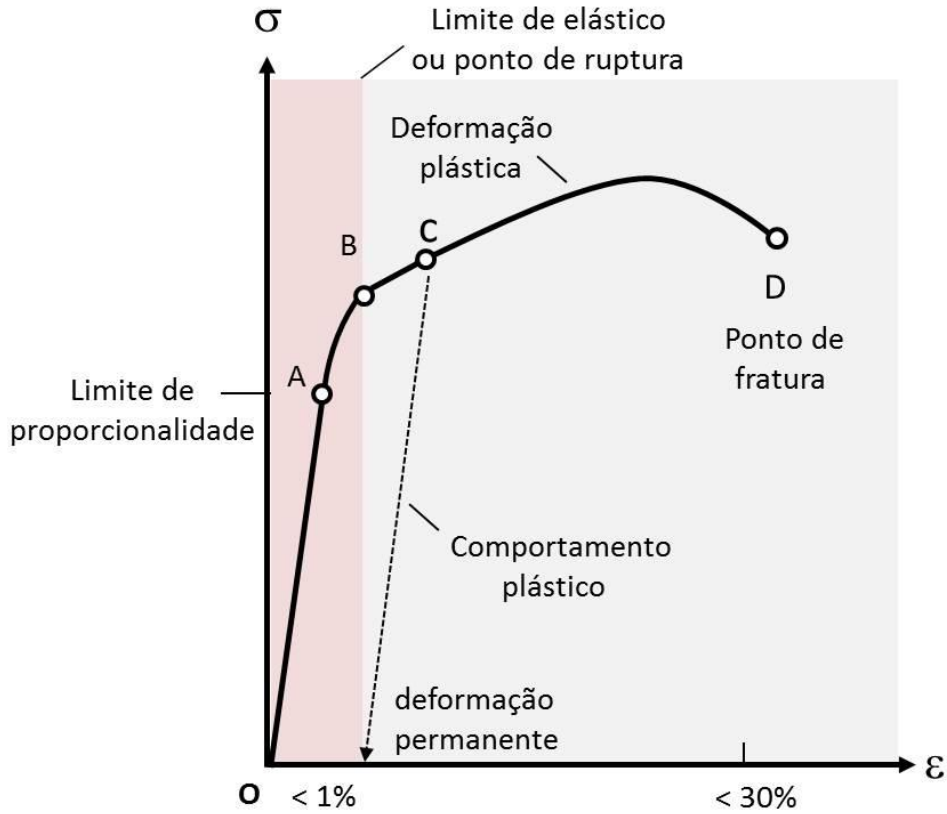


Fig. 2.4: Diagrama típico de tensão versus deformação para um metal dúctil submetido a tensão uniaxial. Adaptado da ref. [95].

Na tabela 2.1, listamos valores típicos do módulo de Young para diferentes materiais.

Material	Módulo de Young (GPa)
Borracha	0.01 – 0.1
Teflon	0.5
Nylon	3 – 7
Vidro	65 – 90
Titânio (Ti)	105 – 120
Cobre (Cu)	110 – 130
Silício (Si)	150
Diamante	1.05 - 1.2
Nanotubo de Carbono (<i>Single Wall</i>)	1000
Grafeno/Grafite (no plano)	1000
Arseneto de Gálio (GaAs)	~ 83
Arseneto de Alumínio (AlAs)	51.4

Tabela 2.1: Valores aproximados do módulo de Young para vários materiais [29, 95 - 97].

Outra constante elástica de interesse é a razão de Poisson, ν , que mede a deformação transversal em relação à direção longitudinal (aplicação da tensão). A relação é estabelecida entre deformações ortogonais, e definida como negativa para a razão entre a deformação lateral e longitudinal ao eixo de aplicação da tensão uniaxial:

$$\nu = -\frac{\epsilon_y}{\epsilon_x} \tag{2.5}$$

Alguns materiais como a cortiça de uma garrafa de vinho tem $\nu \sim 0$. Outros como a borracha tem $\nu \sim 0.5$ e existe uma classe exótica de materiais com $\nu < 0$, chamados euxéticos. Valores típicos para a razão de Poisson, são listados na tabela 2.2.

Material	Razão de Poisson
Borracha	0.5
Vidro	0.18 – 0.3
Titânio (Ti)	0.34
Cobre (Cu)	0.33
Cortiça	~ 0
Arseneto de Gálio (GaAs)	0,31
Arseneto de Alumínio (AlAs)	0,35
Grafite	0.16 – 0.17
Auxéticos	negativo

Tab. 2.2: Valores aproximados para a razão de Poisson para diferentes materiais [29, 95 - 97].

Para materiais anisotrópicos (possuem diferentes propriedades em direções diferentes) a relação tensão-deformação pode ser escrita na forma de matriz, onde as seis componentes de tensão e deformação são organizadas em vetores de coluna:

$$\begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_x \\ \epsilon_y \\ \epsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{pmatrix} \tag{2.6}$$

Os coeficientes C_{11}, \dots, C_{66} representam constantes elásticas do material, que são específicas para o material para o qual a equação é escrita. A equação 2.6 constitui a chamada Lei de Hooke Generalizada.

Para cristais com simetria cubica a equação 2.6 pode ser simplificada [98, 99]:

$$\begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{pmatrix}. \quad (2.7)$$

Se assumirmos que tensões de cisalhamento não afetam as deformações lineares e que os materiais possuem as mesmas propriedades em todas as direções ou que os eixos x, y e z estão alinhados com as direções cristalográficas principais de um material cúbico ([100], [010] e [001], respectivamente) teremos:

$$\begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \end{pmatrix}. \quad (2.8)$$

Os coeficientes C_{ij} , que representam as propriedades elásticas dos materiais, se relacionam com as constantes elásticas ν e E de acordo com as relações abaixo:

$$\begin{aligned} C_{11} &= \frac{E}{1+\nu} \left(\frac{1-\nu}{1-2\nu} \right); \\ C_{12} &= \frac{E}{1+\nu} \left(\frac{\nu}{1-2\nu} \right). \end{aligned} \quad (2.9)$$

Podemos também expressar a lei de Hooke para materiais cúbicos em termos da razão de Poisson ν e do módulo de Young E , invertendo a equação 2.8 [99]:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \end{pmatrix} = \frac{1}{E} \begin{pmatrix} 1 & -\nu & -\nu \\ -\nu & 1 & -\nu \\ -\nu & -\nu & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix}. \quad (2.10)$$

Resumidamente, a equação 2.10 expressa que deformações em uma determinada direção serão causadas por tensões normais aplicadas a ela, e/ou por tensões aplicadas em direções ortogonais. Para filmes epitaxiais e substratos, não

somente cúbicos, mas que são orientados ao longo da direção de simetria cúbica $\langle 100 \rangle$, as deformações no plano são simétricas e podem ser tomadas como sendo ao longo dos eixos x e y . Nomeando essas grandezas no plano xy como “paralelas” (\parallel) e fora do plano z como “perpendiculares” (\perp), a equação 2.10 pode ser reduzida para:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{\parallel} \\ \varepsilon_{\perp} \end{pmatrix} = \frac{1}{E} \begin{pmatrix} 1 - \nu & -\nu \\ -2\nu & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{\parallel} \\ \sigma_{\perp} \end{pmatrix}. \quad (2.11)$$

A equação 2.11 é expressa em termos de duas grandezas conhecidas: a deformação paralela (no plano da interface – ε_{\parallel}), que é determinada pelo descasamento da rede, e a tensão perpendicular (na direção de crescimento – σ_{\perp}), que desaparece se a camada epitaxial é livre para se expandir verticalmente ($\sigma_{\perp} = 0$). A equação também relaciona duas grandezas não conhecidas: a tensão paralela (σ_{\parallel}) e a deformação perpendicular (ε_{\perp}). Entretanto essas grandezas podem ser escritas em termos somente de ε_{\parallel} , se $\sigma_{\perp} = 0$:

$$\sigma_{\parallel} = \frac{E}{1-\nu} \varepsilon_{\parallel}, \quad (2.12)$$

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{-2\nu}{1-\nu} \varepsilon_{\parallel}. \quad (2.13)$$

Quando uma camada epitaxial é esticada ou comprimida na direção paralela à sua interface para que o seu parâmetro de rede no plano ($a_{\parallel \text{epi}}$) corresponda ao parâmetro de rede do substrato plano ($a_{\parallel \text{sub}}$), como mostra a figura 2.5, ela sofre uma tensão paralela (σ_{\parallel}), conforme mostra a equações 2.12.

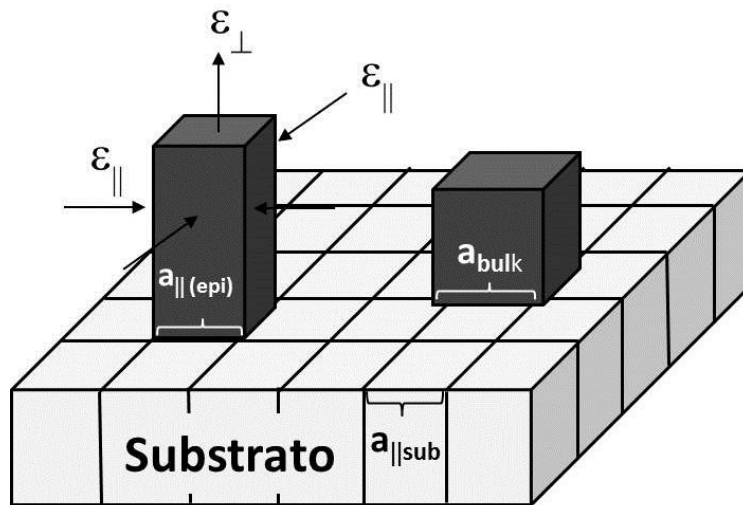


Fig. 2.5: Esboço das deformações e parâmetros de rede para uma deposição em que o filme é submetido a uma tensão biaxial. A célula unitária do filme sofre deformações ε_{\perp} e ε_{\parallel} relacionadas pela equação 2.13.

Tal tensão forçará seu parâmetro de rede perpendicular aumentar para preservar o volume da célula unitária (em uma aproximação bastante simplificada). Desta forma a célula unitária será deformada nessa direção (ε_{\perp}), de acordo com a equação 2.13.

Se ε_{\perp} é exatamente $-2\varepsilon_{\parallel}$ (que significa $\frac{2\nu}{1-\nu}$; $\nu = 0,5$) o volume da célula unitária é preservada. Se $\nu = 0$ o material é totalmente deformado. No entanto, a razão de Poisson varia entre 0,25 - 0,35 para a maioria materiais [5] e $\frac{2\nu}{1-\nu} \approx 1$ e, portanto, o volume da célula unitária não é completamente preservado.

Essas são as condições elásticas que podemos utilizar para produzir tubos a partir de camadas tensionadas e uma descrição com maiores detalhes será feita a seguir.

2.2 - Formação de estruturas tubulares a partir de filmes contínuos

A técnica de fabricação de estruturas tubulares descrita aqui é um processo determinístico e controlado, no qual os objetos se formam com características morfológicas definidas por um conjunto reduzido de parâmetros. Esta técnica foi inicialmente sugerida por Prinz e colaboradores no ano 2000 [5]. Entretanto, o método para obter tubos posicionados em condições específicas necessita de um processo de litografia. Através deste, tanto estruturas de filmes enrugados (método I) quanto estruturas cilíndricas enroladas (método II, o método utilizado nesta tese) podem ser formadas, como visto na figura 2.6 [6]. Os métodos I e II também tem em comum a dependência da liberação dos filmes superiores após a corrosão seletiva de uma camada fina de material, chamada camada sacrificial.

Resumidamente, as estruturas tubulares são construídas a partir da deposição e/ou crescimento de filmes finos sujeitos a alguma tensão interfacial sobre uma camada sacrificial. Utilizando um ataque químico seletivo é possível remover a camada sacrificial do sistema e dependendo da tensão armazenada nas interfaces dos filmes superiores e da espessura dos mesmos o relaxamento da estrutura conduz à formação de tubos. A ideia básica neste processo é que filmes finos tensionados, tendem a adquirir uma nova configuração no estado de equilíbrio a fim de minimizar sua energia elástica, se enrolando na forma de um tubo [6].

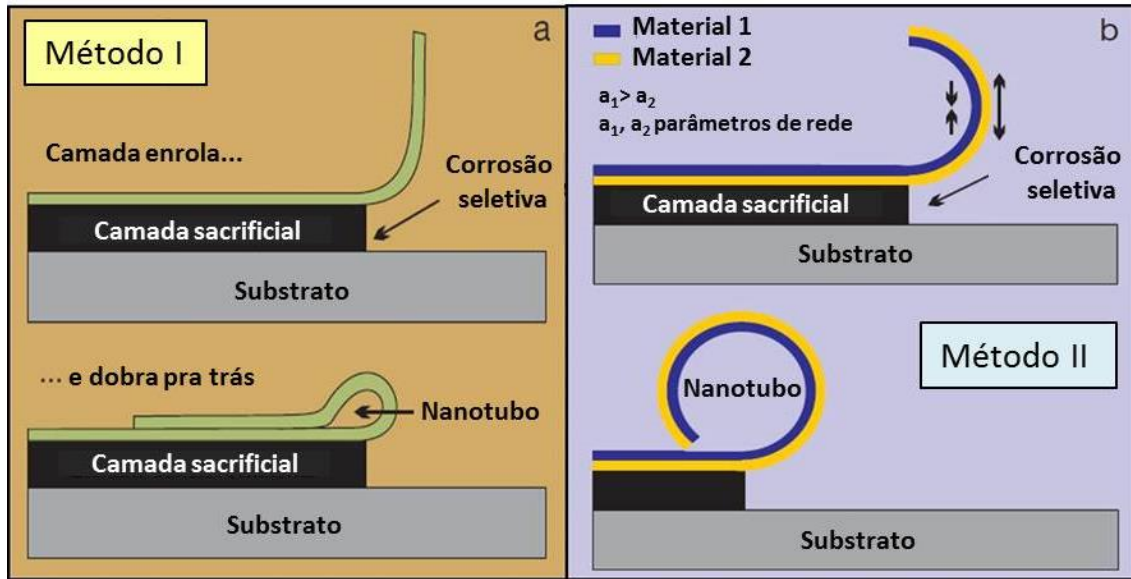


Fig. 2.6: Formação de tubos. (a) Método I: deposita-se sobre a superfície de um substrato um material sensível a ataque químico específico e no topo desta camada de sacrifício um filme fino submetido à tensão no plano. Após o ataque químico seletivo da camada sacrificial a camada fina superior é enrolada e dobrada para trás sobre a superfície da amostra. Na posição em que a camada dobra um tubo (canal) é formado. (b) Método II (utilizado nesta tese): para criar um nanotubo as camadas depositadas devem seguir a seguinte sequência: inicialmente deposita-se um material sensível à corrosão, seguido por uma camada dupla de dois diferentes materiais (1 e 2), de tal forma que o material 1 tenha um parâmetro de rede maior do que o material 2 ($a_1 > a_2$). Uma vez que a bicamada é liberada ela se dobra para cima, formando um micro- ou nanotubo cilíndrico, após uma volta completa. Figura adaptada de [6].

Neste trabalho utilizamos um sistema composto por filmes de material 2D / metal / semiconductor III-V, cuja tensão na interface é obtida durante o crescimento do semiconductor. A estrutura dos semicondutores utilizados merecem uma descrição mais detalhada, delineada a seguir.

Materiais semicondutores III-V são os compostos de dois ou mais elementos das colunas III e V do grupo da Tabela Periódica, tais como: arseneto de gálio, arseneto de índio, fosfeto de índio ou ligas ternárias como $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Estes materiais geralmente apresentam uma alta mobilidade de elétrons e gap direto, e são usados em aplicações óticas e eletrônicas [97 - 100].

Em sua maioria, cristalizam-se em uma estrutura de blenda de Zinco (ZB). Essa estrutura é semelhante a do diamante, exceto que possui dois átomos diferentes nos seus sítios, que são ocupados por elementos III e por elementos V. A rede de compostos como o GaAs é composta por duas sub-redes cúbicas de face centrada (f.c.c.), deslocadas ao longo da diagonal das sub-redes em $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, como mostra a figura 2.7. As dimensões das células unitárias com $a = 6.0583\text{Å}$ e $a = 5.6532\text{Å}$ para o InAs e GaAs, respectivamente [97].

Além disso, esses materiais podem ser combinados em ligas pseudobinárias conhecidas por obedecer a lei de Vegard [101]. Neste caso o parâmetro de rede da liga é a média aritmética dos parâmetros de rede dos cristais binários de (por exemplo, InAs e GaAs) pesada pela fração molar x desses compostos no cristal ternário (de $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}$, por exemplo). Se imaginarmos uma liga de $\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}$ onde cada átomo está situado em uma posição exata dos sítios da rede ZB, então seu parâmetro de rede será [98]:

$$a_{\text{In}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{As}} = (1 - x) \cdot a_{\text{InAs}} + x \cdot a_{\text{GaAs}} \quad (2.14)$$

onde $(1 - x)$ é a fração molar de InAs e x é a fração molar de GaAs.

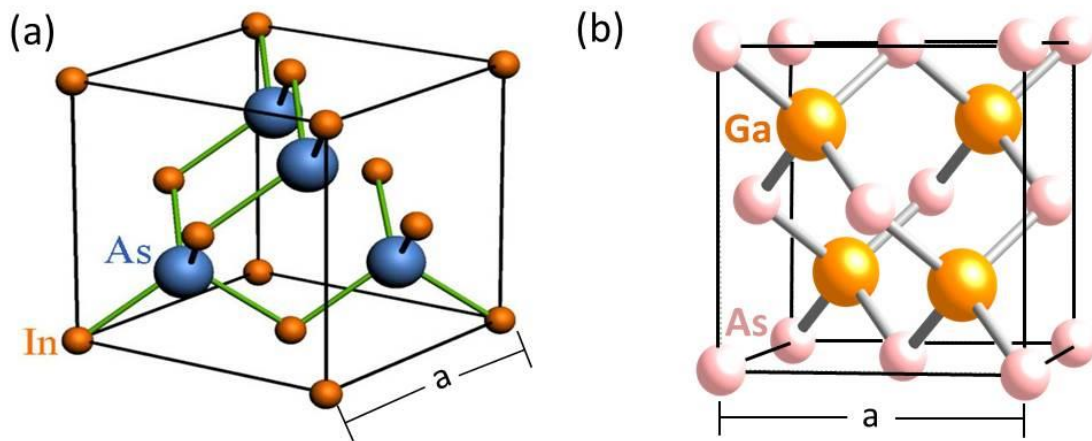


Fig. 2.7: Célula unitária da estrutura blenda de zinco: (a) do InAs e em (b) do GaAs. Figuras retiradas de [102, 103].

Para obtermos tubos enrolados a partir de filmes finos em um sistema III-V puramente crescido por MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) um filme de AlAs (camada sacrificial) deve ser depositado em um substrato de GaAs (001). Neste caso temos uma camada sacrificial muito sensível ao ácido fluorídrico, mas que não introduz qualquer deformação no plano pois $a_{\text{AlAs}} \approx a_{\text{GaAs}}$. A formação dos tubos é realizada através do crescimento de uma camada de InGaAs sob compressão biaxial ($a_{\text{InGaAs}} > a_{\text{GaAs}}$) como mostra a figura 2.8. No topo desse sistema, uma camada de GaAs geralmente é crescida com o objetivo de manter o parâmetro de rede no plano (estado de tensão do GaAs), criando uma interface superior que mantém o *strain* compressivo da camada de InGaAs. Quando a corrosão seletiva da camada de AlAs é realizada, o relaxamento de strain se produz pela expansão do parâmetro de rede no plano do InGaAs, conduzindo à configuração cilíndrica final.

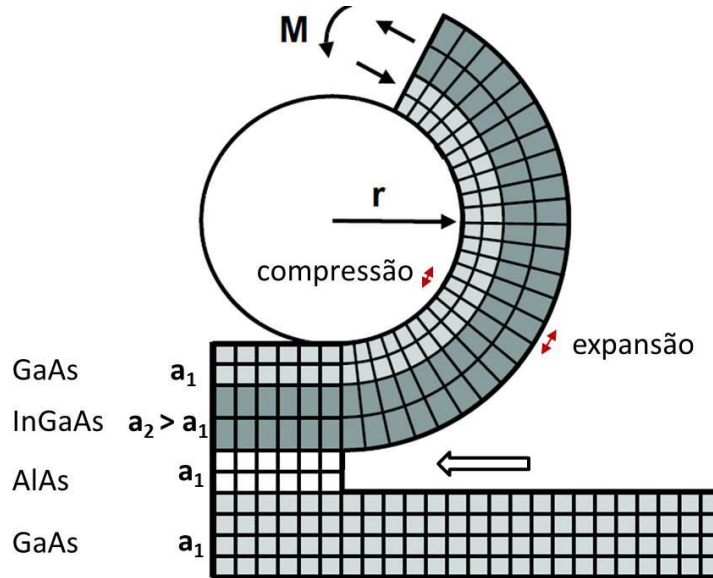


Fig. 2.8: Princípio básico do enrolamento com materiais semicondutores III-V: um substrato no qual foi depositada uma camada sacrificial com o mesmo parâmetro de rede a_1 . Sobre esta camada sacrificial, duas camadas são depositadas, sendo a primeira de InGaAs (a_2), submetida a um strain biaxial no plano, e a segunda de GaAs (a_1). Após a liberação das camadas superiores obtém-se uma estrutura cilíndrica com raio de enrolamento r . Figura adaptada de [104].

No caso dos tubos produzidos neste trabalho utilizamos uma camada de Cr para substituir a camada de GaAs. Em um sistema análogo ao que usamos aqui, reportado por [105] tubos de InAlGaAs/GaAs/Cr foram produzidos, evidenciando a possibilidade de integração de Cr ao nosso sistema. Como pode ser observado na figura 2.9: (a) os tubos produzidos são bem compactos, (b) com boas interfaces e (c) o filme policristalino de Cr obtido por evaporação térmica apresenta domínios grandes e localmente orientados (texturizados).

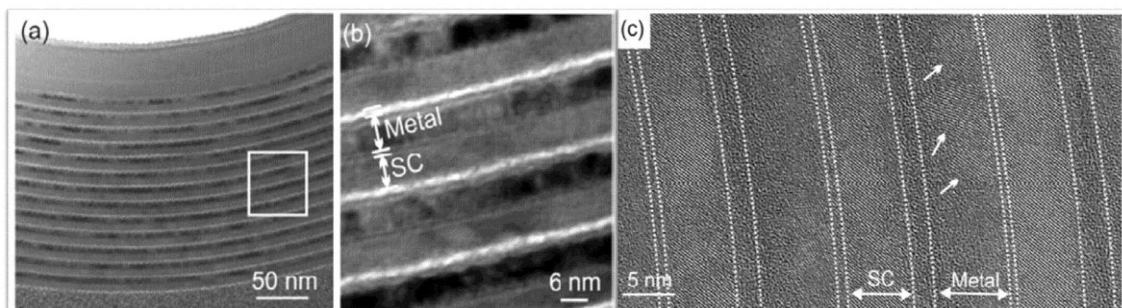


Fig. 2.9: Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão (STEM): (a) vista lateral de um tubo de InAlGaAs/GaAs/Cr com 13 voltas. (b) Imagem detalhada de duas voltas do tubo destacando os dois materiais alternados no enrolamento, semicondutor (SC) e metal. (c) Imagem de alta resolução de um corte transversal do tubo mostrando a camada monocristalina (InGaAs/GaAs), bem como o Cr policristalino. Imagem retirada de [105].

Este enrolamento é possível pois nas regiões onde o Cr foi evaporado o parâmetro de rede local do GaAs é preservado, como pode ser visto pela coincidência dos padrões de difração de elétrons do GaAs [220] e do Cr [110] na figura 2.10.

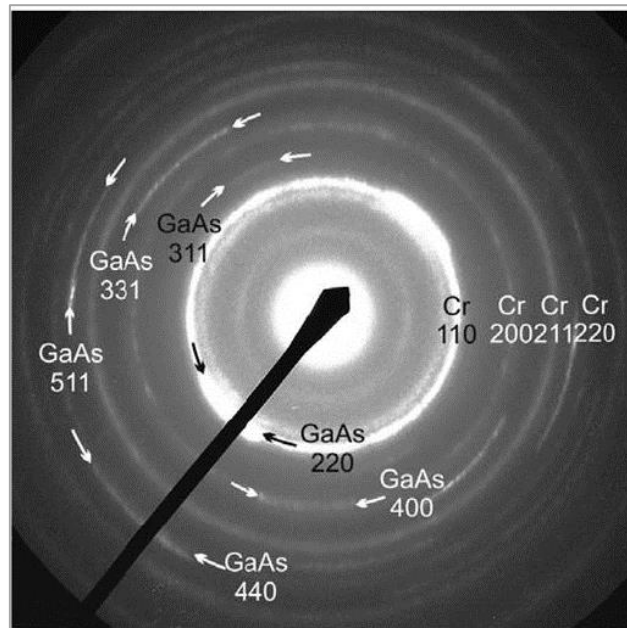


Fig. 2.10: Padrão de difração de elétrons obtido a partir de uma super-rede monocristalina/policristalina. Os anéis de difração correspondem ao Cr policristalino e os pontos alongados ao semiconductor curvado nos tubos da figura 2.9. Imagem retirada de [105].

Pode-se verificar que anéis de difração do Cr ao longo das direções [110] e [220] correspondem a pontos de difração do GaAs nas direções [220] e [440], respectivamente. Isso se deve ao fato de o parâmetro de rede do Cr ao longo da direção [110] ser equivalente a cerca da metade do parâmetro de rede do GaAs na mesma direção [110], criando a interface desejada na qual é possível manter o estado compressivo da camada de InGaAs no plano. Em outras palavras, o sistema InGaAs/Cr utilizado por nós se comporta de maneira semelhante ao da bicamada InGaAs/GaAs, entretanto com diferentes constantes elásticas.

Outro motivo pelo qual optamos pela deposição da camada de Cr é o fato de esta possibilitar que parte do nosso processo seja feita por evaporação térmica aumentando a versatilidade do sistema, visto que o raio de enrolamento do tubo depende da espessura da camada depositada. E desta maneira, a produção de tubos com diferentes raios pode ser realizada utilizando apenas um *wafer* de GaAs com AlAs/InGaAs e evaporando-se espessuras distintas de Cr.

2.3 - Minimização da energia elástica

A determinação da morfologia dos tubos produzidos pelo enrolamento de filmes finos pode ser obtida independentemente de optarmos por camadas superiores de GaAs ou de Cr. De fato, o enrolamento de multicamadas de filmes finos é regido pela minimização da energia elástica total do sistema. Em uma estrutura de multicamadas as energias de deformação de cada camada devem ser somadas para o cômputo da energia de deformação total (U_{tot}). Para cristais cúbicos crescidos epitaxialmente sem componentes de torção, a energia U e é dada localmente por [94]:

$$U(r) = \frac{C_{11}(r)}{2} (\varepsilon_t^2 + \varepsilon_l^2 + \varepsilon_r^2) + C_{12}(r) (\varepsilon_t \varepsilon_l + \varepsilon_t \varepsilon_r + \varepsilon_r \varepsilon_l) \quad (2.15)$$

A dependência das constantes elásticas na posição r está explicitamente destacada na equação 2.15 para C_{11} e C_{12} e implícita para os componentes de deformação: tangencial (ε_t), longitudinal (ε_l) e radial (ε_r). Para o sistema original a coordenada radial r pode ser entendida como a direção de crescimento e a variação das constantes elásticas e das deformações depende das condições do material que ocupa a posição no sistema determinada por r .

Primeiramente é necessário ressaltar que tratamos o problema considerando a deformação como linear. Chamamos de a_t o parâmetro de rede do plano na direção tangencial, de a_l o parâmetro de rede ao longo do eixo do cilindro (longitudinal) e de a_r o parâmetro de rede no sentido radial. Se curvamos filmes epitaxiais em um cilindro sem defeitos com raio interno R_i , o parâmetro de rede tangencial variará continuamente dentro das camadas (retângulo vermelho), como mostra a figura 2.11.

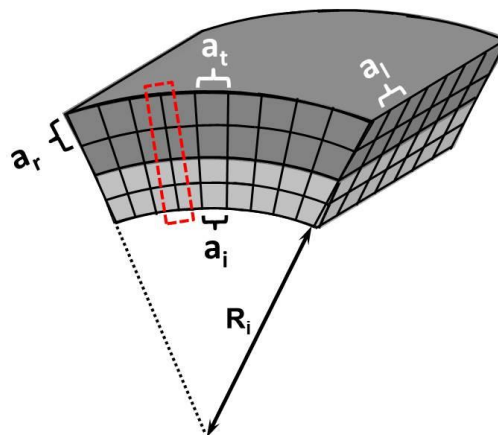


Fig. 2.11: Esboço dos parâmetros de rede radial (a_r), tangencial (a_t) e longitudinal (a_l) e raio interno (R_i) de uma seção da volta de um tubo produzido pelo enrolamento de uma bicamada epitaxial. O parâmetro de rede interno do tubo na direção tangencial é aqui representado por a_t .

Assumiremos aqui o tratamento de estruturas de geometria cilíndrica, enroladas a partir de filmes finos contínuos, cuja tensão no sentido radial é zero. A componente de deformação tangencial (no plano das interfaces para os filmes originais) pode ser definida como:

$$\varepsilon_t = \frac{(a_t - a_0)}{a_0}, \quad (2.16)$$

conforme a equação 2.2, sendo a_0 o parâmetro de rede do material na ausência de deformação (bulk).

Ambos, a_t e a_r , dependem da coordenada radial dentro da espessura do filme d , com r variando de 0 a d , partindo de dentro até à superfície externa do tubo. O valor local do parâmetro de rede tangencial em função da coordenada radial, r , em relação ao raio interno do tubo R_i é dada pela equação 2.17 [106]:

$$a_t(r) = a_i \left(1 + \frac{r}{R_i}\right), \quad (2.17)$$

onde a_i é o parâmetro de rede tangencial da superfície interna do tubo, como ilustrado na figura 2.11. A equação 2.16 só é válida para $r \ll R_i$, que é o caso de camadas de espessuras nanométricas enroladas na forma de cilindros com o diâmetro da ordem de micrometros.

É possível obter a configuração final para um dado tubo enrolado, minimizando a energia elástica total para a sua estrutura. Pode-se reescrever a energia elástica total para uma pilha de N camadas como [106]:

$$U_{tot}(a_i, R_i, \varepsilon_l) = \sum_{n=0}^{N-1} \int_{d_n}^{d_{n+1}} U(a_i, R_i, \varepsilon_l, r) dr, \quad (2.18)$$

onde o índice $n = 0$ indica a interface da primeira camada na pilha ($d_0 = 0$) e d_n são as posições das interfaces na pilha de camadas, utilizando d_0 como referência.

Para um conjunto de átomos na direção de crescimento (retângulo vermelho da figura 2.11) e uma deformação longitudinal fixa ε_l (em geral o parâmetro de rede das camadas do tubo não se altera na direção longitudinal) os valores de R_i e a_i que minimizam U_{tot} podem ser encontrados através de uma avaliação numérica da equação 2.18 num intervalo de espaço de configurações de R_i e a_i . A posição do mínimo indica o estado de equilíbrio para o tubo, o qual é obtido pelas condições:

$$\frac{\partial U_{tot}}{\partial a_i} = 0, \quad \frac{\partial U_{tot}}{\partial R_i} = 0. \quad (2.19)$$

A figura 2.12 exibe uma visualização tridimensional da energia total, U_{tot} , para uma configuração de bicamada de Cr(9,2nm)/In_{0,2}Ga_{0,8}As(15nm) assumindo-se que o Cr mantenha o parâmetro de rede do GaAs. Portanto, neste caso, $N = 2$, $d_1=15\text{nm}$, e $d_2=24,2\text{nm}$.

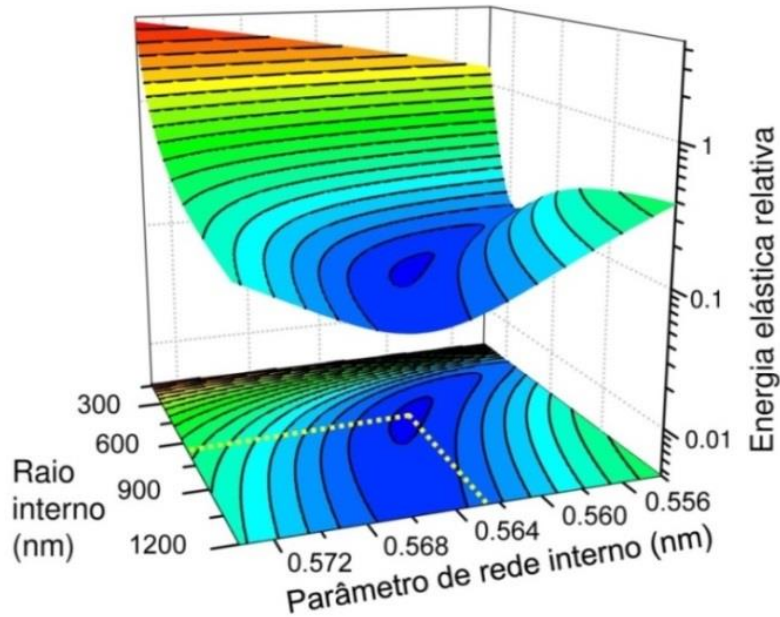


Fig. 2.12: Energia elástica de uma cadeia atômica na direção radial (retângulo tracejado vermelho na figura 2.11) avaliada no parâmetro R_i e a_i para uma bicamada de Cr(9,2nm)/In_{0,2}Ga_{0,8}As(15nm).

O método numérico de minimização de energia elástica é bastante geral, mas consome muito tempo computacional e alterações no código podem ser demoradas. Por isso, também utilizamos uma solução analítica [107, 108] que nos permite modelar o relaxamento do *strain* em tubos feitos a partir de multicamadas, utilizando da teoria da elasticidade contínua. Este modelo é mais simples e direto e camadas adicionais (como, por exemplo, folhas de grafeno) podem ser incluídas facilmente.

2.4 - Teoria da Elasticidade linear (solução analítica)

Existem alguns trabalhos na literatura com cunho teórico e teórico-experimental dedicados a modelar o comportamento do raio de curvatura de tubos formados por filmes finos a partir da minimização da energia elástica [107 - 111]. Cada um destes

trabalhos parte de algumas simplificações do sistema físico e possui um respectivo limite de validade. Optamos aqui por utilizar as refs. [107, 108] pois o modelo utilizado nestes trabalhos prediz com bastante precisão o raio de curvatura de um tubo a partir de qualquer sistema de multicamadas tensionadas constituído de n camadas, desde que o raio de curvatura seja grande em comparação à espessura da parede do tubo.

Podemos obter uma estimativa de curvatura adequada para tubos de filmes finos conhecendo a espessura total, a deformação em cada interface e a relação da espessura das duas camadas.

Consideramos uma estrutura de múltiplas camadas mostrados na figura 2.13.

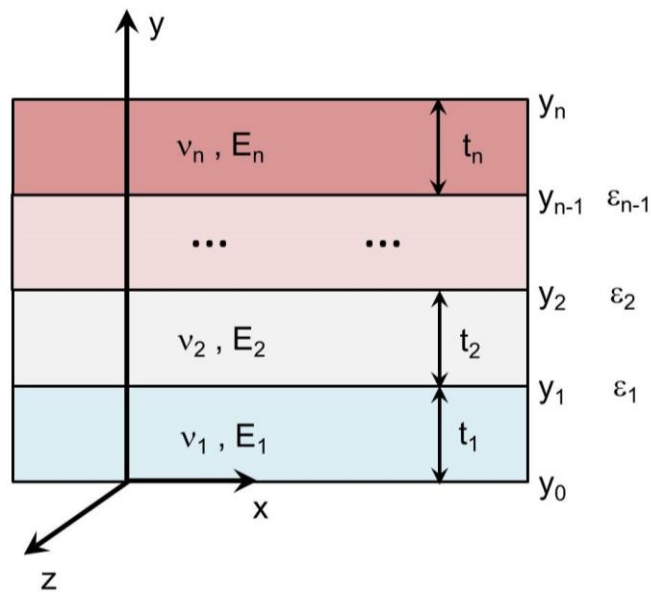


Fig. 2.13: Estrutura de multicamada utilizada para o modelo analítico desta seção. As variáveis representadas na figura são explicadas no texto.

A estrutura descrita pelo modelo desta seção é constituída por n camadas com espessura t_i e posições das interfaces y_i , $i = 1, 2, \dots, n$. Os materiais das camadas são caracterizados pelas suas propriedades elásticas, sendo E_i o módulo de Young e ν_i razão de Poisson para cada camada. As camadas estão sob a influência de deformação inicial, ε_i^0 , que são devidas ao descasamento de parâmetro de rede nas interfaces. Conhecendo os valores dos parâmetros listados acima podemos estimar o raio do tubo.

Durante o processo de enrolamento dos filmes finos os filmes tensionados são separados do substrato devido à corrosão da camada sacrificial e as tensões nas camadas tendem a se acomodar alterando as distancias interatômicas (e minimizando a energia elástica do sistema). As forças nas camadas podem ter sentidos opostos, mas a formação do tubo indica que sua somatória produz um torque que atua de modo

a enrolar a bicamada. Uma vez que a forma de equilíbrio é atingida, o material que constitui a parede do tubo é continua a ter uma deformação residual (muito menor que a original).

O ponto chave a ser considerado é o deslocamento total das camadas que constituem os tubos fabricados. Em uma amostra que contém tubos deste tipo as faixas de múltiplas camadas se enrolam em forma de tubo, mas são sempre mantidas rigidamente ligadas a uma extremidade (parte plana) da amostra, tal como mostrado esquematicamente na figura 2.14.

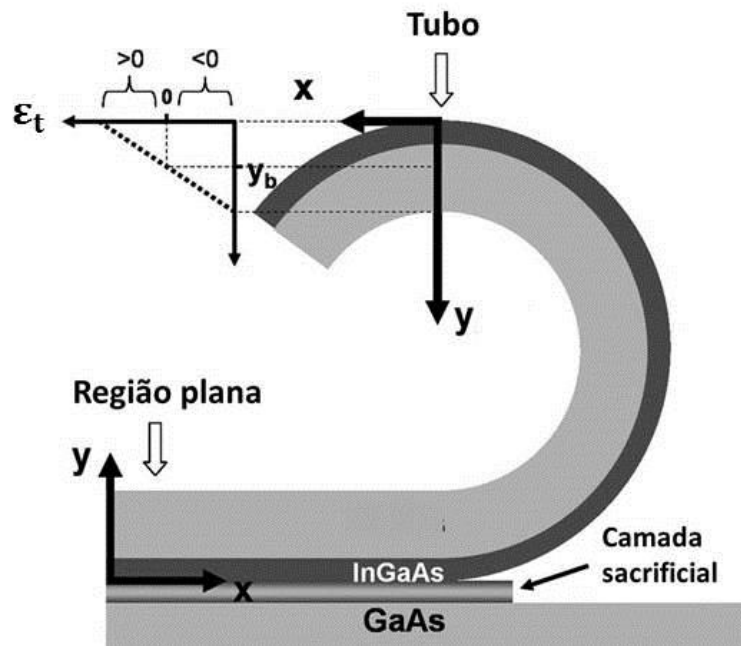


Fig. 2.14: Representação esquemática da seção transversal de um microtubo de camada dupla. A definição dos eixos de coordenadas e um diagrama com a distribuição circunferencial do *strain* são indicados. A coordenada y_b é definida como a localização da linha no interior do tubo (no plano) onde a componente de *strain* é zero. Figura adaptada de [108].

Se considerarmos a circunferência (no plano) com componente de *strain* ϵ_t , a superfície externa do tubo possui strain tensivo. Dentro da parede do tubo a distribuição de strain muda de acordo com a posição ($\epsilon_t > 0$) para compressiva (estado de strain da parede interna), passando por um ponto onde a deformação é zero (representado por y_b). A distribuição de *strain* ϵ_t resultante no interior do tubo, é uma função linear da coordenada y (ver figura 2.14), e pode ser decomposta em uma componente uniforme e uma componente que varia ao longo da curvatura.

$$\epsilon_t = c + \frac{y - y_b}{R_i} \tag{2.20}$$

O parâmetro c representa a componente de deformação uniforme, correspondente à situação após a multicamada ser liberada a partir do substrato. O parâmetro y_b representa a localização no interior do tubo de uma superfície onde a componente de deformação ao longo da curvatura é igual a zero e R_i é o raio de curvatura do tubo. Consideramos aqui uma estrutura de múltiplas camadas sob condições de *plane strain*¹ ($\varepsilon_z = 0$). A condição de *plane strain* é adequada para estimativa da curvatura de dobras e tubos em que o sistema é largo o suficiente na direção longitudinal (eixo do tubo) e flexão restrita em uma direção.

Além disso, sabemos que a componente de tensão na direção de crescimento y desaparece se a camada epitaxial é livre para se expandir verticalmente ($\sigma_y = 0$). Assim, reescrevendo a equação 2.11 em termos de x, z (no plano) e y (fora do plano), conforme mostra a figura 2.14, temos:

$$\varepsilon_z = \frac{1}{E}(\sigma_z - \nu\sigma_x) + \varepsilon^0 = 0, \quad (2.21)$$

$$\varepsilon_t = \frac{1}{E}(\sigma_x - \nu\sigma_z) + \varepsilon^0. \quad (2.22)$$

Invertendo as equações 2.21 e 2.22 obtemos que a tensão normal (diferente de zero) nas direções z e x:

$$\sigma_z = \nu\sigma_x - E\varepsilon^0, \quad (2.23)$$

$$\sigma_x = E(\varepsilon_t - \varepsilon^0) + \nu\sigma_z, \quad (2.24)$$

deve notar-se que a força resultante na direção z não é nula. No entanto, esta força não afeta a curvatura das camadas.

Substituindo as equações 2.23 e 2.20 na equação 2.24, e fazendo as seguintes trocas de variáveis: $(1 + \nu) \rightarrow \eta$ e $\frac{E}{(1-\nu^2)} \rightarrow E'$, temos:

$$\sigma_x = E' \left(c + \frac{y - y_b}{R_i} - \eta\varepsilon^0 \right). \quad (2.25)$$

Para determinar os parâmetros não conhecidos c , y_b e R_i , é possível escrever três equações de equilíbrio:

¹ Condição de *strain* no plano em que o estado de deformação em uma direção é zero.

I – A força resultante devido à componente de *strain* uniforme:

$$\sum_{i=1}^n E'_i t_i (c - \eta_i \varepsilon_i^0) = 0. \quad (2.26)$$

II – A força resultante devido à componente de *strain* que varia ao longo da curvatura:

$$\sum_{i=1}^n \int_{y_{i-1}}^{y_i} \frac{E'_i (y - y_b)}{R} dy = 0. \quad (2.27)$$

III – O torque criado pela tensão normal em relação ao eixo *y*.

$$\sum_{i=1}^n \int_{y_{i-1}}^{y_i} E'_i \left(c + \frac{(y - y_b)}{R} - \eta_i \varepsilon_i^0 \right) (y - y_b) dy = 0. \quad (2.28)$$

Os limites de integração usados são definidos como: $y_0 = 0$; $y_i = y_{i-1} + t_i$, $i = 1, \dots, n$. Resolvendo as três equações de movimento [107, 108] obtemos as seguintes soluções para os parâmetros:

$$y_b = \frac{\sum_{i=1}^n E_i / (1 - \nu_i^2) t_i (y_i + y_{i-1})}{\sum_{i=1}^n [E_i / (1 - \nu_i^2)] t_i}, \quad (2.29)$$

$$c = \frac{\sum_{i=1}^n E_i / (1 - \nu_i^2) t_i (1 + \nu_i) \varepsilon_i^0}{\sum_{i=1}^n [E_i / (1 - \nu_i^2)] t_i}, \quad (2.30)$$

$$R_i = \frac{2 \sum_{i=1}^n [E_i / (1 - \nu_i^2)] t_i [y_i^2 + y_i y_{i-1} + y_{i-1}^2 - 3 y_b (y_i + y_{i-1} - y_b)]}{3 \sum_{i=1}^n [E_i / (1 - \nu_i^2)] t_i (y_i + y_{i-1} - 2 y_b) [c - (1 + \nu_i) \varepsilon_i^0]}. \quad (2.31)$$

A equação 2.31 ainda inclui a solução para os outros dois casos [107,108]:

I - Multicamadas infinitas livres: substituindo $\frac{E_i}{(1 - \nu_i^2)} \rightarrow \frac{E_i}{(1 - \nu_i)}$ nas equações 2.29, 2.30 e 2.31;

II – Plane stress² (pequenos tamanhos ao longo do eixo do tubo (direção *z*): substituindo $\frac{E_i}{(1 - \nu_i^2)} \rightarrow E_i$ nas equações 2.29, 2.30 e 2.31.

O modelo para o cálculo analítico do raio do tubo para uma multicamada foi implementado no MATLAB e podemos estimar seu valor a partir do módulo de Young

² Condição de *stress* no plano em que o estado de tensão em uma direção é zero

E_i de cada camada, da razão de Poisson ν_i de cada camada, dos strains iniciais ε_0^i nas interfaces, das espessuras t_i e das posições das interfaces y_i , com relação ao eixo de crescimento y .

Para exemplificar o quão sensível nosso ajuste é à variação dos parâmetros descritos acima as figuras a seguir mostram o comportamento do raio do tubo para uma bicamada de Cr/InGaAs como função da espessura da camada de Cr. Na figura 2.15 (a), mantivemos fixos os parâmetros: módulo de elasticidade E_i , a razão de Poisson ν_i , o strain inicial ε_0^i para cada camada e variamos a espessura da camada de InGaAs. Como podemos perceber a partir das curvas, pequenas variações na espessura (da ordem de nanômetros) geram grandes variações no raio de enrolamento do tubo.

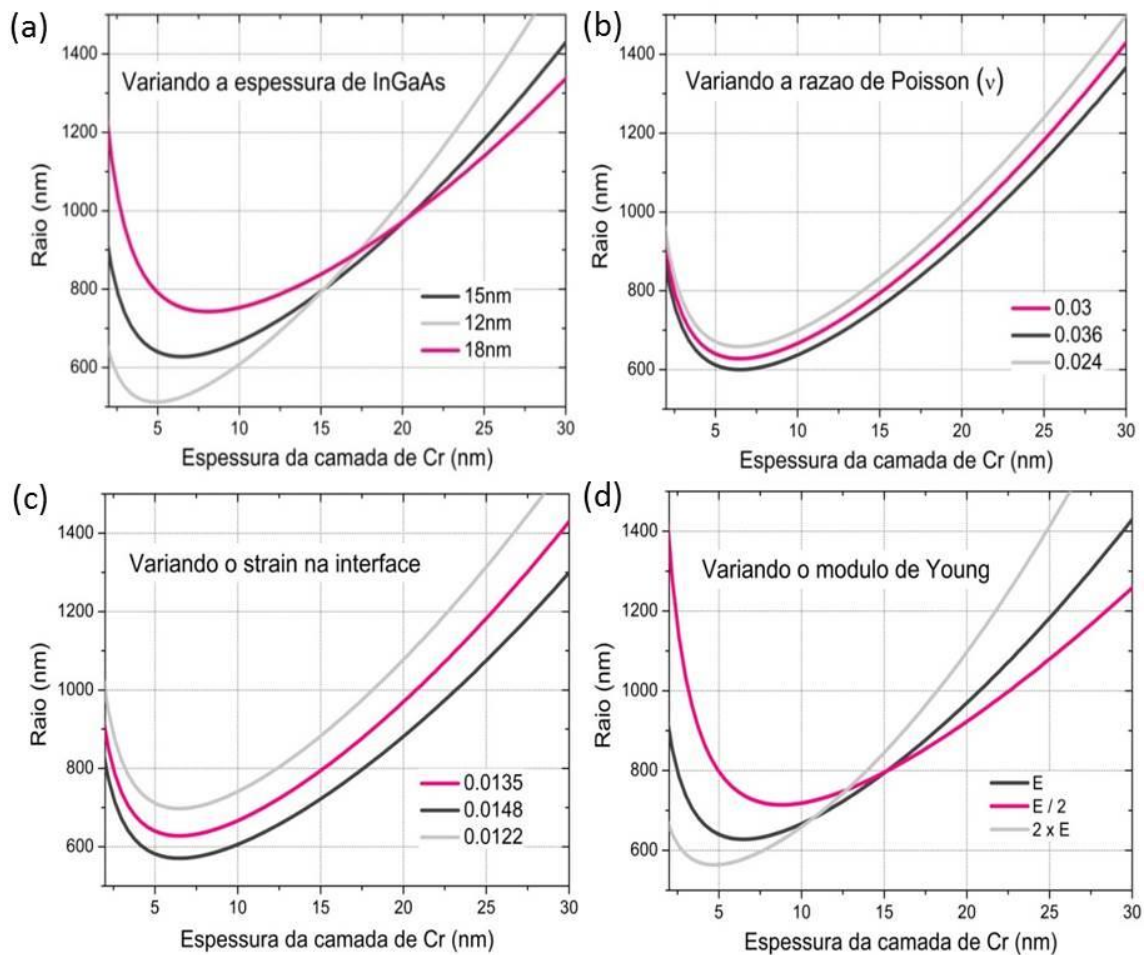


Fig. 2.15: Comportamento do raio do tubo em função da espessura de Cr para: (a) diferentes espessuras de InGaAs, (b) uma variação da razão de Poisson, (c) uma variação do módulo do strain na interface e (d) uma variação do módulo de Young.

Na figura 2.15 (b), mantivemos fixos os parâmetros do módulo de elasticidade E_i , o strain inicial ε_0^i e a espessura da camada de InGaAs (15nm) e variamos a razão

de Poisson ν_i . Podemos notar a partir dessa figura que para variações na razão de Poisson (20% para mais ou para menos) o raio de curvatura do tubo também é modificado.

Na figura 2.15 (c), mantivemos fixos os parâmetros de razão de Poisson ν_i , módulo de Young/elasticidade E_i e a espessura da camada de InGaAs (15nm), e variamos o strain inicial, ε_0^i , na interface Cr/InGaAs. Como discutido nesse capítulo o *strain* na interface provoca o enrolamento da estrutura e diferentes valores para esse parâmetro resultam em tubos com raios de enrolamento muito diferentes.

Na figura 2.15 (d), mantivemos fixos os parâmetros de razão de Poisson ν_i , strain inicial ε_0^i , espessura da camada de InGaAs (15nm) e variamos o módulo de Young/elasticidade E_i . Observa-se que o valor do módulo de Young também modifica fortemente o raio de curvatura do tubo. Essa grandeza está relacionada com a rigidez do material e neste trabalho nota-se alterações no raio dos tubos ao inserirmos folhas de grafeno nos sistemas que são enrolados. Essa diferença em raio deve-se ao fato de que $E_{graf} \gg E_{InGaAs}, E_{Cr}$.

Vale a pena ressaltar que no caso deste trabalho as espessuras das camadas de InGaAs, Cr e grafeno são previamente bem determinadas. O strain na interface InGaAs/Cr é considerado como o mesmo da camada de GaAs/Cr, pois como anteriormente discutido o Cr consegue manter o strain na interface (tal fato é corroborado pelos raios de enrolamento de bicamadas Cr/InGaAs).

Devemos portanto adaptar o modelo teórico discutido aqui ao nosso sistema real e, a partir do ajuste de uma curva de raios preditos pela elasticidade contínua aos nossos dados experimentais, podemos extrair as constantes elásticas do sistema.

Capítulo 3

Técnicas e métodos experimentais

Técnicas e métodos experimentais

Para fabricação das heteroestruturas utilizando-se materiais bidimensionais fez-se uso de duas rotas independentes: I) enrolamento de filmes finos a partir de camadas auto-posicionadas, produzindo micro- e nano-tubos de InGaAs/Cr/grafeno cujo enrolamento forma estruturas tubulares onde os filmes se alternam na forma de uma multicamada radial; II) heteroestruturas de Van der Waals (G/hBN), utilizando um sistema de transferência discreta de camadas atômicas. Desse modo, trataremos neste capítulo das técnicas e métodos experimentais utilizados na fabricação e caracterização das amostras mencionadas acima.

As seções 3.1 a 3.4 descrevem técnicas e metodologias empregadas na fabricação e análise de micro- e nano-tubos. E as seguintes seções referem-se à fabricação e análise de heteroestruturas de Van der Waals.

3.1- Litografia ótica

A litografia ótica é uma técnica de baseada na transferência de um padrão desenhado em uma máscara para um material fotossensível, chamado fotoresiste. Essa técnica é muito utilizada para metalização, corrosão, dopagem ou para proteção de partes do substrato [112]. As máscaras utilizadas contêm um padrão de regiões transparentes e opacas, onde a transmissão de luz UV é permitida ou suprimida, respectivamente, expondo apenas partes escolhidas do resiste à luz.

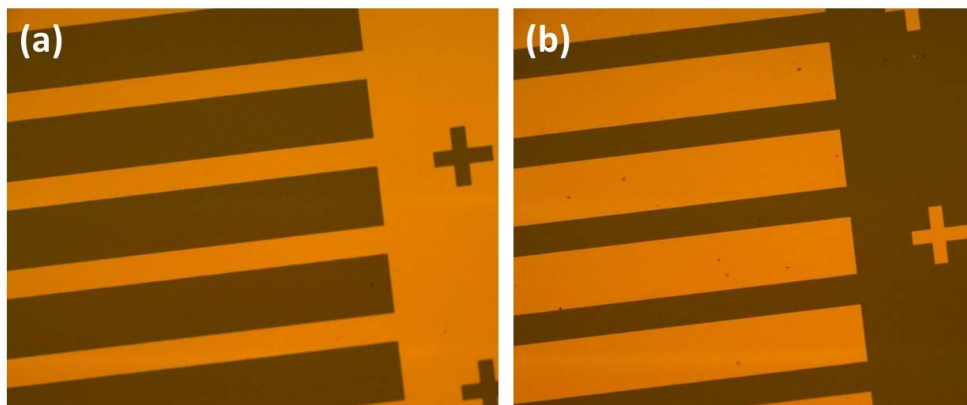


Fig.3.1: Máscara de litografia ótica fabricada para realização deste trabalho. (a) Linhas transparente que permitem a passagem de luz UV. (b) Linhas opacas que protegem o fotoresiste da exposição à luz.

Para a produção dos micro- e nanotubos, uma máscara foi fabricada [fig. 3.1] com padrões de linhas horizontais com 50 μm de espessura e 100 μm de espaçamento. Nesse arranjo as linhas transparentes permitem a passagem de luz UV [fig. 3.1(a)] e as linhas opacas protegem o resiste da exposição à luz [fig. 3.1(b)].

A máscara descrita acima foi utilizada em várias etapas da fabricação das amostras. Inicialmente depositamos metal (Cromo) nas linhas definidas. Em outra etapa, as linhas serviram como demarcação para a corrosão de grafeno CVD. Finalmente, utilizou-se os mesmos desenhos para produzir trincheiras (sulcos) para corrosão seletiva de AIAs, conforme visto na figura 3.2.

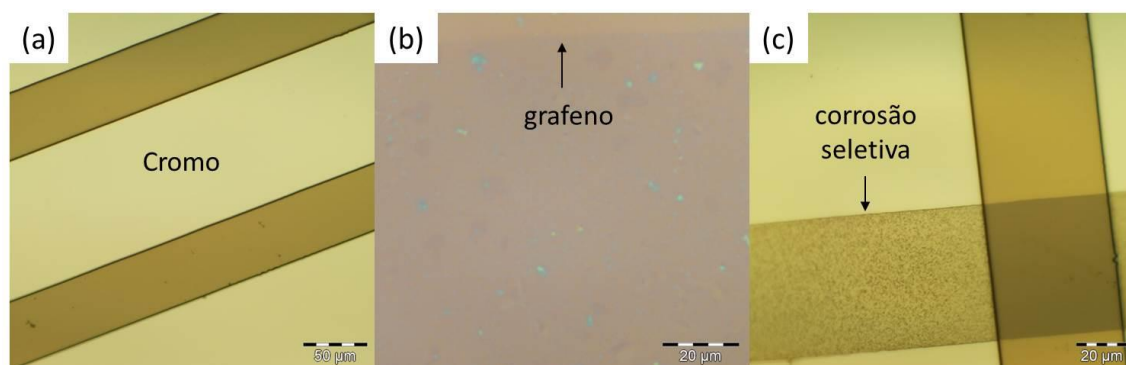


Fig. 3.2: Exemplos de litografias realizadas com a máscara da figura 3.1: (a) deposição de Cromo, (b) corrosão de grafeno e (c) geração de trincheiras para corrosão seletiva.

Para produzir os padrões mencionados acima o processo de litografia ótica pode ser resumido nas etapas ilustradas na figura 3.3. Inicialmente [etapa (i)] uma camada uniforme de fotoresiste é espalhada sobre o substrato por *spin-coating*; posteriormente a amostra é aquecida a 110°C por 90s para evaporação do excesso de solvente do resiste. Em seguida [etapa (ii)] realiza-se a exposição à luz UV utilizando uma fotoalinhadora e a máscara mencionada sensibilizando uma região da amostra [etapa (iii)]. Para um resiste positivo, as áreas que foram sensibilizadas através da parte transparente da máscara serão removidas do resiste. O uso de um resiste negativo faz com que as áreas sensibilizadas através da parte transparente da máscara permaneçam no substrato [etapa (iv)]. Em ambos os casos a amostra é lavada em um removedor específico (chamado revelador), que irá eliminar partes do filme de resiste. Com as regiões previamente limitadas por litografia, a deposição de metal é realizada [etapa (v)]. Por fim, o resiste remanescente é removido com *PG remover* ou acetona [etapa (vi)].

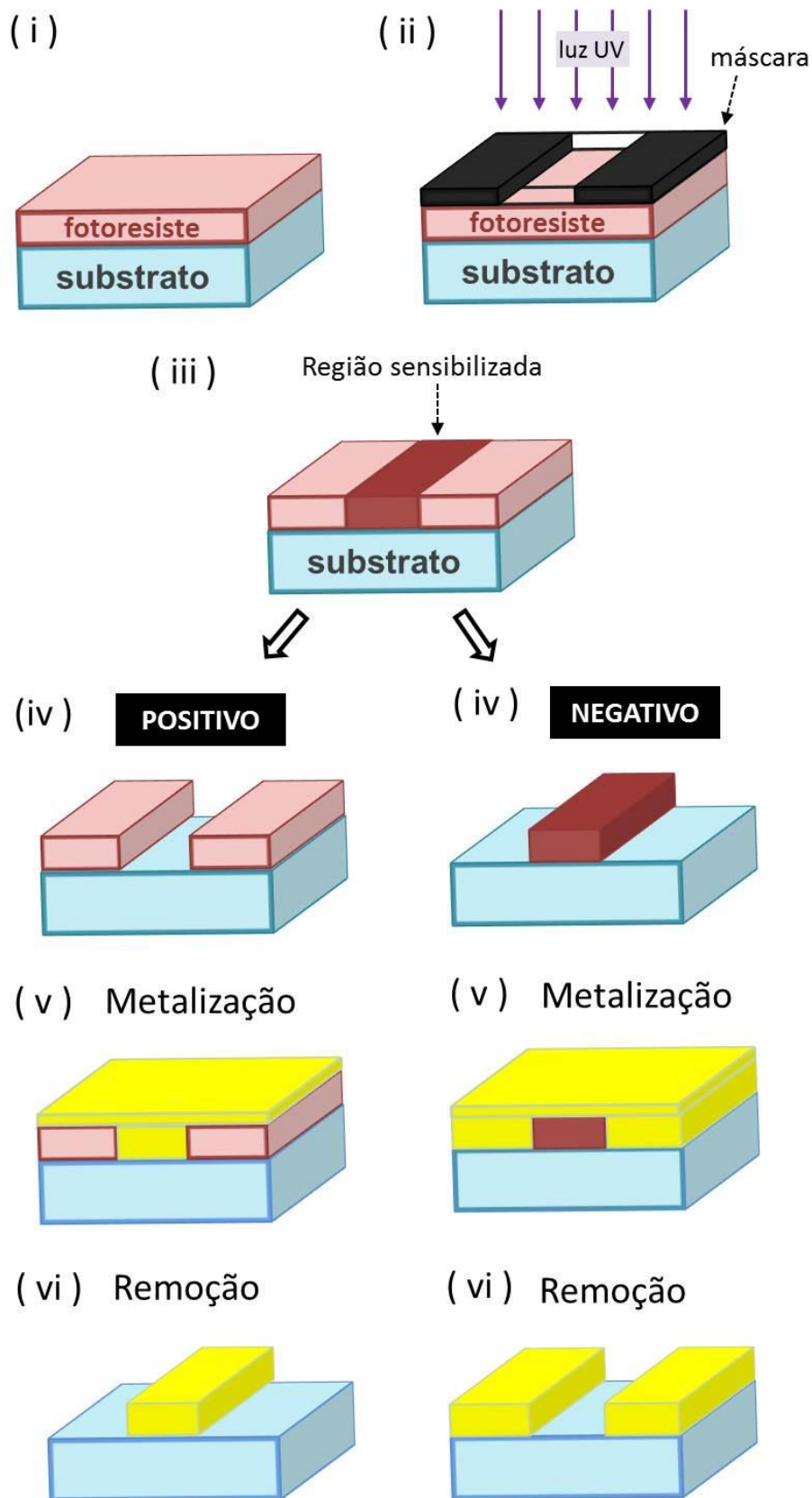


Fig. 3.3: Etapas de litografia ótica para metalização de parte da superfície: (i) deposição de um filme uniforme de fotoresiste; (ii) litografia realizada com uma máscara e exposição à luz UV; (iii) região sensibilizada pela luz; (iv) amostra após ser lavada com o revelador para o resiste positivo [esquerda] e negativo [direita]; (v) metalização e (vi) remoção do resiste remanescente.

A máscara de litografia desenvolvida para a fabricação das amostras desta tese foi projetada de maneira a permitir apenas a utilização de um resiste (positivo) para os dois fins: remover ou não partes do resiste. Em outras palavras obtêm-se a deposição e proteção de algumas áreas da amostra utilizando linhas transparentes [fig. 3.1(a)] e opacas [fig. 3.1(b)] da máscara, respectivamente.

3.2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução e que produz excelentes imagens de objetos tridimensionais (não há um único plano focal). Esta técnica foi amplamente empregada neste trabalho com a finalidade de visualizar os micro- e nano-tubos formados, avaliar os raios de curvatura para diferentes espessuras de camadas e verificar indiretamente a qualidade das interfaces da heteroestrutura como bem a incorporação de grafeno.

De maneira resumida o microscópio eletrônico de varredura padrão consiste em uma torre no topo da qual ocorre emissão termoiônica ou por efeito de campo de elétrons a partir de um filamento (cátodo) de tungstênio ou hexaboreto de lantânio (LaB_6). Os elétrons são acelerados e atravessam um ânodo. O feixe eletrônico é então focalizado por lentes condensadoras que o alinham em relação à abertura da objetiva. Esta, por sua vez ajusta o foco do feixe antes que ele chegue na amostra, passando através de pares de bobinas de varredura e pares de placas de deflexão na coluna do microscópio [113]. Na figura 3.4 vemos uma ilustração da coluna do MEV com seus principais componentes.

Quando o feixe interage com a amostra diferentes tipos de radiação são emitidos: raios-x de frenagem (Bremstrahlung), raios-x característicos (fluorescência), radiação eletromagnética na região do infravermelho, do visível e do ultravioleta, elétrons secundários, elétrons retro-espalhados e elétrons Auger. Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse são os elétrons retro-espalhados (colidem elasticamente com os átomos da superfície da amostra) e os elétrons secundários (emitidos devido a colisões inelásticas dos elétrons primários com os átomos da amostra). Os microscópios eletrônicos de varredura possuem sistemas para detecção para ambos os casos. Os elétrons secundários produzem imagens da morfologia da amostra e o contraste nas imagens geradas por elétrons retro-espalhados carrega informação qualitativa a respeito da composição do material (são sensíveis à densidade eletrônica local).

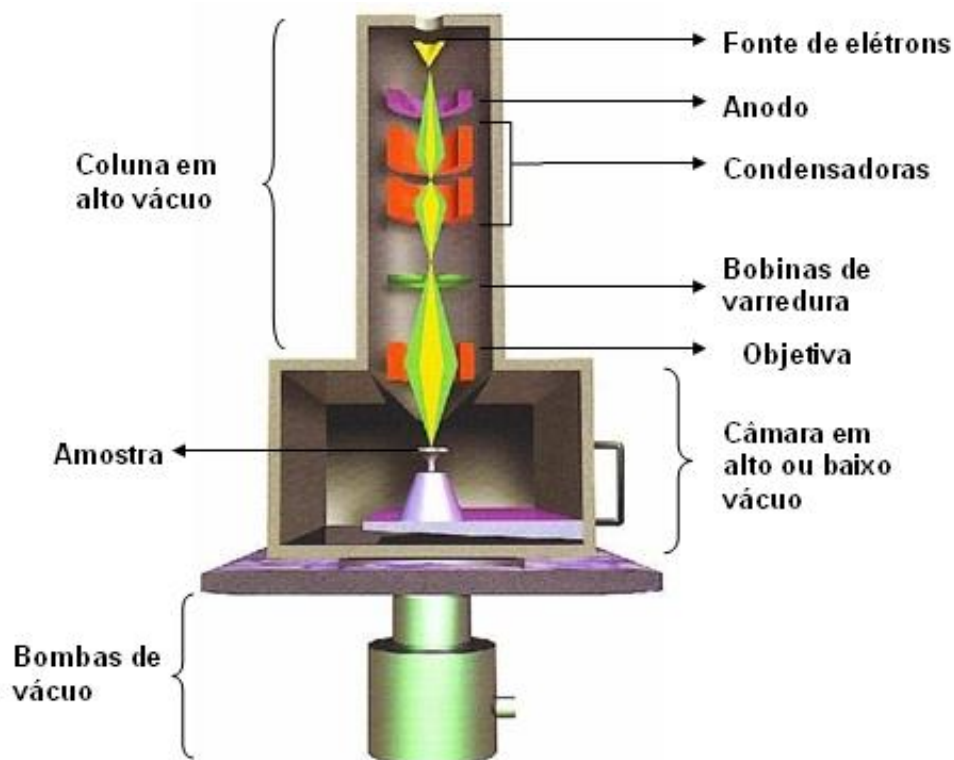


Fig. 3.4: Ilustração esquemática do MEV [114].

3.3 – Raio – x

Os raios-x são ondas eletromagnéticas, com comprimento de onda da ordem de 10^{-10} m. Devido ao seu comprimento de onda os raios-x sofrem interferência, espalhamento e difração por arranjos periódicos de átomos com distâncias interatômicas de alguns angstroms e podem ser utilizados para a caracterização de cristais com tamanhos que variam de alguns nanômetros a poucos microns [115].

A produção de raios-x convencionais ocorre devido à desaceleração de elétrons quando esses se chocam contra um alvo em tubos de raios catódicos. Outra maneira de se gerar raios-x é através da luz síncroton, onde um feixe de elétrons é acelerado até atingir velocidades relativísticas e tem sua trajetória alterada ao longo de um circuito fechado por campos magnéticos, emitindo radiação em uma ampla faixa espectral [116].

As medidas apresentadas nesta tese foram realizadas utilizando-se duas fontes anteriormente descritas: a primeira na Universidade Federal de Viçosa, em colaboração com o Prof. Sukarno Olavo Ferreira e no Laboratório Nacional de Luz

Síncrotron (LNLS) em Campinas, respectivamente. O espectro de emissão do LNLS é mostrado na fig. 3.5.

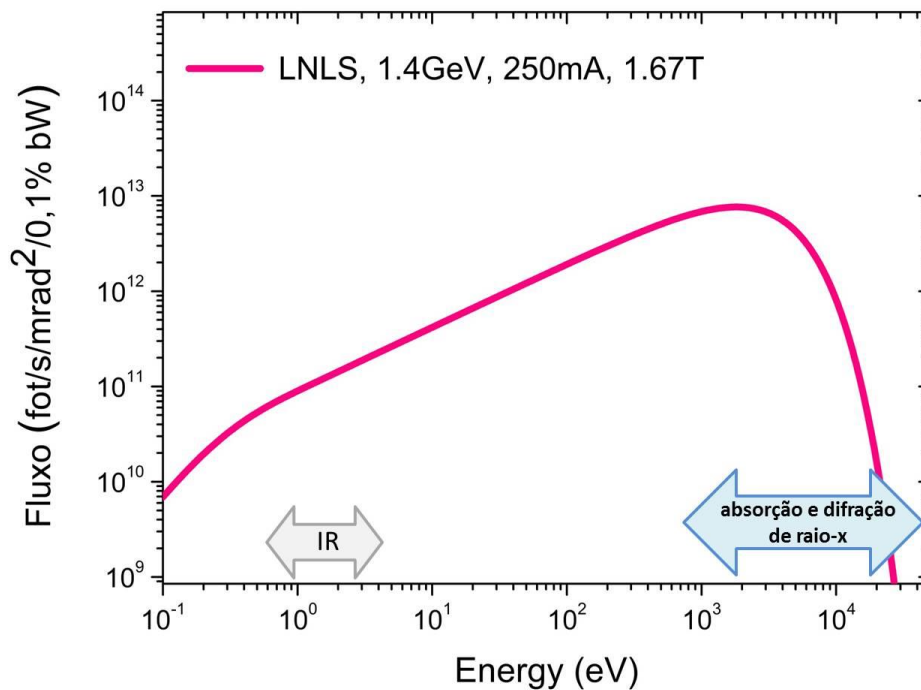


Fig. 3.5: Representação esquemática da faixa espectral da radiação síncrotron. As setas indicam as energias de fótons típicos usados para as técnicas de raios-x e infravermelho (IR).

3.3.1 – Refletividade de raio – x

Medidas de refletividade de raios-x são ferramentas poderosas e de caráter não destrutivo para estudar a estrutura das interfaces em sistemas de filmes finos. Os principais resultados da análise deste tipo de medida são o contraste de densidade eletrônica dos filmes (pode-se obter a densidade absoluta, caso um dos filmes seja bem conhecido), a espessura dos mesmos e a rugosidade das interfaces. O método pode ser aplicado tanto a um filme simples como a uma multicamada ou um arranjo complexo de filmes empilhados. [117,118].

O *setup* experimental utilizado para realizar medidas de refletividade de raios-x é constituído por uma fonte de radiação, neste caso a linha XRD2 do LNLS, um monocromador para a seleção da energia utilizada, fendas (para definir um feixe colimado) e porta amostra, conforme representado na figura 3.6.

A primeira fenda do sistema (fenda 1) determina o tamanho (horizontal e vertical) do feixe. A amostra é colocada no porta-amostras e precisa ser alinhada tanto

na direção vertical (z) como também na direção angular (α , ângulo de inclinação da amostra ao longo do caminho do feixe). A segunda fenda (fenda 2) atenua o ruído do sinal da radiação espalhada após incidir na amostra (suprime espalhamento difuso/parasita), e a terceira fenda (fenda 3) determina a resolução angular (o ângulo sólido de detecção) da montagem. Na medida de refletividade especular são realizadas varreduras dos ângulos α e 2θ (ângulo de espalhamento) acoplados: amostra e detector são simultaneamente deslocados, sob a condição $\alpha = 2\theta/2$.

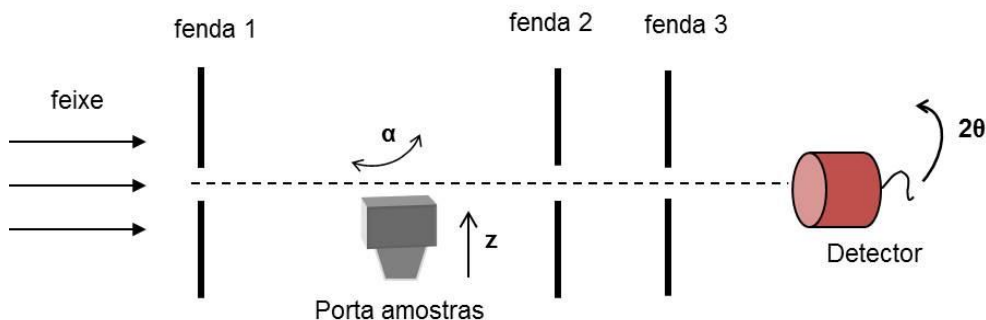


Fig. 3.6: Representação da montagem experimental para medidas de refletividade de raios-x.

Na figura 3.7(a) vemos um esquema ilustrando a refletividade de raios-x em um filme de espessura D depositado sobre um substrato. Os momentos dos fótons da radiação incidente e refletida são k_i e k_f , respectivamente e o vetor transferência de momento após o espalhamento é dado por $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$. A geometria utilizada para a realização das medidas é especular, ou seja, o ângulo α de incidência e o de espalhamento dos raios sobre a amostra são iguais.

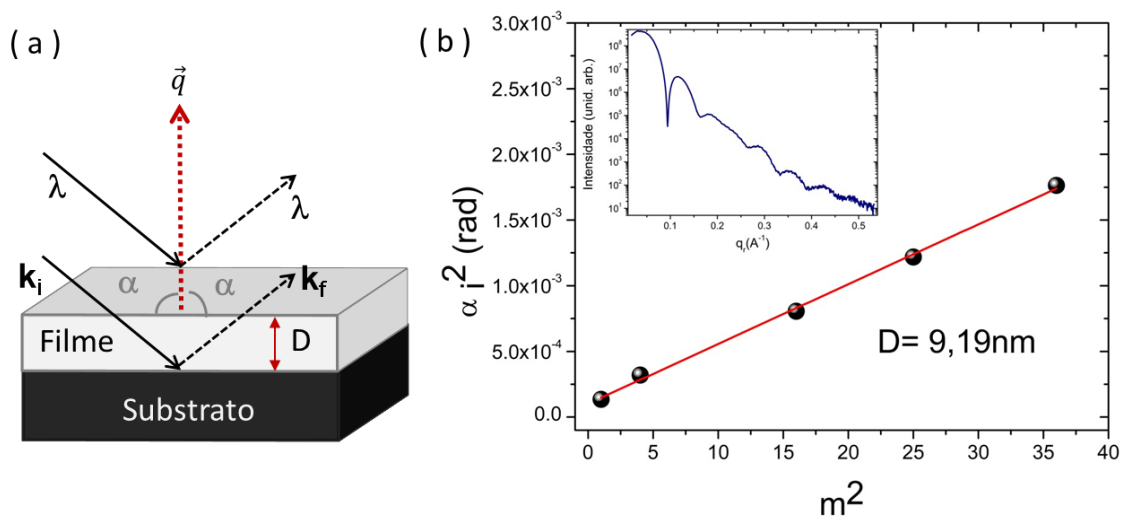


Fig. 3.7: (a) Representação esquemática da refletividade de raios-x de um filme simples depositado sobre um substrato. (b) Quadrado do ângulo de incidência versus o quadrado do índice de cada máximo para a camada simples de Cr. No inset: perfil de refletividade de uma amostra com um filme de Cr como função da transferência de momento na direção z .

Quando se trata de amostras com camada simples (um único filme), a intensidade total medida resulta da interferência dos raios refletidos em cada interface da amostra. Devido à diferença de caminho entre os raios refletidos (superfície e interface filme/substrato, por exemplo), ocorre interferência que pode ser construtiva ou destrutiva. Neste caso:

$$q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}\alpha. \quad (1)$$

Quando $q_z = \frac{n2\pi}{D}$ (D = distância interplanar) temos como consequência a equação conhecida como lei de Bragg:

$$m\lambda = 2D\text{sen}\alpha, \quad (2)$$

assim, teremos interferências construtivas (máximos locais de intensidade) para múltiplos inteiros de m .

Devido às interferências construtivas e destrutivas que os raios sofrem ao refletir em condições angulares diferentes, o comportamento da curva de refletividade é oscilatório, como visto no *inset* da figura 3.7(b). A partir das posições dos máximos ou mínimos da curva de refletividade podemos extrair a espessura do material através de um método baseado na Lei de Bragg [eq. 2]. Para ângulos pequenos ($\text{sen}\alpha = \alpha$) temos que [115]:

$$\alpha_i^2 - \alpha_c^2 = m^2 \cdot \left(\frac{\lambda}{2D}\right)^2, \quad (3)$$

onde α_i e α_c são, respectivamente o ângulo de incidência e o ângulo crítico de reflexão externa total (em radianos), λ é o comprimento de onda da radiação incidente, m representa o índice do pico (pontos de máxima intensidade) contado a partir de α_c e D é a espessura total do filme.

Uma vez que a equação 3 pode ser interpretada como a equação de uma reta, onde o valor de α_i^2 para cada máximo é a coordenada y , o índice m^2 de cada máximo o eixo x , o termo independente é o ângulo crítico, através do coeficiente angular é possível calcular a espessura da camada, conforme pode ser visto na figura 3.7(b). O principal emprego deste método no nosso trabalho foi a medida da espessura das camadas de Cr para a formação de tubos enrolados.

3.3.1 – Difração de raio – x

Analisamos também medidas de difração de raios-x na linha de difração XRD2 do LNLS. Estas medidas permitem investigar diretamente o estado de deformação (*strain*) em tubos semicondutores enrolados. As medidas foram realizadas na configuração vista na figura 3.8, na qual pode-se obter quase simultaneamente o sinal de difração de um conjunto de tubos alinhados sobre o substrato e dos filmes finos epitaxiais que originaram os tubos.

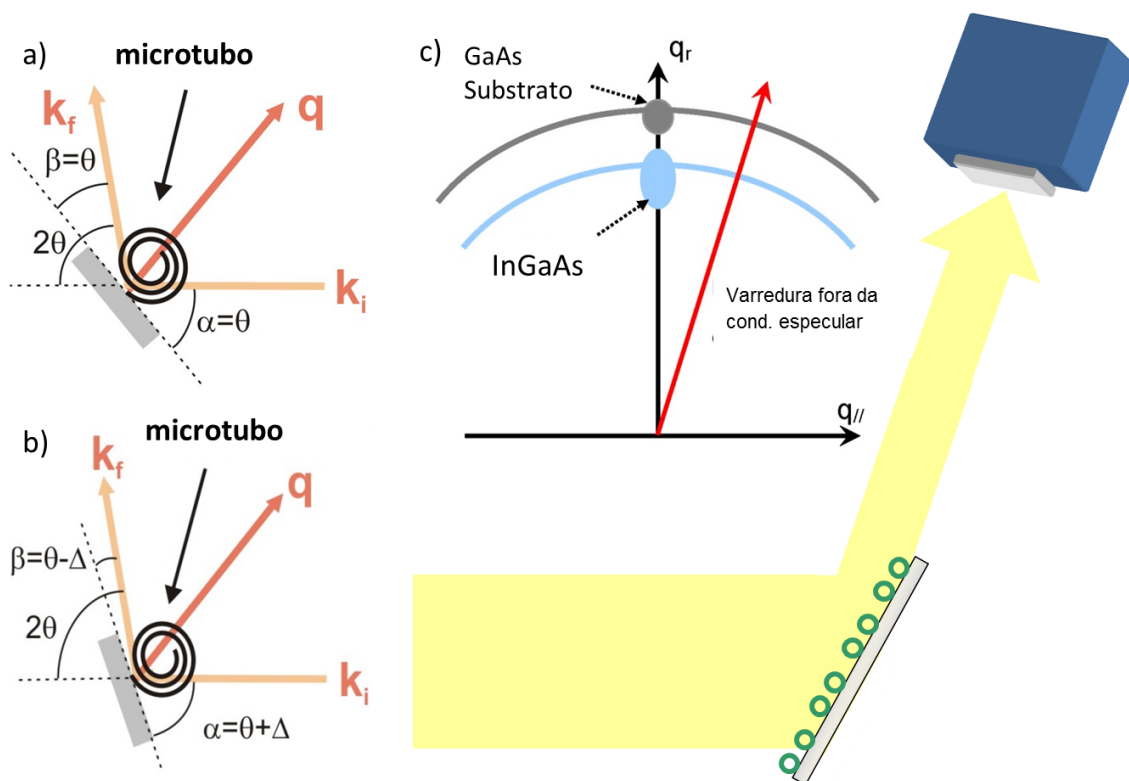


Fig. 3.8: (a) Geometria coplanar de espalhamento de raios-x em condição especular, permitindo medir o espalhamento dos filmes finos epitaxiais (mais intenso) e dos tubos (muito mais fraco). (b) condição especular com um deslocamento no ângulo de incidência, permitindo medir o espalhamento apenas do material enrolado em forma de tubos, que se comporta como um pó bidimensional. (c) Representação do espaço recíproco de uma amostra com filmes finos contendo tubos e do *setup* de medidas com um detector bidimensional para coleta de dados de espalhamento dos tubos. A seta vermelha ilustra esquematicamente o caminho no espaço recíproco de uma varredura radial fora da condição especular, utilizada para medir o material enrolado. Imagem adaptada de [106].

Primeiramente a amostra é colocada na condição de reflexão especular, o que nos permite medir principalmente a difração dos filmes epitaxiais (AIAs, InGaAs), muito mais intensa [fig. 3.8(a)]. Em seguida o ângulo da amostra é deslocado de 15°, preferencialmente na direção de ângulos menores, condição que permite medir o

espalhamento apenas dos filmes enrolados em forma de tubos. Para que isso ocorra a amostra deve ser alinhada de maneira que os eixos longitudinais dos tubos estejam orientados perpendicularmente ao caminho do feixe de raios-x [fig. 3.8(b)].

Devido à geometria cilíndrica dos tubos, a condição de Bragg é preenchida apenas para alguns dos setores de tubos. Um padrão de difração originado do espalhamento da rede cristalina (camadas epitaxiais) do tubo nestes setores pode ser diretamente medido, assemelhando-se ao padrão de difração de uma amostra policristalina. Nas medidas realizadas no LNLS contamos com o uso de um detector bidimensional capaz de integrar uma faixa de ângulos de espalhamento (2θ) de aproximadamente 5 graus. Assim, a medida realizada com os tubos é feita mantendo-se amostra e detector fixos em condição não especular e acumulando-se contagens no detector.

Na figura 3.9 mostramos um exemplo de espalhamento em um tubo enrolado com camadas de InGaAs/GaAs.

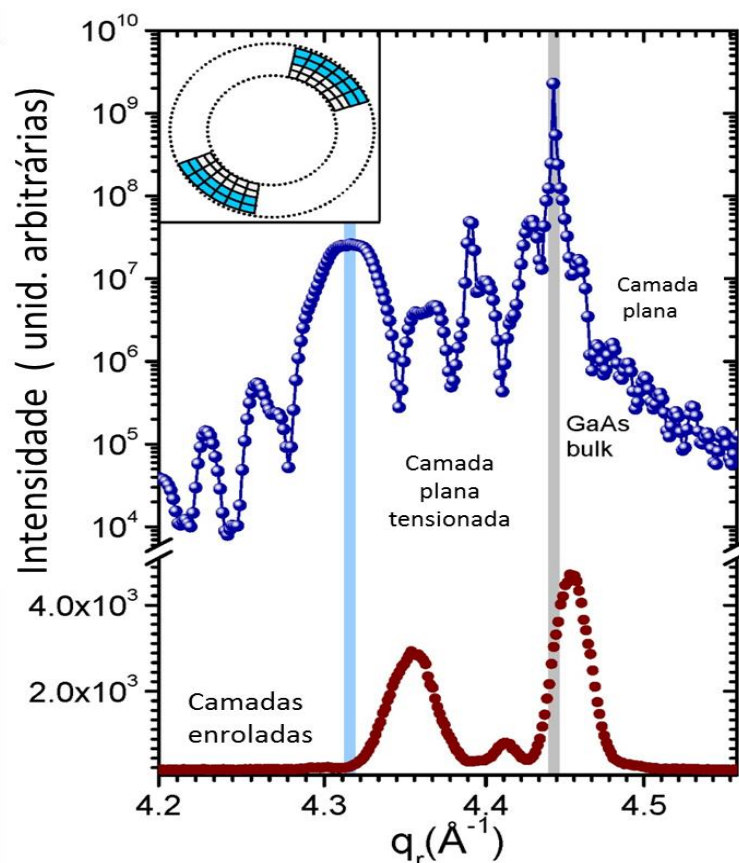


Fig. 3.9: O *inset* da figura mostra uma representação dos setores em um tubo enrolado que contribuem para a difração de raios-x em condição não-especular. A principal contribuição vem dos dois setores opostos em que a estrutura radial é orientada. Os pontos azuis (curva superior) mostram a conformação dos picos de difração para camadas planas em uma amostra de GaAs/InGaAs, enquanto os pontos vermelhos são o resultado da difração para os tubos enrolados (extraído da ref. [106]).

Pode-se verificar que, nos setores do tubo em que há espalhamento (*inset*) o parâmetro de rede é diferente das camadas planas. Nesse caso, tanto o pico do GaAs quanto o do InGaAs são deslocados em relação ao seu estado de deformação original. Este deslocamento informa o quanto o *strain* das camadas foi alterado após o enrolamento, provendo também informações acerca da espessura das camadas (outrora epitaxiais) enroladas e sobre o raio médio dos tubos.

Para os nossos tubos a camada epitaxial de GaAs comumente utilizada foi substituída por Cr policristalino. Neste caso, o espalhamento das camadas enroladas mostra apenas o pico de difração da camada monocristalina de InGaAs. O espelhamento do Cr é muito fraco e a existência de grãos com orientações aleatórias na camada faz com que sua contribuição na medida seja muito pequena (praticamente impossível de ser medida no setup utilizado).

Utilizando a montagem da figura 3.8 foi possível medir o espalhamento de tubos com e sem grafeno. A presença do grafeno dentro do tubo aumenta o raio de curvatura do sistema Cr/InGaAs devido ao seu elevado módulo de Young. Entretanto, esse aumento no raio induz uma alteração no estado de deformação (parâmetro de rede) da camada de InGaAs.

3.4 – Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman consiste em incidir luz monocromática sobre o material e analisar o espectro da luz retroespalhada, através do qual retira-se informações sobre os modos de vibração do material. A diferença de energia entre a luz incidente e a luz espalhada se relaciona com as propriedades vibracionais de cada material, ou seja, a frequência Raman pode ser relacionada diretamente às frequências das excitações elementares no material que deram origem ao espalhamento. Quando o fóton perde (ganha) energia para o material, ele cria (destrói) um quantum de algum tipo de excitação do material. O quantum de vibração da rede é chamado de fônon. O fóton espalhado pode ter energia maior (processo anti-Stokes) ou menor (processo Stokes) do que a energia do fóton incidente, como ilustra a figura 3.10.

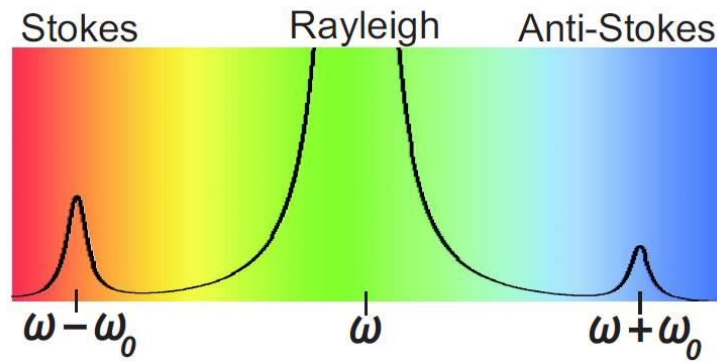


Figura 3.10: Espectro Raman típico de um material [55].

O conjunto de fônons característicos de cada material pode ser expresso através da relação de dispersão, onde suas frequências são representadas em função dos pontos Γ , M e K. Esta relação pode ser calculada resolvendo a equação de movimento para os deslocamentos (x, y, z) do átomo.

3.4.1 - Teoria Clássica do Efeito Raman

Uma análise clássica do processo mostra que para uma transição Raman vibracional acontecer a polarizabilidade deve mudar quando a molécula vibra, em outras palavras, o vetor momento de dipolo induzido oscila com sobreposição de frequência, e pode ser escrito como [119]:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}, \quad (4)$$

em que α é a polarizabilidade da molécula e \vec{E} o campo elétrico da radiação incidente. A polarizabilidade pode ser explicitada na forma de uma série de Taylor em função de q (a coordenada normal do sistema estudado), como a equação a seguir:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q + \dots, \quad (5)$$

onde a derivada com relação a q é tomada na posição de equilíbrio dos átomos.

Sendo ω a frequência do modo de vibração e ω_0 a frequência da luz incidente, podemos escrever E e q como:

$$q = q_0 \cos(\omega t); \quad E = E_0 \cos(\omega_0 t). \quad (6)$$

Uma vez que as oscilações provocadas pelo campo eletromagnético nos átomos são pequenas, consideramos apenas os termos de 1ª ordem, de forma que a equação 4 pode ser reescrita como:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q_0 E_0 \cos(\omega_0 t) \cos(\omega t). \quad (7)$$

Utilizando a relação $\cos(a)\cos(b) = \frac{1}{2} [\cos(a + b) + \cos(a - b)]$, a equação 7 pode ser escrita como:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q_0 E_0 \{\cos(\omega_0 + \omega)t + \cos(\omega_0 - \omega)t\}. \quad (8)$$

O primeiro termo descreve o processo elástico, pois contém apenas a frequência da radiação incidente. As componentes com as frequências $(\omega_0 + \omega)$ e $(\omega_0 - \omega)$ dão origem ao espalhamento Raman (são as componentes anti-Stokes e Stokes, respectivamente).

No modelo clássico do espalhamento Raman baseado na polarizabilidade, as probabilidades de perda e ganho de energia vibracional são igualmente prováveis. Entretanto, para uma discussão precisa das probabilidades é necessário levarmos em conta uma abordagem quântica, que será brevemente discutida no apêndice A.

3.4.2 – Setup Experimental

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em colaboração com o prof. Luciano Guimarães Moura, da Universidade Federal de Viçosa. Para tal, o material a ser estudado é colocado em um microscópio ótico onde é realizada uma análise e seleção visual das regiões a serem estudadas. Escolhida a região, um feixe de luz monocromática proveniente de um laser é focalizado sob a amostra. Nessa interação grande parte da luz é espalhada com o mesmo comprimento de onda da luz incidente (espalhamento elástico) e uma pequena parte é espalhada com comprimento de onda diferente. A análise da luz espalhada inelasticamente é realizada através de um espectrômetro, capaz de cobrir um intervalo de comprimentos de onda e com

resolução em energia que dependem da combinação do número e espaçamento das grades de difração bem como do detector utilizado.

O aparato experimental que utilizamos conta com um microscópio ótico que pode operar em modo convencional ou confocal. Utilizando-se uma objetiva de 50x de aumento obtém-se um *spot* de aproximadamente $1\mu\text{m}$ de diâmetro e resolução espectral de 1cm^{-1} . A objetiva que focaliza o laser sobre a amostra é a mesma que coleta a luz espalhada que é então levada ao espectrômetro. Na entrada do espectrômetro, um filtro é posicionado para bloquear a luz de mesmo comprimento de onda que o laser, permitindo a entrada apenas a luz inelasticamente espalhada com maior comprimento de onda maior. A luz é então separada em suas componentes e ilumina uma CCD (*charge-coupled device*), responsável pela distinção de intensidade e comprimento de onda. Na figura 3.11 podemos visualizar o aparato experimental utilizado: em (a) uma representação do processo de coleta de dados descrito acima e em (b) o espectrômetro micro Raman.

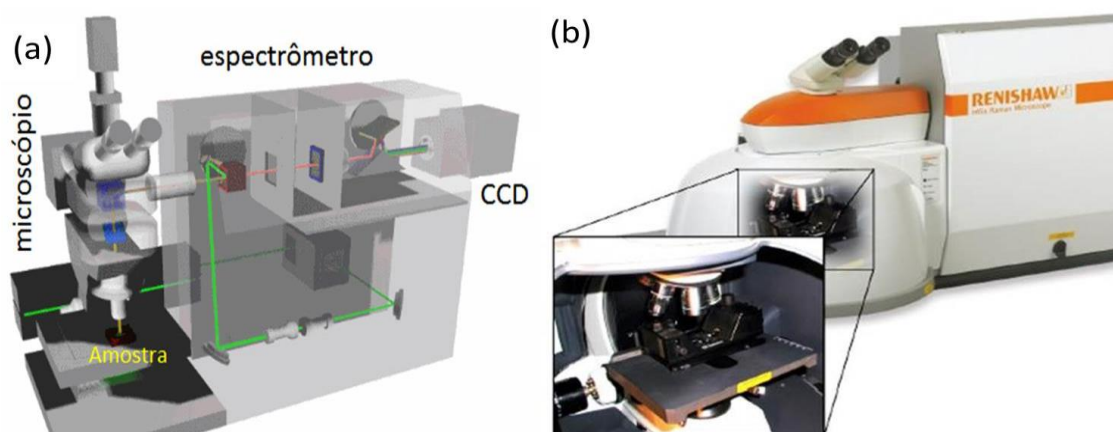


Figura 3.11: (a) Esquema do aparato experimental para medidas de espalhamento Raman. (b) Vista frontal do espectrômetro inVia da Renishaw.

3.5 – Sistema de transferência de camadas atômicas

O princípio básico para a construção de uma heteroestrutura de Van der Waals é descrito a seguir. Inicia-se com a esfoliação de um cristal com uma fita adesiva [3] para se obter monocamadas 2D ou ataque químico a um sistema planar no qual a monocamada 2D tenha crescido (ex: dissolução de uma folha de cobre sobre a qual grafeno CVD foi depositado) que pode ser colocada no topo de um substrato. Após a colocação desta primeira camada, outra monocamada (ou poucas camadas) do próximo material bidimensional podem ser acrescentadas, novamente por esfoliação

ou remoção química de um substrato de crescimento. Ligações covalentes fortes dentro de cada camada proporcionam estabilidade planar, enquanto forças de Van der Waals (relativamente fracas) mantêm a integridade da pilha na direção perpendicular ao plano do substrato.

Para executar o processo explicado acima utilizamos o sistema de transferência de camadas atômicas montado no laboratório de nanomateriais da UFMG, seguindo o método proposto pela ref. [120], que utiliza uma foto-alinhadora e um sistema de aquecimento. O processo de construção de uma heteroestrutura 2D pode ser observado, resumidamente, na figura 3.12.

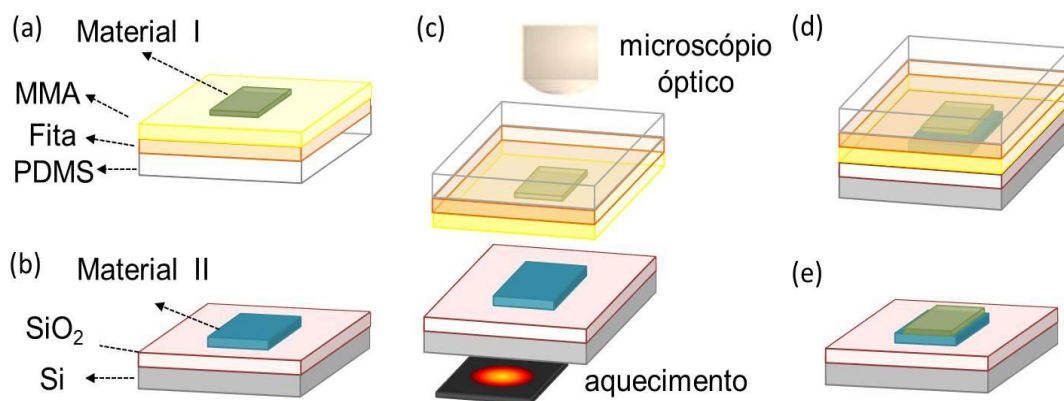


Fig. 3.12: Etapas do processo de formação de uma heteroestruturas de Van der Waals: em (a) e (b) temos o esquema da membrana transparente com o material I e do substrato com o material II, respectivamente. Resumidamente, as etapas do processo de transferência: (c) aquecemos a temperatura até 120°C, alinhamos os materiais e os encostamos (d) para transferir o MMA e o material I para o material II; (e) posteriormente, limpamos a amostra em acetona e fazemos *annealing* para limpar a superfície.

Discutimos abaixo os procedimentos de transferência de materiais bidimensionais em detalhe. Um material 2D (material I) é inicialmente esfoliado sobre uma membrana transparente composta pelas seguintes camadas: silicone, fita adesiva transparente e dupla camada de polímero MMA [fig. 3.12(a)]. Esta membrana é intencionalmente transparente para que o material depositado possa ser visto sobre e através dela em um microscópio óptico. Tal fato permite o alinhamento e a transferência do mesmo sobre qualquer outro material (material II) [fig. 3.12(b)]. A membrana é então posicionada sobre um suporte de vidro e inserida na foto-alinhadora de modo que a superfície do material I fique virada para baixo. Começamos o processo de transferência aproximando o material II do material I, e fazendo o alinhamento da posição utilizando o microscópio óptico e o micro manipulador da foto

alinhadora. No passo seguinte aumentamos a temperatura para 120°C [fig. 3.12(c)]. Posteriormente, encostamos o material I no material II, e nessa temperatura, o MMA fica viscoso e se descola da membrana, sendo transferido para o substrato juntamente com o material I [fig. 3.12(d)]. O aquecimento também favorece o assentamento dos materiais 2D um sobre o outro sem a ocorrência de dobras. Por fim, removemos o MMA em acetona aquecida e fazemos um *annealing* (aquecimento a 350°C em atmosfera de fases hidrogênio e argônio) para limpar a superfície [fig. 3.12(e)]. Ao final do processo, temos uma heteroestrutura de Van Der Waals sobre a qual pode-se realizar novas transferências.

3.6 – Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de Infravermelho estuda vibrações com frequências que correspondem a níveis vibracionais de energia de moléculas e sólidos. O espectro de infravermelho é obtido quando uma molécula ou cristal são excitados com radiação infravermelha de mesma energia de um modo de vibração. Desta forma ao coletar a radiação infravermelha que atravessa uma amostra veremos atenuações locais para energias diretamente relacionadas a frequências de vibração de uma molécula ou de um cristal.

Para que uma molécula ou arranjo cristalino absorva radiação em algum comprimento de onda do infravermelho deve-se possuir uma característica específica: o momento de dipolo elétrico do arranjo atômico deve alterar-se como consequência de um ou mais movimentos vibracionais ou rotacionais. Devemos lembrar neste ponto que o momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de carga, conforme mostra a figura 3.13. A partir desta condição para que exista um sinal de espectroscopia no infravermelho pode-se elaborar diferentes estratégias de medida.

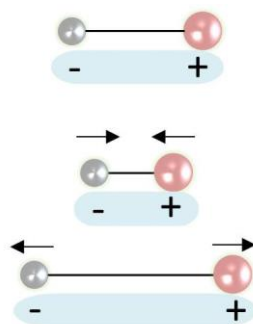


Fig. 3.13: Mudança do momento de dipolo de uma molécula heteronuclear diatômica.

3.6.1 – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O componente principal de um espectrômetro FTIR é um interferômetro de Michelson. Este sistema é composto por dois espelhos planos perpendiculares entre si, um espelho fixo M_1 , um espelho móvel M_2 , um espelho semi-refletor (*beamsplitter*) e uma fonte de radiação, conforme visto na figura 3.14. Em um interferômetro usado para medir FTIR um feixe emitido por uma fonte é dividido em dois (A e B) pelo espelho semi-refletor. Parte do feixe atravessa o espelho e parte é refletida. A parte refletida do feixe A viaja para o espelho fixo M_1 por uma distância L , lá reflete e novamente incide no espelho semi-refletor (*beamsplitter*) após percorrer o comprimento de percurso total de $2L$. O mesmo ocorre com a outra parte do feixe B, na qual uma fração da intensidade volta para a fonte e outra fração vai para o detector. No entanto, se M_2 é um espelho móvel, ele pode ser movimentado de forma muito precisa ao longo da trajetória do feixe. Se a posição do espelho móvel é tal que o feixe B percorre a mesma distância que o feixe A antes de chegar ao detector ($\delta = n\lambda$, onde $n=0,1,2,\dots$), então os dois feixes estão em fase, reforçando um ao outro (interferência construtiva). Neste caso a intensidade que chega ao detector será máxima. Por outro lado, se a posição do espelho móvel for tal que o caminho do feixe B seja diferente do feixe A por $(n+1)\lambda/2$, então os dois feixes estarão fora de fase, cancelando um ao outro. A intensidade que chega no detector neste caso será mínima.

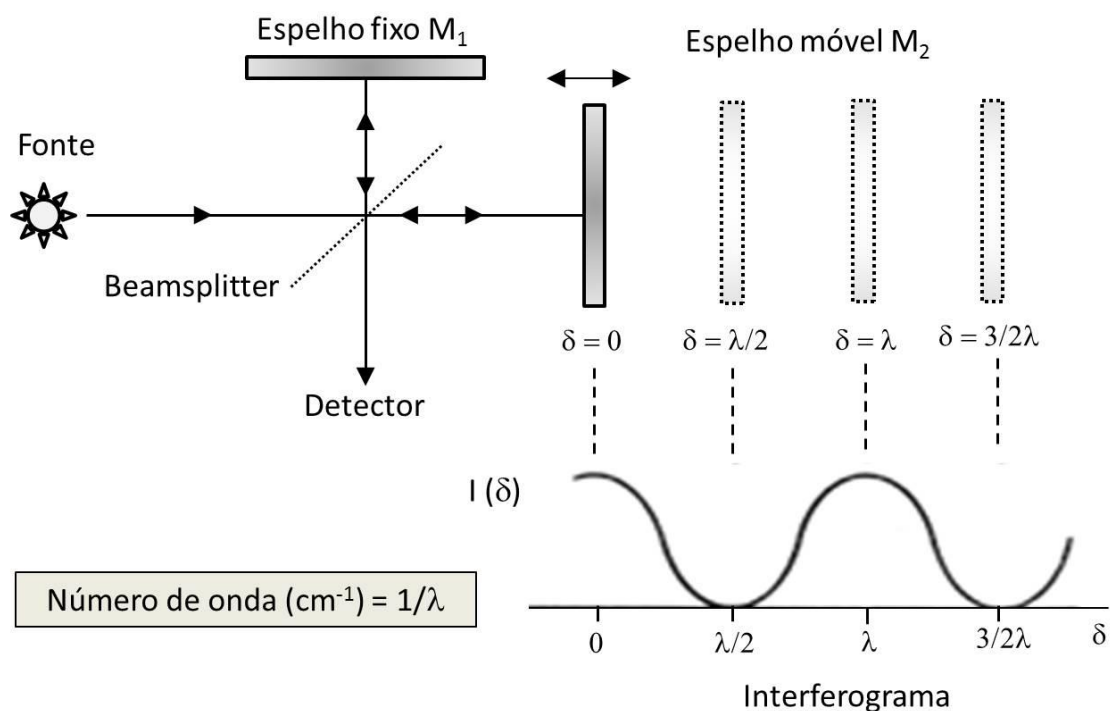


Fig. 3.14: Diagrama mostrando os principais componentes de um espectrômetro FTIR.

Portanto, à medida que o espelho móvel percorre uma distância pré-determinada um interferograma é formado [ver fig. 3.14]. O sinal registrado pelo detector é a intensidade $I(\delta)$ da radiação dos raios combinados em função do atraso de fase. Esta informação é convertida em espectro de energias através de uma Transformada de Fourier (FT). O interferograma é, portanto, formado pela soma de todas as ondas de diferentes amplitudes e frequências que chegam ao interferômetro e possui todas as informações espectrais da amostra [121].

3.6.2 – Espalhamento de Infravermelho por espectroscopia de campo próximo (IR s-SNOM)

Pode-se construir uma montagem experimental para espectroscopia de infravermelho (IR) utilizando luz síncroton (proveniente da aceleração de elétrons em um circuito fechado). Tal fonte proporciona uma radiação estável, com ampla faixa de comprimentos de onda e alto brilho para o infravermelho se comparada a fontes térmicas convencionais [122]. A espectroscopia de infravermelho em síncroton com detecção via transformada de Fourier (FTIR) é um método quase ideal para a espectroscopia em uma ampla faixa espectral devido ao largo e contínuo espectro de emissão da fonte [123,124]. A combinação de microscopia de infravermelho convencional e espectroscopia de infravermelho permite realizar mapeamentos químicos de amostras, mas com resolução espacial limitada pela difração da luz (devido ao comprimento de onda micrométrico). Abordagens de campo próximo, como o espalhamento por microscopia ótica de campo próximo (s-SNOM) podem superar essa limitação [125-127].

Tais sistemas s-SNOM são baseados na mecânica de movimentação de um microscópio de força atômica (AFM), adicionalmente equipado com um sistema óptico externo que é capaz de focar um feixe de IR, neste caso o feixe proveniente de um dipolo magnético do anel síncrotron, em uma ponta metálica com razão de aspecto semelhante a sondas convencionais de AFM. Esta sonda metálica, por sua vez, age sob condições otimizadas como uma antena que limita o campo elétrico incidente em torno do ápice da ponta, proporcionando assim uma fonte de luz em nanoescala para imagens de alta resolução [128]. O resultado é a geração de uma fonte de luz IR de banda larga de campo próximo, com o tamanho do vértice da ponta e comprimento de onda dependente da fonte original que a iluminou. Isto permite a aquisição simultânea de informação topográfica e ótica detalhadas sobre as propriedades locais de

amostras de interesse com uma resolução espacial abaixo de 50 nm [129]. O conjunto de imagens de campo próximo fornece informações sobre a composição química ou condutividade elétrica (polarizabilidade) local em escala de comprimento de onda (ou número de onda).

Neste trabalho as medidas foram realizadas na linha de IR do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas), em um *setup* experimental conforme representado na figura 3.16. Nesta linha de luz a fonte de infravermelho é um dipolo magnético (eletroímã) com campo de 1,67 T. A resposta espectral desta fonte estende-se desde alguns THz de frequência até o visível. O feixe é coletado e colimado por um espelho e em seguida acoplado em um s-SNOM comercial (Neaspec GmbH). Além disso, o microscópio é montado depois de um interferômetro de Michelson, permitindo a obtenção de interferogramas que possibilitam a medição do espectro de absorção de IR como discutido anteriormente. Para obter uma imagem de IR de banda espectral larga, seguimos uma configuração típica s-SNOM: utilizando o feixe síncrotron incidente a obtenção de uma imagem óptica é construída a partir da resposta em intensidade para toda a faixa de sensibilidade do detector. O sinal óptico obtido é modulado pela frequência de oscilação da ponta metálica (cerca de 300 kHz) e é demodulado pela frequência do segundo harmônico da ponta. Esta configuração usa um lock-in para a detecção, permitindo a medida simultânea da amplitude e da fase do sinal óptico, bem como do mapa de topografia em modo AFM de contato intermitente.

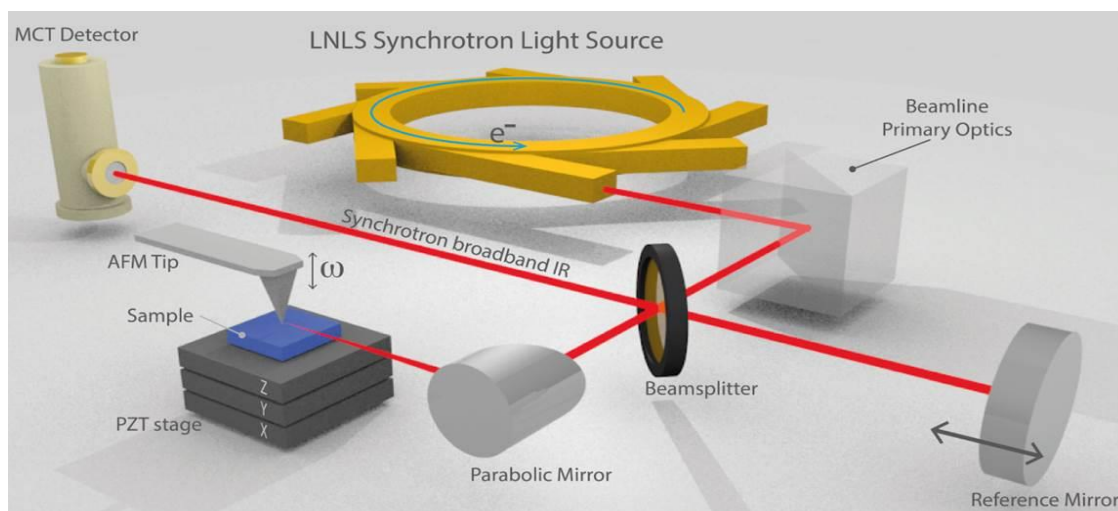


Fig. 3.16: Esquema geral do experimento s-SNOM utilizando a linha IR do LNLS [130].

Resultados típicos de mapeamento para topografia e intensidade são vistos na figura 3.17 (a) e (b), respectivamente. A luz retroespalhada é analisada por um interferômetro de Michelson e assim podemos obter interferogramas correspondentes

[inset da fig. 3.17(c)]. A partir da transformada de Fourier (resposta espectral) podemos obter o espectro de absorção de IR [fig. 3.17(c)].

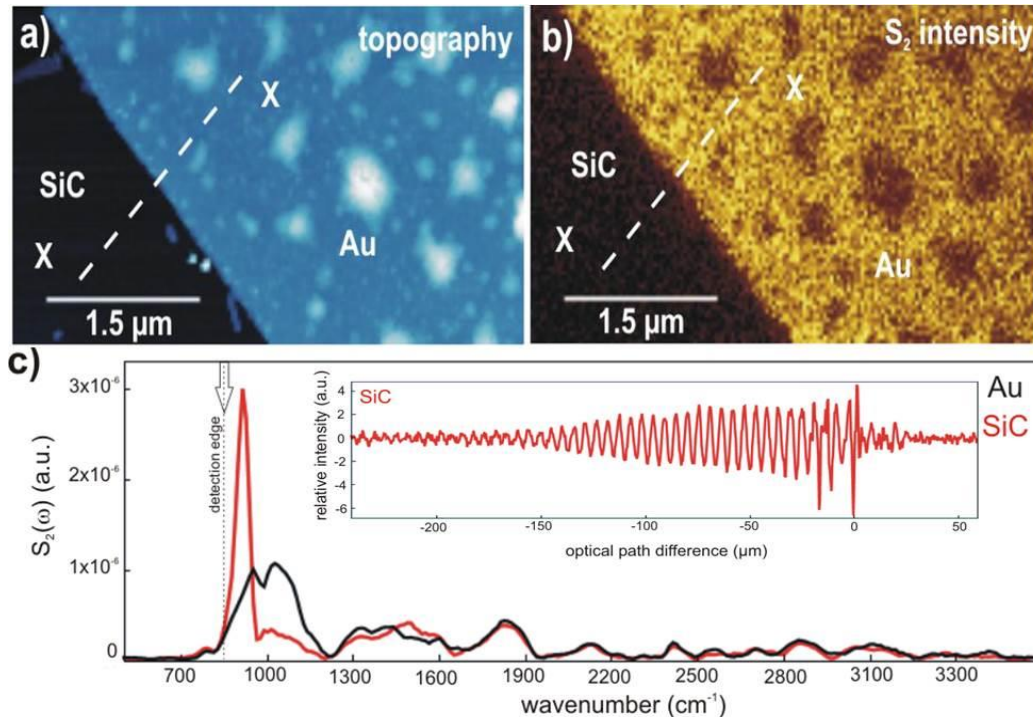


Fig. 3.17: (a) Topografia e (b) imagem de campo próximo correspondente. Imagens obtidas a partir de uma camada de Au em substrato SiC usando radiação síncrotron. (c) O espectro de absorção de IR do SiC (curva vermelha) e Au (curva preta, interferograma não mostrado no inset) obtidos por s-SNOM. No inset da figura mostra-se um interferograma do SiC. A figura foi adaptada da referência [131].

A radiação retroespalhada depende da interação de campo próximo entre a ponta do AFM e a amostra, permitindo assim o acesso a propriedades óticas da amostra em escala nanométrica. Com o aparato experimental do LNLS que utiliza um feixe de banda larga e realizando técnicas de espectroscopia da luz dispersa, a linha IR equipada com o equipamento de s-SNOM permite realizar espectroscopia local de plasmons e fônons com resolução espacial da ordem de 20 nm. Essa técnica tem sido extensivamente usada em outros laboratórios síncrotron para o mapeamento de plasmons de superfície, fônons e campos elétricos locais, fornecendo informações valiosas sobre efeitos de muitos corpos que incluem interações elétron-fônon, elétron-elétron e plasmon-fônons [68, 71, 72].

Capítulo 4

Interações e propriedades estruturais de
camadas de grafeno em heteroestruturas radiais

Interações e propriedades estruturais de camadas de grafeno em heteroestruturas radiais

Neste capítulo estudamos as interações e as propriedades estruturais de mono e multicamadas de grafeno inseridas em heteroestruturas com simetria cilíndrica, formando multicamadas radiais semiconductor / grafeno / metal. Parte dos resultados deste estudo estão publicados no artigo “*Observation of strain-free rolled-up CVD graphene single layers: towards unstrained heterostructures*” [Ref. Nano Lett. 14, 3919 (2014)].

Mostraremos inicialmente que é possível produzir grafeno por CVD e conformá-lo a um sistema homogeneamente curvo. Isso ocorre através do enrolamento de filmes finos auto-posicionados de InGaAs/Cr em uma super-rede radial. A combinação da técnica de enrolamento e dos conhecimentos de teoria da elasticidade contínua em filmes finos discutidos anteriormente nos permitiu estudar as propriedades elásticas do grafeno. Utilizamos as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e a espectroscopia Raman para demonstrar que é possível produzir grafeno enrolado com um raio de curvatura da ordem de 600nm a 1200nm. As medidas de espectroscopia Raman indicaram que os efeitos morfológicos produzidos pela curvatura não produzem alterações drásticas na estrutura eletrônica do grafeno.

Na parte final deste capítulo descreveremos as propriedades estruturais de múltiplas camadas de grafeno (1 até 3) enroladas nos tubos de InGaAs/Cr. Mostraremos que esta técnica pode ser aplicada na investigação de interações entre diferentes classes de materiais bem como entre camadas de grafeno CVD (podendo se estender a outros materiais bidimensionais). Utilizamos as técnicas de difração de raio-x para obter informações sobre a estrutura das camadas de semiconductor, possibilitando identificar assinaturas indiretas do estado de strain do sistema.

4.1 - Crescimento de grafeno por CVD

O sistema CVD utilizado para a produção de grafeno neste trabalho baseia-se em um tubo de quartzo envolto por uma resistência elétrica, responsável por aquecer seu interior. Tanto o tubo quanto a resistência estão isolados termicamente em relação ao ambiente por uma câmara cerâmica refratária (forno). Uma imagem do sistema

montado no laboratório de Nanomateriais da UFMG e um esquema com os principais componentes deste sistema – controladores do fluxo de gases (MFC), tubo de quartzo, um forno que atinge temperaturas superiores a 1000°C, um suporte para um tubo de quartzo e uma bomba de vácuo – são vistos na figura 4.1 (a) e (b), respectivamente.

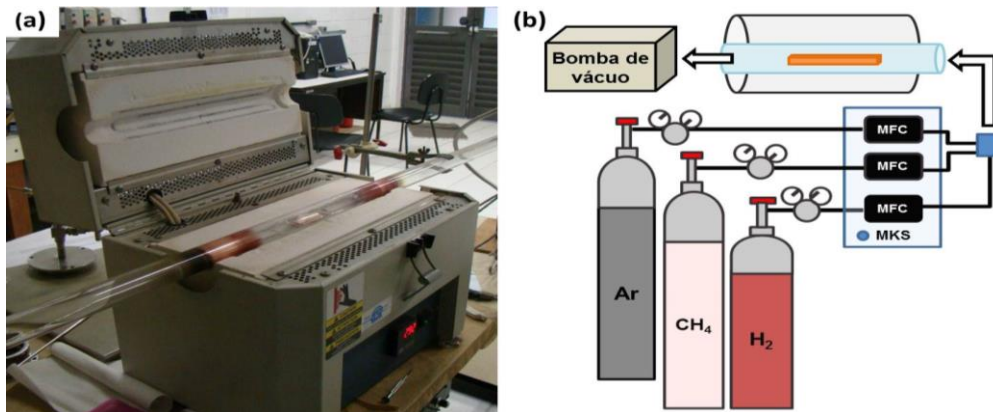


Fig. 4.1: (a) Fotografia do sistema de CVD utilizado na UFMG. (b) Esquema do sistema com suas partes principais: controladores de gás, forno + tubo de quartzo e bomba de vácuo.

As monocamadas de grafeno sintetizadas neste trabalho são crescidas sobre folhas de cobre policristalino com 25µm de espessura. Dentre os parâmetros de deposição de grafeno por CVD, o pré-tratamento do cobre é uns dos principais fatores que determinam uma deposição de alta qualidade. As folhas de cobre utilizadas como substrato apresentam-se normalmente recobertas por uma camada de óxido nativo (CuO e Cu₂O) que inviabiliza sua atividade catalítica. Portanto, antes da etapa de deposição, elas passam por um tratamento químico por imersão em ácido acético [CH₃COOH (99,8%)] por uma hora. Tal tratamento permite a remoção das camadas mais superficiais da folha. Em seguida, as folhas são mergulhadas em água deionizada para remoção do ácido, secadas sob fluxo de nitrogênio (N₂), cortadas no tamanho desejado e posicionadas no interior do tubo.

Os possíveis processos CVD podem ser classificados de duas formas:

- i) APCVD (atmospheric pressure chemical vapor deposition) – realizado em reatores CVD de pressão atmosférica;
- ii) LPCVD (*low pressure chemical vapor deposition*) – realizado em reatores CVD de baixa pressão.

Devido à pressão base do crescimento que realizamos ser da ordem de 10⁻⁵ torr nosso processo é classificado como LPCVD. Uma vez que essa pressão base é atingida dentro do tubo de quartzo o cobre passa por um tratamento térmico a 1000°C por 40 minutos em atmosfera de baixa pressão de hidrogênio (H₂). Esse tratamento é necessário para que os grãos de cobre (as folhas são policristalinas) aumentem seu

tamanho, reorganizando a morfologia da superfície e suprimindo boa parte dos defeitos estruturais. Este procedimento facilita o crescimento de grandes flocos de grafeno e proporciona uma deposição mais uniforme. O crescimento de grafeno propriamente dito envolve a decomposição do gás carbonáceo (Metano para o nosso sistema), que é introduzido no tubo de quartzo a 1000°C. Após duas horas e meia de crescimento o tubo é resfriado.

A taxa de crescimento de grafeno e o número de camadas são determinados pela taxa de difusão de átomos de carbono na superfície da folha de Cu, que por sua vez, é influenciada pela temperatura e concentração dos átomos de carbono que chegam à folha de cobre [132]. A concentração dos átomos de carbono depende da pressão parcial do metano a uma dada temperatura e, portanto, o controle da pressão parcial é um fator chave para o crescimento de alta qualidade.

O tempo de crescimento é otimizado por uma análise do grafeno depositado sobre o cobre por MEV. Procura-se observar a formação de um filme completo, como mostra a figura 4.2, onde uma imagem de crescimento parcial do filme de grafeno é vista em (a) e a de um filme completo em (b).

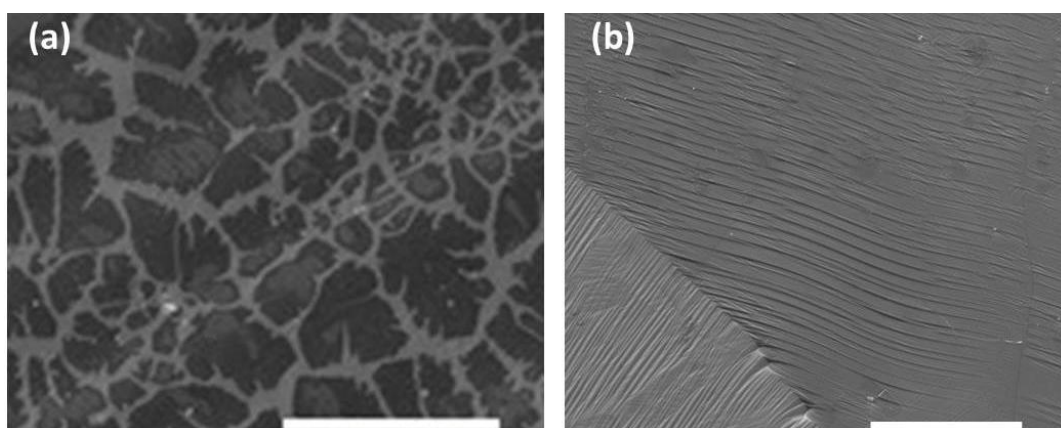


Fig. 4.2: Imagens de MEV do crescimento (a) parcial e (b) completo (toda a superfície) de grafeno em folhas de cobre. As barras de escala têm 20 μm e 10 μm , respectivamente.

As etapas de crescimento estão listadas abaixo na tabela 4.1.

Etapa	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Gás(es)	Fluxo (sccm)	Pressão (mtorr)
1) Aquecimento	25 a 1000	25	H ₂	~ 68	760
2) Recozimento	1000	40	H ₂	~ 68	760
3) Crescimento	1000	150	H ₂ e CH ₄	~ 30 e 15	330
4) Resfriamento	até 25	---	H ₂ e CH ₄	~ 30 e 15	330

Tabela 4.1: Etapas de crescimento de grafeno por LPCVD.

4.2 - Transferência do grafeno CVD

Após o crescimento por CVD em folhas de Cu o grafeno produzido precisa ser liberado. As etapas do processo de transferência do grafeno para um substrato arbitrário estão ilustradas na figura 4.3. Ao final do processo de crescimento obtemos monocamadas de grafeno nas duas faces da folha de cobre [fig. 4.3(a)]. Como primeiro passo para a transferência escolhemos retirar o grafeno de apenas uma destas faces. Para tal finalidade uma camada de polímero PMMA (polimetilmetacrilato) [133] é depositada em uma das faces para proteger o grafeno durante a remoção do cobre e para garantir sua sustentação/estabilidade mecânica [fig. 4.3(b)]. Posteriormente removemos o grafeno da face sem PMMA utilizando um plasma de O_2 (c). Deste modo o fica cobre exposto e sua oxidação e remoção é facilitada. O ataque químico ao cobre é realizado por imersão da amostra em persulfato de amônio ($(NH_4)_2S_2O_8$), solução que não degrada as propriedades elásticas do grafeno [50] (d). Quando terminada a oxidação (24 horas), temos uma membrana flutuante de grafeno/PMMA que é “pescada” e colocada em um recipiente com água DI (e).

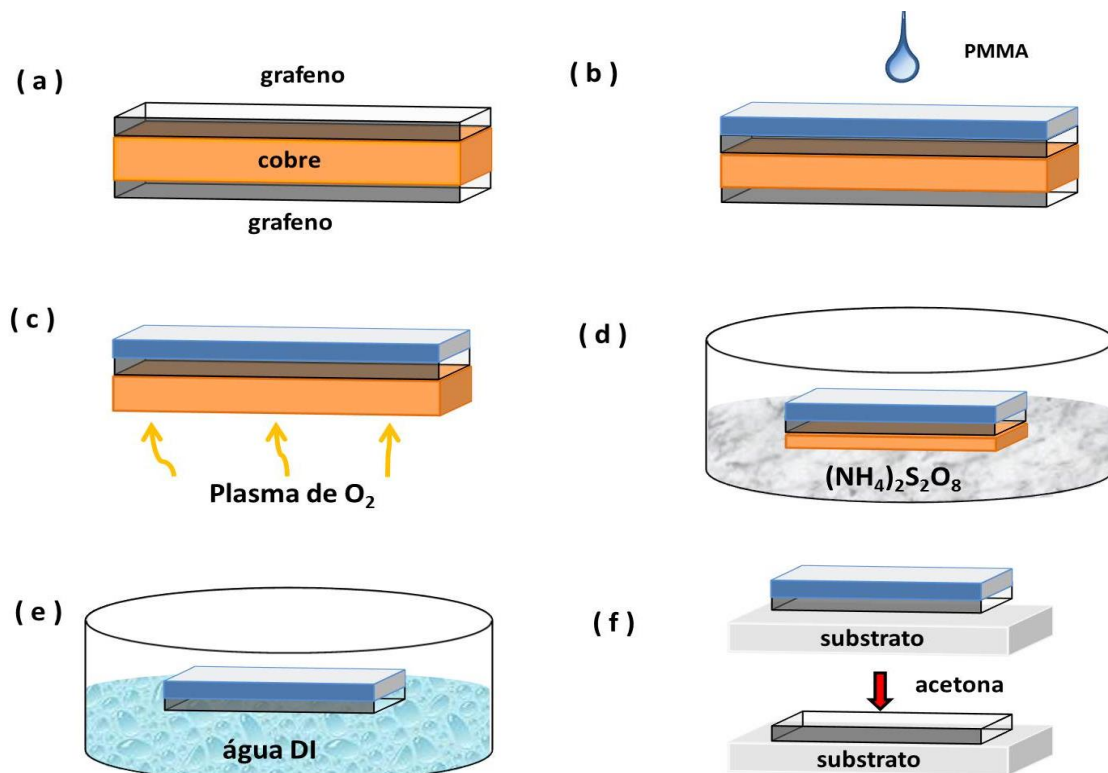


Fig. 4.3: Etapas da transferência do grafeno para um substrato arbitrário. (a) Grafeno é crescido por CVD em ambas as faces do cobre. (b) Deposição de uma camada de PMMA para proteção do grafeno em uma das faces. (c) O filme de grafeno é retirado da outra face utilizando plasma de O_2 . (d) O cobre é removido com o uso de uma solução de $[(NH_4)_2S_2O_8]$. (e) O conjunto grafeno/PMMA é “lavado” em água DI e pescado (f) por um substrato arbitrário e o PMMA é retirado por dissolução em acetona.

Este banho em água é repetido no mínimo 6 vezes por intervalos de 30 minutos. Por fim essa membrana pode ser transferida para o substrato desejado (f), que é mantido seco para a acomodação do grafeno. Quando a transferência é concluída, o PMMA é removido por dissolução com acetona ($\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$) e em seguida lavado com álcool isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$).

Ao final do processo, conseguimos obter filmes completos de monocamada de grafeno, que posteriormente serão transferidos para o topo do sistema que dará origem ao microtubos.

4.3 - Fabricação de microtubos Cr/ InGaAs/ grafeno

Para todos os tubos produzidos utilizamos um substrato de GaAs (001) no qual foi depositada uma camada de AIAs de 20 nm, seguida por uma camada de $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ de 15 nm ambas crescidas por epitaxia de feixe molecular (MBE). No topo desse sistema definimos algumas faixas periódicas por litografia óptica, com largura de 100 μm e espaçadas por 50 μm ao longo da direção [100]. No processo de litografia cobrimos o substrato com um fotoresiste (S1813) e algumas partes do fotoresiste são expostas a luz UV com o auxílio da máscara que criamos. Nas faixas mais largas camadas de cromo (Cr) de espessuras variando entre 5 e 30 nm são depositadas por evaporação térmica. Após um processo de lift-off obtemos temos linhas de Cr bem definidas como mostra a figura 4.4.

Neste ponto, o processo se difere para tubos com e sem grafeno. Para tubos de InGaAs/Cr (sem grafeno), fazemos uma etapa de litografia óptica, com a mesma geometria da primeira porém perpendicular a ela [fig.4.4(a) - lado direito]. As novas faixas obtidas permitem uma corrosão seletiva da camada de InGaAs até a exposição da camada sacrificial (AIAs). Essa corrosão vertical é realizada utilizando uma solução de H_3PO_4 (85%): H_2O_2 (31%): H_2O (1:10:500) [fig. 4.4 (b)] por 2 minutos. Com uma solução de HF (50%) diluída em H_2O (1:800) a remoção da camada sacrificial é realizada por um período de 8 minutos [fig. 4.4 (c)]. A concentração da solução de HF determina a velocidade de enrolamento do tubo [105] e optamos por uma solução diluída, pois o enrolamento lento conduz a tubos mais compactos. Quando o AIAs é removido seletivamente por essa corrosão horizontal [134, 135] o relaxamento de strain da camada de InGaAs cria um torque sobre a camada superior (Cr). Este torque induz um processo de enrolamento, que resulta na formação de estruturas tubulares sobre a superfície do substrato [fig. 4.4 (d)]. O sistema Cr/InGaAs pode, neste caso,

enrolar-se e produzir tubos com raios variáveis de acordo com a espessura do filme de Cr.

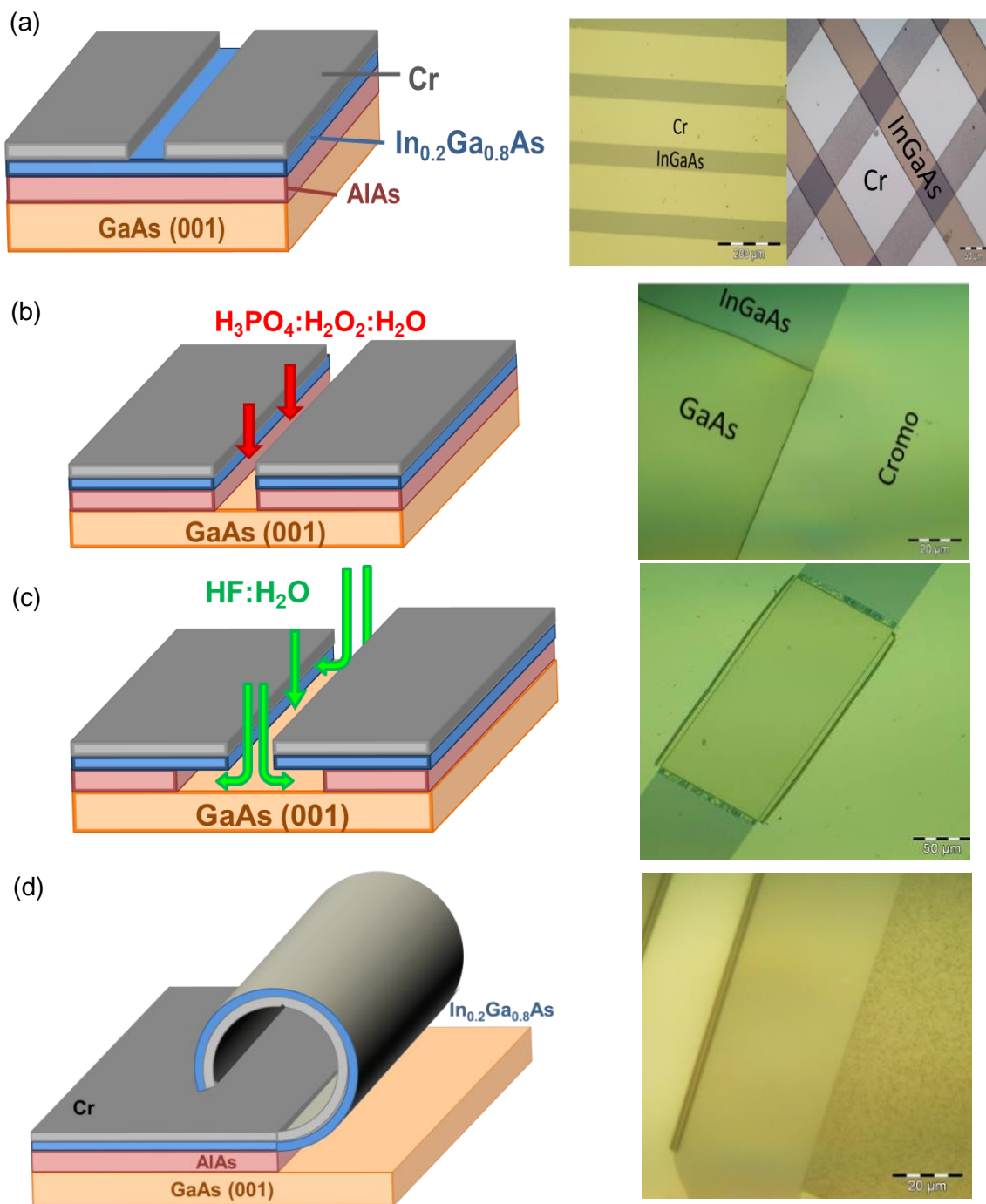


Fig. 4.4: Etapas para a produção de tubos de InGaAs/Cr (esquerda) e imagens de microscopia óptica após a execução de cada etapa (direita). (a) Faixas periódicas de Cr são definidas por litografia óptica no topo do conjunto GaAs/AlAs/ $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ [imagem óptica à esquerda]. Posteriormente, faixas perpendiculares às anteriores são definidas para criar uma frente de corrosão [imagem óptica à direita]. (b) Uma corrosão vertical é realizada para retirar o InGaAs e expor o AlAs. (c) A camada sacrificial (AlAs) é horizontalmente corroída. (d) O relaxamento de strain provoca o enrolamento do filme de InGaAs/Cr, produzindo tubos de raio bem definido.

Para tubos com grafeno, um passo adicional ao mencionado anteriormente é necessário: após a deposição da camada de cromo, o grafeno é “pescado” pelo método descrito no subitem anterior [fig 4.5 (a)]. Definimos por litografia óptica e plasma de Oxigênio (O_2) tiras de grafeno, com a finalidade de se obter grafeno apenas em cima das linhas de cromo [fig 4.5 (b)]. Em seguida, aplicam-se os processos da figura 4.4 (b), (c) e (d) para obtenção dos tubos.

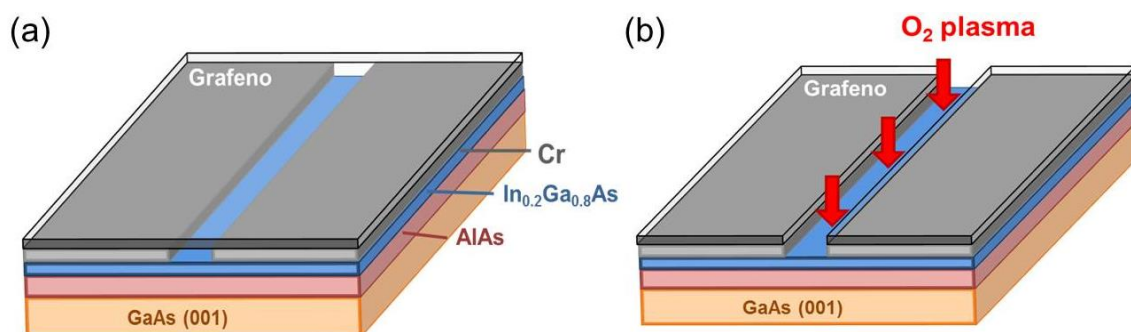


Fig 4.5: Etapas extras para fabricação de tubos com grafeno. (a) Transferência de grafeno. (b) Processo de litografia e plasma de O_2 para definir linhas de grafeno em cima das linhas de Cr.

A configuração final dos tubos com e sem grafeno em diferentes magnificações podem ser observadas nas imagens de microscopia óptica da figura 4.6. As amostras produzidas possuem uma área de $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$, com aproximadamente 300 tubos.

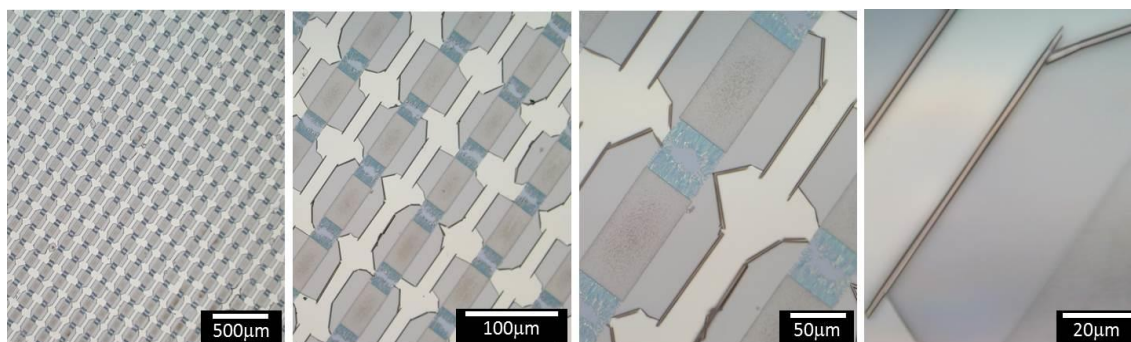


Fig. 4.6: Imagens de microscopia óptica com a configuração final das amostras.

4.4 - Análise da espessura de cromo

O raio de enrolamento dos tubos é consequência direta da camada de Cr depositada por evaporação térmica. Para determinar a espessura desta camada utilizamos medidas de refletividade de raio-x. Como mostrado na figura 2.15 (a) do capítulo 2 pequenas variações na espessura da camada são muito significativas para

o ajuste com modelo teórico. Para cada conjunto de amostras, com e sem grafeno, durante a evaporação térmica do Cr utilizamos uma amostra de silício (Si) como referência para calibrar a deposição.

Conforme previamente abordado no capítulo 3, a partir do perfil de refletividade de raios-x das amostras utilizando $\lambda = 1.2335 \text{ \AA}$ obtivemos as posições dos máximos de refletividade [inset fig. 4.7]. Utilizando estas posições construímos gráficos do ângulo de incidência α_i^2 em função do índice m^2 , onde m representa o índice do máximo de refletividade local, contado a partir do ângulo crítico. Este gráfico é linearizado utilizando o equação 3 do capítulo 3 e permite obter a espessura da camada de Cromo depositada, como mostra a figura 4.7. As espessuras de Cr medidas por refletividade de raio-x variam entre 9 e 18 nm.

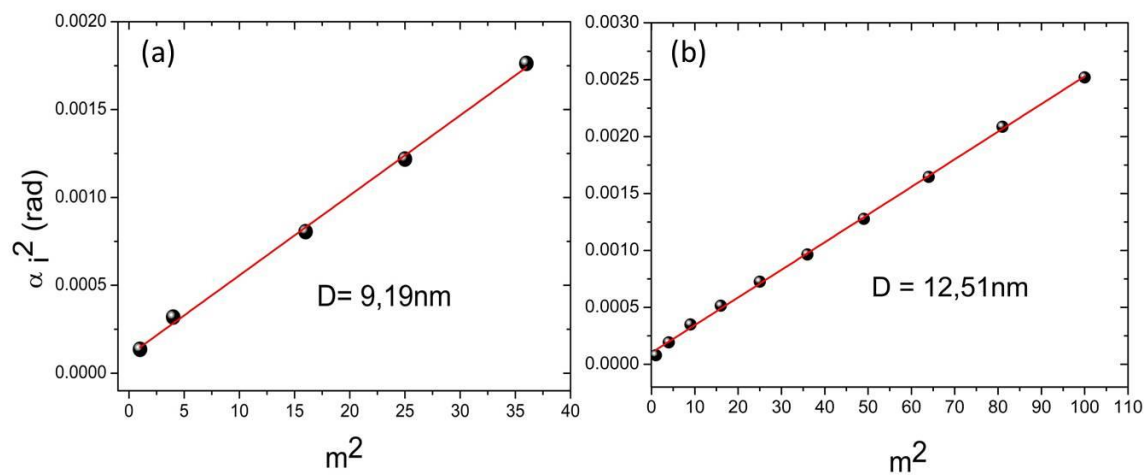


Fig. 4.7: Relação entre o ângulo de incidência e os pontos de máxima intensidade para a camada simples de Cromo com espessuras: (a) 9,19nm e (b) 12,51nm. A linha contínua é um ajuste linear dos pontos experimentais.

4.5 - Análise dos raios de curvatura

Com a finalidade de visualizar os tubos formados, avaliar o raio de curvatura e verificar a qualidade das interfaces da heteroestrutura formada e da incorporação do grafeno fizemos imagens de MEV. As medidas foram realizadas no centro de microscopia da UFMG e são vistas na figura 4.8. Para todas as amostras (com e sem grafeno) obtemos tubos homogêneos de 100 μm de comprimento, com poucas fissuras (localizadas em geral nas aberturas dos tubos). Os raios de curvatura encontram-se entre 650 nm e 1050 nm, variando de acordo com a espessura do Cr depositado. Na figura 4.8 (a) observa-se uma vista superior de um conjunto dos tubos InGaAs/Cr (17,5 nm), mostrando tubos típicos que rolam ao longo de 30 μm ou mais.

Esta extensão e o conhecimento do raio médio de um tipo de tubo determinam o número de voltas realizadas por nossas estruturas. A figura 4.8 (b) mostra um único tubo de InGaAs/Cr contendo uma monocamada de grafeno. Imagens detalhadas da abertura dos tubos sem e com grafeno são vistas nas figuras 4.8 (c) e (d), respectivamente, evidenciando que os tubos têm enrolamentos compactos (sem vazios entre enrolamentos sucessivos). É possível observar diretamente a camada de grafeno em tubos com pequenas fissuras em suas aberturas [fig 4.8 (e)].

Em todos os tubos contendo grafeno foi possível observar camadas suaves com boas interfaces (Cr/grafeno/InGaAs) e ausência de regiões dobradas ou amassadas, atestando a boa qualidade do processo de enrolamento. As camadas de grafeno processadas por este método são, portanto, submetidas a uma curvatura fixa ao longo de uma grande área e protegidas contra modificações devido à exposição ao ambiente.

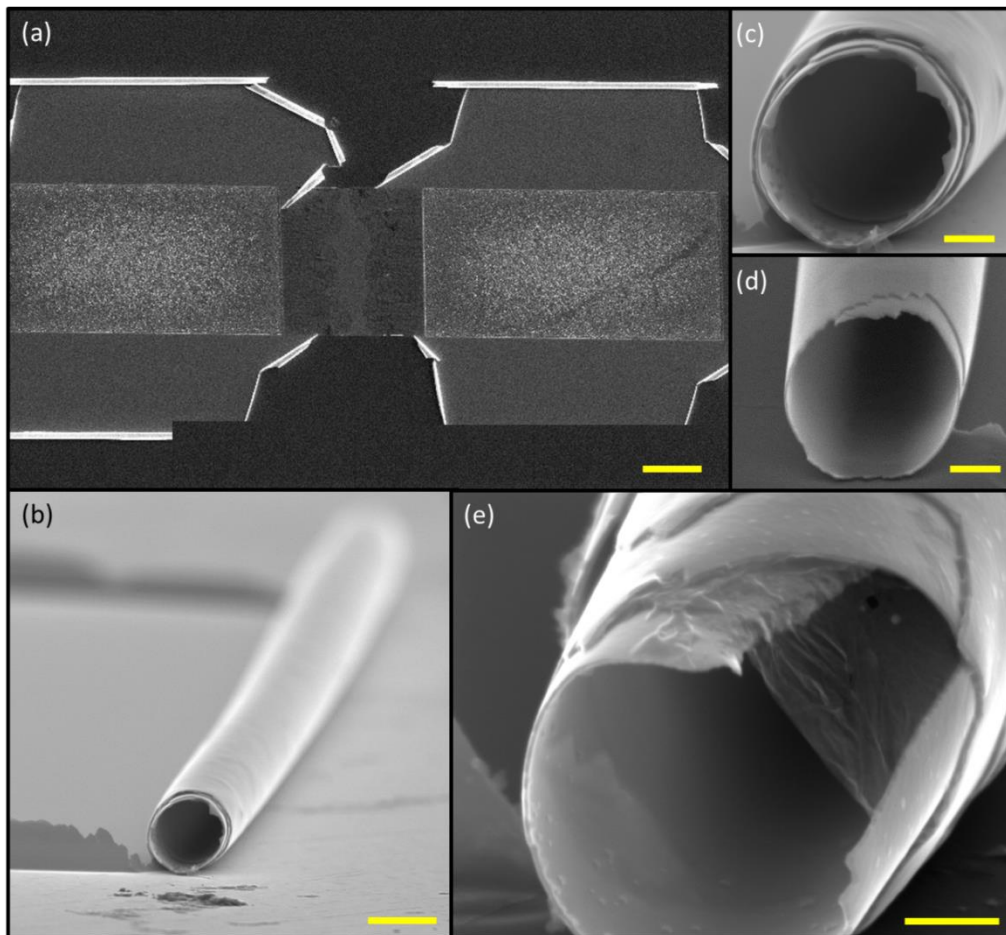


Fig. 4.8: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para tubos de InGaAs/Cr (17,5 nm) e InGaAs/Cr (17,5 nm) /grafeno. (a) Vista superior dos tubos sobre a superfície da amostra. (b) Vista de um único tubo com grafeno (tubos tem comprimento de 100 μm). Detalhes da abertura do tubo (c) e (d) para amostra sem e com grafeno, respectivamente. (e) Ampliação da abertura no um tubo, mostrando uma camada de grafeno que se estende por uma rachadura. As barras de escala amarelas são equivalentes a 20 μm em (a) 2 μm em (b), e 500 nm em (c, d, e).

Conhecendo as espessuras de cromo analisamos se os enrolamentos sucessivos dos tubos são fisicamente compactos, mantendo as camadas de grafeno sem rugas no interior dos tubos. Este problema pode ser resolvido através de análises estatísticas do raio interno e externo para conjuntos de tubos. Para cada amostra estudada 50 ou mais tubos foram analisados por MEV. A figura 4.9 resume os dados estatísticos para tubos produzidos com uma espessura da camada de Cr fixa de 9,2 nm. Tubos produzidos sem grafeno realizaram entre 2,5 e 3 voltas e exibem um raio interno médio de 653 nm, enquanto os tubos com grafeno realizaram entre 2 e 2,5 voltas com raio interno de 718 nm.

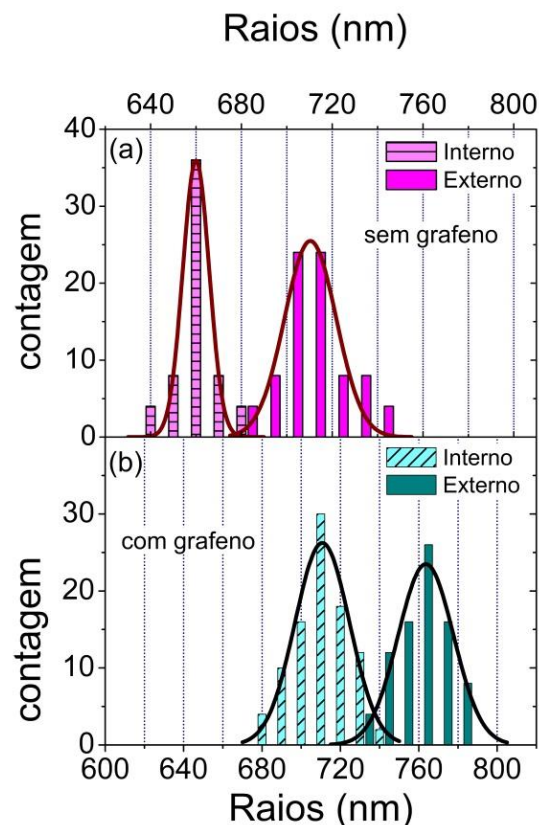


Fig. 4.9: Histogramas dos raios interno e externo, medidos por SEM, em tubos de InGaAs/Cr e InGaAs/Cr/grafeno produzidos a partir de camadas de Cr com uma espessura de 9,2 nm. Os resultados para os tubos sem grafeno são vistos em (a) e os resultados para os tubos com grafeno estão representados em (b). Gaussianas foram ajustadas para permitir uma estimativa da dispersão dos raios em cada caso.

A figura 4.9 (a) mostra a distribuição de raios interno e externo avaliada por MEV para tubos sem grafeno. Pode-se observar que a distribuição de raios internos é estreita. Um ajuste Gaussiano (linha sólida) evidencia uma dispersão de raios de 6 nm, indicando a ocorrência de um raio médio muito bem definido para as estruturas produzidas. Para as camadas enroladas, são observados aumentos dos raios

externos, bem como um leve acréscimo na distribuição dos mesmos, com uma dispersão de cerca de 11 nm.

Para tubos enrolados com grafeno observamos um aumento no raio de curvatura. A análise estatística, vista na figura 4.9 (b), também produz distribuições estreitas mas com um ligeiro aumento nas larguras dos ajustes Gaussianos. Observa-se uma dispersão de 14 nm para os raios interno e externo. Mais uma vez, a diferença do raio médio interno para o raio médio externo é um múltiplo da espessura total da camada, e permite inferir que os enrolamentos sucessivos são compactos.

Esta análise foi repetida para todas as espessuras de Cromo utilizadas, e os raios internos médios encontrados para as respectivas espessuras se encontram listados na tabela 4.3.

Espessuras de Cr ($\pm 0,5\text{nm}$)	Raio dos tubos s/ grafeno (nm)	Raio dos tubos c/ grafeno (nm)
9,2	658	705
10,5	671	787
12,8	730	-
16,3	827	937
17,5	891	1024
17,6	853	-

Tabela 4.3: Raios internos médios para tubos com e sem grafeno medidos por MEV para as diferentes espessuras de Cr. Valores não informados correspondem a amostras em que tubos não foram obtidos.

4.6 – Extraíndo constantes elásticas de sistemas tubulares

O conhecimento prévio dos raios de curvatura dos microtubos em função da espessura de Cr nos permite investigar alterações estruturais causadas por uma terceira camada. Neste caso, se depositarmos um material de propriedades elásticas pouco conhecidas podemos inferir constantes elásticas através da observação dos raios de curvatura e da deformação na rede monocristalina do filme de InGaAs. Tal fato torna esse sistema ideal para que possamos estudar as propriedades elásticas do grafeno. Para que este estudo seja realizado no nosso sistema é necessário levar em conta que a força para enrolar nossas estruturas vem da tensão na interface dos filmes de InGaAs/Cr. Precisamos recuperar, em uma primeira etapa, as propriedades elásticas do Cr antes de estender a análise para tubos contendo grafeno.

Implementamos o modelo para o cálculo analítico do raio do tubo para uma multicamada apresentado no capítulo 2 no MATLAB. Assim, podemos estimar o raio do tubo a partir do módulo de Young E_i , da razão de Poisson ν_i , do *strain* entre as camadas ε_i^0 , da espessura t_i e da posição final y_i , com relação ao eixo y, de cada camada com sub-índice “i”. Assumimos $i = 1, 2$, para tubos sem grafeno, e $i = 1, 2, 3$, para tubos com grafeno.

Para uma série de amostras com diferentes espessuras de Cr, obtivemos as constantes elásticas: $\nu = 0,28 \pm 0,01$ e $E = 109 \pm 5$ GPa e o *strain* na interface Cr/InGaAs (compressivo para o InGaAs) de $\varepsilon = 0,0137$ para o filme policristalino de Cr evaporado termicamente. Estes valores foram extraídos a partir da linha rosa pontilhada de ajuste para os raios dos tubos sem grafeno (símbolos abertos) na figura 4.10. Vale notar que o valor obtido para o strain é próximo ao esperado $\varepsilon = 0,014$ caso o tubo com camada ternária de $\text{In}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}$ fosse enrolado com camadas de GaAs no lugar da camada de Cr, atestando que a deposição de Cr preserva o strain inicial do sistema. Usando os valores das constantes elásticas do Cr listados acima o tratamento dos tubos com grafeno foi realizado assumindo uma interface Cr/grafeno livre de tensão (sem registro cristalino) e uma espessura de 0,4 nm para o grafeno monocamada. Para essa série de amostras os valores foram obtidos a partir da linha de ajuste contínua para os símbolos sólidos vistos na figura 4.10.

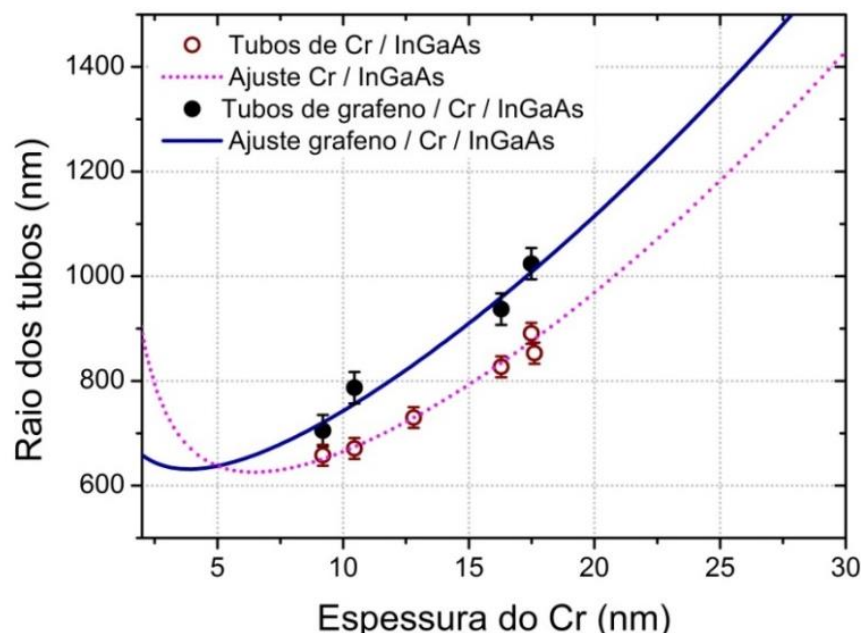


Fig. 4.10: Análise do raio dos tubos para as amostras $\text{In}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}$ (15 nm) / Cr e $\text{In}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}$ (15 nm) / Cr / grafeno em função da espessura de Cr depositada. Os pontos são medidas experimentais por MEV (média sobre 50 tubos) para estruturas de InGaAs/Cr (círculos vazios) e para tubos com grafeno (círculos cheios). As linhas são ajustes utilizando o modelo de elasticidade contínua para múltiplas camadas do capítulo 2 para cada caso.

Encontramos as constantes elásticas do grafeno $E = 800 \pm 20$ GPa e $\nu = 0,20 \pm 0,03$. O módulo de Young encontrado é um valor próximo ao do grafeno esfoliado e também compatível com filmes contínuos de grafeno de alta qualidade crescidos por CVD, anteriormente reportados somente por [50]. A razão de Poisson encontra-se perto de valores obtidos por outros grupos que trabalham com grafeno suspenso [136, 56]. No nosso caso, entretanto, devemos ressaltar que grandes áreas de grafeno foram submetidas a um processo de curvatura constante e homogênea. O método tem como vantagem a possibilidade de uma avaliação direta utilizando teoria da elasticidade contínua, que conduz a barras de erro muito reduzidas se comparadas às obtidas por metodologias alternativas.

4.7 - Espectroscopia Raman e *strain* interfacial

Na figura 4.11 vemos um espectro Raman de um filme de grafeno crescido em nosso sistema CVD e transferido para um substrato Si/SiO₂. Esta medida evidencia que se trata de uma monocamada de grafeno com poucos defeitos estruturais, devido à baixa intensidade da banda D.

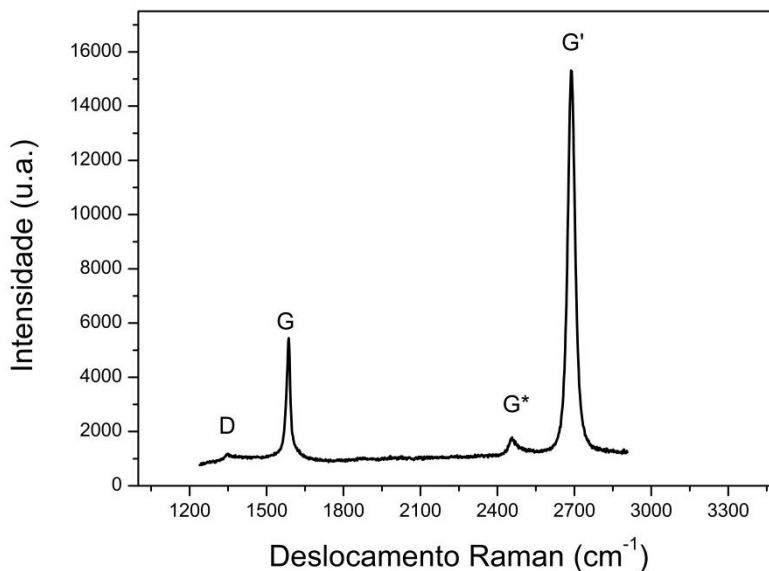


Fig. 4.11: Espectro Raman do grafeno transferido para um substrato de Si/SiO₂.

Nas nossas amostras com microtubos realizamos medidas semelhantes com um foco de 1 micron para posições fora e dentro do tubo. Estas posições são representadas como 1 e 2 na figura 4.12. Podemos através destas medidas observar se a curvatura do grafeno modifica o sinal Raman. Vários pontos dentro de um mesmo

tubo foram medidos, inclusive nas bordas, e o procedimento foi repetido para vários tubos na mesma amostra e para todas as espessuras de Cr utilizadas.

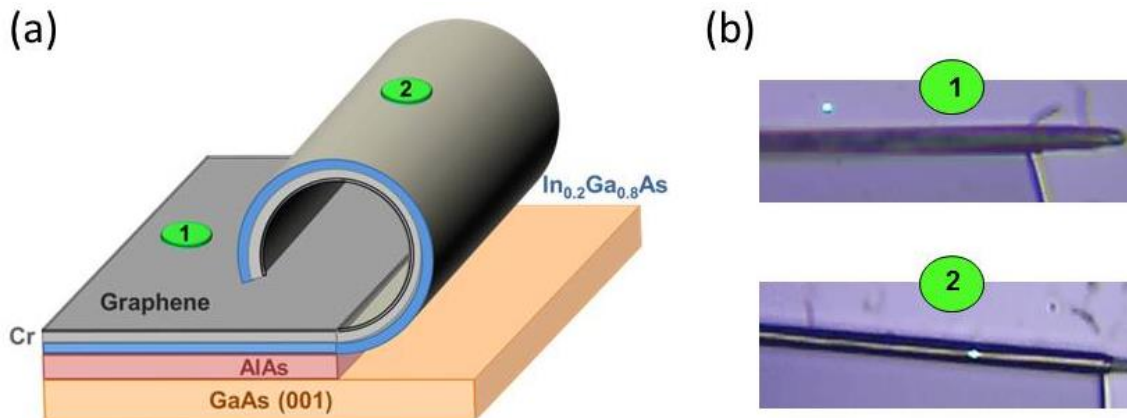


Fig. 4.12: Regiões onde foram feitas as medidas de espectroscopia Raman: fora (ponto 1) e dentro (ponto 2) dos tubos.

Iniciamos a descrição dos resultados de Raman pelas amostras sem grafeno, identificando os picos Raman relacionados ao GaAs (cerca de 291 cm^{-1}), AlAs (399 cm^{-1}) e $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ (285 cm^{-1}) [137]. Para a região dos tubos, formados apenas por Cr e InGaAs, não identificamos o pico do AlAs confirmando que a corrosão da camada sacrificial foi realizada de maneira efetiva. Não foi observado o pico de óxido de cromo [138], o que indica que a maior parte da camada de metal permanece quimicamente inalterada. Além disso, os picos dos materiais citados acima estão afastados dos picos do grafeno, facilitando a nossa análise. Na figura 4.13 podemos observar um espectro completo de uma medida em um ponto fora do tubo (a) e dentro do tubo (b).

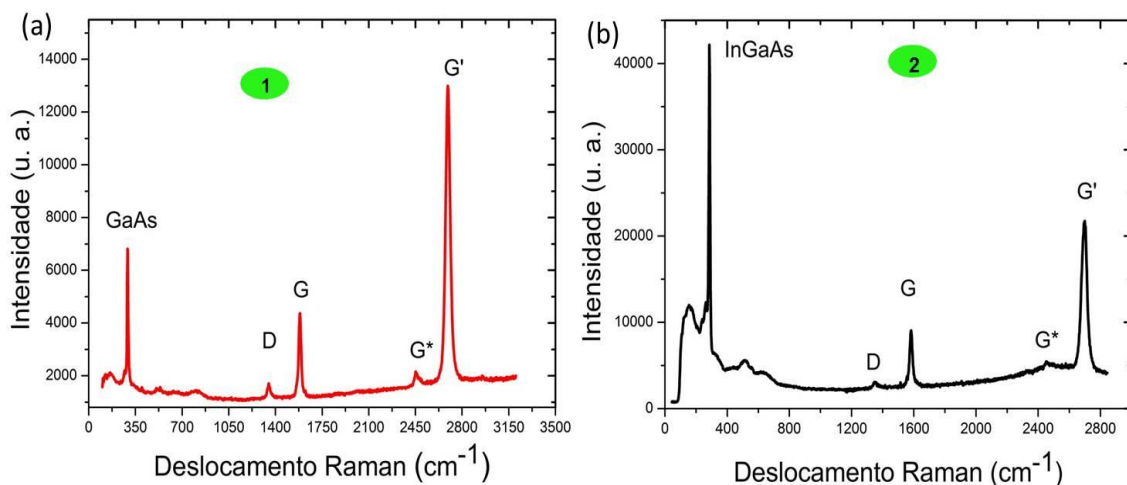


Fig. 4.13: Espectro Raman em (a) uma posição fora do tubo (ponto 1 na fig. 4.12) e (b) uma posição dentro do tubo (ponto 2 na fig. 4.12).

Os resultados para as camadas planas (ponto 1) são compatíveis com a existência de um filme de grafeno livre de *strain* como mostrado na figura 4.11. O grafeno apresenta também uma quantidade muito reduzida de defeitos (banda D pouco intensa). Por sua vez, os resultados para o grafeno dentro do tubo (ponto 2) evidenciam que o processo de enrolamento não cria defeitos pois a largura das bandas permanece inalterada e nenhum aumento da intensidade da banda D é observado.

Na figura 4.14 vemos em detalhe as bandas G e G' do grafeno para um ponto dentro do tubo (ponto 2) e podemos comparar sua posição com a medida nos filmes planos (ponto 1) para um tubo com $R = 787$ nm. Neste espectro mostramos o maior deslocamento observado para todas as medidas de espectroscopia Raman em todas as espessuras de Cr.

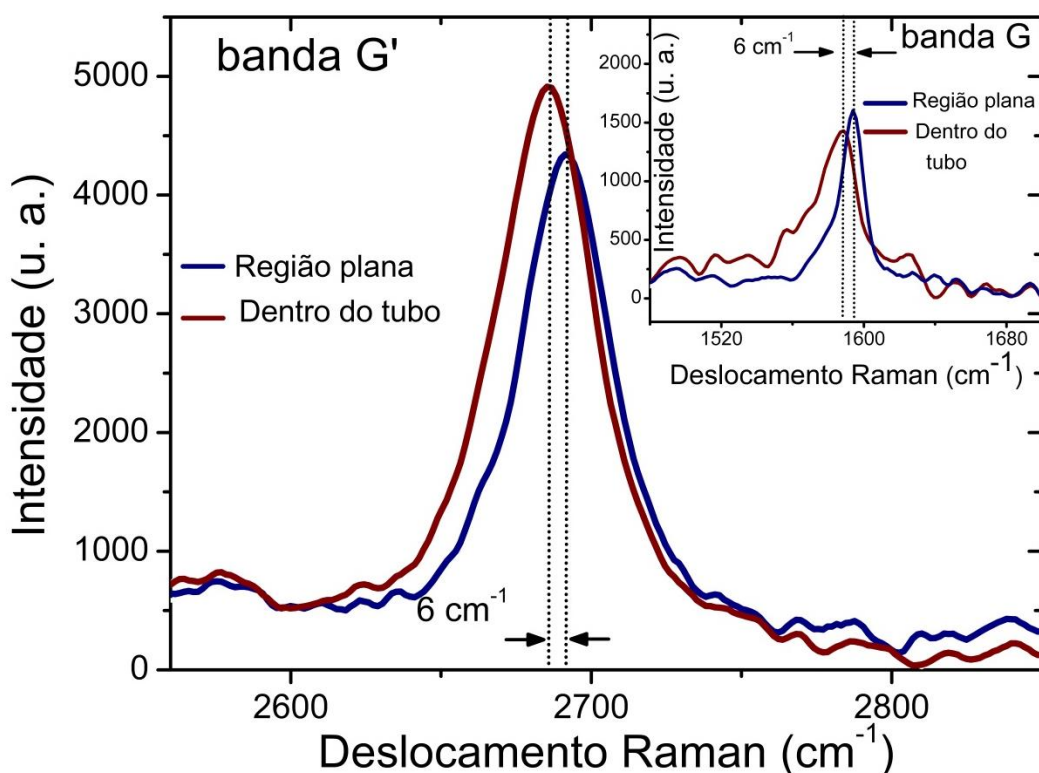


Fig. 4.14: Espectros Raman mostrando as bandas G (no detalhe) e G' do grafeno na superfície plana (ponto 1) e na parte superior de um tubo de (ponto 2). Os espectros mostram a variação máxima observada para as bandas em um tubo com $R = 787$ nm. Medidas semelhantes foram realizadas em todos os tubos com grafeno produzidos para este trabalho.

Em contraste com a ref. [56], em que o raio de curvatura de alguns centímetros leva a um grande deslocamento de bandas vimos que para o pequeno raio de curvatura dos nossos tubos foram observados apenas pequenos deslocamentos para o vermelho, abaixo de 6 cm^{-1} para as bandas G e G'. O *strain* calculado a partir de tais

desvios, é de cerca de 0,0028. Uma representação gráfica das pequenas mudanças observadas neste trabalho encontra-se no painel da direita da figura 4.15, onde comparamos nossos resultados com dados ajustados e selecionados da ref. [56], reproduzidos no painel esquerdo. Os dados mostrados no painel esquerdo são independentes de um modelo de *strain* (visto que são apenas o deslocamento dos picos). Deste modo a relação entre o raio de curvatura e as mudanças nas bandas pode ser diretamente medida. Este é também o caso dos dados no painel da direita, onde os valores médios ao longo de mais de 10 tubos para cada raio de curvatura foram representados como símbolos sólidos, e a máxima mudança para cada raio do tubo é indicada por símbolos abertos. Pode-se notar que, apesar de uma tendência clara para os nossos dados não ter sido observada, as mudanças nas medidas são extremamente reduzidas para os raios de curvatura típicos de sistemas de tubos enrolados. Isto indica que a tensão induzida em camadas de grafeno anteriormente estudadas na ref. [56] não pode ser unicamente imposta pelo raio de curvatura da estrutura utilizada.

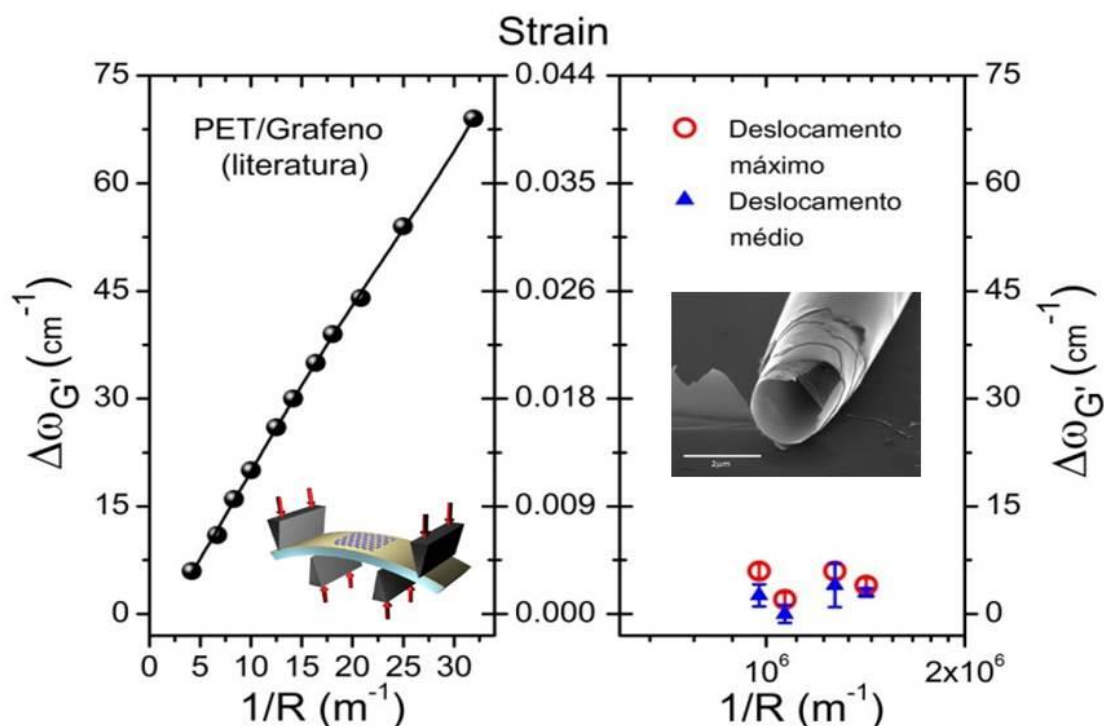


Fig. 4.15: Painel esquerdo: deslocamento da banda do G' em relação ao grafeno livre de *strain* como uma função do inverso do raio. A curvatura da camada de grafeno foi produzida mecanicamente ao encapsular-se grafeno esfoliado em um filme polimérico. Os dados selecionados foram extraídos a partir da figura 3 da ref. [56]. Painel da direita: deslocamento da banda G' para monocamadas de grafeno enroladas neste trabalho. As mudanças máxima e média são indicadas diretamente pelos símbolos abertos e sólidos, respectivamente.

Os resultados das figuras 4.14 e 4.15 apontam que as mudanças por deformação que induzem o deslocamento nas bandas Raman G e G' para a monocamada de grafeno tem origem química. Em outras palavras, a estrutura eletrônica de grafeno pode mudar após a introdução de um raio de curvatura dependendo se o grafeno tem qualquer afinidade química com os materiais que estão em contato com ele. Para o sistema encapsulado em polímeros há interações consideráveis entre os materiais envolvidos, enquanto pouca ou nenhuma interação é observada entre o grafeno e o Cr/InGaAs. Embora esta conclusão pareça trivial à primeira vista ela implica que as interações com qualquer material que venha a ser integrado com grafeno devem ser investigadas em detalhes antes do desenvolvimento de sistemas a partir dos quais se espera uma determinada resposta (por exemplo, dispositivos ou aplicações).

O fato de não termos observado um *strain* significativo nos tubos com grafeno indica que pode-se enrolar o grafeno com raios de curvatura da ordem de 500 nm excluindo fortes deformações estruturais. Uma indicação importante dessa interação fraca entre as camadas do tubo e o grafeno é o valor encontrado para o razão de Poisson, bem próximo ao valor para o grafeno livre (não interagindo com outros materiais). Para o caso do grafeno ligado um valor maior é obtido para esta constante, da ordem de $\nu = 0,33$ [136, 56].

4.8 – Microtubos com multicamadas de grafeno

Nosso interesse nas propriedades estruturais do grafeno estende-se para o empilhamento de múltiplas camadas de filmes crescidos por CVD. Estamos interessados em investigar alterações das propriedades de mais de um filme enrolado pois, como exemplificado na sessão anterior, o sistema é sensível a alterações devido a interações do grafeno com camadas vizinhas. Utilizamos neste caso uma técnica de transferência modificada, possibilitando que os filmes de grafeno fiquem em contato direto (sem PMMA remanescente entre elas). Para obter tal configuração a primeira camada é transferida de maneira semelhantemente à descrita na figura 4.3. O grafeno é crescido em um substrato de cobre que é posteriormente removido por imersão da amostra em uma solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ por 24 horas e lavado em H_2O DI. Ao final deste processo temos uma membrana flutuante de grafeno/PMMA em água DI, como representado na figura 4.16 (a). Para realizar o empilhamento de multicamadas de grafeno a membrana flutuante é pescada por um substrato de cobre com uma camada de grafeno crescida em sua superfície [fig. 4.16 (b)]. Uma nova remoção do cobre é

então realizada [fig. 4.16 (c)] e a membrana flutuante formada por uma bicamada de grafeno/PMMA é novamente lavada em água DI [fig. 4.16 (d)]. Por fim, esta membrana pode ser transferida para o substrato desejado [fig. 4.16 (e)], onde permanece secando até que a multicamada esteja totalmente acomodada no substrato. Quando a transferência é concluída o PMMA é removido por dissolução com acetona e a amostra novamente lavada com álcool isopropílico. O procedimento descrito acima pode ser repetido de acordo com a quantidade de camadas que se deseja empilhar.

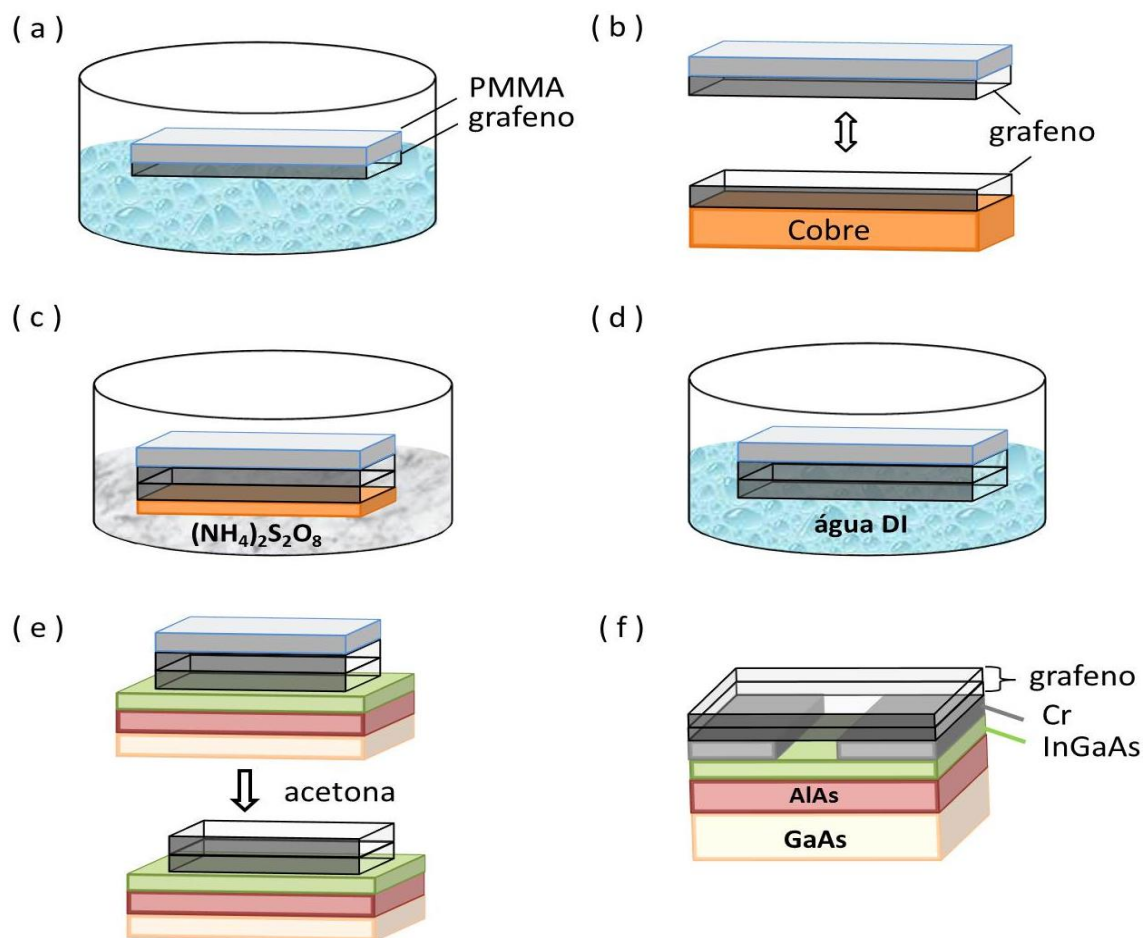


Fig. 4.16: Etapas de transferência para a produção de multicamadas de grafeno. (a) Após a remoção do cobre, o conjunto grafeno/PMMA é lavado em água DI. (b) A membrana flutuante em água é pescada por um substrato de cobre com grafeno crescido em sua superfície. (c) Novamente o cobre é removido em uma solução de $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ e (d) a membrana formada por uma bicamada de grafeno/PMMA é lavada em água DI. (e) O conjunto é pescado pelo substrato final e o PMMA é retirado por dissolução em acetona. O processo pode ser realizado tantas vezes quantas forem as camadas a serem empilhadas. (f) Para a fabricação de tubos com multicamadas, o substrato final é um substrato de GaAs com uma camada de AlAs seguida por uma camada de InGaAs ambas crescidas por epitaxia de feixe molecular (MBE). No topo do sistema linhas de Cr com espessuras variadas são definidas por litografia óptica e evaporação térmica.

Para fabricação dos tubos, o substrato final para a pesca da multicamada é um substrato de GaAs (001) com uma camada de AlAs de 30 nm, seguida por uma camada de $\text{In}_{0.26}\text{Ga}_{0.74}\text{As}$ de 9.6 nm, ambas crescidas por epitaxia de feixe molecular (MBE). Este sistema é semelhante ao utilizado anteriormente, entretanto com uma quantidade maior de In, acarretando em um *strain* maior na interface e consequente tubos com raios menores. No topo deste sistema definimos algumas faixas periódicas por litografia óptica e nestas faixas camadas de cromo (Cr) de espessuras variando entre 5 e 30 nm foram depositadas por evaporação térmica, conforme pode ser visto na figura 4.16 (f). Seguem-se ao processo as etapas previamente apresentadas na seção 4.3 para o enrolamento dos tubos. Lembramos por fim que o processo de transferência previamente descrito (figura 4.16) pode ser repetido de acordo com a quantidade de camada que se deseja empilhar.

O nosso interesse agora está no estudo da interação entre as camadas de grafeno quando inseridas na heteroestrutura tubular. Para tal, depositamos as camadas de Cr simultaneamente para as amostras que seriam enroladas sem, com 1, 2 e 3 camadas de grafeno, mantendo assim o mesmo padrão de espessura para todos os casos.

As espessuras de Cr que foram depositadas variam entre 8 e 26 nm e conforme discutido anteriormente, curvas de refletividade de raios-x das amostras foram medidas utilizando $\lambda = 1.2335 \text{ \AA}$. Obtendo as posições dos máximos de curva e construindo-se gráficos do ângulo de incidência α_m^2 em função do índice do máximo m^2 pode-se extrair a espessura do Cr depositado. Alguns destes gráficos são vistos mostra a figura 4.17.

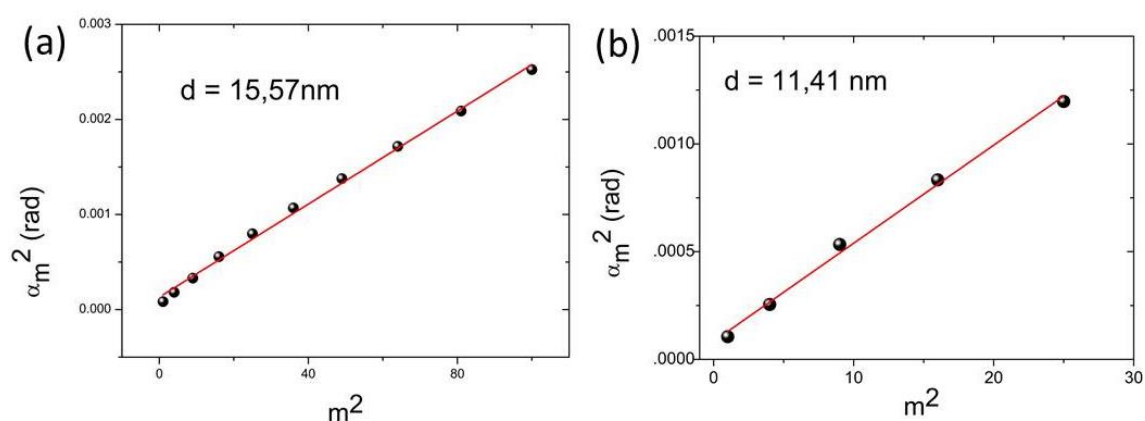


Fig. 4.17: Relação entre o ângulo de incidência e os pontos de máxima intensidade para a camada simples de Cromo com espessuras: (a) 15,57 nm e (b) 11,41 nm. A linha contínua é um ajuste linear dos pontos experimentais.

4.9 – Análise dos raios de curvatura por MEV

Para avaliar os raios de curvatura das estruturas produzidas com múltiplas camadas de grafeno fizemos imagens de MEV no centro de microscopia do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) em Campinas. Algumas imagens são vistas na figura 4.18. Para todas as amostras sem grafeno e para amostras com 1, 2 e 3 camadas de grafeno nosso processo de fabricação por litografia gera tubos homogêneos, com 100 μm de comprimento (dimensão longitudinal) e com poucas quebras e falhas. Os tubos produzidos apresentam raios de curvatura que variam entre 500 nm e 2,2 μm de acordo com a espessura do Cr depositado e com a quantidade de camadas de grafeno.

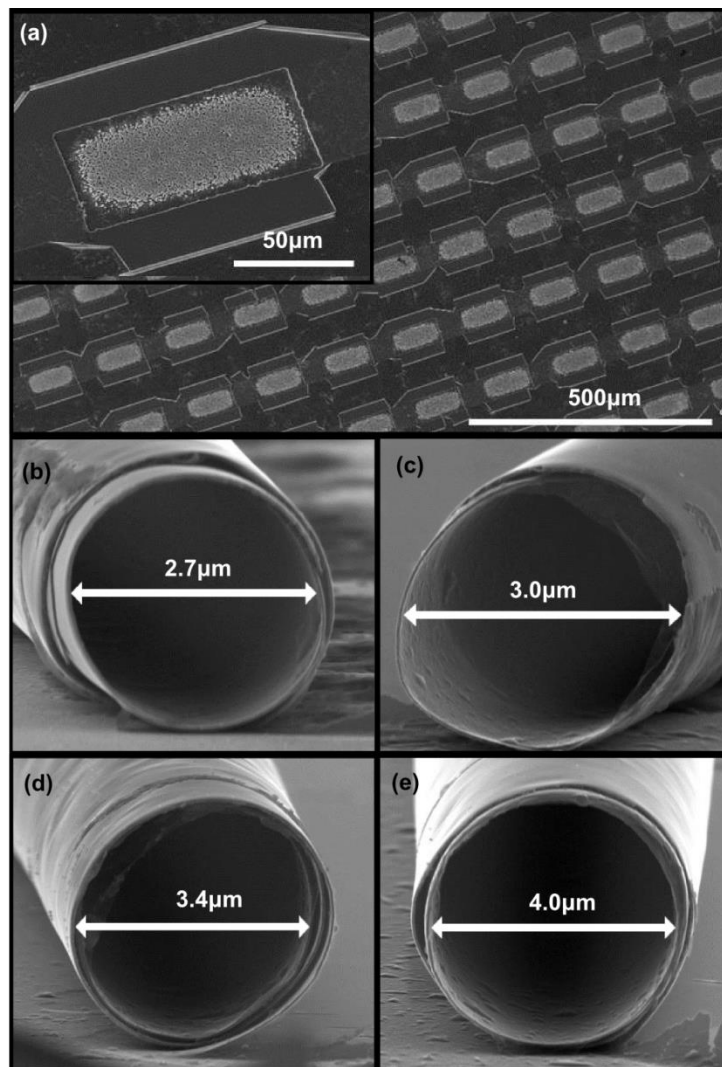


Fig. 4.18: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para tubos de InGaAs/Cr (24.2 nm) e InGaAs/Cr (24.2 nm)/grafeno. (a) Vista superior de uma amostra com vários tubos enrolados com uma camada de grafeno. (b), (c), (d) e (e) imagens das extremidades de tubos individuais enrolados com zero, uma, duas e três camadas de grafeno, respectivamente.

Na figura 4.18 (a) apresentamos uma vista superior de um conjunto de tubos de InGaAs/Cr (24.2 nm) com uma monocamada de grafeno. Tipicamente os tubos produzidos se enrolam ao longo de 30 μm de distância (esta extensão é fixa devido à velocidade de corrosão da camada sacrificial), determinando o número de voltas realizadas de acordo com o raio do tubo resultante. Nas figuras 4.18 (b), (c), (d) e (e) vemos as extremidades de tubos individuais de InGaAs/Cr/Grafeno contendo zero, uma, duas e três camadas de grafeno, respectivamente. Estas imagens detalhadas da abertura dos tubos permitem afirmar que os tubos têm enrolamentos bem compactos. É possível também observar diretamente a presença de camadas de grafeno em alguns casos [figs. 4.18 (c) e (d)].

O conjunto de valores obtidos para a média dos raios internos avaliados para 50 ou mais tubos em uma mesma amostra bem como as espessuras de Cromo correspondentes se encontram na tabela 4.3 (abaixo).

Espessura de Cr ($\pm 0,5$) nm	Raios dos tubos com n camadas de grafeno (nm)			
	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
8,2	529	627	743	---
11,4	647	785	927	---
15,6	848	991	1135	---
18,8	1040	1165	1352	1589
24,2	1359	1499	1727	1996
26,0	1459	1681	1873	2149

Tabela 4.3: Raios internos médios para tubos com n camadas de grafeno ($n = 0, 1, 2$ e 3) medidos por MEV obtidos com diferentes espessuras de Cr.

4.10 – Extrair constantes elásticas de sistemas tubulares

Utilizando o modelo para o cálculo analítico do raio do tubo para uma multicamada (seção 2.4 do capítulo 2) calculamos os raios dos tubos produzidos através de um script no MATLAB. Os parâmetros elásticos da multicamada para cada camada “ i ” (o módulo de Young E_i , a razão de Poisson ν_i , o *strain* entre as camadas ε_i^0 , a espessura t_i e da posição das interfaces y_i) foram inseridas no modelo. Assumimos $i = 1, 2$, para tubos sem grafeno, e $i = 1, \dots, 5$ para tubos com grafeno (1 até

3 camadas). Os resultados desta análise para todas as séries de amostras, com diferentes espessuras de Cr e quantidades distintas de folhas de grafeno. O *strain* utilizado para a interface (Cr/InGaAs) foi de 0,0203 para o filme policristalino de Cr evaporado termicamente. Tal *strain* equivale à diferença entre o parâmetro de rede do substrato de GaAs e uma camada de InGaAs 29% In. O valor obtido, próximo aos 26% de concentração de In medidos para a camada ternária das amostras utilizadas aqui, ressalta que o *strain* induzido pela camada de Cr aproxima-se do *strain* que seria produzido com uma camada de GaAs. Utilizando os valores de razão de Poisson e módulo de Young para o Cr extraídos nos experimentos descritos na seção 4.6 e $\varepsilon = 0,0203$ foi possível produzir o ajuste representado pela linha sólida cinza para os dados experimentais das amostras sem grafeno (pontos com formato de estrela) na figura 4.19.

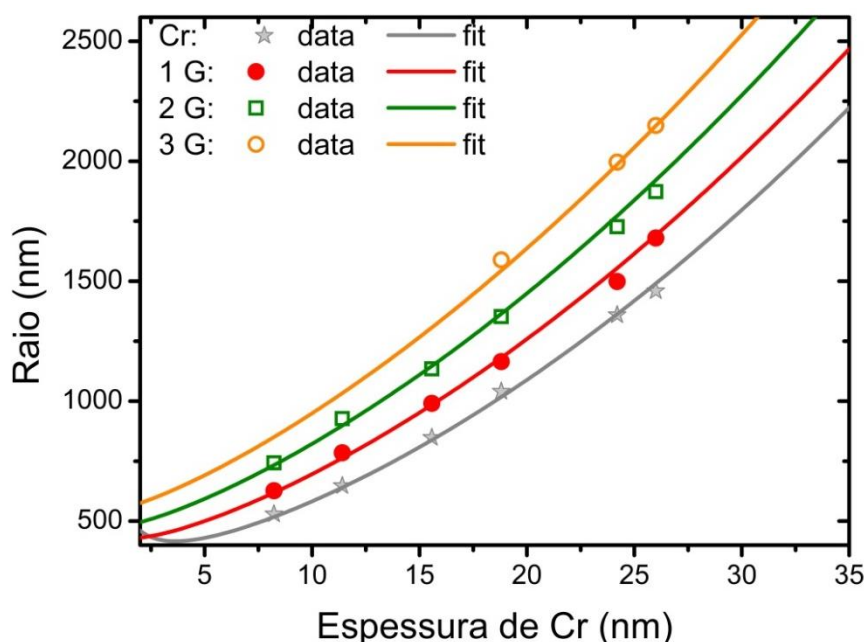


Fig. 4.19: Análise dos raios dos tubos obtidos com camadas de $\text{In}_{0,26}\text{Ga}_{0,74}\text{As}$ (9.6nm) / Cr e $\text{In}_{0,26}\text{Ga}_{0,74}\text{As}$ (9.6nm) / Cr / grafeno em função da espessura de Cr depositada e da quantidade de folhas de grafeno transferidas. Os símbolos representam os raios médios dos tubos medidos por MEV: estrelas para tubos sem grafeno (InGaAs / Cr) e círculos sólidos vermelhos, quadrados verdes e círculos laranjas para tubos com uma (1G), duas (2G) e três (3G) camadas de grafeno, respectivamente. As linhas são ajustes utilizando o modelo de elasticidade contínua para múltiplas camadas para cada quantidade de camadas de grafeno. Os tamanhos dos símbolos correspondem a barra de erro.

Usando estes valores para a camada de Cr, o tratamento dos tubos com 1, 2 e 3 camadas de grafeno foi realizado assumindo uma interface Cr/grafeno livre de deformação. Não foi necessário inserir nenhum *strain* entre as camadas de grafeno (o

que indica a ausência de ligações fortes entre elas) e uma espessura de 0,4 nm foi utilizada para cada camada adicional. Para essa série de amostras os valores foram obtidos a partir dos ajustes representados por linhas contínuas que passam pelos pontos sólidos (dados experimentais) vistos na figura 4.19. As linhas vermelha, verde e laranja referem-se a tubos com uma, duas e três camadas de grafeno, respectivamente. Encontramos constantes elásticas do grafeno $\nu = 0,20 \pm 0,04$ e $E = 700 \pm 40$ GPa, com exceção da monocamada de grafeno, onde $E = 800 \pm 30$ GPa. Os menores valores de módulo de Young obtidos para 2 e 3 camadas de grafeno em relação à monocamada podem indicar que um melhor deslizamento entre as folhas é produzido sob a presença de múltiplas camadas, capazes de “lubrificar” o enrolamento do tubo. Ambos os valores (700 e 800 GPa) são próximos aos encontrados para filmes contínuos de grafeno crescidos por CVD reportados na ref. [50]. Caso houvesse algum registro ou empilhamento entre as camadas de grafeno esperaríamos que o módulo de Young aumentasse se aproximando ao do grafite.

4.11 – Espectroscopia Raman

Realizamos medidas de espectroscopia Raman semelhantes às relatadas na seção 4.7 com um foco de 1 micron para posições fora e dentro dos tubos com múltiplas camadas de grafeno. As medidas foram repetidas para diferentes posições dentro de um mesmo tubo, inclusive nas bordas. O procedimento foi realizado em vários tubos para uma mesma amostra e para todas as espessuras de Cr utilizadas.

Na figura 4.20 vemos em detalhe as bandas G e G' do grafeno para um ponto dentro de tubos contendo monocamada [fig. 4.20 (a)], bicamada [fig. 4.20 (b)] e tricamada [fig. 4.20 (c)] de grafeno. A posição destas bandas pode ser comparada com medidas nos filmes planos para cada amostra. Estes espectros representam o maior deslocamento observado para todas as medidas de espectroscopia Raman em todas as espessuras de Cr, na maioria dos casos da ordem de 7 cm^{-1} .

Uma análise preliminar do resultado de espectroscopia Raman da figura 4.20 aponta para a ausência de mudanças significativas por deformação, que induziriam o deslocamento nas bandas G e G'. Em outras palavras, há pouca ou nenhuma interação observada entre o grafeno e o Cr/InGaAs e entre as camadas de grafeno empilhadas. Entretanto, estas medidas ainda serão objetos de uma análise mais profunda e apenas seus aspectos básicos são expostos aqui.

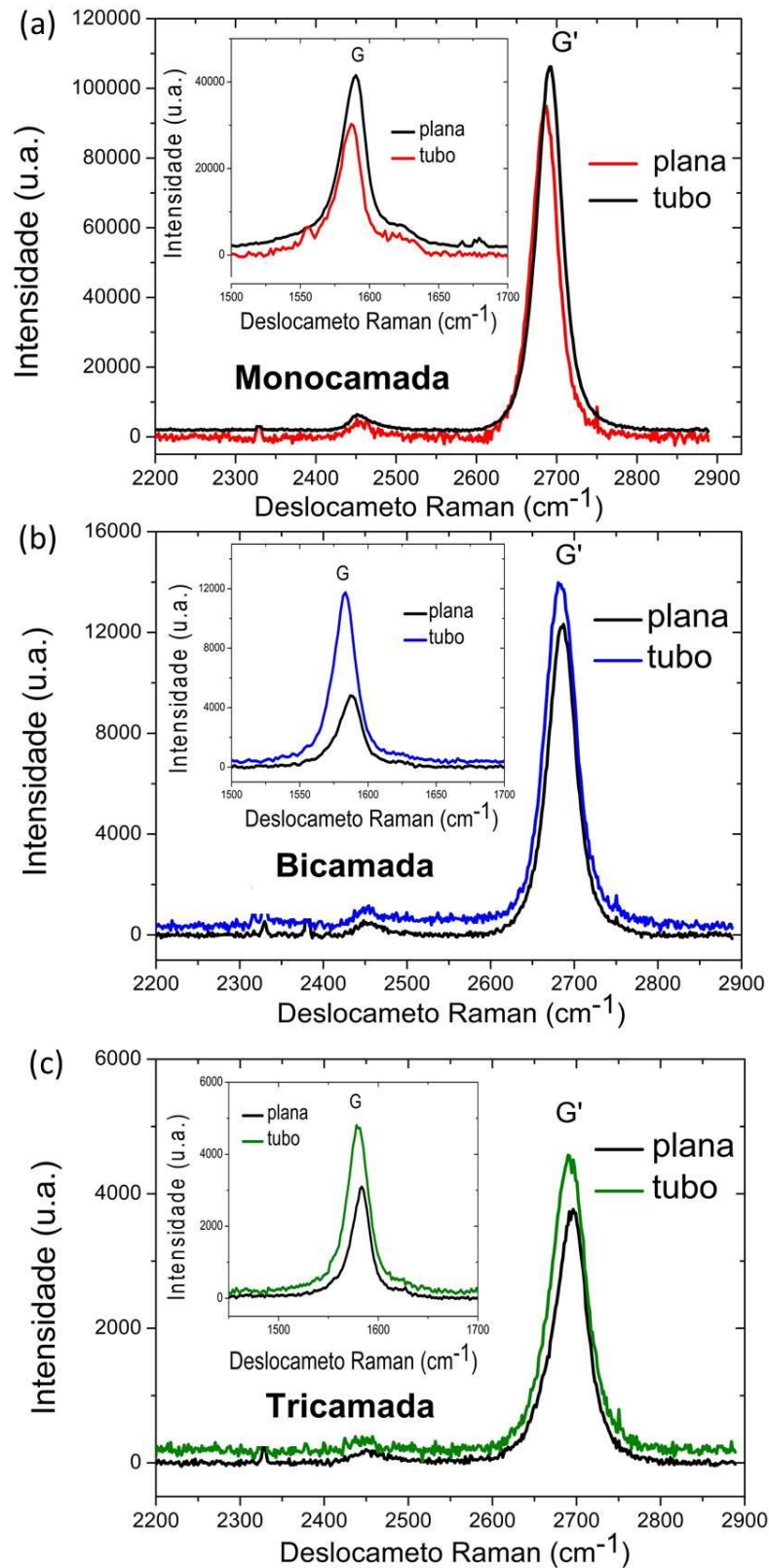
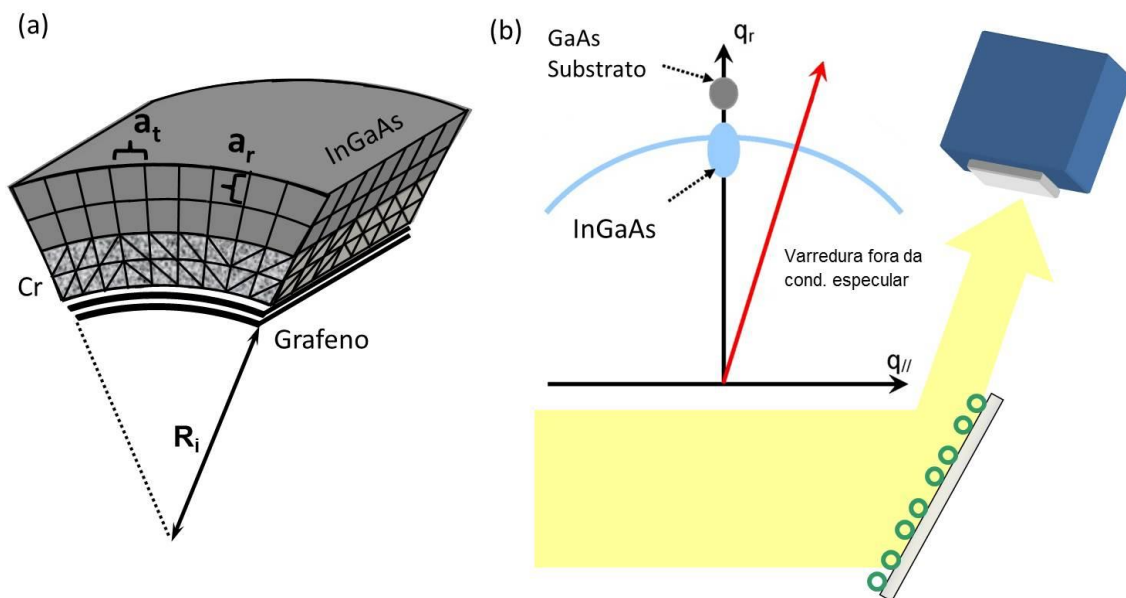


Fig. 4.20: Espectros Raman mostrando as bandas G (no detalhe) e G' do grafeno na superfície plana (sempre representado pela curva mais escura) e na parte superior de um tubo de (curvas coloridas/mas claras) para amostras com (a) monocamada, (b) bicamada e (c) tricamada de grafeno. Os espectros mostram a variação máxima observada para as bandas em algumas amostras escolhidas. Medidas semelhantes foram realizadas em todos os tubos com grafeno produzidos para este trabalho.

4.12 - Difração de Raio-x

Para corroborar os valores de strain interfacial, constantes elásticas e raios de curvatura obtidos na seção anterior realizamos medidas de difração de raios-x em algumas das amostras produzidas. A montagem de difração utilizada na linha XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron foi discutida brevemente na seção 3.3.2 do capítulo 3 e um exemplo para tubos com camadas de InGaAs/GaAs explicado. Em nosso sistema a camada de GaAs normalmente utilizada foi substituída por cromo policristalino e folhas de grafeno podem estar presentes como representado na figura 4.21 (a).

Pela natureza da geometria cilíndrica utilizada, materiais monocristalinos passam a se comportar como policristais bidimensionais (orientados na direção radial e longitudinal mas perfazendo a lei de Bragg apenas para uma faixa tangencial). Para eliminar o forte pico do substrato de GaAs a medida de difração é feita com o ângulo de incidência do feixe na amostra descaído da condição de Bragg por 10° (fora da condição especular). Devido ao fato da difração ocorrer de apenas uma seção dos tubos o espalhamento de raios-x deste sistema é extremamente fraco e precisa ser medido integrando-se contagens em um detector bidimensional como ilustrado na figura 4.21 (b).



Os dados, uma vez convertidos em curvas de intensidade versus ângulo de espalhamento, revelam a posição e estrutura do pico de difração da camada de InGaAs. Não é possível ver picos para o Cr, que é um policristal com domínios pequenos (portanto espalha muito pouco), nem tampouco para o grafeno, que possui apenas poucas camadas atômicas e é constituído apenas por átomos de carbono (cujo espalhamento é extremamente fraco devido ao reduzido número atômico). O resultado de difração é portanto apenas o espalhamento do pico de InGaAs, obtido ao cruzar-se o halo de intensidade representado na parte superior da figura 4.21 (b).

Os resultados de difração de raios-x para tubos com 18,8 nm de espessura de Cr com zero, uma e três camadas de grafeno são vistos na figura 4.22. Na metade esquerda da figura 4.22 [painéis (a), (c) e (e)] vemos os resultados experimentais (pontos abertos) e ajustes realizados com modelo cinemático [106] utilizando 3 voltas da camada de InGaAs para cada tubo. Os dados são exibidos em função do vetor transferência de momento $q_r = (4\pi/\lambda)\text{sen}(2\theta/2)$, onde λ é o comprimento de onda e 2θ o ângulo de espalhamento. As medidas foram realizadas na vizinhança da reflexão (004) para o filme de $\text{In}_{0.26}\text{Ga}_{0.74}\text{As}$. A distribuição de parâmetros de rede tangencial e radial obtidas pelo ajuste para a primeira volta de cada tubo é vista nos painéis (b), (d) e (f) na parte direita da figura 4.22. Para todos os ajustes utilizamos os valores de strain e constantes elásticas obtidos na seção anterior, bem como os raios da tabela 4.5.

Pode-se notar duas características principais para os resultados obtidos. A primeira delas é a área (triangular) entre os perfis de parâmetro de rede radial e tangencial que se situa à direita do cruzamento das linhas dos painéis (b), (d) e (f). Uma maior área entre estes perfis indica um maior relaxamento do parâmetro de rede da camada de InGaAs. A redução das áreas observada quando mais camadas de grafeno são inseridas [figs. 4.22 (d) e (f)] evidenciam que o módulo de Young de considerável valor para cada camada de grafeno direciona o enrolamento da estrutura para raios maiores, impedindo e relaxamento mais efetivo do strain da camada de InGaAs.

Por sua vez, os ajustes dos painéis (a), (c) e (e) da figura 4.22, obtidos a partir da distribuição de parâmetros de rede, mostram assimetrias. Para a amostra sem grafeno o perfil de espalhamento é assimétrico com maior intensidade para valores maiores do vetor transferência de momento q_r . Tal assimetria é reproduzida por nosso modelo ao considerarmos que os enrolamentos iniciais tem menor mosaico cristalino devido à poucas variações no raio de curvatura local da camada de InGaAs. À medida que o enrolamento prossegue essa mosaicidade aumenta. No caso das amostras com grafeno a assimetria é invertida, com maior intensidade observada para valores

menores de q_r . Tal fato decorre, segundo nossa interpretação, de uma maior mosaicidade para os primeiros enrolamentos, devido à pressão exercida pelo grafeno para que o raio da estrutura seja maior, seguida por uma melhora da mosaicidade para as camadas mais externas, que se conformam ao raio inicialmente imposto nas camadas internas. Por fim, o desvio do centro de massa dos picos para valores menores de q_r com o aumento do número de camadas de grafeno enroladas é condizente com o aumento do raio do tubo já indicado pelos perfis de parâmetro de rede.

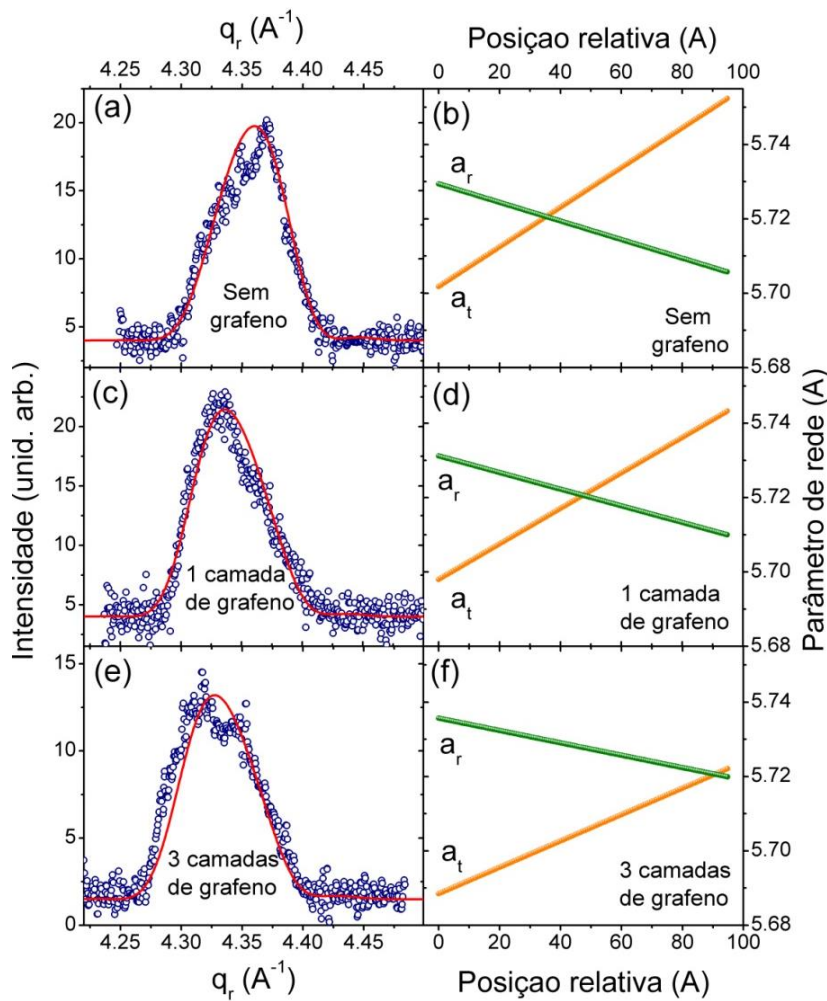


Fig. 4.22: Medidas de difração de raios-x na vizinhança do pico (004) do InGaAs e perfis de parâmetro de rede utilizados para ajuste para tubos enrolados sem grafeno (a, b), com uma camada de grafeno (c, d) e com três camadas de grafeno (e, f). Os perfis de parâmetro de rede foram gerados a partir dos raios e constantes elásticas medidas nas seções anteriores. O ajuste foi feito utilizando-se o modelo cinemático descrito na ref. [106].

Capítulo 5

Estudo de polaritons em heteroestruturas de grafeno/hBN

Estudo de polaritons em heteroestruturas de grafeno/hBN

Neste capítulo iremos estudar propriedades óticas em heteroestruturas de Van der Waals (VdW) formadas por grafeno/hBN (G/hBN) com ênfase nos efeitos derivados de polaritons. Utilizamos a técnica de espalhamento de infravermelho por microscopia de campo próximo espalhado (IR s-SNOM). Conforme foi mencionado no capítulo 1 ao menos duas classes diferentes de propagação de polaritons estão firmemente mapeadas em sistemas G/hBN: plasmons-polaritons de superfície (SPP ou SP^2) no grafeno, e fônons-polaritons hiperbólicos (HPP ou HP^2) no hBN.

Aqui, relataremos a observação de uma hibridização destes modos, resultando em modos próprios da heteroestrutura G/hBN. Estes modos serão designados por plasmon-fônons polaritons de superfície (SPPP) e são produzidos por oscilações coerentes da densidade de elétrons no grafeno e vibrações da rede do hBN. Os resultados deste trabalho estão publicados no artigo: “Graphene/h-BN Plasmon-phonon coupling and plasmon delocalization observed by infrared nano-spectroscopy”, *Nanoscale*, **7**, 11620-11625 (2015).

5.1 - Fabricação da heteroestrutura grafeno/hBN

Conforme previamente descrito na seção 3.5 do capítulo 3, para se obter uma heteroestrutura de Van der Waals inicialmente deposita-se o material 2D, neste caso o hBN, por esfoliação mecânica no topo de um substrato de Si com 300nm de SiO_2 . Esta etapa que pode ser vista na figura 5.1.

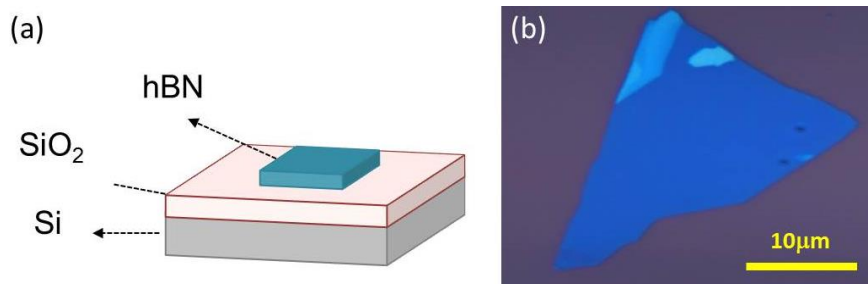


Fig. 1: Etapa I do processo de fabricação de uma heteroestrutura de Van der Waals. Em (a) vemos um esquema da amostra após a deposição/esfoliação do floco de hBN com cerca de 25 nm altura sobre um substrato de Si / SiO_2 . Em (b) vemos uma imagem de microscopia ótica para este tipo de arranjo.

Em seguida, o grafeno que posteriormente será empilhado sobre o hBN, é esfoliado sobre uma membrana transparente [fig. 5.2 (a)] e o número de camadas depositadas são identificadas por espectroscopia Raman [fig. 5.2 (b)].

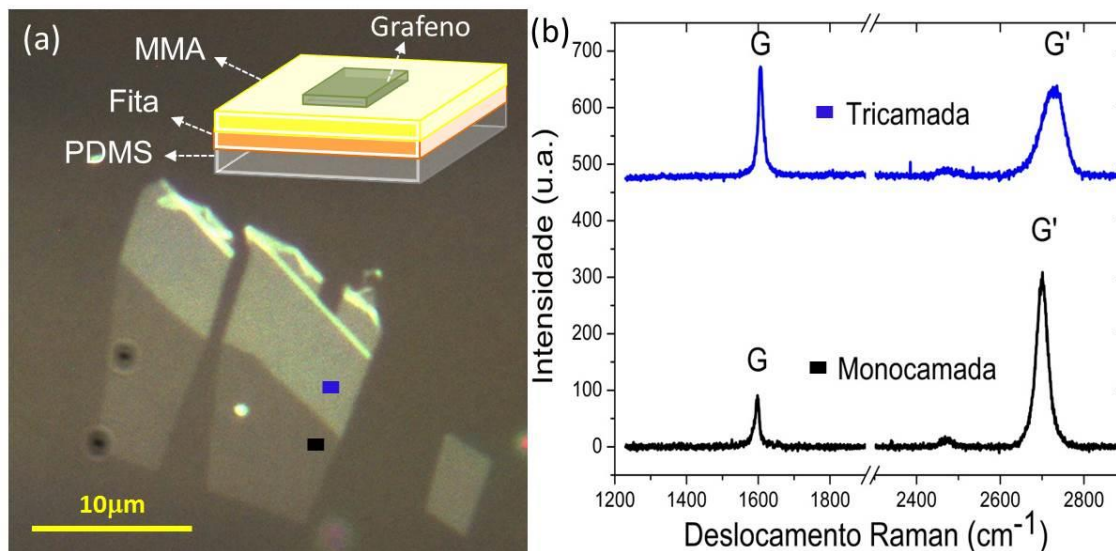


Fig. 5.2: Etapa II do processo de fabricação da heteroestrutura de Van der Waals. Em (a) vemos uma imagem de microscopia ótica do grafeno esfoliado em uma membrana transparente (1 e 3 camadas); no inset o representamos o conjunto membrana/grafeno. Em (b) vemos o espectro Raman correspondente às posições marcadas em azul e preto em (a).

Ao final do processo de transferência no qual os materiais 2D de interesse são alinhados e colocados um sobre o outro, a heteroestrutura de VdW formada pelo hBN [fig. 5.1] e pela mono (G1L) e tricamada (G3L) de grafeno [fig. 5.2] podem ser observadas na figura 5.3. Em 5.3 (a) vemos a imagem de microscopia ótica e em 5.3 (b) uma imagem de topografia obtida por AFM da região correspondente.

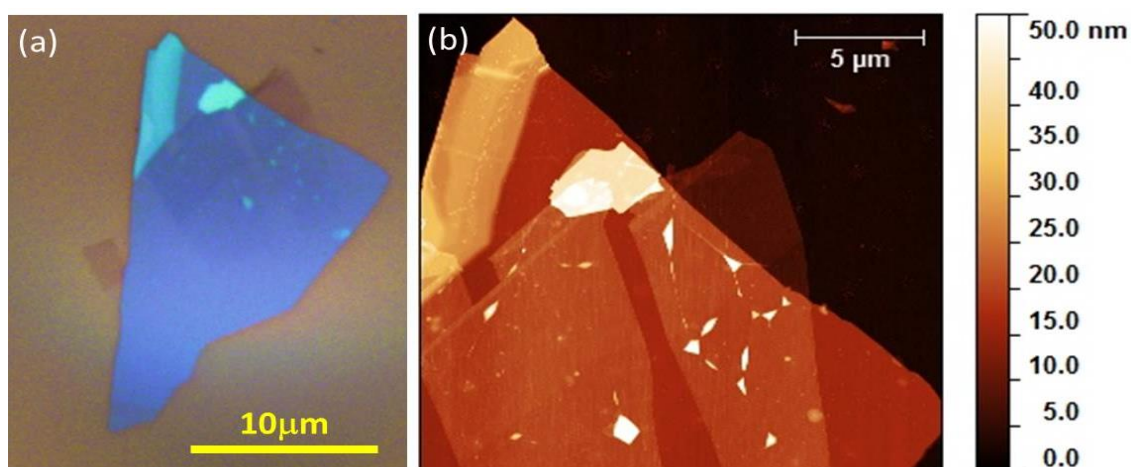


Fig. 5.3: Visão geral da heteroestrutura de VdW de G/hBN. Em (a) vemos uma imagem de microscopia ótica e (b) uma imagem de topografia por AFM da mesma região.

5.2 – Acoplamento plasmon-fônon polaritons de superfície em heteroestruturas de G/hBN

Realizamos os experimentos aqui descritos no LNLS em Campinas. A técnica de IR s-SNOM utilizada foi descrita previamente na seção 3.6 do capítulo 3, seguindo a típica configuração s-SNOM da figura 3.16. Simultaneamente à aquisição da imagem de topografia de AFM, obteve-se imagens de banda larga no IR s-SNOM. As duas imagens são vistas na figura 5.4.

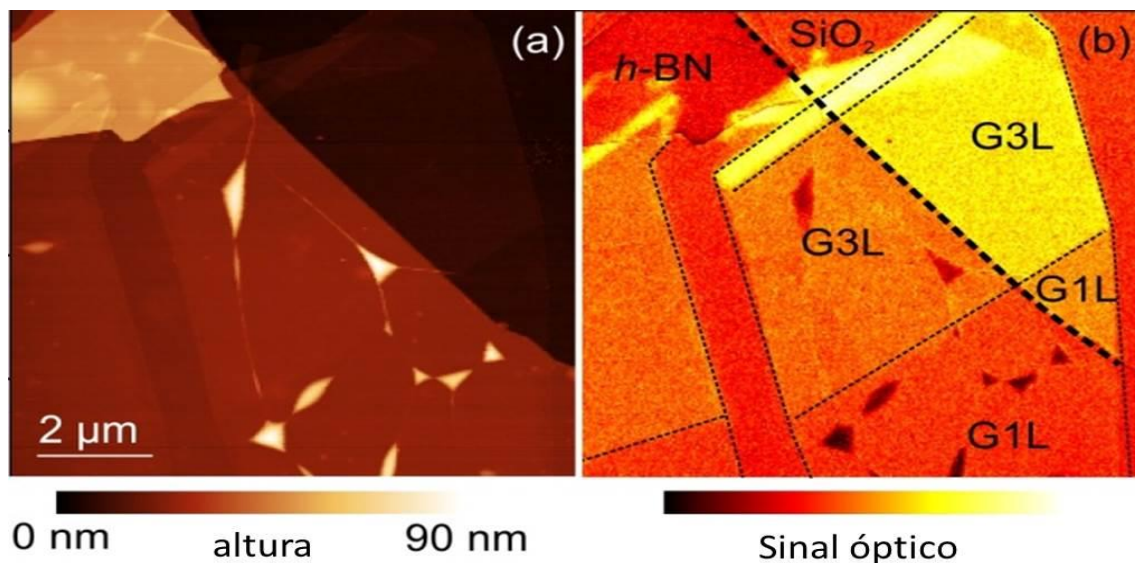


Fig 5.4: (a) Imagem de topografia por AFM de um floco de grafeno com uma e três camadas sobre um floco de hBN no topo de um substrato de SiO₂ (o substrato apresenta a menor altura na escala de cor). Em várias posições observa-se que a camada de grafeno forma bolhas e rugas. (b) Imagem de s-SNOM da mesma área em (a). Observamos diferentes intensidades do sinal óptico para o G/SiO₂ e as regiões G/hBN, bem como uma intensidades diferentes em função do número de camadas. Linhas pretas tracejadas marcam os limites entre as áreas com diferentes camadas.

Na figura 5.4 (a) podemos identificar claramente a partir da imagem de topografia de AFM números distintos de camadas de grafeno que encontram-se sobre floco de hBN (diferentes alturas). Regiões com 1 e 3 camadas de grafeno foram rotuladas como G1L e G3L, respectivamente. Além disso, percebe-se na imagem que a camada de grafeno não fica completamente plana em algumas regiões durante o processo de transferência para o floco de hBN. Existem várias estruturas de bolhas e rugas com formas e alturas diferentes (variando entre 40 nm e 60 nm), formadas durante o processo de transferência. Vela a pena ressaltar que uma parte do grafeno encontra-se sobre o hBN e outra parte sobre o SiO₂, o que permitiu a investigação dos efeitos derivados de polaritons em ambos substratos.

Na imagem de s-SNOM da figura 5.4 (b) todas as diferentes regiões da amostra podem ser identificadas pela sua resposta óptica distinta. As regiões de hBN e SiO₂ apresentam níveis de sinal óptico semelhantes. Regiões com grafeno/SiO₂ (G/SiO₂) e G/hBN com uma camada (G1L) e três camadas (G3L) de grafeno são claramente distinguíveis via sinal óptico. A resposta óptica da heteroestrutura de G/SiO₂ é muito mais forte do que a de G/hBN devido ao tipo de interação do grafeno com o substrato.

Para compreender a natureza dessa interação do grafeno com os materiais subjacentes foram realizadas medidas de nanoespectroscopia de infravermelho (SINS - synchrotron infrared nanospectroscopy) em diferentes posições da amostra. Iniciaremos a descrição destas medidas pela parte da amostra em que as camadas de grafeno G1L e G3L se encontram diretamente sobre o SiO₂. A figura 5.5 mostra espectros de SINS medidos sobre a posição da amostra G1L (marcada no *inset*) no intervalo entre 750 e 1650 cm⁻¹.

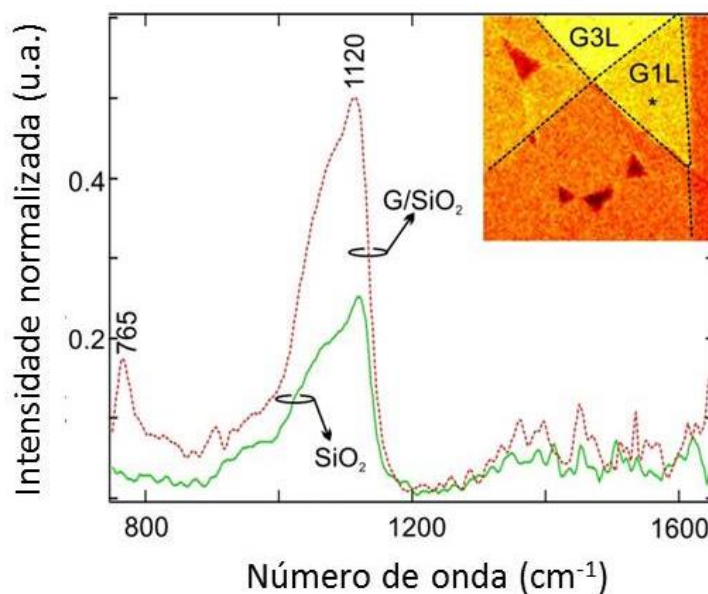


Fig. 5.5: Espectros de SINS para 1 camada de grafeno em SiO₂. A curva em vermelho para o G/SiO₂ foi medida na posição marcada no inset e o espectro em verde medido sobre o SiO₂.

O espectro obtido no SiO₂ (linha verde sólida) foi adquirido em uma posição longe do floco de hBN e os interferogramas observados para todas as nossas medições foram semelhantes aos relatados anteriormente para SiO₂ [138,139,71,140]. Observa-se no SiO₂ apenas uma banda em 1120 cm⁻¹, atribuída ao fônon de superfície de SiO₂. Para o espectro de G/SiO₂ visto na figura 5.5 (linha vermelha tracejada), a banda do SiO₂ permanece visível mas observa-se também um claro

aumento da intensidade do pico. Tal comportamento foi relatado na literatura e é atribuído ao acoplamento dos plasmons do grafeno – também conhecidos como plasmons de Dirac do grafeno – com fônons de baixa frequência da estrutura do SiO₂ [139,71]. Pode-se notar também a presença de um pico largo em 765 cm⁻¹, previsto teoricamente na ref. [139] e também relacionados ao acoplamento plasmon-fônon.

Posteriormente realizamos medidas na região onde as camadas de grafeno G1L e G3L encontram-se sobre o hBN. A figura 5.6 mostra os espectros SINS medidos sobre a posição da amostra G1L (linha vermelha pontilhada, marcado no *inset*) no intervalo entre 750 e 1650 cm⁻¹ e do hBN (linha verde sólida). Pode-se observar neste interferograma os picos correspondentes ao fônon óptico no plano (longitudinal - LO) em 817 cm⁻¹ e ao fônon óptico fora do plano (transversal - TO) em 1365 cm⁻¹ [141,142].

Para a heteroestrutura G/hBN encontramos um aumento de intensidade de cerca de 70%, da banda LO. Este aumento é atribuído ao acoplamento direto dos plasmons de superfície do grafeno com os fônons LO do hBN. Ainda podemos observar uma assinatura de modos que compõem o sistema híbrido G/hBN na banda TO, que desenvolve um ombro de intensidade para números de onda mais elevados. Esta observação foi reproduzida em diferentes posições de amostra e diferentes ajustes do instrumento e será abordada em mais detalhes a seguir.

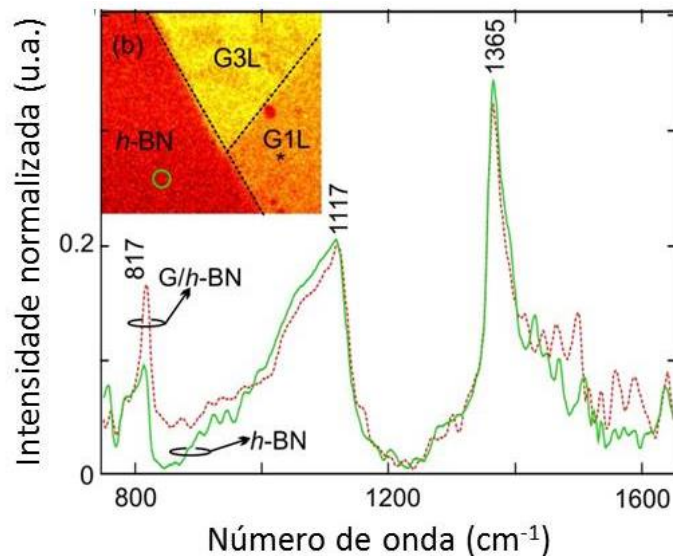


Fig. 5.6: Espectros SINS obtidos em diferentes posições do floco conforme marcado no inset da figura. O círculo verde identifica a posição de aquisição do espectro para o hBN e o asterisco (*) marca a posição de aquisição do espectro para a heteroestrutura G/hBN.

Em nossas medidas foram obtido espectros semelhantes ao da figura 5.6 em diferentes regiões e em diferentes amostras do mesmo tipo. Além das bandas

anteriormente mencionadas a banda do SiO_2 em 1120 cm^{-1} é observada. Isto mostra que o hBN não blinda o substrato de SiO_2 e a profundidade de penetração do sinal óptico de campo próximo é maior que os 25 nm de espessura do hBN.

Comparando as intensidades espectrais das bandas G/ SiO_2 [fig. 5.5] e G/hBN [fig. 5.6], vemos que o sinal normalizado da banda para G/ SiO_2 é claramente mais intenso do que a principal banda para a heteroestrutura G/hBN. Isto indica que o fator de intensificação para o fônon no SiO_2 é maior do que para o fônon no hBN devido ao acoplamento do mesmo com o grafeno (o acoplamento é mais eficiente para o substrato de SiO_2). Isto explica a diferença observada no contraste óptico da figura 5.4 (b). À medida que a intensidade é integrada sob os espectros, o aumento da banda do G/ SiO_2 é muito maior do que a intensidade integrada sob os espectros de G/hBN, e por isso na figura 5.4 o grafeno sobre o SiO_2 aparece com cores mais claras (maior intensidade) na imagem ótica.

Os modos próprios da heteroestrutura G/hBN que foram observados aqui são portanto plasmon-fônons polaritons de superfície (SPPP), produzidos por oscilações coerentes da densidade de elétrons no grafeno e vibrações da rede do hBN.

Na figura 5.7 os espectros para o hBN e para heteroestruturas G(1L)/hBN e G(3L)/hBN são observados. As duas regiões hiperbólicas do hBN estão em destaque. A região do tipo I (região onde $\epsilon_z < 0$, $\epsilon_t > 0$), que se estende sobre a faixa de frequência $750 \text{ cm}^{-1} < \omega < 817 \text{ cm}^{-1}$ e a região tipo II (região onde $\epsilon_z > 0$, $\epsilon_t < 0$), que abrange $1365 \text{ cm}^{-1} < \omega < 1610 \text{ cm}^{-1}$.

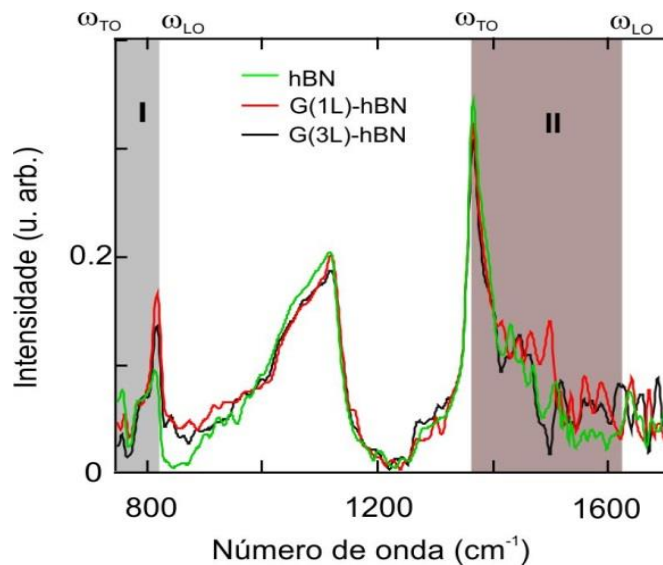


Fig. 5.7: Espectro SINS para heteroestruturas de grafeno/hBN. As curvas vermelha, preta e verde representam o espectro para G1L/hBN, G3L/hBN e SiO_2 , respectivamente. Em destaque na figura as regiões hiperbólicas do hBN tipo I que se estende sobre a faixa de frequência $750 \text{ cm}^{-1} < \omega < 817 \text{ cm}^{-1}$ e tipo II, que abrange $1365 \text{ cm}^{-1} < \omega < 1610 \text{ cm}^{-1}$. Ambos os modos tipo I e tipo II são modificados nas meta-estruturas que incorporam as camadas de grafeno.

Para os modos tipo I e tipo II as bandas do hBN são modificadas nas metaestruturas que incorporam uma e três camadas de grafeno. A influência do grafeno é mais proeminente na região do tipo I, onde a banda é significativamente intensificada em comparação à resposta do hBN independente. Pode-se concluir também que o acoplamento com o hBN ocorre mais efetivamente para a monocamada de grafeno em relação à tricamada. Tal fato provavelmente evidencia que o efeito de acoplamento surge preferencialmente nas camadas em contato direto.

Foi realizada também uma varredura ao longo de uma linha, indicada pela linha preta pontilhada horizontal da figura 5.8 (a), com um tamanho de passo de 100 nm. Linhas verticais tracejadas foram utilizadas para ajudar a correlacionar as regiões analisadas com os respectivos espectros na figura 5.8 (b). Desta maneira a intensidade da resposta espectral (intensidade) é codificada como uma função da posição (eixo x) e número de onda (eixo y). A curva em branco na figura 5.8 (b) refere-se à altura da amostra medida por AFM ao longo da linha varrida em (a).

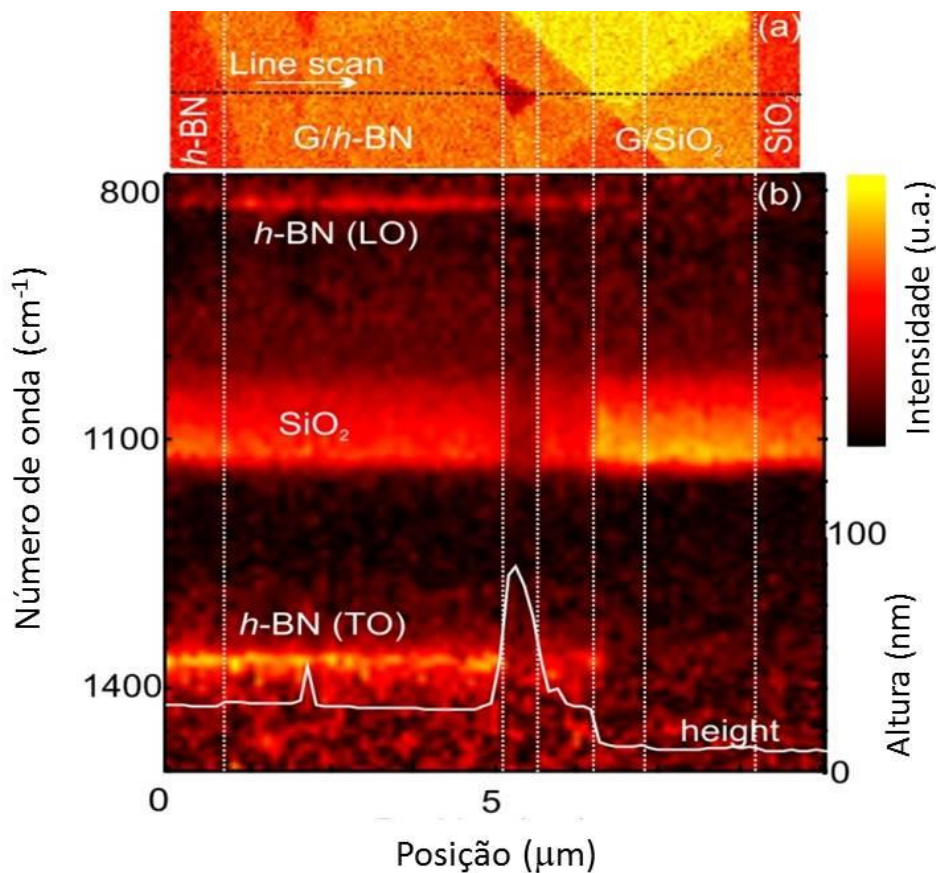


Fig. 5.8: (a) imagem de s-SNOM da região para a qual foi realizada uma varredura ao longo de uma linha pontilhada. Os espectros adquiridos ao longo desta linha são mapeados em (b). As características da imagem foram correlacionadas com as posições laterais na linha de varredura e o perfil de altura por linhas brancas pontilhadas. As linhas verticais foram colocadas nas fronteiras entre o hBN, G/hBN, G/SiO₂ e SiO₂. Podemos ver a dependência e intensificação do pico de hBN (e SiO₂) na presença da camada de grafeno.

Da esquerda para a direita, começando pela análise do hBN, identificamos bandas típicas LO e TO deste material em 817 cm^{-1} e 1365 cm^{-1} , respectivamente, bem como uma banda do SiO_2 em 1120 cm^{-1} . Para regiões na heteroestrutura G/hBN, a banda LO (817 cm^{-1}) é intensificada. Esta intensificação se inicia exatamente na fronteira entre o hBN e o G/hBN, reforçando nossa conclusão de que o aumento da intensidade da banda é devido ao acoplamento dos plasmons de grafeno com o fônon LO do hBN.

Após a sondagem ao longo da linha, verificamos uma diminuição das bandas do hBN e do SiO_2 na posição de uma bolha no grafeno devido à separação entre grafeno e substrato. Curiosamente, a intensidade da banda de LO permanece inalterada, fenômeno que será discutido nos próximos parágrafos. Ao alcançar a fronteira hBN/ SiO_2 a assinatura espectral do hBN desaparece e apenas a banda do grafeno em SiO_2 é observada. Finalmente, detectamos uma diminuição na intensidade da banda do SiO_2 ao sair da área de G/ SiO_2 da amostra.

Tomando em conta os resultados dos espectros pontuais das figuras 5.5 e 5.6 e a exploração do espectro de linha, podemos atribuir o aumento na intensidade da banda LO do hBN ao acoplamento plasmon-fônons polaritons entre grafeno e hBN. A ótica de campo próximo da ponta lança principalmente plasmons transversais no grafeno devido à geometria ponta-amostra [139,72,71]. Plasmons transversais são conhecidos por sua eficiência em acoplar com modos LO fônons polaritons [41]. Tal interação SPPP também induz o aumento da alta energia da banda que acompanha o pico em 1365 cm^{-1} no espectro de G/hBN. Melhorias semelhantes foram relatadas previamente para um floco de hBN com espessura de 134 nm [73,143] bem como para nano-ressonadores cilíndricos de hBN [90]. Em geral esses estudos atribuem oscilações coerentes para números de onda maiores, indicando a existência de modos fônons polaritons possíveis devido à natureza hiperbólica deste material.

Os nossos resultados demonstram que uma heteroestrutura G/hBN com 25 nm de espessura é capaz de suportar ressonâncias adicionais, indicadas pelas multicomponentes na faixa de $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ observadas nas figuras 5.6 e 5.7. Em consequência, conclui-se que a interação SPPP observada no nosso sistema permite a detecção de um confinamento do modo fônon-polariton em uma camada hBN relativamente fina. Esse confinamento é possivelmente assistido pelo baixo amortecimento da função dielétrica de G/hBN [73,143]. Além disso, a interação entre plasmons do grafeno e fônons polaritons hiperbólicos do hBN perfaz os requisitos de simetria para o acoplamento [41] e concorda com a previsão teórica sobre a dispersão de fônons polaritons em hBN para um filme de espessura de 20 nm .

Em publicação simultânea ao nosso trabalho [73] o mesmo fenômeno foi observado e a eletrodinâmica peculiar da heteroestrutura de G/hBN foi ilustrada pelo cálculo da relação de dispersão [frequência (ω) / momento (q)] de seus modos polaritons, conforme mostra a figura 5.9. É instrutivo considerar os polaritons dos dois elementos constituintes da heteroestrutura grafeno/hBN separadamente. A figura 5.9 (a) mostra a dispersão de SP^2 (plasmons-polaritons de superfície) para uma camada de grafeno *free-standing* para três valores da energia de Fermi (E_F). Em seguida, a figura 5.9 (b) mostra a dispersão de HP^2 s (fônons-polaritons hiperbólicos) em hBN com $d = 58$ nm de espessura sobre um substrato de SiO_2 (sem grafeno). Em um contraste gritante com cristais isotrópicos onde fônons ópticos longitudinais ocorrem em uma única frequência degenerada ω_{LO} , no hBN vários ramos distintos de HP^2 existem [73 68,90]. Estes ramos diferentes correspondem a modos de guia de onda HP^2 , sendo que cada modo é possível entre os dois limites, ω_{TO} e ω_{LO} [fig. 5.7].

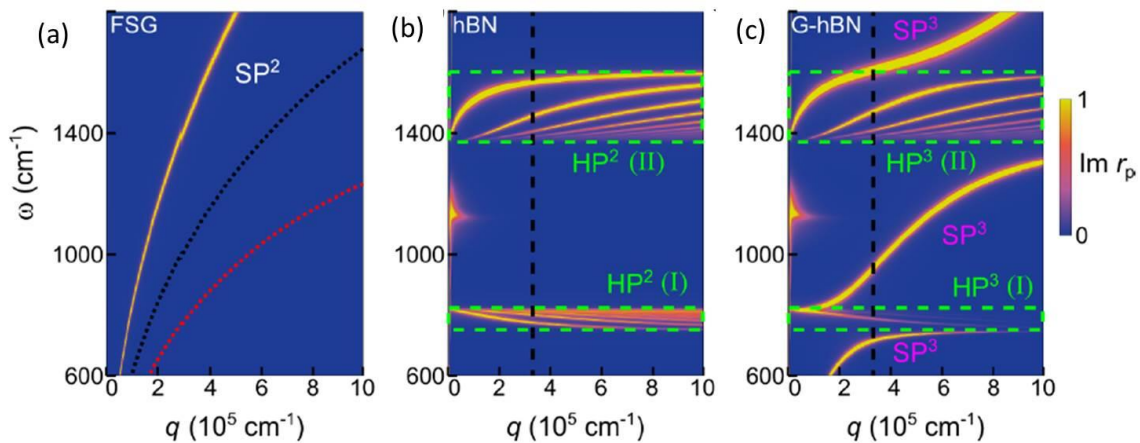


Fig. 5.9: Visão geral da resposta hiperbólica hibridizada na meta-estrutura G/hBN. (a) Cálculo da dispersão de plasmon-polaritons de superfície (SP^2) no grafeno *free-standing* com energias de Fermi $E_F = 0,37$ eV, $0,15$ eV e $0,08$ eV, linhas laranja, preta e vermelha, respectivamente. (b) Cálculo da dispersão de fônons-polaritons hiperbólicos (HP^2) no hBN com espessura de 58 nm. A dispersão é visualizada utilizando o mapa de cores da parte imaginária do coeficiente de reflexão (r_p). A linha pontilhada preta é uma estimativa grosseira do momento em que o acoplamento ponta-amostra é mais forte. Os retângulos verdes cercam as regiões de resposta hiperbólica. (c) Cálculo semelhante ao da fig. (b) para a estrutura G-hBN com $E_F = 0,37$ eV. O mapa de cores revela a dispersão dos plasmon-fônons polaritons hiperbólicos (HP^3) e plasmon-fônons polaritons de superfície (SP^3) [73].

Na figura 5.9 (c) observa-se o cálculo da dispersão dos novos modos coletivos - plasmon-fônons polaritons hiperbólicos (HP^3) - que surgem da mistura dos plasmons e fônons polaritons hiperbólicos na meta-estrutura G-hBN completa. Este último modo HP^3 pode ser controlado com a tensão da porta [73]. Fora das duas regiões HP^3 , a dispersão preserva o caráter amplamente plasmônico. Este último modo se achata nas

proximidades das frequências dos fônons ω_{TO} de qualquer uma das duas bandas hiperbólicas. Seguindo a nomenclatura estabelecida neste trabalho [73] nos referimos aos modos coletivos existentes fora das faixas hiperbólicas do hBN como os plasmon-fônons polaritons de superfície (SP³). Ambos modos denominado por nós como SPPP.

5.3 – Delocalização de plasmons em grafeno suspenso

Por fim, para investigar mais profundamente a mudança da resposta ótica quando o grafeno se separa da superfície subjacente, medimos espectros SINS no topo de várias bolhas formadas no G/hBN. A figura 5.10 (a) mostra o espectro de uma bolha (linha azul sólida) obtido na posição marcada na figura no inset. Os espectros de referência da heteroestrutura G/hBN obtidos anteriormente (linha pontilhada vermelho) estão novamente representados no gráfico. O espectro pontual sobre a bolha indica que a banda do hBN em 1365 cm^{-1} e a do SiO₂ em 1120 cm^{-1} diminuiram de intensidade. Em contraste com isto, a banda LO do hBN em 817 cm^{-1} permanece inalterada, mesmo no caso em que o grafeno já não está em contato direto com o substrato subjacente. Além disso, observa-se um decaimento suave da intensidade, que se alonga até energias mais baixas, estendendo-se para além da faixa espectral do nosso detector.

Para entender o comportamento descrito acima, realizamos uma varredura espectral de linha, vista na figura 5.10 (b), com resolução espacial de 20 nm ao longo da linha pontilhada horizontal no inset da figura 5.10 (a). Como visto na figura 5.9 verifica-se a existência das linhas espectrais calculadas na figura 5.10. Nesta figura vemos a intensidade como uma função da posição e número de onda, bem como o perfil de AFM de altura (linha horizontal branca) da mesma região. Ao longo da varredura em linha, realizada da esquerda para a direita, observamos que a banda TO do hBN quase desaparece completamente quando o grafeno se desprende da superfície do hBN na formação da bolha (as linhas brancas verticais indicam a fronteira da bolha). A banda do SiO₂ diminui em intensidade mas ainda é observada ao longo de todo o espectro, exibindo um pequeno desvio para o vermelho. Curiosamente, tal como mencionado anteriormente, a banda LO do hBN (817 cm^{-1}) permanece inalterada ao longo de toda a varredura (1 μm).

Anteriormente o grafeno já havia demonstrado a sua capacidade de aumentar o campo evanescente, permitindo que a imagem de estruturas enterradas a 500 nm abaixo da superfície. Por isso a visibilidade da banda TO do hBN e SiO₂ no topo de

uma bolha de grafeno de 40 nm altura. Isso significa que se observa uma assinatura da amostra sub-superfície.

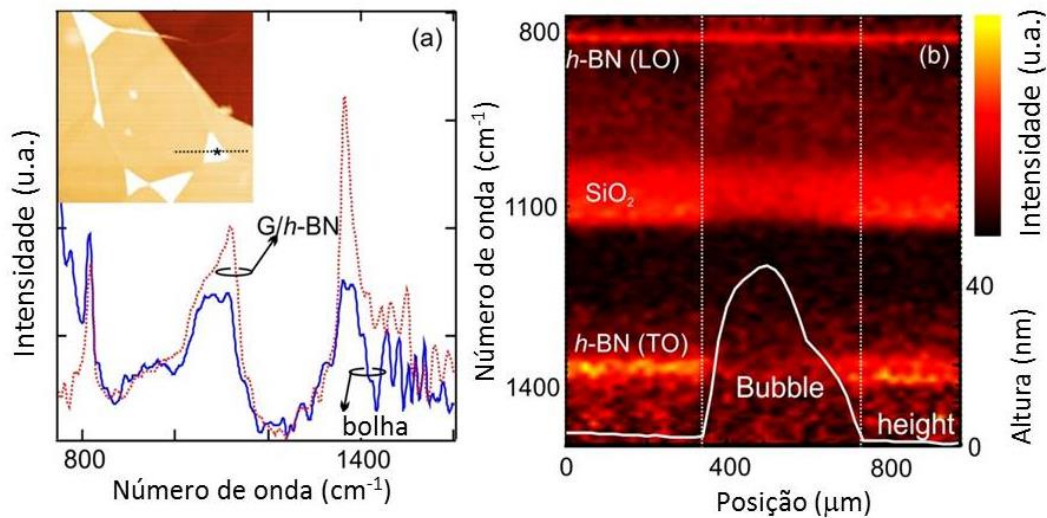


Fig. 5.10: (a) Espectro SINS da bolha de grafeno em hBN (posição marcada no inset) e o espectro de uma área plana como referência. (b) Espectro de linha através da mesma bolha.

O mesmo mecanismo permite a visibilidade do modo LO no espectro através da bolha. Entretanto, como o modo de LO não diminui de intensidade, uma interação adicional entre o grafeno e o modo do fônon LO deve acontecer. No estado atual o mecanismo detalhado não é claro, mas a explicação mais simples é que o acoplamento SPPP responsável pela amplificação nas áreas planas é robusto o suficiente para também trabalhar sem o contato direto do grafeno com o hBN, uma vez que o acoplamento SPPP ampliou unicamente o fônon LO no nosso espectro. Embora uma análise mais detalhada seja necessária para compreender totalmente estes resultados nossos resultados indicam que o acoplamento SPPP entre grafeno e hBN está ainda presente no centro do grafeno suspenso, mesmo a 40 nm de distância do substrato.

Capítulo 6

Conclusões

Conclusões

Neste trabalho apresentamos a fabricação de heteroestruturas formadas a partir de materiais bidimensionais com a finalidade de estudar suas propriedades estruturais e ópticas, correlacionando-as sempre que possível. Os resultados mostraram que é possível integrar os materiais 2D em heteroestruturas com interfaces bem definidas. Para tal, duas rotas independentes foram utilizadas. A primeira é baseada no enrolamento de filmes finos a partir de camadas auto-posicionadas para fabricar micro e nanotubos de InGaAs/Cr/grafeno, formando estruturas tubulares e compactas de multicamadas. A segunda utiliza um sistema de transferência de camadas atômicas de materiais esfoliados micromecanicamente formando as heteroestruturas de Van der Waals (VdW).

A partir da primeira rota estudamos as interações e as propriedades estruturais de mono e multicamadas de grafeno inseridas em heteroestruturas com simetria cilíndrica, formando multicamadas radiais (semicondutor / grafeno / metal). Utilizando as técnicas descritas nos capítulos anteriores somos capazes de produzir uma curvatura controlada e homogênea em camadas de grafeno CVD sem a introdução de defeitos e sem induzir strain por interações químicas locais. Isso possibilita a utilização do grafeno nessa geometria, sem que suas propriedades elétricas e mecânicas sejam drasticamente modificadas. Fomos capazes de recuperar os valores para as constantes elásticas de grafeno por meio de um método mais homogêneo e não local. Estes valores estão em excelente acordo com grafeno constantes elásticas encontradas na literatura. Acreditamos que a integração de grafeno com outros materiais deve ser cuidadosamente investigada, tanto em aspectos teóricos (estrutura de bandas) quanto em relação às condições experimentais. Tais estudos podem revelar a relevância das interações locais e seu impacto sobre as propriedades eletrônicas. Finalmente, mostramos que os efeitos apenas de curvatura não modificam a assinatura Raman do grafeno até um raio de cerca de 600nm. Ademais, fomos capazes de descrever as propriedades estruturais de múltiplas camadas de grafeno (1 até 3) enroladas nos tubos de InGaAs/Cr. Mostramos que esta técnica pode ser aplicada na investigação de interações entre diferentes classes de materiais bem como entre camadas de grafeno CVD (podendo se estender a outros materiais bidimensionais). Utilizamos as técnicas de difração de raio-x para obter informações

sobre a estrutura das camadas de semicondutor, possibilitando identificar assinaturas indiretas do estado de strain do sistema.

Quanto as heteroestruturas de Van der Waals, formadas por grafeno/hBN apresentamos um estudo das suas propriedades ópticas com ênfase nos efeitos derivados de polaritons. Utilizamos a técnica de espalhamento de infravermelho por microscopia de campo próximo (IR s-SNOM). Conforme discutido nesta tese ao menos duas classes diferentes de propagação de polaritons estão firmemente mapeadas e estabelecidas em sistemas grafeno/hBN (G/hBN): plasmons-polaritons de superfície (SPP ou SP^2) no grafeno, e fônons-polaritons hiperbólicos (HPP ou HP^2) no hBN. Nesta tese relataremos a observação de uma hibridização destes modos, resultando em modos próprios da heteroestrutura G/hBN. Estes modos serão designados por plasmon-fônons polaritons de superfície (SPPP) e são produzidos por oscilações coerentes da densidade de elétrons no grafeno e vibrações da rede do hBN. Além disso, este acoplamento SPPP observado para heteroestruturas planas G/hBN também foi detectado em grandes distâncias em planos laterais em uma altura de 40 nm bolha. Tal comportamento indica que as arquiteturas de grafeno suspensas podem ser usados como filtros de plasmons.

Apêndices

Teoria Quântica do espalhamento Raman

No modelo clássico do espalhamento Raman baseado na polarizabilidade, as probabilidades de perda e ganho de energia vibracional são igualmente prováveis. Entretanto, para uma discussão precisa das probabilidades é necessário levarmos em conta uma abordagem quântica. Considerando este modelo, o Hamiltoniano do processo Raman pode ser escrito como:

$$H = H_M + H_R + H_{ER} + H_{EF}, \quad (1)$$

onde H_M , H_R , H_{ER} e H_{EF} são os Hamiltonianos do material, da radiação eletromagnética, interação elétron-fóton e interação elétron-fônon, respectivamente.

Podemos reescrever o Hamiltoniano da seguinte forma:

$$H = H_0 + H_1, \quad (2)$$

onde $H_0 = H_M + H_R$ e $H_1 = H_{ER} + H_{EF}$.

Trataremos H_1 como perturbação, que passa a existir a partir de $t = t_0$. O método baseia-se em escrever a função de onda em $t = t_0$ como combinação linear dos estados não perturbados sendo $|x\rangle = i, a, b$ e f . Os estados quânticos do problema podem ser descritos da forma $|x\rangle = |n_i; n_s; n; \psi_x\rangle$, onde n_i é o número inicial de fótons no sistema, n_s é o número de fótons espalhados, n é o número de fônons do sistema e ψ_x é a função do elétron no estado x . Temos então, definidos abaixo [55]:

$$\begin{aligned} |i\rangle &= |n_i; 0; n; \psi_0\rangle; \\ |a\rangle &= |n_i - 1; 0; n; \psi_e\rangle; \\ |b\rangle &= |n_i - 1; 0; n \pm 1; \psi_e\rangle; \\ |f\rangle &= |n_i - 1; 1; n \pm 1; \psi_0\rangle. \end{aligned} \quad (3)$$

Os quatro termos do ket são: $|i\rangle =$ estado inicial (antes da incidência da radiação), $|a\rangle$ e $|b\rangle =$ estados intermediários, onde há formação de um par elétron-

buraco e formação ou aniquilação de um fônon, $|f\rangle$ = estado final. O sinal positivo no terceiro número corresponde ao processo Stokes e o sinal negativo ao processo anti-Stokes. Na figura 1 podemos observar a ilustração do sistema passando pelos quatro auto estados de H_0 .

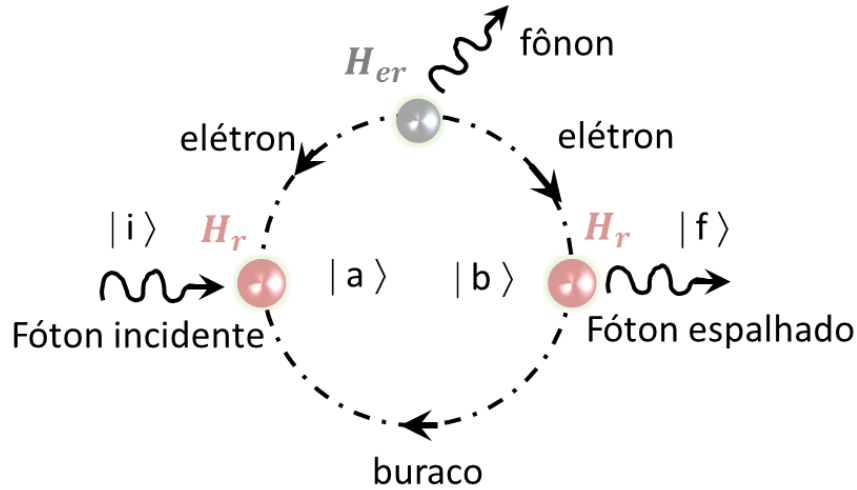


Fig. 1: Diagrama representando o espalhamento Raman Stokes.

Assim, o espalhamento Raman de primeira ordem pode ser descrito da seguinte forma: um fóton da radiação incidente é absorvido por um elétron, que é excitado para um estado de energia ψ_e criando um par elétron-buraco. Em seguida o elétron é espalhado por um fônon com vetor de onda $\vec{q} \sim 0$ (ponto da zona de Brillouin). Um fônon pode ser criado (processo Stokes) ou destruído (processo anti-Stokes) nesse processo. Por último, o par elétron buraco se recombina e o elétron volta para o estado inicial ψ_0 emitindo um fóton espalhado.

Efeito Raman Ressonante

A intensidade do sinal Raman é proporcional à probabilidade por unidade de tempo do processo mostrado na figura 1, que pode ser calculada a partir da teoria da perturbação de terceira ordem dependente do tempo de terceira ordem, e é dada pela expressão [55]:

$$I(E_I) \propto \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f|H_r|b\rangle \langle b|H_{er}|a\rangle \langle a|H_r|i\rangle}{(E_i - E_a - i\Gamma_r)(E_i - E_b - i\Gamma_r)} \right|^2 \quad (12)$$

onde a soma é sobre todos os estados excitados $|a\rangle$ e $|b\rangle$ e Γ_r é um termo de amortecimento relacionado com o tempo de vida do estado intermediário.

Chamamos o processo de espalhamento Raman Ressonante quando a energia do fóton incidente tem energia exatamente igual à diferença de energia entre um estado eletrônico na banda de valência e outro na banda de condução. Como o estado eletrônico tem energia bem definida (diferente do processo Raman convencional) a probabilidade de o processo ocorre aumenta e a intensidade do espectro aumenta. A figura 2 esquematiza o processo Raman sem (a) e com ressonância com o fóton espalhado (b) e com o fóton incidente (c).

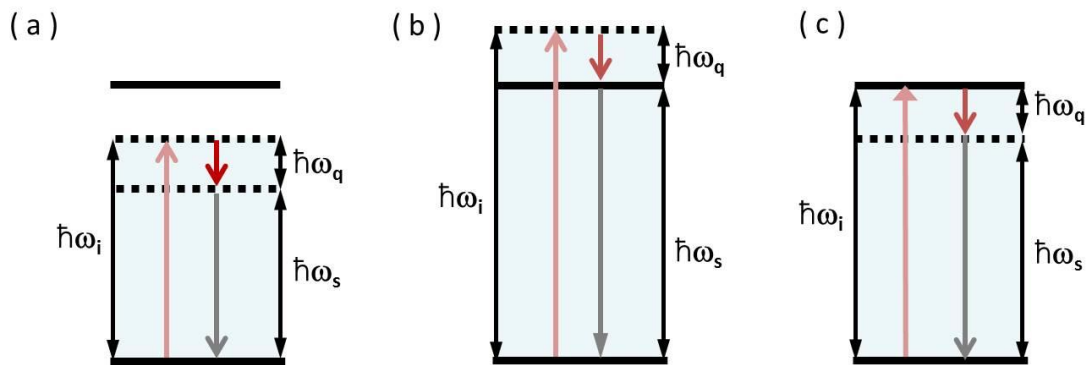


Fig. 2: Espalhamento Raman: (a) sem ressonância: a energia do fóton incidente (espalhado) não está em ressonância com a transição eletrônica; (b) ressonante com o fóton espalhado e (c) ressonante com o fóton incidente, onde ω_i e ω_s são as frequências do fóton incidente e espalhado, respectivamente, ω_q é a frequência do fônon criado ou destruído.

O efeito Raman Ressonante é extremamente importante nos sistemas em escala nano, pois geralmente o sinal Raman de nanomateriais é muito fraco devido ao pequeno tamanho da amostra, permitindo a observação de sinais mesuráveis de nanoestruturas, como por exemplo o grafeno [54]. Além disso, é possível estudar as energias dos estados eletrônicos dos materiais variando sua energia de excitação.

Referências

- [1] Zh. I. Alferov, *The history and future of semiconductor heterostructures*, Semiconductors, **32** 1 (1998).
- [2] K. S. Novoselov and A. H. Castro Neto, *Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties*, Phys. Scr., **T146** 14006 (2012).
- [3] K.S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov. *Electric Field effect in atomically thin carbon films*, Science. **306**, 666-669, (2004).
- [4] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, *Van der Waals heterostructures*, Nature, **499** 419 (2013).
- [5] V.Ya. Prinz, V.A. Seleznev, A.K. Gutakovskiy, A.V. Chehovskiy, V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato and T.A. Gavrilova. *Free-standing and overgrown InGaAs=GaAs nanotubes, nanohelices and their arrays*. Physica E **6**, 828 (2000).
- [6] O. G. Schmidt, N. Schmarje, Ch. Deneke, C. Müller, and N. Y. Jin-Phillipp. *Thin solid films roll up into nanotubes*. Adv. Mater. **13**, 756 (2001).
- [7] V. Luchnikov, O. Sydorenko, and M. Stamm. *Self-Rolled Polymer and Composite Polymer/Metal Micro- and Nanotubes with Patterned Inner Walls* Adv. Mater. **17**, 1177 (2005).
- [8] O. Schumacher, S. Mendach, H. Welsch, A. Schramm, Ch. Heyn, and W. Hansen. *Lithographically defined metal-semiconductor-hybrid nanoscrolls*. Appl. Phys. Lett. **86**, 143109 (2005).
- [9] M. Hosoda, Y. Kishimoto, M. Sato, S. Nashima, K. Kubota, S. Saravanan, P. O. Vaccaro, T. Aida, and N. Othani. *Quantum-well microtube constructed from a freestanding thin quantum-well layer*. Appl. Phys. Lett. **83**, 1017 (2003).
- [10] S. Mendach, R. Songmuang, S. Kiravittaya, A. Rastelli, M. Benyoucef, and O. G. Schmidt. *Light emission and wave guiding of quantum dots in a tube*. Appl. Phys. Lett. **88**, 111120 (2006).
- [11] S. Mendach, O. Schumacher, H. Welsch, Ch. Heyn, W. Hansen, and M. Holz. *Evenly curved two-dimensional electron systems in rolled-up Hall bar*. Appl. Phys. Lett. **88**, 212113 (2006).
- [12] N. Shaji, H. Qin, R. H. Blick, L. J. Klein, Ch. Deneke, and O. G. Schmidt. *Effect of curvature on the electronic structure and bound state formation in rolled-up nanotubes*. Appl. Phys. Lett. **90**, 042101 (2007).
- [13] E. J. Smith, Z. Liu, Y. Mei and O. G. Schmidt. *Combined surface plasmon and classical waveguiding through metamaterial fiber design*. NanoLett **10**, 1 (2010).
- [14] Ch. Deneke and O. G. Schmidt. *Real-time formation, accurate positioning, and fluid filling of single rolled-up nanotubes*. Appl. Phys. Lett. **85**, 2914 (2004).
- [15] D. J. Thurmer and Ch. Deneke, Yongfeng Mei, O. G. Schmidt. *Process integration of microtubes for fluidic applications*. Appl. Phys. Lett. **89**, 223507 (2006).
- [16] Y. G. Sun, W. M. Choi, H. Q. Jiang, Y. G. Y. Huang, and J. A. Rogers. *Controlled buckling of semiconductor nanoribbons for stretchable electronics*. Nat. Nanotechnol. **1**, 201 (2006).

-
- [17] D. Grimm, C. C. B. Bufon, Ch. Deneke, P. Atkinson, D. J. Thurmer, F. Schaffel, S. Gorantla, A. Bachmatiuk and O. G. Schmidt. *Rolled-up nanomembranes as compact 3D architectures for field effect transistors and fluidic sensing applications* Nano Lett. **13**, 213 (2013).
- [18] C. C. B. Bufon, J. D. C. Gonzalez, D. J. Thurmer, D. Grimm, M. Bauer and O. G. Schmidt. *Self-Assembled Ultra-Compact Energy Storage Elements Based on Hybrid Nanomembranes*. Nano Lett. **10**, 2506 (2010).
- [19] Cynthia S. M. Cisneros, S. Sanchez, W. Xi, and O. G. Schmidt. *Ultrapact Three-Dimensional Tubular Conductivity Microsensors for Ionic and Biosensing Applications*. Nano Lett. **14**, 2219 (2014).
- [20] I. Mönch, D. Makarov, R. Koseva, L. Baraban, D. Karnaushenko, C. Kaiser, K. F. Arndt and O. G. Schmidt. *Rolled-up magnetic sensor: Nanomembrane architecture for in-flow detection of magnetic objects*. ACS Nano **5**, 7436 (2011).
- [21] Ch. Deneke, U. Zschieschang, H. Klauk and O. G. Schmidt. *InGaAs/GaAs/alkanethiolate radial superlattices*. Appl. Phys. Lett. **89**, 263110 (2006).
- [22] W. Xi, C. K. Schmidt, S. Sanchez, D. H. Gracias, R. E. Carazo-Salas, S. P. Jackson and O. G. Schmidt. *Rolled-up functionalized nanomembranes as three-dimensional cavities for single cell studies*. Nano Lett. **14**, 4197 (2014).
- [23] S. Sanchez, A. A. Solovev, S. M. Harazim, C. Deneke, Y. F. Mei and O. G. Schmidt. *The smallest man-made jet engines* J. Am. Chem. Soc. **4**, 133 (2011).
- [24] T. Roy, M. Tosun, J. S. Kang, A. B. Sachid, S. B. Desai, M. Hettick, C. C. Hu and A. Javey, *Field-Effect Transistors Built from All Two-Dimensional Material Components*, ACS Nano, **8** 6259–6264 (2014).
- [25] Imagem retirada de: www.condmat.physics.manchester.ac.uk/imagelibrary
- [26] Imagem retirada de: <http://www.theguardian.com/science/2011/nov/13/graphene-research-novoselov-geim-manchester>
- [27] A. Cadore. Dissertação de mestrado, UFMG (2013).
- [28] J. Lee, D. Yoon, and H. Cheong. *Estimation of Young's Modulus of graphene by Raman Spectroscopy*, NanoLett. **12**, 4444_4448 (2012)
- [29] J. Jiang, J. Wang and B. Li. *Young's modulus of graphene: A molecular dynamics study*, Phys. Rev. B **80**, 113405 (2009).
- [30] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski and R. S. Ruoff. *The chemistry of graphene oxide*, Chem. Soc. Rev. **39**, 228 (2010).
- [31] M. Sprinkle, J. Hicks, A. Tejada, A. Taleb-Ibrahimi, P. Fevre, F. Bertran, H. Tinkey, M. Clark, P. Soukiassian and D. Martinotti. *Multilayer epitaxial graphene grown on the SiC (0001) surface: structure and electronic properties*. Journal of Physics D: Applied Physics, **43**, 374006 (2010).
- [32] D. R. Cooper, B. D'Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway, and V. Yu. *Experimental review of graphene*, ISRN Cond. Mat. Phys. **2012**, 501686 (2011).
- [33] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff. *Synthesis of graphene-based nonosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*, Carbon **45**, 1558 (2007).
- [34] A. K. Geim and K. S. Novoselov. *The rise of graphene*. Nat. Mat. **6**, 183-191 (2007).
-

[35] A. Van der Zande. *The structure and mechanics of atomically-thin graphene membranes*. Tese apresentada na Universidade de Cornell, para título de Doutor (2011).

[36] Imagem retirada de IEEE Spectrum. (<http://spectrum.ieee.org/nanoclast/semiconductors/nanotechnology/high-quality-graphene-could-be-produced-in-bulk>) 20/04/2104.

[37] J. Tedesco, G. Jernigan, J. Culbertson, J. Hite, Y. Yang, K. Daniels, R. Myers-Ward, C. Eddy Jr, J. Robinson, K. Trumbull, M. T. Wetherington, P. M. Campbell and D. K. Gaskill. *Morphology characterization of argon-mediated epitaxial graphene on C-face SiC*, Applied Physics Letters, **96**, 222103, (2010).

[38] X. Li, C.W. Magnuson, A. Venugopal, R.M. Tromp, J.B. Hannon, E.M. Vogel, L. Colombo, and R.S. Ruo. *Large-area graphene single crystals grown by low-pressure chemical vapor deposition of methane on copper*. Journal of the American Chemical Society **133**, 2816 (2011).

[39] L. Gao, W. Ren, J. Zhao, L.P. Ma, Z. Chen, and H.M. Cheng. *Efficient growth of high quality graphene films on Cu foils by ambient pressure chemical vapor deposition*. Applied Physics Letters, **97**, 183109 (2010).

[40] Z. Zou, L. Fu, X. Song, Y. Zhang, and Zhongfan Liu. *Carbide-Forming Groups IVB-VIB Metals: A New Territory in the Periodic Table for CVD Growth of Graphene*. Nano Lett. **4**, 3832-9 (2014).

[41] Y. Lee, S. Bae, H. Jang, S. Jang, S.E. Zhu, S.H. Sim, Y.I. Song, B.H. Hong, and J.H. Ahn. *Wafer-scale synthesis and transfer of graphene films*. Nano Letters, **10**, 490493 (2010).

[42] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, and P. Ordejón. *Tight-binding description of graphene*. Phys. Rev. B **66**, 035412 (2002).

[43] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid State Physics. 1a ed.; Thomson Learning: United States of America, Vol. 1, p 848, 1976.

[44] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, and A.A. Firsov. *"Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene"*, Nature. **438**, 7065 (2005).

[49] C. S. Ruiz-Vargas, H. L. Zhuang, P. Y. Huang, A. M. van der Zande, S. Garg, P. L. McEuen, D. A. Muller, R. G. Hennig and J. Park. *Softened elastic response and unzipping in chemical vapor deposition graphene membranes*, Nano Letters **11**, 2259 (2011).

[50] G. Lee, R. C. Cooper, S. J. An, S. Lee, A. Zande, N. Petrone, A. G. Hammerberg, C. Lee, B. Crawford, W. Oliver, J. W. Kysar and J. Hone. *High-Strength Chemical Vapor Deposited Graphene and Grain Boundaries*. Science, **340** 1073_1076 (2013).

[51] P. Y. Huang, C. S. Ruiz-Vargas, A. M. van der Zande, W. S. Whitney, M. P. Levendorf, J. W. Kevek, S. Garg, J. S. Alden, C. J. Hustedt, Y. Zhu, J. Park, P.L. McEuen and D. A. Muller. *Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts*. Nature **469**, 389 (2011).

[52] A. W. Tsen, L. Brown, M. P. Levendorf, F. Ghahari, P. Y. Huang, R.W. Havener, C. S. Ruiz-Vargas, D. A. Muller, P. Kim, J. Park. *Tailoring Electrical Transport Across Grain Boundaries in Polycrystalline Graphene*, Science **336**, 1143 (2012).

[53] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim. *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*. Phys. Rev. Lett., **97**, 187401 (2006).

[54] A. O. O. Coimbra. Dissertação de mestrado UFMG (2013).

-
- [55] L. M. Malard. Tese de doutorado UFMG (2009).
- [56] T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, D. M. C. Galotis, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim and A. C. Ferrari. *Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation*. Phys. Rev. B, **79**, 205433 (2009).
- [57] Z. H. Ni, T. Yu, Y. H. Lu, Y. Y. Wang, Y. P. Feng and Z. X. Shen. *Uniaxial Strain on graphene: Raman Spectroscopy Study and Band-Gap Opening*. ACS Nano **11**, 2301-2305 (2008).
- [58] A. N. Grigorenko, M. Polini, K. S. Novoselov. Graphene plasmonics. Nature Photonics **6**, 749–758 (2012).
- [59] A. V. Zayats, I. I. Smolyaninov and A. A. Maradudin. *Nano-optics of surface plasmon polaritons*. Phys. Rep., **408**, 131–314 (2005).
- [60] A. R. Halpern, J. B. Wood, Y. Wang and R. M. Corn. *Single-nanoparticle near-infrared surface plasmon resonance microscopy for real-time measurements of DNA hybridization adsorption*. ACS Nano, **8**, 1022–1030 (2014).
- [61] W. Srituravanich, N. Fang, C. Sun, Q. Luo and X. Zhang, *Plasmonic Nanolithography*. Nano Lett., **4**, 1085–1088 (2004).
- [62] J. R. Adleman, D. A. Boyd, D. G. Goodwin and D. Psaltis. *Heterogenous Catalysis Mediated by Plasmon Heating*. Nano Lett., **9**, 4417–4423 (2009).
- [63] J. Christensen, A. Manjavacas, S. Thongrattanasiri, F. H. L. Koppens and F. J. Garcia de Abajo, *Graphene Plasmon Waveguiding and Hybridization in Individual and Paired Nanoribbons*. ACS Nano, **6**, 431–440 (2011).
- [64] W. Gao, J. Shu, C. Qiu and Q. Xu. Excitation of Plasmonic Waves in Graphene by Guided-Mode Resonances. ACS Nano, **6**, 7806–7813 (2012).
- [65] R. F. Oulton, V. J. Sorger, T. Zentgraf, R. Ma, C. Gladden, L. Dai, G. Bartal and X. Zhang. *Plasmon lasers at deep subwavelength scale*. Nature **461**, 629-632 (2009).
- [66] A. Politano and G. Chiarello. *Plasmon modes in graphene: status and prospect*. Nanoscale, **6**, 10927–10940 (2014).
- [67] L. Novotny and B. Hecht. *Principles Of Nano-Optics* (Cambridge University Press, Cambridge, 2006).
- [68] S. Dai, Z. Fei, Q. Ma, A. S. Rodin, M. Wagner, A. S. McLeod, M. K. Liu, W. Gannett, W. Regan, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. Thiemens, G. Dominguez, A. H. Castro Neto, A. Zettl, F. Keilmann, P. Jarillo-Herrero, M. M. Fogler and D. N. Basov. *Tunable phonon polaritons in atomically thin van der waals crystal of boron nitride*. Science **343**, 1125-1129 (2014).
- [69] X. G. Xu, B. G. Ghamsari, J.-H. Jiang, L. Gilburd, G. O. Andreev, C. Zhi, Y. Bando, D. Golberg, P. Berini and G. C. Walker. *One-dimensional surface phonon polaritons in boron nitride nanotubes*. Nature Commun. **5**, 4782 (2014).
- [70] L. Ju, J. Long, B. Geng, J. Horng, C. Girit, M. Martin, Z. Hao, H. A. Bechtel, X. Liang, A. Zettl, Y. R. Shen and F. Wang. *Graphene plasmonics for tunable terahertz metamaterials*. Nature Nanotech. **6**, 630-634 (2011).
- [71] J. Chen, M. Badioli, P. Alonso-González, S. Thongrattanasiri, F. Huth, J. Osmond, M. Spasenović, A. Centeno, A. Pesquera, P. Godignon, A. Z. Elorza, N. Camara, F. J. G. Abajo, R. Hillenbrand and F. H. L. Koppens. *Optical nano-imaging of gate-tunable graphene plasmons*. Nature **487**, 77-81 (2012).

-
- [72] Z. Fei, Z. J. Chen, M. Badioli, P. Alonso-González, S. Thongrattanasiri, F. Huth, J. Osmond, M. Spasenović, A. Centeno, A. Pesquera, P. Godignon, A. Z. Elorza, N. Camara, F. J. G. Abajo, R. Hillenbrand and F. H. L. Koppens. *Gate-tuning of graphene plasmons revealed by infrared nano-imaging*. *Nature* **487**, 82-85 (2012).
- [73] S. Dai, Q. Ma, S.-E. Zhu, M. K. Liu, T. Andersen, Z. Fei, M. Goldflam, M. Wagner, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. Thiemens, F. Keilmann, G. C. A. M. Janssen, P. Jarillo-Herrero, M. M. Fogler and D. N. Basov. *Graphene on hexagonal boron nitride as an agile hyperbolic metamaterial*. ArXiv:1501.06956 [cond-mat] (2015). Accepted to *Nature Nanotechnology*.
- [74] J.-G. Kho, K.-T. Moon, J.-H. Kim, D.-P. Kim, *High thermal conductivity of suspended few-layer hexagonal boron nitride sheets*. *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** 2681–2683 (2000).
- [75] T. Sugino and T. Tai, *Dielectric constant of boron nitride films synthesized by plasma-assisted chemical vapor deposition*. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* 2000, **39** 1101–1104 (2000).
- [76] R. Haubner, M. Wilhelm and R. Weissenbacher, *Boron Nitrides - Properties, Synthesis and Applications*. Lux, B. Struct. Bonding (Berlin) **102** 1–45 (2002).
- [77] Y. Kubota, K. Watanabe, O. Tsuda and T. Taniguchi, *Deep ultraviolet light-emitting hexagonal boron nitride synthesized at atmospheric pressure*. *Science*, **317** 932–934 (2007).
- [78] K. Watanabe, T. Taniguchi, T. Niiyama, K. Miya And M. Taniguchi. *Far-ultraviolet plane-emission handheld device based on hexagonal boron nitride*. *Nat. Photonics*, **3**, 591–594 (2009).
- [79] Y. Shi, C. Hamsen, X. Jia, K. K. Kim, A. Reina, M. Hofmann, A. L. Hsu, K. Zhang, H. Li, Z.-Y. Juang, MS. Dresselhaus, LJ. Li and J. Kong. *Synthesis of Few-Layer Hexagonal Boron Nitride Thin Film by Chemical Vapor Deposition*. *Nano Lett.*, **10**, 4134–4139 (2010).
- [80] S. Chatterjee, Z. Luo, M. Acerce, D. M. Yates, A. T. C Johnson and L. G. Sneddon. *Chemical Vapor Deposition of Boron Nitride Nanosheets on Metallic Substrates via Decaborane/Ammonia Reactions*. *Chem. Mater.*, **23**, 4414–4416 (2011).
- [81] L. Ci, L. Song, C. Jin, D. Jariwala, D. Wu, Y. Li, A. Srivastava, Z. F. Wang, K. Storr, L. Balicas, F. Liu and P. M. Ajayan. *Atomic Layers Hybridized Boron Nitride and Graphene Domains*. *Nat. Mater.*, **9**, 430–435 (2010).
- [82] A. Ismach, H. Chou, D. A. Ferrer, Y. Wu, S. McDonnell, H. C. Floresca, A. Covacevich, C. Pope, R. Piner, M. J. Kim, R. M. Wallace, L. Colombo and R. S. Ruoff. *Toward the Controlled Synthesis of Hexagonal Boron Nitride Films*. *ACS Nano*, **6**, 6378–6385 (2012).
- [83] A. S. Rozenberg, Y. A. Sinenko and N. V. Chukanov. *Regularities of pyrolytic boron nitride coating formation on a graphite matrix*. *J. Mater. Sci.*, **28**, 5528–5533 (1993).
- [84] Z. Liu, L. Song, S. Zhao, J. Huang, L. Ma, J. Zhang, J. Lou and P. M. Ajayan. *Direct Growth of Graphene/Hexagonal Boron Nitride Stacked Layers*. *Nano Lett.*, **11**, 2032–2037 (2011).
- [85] Z. Liu, Y. Gong, W. Zhou, L. Ma, J. Yu, J. C. Idrobo, J. Jung, A. H. MacDonald, R. Vajtai, J. Lou and P. M. Ajayan. *Ultrathin high-temperature oxidation-resistant coatings of hexagonal boron nitride*. *Nat. Comm.*, **4**, 2541 (2013).
- [86] R. M. Ribeiro and N. M. R. Peres. *Stability of boron nitride bilayers: Ground-state energies, interlayer distances, and tight-binding description*. *Phys. Rev. B*, **83**, 235312 (2011).
- [87] K. Watanabe, T. Taniguchi and H. Kanda. *Direct bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal*. *Nat Mater*, **3**, 404–409 (2004).
- [88] Y. Guo, W. Newman, C. L. Cortes and Z. Jacob. *Applications of hyperbolic metamaterial substrates*. *Advances in OptoElectronics* **2012**, 452502 (2012).
-

-
- [89] A. Poddubny, I. Iorsh, P. Belov and Y. Kivshar. *Hyperbolic metamaterials*. Nat. Photonics, **7**, 948–957 (2013).
- [90] J. D. Caldwell, A. V. Kretinin, Y. Chen, V. Giannini, M. M. Fogler, Y. Francescato, C. T. Ellis, J. G. Tischler, C. R. Woods, A. J. Giles, M. Hong, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. A. Maier and K. S. Novoselov. *Sub-diffraction, Volume-confined Polaritons in the Natural Hyperbolic Material, Hexagonal Boron Nitride*. Nature Commun. **5**, 5221 (2014).
- [91] Y. Cai, L. Zhang, Q. Zeng, L. Cheng and Y. Xu. *Infrared reflectance spectrum of BN calculated from first principles*. Solid State Commun. **141**, 262–266 (2007).
- [92] Y. Guo, W. Newman, C. L. Cortes and Z. Jacob. *Applications of Hyperbolic Metamaterial Substrates*. Adv. OptoElectron. **2012**, 452502 (2012).
- [93] P. A. Belov. *Backward waves and negative refraction in uniaxial dielectrics with negative dielectric permittivity along the anisotropy axis*. Microwave Opt. Technol. Lett. **37**, 259–263 (2003).
- [94] P. C. Chou and N. J. Pagano. *Elasticity: tensor, dyadic, and engineering approaches*. (1992).
- [95] S. Zemansky. Livro Física II - Termodinâmica e Ondas - , volume 2, 12° edição.
- [96] J. S. Bunch. Mechanical and Electrical properties of graphene sheets. Tese de doutorado Cornell University (2008).
- [97] Landolt-Bornstein, Volume 17 (subvolume a), Physics of Group IV Elements and III-V Compounds, Springer-Verlag, Berlin (1982).
- [98] J. Y. Tsao. Materials Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy, San Diego-CA, EUA, Academic Press Inc., (1993).
- [99] L. D. Landau. *Theory of Elasticity*, Pergamon Press (1959).
- [100] E.F. Schubert, Light Emitting Diodes, 1a Edição, p. 206, Cambridge –Reino Unido, Cambridge University Press (2003).
- [101] L. Vegard, Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, v. 5, p. 17, (1921).
- [102] R. R. Andrade. Tese de doutorado, UFMG (2011).
- [103] Imagem retirada de http://self.gutenberg.org/articles/aluminium_arsenide.
- [104] S. Mendach, InGaAs micro and nanoroll. PhD thesis (2005).
- [105] C. Deneke, R. Songmuang, N. Y. Jin-Phillipp and O. G. Schmidt. *The structure of hybrid radial superlattices*. J. Phys. D: Appl. Phys **42**, 103001(2009).
- [106] A. Malachias, Ch. Deneke, B. Krause, C. Mocuta, S. Kiravittaya, T. H. Metzger and O. G. Schmidt. *Direct strain and elastic energy evaluation in rolled-up semiconductor tubes by x-ray microdiffraction*. PRB **79**, 035301 (2009).
- [107] G. P. Nikishkov. *Curvature estimation for multilayer hinged structures with initial strains*. J. Appl. Phys. **94**, 5533 - 5536 (2003).
- [108] A. Bernardi, A. R. Goñi, M. I. Alonso, F. Alsina, H. Scheel, P. O. Vaccaro, N. Saito. *Probing residual strain in InGaAs/GaAs micro-origami tubes by micro-Raman spectroscopy*. Journal of appl. Phys. **99**, 063512 (2006).

-
- [109] C. H. Hsueh. *Modeling of elastic deformation of multilayers due to residual stresses and external bending*. Journal of appl. Phys. **91**, 15 (2002).
- [110] J. Zang and F. Liu. *Modified Timoshenko formula for bending of ultrathin strained bilayer films*. Appl. Phys. Lett. **92**, 021905 (2008).
- [111] Y.C. Tsui and T.W. Clyne. *An analytical model for predicting residual stresses in progressively deposited coatings. Part 1: Planar geometry*. Thin Solid Films. **306**, 23-33 (1997).
- [112] Beijamim Rodrigues de Souza. *Especialização em microeletrônica com ênfase em micro fabricação de circuitos integrados*. Monografia, UFMG (2008).
- [113] Edington, J. W., *Practical electron microscopy in materials science*. N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (1976).
- [114] Imagem retirada de: <http://fap.if.usp.br/~lff/mev.html>
- [115] U. Pietsch; V. Holy and T. Baubach. *“High-Resolution X-Ray Sacttering: From Thin Films to Lateral Nanostructures”*. Editora Springer. Second Edition (1999).
- [116] J. Als-Nielsen and D. McMorrow. *Elements of modern X-ray physics*, Wiley, New York (2001).
- [117] S. Matsuno; Z. Fen and T. Nayuki. *Surface and Interface Roughness Studies by Grazing Incidence X-Ray Scattering Method*. Samejima, Fuji, 416-8501, Japan.
- [118] M Nayak; G. S. Lodha and R. V. Nandedkar. *X-ray reflectivity investigation of interlayer at interfaces of multilayer structures: application to Mo/Si multilayers*. Mater. Sci., **29**, 693–700 (2006).
- [119] C. Fantini. Tese de doutorado, UFMG (2005).
- [120] P. J. Zomer, S. P. Dash, N. Tombros and B. J. van Wees. *A new transfer technique for high mobility graphene devices on commercially available hexagonal boron nitride* Appl. Phys. Lett., **99**, 10-12 (2011).
- [121] C. Guimarães. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Mato Grosso (2011).
- [122] L. Chen, H.-Y. N. Holman, Z. Hao, H. A. Bechtel, M. C. Martin, C. Wu, and S. Chu. *Synchrotron infrared measurements of protein phosphorylation in living single PC12 cells during neuronal differentiation*. Anal. Chem. **84**, 4118–4125 (2012).
- [123] J. Feikes, M. von Hartrott, M. Ries, P. Schmid, G. Wüstefeld, A. Hoehl, R. Klein, R. Müller, and G. Ulm. *Metrology Light Source: The first electron storage ring optimized for generating coherent THz radiation*. Phys. Rev. ST Accel. Beams **14**, 030705 (2011).
- [124] R. Müller, A. Hoehl, A. Matschulat, A. Serdyukov, G. Ulm, J. Feikes, M. Ries, and G. Wüstefeld. *Status of the IR and THz beamlines at the Metrology Light Source*. J. Phys.: Conf. Ser. **359**, 012004 (2012).
- [125] B. Knoll and F. Keilmann, *Near-field probing of vibrational absorption for chemical microscopy*. Nature **399**, 134–137 (1999).
- [126] R. Hillenbrand, M. Stark, and R. Guckenberger. *Higher-harmonics generation in tapping-mode atomic-force microscopy: Insights into the tip-sample interaction*. Appl. Phys. Lett. **76** 3478–3480 (2000).
- [127] F. Keilmann and R. Hillenbrand. *Near-field nanoscopy by elastic light scattering from a tip, in Nano-Optics and Near-Field Optical Microscopy*. A. Zayats and D. Richards, eds., Artech House, Boston, London 235–265 (2009).

-
- [128] A. Hartschuh. *Tip-enhanced near-field optical microscopy*. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **47**, 8178–8191 (2008).
- [129] M. B. Raschke, L. Molina, T. Elsaesser, D. H. Kim, W. Knoll, and K. Hinrichs. *Apertureless near-field vibrational imaging of block-copolymer nanostructures with ultrahigh spatial resolution*. *Chem. Phys. C* **6**, 2197–2203 (2005).
- [130] Retirada da descrição técnica da linha em <http://lnls.cnpem.br/beamlines/ir1/>
- [131] P. Hermann, A. Hoehl, P. Patoka, F. Huth, E. Rühl and G. Ulm. *Near-field imaging and nano-Fourier-transform infrared spectroscopy using broadband synchrotron radiation*. *Optics Express* **21**, 2913 (2013).
- [132] W. Liu, H. Li, C. Xu, Y. Khatami, K. Banerjee. *Synthesis of High-Quality Monolayer and Bilayer Graphene on Copper using Chemical Vapor Deposition*, *Carbon*, **49** 2122_4130 (2011).
- [133] X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R. D. Piner, L. Colombo and R. S. Ruoff. *Transfer of Large-Area graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes*. *Nano Lett.*, **9**, 4359_4363 (2009).
- [134] E. Yablonovitch, T. 134Gmitter, J. P. Harbison and R. Bhat. . *Extreme selectivity in the lift-off of epitaxial GaAs films*. *Appl. Phys. Lett.* **51**, 2222 (1987).
- [135] X. S. Wu, L. A. Coldren and J. L. Merz. *Selective etching characteristics of HF for Al_xGa_{1-x}As/GaAs*. *Electron. Lett.* **21**, 558 (1985).
- [136] R. M. Ribeiro, V. M. Pereira, N. M. R. Peres, P. R. Briddonand and A. H. Castro Neto. *Strained graphene: tight-binding and density functional calculations*. *New J. Phys.*, **11**, 115002 (2009).
- [137] R. D. Rodriguez, E. Sheremet, D. J. Thurmer, D. Lehmann, O. D. Gordan, F. Seidel, A. Milekhin, O. G. Schmidt, M. Hietschold and D. R. T. Zahn. *Temperature-dependent Raman investigation of rolled up InGaAs/GaAs microtubes*. *Nano. Res. Lett.*, **7**, 594 (2012).
- [138] P. Hermann, A. Hoehl, G. Ulrich, C. Fleischmann, A. Hermelink, B. Kästner, P. Patoka, A. Hornemann, B. Beckhoff, E. Rühl and G. Ulm. *Characterization of semiconductor materials using synchrotron radiation-based near-field infrared microscopy and nano-FTIR spectroscopy*. *Opt. Express*, **22**, 17948 (2014).
- [139] Z. Fei, G. O. Andreev, W. Bao, L. M. Zhang, A. S. McLeod, C. Wang, M. K. Stewart, Z. Zhao, G. Dominguez, M. Thiemens, M. M. Fogler, M. J. Tauber, A. H. Castro-Neto, C. N. Lau, F. Keilmann and D. N. Basov. *Infrared Nanoscopy of Dirac Plasmons at the Graphene/SiO₂ Interface*. *Nano Lett.*, **11**, 4701–4705 (2011).
- [140] H. A. Bechtel, E. A. Muller, R. L. Olmon, M. C. Martin and M. B. Raschke. *Ultrabroadband infrared nanospectroscopic imaging*. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A* **111**, 7191–7196 (2014).
- [141] R. Geick, C. Perry and G. Rupprecht. *Normal Modes in Hexagonal Boron Nitride*. *Phys. Rev.* **146**, 543–547 (1966).
- [142] S. Mikhailov and K. Ziegler. *New Electromagnetic Mode in Graphene*. *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 016803 (2007).
- [143] A. Woessner, M. B. Lundeberg, Y. Gao, A. Principi, P. Alonso-González, M. Carrega, K. Watanabe, T. Taniguchi, G. Vignale, M. Polini, J. Hone, R. Hillenbrand and F. H. L. Koppens, *Nat. Mater.*, advance online publication (2014).