
**Cortes Cristalográficos em Grafeno Catalisado por Nanopartículas
Termicamente Ativadas**

Luciana Vasconcelos Cambraia

Cortes Cristalográficos em Grafeno Catalisado por Nanopartículas Termicamente Ativadas

Luciana Vasconcelos Cambraia

Orientador: Rodrigo Gribel Lacerda

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Ciências – Física**.

Belo Horizonte
Fevereiro de 2013

"Aos meus pais, meus irmãos e ao meu namorado"

Sumário

Agradecimentos	vii
Resumo	ix
Abstract	x
Lista de Figuras	xi
1 Introdução	1
1.1 Métodos de obtenção de grafeno	3
1.1.1 Esfoliação mecânica	3
1.1.2 Crescimento em substratos	4
1.1.3 Esfoliação química	5
2 O Grafeno	7
2.1 Estrutura Cristalina	7
2.2 Estrutura Eletrônica	8
3 Nanofitas de Grafeno	13
3.1 Válvula de spin	15
3.2 Métodos de obtenção	17
3.2.1 Corrosão do grafeno assistida por plasma	17
3.2.2 Cortes via microscopia eletrônica de varredura por sonda	20
3.2.3 Métodos químicos	21
4 Técnicas Experimentais	26
4.1 Espectroscopia Raman	26
4.1.1 Espectro Raman do grafeno	28
4.2 Microscopia de Força Atômica	32
5 Resultados Experimentais e Discussões	34
5.1 Preparação das amostras	35
5.2 Cortes com nanopartículas de Níquel	39
5.3 Cortes com nanopartículas de Platina	43

5.3.1	Nanopartículas já formadas	43
5.3.2	Nanopartículas formadas pela redução do cloreto	47
5.4	Discussões	57
6	Conclusão	61
	Referências Bibliográficas	62

Agradecimentos

Queria agradecer, primeiramente, aos meus pais e irmãos, os quais estiveram ao meu lado ao longo de todos estes anos, me apoiando em tudo e me ensinando todos os limites sempre. Por todo o carinho e amor diários.

Ao meu orientador Rodrigo por todo apoio, paciência e ensinamentos. Por ser amigo e me receber tão bem em seu laboratório e me deixar fazer parte desse grupo incrível.

Aos meus professores da escola que me ensinaram a gostar tanto das ciências exatas, sobretudo aos professores Guilherme e Neila.

Aos professores da faculdades que tanto me enlouqueceram e me ensinaram a física pela qual eu me apaixonei ainda mais. Em especial, ao professor Luiz Cury, meu primeiro orientador, por ter me ensinado tanto sobre técnicas experimentais e em como ser uma boa pesquisadora e ter organização.

Aos colegas de laboratório. À Ive, a melhor companhia que alguém podia ter, por todos estes anos de amizade e pesquisa juntas, por sempre dizer "Agora vai dar certo, Lu!". Ao Leo por iniciar uma pesquisa que acabou virando o tema principal do meu trabalho, por me ensinar tudo e sempre estar disposto a dar as suas opiniões. Às meninas, Ingrid e Ju, por tantos conselhos bons e companheirismo. Ao Sérgio por estar sempre presente, por me ensinar a fazer as nanopartículas, me conceder o material e me levar ao Centro de Microscopia com toda a paciência do mundo. À Viviany por me treinar no Raman e estar sempre disponível. Ao Erick e à Daiane pela assistência no laboratório de química. Ao Pádua por me treinar na sala limpa e cuidar bem dela. Ao Evandro, Além e Thiago por me receberem tão bem e fazerem do laboratório um lugar sempre harmonioso. Aos que vieram depois de mim, Alisson, Gustavo, Welyson pelo carinho e companheirismo.

Um agradecimento especial ao professor Bernardo do *Lab Nano* que me recebeu tão bem e possibilitou a realização do meu trabalho. Às suas alunas Camilla e Ana Paula por terem me treinado no microscópio e à Bárbara que tanto me ajudou. E ao professor Aldo da Universidade Federal do Paraná que tanto colaborou enviando as nanopartículas para o nosso trabalho.

Às minhas melhores amigas da escola, Lívia, Bela e Grazi por todos estes anos de companheirismo, por todos os estudos e diversões juntas e por ainda estarem ao meu lado com tanto carinho. Às minhas queridas amigas Muniz, Gabi e Loris por todos os bu-racos, cafés, almoços, estudos, enfim, tudo juntas. Um carinho especial à Sam e à Juli, uma que apareceu há muitos anos, outra recentemente descoberta, mas que têm uma im-portância muito grande.

Ao meu namorado Gui, especialmente. Pelo companheirismo sem fim, pelo apoio em todos os momentos e pela amizade incondicional. Por estar ao meu lado durante toda esta minha jornada pela física e por tentar entender um pouco mais dela para me deixar feliz. Por tudo o que já passamos juntos e pela família que vamos constituir.

À Capes pela bolsa concedida e às outras agências de financiamento, CNPq, FAPE-MIG, Rede de Nanotubos e INCT de Nanomateriais de Carbono.

Resumo

Com a finalidade de obter nanofitas de grafeno, a antiga técnica de hidrogenação catalítica do carbono foi aplicada em grafenos, utilizando nanopartículas de níquel e platina como catalisadores. Estudamos qualitativamente o comportamento da reação em amostras submetidas a diferentes fluxos de gás hidrogênio. Para caracterização dos grafenos e grafenos de poucas camadas nos disponibilizamos de ferramentas como a Espectroscopia Raman, Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Estas análises revelaram haver uma forte ligação entre a quantidade de gás hidrogênio e a completa reação de hidrogenação, apresentando os melhores resultados para o maior fluxo escolhido. Assim, foi possível compreender melhor e otimizar o mecanismo de corte por hidrogenação catalítica, obtendo nanofitas, *constriction* (estreitamentos) e figuras geométricas interessantes para que em futuros trabalhos seja possível a medição elétrica destes materiais e a fabricação de dispositivos a partir deles.

Abstract

In order to obtain graphene nanoribbons, the former technique catalytic hydrogenation of carbon was applied on graphene by using nanoparticles of nickel and platinum as catalysts. We investigated the qualitative behavior of the reaction in samples subjected to different flows of hydrogen gas. For characterization of graphene and few layers graphene we provided tools such as Raman Spectroscopy, Atomic Force Microscopy (AFM) and Scanning Electron Microscopy (SEM). These analyzes revealed that there is a strong link between the amount of hydrogen gas and the complete hydrogenation reaction, showing the best results for the greatest flow chosen. Thus, it was possible to better understand and optimize the etching mechanism by catalytic hydrogenation, resulting nanoribbons, constrictions and interesting geometric figures for in future works we can make electrical measurements of these materials and the fabrication of devices from them.

Lista de Figuras

1.1	As três diferentes hibridizações do átomo de carbono. a) sp , b) sp^2 e c) sp^3 . [10]	1
1.2	Estruturas com hibridização sp^2 . a) Fullerenos, b) Nanotubo, c) Grafeno, d) Grafite. [10]	2
1.3	a) Obtenção de flocos finos de grafite em uma fita adesiva a partir da técnica de microesfoliação mecânica, para posterior deposição em substratos. b) Imagem óptica de um pedaço de grafite com regiões de diferentes números de camada, depositado em um substrato de Si coberto com SiO_2 . [12]	3
1.4	Foto de um filme de grafeno de 30 polegadas transferido para um filme plástico transparente. [18]	4
1.5	a) Diagrama elétrico do circuito à base de grafeno. b) Esquema do circuito. c) Foto de um pedaço de "wafer" mostrando na figura aumentada os vários dos circuitos produzido. d) Imagem de microscopia eletrônica mostrando transistor de grafeno epitaxial. [18]	5
1.6	Imagem de AFM de óxido de grafite esfoliado nos quais foram medidas as alturas nas três regiões especificadas.	5
2.1	(a) Rede hexagonal do grafeno no espaço real. Os vetores unitários \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 delimitam o losango que representa a célula unitária, contendo os dois átomos A e B. (b) Rede recíproca com seus vetores unitários \mathbf{b}_1 e \mathbf{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' . [24]	8
2.2	Relação de dispersão de energia do grafeno mostrada em toda a zona de Brillouin. À esquerda, a dispersão de energia nas direções de alta simetria ΓMK . Em zoom, o comportamento linear da dispersão próximo ao ponto de Dirac. [26]	11
3.1	Nanofitas de grafeno com bordas cristalográficas. a) <i>armchair</i> e b) <i>zigzag</i> , respectivamente. [1]	14
3.2	Nanofita com borda desordenada. [2]	14
3.3	Direções cristalográficas do grafeno.	15

3.4	Nanofita de grafeno com bordas <i>zigzag</i> . Contatos elétricos nas bordas aplicando um campo elétrico ao longo da direção x . [3]	16
3.5	Diagrama de bandas para nanofitas com bordas <i>zigzag</i> . À esquerda, sem campo elétrico e à direita com aplicação do campo. [3]	17
3.6	Energia do <i>gap</i> (E_{gap}) versus largura da nanofita (W) para seis conjuntos de dispositivos: quatro paralelos com larguras diferentes ($P1 - P4$) e dois com mesma largura, mas orientações cristalográficas diferentes ($D1 - D2$). No canto, à direita, um gráfico mostrando a relação entre o <i>gap</i> e o ângulo relativo para os dispositivos $D1$ e $D2$. [4]	18
3.7	Imagem de SEM (Microscopia Eletônica de Varredura) de um dispositivo eletrônico contendo nanofitas de carbono de diversas larguras. [4]	18
3.8	Imagem de AFM (microscopia de força atômica) mostrando as figuras hexagonais formadas no grafeno. Da esquerda para a direita o tempo de tratamento aumentou. [5]	19
3.9	Imagem de STM (à esquerda) e AFM (à direita) mostrando a rede atômica do grafeno e a orientação do hexágono. [5]	19
3.10	Esquema da seleção de uma direção cristalográfica usando a figura hexagonal e corrosão por plasma. [6]	20
3.11	Imagem de STM mostrando a borda <i>armchair</i> com defeitos de uma nanofita de largura $4,18nm$, fabricada através do STM. [7]	21
3.12	a) Imagem de AFM de uma nanofita de largura = $25nm$ e comprimento = $800nm$, obtida através do AFM. b) Alturas ao longo da linha pontilhada mostrada em a). [7]	21
3.13	Representação gradual da abertura do nanotubo de parede única. [8]	22
3.14	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) mostrando os nanotubos antes do tratamento e as nanofitas formadas logo após. [8]	22
3.15	Formação de nanofitas a partir de nanotubos. a) Nanotubo de múltiplas paredes. b) O nanotubo é depositado em um substrato de Si e protegido com PMMA. c) O conjunto é submetido a um plasma de Ar. d-g) Diferentes produtos obtidos variando o tempo de exposição ao plasma. De d para g o tempo aumentou. h) Nanofita de grafeno. [9]	23
3.16	Esquema de uma nanopartícula de níquel (Ni) cortando uma folha de grafeno. [1]	24

3.17	Comparação entre os cortes em grafenos e em grafites. a) Esquema mostrando as principais características de cortes cristalográficos em grafeno. b) Imagem de fase de AFM mostrando a produção de nanoestruturas geométricas. c) Imagem de altura de AFM mostrando triângulo equilátero conectado com regiões adjacentes por <i>constrictions</i> e nanofitas. d) Imagem de altura de AFM mostrando claramente que os cortes evitam se conectar. e) Esquema com as principais características de cortes em grafites ou poucas camadas de grafeno. f-h) Imagens de altura de AFM mostrando amostras com as características mencionadas em e. [1]	25
4.1	Diagrama de níveis de energia mostrando os espalhamentos: (a) Rayleigh; (b) Stokes; (c) anti-Stokes. As setas para cima representam os fótons incidentes e as setas para baixo, os espalhados. [48]	27
4.2	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. [49]	28
4.3	Diagrama de dispersão de fônons para o grafeno nas direções de alta simetria $\Gamma MK\Gamma$. [50]	28
4.4	Espectro Raman de uma amostra de grafeno, mostrando as bandas G , D , D' e G' . [49]	29
4.5	Esquema dos principais processos Raman do grafeno. a) Raman de primeira ordem que dá origem à banda G . b) e d) Raman de segunda ordem com um fônon dando origem à banda D e à banda D' , respectivamente. c) Raman de segunda ordem com dois fônons que dá origem à banda G' . e) Possível tripla ressonância resultando na banda G' . [51]	30
4.6	Evolução da banda G' como função do número de camadas para excitações com laser de comprimentos de onda de $514nm$ e $633nm$.(Modificada) [52]	31
4.7	Desenho esquemático dos componentes comuns a todos os Microscópios de Varredura por Sonda Mecânica. [53]	32
4.8	Curva mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas e sua relação com os modos de operação do AFM. [53]	33
5.1	Criação de nanofitas cristalograficamente orientadas. (a) Formação de nanofitas por duas reflexões consecutivas de 120° . (b) Formação de <i>constriction</i> pela simples reflexão de uma nanopartícula ao aproximar-se de um corte existente. [39]	35
5.2	À esquerda, <i>wafer</i> de Si. À direita, imagem de AFM (Microscopia de Força Atômica) mostrando que o Si está limpo após o nosso processo de limpeza.	36

5.3	Forno tubular similar ao usado em nosso laboratório. Setas mostram o forno, os cilindros contendo gases, o <i>display</i> mostrando a temperatura interna do forno e o tubo onde são colocadas as amostras.	36
5.4	À esquerda, imagem de topografia de AFM mostrando uma amostra ainda com resíduo de cola. À direita, imagem de topografia de AFM mostrando uma amostra que foi submetida à limpeza de cola e não possui mais resíduos. Nesta amostra vemos grafenos de única camada, bicamada e também de multicamada.	37
5.5	Gráfico ilustrando o procedimento de limpeza da cola: a partir da temperatura ambiente, aproximadamente 25°, um aquecimento contínuo é realizado durante 60 minutos até atingir a temperatura de 350°. Esta temperatura é mantida por mais 120 minutos e logo após é resfriada durante 240 minutos até voltar a temperatura ambiente.	38
5.6	Fotos obtidas através do nosso microscópio óptico mostrando grafites e grafenos em cima do substrato de Si/SiO ₂	38
5.7	Gráfico ilustrando o procedimento de formação das nanopartículas de níquel.	40
5.8	Imagens de topografia de AFM de bicamadas de grafeno com inúmeras nanopartículas de níquel sobre suas superfícies.	40
5.9	Gráfico ilustrando o procedimento do corte.	40
5.10	Imagens topográficas de AFM para cortes produzidos em uma multicamada de grafeno. A existência de ângulos diferentes de 120° e 60° indica que os cortes não se propagam exatamente nas direções cristalográficas.	41
5.11	Imagens de topografia de AFM para cortes produzidos em uma monocamada (a-b) e uma bicamada (c-d). Em e) um esquema para observar que uma nanofita é formada por dois cortes paralelos e uma <i>constriction</i> é formada pelo encontro de um corte com uma reflexão.	42
5.12	Diagrama de fases C-Ni. A região azul descreve uma única fase composta por Ni metálico com carbono intersticial. Nanopartículas pequenas que pertençam a essa fase podem cortar as folhas de grafeno. A fase branca mostra a região de supersaturação das nanopartículas de Ni. Esta fase é binária, sendo formada por Ni metálico e carbono grafite (ou nanotubo ou grafeno)	43
5.13	Diagrama de fases carbono-platina.	44
5.14	Cortes produzidos em monocamadas de grafeno a partir de nanopartículas de platina. Em a) e b) são apresentadas imagens de fase dos primeiros cortes produzidos, bastante finos e mais retos. Em c) imagem de topografia de outro grafeno. Os cortes são tão finos que dificultam a visualização sendo necessário analisar a imagem da fase, como mostrado em d).	45
5.15	Espectro raman da amostra <i>Pt20Gph3</i> antes do procedimento de corte.	46
5.16	Espectro raman da amostra <i>Pt20Gph3</i> após o procedimento de corte.	46

5.17 Imagem topográfica de AFM da amostra Pt46, mostrando a baixa densidade de nanopartículas formadas pela redução do cloreto.	48
5.18 Imagem de topografia de AFM da amostra Pt55 a qual foi submetida ao procedimento de corte sem fluxo de hidrogênio.	49
5.19 Imagens de MEV da amostra Pt55. À esquerda mostrando o grafeno e à direita, a estrutura de carbono com a nanopartícula na extremidade.	49
5.20 Imagens de MEV da amostra Pt55. À esquerda mostrando a estrutura de carbono com a nanopartícula na extremidade e à direita, somente a nanopartícula após a sublimação do carbono.	50
5.21 Imagem de topografia de AFM da Amostra Pt56 mostrando alguns cortes e muitas estruturas altas de carbono.	50
5.22 Imagem de topografia de AFM da Amostra Pt57 mostrando cortes não cristalográficos e estruturas altas de carbono.	51
5.23 Imagens de MEV da amostra Pt56. À esquerda mostrando o grafeno e à direita, uma ampliação na extremidade direita do grafeno.	51
5.24 Imagens de MEV da amostra Pt56. Estruturas de carbono com a nanopartícula na extremidade.	52
5.25 Imagem de MEV da amostra Pt56; mostrando que só há formação das estruturas em cima do grafeno.	52
5.26 Imagem de topografia de AFM da amostra Pt46 mostrando cortes cristalográficos e a formação de um triângulo no canto esquerdo inferior.	53
5.27 Imagem de topografia de AFM da amostra Pt46 mostrando cortes cristalográficos.	53
5.28 Imagens de fase de AFM da amostra Pt46 com cortes cristalográficos e à esquerda uma ampliação da reflexão mostrando que os cortes não se encontram.	54
5.29 Imagens de MEV da amostra Pt46. À esquerda mostrando uma monocamada de grafeno e à direita, a estrutura de carbono com a nanopartícula na extremidade.	54
5.30 Imagem de topografia de AFM da amostra Pt58. Cortes cristalográficos com muitas figuras geométricas em uma monocamada de grafeno.	55
5.31 Imagem de topografia de AFM da amostra Pt58. Cortes cristalográficos em uma monocamada de grafeno.	55
5.32 Imagem de topografia de AFM da amostra Pt58. Seguidas reflexões mostrando que o corte não se cruza.	56
5.33 Cortes em um grafite, mostrando muitas reflexões, triângulos e também cortes que se cruzam.	56

-
- 5.34 Modelo esquemático do corte mostrando a diferença entre as duas direções cristalográficas. Para que o corte ocorra na direção *armchair* são necessárias reações em três sítios diferentes nos carbonos da borda *zigzag*, já na direção *zigzag* são necessárias em apenas dois sítios da direção *armchair*. [33] 58
- 5.35 a) Esquema da teoria que afirma ser o gás hidrogênio que se dissocia na nanopartícula e a formação do gás metano ocorre na interface partícula-carbono.(Adaptado) [41] b) Esquema mostrado pelos autores que afirmam que o carbono de dissocia na nanopartícula e a formação do gás metano ocorre em sua superfície. [36] 59
- 5.36 Esquema detalhando a) Situação em que o fluxo gás hidrogênio presente no experimento é alto. b) Situação em que há pouco gás hidrogênio presente na atmosfera do experimento. 59
-

Capítulo 1

Introdução

O carbono é um elemento químico extremamente importante. Ele está presente em diversos tipos de compostos orgânicos e inorgânicos. Esta versatilidade se deve as suas três diferentes hibridizações representadas na Fig.1.1. A primeira delas conhecida como sp apresenta ângulos de 90° entre os quatro orbitais eletrônicos do carbono. A segunda chamada sp^2 tem três orbitais planares se o quarto elétron ocupa um orbital p_z perpendicular ao plano. Na hibridização sp^3 os quatro orbitais separam-se de aproximadamente 109° . [1]

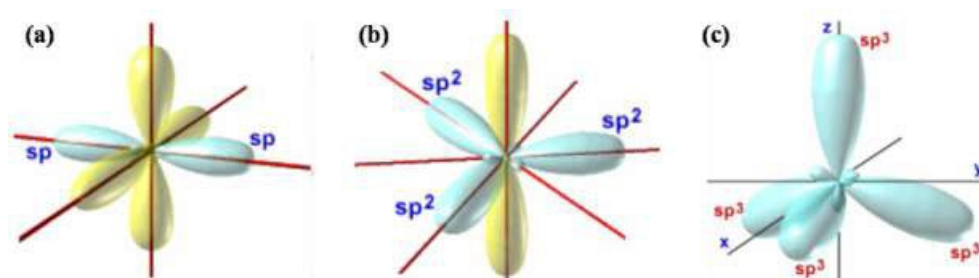


Figura 1.1: As três diferentes hibridizações do átomo de carbono. a) sp , b) sp^2 e c) sp^3 . [10]

Entre as estruturas compostas somente por átomos de carbono está o diamante, que apresenta uma hibridização sp^3 e é o material tridimensional mais duro encontrado na natureza [11]. Os compostos com hibridização sp^2 são numerosos. Neste grupo temos o fullerenos, nanoestrutura zerodimensional ($0D$) na qual os átomos de carbono se dispõem formando "uma bola de futebol". Há também o nanotubo de carbono, nanoestrutura tubular unidimensional ($1D$). O grafeno é uma folha bidimensional ($2D$) com a espessura de um átomo e o grafite é um material tridimensional formado por várias folhas de grafeno empilhadas, ver Fig.1.2 [10]. Vale a pena ressaltar que as ligações planares entre carbonos com hibridização sp^2 são mais fortes que as do diamante.

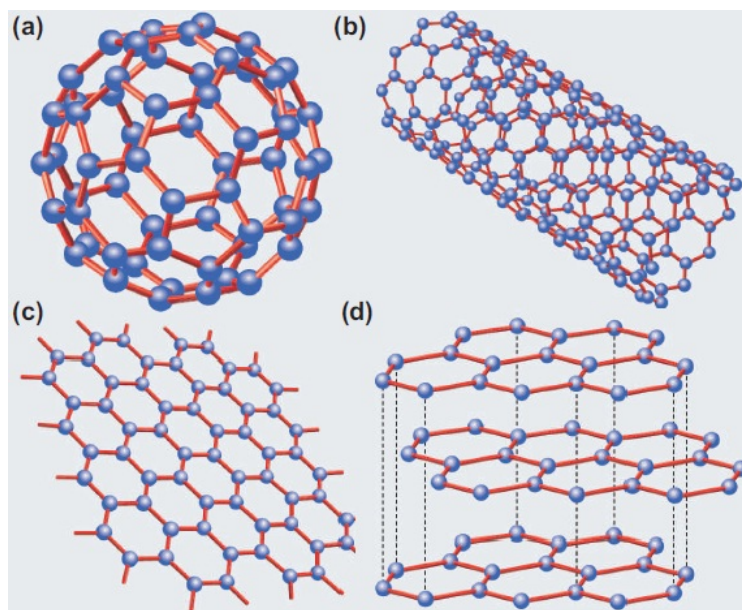


Figura 1.2: Estruturas com hibridização sp^2 . a) Fullerenos, b) Nanotubo, c) Grafeno, d) Grafite. [10]

Dentre estas estruturas, uma das quais mais se destacam recentemente é o grafeno. A descoberta da fácil obtenção de uma única camada por esfoliação mecânica do grafite em 2004 por *Novoselov, Geim e colaboradores* [12] rendeu a eles o Prêmio Nobel de Física de 2010 [13]. Desde esta descoberta, o grafeno tem atraído enorme atenção da comunidade acadêmica devido à particularidade de suas propriedades mecânica e eletrônica.

As propriedades do grafeno que o tornam tão interessante, além de boa resistência mecânica e condutividade térmica, são as eletrônicas. O grafeno é um semicondutor com banda de energia proibida (*gap*) nula, onde a banda de valência e a banda de condução se tocam em pontos de simetria. Em algumas condições específicas, como estar suspenso e termicamente tratado, o livre caminho médio dos portadores de carga pode chegar a alguns micrômetros, o que deixa a mobilidade elétrica muito alta, com valores maiores que $200000\text{cm}^2/\text{V.s}$ [14]. Este fato permite que as cargas se desloquem ao longo do material de forma balística e ajuda a não haver dissipação de energia por efeito Joule.

Todos estes motivos colocam o grafeno em um patamar bem diferenciado e de destaque, mas sua aplicação na indústria ainda depende de estudos essenciais. Um destes se refere ao confinamento do grafeno com produção de um *gap* não nulo e será uma das motivações deste trabalho.

Primeiramente serão discutidos os métodos de obtenção do grafeno, a esfoliação mecânica, o crescimento em substratos e a esfoliação química serão detalhadas. Já no capítulo 2 serão estudadas as estruturas cristalina e eletrônica do grafeno. No capítulo 3, as nanofitas de grafeno serão introduzidas, sua estrutura eletrônica, aplicações e métodos de obtenção serão estudados. Nos capítulos seguintes, os procedimentos experimentais, resultados e discussões serão apresentados. Desta maneira será possível apresentar todo

o trabalho realizado ao longo de dois anos. Cortes em direções cristalográficas no grafeno foram produzidos através de nanopartículas termicamente ativadas, com motivação inicial de obter nanofitas com bordas cristalográficas e larguras menores que $10nm$.

1.1 Métodos de obtenção de grafeno

1.1.1 Esfoliação mecânica

Os métodos de obtenção do grafeno são diversos. O mais simples deles é a esfoliação mecânica, no qual o grafite é esfoliado por uma fita adesiva e depois transferido para um substrato, ver Fig.1.3-a. A produção é aleatória, pode-se encontrar grafenos com uma camada ou mais e seu tamanho, normalmente, atinge o valor máximo de $100\mu m$. Por não conseguir obter grafenos com áreas grandes, a esfoliação mecânica não é interessante para a indústria eletrônica. Porém ele é excelente como base de estudos, já que com este método, obtem-se grafenos com estrutura cristalina quase sem defeito. Se o grafite for esfoliado e depositado em um substrato de silício coberto por uma camada de óxido de Silício de 100 ou $300nm$ de espessura, é possível identificar grafenos e grafites de poucas camadas utilizando um microscópio óptico, ver Fig.1.3-b.

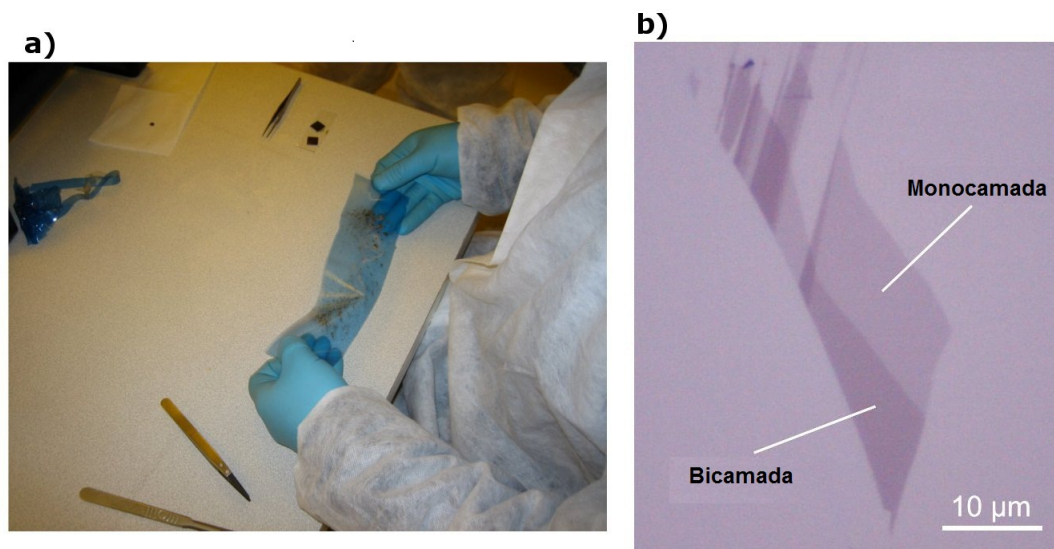


Figura 1.3: a) Obtenção de flocos finos de grafite em uma fita adesiva a partir da técnica de microesfoliação mecânica, para posterior deposição em substratos. b) Imagem óptica de um pedaço de grafite com regiões de diferentes números de camada, depositado em um substrato de Si coberto com SiO_2 . [12]

1.1.2 Crescimento em substratos

Existem, também, formas de crescimento de grafeno em substratos. No método de deposição química na fase vapor, conhecido como CVD [15,16], uma superfície metálica é colocada dentro de um forno no qual há presença de um gás que contenha carbono em sua composição. Quando a temperatura certa é atingida, em torno de 1000° a molécula do gás se dissocia e o carbono adere a superfície de metal, formando o grafeno. Desta forma é exigida a transferência do grafeno crescido para outro substrato, como por exemplo o silício. Com este método é possível produzir filmes de monocamada de grafeno utilizando como metal catalisador o cobre. Um grupo de pesquisa sul-coreano conseguiu apresentar um filme retangular de grafeno com 30 polegadas de diagonal crescido por CVD, ver Fig.1.4 [17]. Como há possibilidade de crescimento em larga escala de grafeno por CVD algumas propriedades como transparência, boa condutividade e flexibilidade mecânica podem ser melhores exploradas. Isso possibilita aplicações como filmes condutores transparentes para telas sensíveis ao toque, LEDs orgânicos, células fotovoltaicas, etc.

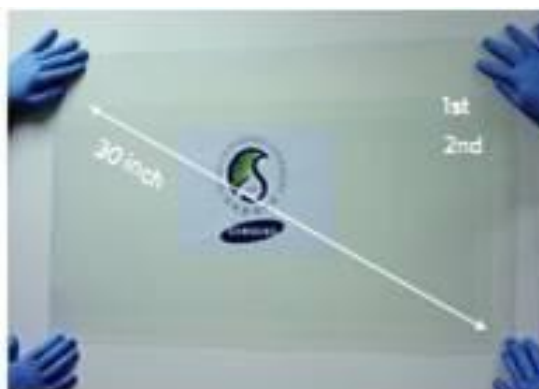


Figura 1.4: Foto de um filme de grafeno de 30 polegadas transferido para um filme plástico transparente. [18]

Já em outro método chamado crescimento epitaxial, o carbeto de silício (SiC) é aquecido até que o silício sublime e fique um excesso de carbonos que se rearranjam formando grafeno [19]. Assim, não é preciso fazer a transferência do grafeno, já que o carbeto de silício é um substrato favorável. Através deste método foi possível a fabricação do primeiro circuito integrado de grafeno [20]. [Ver figura 1.5] A *IBM* também apresentou um transistor de alta velocidade demonstrando o potencial de aplicação deste material [21].

Estes dois métodos apresentam boa reprodutibilidade e com eles é possível obter grafeno em grandes áreas. Porém existe uma dificuldade em controlar a espessura do material, nos melhores casos, há variação de uma a três camadas de grafeno no filme. Além disso, a sua qualidade cristalina é pior se comparada ao esfoliado.

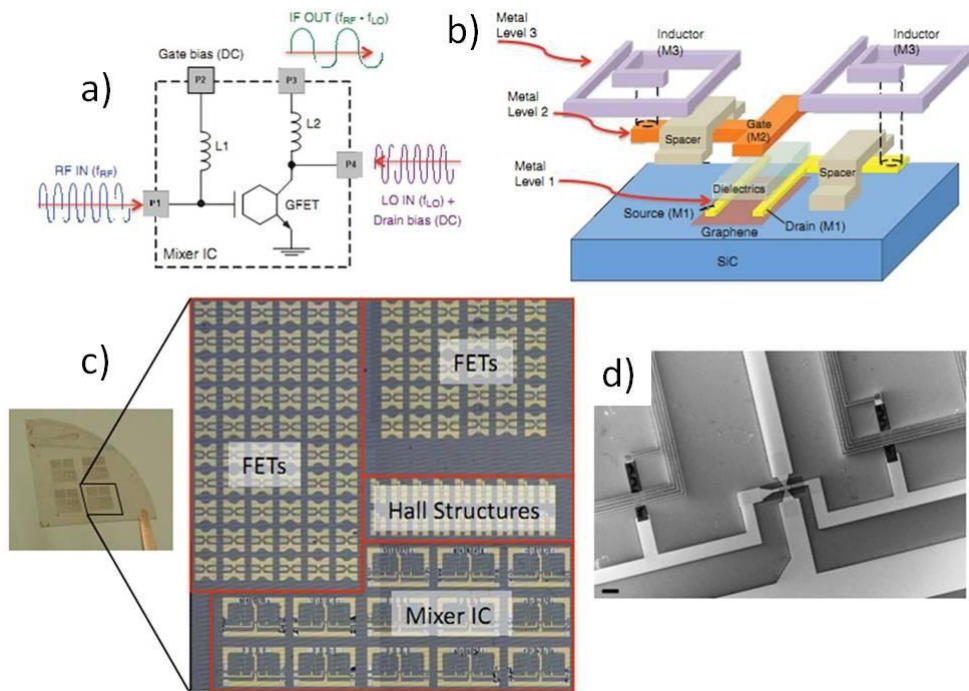


Figura 1.5: a) Diagrama elétrico do circuito à base de grafeno. b) Esquema do circuito. c) Foto de um pedaço de "wafer" mostrando na figura aumentada os vários dos circuitos produzido. d) Imagem de microscopia eletrônica mostrando transistor de grafeno epitaxial. [18]

1.1.3 Esfoliação química

O último método a ser apresentado é conhecido como esfoliação química. Nele, óxido de grafite é esfoliado, produzindo folhas de óxido de grafeno e após sofrerem redução são formados os grafenos. É um método relativamente simples, entretanto pode-se criar defeitos irreversíveis, diminuindo a condutância do grafeno. Ver Fig. 1.6 [22].

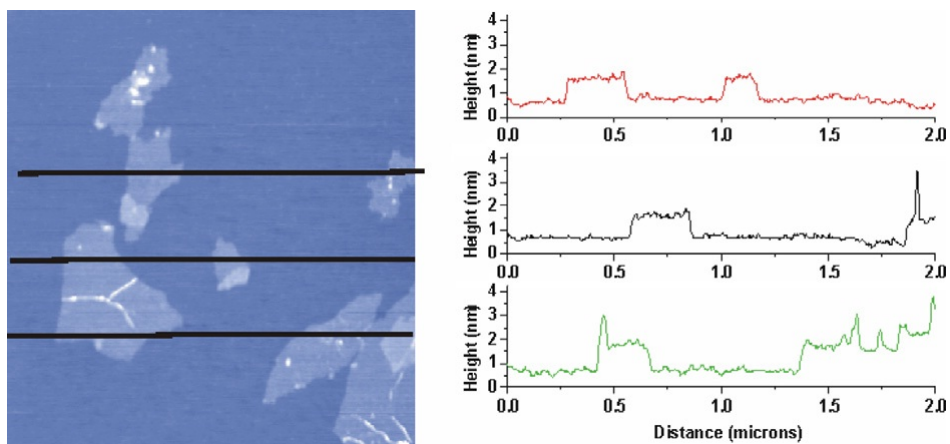


Figura 1.6: Imagem de AFM de óxido de grafite esfoliado nos quais foram medidas as alturas nas três regiões especificadas.

A forma mais rápida para obtenção do óxido de grafite é mergulhar o grafite em uma mistura de ácido sulfúrico, nitrato de sódio e permanganato de potássio a $45^{\circ}C$ por $2h$. A desvantagem deste método é a modificação química que ocorre na estrutura do grafite. Como resultado, o óxido de grafeno possui diferentes propriedades eletrônicas se comparado àquelas do grafeno obtido por microesfoliação mecânica ou deposição química na fase vapor. Por isso é preciso adicionar uma etapa de tratamento de redução química para tentar recuperar as propriedades específicas do grafeno.

Capítulo 2

O Grafeno

2.1 Estrutura Cristalina

O grafeno consiste de uma folha composta por átomos de carbono em uma rede hexagonal bi-dimensional ($2D$). A célula unitária é formada por dois átomos de carbono inequivalentes A e B e está definida pelos vetores unitários \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 , dados em coordenadas cartesianas por:

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2} \right), \quad (2.1a)$$

$$\mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{-a}{2} \right), \quad (2.1b)$$

onde $a = \sqrt{3}a_{C-C}$ e $a_{C-C} = 0,142nm$ é a distância entre dois átomos de carbono mais próximos no grafeno.

Os vetores da rede recíproca, \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 , são construídos a partir dos vetores da rede direta por [23]:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \left(\frac{\mathbf{a}_2 \times \hat{\mathbf{z}}}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \hat{\mathbf{z}}} \right), \quad (2.2a)$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \left(\frac{\hat{\mathbf{z}} \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \hat{\mathbf{z}}} \right). \quad (2.2b)$$

Estes vetores obedecem a condição de ortogonalidade dada por:

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (2.3)$$

onde $\delta_{ij} = 1$ se $i = j$ e $\delta_{ij} = 0$ se $i \neq j$.

A partir das equações anteriores pode-se construir os vetores da rede recíproca em coordenadas cartesianas:

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right), \quad (2.4a)$$

$$\mathbf{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right). \quad (2.4b)$$

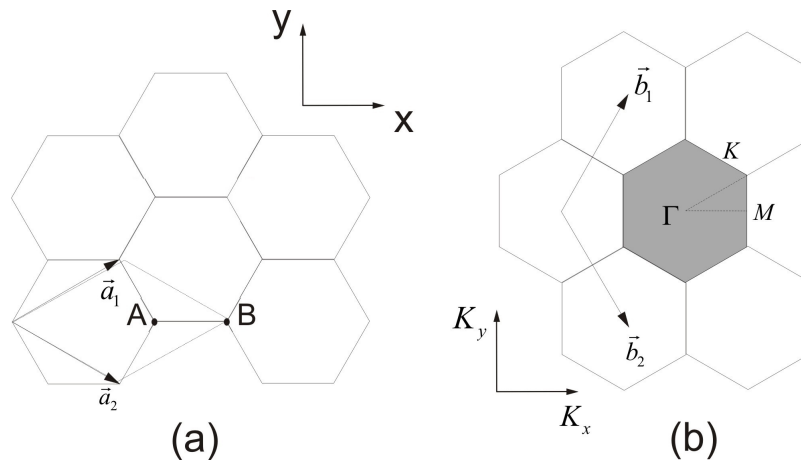


Figura 2.1: (a) Rede hexagonal do grafeno no espaço real. Os vetores unitários \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 delimitam o losango que representa a célula unitária, contendo os dois átomos A e B. (b) Rede recíproca com seus vetores unitários \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 . A região colorida representa a 1ª zona de Brillouin, e nela são mostrados os pontos de alta simetria Γ , M , K e K' . [24]

2.2 Estrutura Eletrônica

Como visto na introdução, os átomos de carbono no grafeno possuem hibridização sp_2 . Nesta configuração, três dos quatro elétrons de valência fazem ligações covalentes fortes, chamadas ligações σ . O quarto elétron ocupa o orbital $2p_z$ perpendicular ao plano do grafeno, formando uma ligação fraca do tipo π . Por estar mais fracamente ligado ao átomo, pode se mover ao longo da rede cristalina e portanto é o responsável pelas propriedades de transporte elétrico.

A estrutura eletrônica do grafeno pode ser estudada através de um método de combinação linear de orbitais atômicos, LCAO, também conhecido como método de *Tight-Binding*. [25]

Devido a simetria de translação nos cristais, as funções de onda em uma rede devem obedecer o teorema de Bloch:

$$T_{a_i} \Psi = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} \Psi, \quad (2.5)$$

onde $T_{\mathbf{a}_i}$ é o operador translação em torno do vetor de rede \mathbf{a}_i e \mathbf{k} é o vetor de onda do elétron.

Uma função que satisfaz a equação acima pode ser dada pela função de Bloch:

$$\Phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}); (j = 1, \dots, n), \quad (2.6)$$

onde \mathbf{R} é a posição do átomo, ϕ_j é a função de onda atômica no estado j e n é o número de funções de onda na célula unitária. Assim, para um dado k temos n funções de onda no sólido.

As autofunções de onda do elétron no cristal são dadas por combinações lineares das funções de Bloch:

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{j'=1}^n C_{jj'}(\mathbf{k}) \Phi_{j'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (2.7)$$

com os coeficientes $C_{jj'}$ a serem determinados.

O j -ésimo autovalor da energia em função de \mathbf{k} é dado por:

$$E_j(\mathbf{k}) = \frac{\langle \Psi_j | \mathcal{H} | \Psi_j \rangle}{\langle \Psi_j | \Psi_j \rangle}, \quad (2.8)$$

onde \mathcal{H} é o hamiltoniano do sólido.

Substituindo a equação 2.7 em 2.8:

$$E_i(\mathbf{k}) = \frac{\sum_{j,j'=1}^n C_{ij}^* C_{i,j'} \langle \Phi_j | \mathcal{H} | \Phi_{j'} \rangle}{\sum_{j,j'=1}^n C_{ij}^* C_{i,j'} \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle} = \frac{\sum_{j,j'=1}^n C_{ij}^* C_{i,j'} \mathcal{H}_{jj'}(\mathbf{k})}{\sum_{j,j'=1}^n C_{ij}^* C_{i,j'} \mathcal{S}_{jj'}(\mathbf{k})}, \quad (2.9)$$

onde se define $\mathcal{H}_{jj'}(\mathbf{k})$ como matriz de transferência e $\mathcal{S}_{jj'}(\mathbf{k})$ como matriz de sobreposição:

$$\mathcal{H}_{jj'} = \langle \Phi_j | \mathcal{H} | \Phi_{j'} \rangle, \quad (2.10a)$$

$$\mathcal{S}_{jj'} = \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle. \quad (2.10b)$$

O princípio variacional afirma que a melhor função de onda Φ_j que descreve o sistema nessa base é aquela que minimiza a energia. Para isto, a derivada da energia em relação aos coeficientes deve ser zero. Assim:

$$\sum_{j'=1}^n \mathcal{H}_{jj'}(\mathbf{k}) C_{ij'} = E_i(\mathbf{k}) \sum_{j'=1}^n \mathcal{S}_{jj'}(\mathbf{k}) C_{ij'}, \quad (2.11)$$

sendo o vetor coluna:

$$\mathbf{C}_i = \begin{pmatrix} C_{i1} \\ \vdots \\ C_{in} \end{pmatrix}. \quad (2.12)$$

Tem-se:

$$[\mathcal{H} - E_i \mathcal{S}] \mathbf{C}_i = 0. \quad (2.13)$$

A equação 2.13 só terá soluções não triviais se a equação secular:

$$\det[\mathcal{H} - E\mathcal{S}] = 0, \quad (2.14)$$

for satisfeita. A solução desta equação fornece os n autovalores de E_i para um dado \mathbf{k} . Resolvendo para um conjunto de valores de \mathbf{k} obtem-se a relação de dispersão para esse conjunto de valores.

Para o caso do grafeno, o orbital a ser tratado neste método é o p_z . Duas funções de Bloch, uma para cada átomo diferente A e B, serão consideradas. A análise é feita por aproximação apenas para interações entre primeiros vizinhos, assim \mathcal{H}_{AA} e \mathcal{H}_{BB} são calculadas sobre um átomo apenas:

$$\mathcal{H}_{AA} = \mathcal{H}_{BB} = \epsilon_{2p}. \quad (2.15)$$

E \mathcal{H}_{AB} e \mathcal{H}_{BA} são calculadas nos três primeiros vizinhos:

$$\mathcal{H}_{AB} = t(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_3}) = tf(k), \quad (2.16a)$$

$$\mathcal{H}_{BA} = \mathcal{H}_{AB}^* = tf(k)^*, \quad (2.16b)$$

onde \mathbf{R}_1 , \mathbf{R}_2 e \mathbf{R}_3 são as distâncias dos três primeiros vizinhos e t é definida como:

$$t = \langle \phi_A(r - R) | \mathcal{H} | \phi_B(r - R') \rangle, \quad (2.17)$$

onde R' é a posição dos primeiros vizinhos. Utilizando as coordenadas especificadas na figura 2.1 tem-se:

$$f(k) = e^{ik_x a / \sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a / 2\sqrt{3}} \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right). \quad (2.18)$$

Calculando os elementos da matriz \mathcal{S} de maneira semelhante, encontra-se:

$$\mathcal{S}_{AA} = \mathcal{S}_{BB} = 1, \quad (2.19a)$$

$$\mathcal{S}_{AB} = sf(k), \quad (2.19b)$$

$$\mathcal{S}_{BA} = \mathcal{S}_{AB}^* = sf(k)^*. \quad (2.19c)$$

E s é definido como:

$$s = \langle \phi_A(r - R) | \phi_B(r - R') \rangle. \quad (2.20)$$

Assim as matrizes de transferência e de sobreposição podem ser construídas:

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \epsilon_{2p} & tf(k) \\ t(f)^* & \epsilon_{2p} \end{pmatrix}; \mathcal{S} = \begin{pmatrix} 1 & sf(k) \\ s(f)^* & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.21)$$

Utilizando estas matrizes a equação secular 2.14 é resolvida, fornecendo os autovalores:

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm t\omega(\mathbf{k})}{1 \pm s\omega(\mathbf{k})}, \quad (2.22)$$

em que o sinal + no numerador e no denominador se refere à banda de valência π e o sinal- à banda de condução π^* . $\omega(\mathbf{k})$ é dado por:

$$\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{|f(\mathbf{k})|^2} = \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}}. \quad (2.23)$$

Os parâmetros ϵ_{2p} , t e s são estimados por cálculos de primeiros princípios ou medidas experimentais. Usando $\epsilon_{2p} = 0$, $t = -3.033eV$ e $s = 0$, 129 pode-se construir a Fig.2.2 [24]. Nela é mostrada a relação de dispersão de energia do grafeno para as bandas π e π^* em toda zona de Brillouin. No detalhe à esquerda tem-se a dispersão de energia ao longo das direções de alta simetria dadas pelo triângulo ΓMK da Fig.2.1 e na ampliação, o comportamento linear da dispersão próximo ao ponto K (ou ponto de Dirac). As bandas π e π^* estão separadas em todos os pontos, exceto nos vértices K e K' , onde a separação é zero. Os dois elétrons da célula unitária ocupam completamente a banda π de valência e pelo fato da banda π^* de condução estar completamente vazia, o grafeno é um semicondutor de *gap* zero.

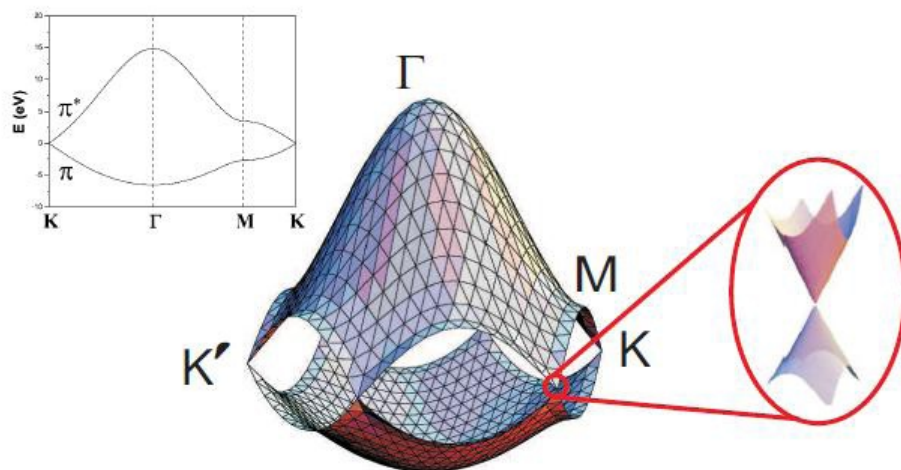


Figura 2.2: Relação de dispersão de energia do grafeno mostrada em toda a zona de Brillouin. À esquerda, a dispersão de energia nas direções de alta simetria ΓMK . Em zoom, o comportamento linear da dispersão próximo ao ponto de Dirac. [26]

Para vetores de onda \mathbf{k} suficientemente próximos ao ponto de Dirac, pode-se expandir a dispersão de energia 2.22, considerando $s = 0$. Assim, encontra-se autovalores de energia com dispersão linear em relação a k :

$$E(k) = \pm \hbar v_F k \quad (2.24)$$

onde v_F é a velocidade de Fermi ($v_F = 10^6 m/s$) dos elétrons próximos ao ponto K .

Esta relação de dispersão é formalmente igual à solução da equação de Dirac para uma partícula relativística com massa de repouso igual a zero. A relação de dispersão para uma partícula relativística é dada por:

$$E = \pm \sqrt{m^2 c^4 + c^2 \hbar^2 k^2} \quad (2.25)$$

onde c é a velocidade da luz e m , a massa de repouso da partícula.

Para partículas relativísticas com massa de repouso igual a zero, a relação de dispersão, $E = \pm \hbar c k$, pode ser comparada a equação 2.24, com a velocidade da luz substituída pela velocidade de Fermi (V_F). Assim, os elétrons próximos aos pontos K e K' podem ser tratados utilizando a equação de Dirac, movendo-se com velocidade de Fermi que é, aproximadamente, 300 vezes menor que a velocidade da luz [25]. Estes elétrons, portanto, podem apresentar condução balística e mobilidade eletrônica alta [14].

Capítulo 3

Nanofitas de Grafeno

Existe para o grafeno um obstáculo que dificulta a sua aplicação na indústria tecnológica. Para se fabricar, por exemplo, transistores que funcionem como válvulas, ligando e desligando circuitos, é preciso que o material usado tenha um *gap* de energia. Como visto no capítulo 2, o grafeno é um semicondutor de *gap* nulo. Portanto, grande parte da pesquisa atual está voltada para a criação de uma região de energia proibida no grafeno. Uma das maneiras de torná-lo um semicondutor de *gap* não nulo é moldar o grafeno na forma de uma nanofita [27]. O confinamento das cargas [28,29], a desordem e alguns efeitos de borda [29] introduzem nas nanofitas este *gap* de energia.

Um fator importante para a caracterização da nanofita é a classificação da sua borda. Existem dois tipos de bordas que chamaremos de cristalográficas, a do tipo *zigzag* e a outra conhecida como *armchair*, ver Fig.3.1 [30]. Qualquer borda que não seja cristalograficamente perfeita será composta destes dois tipos, definimos estas bordas como desordenadas, ver Fig.3.2.

A direção cristalográfica no grafeno pode ser mantida se for realizada uma rotação de 60° ou 120° , isto é se estivermos na orientação do tipo *zigzag* ela permanecerá *zigzag* e o mesmo ocorre com a direção *armchair*. Se os ângulos de rotação forem 30° , 90° ou 150° , a direção cristalográfica não será preservada, se inicialmente ela era do tipo *zigzag* após a rotação será do tipo *armchair* e vice-versa. Observar os ângulos de rotação da Fig. 3.3.

Os primeiros cálculos teóricos para estudar a estrutura de bandas das nanofitas foram feitos através do método de *Tight Binding* para estados π do carbono e também através da equação de Dirac para partículas livres em duas dimensões. Seus resultados mostraram que nanofitas com bordas *armchair* poderiam ser tanto metálicas como semicondutoras de *gap* não nulo dependendo de sua largura. Já as nanofitas com bordas *zigzag* seriam metálicas independentes da largura. [31] Porém algumas considerações de efeitos de borda são necessárias, além disso, o grau de liberdade de spin dos elétrons também deve ser levado em conta nas nanofitas com bordas *zigzag*, pois nestas bordas existem estados eletrônicos particularmente localizados. [31]

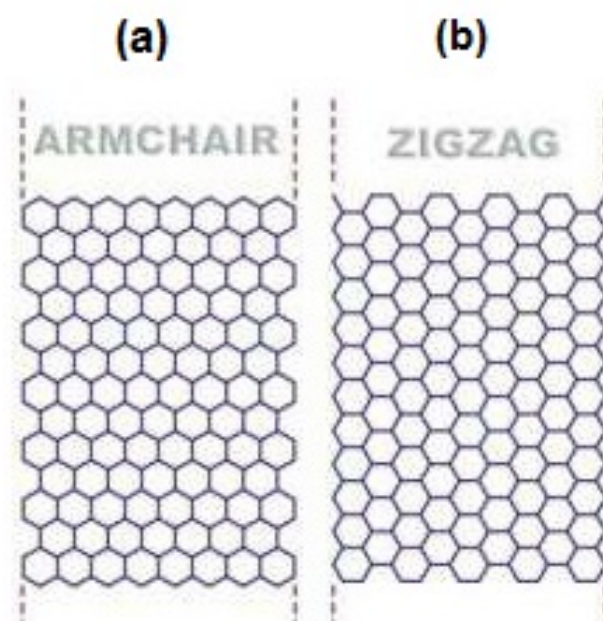


Figura 3.1: Nanofitas de grafeno com bordas cristalográficas. a) *armchair* e b) *zigzag*, respectivamente. [1]

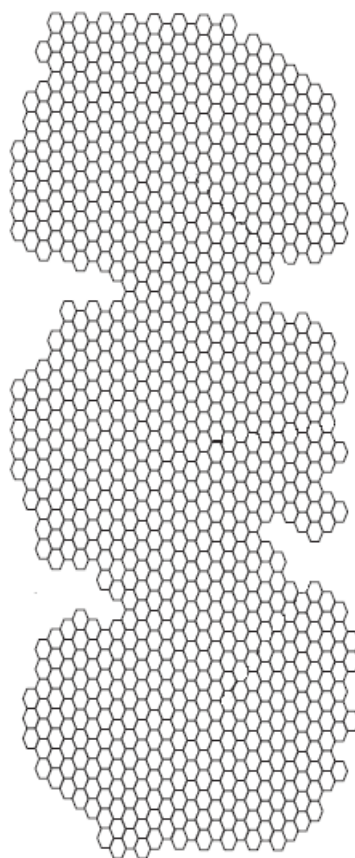
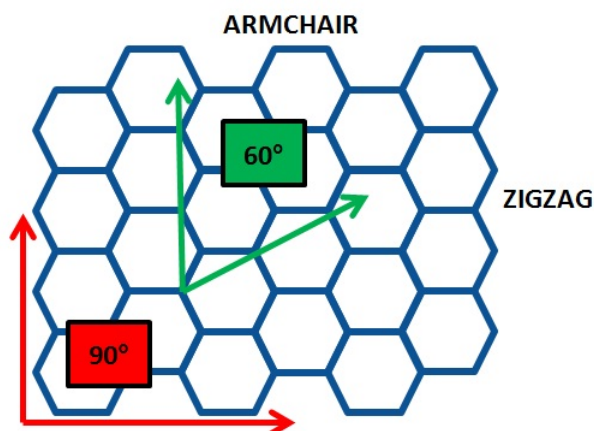


Figura 3.2: Nanofita com borda desordenada. [2]

Ângulos de 30° e 90° não preservam a orientação cristalográfica.



Ângulos de 60° e 120° preservam a orientação cristalográfica.

Figura 3.3: Direções cristalográficas do grafeno.

Com estas considerações e usando cálculos de primeiros princípios concluiu-se que qualquer nanofita, com bordas cristalográficas *zigzag* ou *armchair*, possui um *gap* não nulo. A origem deste *gap* para os diferentes tipos de bordas varia. Para as nanofitas com bordas *armchair* a explicação é o confinamento quântico e efeitos de borda. Já para bordas *zigzag* o *gap* aparece devido um potencial de subrede, criado por spins, nos estados da borda. [31]

A largura da nanofita também tem um papel importante para o cálculo da energia da banda proibida. Todos os cálculos teóricos já citados concordam neste ponto [32]. A energia do *gap* (E_g) varia com o inverso da largura:

$$E_g = \frac{\alpha}{W}, \quad (3.1)$$

onde W é a largura da nanofita e α varia entre 0,2 e 1,5 eVnm dependendo do método e da orientação cristalográfica [32].

3.1 Válvula de spin

Ao incluir o grau de liberdade de spin, cálculos teóricos mostram que as nanofitas de bordas *zigzag* são semicondutoras de *gap* não nulo e apresentam uma polarização anti-paralela (α e β) de elétrons em suas bordas [3]. Isto é, em bordas opostas concentram-se elétrons com polarizações opostas de spin. Assim, uma das possíveis aplicações para as nanofitas de grafeno com bordas *zigzag* é a válvula de spin. A montagem experimental simplificada é mostrada na Fig.3.4.

Com a aplicação de um campo elétrico lateral, as bandas de valência e condução associadas a uma orientação de spin se aproximam, fechando o *gap*, enquanto as bandas associadas a outra orientação se afastam. Este fato ocorre pois o potencial eletrostático é maior do lado direito da nanofita e menor na borda esquerda, seguindo a direção do campo elétrico. Assim, as energias para os estados de borda localizados do lado direito da amostra sobem, e aquelas do lado esquerdo diminuem. A nanofita, então, se comporta como metálica para certa polarização de spin (β) e semicondutora para a outra polarização (α). A corrente elétrica passa a ter polarização definida de spin, por isso o nome "válvula de spin".

A Fig.3.5 mostra um diagrama de bandas para uma nanofita com bordas *zigzag* com aplicação de campo elétrico externo. Na parte inferior, um esquema da distribuição espacial de spin mostrando as bandas de valência mais altas ocupadas sem aplicação de campo externo. Quando há campo externo, os estados no nível de Fermi (E_F) são apenas os de spin β . As letras *E*, *M* e *D* representam as regiões da esquerda, meio e direita da nanofita, respectivamente.

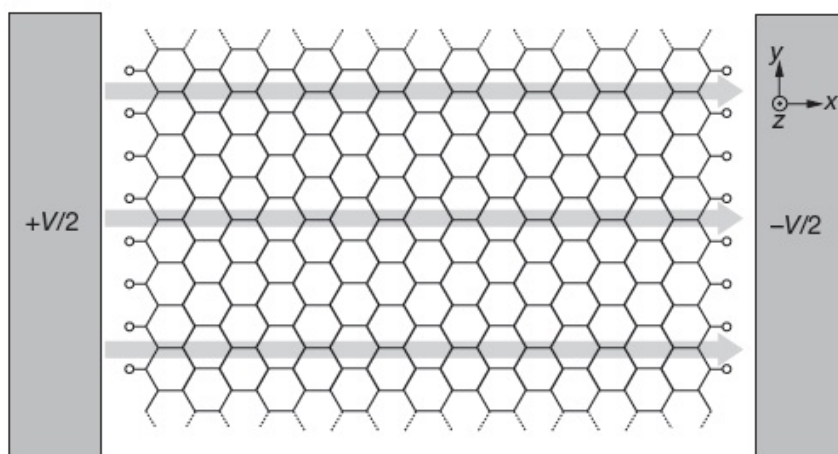


Figura 3.4: Nanofita de grafeno com bordas *zigzag*. Contatos elétricos nas bordas aplicando um campo elétrico ao longo da direção *x*. [3]

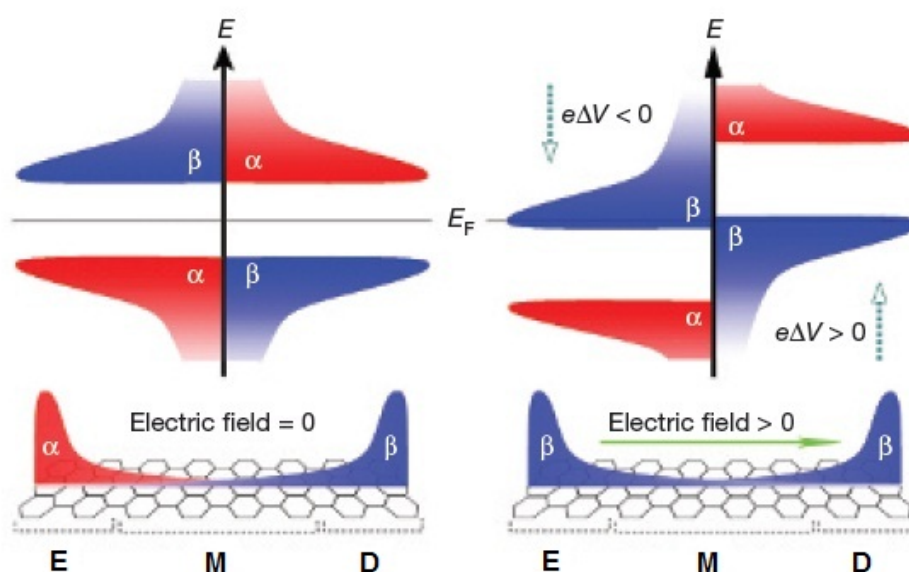


Figura 3.5: Diagrama de bandas para nanofitas com bordas *zigzag*. À esquerda, sem campo elétrico e à direita com aplicação do campo. [3]

A fabricação de dispositivos deste tipo depende da possibilidade de se obter nanofitas de largura suficientemente pequena, com largura em torno de 10nm e com bordas cristalográficas, pois muitos defeitos nas bordas atrapalharia a condução de um único tipo de spin, podendo alterar sua direção ao longo dos defeitos. Alguns métodos experimentais de obtenção de nanofitas serão apresentados na seguinte sessão.

3.2 Métodos de obtenção

Existem diversos métodos de fabricação de nanofitas de grafeno. Os principais serão discutidos nesta sessão, assim como suas vantagens e desvantagens. Pode-se dividir estes métodos em três grandes grupos: corrosão do grafeno assistida por plasma [4,6], cortes através de microscopia eletrônica de varredura por sonda (SPM) [7] e métodos químicos [8,9,33–44].

3.2.1 Corrosão do grafeno assistida por plasma

Na corrosão por plasma, foi possível determinar pioneiramente a relação direta entre a largura da nanofita e o *gap* de energia previsto teoricamente, ver Fig.3.6 [4]. Nesta técnica deposita-se uma camada de fotoresiste, material que muda a solubilidade após a exposição a luz, em cima do grafeno esfoliado. Em seguida é padronizada, utilizando técnicas de litografia, em forma nanofitas, compondo uma máscara. A amostra é submetida a um plasma de oxigênio que corroi a parte do grafeno que não está protegida. A Fig.3.7 apresenta as nanofitas de grafeno paralelas com larguras variadas, assim como os contatos

elétricos para medidas experimentais.

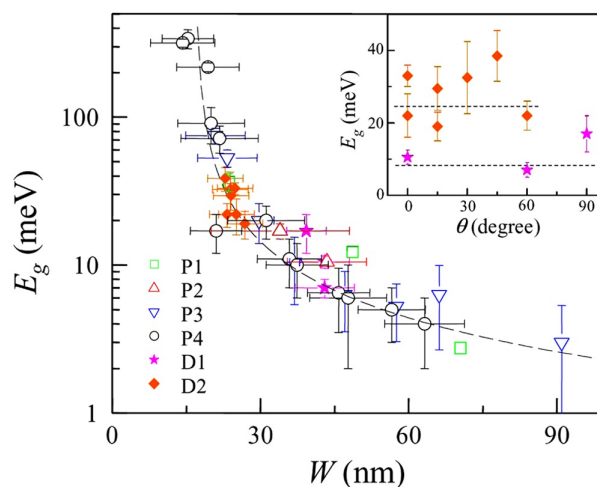


Figura 3.6: Energia do *gap* (E_{gap}) versus largura da nanofita (W) para seis conjuntos de dispositivos: quatro paralelos com larguras diferentes ($P1 - P4$) e dois com mesma largura, mas orientações cristalográficas diferentes ($D1 - D2$). No canto, à direita, um gráfico mostrando a relação entre o *gap* e o ângulo relativo para os dispositivos $D1$ e $D2$. [4]

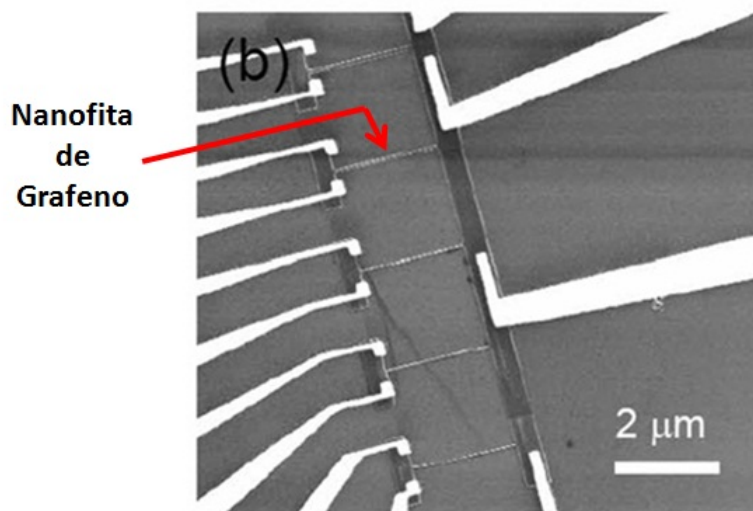


Figura 3.7: Imagem de SEM (Microscopia Eletônica de Varredura) de um dispositivo eletrônico contendo nanofitas de carbono de diversas larguras. [4]

Esta técnica já resultou em nanofitas com largura de $10nm$, porém não se tem controle em relação a cristalografia das bordas e pode-se gerar muitos defeitos [4]. Assim, ela não é indicada para estudos das propriedades magnéticas das nanofitas. Não há, também, transporte balístico já que o livre caminho médio dos elétrons é reduzido devido aos defeitos nas bordas.

Porém, alguns anos depois, um interessante tratamento mostrou ser possível a determinação da cristalografia dos grafenos antes do procedimento de corte [5]. Grafeno esfoliado foi submetido a uma atmosfera controlada de oxigênio (O_2) e nitrogênio (N_2) à $500^\circ C$ e

em seguida a temperatura foi aumentada para 700°C , desta vez com atmosfera contendo apenas argônio (Ar). Imagens de AFM (microscopia de força atômica), ver Fig. 3.8, mostram que o grafeno foi corroído devido a este tratamento e "poços" em formas hexagonais foram criados, todos com a mesma orientação. Através destes hexágonos pode-se prever, portanto, as orientações cristalográficas do grafeno em questão. Uma medida de STM (Microscopia de Varredura por Tunelamento) foi feita sobre o grafeno e quando comparada ao AFM mostrou que os hexágonos tinham bordas *zigzag*, Fig. 3.9.

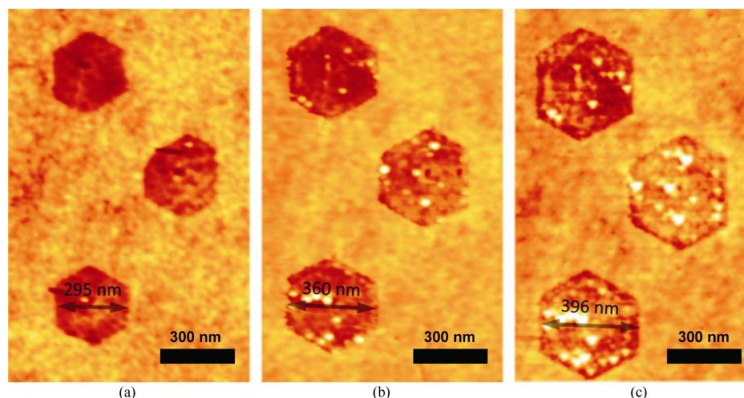


Figura 3.8: Imagem de AFM (microscopia de força atômica) mostrando as figuras hexagonais formadas no grafeno. Da esquerda para a direita o tempo de tratamento aumentou. [5]

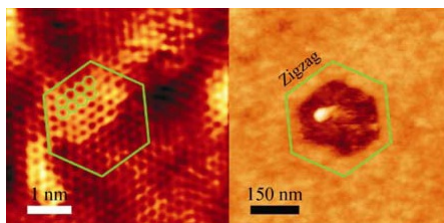


Figura 3.9: Imagem de STM (à esquerda) e AFM (à direita) mostrando a rede atômica do grafeno e a orientação do hexágono. [5]

Após conhecer a cristalografia do grafeno, o processo de corrosão por plasma pode ser feito seguindo direções escolhidas especificamente [6]. Como se sabe que a borda do hexágono é do tipo *zigzag*, pode-se desenhar uma máscara, por litografia, que forme nanofita ao longo da direção desta borda. A Fig. 3.10 exemplifica este procedimento.

Apesar de poder determinar o tipo de bordas existentes nas nanofitas, este método não garante que estas sejam completamente cristalográfica, ou seja, a borda pode apresentar defeitos.

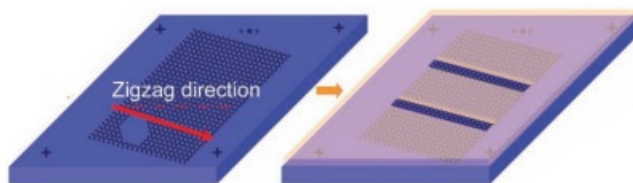


Figura 3.10: Esquema da seleção de uma direção cristalográfica usando a figura hexagonal e corrosão por plasma. [6]

3.2.2 Cortes via microscopia eletrônica de varredura por sonda

Dentre os cortes de grafeno feitos por microscopia eletrônica de varredura por sonda estão aqueles realizados por tunelamento (STM) e força atômica (AFM) [7]. Em ambos os casos, uma corrente de elétrons promove a remoção do carbono do grafeno através da reação química:



No caso do STM, a corrente é de tunelamento, já no AFM existe um contato entre a sonda e a amostra. Em ambos os microscópios é possível realizar os cortes e, mudando determinados parâmetros, fazer imagens da amostra. Esta é uma grande vantagem, além de não ser necessário o uso de resiste, evitando contaminações.

A microscopia de varredura por tunelamento (STM) exibe imagens com resolução atômica inclusive nas nanofitas, podendo controlar a cristalografia das bordas e a existência defeitos, ver Fig. 3.11. O AFM, apesar de poder obter imagens com resoluções atômicas, não consegue observar os átomos separadamente e por isso não enxerga os defeitos nas bordas, ver Fig. 3.12. A desvantagem é que, para fins tecnológicos, seria impossível desenhar um circuito complexo através do STM ou do AFM, pois demoraria um tempo absurdo. Seriam necessárias centenas ou milhares de pontas paralelas para isto ser possível.

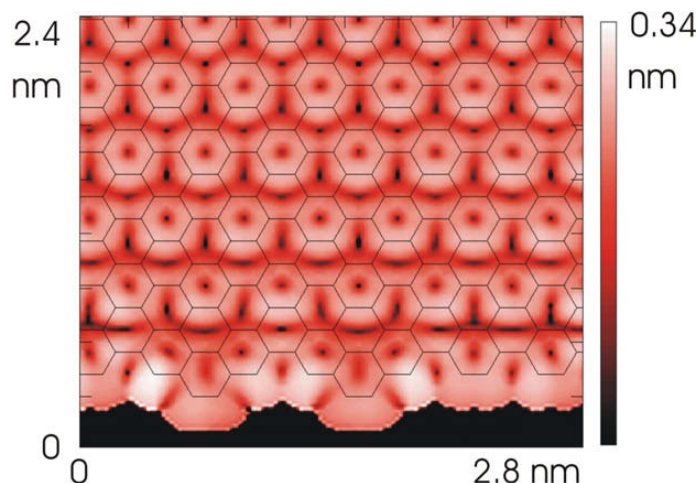


Figura 3.11: Imagem de STM mostrando a borda *armchair* com defeitos de uma nanofita de largura 4, 18nm , fabricada através do STM. [7]

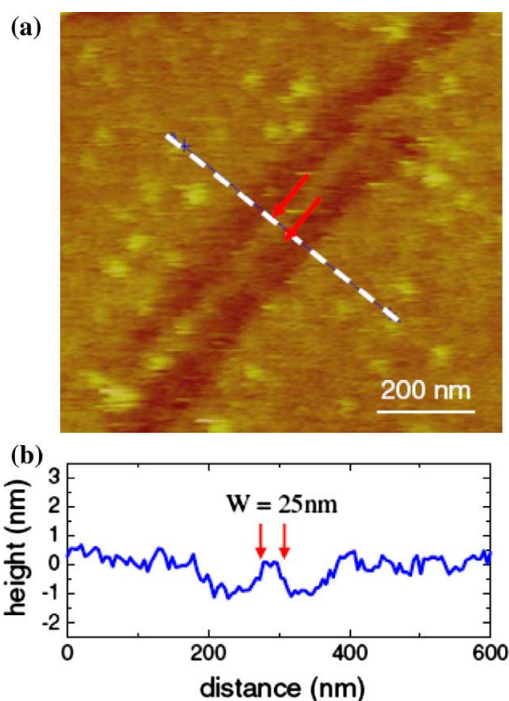


Figura 3.12: a) Imagem de AFM de uma nanofita de largura = 25nm e comprimento = 800nm , obtida através do AFM. b) Alturas ao longo da linha pontilhada mostrada em a). [7]

3.2.3 Métodos químicos

Um nanotubo de carbono nada mais é do que uma camada de grafeno enrolada em forma de tubo. Por este motivo pesquisadores estudaram métodos químicos de se obter nanofitas de carbono a partir de nanotubos [8,9]. Um deles é realizado por uma reação de oxidação de nanotubos suspensos em ácido sulfúrico concentrado e permanganato de potássio (KMnO_4). Esta mistura permanece por uma hora à temperatura ambiente e mais uma hora à $55 - 70^\circ\text{C}$ [8]. Nesta reação, o nanotubo abre como se fosse um "zipper", dando origem às nanofitas. Ver esquema na Fig. 3.13.

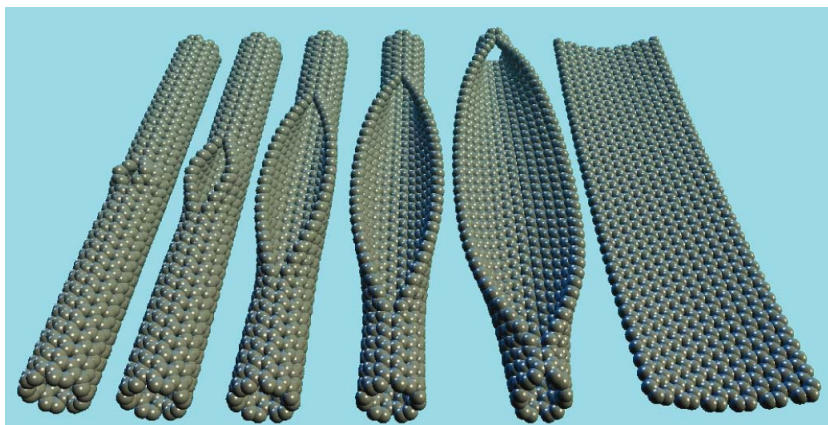


Figura 3.13: Representação gradual da abertura do nanotubo de parede única. [8]

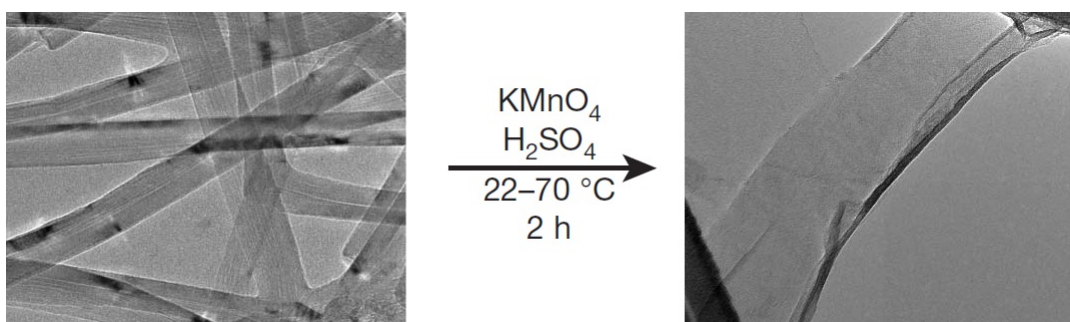


Figura 3.14: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) mostrando os nanotubos antes do tratamento e as nanofitas formadas logo após. [8]

Em um segundo experimento, nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram depositados em um substrato de silício (Si) e depois protegidos com polimetacrilato de metila (PMMA). Em seguida foram submetidos à um plasma de argônio (Ar) que realizou o processo de corte. Esses passos são mostrados na Fig. 3.15 [9]. Dependendo do tempo de exposição ao plasma obteve-se diferentes camadas de nanofitas de carbono.

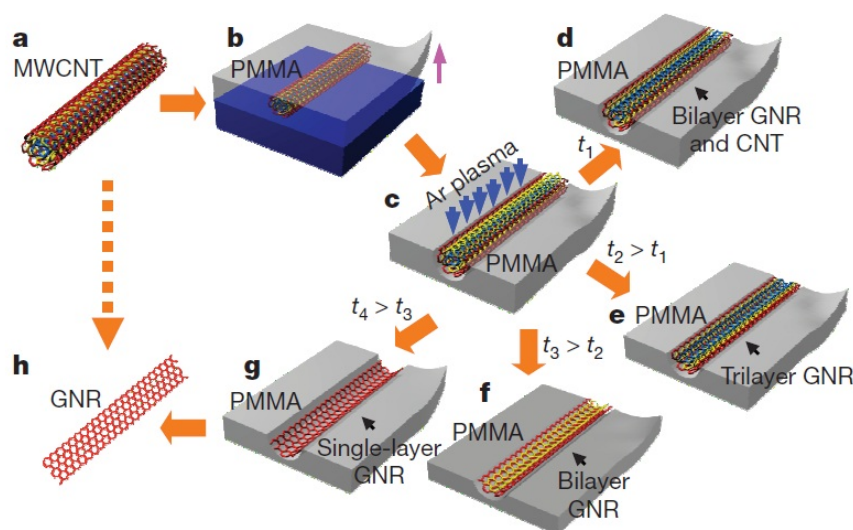


Figura 3.15: Formação de nanofitas a partir de nanotubos. a) Nanotubo de múltiplas paredes. b) O nanotubo é depositado em um substrato de Si e protegido com PMMA. c) O conjunto é submetido a um plasma de Ar. d-g) Diferentes produtos obtidos variando o tempo de exposição ao plasma. De d para g o tempo aumentou. h) Nanofita de grafeno. [9]

Um outro método químico que resulta em nanofitas bastante finas tem como base a reação de hidrogenação do carbono do grafeno, catalisada por nanopartículas metálicas. Desta forma pode-se obter nanofitas com bordas cristalográficas, além de formas geométricas, como triângulos, que também possuem propriedades interessantes [45,46].

A hidrogenação catalítica do grafite é conhecida desde a década de 70, muito antes do surgimento experimental do grafeno [33]. Foram estudadas, sobretudo, as reações catalisadas por nanopartículas de níquel [34,35] e platina [36]. Atualmente os metais usados são diversos: ferro [37], níquel [38,39], cobalto [40,42], platina [43], prata [41] e muitos outros [44].

A reação acontece em uma atmosfera controlada contendo hidrogênio a temperaturas que variam de 750°C à 1100°C dependendo da nanopartícula usada. Um desenho ilustrativo do corte com nanopartícula de níquel e a fórmula geral da reação são mostrados na Fig. 3.16:

A hidrogenação do carbono pode ser vista como uma reação inversa ao crescimento de nanotubo por deposição química na fase vapor (CVD). Neste crescimento há decomposição de hidrocarbonetos e os carbonos se precipitam na superfície de uma nanopartícula formando o nanotubo. Por este motivo, pode acontecer um crescimento indesejado de nanotubos nas amostras de grafeno durante o seu corte, já que há presença de um hidrocarboneto (CH_4) e de nanopartículas. Parte da pesquisa nesta área é para tentar evitar estas formações [39].

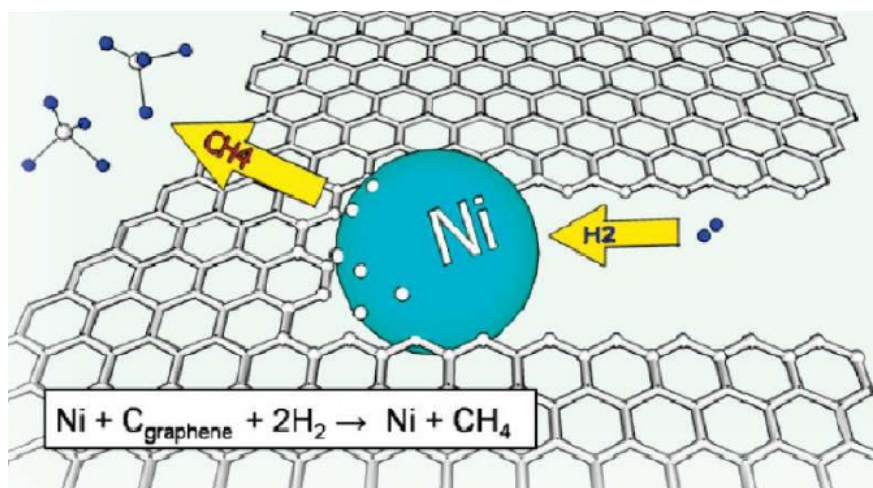


Figura 3.16: Esquema de uma nanopartícula de níquel (Ni) cortando uma folha de grafeno. [1]

A nanopartícula se move durante o processo e o grafeno ou grafite é cortado ao longo da sua trajetória. Nos grafites não existe preferência nas direções dos cortes, reflexões e mudanças em ângulos de 30° , 90° , 150° acontecem, obrigando a mudança de direção cristalográfica. Já nos grafenos, estes cortes seguem direções específicas segundo a cristalografia do grafeno, a quiralidade dos cortes é preservada pela existência apenas de reflexões em ângulos de 60° e 120° . Os cortes evitam se conectar e não se cruzam, formando nanoestruturas geométricas separadas por *constrictions* (estreitamentos) ou nanofitas. Ver Fig.3.17.

Com este método não existe controle do movimento das nanopartículas, tornando o corte aleatório, ou seja, não se pode cortar com um padrão pré-determinado. Porém as nanofitas e figuras formadas tem bordas cristalográficas e pode-se obter nanofitas com largura inferior a 10nm [47].

O trabalho que apresentaremos nesta dissertação estuda um processo de cortes cristalográficos através da hidrogenação catalítica do grafeno. Como primeiro teste reproduzimos as técnicas desenvolvidas por *L.C.Campos* [1] com nanopartículas de níquel, depois optamos por usar nanopartículas de platina para tentar evitar a formação de nanotubos. Todos estes procedimentos, incluindo as técnicas experimentais e os resultados serão detalhados a partir do próximo capítulo.

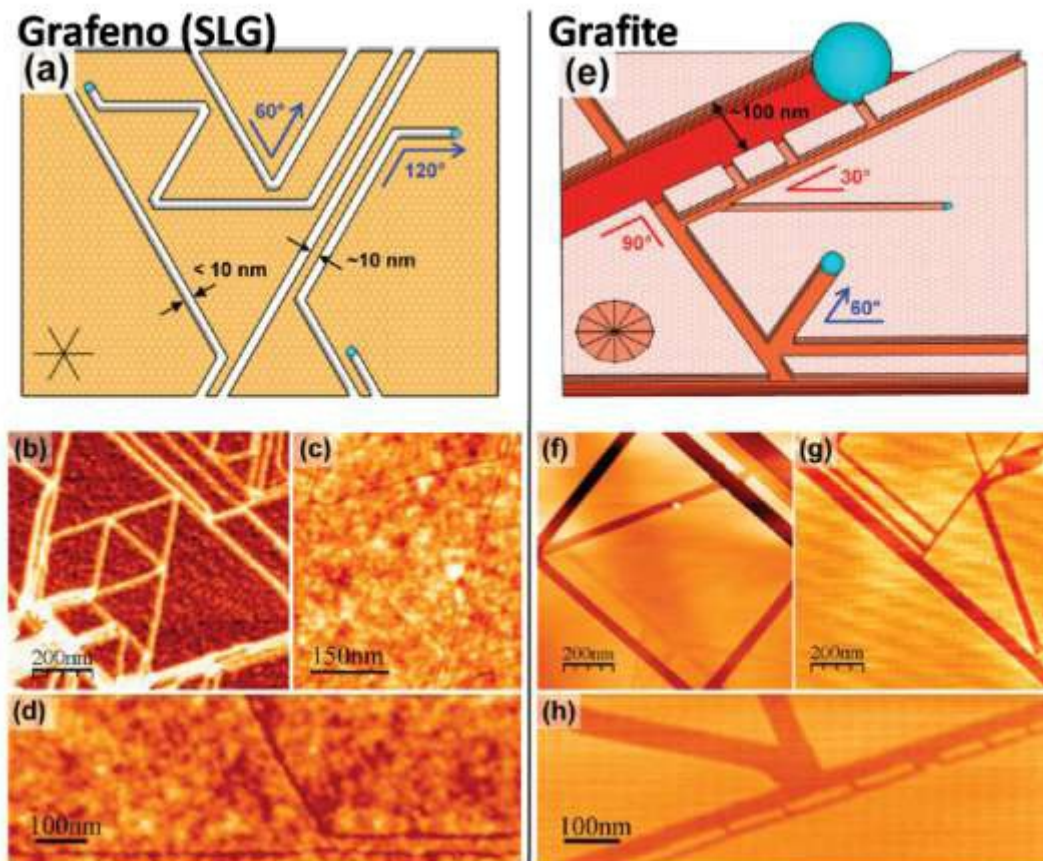


Figura 3.17: Comparação entre os cortes em grafenos e em grafites. a) Esquema mostrando as principais características de cortes cristalográficos em grafeno. b) Imagem de fase de AFM mostrando a produção de nanoestruturas geométricas. c) Imagem de altura de AFM mostrando triângulo equilátero conectado com regiões adjacentes por *constrictions* e nanofitas. d) Imagem de altura de AFM mostrando claramente que os cortes evitam se conectar. e) Esquema com as principais características de cortes em grafites ou poucas camadas de grafeno. f-h) Imagens de altura de AFM mostrando amostras com as características mencionadas em e. [1]

Capítulo 4

Técnicas Experimentais

Este capítulo tem como objetivo expor as técnicas experimentais usadas para analisar as amostras de grafeno e grafenos de poucas camadas. Para verificar o número de camadas, assim como determinar a presença de defeitos, nos disponibilizamos da técnica de Espectroscopia Raman. Para a análise qualitativa dos cortes a Microscopia de Força Atômica foi utilizada.

4.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma importante ferramenta de caracterização de materiais por não ser destrutiva e ser rápida e simples. Neste trabalho a usamos para auxiliar na identificação de grafenos e poucas camadas de grafenos. Para entendermos melhor esta técnica, vamos considerar o que acontece com um feixe de luz monocromático quando este atinge uma amostra. Parte da luz é transmitida, parte é absorvida e o restante é espalhada. Parte da luz espalhada tem a mesma frequência do feixe incidente (espalhamento Rayleigh). Uma pequena fração da luz espalhada tem seu comprimento de onda alterado devido às vibrações de rede geradas pelos átomos da amostra [48]. Os dados experimentais de Raman geralmente são apresentados na forma de um gráfico de intensidade da luz espalhada versus número de onda, o que é chamado de espectro Raman. Assim, através deste, obtemos informações a respeito das propriedades eletrônicas, estruturais e vibracionais dos átomos da amostra em questão.

As conservações da energia e do momento no espalhamento Raman podem ser escritas como:

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_s \pm \hbar\omega_q, \quad (4.1a)$$

$$\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_s + \mathbf{q}_q, \quad (4.1b)$$

onde ω = frequência, \mathbf{q} e \mathbf{k} são vetores de onda e os índices q , i e s se referem, respectivamente, ao fônon (criado ou destruído) e aos fótons incidente e espalhado. O sinal + representa um processo Stokes e o sinal -, um anti-Stokes.

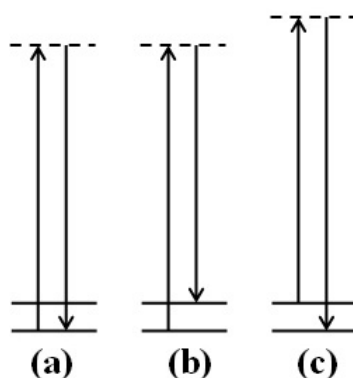


Figura 4.1: Diagrama de níveis de energia mostrando os espalhamentos: (a) Rayleigh; (b) Stokes; (c) anti-Stokes. As setas para cima representam os fótons incidentes e as setas para baixo, os espalhados. [48]

O efeito Raman pode ser descrito usando o diagrama representado na figura 4.1. Um fóton incidente aumenta a energia da molécula que logo após relaxa para um nível de energia menor emitindo um outro fóton. Na letra (a) da figura, o fóton emitido tem exatamente a mesma energia, ou seja, mesmo comprimento de onda que o fóton incidente (espalhamento Rayleigh). Já na letra (b), o fóton emitido tem energia menor (comprimento de onda maior) que aquele incidente. Neste caso, houve criação de um quanta de vibração, nomeado fônon, que aumentou a energia vibracional do material. Esse espalhamento Raman é conhecido como Stokes. Na letras (c) o contrário ocorreu, já que a energia do fóton liberado foi maior que a do fóton incidente, um fônon foi destruído. Este último fenômeno é conhecido como espalhamento Raman anti-Stokes. [48]

No efeito Raman não ressonante, a radiação excitante possui uma energia bem menor que a necessária para que ocorra uma transição eletrônica. Quando a frequência da luz incidente ou espalhada coincide com a energia de transição eletrônica do material, ocorre uma ressonância com o fóton incidente ou espalhado, e a intensidade do espectro Raman se intensifica. Esse efeito é chamado Raman ressonante. A Fig. 4.2 esquematiza o processo Raman sem ressonância (a), e com ressonância com o fóton espalhado (b) e com o fóton incidente (c).

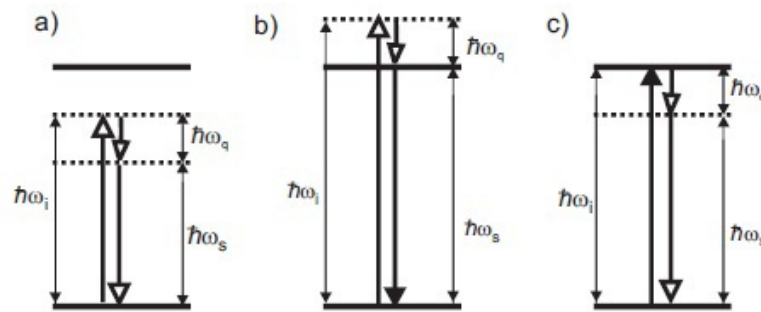


Figura 4.2: Espalhamento Raman:(a) sem ressonância: a energia do fóton incidente/espalhado não está em ressonância com a transição eletrônica. (b) ressonante com o fóton espalhado e (c) ressonante com o fóton incidente, onde ω_i e ω_s são as frequências do fóton incidente e espalhado, respectivamente, ω_q é a frequência do fônon criado ou destruído. [49]

4.1.1 Espectro Raman do grafeno

Como o espalhamento Raman diz respeito aos fônons característicos de cada material, é importante conhecer a dispersão destes fônons, onde suas frequências são representadas em função de pontos de simetria. Para o grafeno a relação de dispersão de fônons é dada nas direções $\Gamma MK\Gamma$ e ela pode ser calculada resolvendo as equações de movimento para os deslocamentos $\mathbf{u}_i = (x_i, y_i, z_i)$ do átomo i [50]. Como o grafeno possui dois átomos na célula unitária e cada um tem três graus de liberdade, a sua dispersão de fônons contém seis ramos.

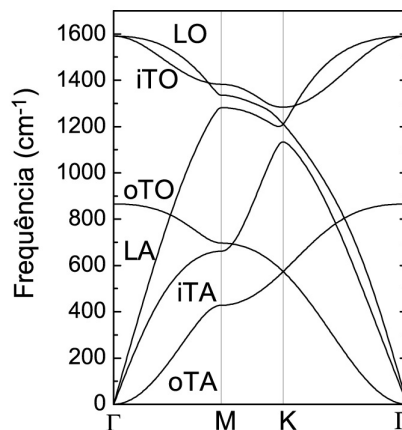


Figura 4.3: Diagrama de dispersão de fônons para o grafeno nas direções de alta simetria $\Gamma MK\Gamma$. [50]

Três ramos são acústicos: oTA , iTA e LA com frequência nula no ponto Γ e três ramos ópticos: oTO , iTO e LO . Nestas siglas, A e O significam modo acústico e óptico, respectivamente. T se refere ao modo transversal e L ao modo longitudinal, o é um modo fora do plano e i um modo no plano.

Um espectro Raman típico de uma amostra de grafeno é ilustrado na figura 4.4. As bandas características são mostradas, as mais intensas são a G e a G' (também conhecida como $2D$) que se encontram próximas a 1582cm^{-1} e 2700cm^{-1} , respectivamente. A banda D em torno de 1350cm^{-1} e a banda D' aproximadamente em 1620cm^{-1} . Estas últimas duas bandas determinam a presença de defeitos. [49]

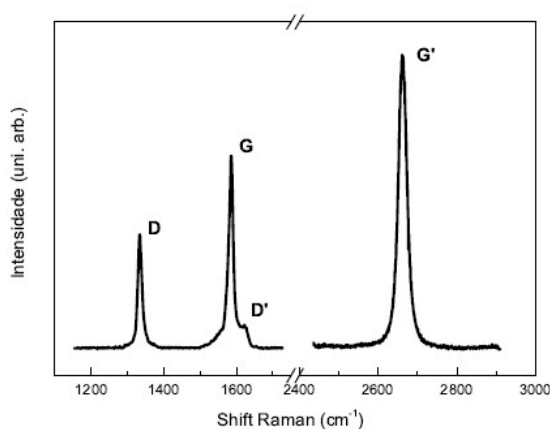


Figura 4.4: Espectro Raman de uma amostra de grafeno, mostrando as bandas G , D , D' e G' . [49]

A banda G ocorre devido a fônons duplamente degenerados (iTO e LO) em torno do centro da zona de Brillouin e é um processo chamado espalhamento Raman de primeira ordem, ver Fig4.5-a. Já as bandas D , G' e D' são processos Raman de segunda ordem. A banda D devido aos espalhamentos por um fônon iTO e por um defeito, ver Fig4.5-b e a banda G' devido ao espalhamento por dois fônons iTO na vizinhança do ponto K , Fig.4.5-c. A banda D' se assemelha ao processo da banda D , porém os espalhamentos conectam pontos de um mesmo cone de Dirac, esquematizado em Fig.4.5-d. O espalhamento Raman também pode acontecer com buracos, por isso, no grafeno ele dá origem a uma tripla ressonância mostrada na letra (e) da Fig.4.5. Isto explica o fato da banda G' no grafeno de monocamada ser bem maior que a G . [51]

Através do espectro Raman, especificamente da banda G' , é possível determinar certos números de camadas do grafeno. Para uma monocamada a banda G' é composta de apenas uma Lorentziana de intensidade quatro vezes maior que a intensidade da banda G . No grafeno de bicamada, a banda G' é constituída de quatro picos de Lorentzianas e a sua intensidade é fortemente reduzida em relação à banda G . Usualmente, a banda G' de uma tricamada é ajustada com seis lorentzianas. Já para o grafite HOPG (*highly oriented pyrolytic graphite*) temos claramente dois picos distintos, sendo que o de maior frequência

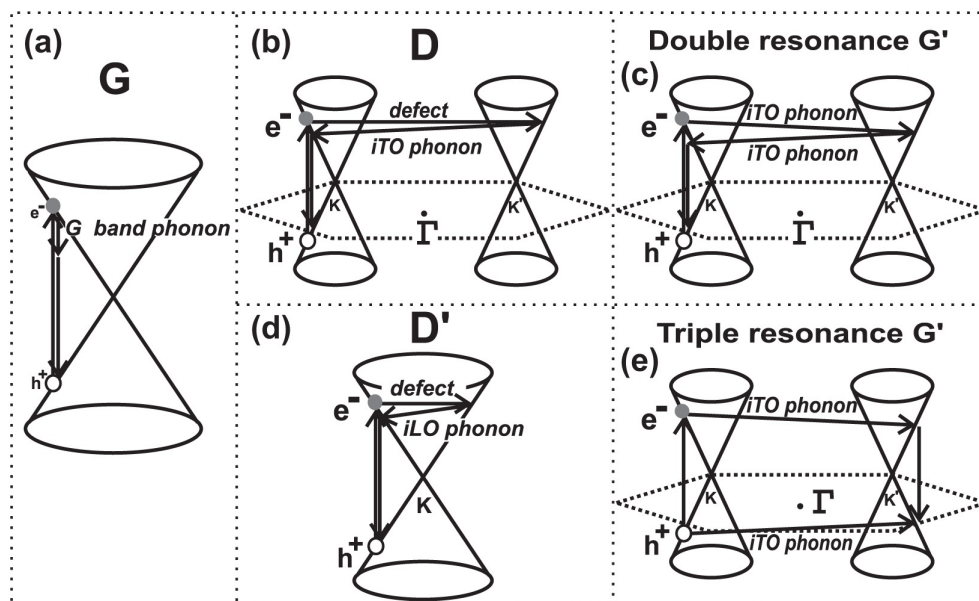


Figura 4.5: Esquema dos principais processos Raman do grafeno. a) Raman de primeira ordem que dá origem à banda G . b) e d) Raman de segunda ordem com um fônon dando origem à banda D e à banda D' , respectivamente. c) Raman de segunda ordem com dois fônons que dá origem à banda G' . e) Possível tripla ressonância resultando na banda G' . [51]

tem também maior intensidade. A evolução da banda G' com o aumento de camadas do grafeno é mostrada na Fig.4.6.

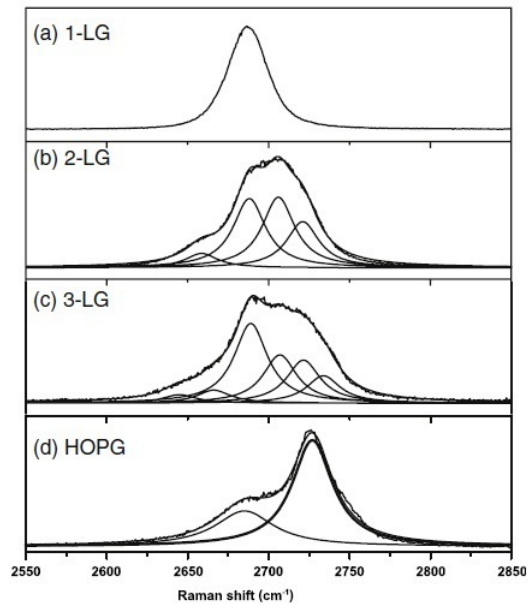


Figura 4.6: Evolução da banda G' como função do número de camadas para excitações com laser de comprimentos de onda de $514nm$ e $633nm$.(Modificada) [52]

4.2 Microscopia de Força Atômica

Para a verificação das limpezas e também para análise dos cortes foi usada a tecnologia de Microscopia de Força Atômica (AFM). Este método faz parte de uma família de técnicas de microscopia chamada Microscopia de Varredura por Sonda, SPM, sigla do nome em inglês, *Scanning Probe Microscopy*. Nestas, uma sonda mecânica acoplada a um sistema óptico é usada como forma de detecção de algumas grandezas físicas para estudar propriedades de superfícies.

Cada técnica apresenta um tipo de interação sonda-amostra que é monitorada e permite uma análise sobre a morfologia, sobre propriedades como dureza, visco-elasticidade e ainda propriedades magnéticas e elétricas. Compõem esta família não só a Microscopia de Força Atômica, mas também a Microscopia de Força Elétrica (EFM), Microscopia de Força Magnética (MFM), dentre outras [53]. Apesar de fornecerem informações diferentes, todas estas técnicas de SPM se baseiam em um mesmo princípio de operação, mostrado esquematicamente na figura abaixo.

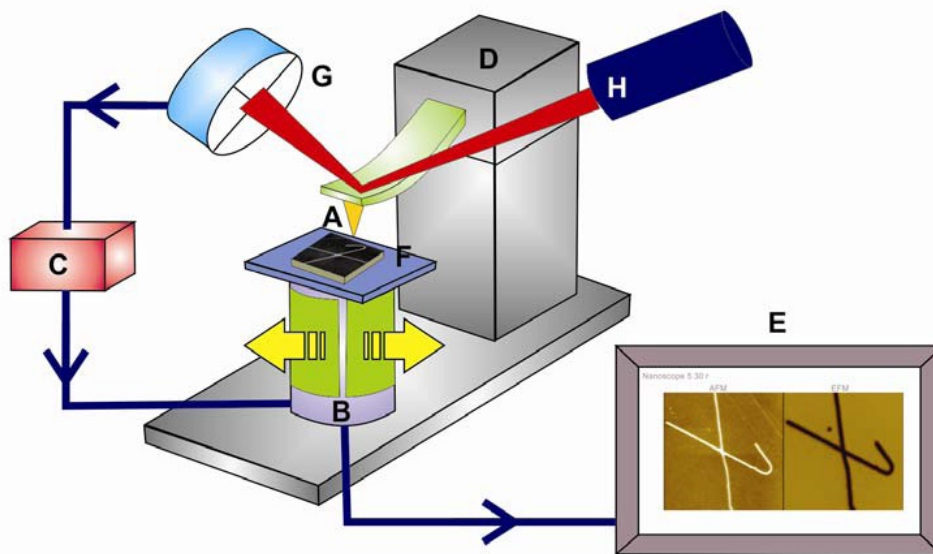


Figura 4.7: Desenho esquemático dos componentes comuns a todos os Microscópios de Varredura por Sonda Mecânica. [53]

A sonda mecânica (a) é colocada em contato ou muito próxima à superfície da amostra (f), assim surge uma interação entre elas. O *scanner* piezoelétrico (b) movimenta a amostra em relação à sonda, descrevendo um padrão de varredura. Um mecanismo de monitoração (c) detecta a variação da interação sonda-amostra, durante a varredura, por meio da mudança de posição do laser (h) em um fotodetector (g) e esta informação é passada a um sistema de realimentação que controla a posição vertical da sonda. Esse processo é feito por um controlador que movimenta o scanner, recebe os dados e um computador (e) os converte, formando a imagem da amostra. Se for necessário posicionar a sonda em uma determinada região da amostra, usa-se um mecanismo de aproximação

manual (d). [53]

No Microscópio de Força Atômica, uma sonda ($\sim 100 \text{ \AA}$ de diâmetro) [53] é montada na extremidade de uma alavanca. O princípio desta técnica é a força de interação entre a sonda e a amostra que pode ser detectada através da deflexão da alavanca. Fixando um valor desta força, o computador ajusta a posição vertical do *scanner* piezoelétrico, o qual comporta a amostra, a fim de manter este valor da força e a deflexão constantes, de modo que a variação vertical do *scanner* é exatamente igual à variação topográfica da amostra. Assim, pode-se obter informações sobre sua morfologia.

Existem três modos possíveis no Microscópio de Força Atômica, o primeiro conhecido como modo *contato* (C), o segundo modo *não-contato* (NC) e por último o modo *contato intermitente* (CI). Cada um está relacionado com a distância entre a sonda e a amostra e, conseqüentemente, com o tipo de força entre elas. Um modelo utilizando o potencial de Lennard-Jones permite a identificação de cada regime [54].

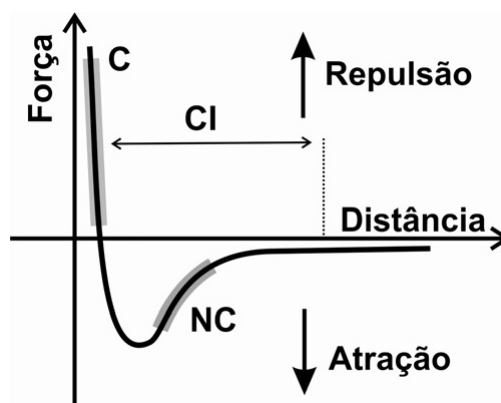


Figura 4.8: Curva mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas e sua relação com os modos de operação do AFM. [53]

No modo *contato*, a distância sonda-amostra é da ordem da separação inter-atômica ($d \sim 0,5 \text{ nm}$), por isso forças eletrostáticas repulsivas entre as nuvens eletrônicas da sonda e da amostra passam a atuar. No modo *não-contato* a sonda fica a uma distância maior da amostra, mas não ultrapassa o valor de 50 nm , pois depois deste não existe quase nenhuma interação. Neste modo existe uma força atrativa, do tipo Van-der-Waals, que aumenta com a aproximação da sonda e da amostra até atingir a distância do modo contato.

Já o modo *contato intermitente* varia entre o regime atrativo e o repulsivo, no qual a sonda oscila sobre a superfície da amostra, tocando-a periodicamente. Este foi o modo utilizado em todas as nossas medidas de AFM, também conhecido como modo *tapping*. Era favorável escolher um modo em que a sonda não arrastasse na amostra, para não danificá-la. Comparando a resolução do modo *não contato* com o *tapping*, pois ambos não arrastam na amostra, escolhemos o último por apresentar maior resolução. No modo CI fixa-se a amplitude de oscilação da sonda, para que esta se mantenha constante ao longo da varredura, o *scanner* se movimenta verticalmente e através deste movimento obtemos a topografia da amostra. [54,55]

Capítulo 5

Resultados Experimentais e Discussões

O nosso trabalho experimental iniciou-se em 2010. O atual professor da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) Leonardo C. Campos, durante o seu doutorado sanduíche em 2009 no *Massachusetts Institute of Technology* (MIT), Estados Unidos, desenvolveu, sob orientação do Prof. Pablo e colaboradores a formação de cortes anisotrópicos em uma monocamada de grafeno através da reação de hidrogenação catalítica por nanopartículas de níquel termicamente ativadas [39]. Com o uso desta técnica, eles obtiveram cortes cristalográficos que não produzem cruzamentos entre outros cortes, formando assim as esperadas nanofitas de largura inferior a 10 nm. Além disso, eles encontraram reflexões de 60° e 120° , demonstrando que os cortes apresentam uma preferência cristalográfica, ver Fig. 5.1. Cortes em grafite já haviam sido produzidos, não demonstrando porém, a existência de uma orientação cristalográfica preferencial. Assim o trabalho de L.C.Campos e colaboradores foi o primeiro corte por hidrogenação catalítica realizado em grafeno. Apesar do brilhante trabalho produzido, algumas questões ainda permanecem em aberto. Uma delas é o fato de que a densidade de cortes obtida foi relativamente alta, não sendo possível contactar isoladamente uma nanofita para avaliação de suas propriedades elétricas. Outras perguntas tais como a origem do movimento das partículas, o porque dos cortes não se cruzarem e a possibilidade de outros tipos de nanopartículas serem usadas também são ainda motivos de especulação. Neste contexto, decidimos tentar reproduzir o trabalho de L. C. Campos, na expectativa de responder a algumas dessas perguntas e dar avanço a esse trabalho. L.C. Campos trouxe para o nosso grupo a experiência de como proceder para a formação dos cortes e logo começamos a reproduzi-los em nossos laboratórios.

Todo o processo experimental será detalhado ao longo deste capítulo, tais como os resultados obtidos. No início trabalhamos com as nanopartículas de níquel (Ni) assim como o trabalho do L.C.Campos. Após algumas dificuldades, que serão citadas ao longo do texto, escolhemos como novo catalisador as nanopartículas de platina (Pt). Com este novo catalisador estudamos experimentalmente como ocorre o corte em função da quantidade de gás hidrogênio presente durante o processo. Para tanto produzimos cortes com as amostras submetidas a diferentes fluxos desse gás. Este trabalho é também inovador, pois até

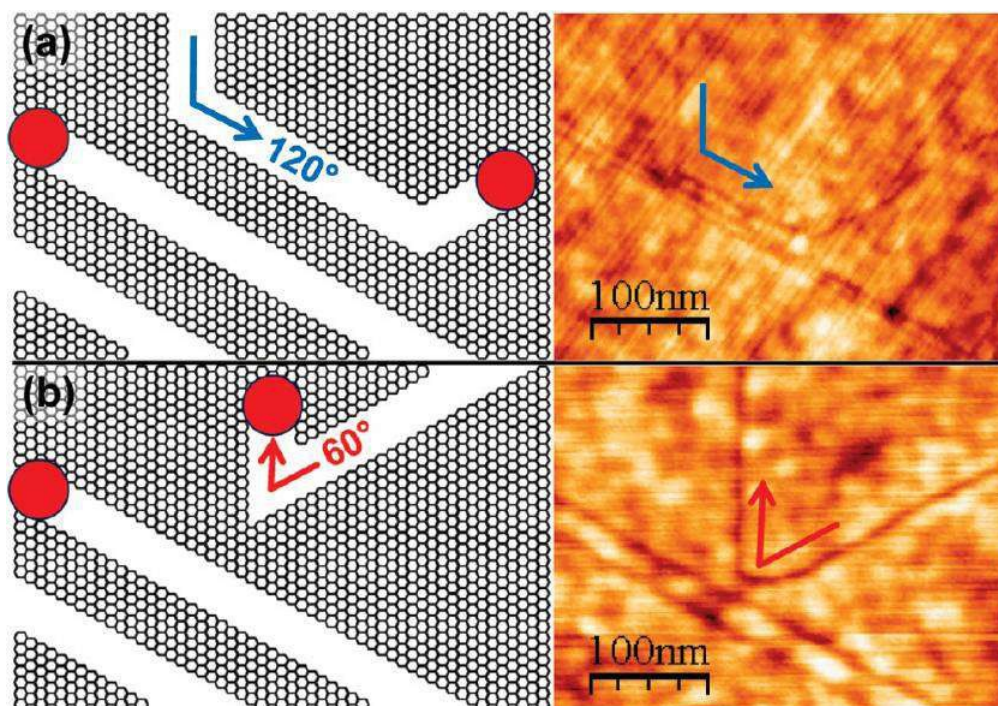


Figura 5.1: Criação de nanofitas cristalograficamente orientadas. (a) Formação de nanofitas por duas reflexões consecutivas de 120° . (b) Formação de *constriction* pela simples reflexão de uma nanopartícula ao aproximar-se de um corte existente. [39]

este momento não se tem conhecimento de cortes por hidrogenação catalítica em grafeno usando como catalisador a platina e, além disso, ainda não existiam estudos relacionando o mecanismo do corte com a quantidade de hidrogênio disponível, nem mesmo em grafite.

A preparação das amostras para receber as nanopartículas foi a mesma para os dois metais, o níquel e a platina, por isso será detalhada em uma primeira sessão. Nas sessões subsequentes serão mostrados os resultados referentes a cada tipo de nanopartícula.

5.1 Preparação das amostras

Para se iniciar o procedimento experimental o substrato escolhido para que o grafeno fosse depositado foi o silício (Si) coberto por uma camada de óxido de silício (SiO_2) de 300nm de espessura, pois desta forma é possível identificar grafenos e grafites de poucas camadas utilizando um microscópio óptico. O substrato, entretanto, deve ser limpo para receber o grafeno. Um *wafers* de Si/ SiO_2 (ver Fig.5.2) é cortado em quadrados de $0,70\text{cm} \times 0,70\text{cm}$ e estes quadrados são levados a um forno tubular para serem aquecidos à 1000°C por 20 minutos em atmosfera ambiente. O forno usado é similar ao mostrado na Fig. 5.3 e o tubo mostrado, onde são inseridas as amostras, é feito de quartzo, neste caso não haverá passagem de gases controlados através do tubo, ele simplesmente permanecerá aberto para o ambiente. Este procedimento se mostrou eficiente para serem retirados resíduos orgânicos, poeiras e outras substâncias que pudessem contaminar nossas amostras. Uma

imagem de Microscopia de Força Atômica foi feita para verificar a limpeza do substrato de Si/SiO₂, ver Fig. 5.2.

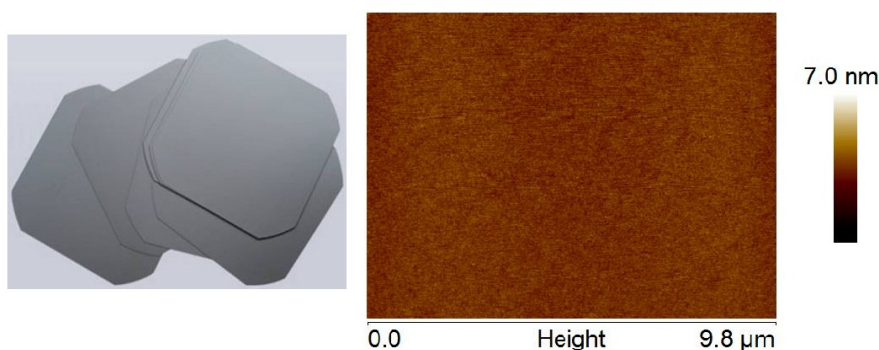


Figura 5.2: À esquerda, *wafer* de Si. À direita, imagem de AFM (Microscopia de Força Atômica) mostrando que o Si está limpo após o nosso processo de limpeza.

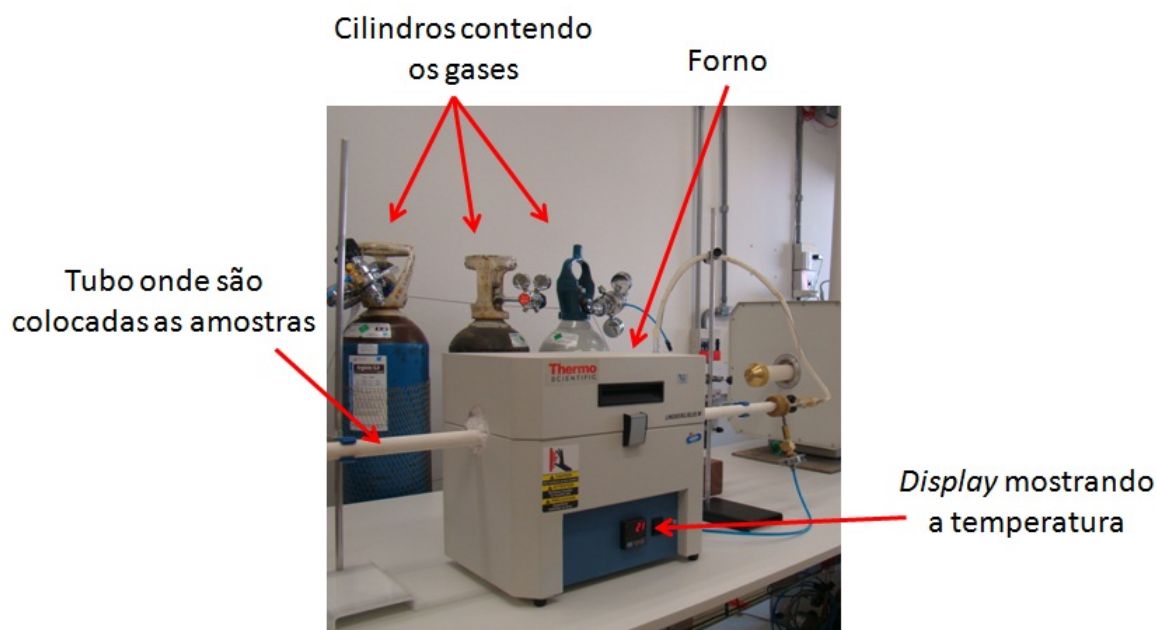


Figura 5.3: Forno tubular similar ao usado em nosso laboratório. Setas mostram o forno, os cilindros contendo gases, o *display* mostrando a temperatura interna do forno e o tubo onde são colocadas as amostras.

Para a obtenção do grafeno escolhemos o método da esfoliação, o qual foi previamente discutido na sessão 1.3. Para tanto utilizamos grafite e fita adesiva do tipo *scotch tape*. Após esfoliar o grafite utilizando a fita, o material é transferido para o substrato de Si/SiO₂ já limpo com o auxílio de uma pinça de silicone, a qual é pressionada contra a fita e o substrato, logo após é retirada a fita ficando alguns grafites, grafenos e grafenos de poucas camadas no substrato. A esfoliação é feita na sala limpa para evitar contaminações de partículas grandes e umidade. O importante é tentar manter o grafeno sempre limpo durante todos

os processos porque a presença de qualquer partícula pode interferir no procedimento de corte, interagindo de forma indesejada com o grafeno ou até mesmo com a nanopartícula. Por isso após a esfoliação a amostra deve passar por outra limpeza, desta vez com a tentativa de reduzir ao máximo o resíduo de cola proveniente da esfoliação com a fita *scotch tape*.

Esta limpeza é um tratamento térmico realizado em um forno tubular acoplado a um sistema de gás, pois neste momento será necessário o controle do fluxo de certos gases escolhidos. Utilizamos em nosso laboratório o forno da marca *Lindberg Blue M* (ver forno similar na Fig.5.3 e os gases de argônio (Ar) e hidrogênio (H₂). Muitas tentativas foram realizadas para que a limpeza fosse otimizada, variamos a temperatura e os fluxos dos gases inúmeras vezes até se chegar a um resultado favorável. A verificação da limpeza de cola foi realizada através da análise de imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) como pode ser visto na Fig. 5.4. O procedimento que mostrou o melhor resultado foi repetido para todas as amostras seguintes nas quais foi realizado o corte. Esta limpeza procede da maneira mostrada no gráfico da Fig. 5.5, a partir da temperatura ambiente, aproximadamente 25°, um aquecimento contínuo é realizado durante 60 minutos até atingir a temperatura de 350°. Esta temperatura é mantida por mais 120 minutos e logo após é resfriada durante 240 minutos até voltar a temperatura ambiente. Todo este procedimento é realizado com um fluxo controlado dos gases que permanece a 500 sccm de Ar e 500 sccm de H₂, o qual também se mostrou mais favorável.

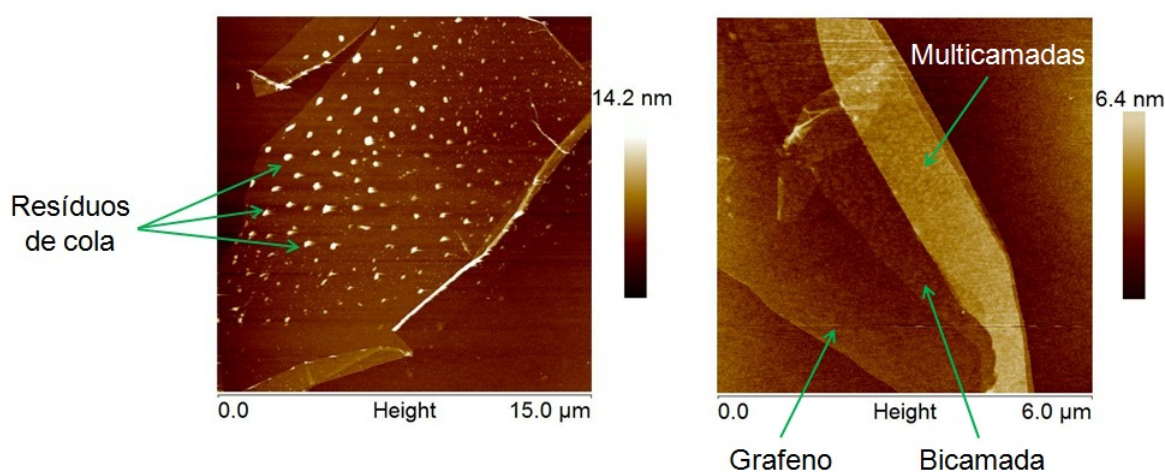


Figura 5.4: À esquerda, imagem de topografia de AFM mostrando uma amostra ainda com resíduo de cola. À direita, imagem de topografia de AFM mostrando uma amostra que foi submetida à limpeza de cola e não possui mais resíduos. Nesta amostra vemos grafenos de única camada, bicamada e também de multicamada.

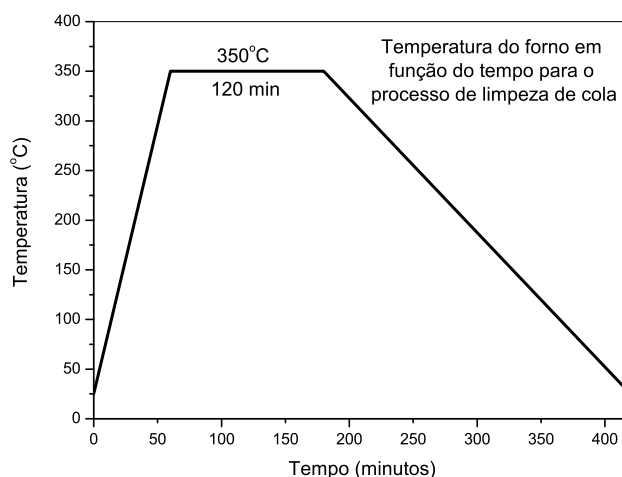


Figura 5.5: Gráfico ilustrando o procedimento de limpeza da cola: a partir da temperatura ambiente, aproximadamente 25° , um aquecimento contínuo é realizado durante 60 minutos até atingir a temperatura de 350° . Esta temperatura é mantida por mais 120 minutos e logo após é resfriada durante 240 minutos até voltar a temperatura ambiente.

Para proceder com o corte é necessária a identificação dos grafenos, tal como a sua localização no substrato de Si/SiO₂. Assim, a amostra é levada à um microscópio óptico e após a identificação visual de um suposto grafeno devido ao contraste de cores, é verificado o número de camadas através do espectro Raman obtido naquela mesma região. Ao confirmar o grafeno ou grafeno de poucas camadas, uma imagem do microscópio óptico é salva e anota-se as coordenadas da localização do grafeno para uma futura procura. Dois exemplos destas imagens obtidas são mostradas na Fig. 5.6.

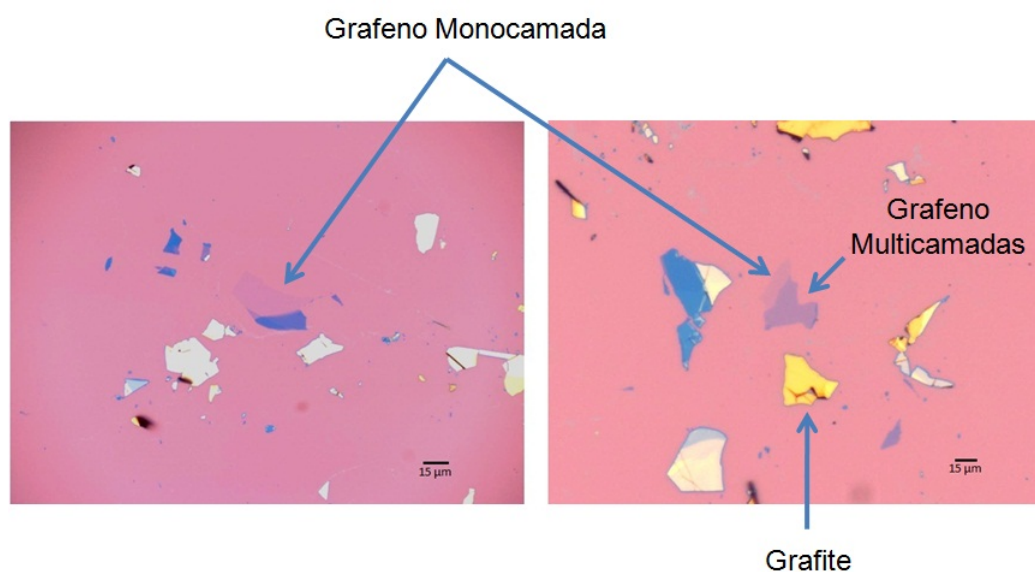
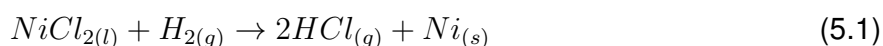


Figura 5.6: Fotos obtidas através do nosso microscópio óptico mostrando grafites e grafenos em cima do substrato de Si/SiO₂

5.2 Cortes com nanopartículas de Níquel

Após a esfoliação, a limpeza da cola e a caracterização óptica dos grafenos e grafenos de poucas camadas, já é possível a realização da formação das nanopartículas de níquel (Ni) no substrato que contenha os grafenos. Esta formação é feita através da redução do cloreto de níquel (NiCl_2) em temperatura e atmosfera controlada evidenciada pela reação química:



Assim, uma solução de NiCl_2 em água deionizada foi produzida, a uma concentração de 2,4 mg/mL. A concentração adotada apenas remete a tentativa de reprodução do trabalho de L. C. Campos [1], que encontrou esta como a ideal para a produção dos cortes em grafeno. Esta solução de cloreto é então gotejada sobre o substrato de Si/SiO₂ contendo grafenos. Com o auxílio de um *spinner* a solução forma um filme fino homogêneo sobre o substrato. O *spinner* é acelerado de 0 rpm até 1800 rpm (à taxa de 1350 rpm/s) e permanece em 1800rpm por 55 segundos. A amostra é então transferida para uma chapa quente à 100°C na qual permanece por 10 minutos. O solvente deverá evaporar restando assim, apenas o cloreto de níquel na amostra. Em seguida é realizada a formação da nanopartícula efetivamente. No forno tubular (ver Fig. 5.3) a amostra é introduzida e aquecida como mostrado no gráfico da Fig.5.7. A partir da temperatura ambiente, aproximadamente 25°, um aquecimento contínuo é realizado durante 5 minutos até atingir a temperatura de 200°, esta temperatura é mantida por mais 20 minutos e logo após é resfriada durante 120 minutos até voltar a temperatura ambiente. Todo este procedimento é realizado com um fluxo controlado dos gases que permanece a 850sccm de Ar e 150sccm de H₂. Estes parâmetros também se referem àqueles usados no trabalho e L.C.Campos e colaboradores [39]. Na Fig. 5.8, através de uma imagem de topografia de AFM são mostradas as nanopartículas de níquel formadas por este método de redução do cloreto, as nanopartículas são os pontos brancos em cima do grafeno e do silício, elas têm um diâmetro de aproximadamente 4nm.

Logo após a formação das nanopartículas, sem retirar as amostras do forno, este último é reprogramado para que o procedimento de corte ocorra. O novo programa pode ser visto no gráfico da Fig.5.9, a partir da temperatura ambiente, aproximadamente 25°, um aquecimento contínuo é realizado durante 20 minutos até atingir a temperatura de 1000°, esta temperatura é mantida por mais 25 minutos e logo após é resfriada durante 360 minutos até voltar a temperatura ambiente. Todo este procedimento é realizado com um fluxo controlado dos gases que permanece a 850sccm de Ar e 150sccm de H₂, o mesmo utilizado na formação das nanopartículas. Novamente, estas condições foram as mesmas utilizadas por L.C.Campos [39]. As amostras são então levadas para o Microscópio de Força Atômica (AFM), pois através dele é possível obter imagens que mostrem os cortes obtidos após todos os procedimentos citados até agora.

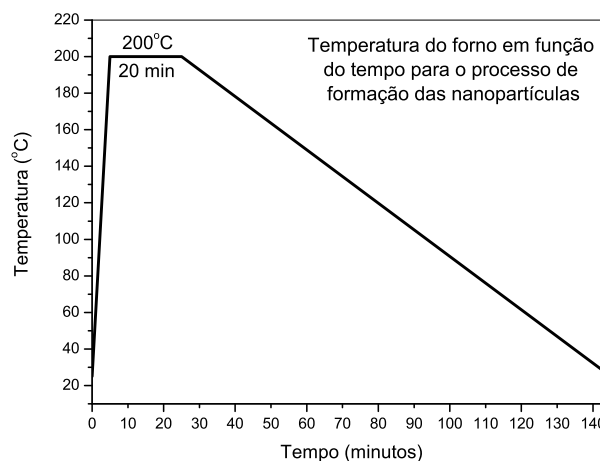


Figura 5.7: Gráfico ilustrando o procedimento de formação das nanopartículas de níquel.

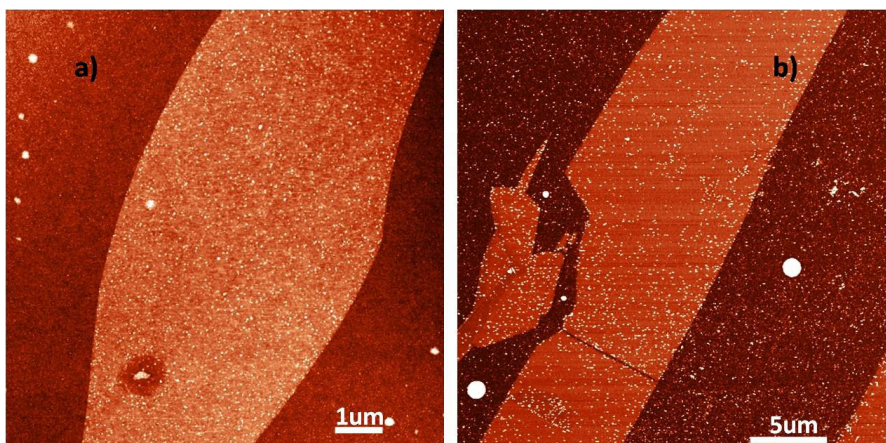


Figura 5.8: Imagens de topografia de AFM de bicamadas de grafeno com inúmeras nanopartículas de níquel sobre suas superfícies.

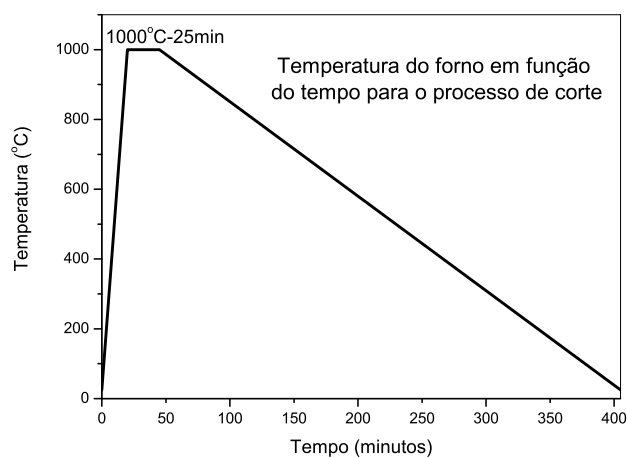


Figura 5.9: Gráfico ilustrando o procedimento do corte.

Os nossos primeiros resultados são os mostrados na Fig.5.10. As regiões mais escuras da imagem correspondem às áreas de menor altura, como o óxido de silício, enquanto as mais claras remetem regiões mais altas, como grafeno, grafeno de poucas camadas e nanopartículas ou sujeira. Reflexões ou mudanças de direções dos cortes em ângulos diferentes de 120° e 60° acontecem, obrigando a mudança de direção cristalográfica, assim, não existe preferência para as direções cristalográficas nestes cortes. Como mostrado na Fig.5.1, a cristalografia dos cortes em uma mesma direção *zigzag* ou *armchair*, só é preservada pela existência apenas de reflexões com ângulos de 60° e 120° . Observamos também o não cruzamento dos cortes, produzindo as regiões denominadas *constrictions* (estreitamentos). Nessa amostra não houve formação de nanofitas.

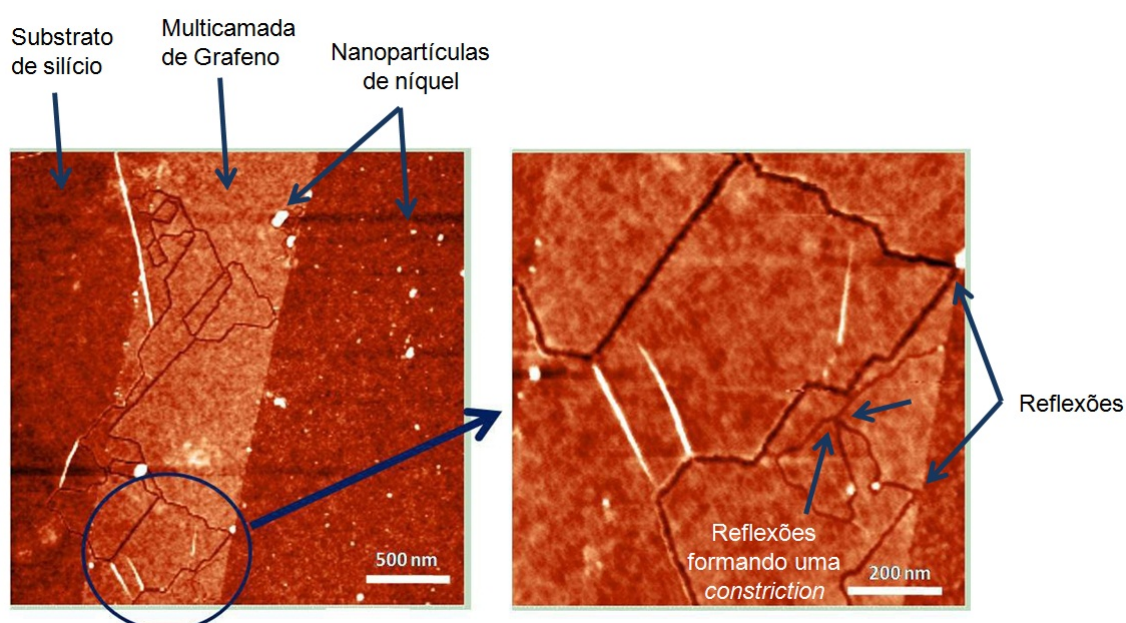


Figura 5.10: Imagens topográficas de AFM para cortes produzidos em uma multicamada de grafeno. A existência de ângulos diferentes de 120° e 60° indica que os cortes não se propagam exatamente nas direções cristalográficas.

Na Fig.5.11, onde são mostradas imagens obtidas no AFM, vemos nas letras *a* e *b* um grafeno com cortes e nas letras *c* e *d* as imagens de uma bicamada de grafeno, também com cortes. Em e) um esquema para observar que uma nanofita é formada por dois cortes paralelos e uma *constriction* é formada pelo encontro de um corte com uma reflexão. Em algumas regiões notamos que as partículas parecem fazer curvas, criando cortes confusos, sem formas determinadas. Ainda assim é possível identificar a presença de nanofitas, formas triangulares e *constrictions* (estreitamentos).

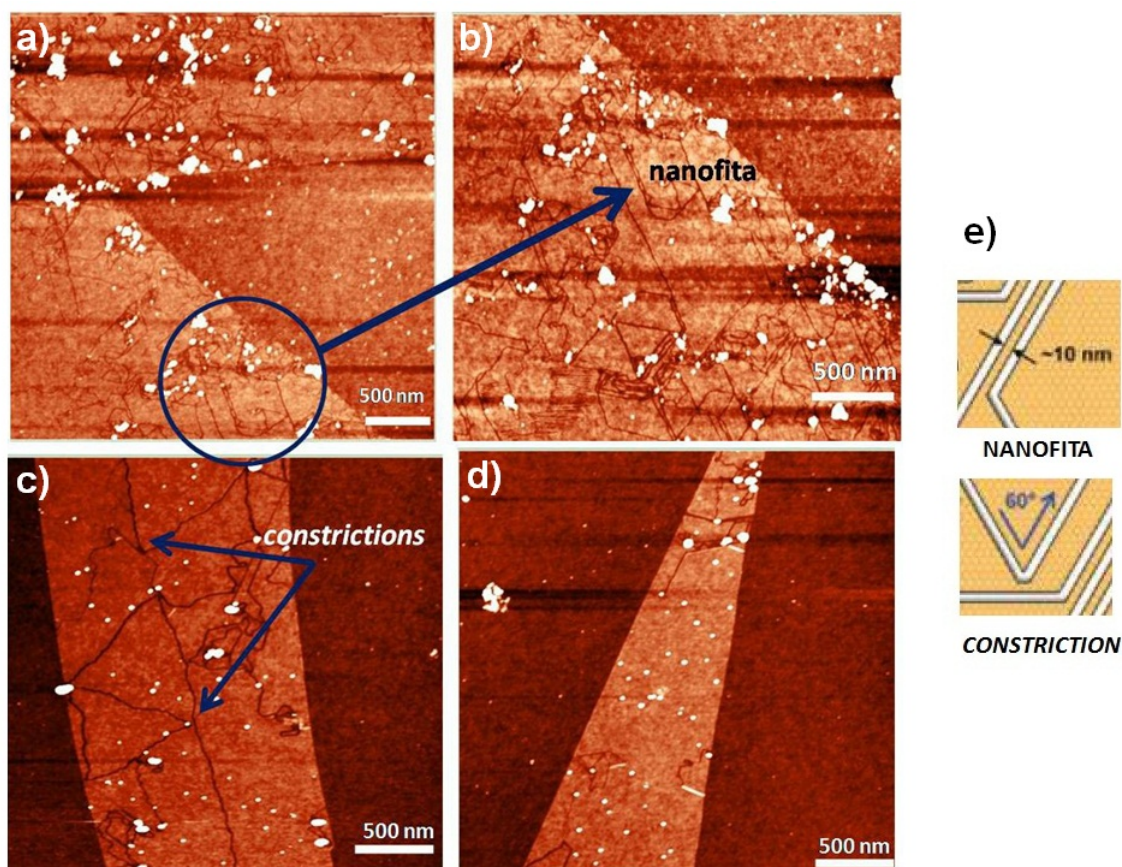


Figura 5.11: Imagens de topografia de AFM para cortes produzidos em uma monocamada (a-b) e uma bicamada (c-d). Em e) um esquema para observar que uma nanofita é formada por dois cortes paralelos e uma *constriction* é formada pelo encontro de um corte com uma reflexão.

Ao longo do trabalho de L.C.Campos [39] ele encontrou algumas dificuldades pois em certos regimes ao tentar cortar o grafeno ele verificou o crescimento de nanotubos catalisados pelas próprias nanopartículas de níquel. Para entender melhor este problema podemos analisar o diagrama de fases entre o carbono (C) e o níquel (Ni) da Fig. 5.12. Nele é mostrado a existência de apenas duas fases entre esses materiais, sobre alta concentração de Ni. Em branco e à esquerda, temos uma fase binária composta por C (grafite) mais Ni metálico. Esta fase descreve o crescimento de nanotubos de carbono, pois é uma região de supersaturação, onde qualquer carbono absorvido é expelido pelas nanopartículas. Por outro lado, se analisarmos à direita do diagrama, mostrado na cor azul, podemos entender o processo de realização de cortes no grafite (ou grafeno). Se uma nanopartícula permanecer nesse lado do diagrama de fases, ela poderá absorver carbono sem que este seja expelido e possa reagir com o gás hidrogênio. O grande truque para que o processo de corte aconteça em monocamadas é manter as partículas na região de não saturação do diagrama de fases (região azul). Obviamente existem dificuldades em se fazer isso. Essas dificuldades se devem ao fato do próprio processo de corte ser uma fábrica de gás metano e de que as partículas que cortam o grafeno são muito pequenas, com diâmetro

($d < 10\text{nm}$) e tornam-se facilmente saturadas ao capturarem metano. Todos os cuidados de limpeza que tentam extrair ao máximo a matéria orgânica do substrato são, portanto, procedimentos que visam evitar a supersaturação das nanopartículas.

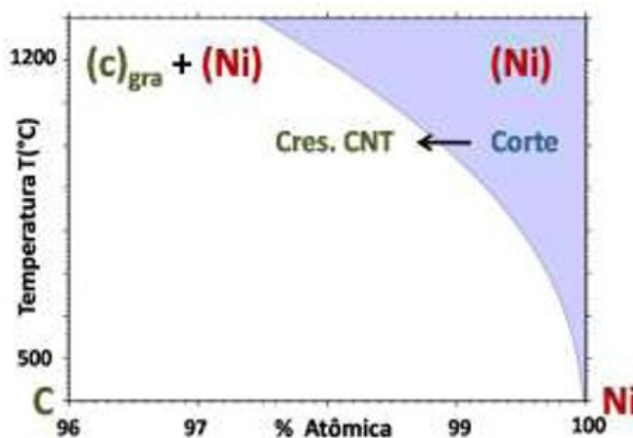


Figura 5.12: Diagrama de fases C-Ni. A região azul descreve uma única fase composta por Ni metálico com carbono intersticial. Nanopartículas pequenas que pertençam a essa fase podem cortar as folhas de grafeno. A fase branca mostra a região de supersaturação das nanopartículas de Ni. Esta fase é binária, sendo formada por Ni metálico e carbono grafite (ou nanotubo ou grafeno)

A fim de tentar contornar este problema de formação de nanotubos escolhemos um novo metal, a platina (Pt), como nanopartícula catalisadora do corte. Este metal, a princípio, não catalisa nanotubos, portanto ele seria uma boa escolha. Além disso, não há registro na literatura de corte em grafenos por hidrogenação catalítica através da platina, assim este trabalho é pioneiro.

5.3 Cortes com nanopartículas de Platina

5.3.1 Nanopartículas já formadas

Os cortes com nanopartículas de platina (Pt) foram feitos de duas maneiras. Para a primeira delas, as nanopartículas foram enviadas já formadas e dissolvidas em tolueno pelo professor Aldo José Gorgatti Zarbin da Universidade Federal do Paraná (UFPR). As nanopartículas foram obtidas pela redução do cloreto $\text{H}_2\text{PtCl}_6(l)$ e passivadas por dodecanotiol ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{S}$), garantindo estabilização e dispersão em tolueno [56]. Elas são extremamente pequenas, possuindo um diâmetro médio menor do que 5nm . A solução original, cedida pelo Prof. Aldo, era extremamente escura e concentrada e o primeiro passo foi diluí-la de forma a encontrar uma baixa concentração das nanopartículas pelo substrato. Para tanto realizamos medidas de AFM e obtivemos uma boa dispersão a partir de uma diluição de

5000 vezes da solução original. A possibilidade de controlar a densidade de partículas na amostra pela simples diluição da solução é certamente uma grande vantagem em relação ao uso de nanopartículas de níquel. Dessa forma as amostras obtidas são mais limpas (já que não há resíduo de sal) e a densidade de cortes é portanto mais controlada.

Com estas nanopartículas era possível pular a etapa de formação das partículas e ir direto para o processo do corte. Após a limpeza do substrato de Si/SiO₂, esfoliação e limpeza da cola, basta pingar a solução que contém as nanopartículas, formar o filme fino no *spinner* e secar na chapa quente a 100° durante 10 minutos para que o tolueno evapore. O processo de corte de monocamadas de grafeno com nanopartículas de platina ainda não foi relatado na literatura, como mencionado na sessão anterior, e iniciamos esse estudo sem nenhuma referência sobre qual seria a temperatura ideal para o início dos cortes.

A primeira tentativa foi aquecer a amostra no forno tubular da Fig. 5.3, com fluxo contínuo de Ar : H₂ (850 : 150 sccm) a 500°C (em taxa de aquecimento de 50°C/min), permanecendo em 500°C durante 25 minutos. Esta primeira escolha remete o fato de que a 500°C o grupo dodecanotiol já teria se soltado da nanopartícula, possibilitando o processo de cortes, que na realidade não ocorreu. Um teste subsequente foi realizado a 800°C, também sem sucesso. O diagrama de fase C-Pt esclarece melhor essa situação e está ilustrado na Fig.5.13. Nota-se que somente à altas temperaturas (acima de 900°C) haverá a dissolução dos átomos de carbono por partículas de platina. Baseados nessas informações resolvemos adotar a temperatura de 1000°C para a realização dos cortes, que finalmente ocorreram. Podemos observar os cortes por Microscopia de Força Atômica, como mostrado na Fig.5.14.

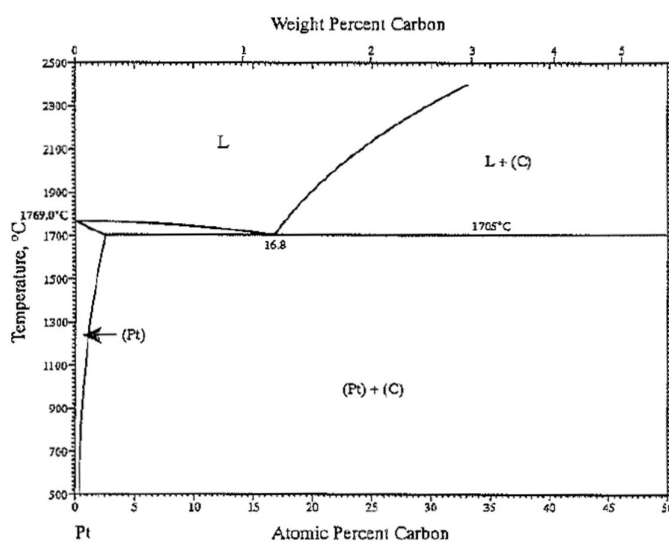


Figura 5.13: Diagrama de fases carbono-platina.

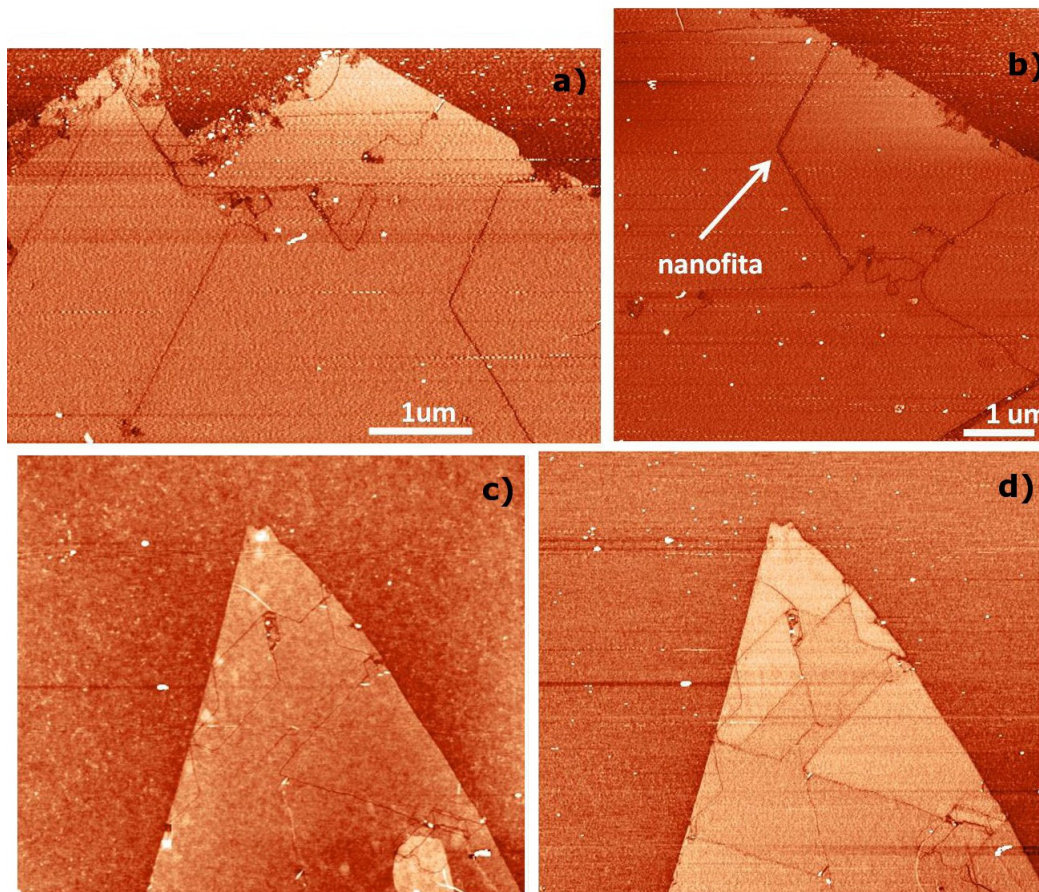


Figura 5.14: Cortes produzidos em monocamadas de grafeno a partir de nanopartículas de platina. Em a) e b) são apresentadas imagens de fase dos primeiros cortes produzidos, bastante finos e mais retos. Em c) imagem de topografia de outro grafeno. Os cortes são tão finos que dificultam a visualização sendo necessário analisar a imagem da fase, como mostrado em d).

Para estudar melhor o corte espectros Raman foram adquiridos antes e depois do procedimento do corte. Através deles podemos mostrar que o nosso grafeno esfoliado apresenta quase nenhum defeito, pois a banda D deste espectro (antes do corte) não aparece, ver Fig.5.15. Porém durante o corte, os defeitos aparecem naturalmente e como consequência a banda D surge, ver Fig.5.16.

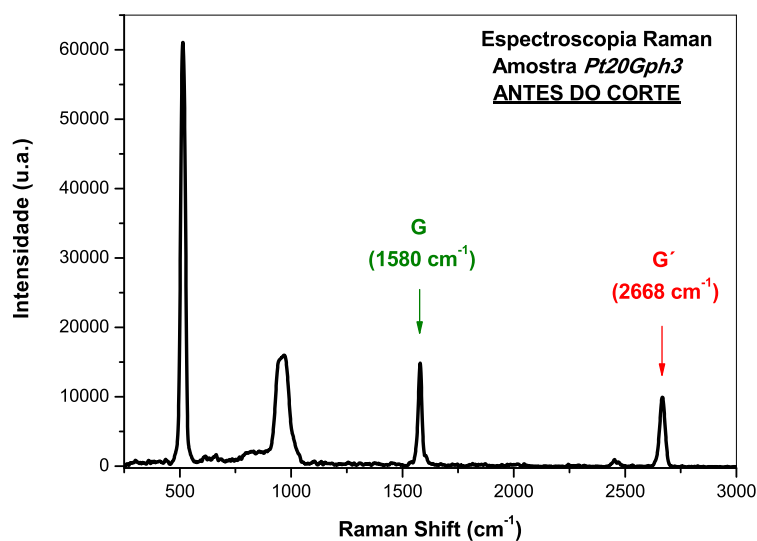


Figura 5.15: Espectro raman da amostra *Pt20Gph3* antes do procedimento de corte.

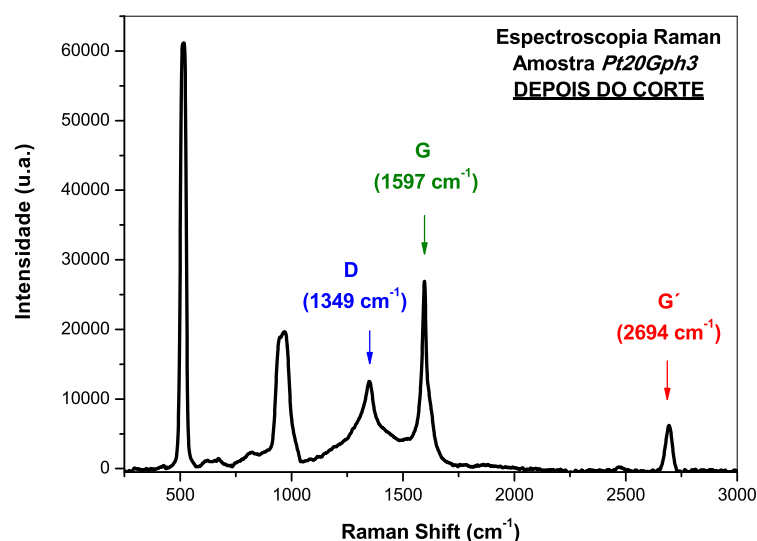


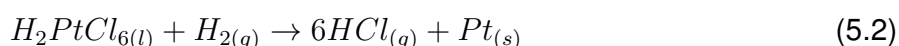
Figura 5.16: Espectro raman da amostra *Pt20Gph3* após o procedimento de corte.

As nanopartículas enviadas pelo Prof. Aldo mostraram um grande potencial para corte de grafenos e grafenos de poucas camadas, com cortes estreitos e pouco densos, possibilitando a deposição de contatos elétricos para uma futura medição das nanofitas ou *constrictions*. Porém ao longo do nosso experimento notamos que ao passar do tempo as nanopartículas em solução se aglomeravam e o solvente (tolueno) envelhecia contaminando nossas amostras. O Prof. Aldo gentilmente nos enviou mais frascos com soluções novas contendo as nanopartículas, entretanto este fato se repetiu algumas vezes. Para que este problema fosse superado, resolvemos formar nossas próprias nanopartículas de

platina através da redução do cloreto, assim como realizado com as nanopartículas de níquel.

5.3.2 Nanopartículas formadas pela redução do cloreto

A fabricação das nanopartículas de platina (Pt) pela redução do cloreto *hydrogenhexachloro platinato (IV)* ($H_2PtCl_{6(l)}$) é similar àquela das nanopartículas de níquel mencionadas na sessão 5.2. Uma solução de ($H_2PtCl_{6(l)}$) em tolueno é preparada, usando o surfactante *tetraoctylammonium bromide* ($C_{32}H_{68}BrN$). Para que o cloreto se dissolva em tolueno é necessário o surfactante, ou tensoativo, pois o cloreto é uma molécula polar enquanto o tolueno um solvente apolar, assim a molécula de $C_{32}H_{68}BrN$ que tem uma parte polar e outra apolar interage com as duas diferentes moléculas, tornando possível a preparação de uma solução de ambas. Com a solução pronta ela é depositada em uma amostra que já tenha passado pelo processo de limpeza do silício, esfoliação e limpeza da cola. Com a ajuda do *spinner* um filme fino é formado e na chapa quente a 100° por 10 minutos elimina-se o tolueno. Após este processo a amostra é levada ao forno tubular para ser submetida às condições de formação das nanopartículas como descrita na sessão 5.2 e detalhada no gráfico da Fig.5.7. Neste momento ocorre a formação das nanopartículas evidenciada pela reação química mostrada na Eq.5.2. Acertamos a concentração da solução para que a densidade das nanopartículas formadas fosse pequena. Vários teste foram feitos para tanto e o melhor resultado é mostrado na Fig.5.17, neste caso as nanopartículas tinham em média um diâmetro de 4, 5nm.



Com a concentração de nanopartículas otimizadas foi possível começar a realizar o procedimento de corte. Seguimos o mesmo padrão dos cortes anteriores para o níquel e o das nanopartículas de platina enviadas pelo Prof. Aldo. Ver sessões 5.2 e 5.3.1 e gráfico da Fig.5.9. Entretanto neste momento tornou-se interessante começar a variar algum parâmetro para entender melhor o mecanismo do corte. Escolhemos variar o fluxo de gás hidrogênio (H_2) exposto durante o procedimento do corte, pois como este gás aparece na reação química de hidrogênção catalítica, ver Eq.5.3, ele deverá ser fundamental para que o corte ocorra e variando o seu fluxo, espera-se alguma modificação nos cortes. Este estudo ainda não havia sido apresentado por nenhum trabalho na literatura, portanto nossos resultados são inéditos.



Começamos então uma série em que o fluxo de hidrogênio (H_2) fosse variado. Escolhemos os seguintes valores para o fluxo: $0sccm$, $20sccm$, $150sccm$ e $250sccm$. Os resultados obtidos para cada um destes serão mostrados em sequência.

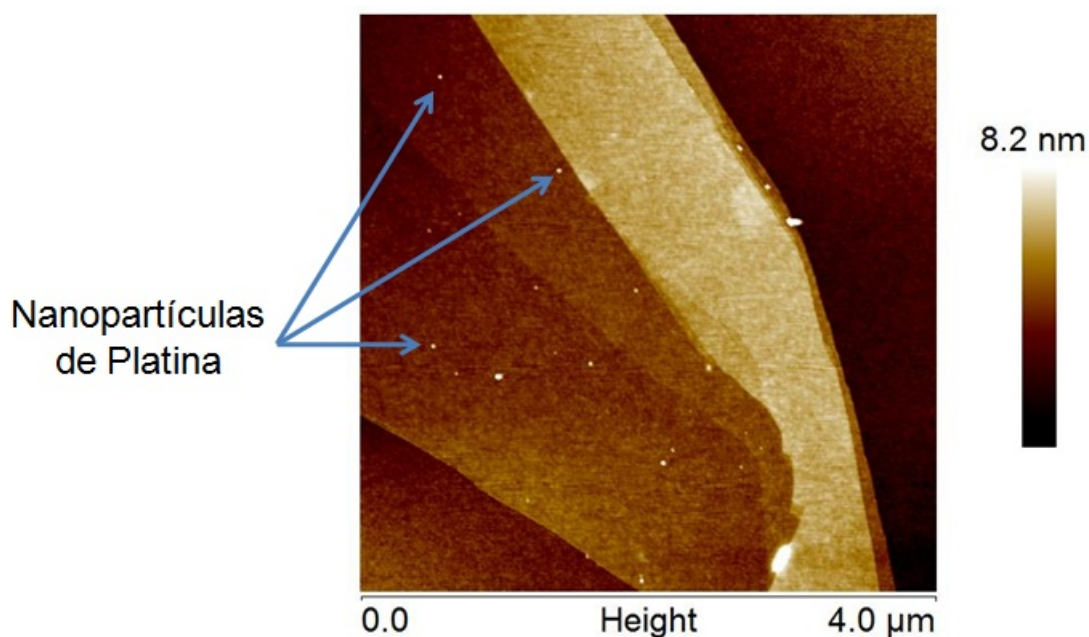


Figura 5.17: Imagem topográfica de AFM da amostra Pt46, mostrando a baixa densidade de nanopartículas formadas pela redução do cloreto.

Fluxo de $H_2 = 0$ scm

As amostras submetidas ao processo de corte sem fluxo de hidrogênio não apresentaram quase nenhum corte. Nas imagens de AFM, ver Fig.5.18, podemos notar estruturas que se assemelham a nanotubos de carbono. Para verificar este fato realizamos uma medida no Microscópio Eletrônica de Varredura (MEV) do Centro de Microscopia da UFMG. Pelas imagens, ver Fig.5.19, não foi possível afirmar se são tubos ou fibras, porém confirmamos serem compostos de carbono, pois ao aumentar significativamente a potência do feixe de elétrons do microscópio, a estrutura desapareceu, restando apenas a nanopartícula, ver Fig.5.20. Indicando, assim, que o carbono sublimou.

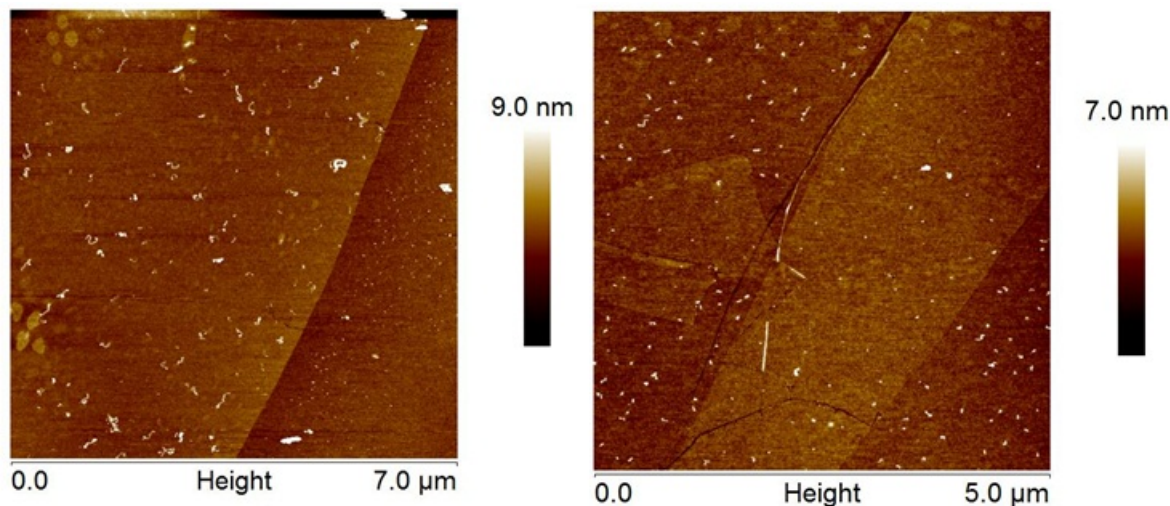


Figura 5.18: Imagem de topografia de AFM da amostra Pt55 a qual foi submetida ao procedimento de corte sem fluxo de hidrogênio.

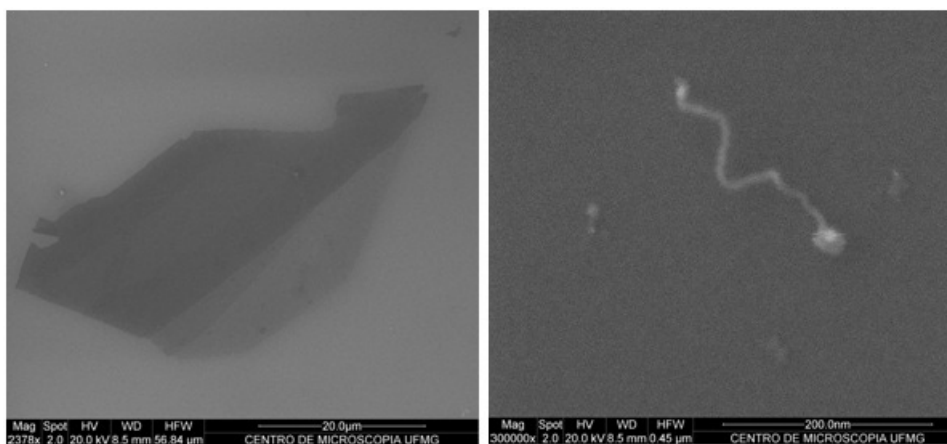


Figura 5.19: Imagens de MEV da amostra Pt55. À esquerda mostrando o grafeno e à direita, a estrutura de carbono com a nanopartícula na extremidade.

Nota-se também que as nanopartículas aumentaram significativamente o seu tamanho, em média, após o procedimento de corte elas possuem 21nm de diâmetro. Lembrando que o diâmetro inicial, antes do corte, era de 4,5nm. Indicando uma aglomeração das partículas e/ou uma saturação de carbono nestas.

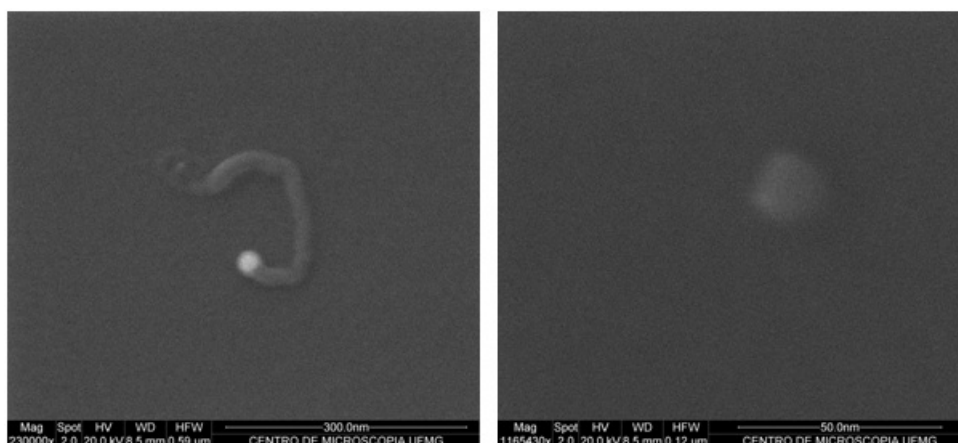


Figura 5.20: Imagens de MEV da amostra Pt55. À esquerda mostrando a estrutura de carbono com a nanopartícula na extremidade e à direita, somente a nanopartícula após a sublimação do carbono.

Fluxo de $H_2 = 20\text{sccm}$

Aumentando um pouco o fluxo de hidrogênio, os cortes aparecem. Porém eles não são cristalográficos e há muitas estruturas de carbono em cima do grafeno o que torna difícil a obtenção de uma imagem nítida de AFM na qual se poderiam distinguir os cortes, ver Fig.5.21 e Fig.5.22. Desta vez o aumento do tamanho das nanopartículas foi menor, do diâmetro médio inicial 4,5nm para um diâmetro final de aproximadamente 12nm. Dessa forma, as partículas se aglomeraram menos e além disso houve menos saturação de carbono.

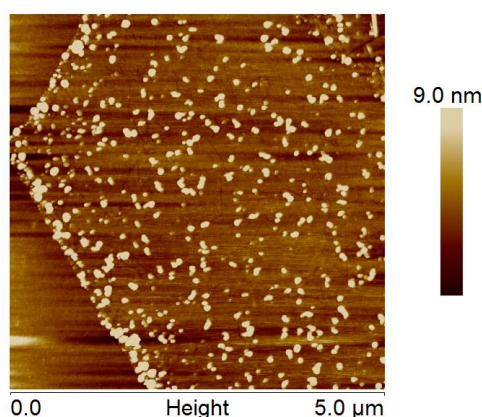


Figura 5.21: Imagem de topografia de AFM da Amostra Pt56 mostrando alguns cortes e muitas estruturas altas de carbono.

Novamente, uma análise de MEV foi feita para verificar as estruturas altas e obteve-se o mesmo resultado. Estruturas compostas de carbono com nanopartícula na extremidade foram encontradas, assim como mostrado na Fig.5.23 e na Fig.5.24.

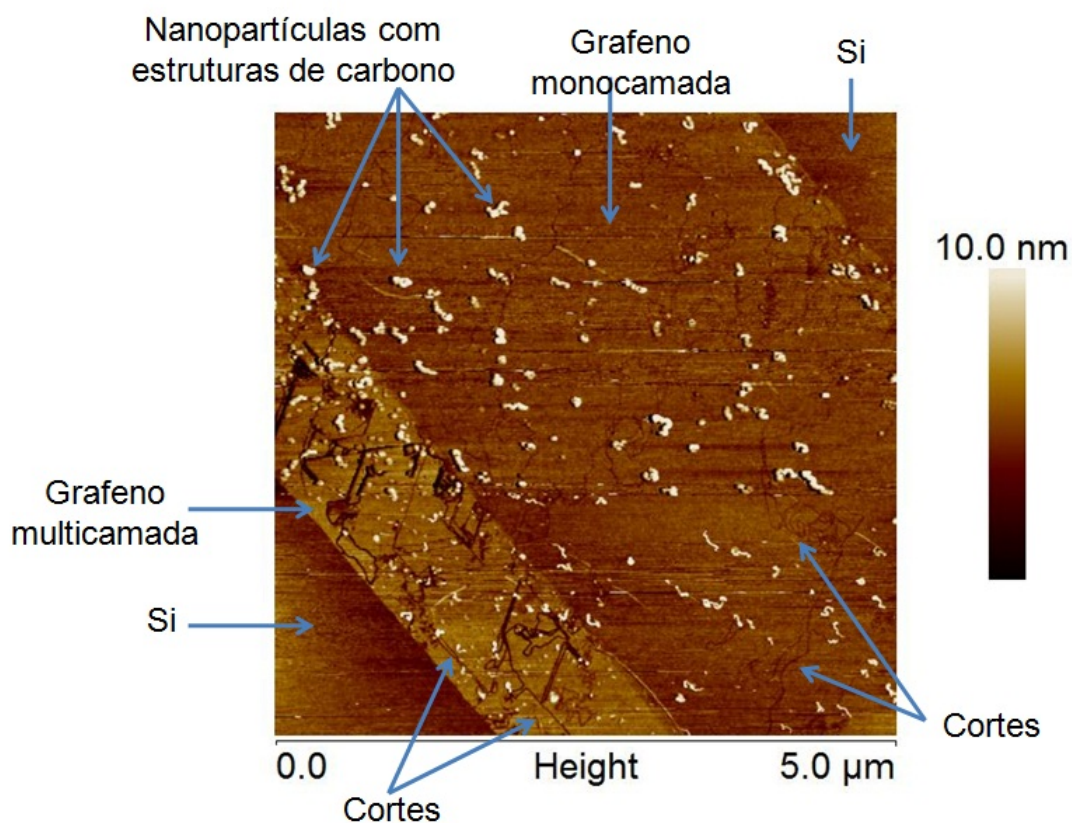


Figura 5.22: Imagem de topografia de AFM da Amostra Pt57 mostrando cortes não cristalográficos e estruturas altas de carbono.

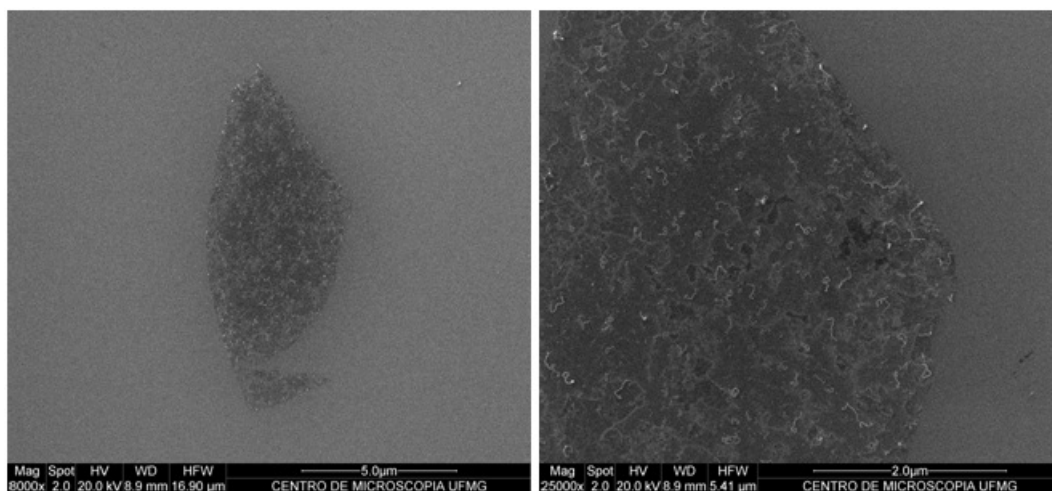


Figura 5.23: Imagens de MEV da amostra Pt56. À esquerda mostrando o grafeno e à direita, uma ampliação na extremidade direita do grafeno.

Podemos observar que só há formação destas estruturas em cima do grafeno como mostrado na Fig.5.25 e que o silício permanece limpo. Uma explicação para este fato é que a fonte de carbono para as nanofibras provém do grafeno e que as nanopartículas ativadas se encontram apenas em cima do grafeno.

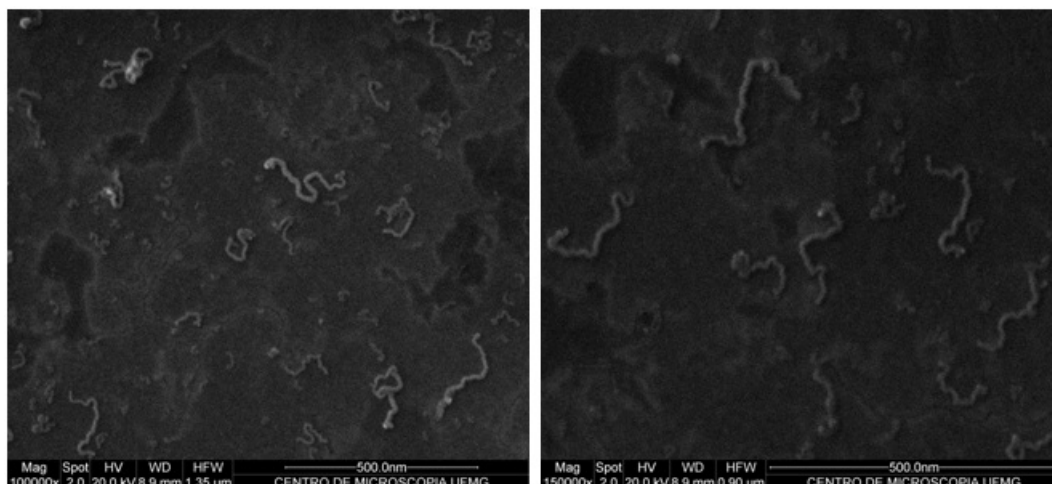


Figura 5.24: Imagens de MEV da amostra Pt56. Estruturas de carbono com a nanopartícula na extremidade.

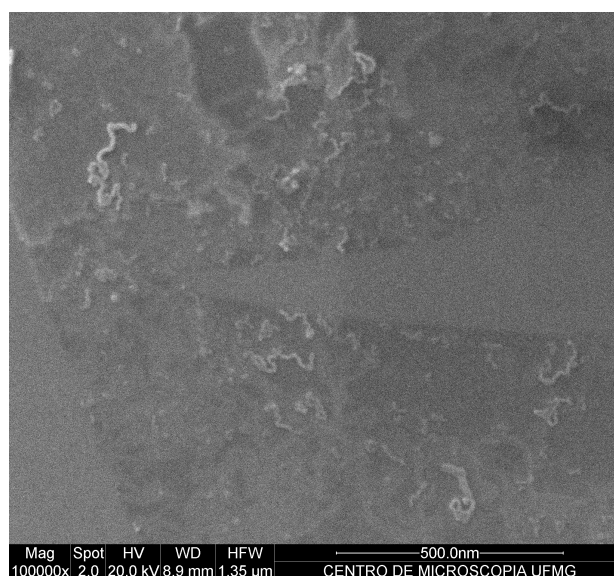


Figura 5.25: Imagem de MEV da amostra Pt56; mostrando que só há formação das estruturas em cima do grafeno.

Fluxo de $H_2 = 150\text{sccm}$

Aumentamos significadamente o fluxo de hidrogênio e chegamos então a 150sccm. Neste caso, as imagens do Microscópio de Força Atômica (AFM) mostram grafenos muito mais limpos, ou seja, sem grande número de estruturas de carbono, ou aglomerações de nanopartículas. Os cortes se tornam mais nítidos e bem mais cristalográficos. Nota-se a presença de ângulos de 60° e 120° , um triângulo visto na Fig.5.26 e também algumas reflexões como nas Fig.5.27 e Fig.5.28.

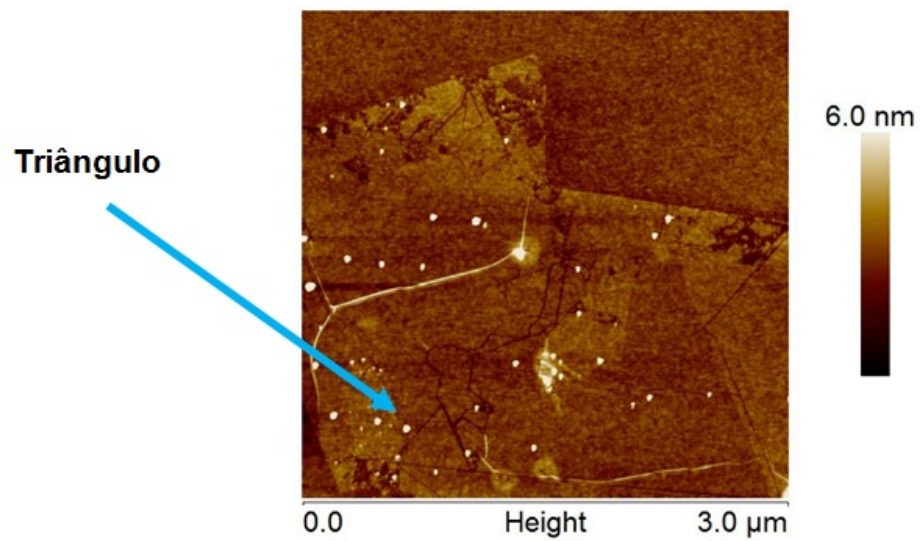


Figura 5.26: Imagem de topografia de AFM da amostra Pt46 mostrando cortes cristalográficos e a formação de um triângulo no canto esquerdo inferior.

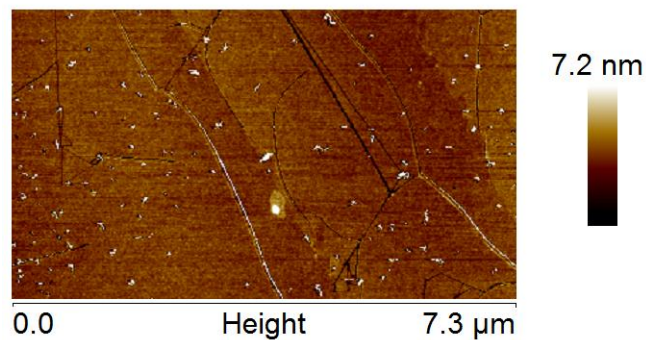


Figura 5.27: Imagem de topografia de AFM da amostra Pt46 mostrando cortes cristalográficos.

Porém, as estruturas de carbono ainda voltaram a aparecer e por isso medidas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) foram realizadas, ver Fig.5.29. Observa-se um resultado parecido com os anteriores.

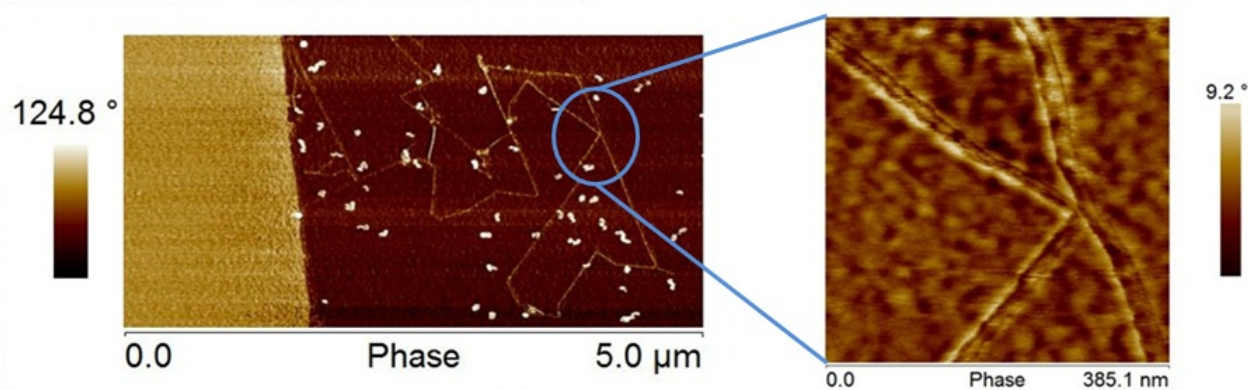


Figura 5.28: Imagens de fase de AFM da amostra Pt46 com cortes cristalográficos e à esquerda uma ampliação da reflexão mostrando que os cortes não se encontram.

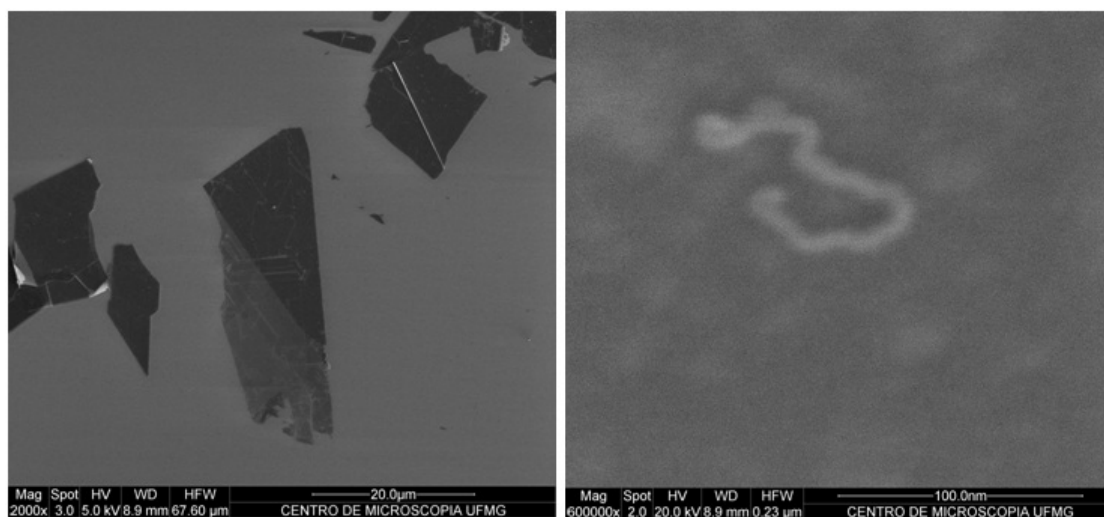


Figura 5.29: Imagens de MEV da amostra Pt46. À esquerda mostrando uma monocamada de grafeno e à direita, a estrutura de carbono com a nanopartícula na extremidade.

Fluxo de $H_2 = 250\text{sccm}$

Aumentando o fluxo de H_2 um pouco mais, por fim para 250sccm , os cortes ficaram muito mais cristalográficos. As figuras geométricas como triângulos e reflexões são, agora, frequentemente encontradas, ver Fig.5.30 e Fig.5.31. Nestas figuras vemos alguns círculos mais claros, que remetem a superfícies mais altas. Estas estruturas são grafites bem pequenos que ficaram embaixo do grafeno durante a esfoliação. A princípio neste processo as estruturas de carbono não aparecem mais, o que vemos são apenas as nanopartículas. Não foram feitas medidas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

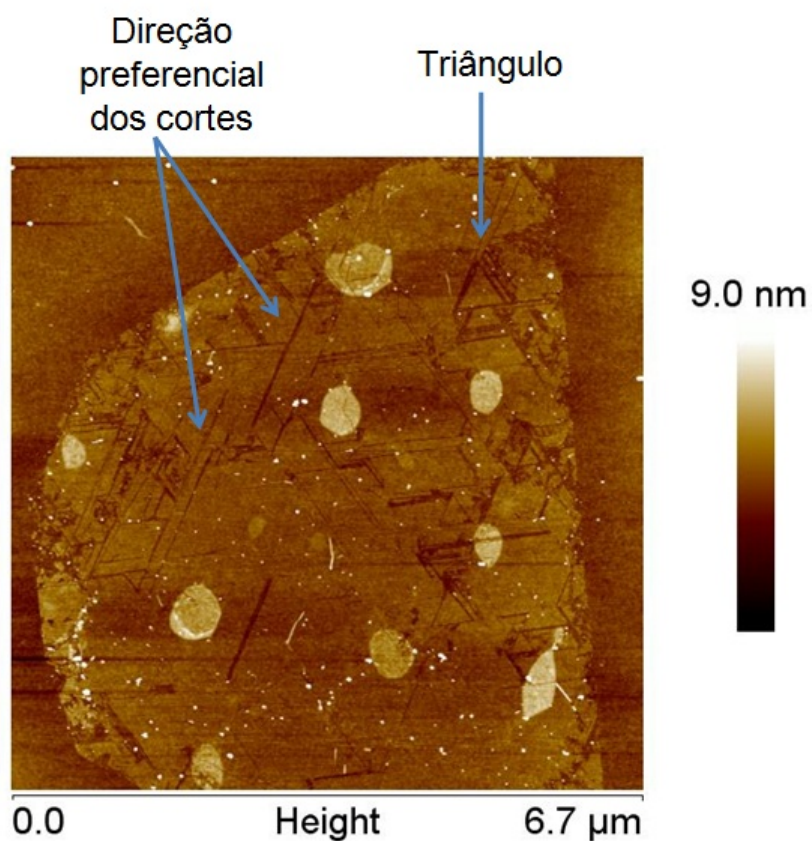


Figura 5.30: Imagem de topografia de AFM da amostra Pt58. Cortes cristalográficos com muitas figuras geométricas em uma monocamada de grafeno.

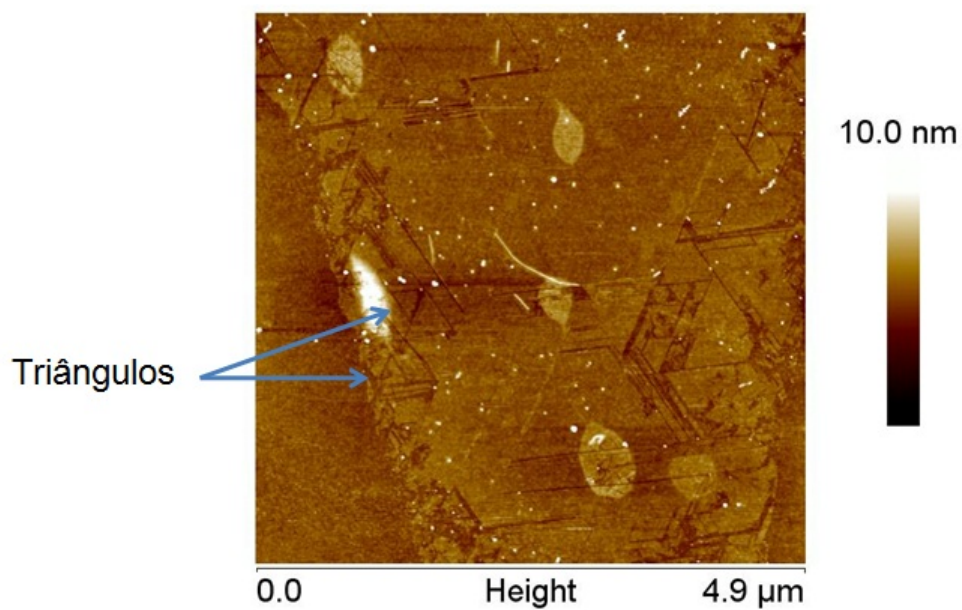


Figura 5.31: Imagem de topografia de AFM da amostra Pt58. Cortes cristalográficos em uma monocamada de grafeno.

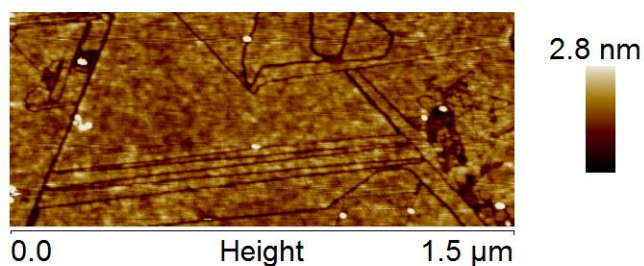


Figura 5.32: Imagem de topografia de AFM da amostra Pt58. Seguidas reflexões mostrando que o corte não se cruza.

Nestas condições também foi feita uma imagem de AFM de um grafite após o corte, mostrada na Fig.5.33. Esta imagem é bastante interessante, podemos observar no canto à esquerda inúmeras reflexões de um único corte devido a dois cortes paralelos, formando vários triângulos. Vemos também que os cortes no grafite podem se cruzar.

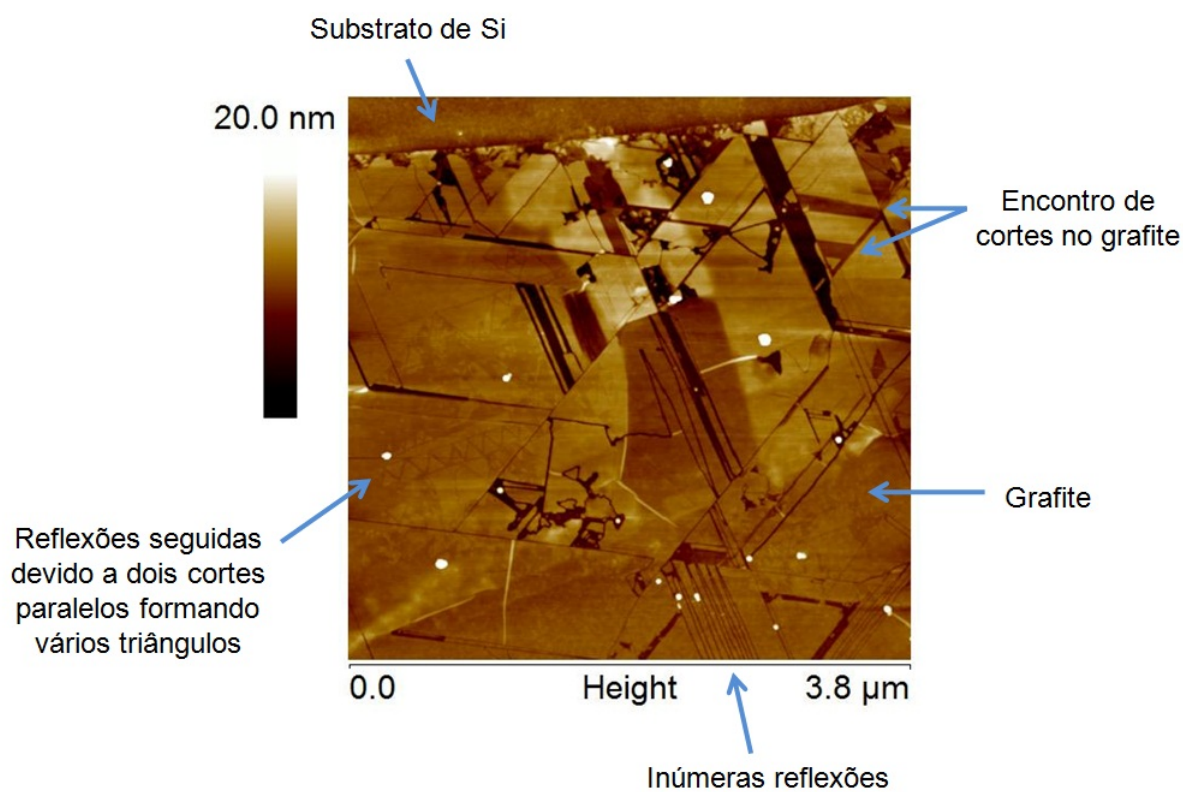


Figura 5.33: Cortes em um grafite, mostrando muitas reflexões, triângulos e também cortes que se cruzam.

5.4 Discussões

Desde 1974 estuda-se o mecanismo de hidrogenação catalítica do carbono. Inicialmente através do grafite e utilizando como catalisadores o níquel, a platina e o rutênio [33–36,57]. Após a descoberta experimental do grafeno em 2004 [12] estes estudos voltaram a receber uma maior atenção devido a sua grande aplicação na fabricação de nanofitas de carbono.

Enquanto as nanopartículas são formadas e aquecidas, elas adquirem um movimento browniano e têm como preferência se acomodar nas bordas, defeitos ou degraus do grafeno ou grafite. Estes locais são energeticamente mais favoráveis e são neles que se encontram os átomos de carbono mais reativos. Os cortes começam sempre nestes locais. [37,41,58]

Como o corte ocorre enquanto a nanopartícula se move em uma superfície amorfa de SiO_2 , a orientação cristalográfica não poderá ser determinada por este substrato, mas sim pela interação entre a nanopartícula e a borda do grafeno. Na literatura afirma-se que, preferencialmente, a reação de hidrogenação ocorre nos átomos da borda *armchair* do grafeno enquanto a borda *zigzag* permanece intacta. Além da questão energética, pois para se retirar um átomo de carbono da borda *zigzag* são necessários $1,852eV$ enquanto da borda *armchair* apenas $0,518eV$ [38], podemos estudar qualitativamente esta preferência. Para tanto devemos ter o conhecimento de que a parte frontal da nanopartícula na realidade é facetada e não perfeitamente esférica, tendo assim o que chamamos de sítios. Para que o corte ocorra na direção *armchair* são necessárias reações em três sítios diferentes, já na direção *zigzag* são necessárias em apenas dois sítios, como mostrado na Fig.5.34 [33]. É importante destacar que os sítios que cortam na direção *armchair* reagem com átomos de uma borda *zigzag* e vice-versa. Vimos logo acima que para deixar uma borda intacta deve-se reagir com a borda cristalográfica do outro tipo. Se tomarmos como exemplo a direção *zigzag* e a reação ocorrer nos sítios B_2 e B_3 , o corte continuará seguindo a sua direção inicial, porém se a reação ocorrer em B_1 e B_2 haverá uma reflexão de 120° mantendo a cristalografia do corte, ou seja, a direção *zigzag*. Para nanopartículas grandes o número de sítios aumenta, elevando assim a possibilidade de sofrer reflexões em direções aleatórias [33]. Para este tamanho, então, podemos nos deparar com cortes em curvas e sem direção cristalográfica definida, como visto nas nossas amostras com nanopartícula de níquel para grafeno de poucas camadas.

As nanopartículas nas temperaturas trabalhadas são compostas de um núcleo sólido e uma casca fundida a qual se adere ao grafeno. A situação energeticamente mais estável é aquela em que a nanopartícula tem a maior superfície de contato possível com o grafeno, assim ela se encontra esfericamente assimétrica. Dessa maneira podemos compreender porque a nanopartícula se movimenta pelo grafeno enquanto o corta. Os átomos de carbono são retirados devido a reação de hidrogenação catalítica e para tentar manter o máximo de contato com as bordas do grafeno, a nanopartícula se move deixando para

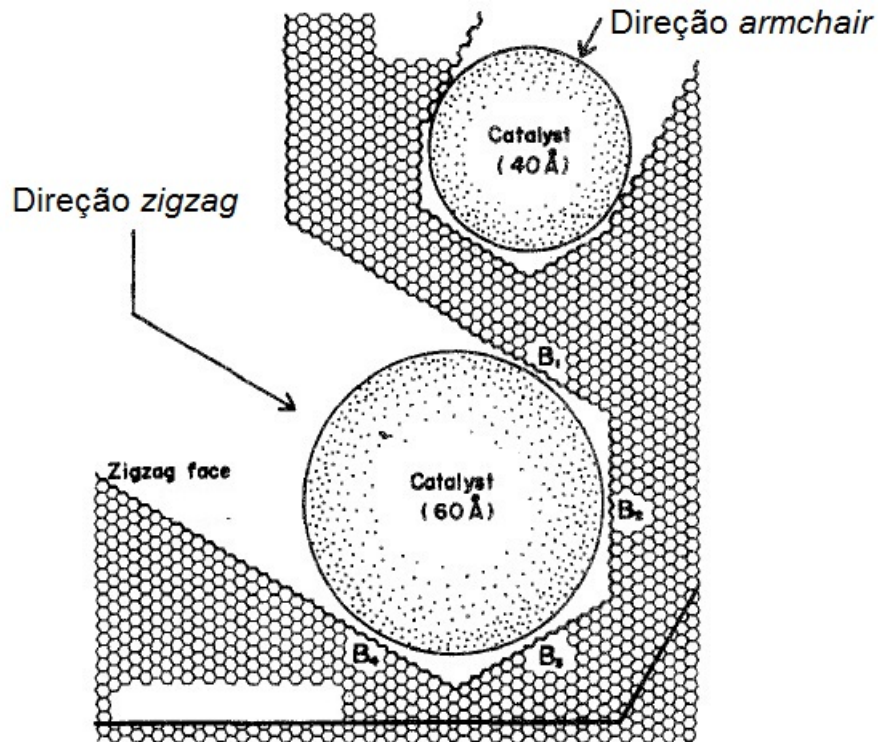


Figura 5.34: Modelo esquemático do corte mostrando a diferença entre as duas direções cristalográficas. Para que o corte ocorra na direção *armchair* são necessárias reações em três sítios diferentes nos carbonos da borda *zigzag*, já na direção *zigzag* são necessárias em apenas dois sítios da direção *armchair*. [33]

trás o caminho dos cortes [59]. Portanto ela também evitará cruzar outros cortes ou ao encontrar uma borda será refletida, já que naquele local não há carbonos para que ela possa se interagir, este é o fenômeno das reflexões observado na Fig.5.28, Fig.5.32 e Fig.5.33.

Uma discussão favorável a este contexto diz respeito ao verdadeiro local da nanopartícula onde ocorre a reação de formação do gás metano. Alguns autores afirmam que o gás hidrogênio (H_2) se dissocia na nanopartícula e os átomos se movem até a interface partícula-carbono onde acontece a produção de CH_4 , como detalhado na Fig.5.35-a [34,41]. Outros, no entanto, acreditam que o carbono se dissocia na nanopartícula e se difunde até a superfície onde ocorre a formação do gás metano, ver Fig.5.35-b [35,36,38,39]. Porém ainda não se tem uma conclusão em relação a qual dos dois mecanismos acontece de fato. [59]

A formação de nanotubos ou fibras de carbono se deve à supersaturação de átomos de carbono na nanopartícula e assim ela começa a os expelir na forma de tubos ou fibras [1]. As causas deste acúmulo podem ter origens diferentes como por exemplo contaminantes orgânicos, provenientes da cola e de outras fontes. Outro fator é o próprio gás metano (CH_4) produzido durante o corte, se sua quantidade for grande e poucas nanopartículas estiverem presentes, o carbono do CH_4 começa a dissociar nas nanopartículas e as torna saturadas de carbono.

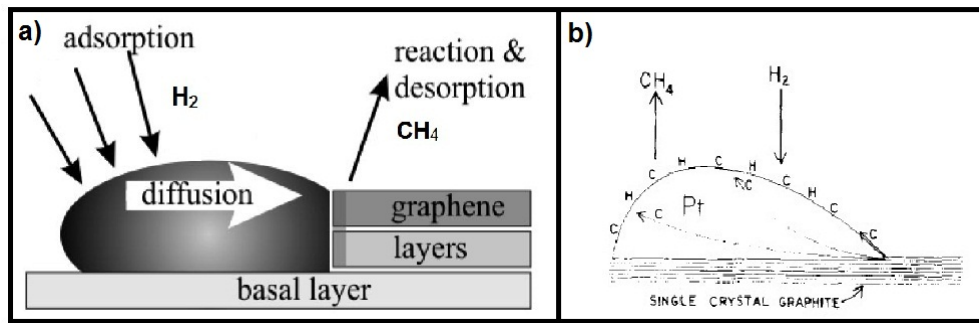


Figura 5.35: a) Esquema da teoria que afirma ser o gás hidrogênio que se dissocia na nanopartícula e a formação do gás metano ocorre na interface partícula-carbono. (Adaptado) [41] b) Esquema mostrado pelos autores que afirmam que o carbono se dissocia na nanopartícula e a formação do gás metano ocorre em sua superfície. [36]

Em nosso trabalho tendemos para a teoria de que o carbono se dissolve na nanopartícula e se não encontrar H_2 na superfície começa a se acumular até que a nanopartícula os expulse formando as fibras de carbono. Ver esquema da Fig. 5.36. Comprovamos este fato observando as imagens de corte com nenhum ou pouco fluxo de gás hidrogênio, como por exemplo mostrado na Fig.5.18, Fig.5.21 e Fig.5.22.

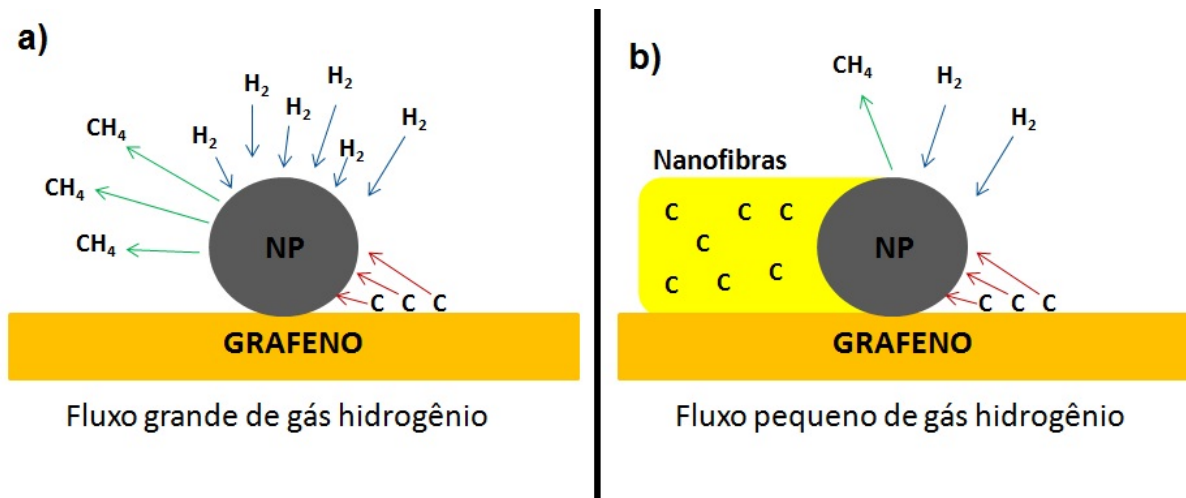


Figura 5.36: Esquema detalhando a) Situação em que o fluxo gás hidrogênio presente no experimento é alto. b) Situação em que há pouco gás hidrogênio presente na atmosfera do experimento.

Nossa série de variações do fluxo do gás hidrogênio (H_2) mostra um fato importante, a quantidade deste gás determina como será a reação de hidrogenação catalítica. Se o fluxo é nulo, a reação praticamente não ocorre, todo carbono dissolvido na nanopartícula de platina se acumula e é expelido formando as estruturas de carbono encontradas. Quando aumentamos um pouco a quantidade de H_2 presente na atmosfera (20sccm), os cortes começam a aparecer. Porém o carbono ainda se acumula muito nas nanopartículas, pois ainda não há gás hidrogênio suficiente para que a reação se complete, ou seja, para que o

carbono se ligue ao H_2 formando CH_4 . Assim, ao aumentarmos significativamente o fluxo de hidrogênio, para 150sccm , os cortes cristalográficos começam a aparecer. Neste caso notamos também a presença de formas geométricas e reflexões. Entretanto as estruturas de carbono ainda aparecem, mas em números bem menores. O fluxo final de H_2 , 250sccm , foi o que apresentou melhor resultado. Cortes cristalográficos, com muitas formas geométricas e reflexões. As estruturas de carbono aparentemente desapareceram, observamos somente as nanopartículas, Fig.5.30 e Fig.5.31. Neste caso a reação de hidrogenação parece ter acontecido por completo, ou seja, todo o carbono absorvido pela nanopartícula conseguiu reagir com o gás hidrogênio (H_2) formando CH_4 .

Capítulo 6

Conclusão

O objetivo deste trabalho foi otimizar a técnica de hidrogenação catalítica do grafeno, pois através deste método é possível obter nanofitas com bordas cristalográficas e com largura inferior a 20 nm. Contribuímos para a otimização estudando a influência da quantidade de gás hidrogênio durante o procedimento do corte.

Inicialmente, aprendemos as técnicas experimentais referentes ao procedimento de corte do grafeno utilizando nanopartículas de níquel. Para estudar outro catalisador que, a princípio não catalisaria nanotubos de carbono durante o corte, escolhemos as nanopartículas de platina. Através destas a maior parte do trabalho foi realizado.

Utilizando as nanopartículas de platina fornecidas pelo professor Aldo J.G. Zarbin (DQ-UFPR) melhoramos nossas figuras de corte, porém em certo ponto estes catalisadores tornaram-se inutilizáveis. Recorremos mais uma vez à formação da nanopartícula pela redução do cloreto, assim como havíamos procedido com o níquel. Após a otimização deste processo foi possível começar o estudo de variação do fluxo de gás hidrogênio, o qual nunca tinha sido citado anteriormente na literatura.

Para tanto foram escolhidos quatro fluxos diferentes: 0scm , 20scm , 150scm e 250scm . A análise detalhada das imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) revelaram que quando não há H_2 suficiente para a reação de hidrogenação catalítica ocorrer por completo, o carbono dissolvido na nanopartícula se acumula e é expelido em forma de fibras ou nanotubos. Quando a reação não acontece completamente nota-se também que os cortes são poucos e quase nunca cristalográficos. O fluxo de 250scm de H_2 nos rendeu os melhores resultados, com cortes cristalográficos e sem acúmulo de carbono na nanopartícula.

Nosso trabalho foi pioneiro ao utilizar a platina como catalisador de corte por hidrogenação catalítica em grafenos e grafenos de poucas camadas. Conseguimos otimizar o mecanismo do corte e com as figuras geométricas obtidas tais como triângulos, *constrictions* e nanofitas de grafeno é possível a realização de medidas elétricas, bastando a deposição de contatos elétricos. Podendo estudar assim novas propriedades do grafeno confinado. Além disso os cortes no grafeno podem ser utilizados como nanocanais ou nanoporos.

Referências Bibliográficas

- [1] Campos L.C. *Nanofios de óxido de zinco e nanofitas de grafeno: fabricação, estrutura e propriedades de transporte estrutura e propriedades de transporte (opto) eletrônico*. PhD thesis, Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.
- [2] F.Sols, F.Guinea, and A.H.Castro Neto. *Physical Review Letters*, 99:166803, 2007.
- [3] Y.-W.Son, M.L.Cohen, and S.G.Louie. Half-metallic graphene nanoribbons. *Nature*, 444:347, 2006.
- [4] M.Y.Han, B.Ozyilmaz, Y.B.Zhang, and et al. *Physical Review Letters*, 98, 2007.
- [5] P.N.Incze, G.Magda, K.Kamarás, and L.P.Biró. Crystallographically selective nanopatterning of graphene on SiO_2 . *Nano Research*, 3:110–116, 2009.
- [6] R.Yang, L.Zhang, Y.Wang, Z.Shi, D.Shi, H.Gao, E.Wang, and G.Zhang. An anisotropic etching effect in the graphene basal plane. *Advanced Materials*, pages 1–6, 2010.
- [7] L.P.Biró and P.Lambin. Nanopatterning of graphene with crystallographic orientation control. *Carbon*, 48:2877–2689, 2010.
- [8] D.V.Kosynkin, A.L.Higginbotham, and et al. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, 458:872, 2009.
- [9] L.Jiao, L.Zhang, X.Wang, G.Diankov, and H.Dai. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature*, 458:877, 2009.
- [10] Marcos Henrique Diniz Guimarães. *Aspectos eletrônicos e estruturais do grafeno e derivados: um estudo teórico-experimental*. Master's thesis, Departamento de Física, universidade Federal de Minas Gerais, 2010.
- [11] V.V.Brazhkin, A.G.Lyapin, and R.J.Hemley. *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*, 82:231, 2002.
- [12] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, and A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon. *Science*, 306(5696):666, 2004.
- [13] The nobel prize in physics 2010 - speed read. Jan 2011.
-

- [14] C. Soldano, A. Mahmood, and E. Dujardin. Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, 48(8):2127–2150, 2010.
- [15] A. Reina, S.Thiele, X.T. Jia, and et al. *Nano Research*, 2:509, 2009.
- [16] A. Reina, X.T. Jia, J. Ho, and et al. *Nano Letters*, 9:30, 2009.
- [17] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, and et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature*, 5, 2010.
- [18] Além-Mar Bernardes Gonçalves. *Crescimento, Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Grafeno Epitaxial*. PhD thesis, Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.
- [19] J. Hass, F. Varchon, J. Millan-Otoya, M. Sprinkle, N. Sharma, W. De Heer, C. Berger, P. First, L. Magaud, and E. Conrad. Why multilayer graphene on 4h-sic(0001) behaves like a single sheet of graphene. *Physical review letters*, 100(12):125504, 2008.
- [20] Y.-M. Lin, A. Valdes-Garcia, S.-J. Han, D.B. Farmer, I. Meric, Y. Sun, and et al. Wafer-scale graphene integrated circuit. *Science*, 332, 2011.
- [21] Y.-M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K.A. Jenkins, D.B. Farmer, H.-Y. Chiu, A.Grill, and et al. 100 – *ghz* transistors from wafer-scale epitaxial graphene. *Science*, 327, 2010.
- [22] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, and R.S. Ruo. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, 39(1):228, 2009.
- [23] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. 8.ed edition, 2005.
- [24] Thiago Grasio Mendes de Sá. *Crescimento de "multicadas"de grafeno epitaxial em substratos de SiC à pressão atmosférica*. Master's thesis, Departamento de Física, universidade Federal de Minas Gerais, 2011.
- [25] A.H.Castro Neto, F.Guinea, N.M.R.peres, K.S.Novoselov, and A.K.Geim. The eletronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81, 2009.
- [26] Thiago Grasio Mendes de Sá. *Crescimento de Grafeno por CVD em folhas de Co-bre*. Master's thesis, Departamento de Física, universidade Federal de Minas Gerais, 2011.
- [27] Y.W.Son, M.L.Cohen, and S.G.Louie. *Physical Review Letters*, 97:216803, 2006.
- [28] J.Fernandez-Rossier, J.J. Palacios, and L.Brey. *Physical Review*, 75:205441, 2007.
- [29] L.Yang, C.-H.Park, Y.-W.Son, M.L.Cohen, and S.G.Louie. *Physical Review Letters*, 99:186801, 2007.
- [30] A.K.Geim and K.S.Novoselov. *Nature Materials*, 6:183, 2007.
-

- [31] Y.-W.Son, M.L.Cohen, and S.G.Louie. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, 97:216803, 2006.
- [32] C.Stampfer, J.Güttinger, S.Hellmüller, F.Molitor, K.Ensslin, and T.Ihn. Energy gaps in etched graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, 102:056403, 2009.
- [33] A.Tomita and Y.Tamai. An optical microscopic study on the catalytic hydrogenation of graphite. *The Journal of Physical Chemistry*, 78:2254, 1974.
- [34] C.W.Keep, S.Terry, and M.Wells. Studies of the nickel-catalyzed hydrogenation of graphite. *Journal of Catalysis*, 66:451, 1980.
- [35] P.J.Goethel and R.T. Yang. Mechanism of graphite hydrogenation catalyzed by nickel. *Journal of Catalysis*, 108:356, 1987.
- [36] P.J.Goethel and R.T. Yang. Platinum-catalyzed hydrogenation of graphite: mechanism studied by the rate of monolayer channeling. *Journal of Catalysis*, 101:342, 1986.
- [37] S.S.Datta, D.R.Strachan, S.M.Khamis, and A.T.Charlie Johnson. Crystallographic etching of few layer graphene. *Nano Letters*, 8:1912, 2008.
- [38] L.Ci, Z.Xu, L.Wang, W.Gao, and et al. Controlled nanocutting of graphene. *Nano Research*, 1:116, 2008.
- [39] L.C.Campos, V.R.Manfrinato, J.D.Sanchez-Yamagishi, J.Kong, and P.J.Herrero. Anisotropic etching and nanoribbon formation in single-layer graphene. *Nano Letters*, 9:2600, 2009.
- [40] F.Shäffel, M.Wilson, A.Bachmatiuk, and et al. Atomic resolution imaging of the edges of catalytically etched suspended few-layer graphene. *ACS Nano*, 5:1975, 2011.
- [41] N.Severin, S.Kirstein, I.M.Sokolov, and J.P.Rabe. Rapid trench channeling of graphenes with catalytic silver nanoparticles. *Nano Letters*, 9:457, 2009.
- [42] J.Wang R.Wang, H.Gong, and et al. Cobalt-mediated crystallographic etching of graphite from defects. *Nano Micro small*, page 1, 2012.
- [43] M.S.Moldovan, H.Bulou, Y.J.Dappe, and et al. On the evolution of pt nanoparticles on few-layer graphene supports in the hight-temperature range. *The Journal of Physical Chemistry*, 116:9274, 2012.
- [44] Q.M.Ramasse, R.Zan, and U.Bangert. Direct experimental evidence of metal-mediated etching of suspended graphene. *ACS Nano*, 2012.
- [45] F.-Rossier and J.J.Palacios. Magnetism in graphene nanoislands. *Phys. Rev. Lett.*, 99:177204, 2007.
-

- [46] W.Wang, S.Meng, and E. Kaxiras. Graphene nanoflakes with large spin. *Nano Letters*, 8:241–245, 2008.
- [47] X.H.Lin, G.L.Liao, Z.R.Tang, and et al. Microsystem technologies-micro and nanosystems-information storage and processing systems. *The Journal of Physical Chemistry*, 15:317, 2009.
- [48] M. Pelletier. *Analytical applications of Raman spectroscopy*. Wiley-Blackwell, 1999.
- [49] D.L Mafra. *Dispersão de fônons na vizinhança do ponto de Dirac do grafeno por espalhamento Raman*. Master's thesis, Departamento de Física, universidade Federal de Minas Gerais, 2008.
- [50] C. Fantini. *Estudo de Elétrons e Fônons em Nanotubos de Carbono por Espalhamento Raman Ressonante*. PhD thesis, Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.
- [51] L. Malard. *Raman spectroscopy of graphene: probing phonons, electrons and electronphonon interactions*. PhD thesis, Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.
- [52] L.M. Malarda, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473:51–87, 2009.
- [53] Ana Paula Moreira Barboza. *Propriedades Eletromecânicas de Nanoestruturas por Microscopia de Varredura por Sonda*. PhD thesis, Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.
- [54] V. L. Mironov. *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*. 2004.
- [55] D. A. Bonnell. Wiley-VCH, 2001.
- [56] E.G.Castro, R.V.Salvatierram, and A.J.G.Zarbin. *Chemistry of Materials*, 2010.
- [57] R.T.K.Baker, R.D.Sherwood, and E.G.Derouane. Further studies of nickel/graphite-hydrogen reaction. *Journal of Catalysis*, 1982.
- [58] S.S.Datta. Wetting and energetics in nanoparticle etching of graphene. *Journal of Applied Physics*, 2010.
- [59] F.Schaffel, J.H.Warner, A.Bachmatiuk, and et al. Shedding light on the crystallographic etching of multi-layer graphene at the atomic scale. *Nano Research*, 2009.
-