

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Física

Desenvolvimento de um sensor de pH com base em grafeno

Pedro Rodrigues de Almeida III

Belo Horizonte

2014

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Física

Desenvolvimento de um sensor de pH com base em grafeno

Pedro Rodrigues de Almeida III

Orientador: Elmo Salomão Alves

*Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação
do Departamento de Física do Instituto de Ciências
Exatas da UNIVESIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
como requisito parcial à obtenção do grau de MESTRE
EM FÍSICA.*

Belo Horizonte

2014

Faça, Fuce, Force! Mas, não fique na fossa.
Faça, Fuce, Force! Mas, não chore na porta.
Faça, Fuce, Force! Vá! Derrube essa porta!
Trace, Fuce, Force! Vá! Que essa chave é torta.

(Raul Seixas)

Não podemos afirmar a inocência de ninguém, ao passo que podemos afirmar com segurança a culpabilidade de todos. Cada homem é testemunha do crime de todos os outros, eis a minha fé e a minha esperança. Acredite-me, as religiões enganam-se, a partir do momento em que pregam a moral e fulminam mandamentos. Não é necessário existir Deus para criar a culpabilidade, nem para castigar. Para isso, bastam os nossos semelhantes, ajudados por nós mesmos. O senhor me falava do Juízo Final. Permita-me rir disso respeitosamente. Posso esperá-lo com tranquilidade: conheci o que há de pior, que é o julgamento dos homens.

(Albert Camus)

AGREDECIMENTOS

Agradeço primordialmente aos meus pais, Sr. Doca e Dona Lorena, pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha vida. E, deixo explícito, que serei eternamente grato, a ambos, pelo suor dispensado no intuito de educar e dar o melhor aos filhos.

Aos meus irmãos Wagner e Rafael e à minha irmã Adriana, pelos conselhos nos momentos de incertezas.

Em especial, agradeço ao meu Tio Pedro que me orientou na difícil escolha de onde continuar meus estudos.

Ao Elmo pela paciente orientação e amizade, nesses dois anos de trabalho em conjunto.

Ao Alberto, Elton e Gustavo, pela amizade de tantos anos, que só aumentou nos últimos dois com a formação da “República Viçosa-BH aqui é seu lugar”.

Aos amigos da República Piôka que mesmo distantes me incentivaram. A eles, ainda agradeço o companheirismo nos anos da graduação e por tudo que me ensinaram nesses anos de convívio.

A todo o Comando pela amizade, ajudas na pesquisa, pelos conselhos “infalíveis” e pela total disponibilidade de me acompanhar nos “cafezinhos” do dia a dia.

E por fim, agradeço ao Deus de cada um que de alguma forma fez parte de tudo isso.

RESUMO

Desde a descoberta do grafeno, em 2004, se vislumbra a sua utilização como base para dispositivos eletrônicos, devido às suas particulares propriedades como alta mobilidade eletrônica, excelente flexibilidade e resistência mecânicas, biocompatibilidade e grande razão entre área superficial e volume. Em particular, essas duas últimas propriedades motivam a utilização do grafeno, também, como base para sensores químicos e biológicos [1].

Apresentamos, nesse trabalho, um estudo para a utilização do grafeno como base para sensores químicos, mais especificamente como um sensor de pH. O desenvolvimento desse sensor servirá como um estudo preliminar para a utilização do grafeno como base para biossensores.

Nesse trabalho, procuramos relacionar medidas de variações na resistência de um dispositivo de grafeno com o valor do pH de uma solução em contato com ele. Também estudamos essas variações de resistência quando uma tensão é aplicada entre o grafeno e um eletrodo colocado na solução.

Apresentamos, também, um modelo teórico para os resultados da condutância em função dessa tensão. Por meio desse modelo, fomos capazes de inferir a densidade de portadores e a mobilidade do grafeno em função do pH da solução. As mudanças na mobilidade e na densidade portadores do grafeno podem ser explicadas pela adsorção de íons no grafeno e pela formação da dupla camada elétrica na interface superfície-eletrólito.

ABSTRACT

Since its discovery in 2004 graphene is seen as a great material, to be used in new electronic devices, because of its special properties such as high electron mobility, excellent flexibility and mechanical resistance, biocompatibility and large surface area to volume ratio. In particular, these last two properties have motivated the use of graphene as the basis for chemical and biological sensors [1].

In this dissertation, we present a study of a device based on graphene that acts as a chemical sensors, more specifically as a pH sensor. The fabrication of this sensor and the electrical measurements will constitute a preliminary study of the use of graphene as a basis for a biosensor.

We have measured the changes in the resistance of a graphene device with the pH of a solution in contact with it. We have also studied how this resistance changes when a voltage is applied between the graphene and an electrode placed in the solution.

We also present a theoretical analysis of the measurements of conductance as a function of the top gate voltage. With this analysis, we have been able to infer the carrier density and mobility of graphene as a function of pH solution. Changes in the mobility and carrier density of graphene can be explained by the adsorption of ions on the surface of graphene and by an electrical double layer which is formed in the surface-electrolyte interface.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
1.1 INTRODUÇÃO	1
1.2 APRESENTAÇÃO.....	1
1.3 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DO GRAFENO.....	2
1.3.1 Hibridização	3
1.3.2 Rede Direta e Recíproca do grafeno.....	4
1.3.3 Relação de dispersão no grafeno	7
1.3.4 Dispositivos de Grafeno.....	8
1.4 DUPLA CAMADA ELÉTRICA.....	11
CAPÍTULO 2: MATERIAIS E MÉTODOS	14
2.1 INTRODUÇÃO	14
2.2 FABRICAÇÃO DE UM SENSOR DE pH COM BASE EM GRAFENO.....	14
2.2.1 Obtenção do Grafeno	14
2.2.2 Desenvolvimento de dispositivo com base em grafeno para atuar como sensor de pH	16
2.3 SOLUÇÕES TAMPÃO UTILIZADAS	22
CAPÍTULO 3: RESULTADOS	26
3.1 INTRODUÇÃO	26
3.2 MONTAGEM EXPERIMENTAL E AMOSTRAS UTILIZADAS	26
3.3 CONDUTÂNCIA x pH	28
3.4 CONDUTÂNCIA x V_{tg}	33
3.5 MODELO PARA OS RESULTADOS DE G x V_{tg}	35
CAPÍTULO 4: CONCLUSÃO	41
4.1 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	41
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:	42

CAPÍTULO 1:

INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO

Nesse capítulo, apresentaremos algumas propriedades do grafeno. Descreveremos, brevemente, as propriedades eletrônicas do grafeno e a estrutura dos dispositivos que nos possibilitam investigar essas propriedades. Apresentaremos, também, um modelo clássico e simples para dupla camada elétrica formada na interface superfície-eletrólito.

1.2 APRESENTAÇÃO

O grafeno foi descoberto em 2004 e desde então se vislumbra a sua utilização como base para dispositivos eletrônicos, devido às suas particulares propriedades como alta mobilidade eletrônica, excelente flexibilidade e resistência mecânica, biocompatibilidade e grande razão entre área superficial e volume. Em particular, essas duas últimas propriedades motivam a utilização do grafeno, também, como base para sensores químicos e biológicos [1].

Com o avanço das pesquisas médicas, os biossensores ganharam grande importância principalmente na detecção de doenças. Uma característica importante para um biossensor é a seletividade, ou seja, ser capaz de identificar somente um específico agente biológico. Outro importante fator é o tempo de resposta, ou seja, o tempo total gasto desde aquisição até a análise dos resultados [2]. E, também, ele

deve ter alta sensibilidade, ou seja, ter uma propriedade cujo valor apresente uma grande variação para pequenas concentrações do agente a ser detectado.

Juntando essas características que deve ter um biossenhedrhor com as propriedades do grafeno, propusemos o desenvolvimento de biossensor com base em grafeno. Para aprender sobre os processos de fabricação e de medidas e prever e solucionar eventuais problemas que ocorrem na fabricação e aplicação de um biossensor pensamos, primeiramente, em estudar um dispositivo para atuar como um sensor químico, mais especificamente um sensor de pH com base em grafeno. O objetivo desse trabalho é desenvolver um estudo preliminar para a utilização de grafeno como base para biossensores.

Nas próximas seções desse capítulo, apresentamos um resumo das propriedades eletrônicas do grafeno (seção 1.2), onde descrevemos a hibridização, a rede direta e rede recíproca, além da dispersão de energia do grafeno. Na seção 1.3, apresentamos um modelo para a dupla camada elétrica, que descreve a distribuição de íons na interface superfície-eletrólito. Na última seção desse capítulo mostramos a estrutura de dispositivos que possibilitam o estudo das propriedades eletrônicas do grafeno. No Capítulo 2, descrevemos o método de obtenção do grafeno e as técnicas utilizadas na fabricação do dispositivo que constituirá o sensor de pH com base em grafeno. Na seção 2.2, apresentamos uma breve descrição das soluções utilizadas nas medições de pH. No Capítulo 3, apresentamos os procedimentos de medidas e os resultados obtidos, além de um modelo que descreve os resultados obtidos para as curvas de condutância versus tensão de *top gate*.

1.3 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DO GRAFENO

Nessa seção, descreveremos as propriedades eletrônicas básicas do grafeno e apresentaremos alguns métodos experimentais de investigação dessas propriedades. Começaremos pela hibridização dos orbitais atômicos do carbono, descreveremos, também, as propriedades da rede direta e recíproca do grafeno e, em seguida, apresentaremos a aproximação de *tight-binding*, chegando à relação de

dispersão de energia do grafeno. Por fim, demonstraremos como podem ser investigadas experimentalmente as propriedades eletrônicas do grafeno.

1.3.1 Hibridização

O grafeno é um material de espessura atômica, composto apenas por átomos de carbono dispostos em uma estrutura conhecida como *favos de mel* [3], como esquematizado na figura 1.1.

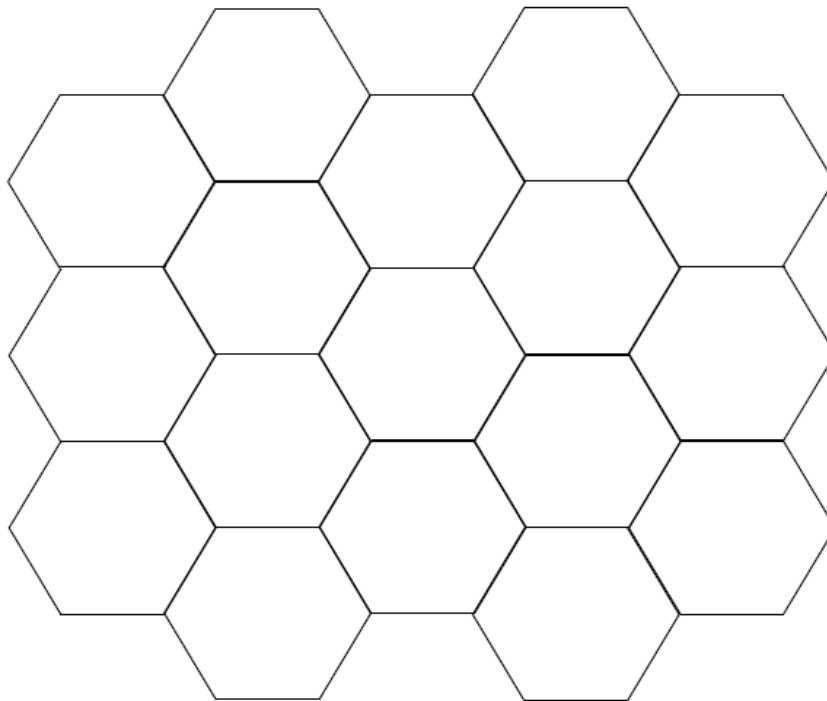


Figura 1.1: Estrutura hexagonal das ligações dos carbonos no grafeno, conhecida como estrutura de *favos de mel*.

O carbono possui seis elétrons: dois ocupam o estado $1s$ e quatro estão distribuídos entre os orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. Os elétrons no estado $1s$ influenciam

pouco nas propriedades de materiais com base em carbono, basicamente atuam como uma blindagem entre o núcleo atômico e os elétrons de valência [4].

Com a presença de outro átomo de carbono, ocorre a hibridização entre os orbitais [3]. Na hibridização do grafeno conhecida como *hibridização sp^2* , o orbital p_z (*orbital π*), não híbrido, está perpendicular ao plano dos outros três orbitais hibridizados, chamados de *orbitais sigma*.

Na monocamada de grafeno, dos quatro elétrons de valência do átomo de carbono, três formam ligações no plano, chamadas de *ligações sigma (σ)*, o quarto elétron ocupa o orbital π (π) e é capaz de se ligar a outro orbital π , formando uma ligação denominada *ligação π* . Sendo as *ligações π* responsáveis pelo fenômeno de transporte [4].

Na rede tipo *favo de mel*, apenas alguns tipos de interações são possíveis: um orbital planar do átomo *A* pode interagir com outro orbital planar do átomo *B*; o orbital π do átomo *A* pode interagir com o orbital π do átomo *B*; entretanto um orbital π não pode interagir com um orbital planar, independentemente dos átomos interagentes, devido à ortogonalidade dos orbitais σ e π [3].

1.3.2 Rede Direta e Recíproca do grafeno

A rede *favo de mel* do grafeno pode ser vista como a superposição de duas sub-redes triangulares com uma base que tem dois átomos por célula unitária [5]. Nessas sub-redes, os vetores elementares de translação são dados por:

$$\vec{a}_1 = \frac{3}{2} a\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2} a\hat{y} \quad (1.1)$$

e

$$\vec{a}_2 = \frac{3}{2} a\hat{x} - \frac{\sqrt{3}}{2} a\hat{y}, \quad (1.2)$$

onde $a \approx 0,142 \text{ nm}$ é a distância entre dois átomos de carbono adjacentes. Os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 parametrizam as sub-redes e a base (átomos) é parametrizada por:

$$\vec{\delta}_1 = a\hat{x}, \quad (1.3)$$

$$\vec{\delta}_2 = -\frac{1}{2}a\hat{x} - \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{y} \quad (1.4)$$

e

$$\vec{\delta}_3 = -\frac{1}{2}a\hat{x} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{y}. \quad (1.5)$$

Na figura 1.2, estão mostradas as duas sub-redes triangulares, denominadas de *A* e *B*, os vetores elementares das sub-redes e os vetores que parametrizam as posições dos átomos.

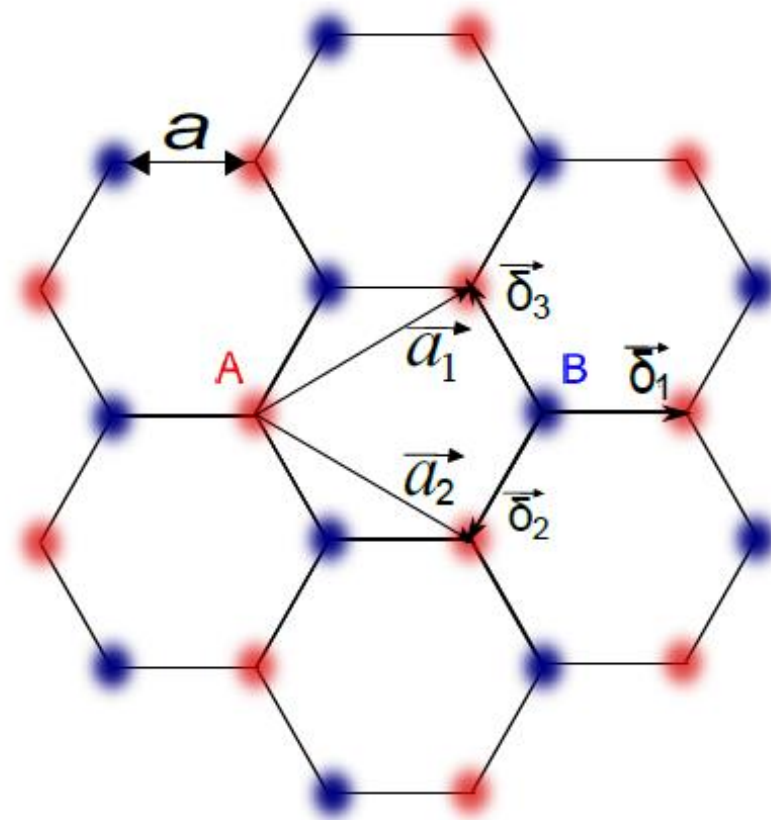


Figura 1.2: Rede direta do grafeno, note que os átomos em vermelho, formam uma sub rede triangular A e os azuis a rede B, também triangular.

Por termos uma estrutura periódica no espaço real (rede direta), teremos uma estrutura periódica no espaço dos momentos (rede recíproca) [6]. Os vetores fundamentais da rede recíproca são:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a} \hat{x} + \frac{2\pi}{3a} \sqrt{3} \hat{y} \quad (1.6)$$

e

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a} \hat{x} - \frac{2\pi}{3a} \sqrt{3} \hat{y} \quad (1.7)$$

Devido à periodicidade dessa rede, podemos trabalhar apenas na primeira zona de Brillouin, esquematizada na figura 1.3. De particular importância para a física do grafeno são os pontos \vec{K} e \vec{K}' , localizados nos vértices da primeira zona de Brillouin [5], que são dados por:

$$\vec{K} = \frac{2\pi}{3a} \hat{x} + \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \hat{y} \quad (1.8)$$

e

$$\vec{K}' = \frac{2\pi}{3a} \hat{x} + \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \hat{y}. \quad (1.9)$$

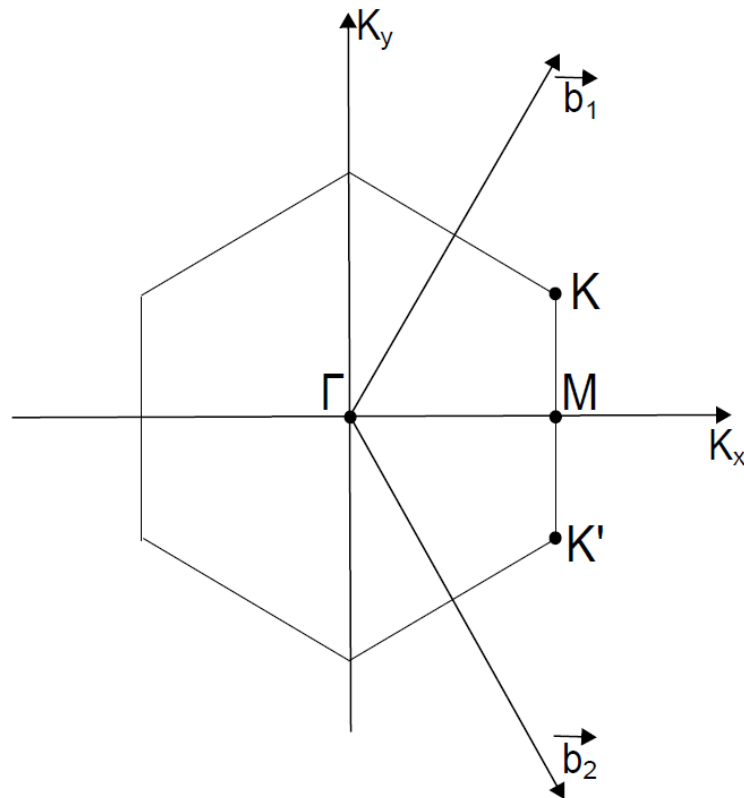


Figura 1.3: Esquemática da primeira zona de Brillouin (PZB), o ponto Γ é o centro geométrico da PZB. O ponto M é o ponto médio entre os pontos K e K' .

1.3.3 Relação de dispersão no grafeno

A transição eletrônica entre as sub-redes A e B são responsáveis pela formação de duas bandas de energia, que se tocam na fronteira da primeira zona de Brillouin, isso resulta em espectro de energia com um formato cônico nas proximidades dos pontos K e K' [7]. A relação entre a energia e o momento do portador de cargas nessa região apresenta um comportamento linear, dado por:

$$E_{\pm}(\vec{q}) \approx \pm \hbar v_F |\vec{q}|, \quad (1.10)$$

onde \vec{q} é o momento do elétron em relação ao ponto \vec{K} , \hbar é a constante de Planck dividida por 2π e v_F é a velocidade de Fermi, que vale aproximadamente 1×10^6 m/s.

Os pontos \vec{K} e \vec{K}' são chamados de *pontos de Dirac*, pois similarmente à equação de Dirac para férmions sem massa, a equação (1.10) apresenta uma relação linear entre a energia e o momento do elétron [5].

O aspecto mais importante da dispersão de energia do grafeno é a relação linear entre o momento e a energia com as bandas de condução e valência se tocando em $q = 0$, sem haver um *gap* de energia. Por isso, o grafeno é chamado de semicondutor de *gap* nulo [8]. Na figura 1.4 apresentamos a dispersão linear dada pela equação (1.10).

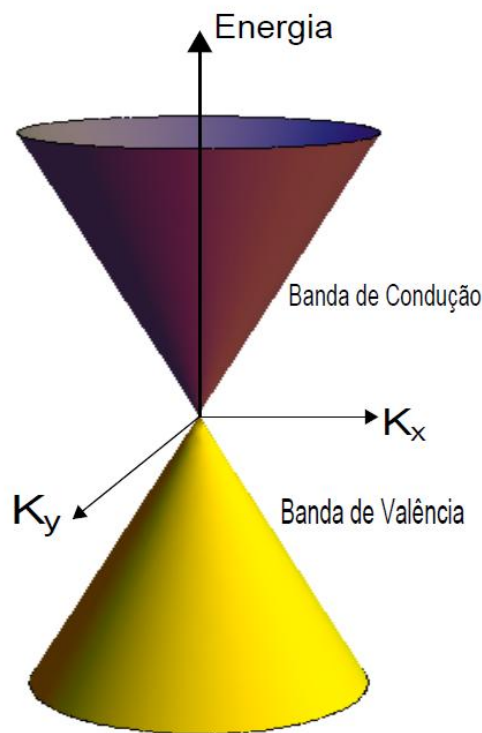


Figura 1.4: Dispersão linear próxima ao ponto de Dirac. Nota-se a não existência de *gap* entre as bandas de valência e condução.

1.3.4 Dispositivos de Grafeno

Até aqui apresentamos as principais propriedades eletrônicas do grafeno. Focamos nossa discussão nas interações de baixa energia, pois, essa será a

situação em nossos experimentos. Nessa seção, apresentaremos a estrutura dos dispositivos que nos possibilitam investigar experimentalmente as propriedades eletrônicas do grafeno.

Em geral, esses dispositivos são feitos a partir da deposição de flocos de grafeno sobre um substrato de silício (Si) altamente dopado, coberto por uma camada de dióxido de silício (SiO_2) de 300nm de espessura, como mostrado na figura 1.5a, essa disposição é equivalente a um circuito com dois capacitores em série, como esquematizado na figura 1.5b.

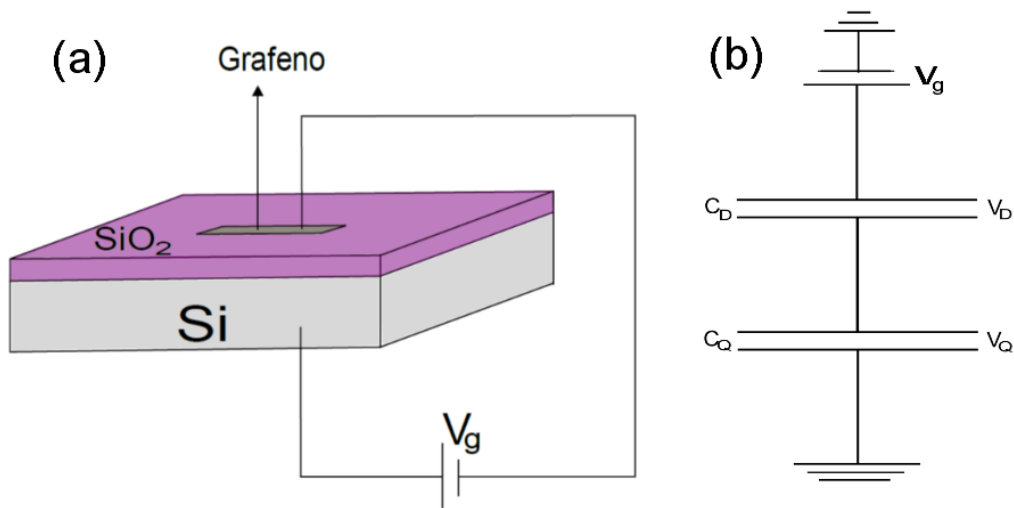


Figura 1.5: (a) Disposição dos elementos em um dispositivo básico com base em grafeno. (b) Circuito equivalente da disposição dos elementos em um dispositivo de grafeno.

A aplicação de uma tensão de *gate* V_g entre o substrato de silício e o grafeno altera a concentração de portadores de cargas e, conseqüentemente, o nível de Fermi (E_F) do grafeno. A tensão V_g pode ser descrita como:

$$V_g = V_Q + V_D, \quad (1.11)$$

onde $V_Q = E_F/e$ é determinado pela capacitância quântica do grafeno, sendo e o módulo da carga eletrônica, e $V_D = n_g e/C_D$ é determinada pela capacitância geométrica, onde $C_D = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{t}$ é a capacitância por área do dispositivo, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, ϵ_r é a constante dielétrica do meio, t é espessura do dielétrico e n_g é densidade de portadores de carga induzida no grafeno pela

aplicação da tensão de *gate*. A energia de Fermi depende da densidade de portadores no grafeno e essa dependência é dada por [9]:

$$E_F = \hbar v_F \sqrt{n_g \pi} . \quad (1.12)$$

Substituindo C_D , V_D e a equação (1.12) na equação (1.11) obtêm-se:

$$V_g = \frac{\hbar v_F \sqrt{n_g \pi}}{e} + \frac{n_g e}{C_D} . \quad (1.13)$$

Pelo modelo de Drude [6], a dependência da condutividade, σ , em relação à densidade de portadores de carga, n , é dada por:

$$\sigma = |en\mu| , \quad (1.14)$$

onde μ é a mobilidade eletrônica dos portadores de carga.

Em geral, a densidade de portadores de carga n , no grafeno é dada por:

$$n = n_0 + n_g , \quad (1.15)$$

onde n_0 a densidade de portadores presentes no grafeno em equilíbrio, ou seja, para $V_g = 0$. Na maior parte dos dispositivos fabricados n_0 é diferente de zero. Em alguns casos, isso é atribuído à água adsorvida na superfície do dispositivo durante o processo de fabricação [10].

Na atuação de *bottom gate* como esquematizado na figura 1.5a, o primeiro termo da equação 1.13 pode ser desprezado, pois a capacitância C_D devida ao dióxido é muito pequena, assim o segundo termo é muito maior que o primeiro. Dessa forma, a condutividade apresenta um comportamento linear em relação à tensão de *gate*:

$$\sigma = \left| e\mu \left(n_0 + \frac{C_D V_g}{e} \right) \right| . \quad (1.16)$$

A figura 1.6 apresenta um típico resultado da condutividade ($\sigma \propto G$) em função da tensão V_g entre o substrato de silício e o grafeno. Notamos um mínimo na condutividade para uma tensão não nula, o que indica uma dopagem intrínseca do grafeno do tipo n. Assumindo que o mínimo ocorra em V_g^* , então para $V_g < V_g^*$ a condução através do grafeno é realizada por buracos, enquanto para $V_g > V_g^*$ a

condução é devida aos elétrons. O ponto $V_g = V_g^*$ é o ponto de Dirac, também denominado ponto de neutralidade de carga. Portanto, a aplicação de uma tensão de *gate* possibilita mover o nível de Fermi entre as bandas de valência e de condução, passando pelo ponto de Dirac. Isso evidencia o caráter ambipolar do grafeno.

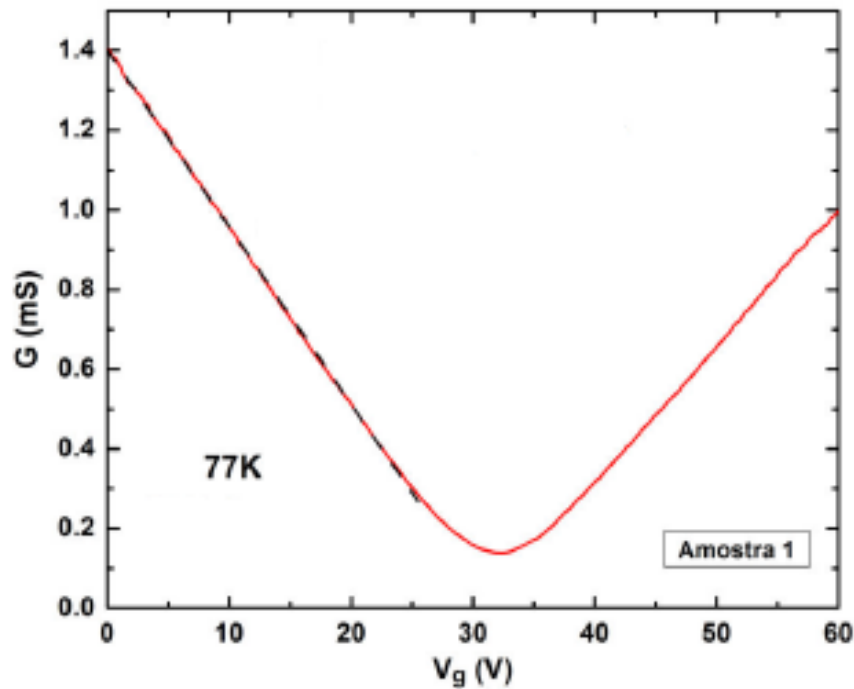


Figura 1.6: Caracterização de um dispositivo à base de grafeno, relação entre a condutividade e a tensão de *gate*, para várias temperaturas. Na inserção é apresentada a independência da mobilidade eletrônica em relação à temperatura. Imagem adaptada da referência [10].

1.4 DUPLA CAMADA ELÉTRICA

Quando um semicondutor ou um metal é imerso em um eletrólito, um equilíbrio de transição iônica é estabelecido na interface superfície-eletrólito. No equilíbrio, é formada uma região que pode ser vista como um capacitor de placas paralelas, chamada de dupla camada elétrica (DCE) [12].

Na literatura existem vários modelos para a DCE, mas não existe um modelo que se adeque a todas as situações experimentais, pois a estrutura da DCE

depende do material da superfície (metais, semicondutores, eletrodo porosos, etc), do tipo de solvente, do tipo do eletrólito, da adsorção específica de íons pela superfície, temperatura, etc [13].

No nosso estudo, utilizaremos um modelo clássico e simples [13], em que duas camadas de íons formam a DCE: a primeira, constituída por íons adsorvidos na superfície, e a segunda, formada por íons atraídos eletrostaticamente pela primeira camada. Essa segunda camada é responsável pela blindagem eletrostática da primeira camada. Na literatura, dois planos são associados a essas duas camadas, conhecidos como plano interno de Helmholtz (PIH), que passa através do centro dos íons adsorvidos, e o plano externo de Helmholtz (PEH), que passa através do centro dos íons da camada de blindagem, como esquematizado na figura 1.7a.

A DCE pode ser vista como um capacitor de placas paralelas, onde a superfície é uma das placas e assume-se que a outra placa esteja a uma distância λ_D da superfície e sua carga seja igual a carga total contida no PIH e no PEH (figura 1.7b), sendo o solvente o meio dielétrico. A distância λ_D é dada pelo comprimento de Debye, que determina a distância efetiva da interação eletrostática entre os dois planos e a superfície, e é dada por:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}{2 \times 10^3 N_A e^2 \sum_i z_i^2 c_i^0}}, \quad (1.17)$$

onde ϵ_r é constante dielétrica do solvente, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura, N_A é o número de Avogadro, e é o módulo da carga eletrônica, c_i^0 é a concentração da espécie iônica i e z_i a sua valência.

Juntos, PIH e PEH possuem uma densidade de carga σ_e não nula, essa densidade de carga induz na superfície uma densidade de cargas σ_s , de mesmo módulo, mas com sinal oposto. Sendo a superfície um semicondutor, então, se $\sigma_e > 0$ o semicondutor ficará com dopagem tipo n, enquanto para $\sigma_e < 0$ a dopagem será do tipo p [10].

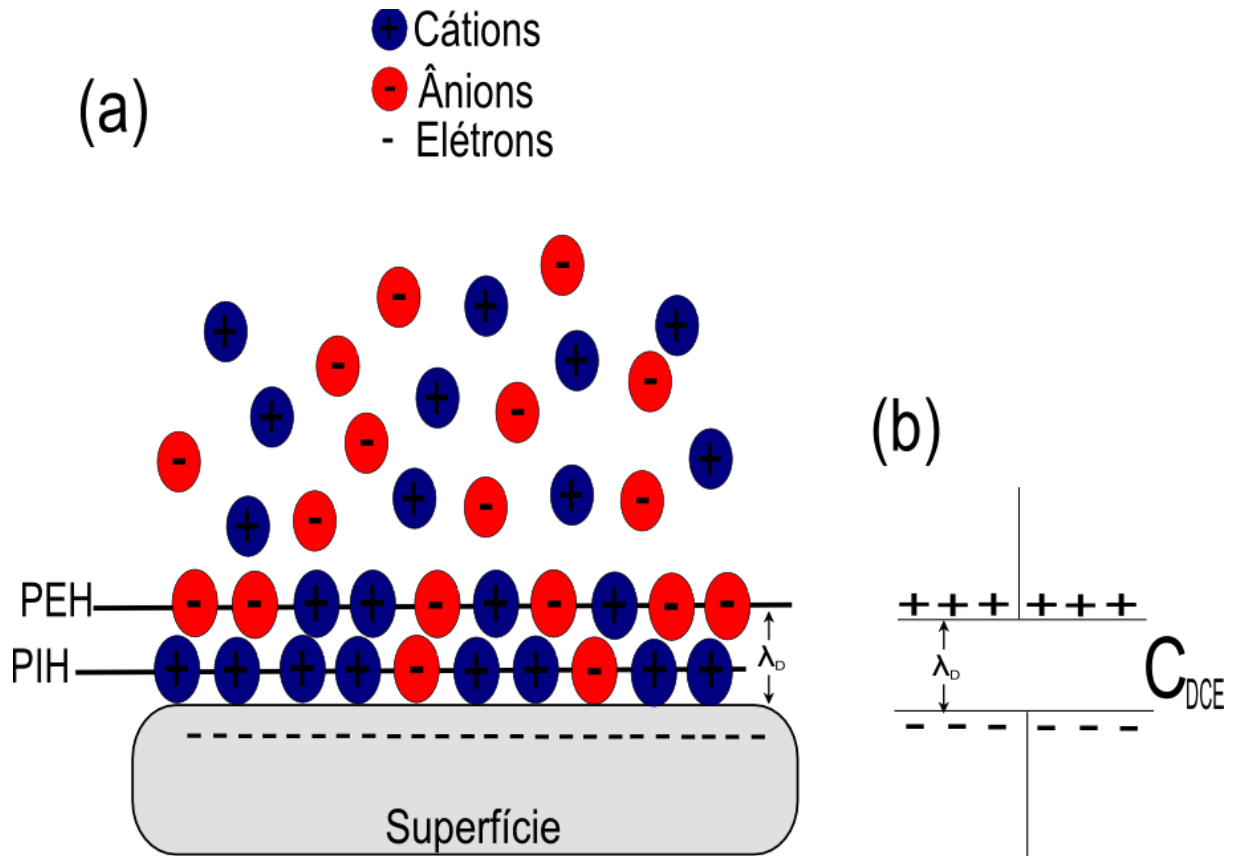


Figura 1.7: (a) Esquematização da dupla camada elétrica (DCE), nesse exemplo, uma camada iônica está adsorvida na superfície (PIH) e outra camada (PEH) blinda eletrostaticamente as cargas da superfície e da primeira camada, a distância entre a superfície e o PEH é λ_D . (b) A DCE tem a estrutura de um capacitor de placas paralelas.

Na figura 1.7b apresentamos a representação de um capacitor para a DCE, cujo valor da capacitância por área é dada por:

$$C_{CDE} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\lambda_D} . \quad (1.18)$$

CAPÍTULO 2:

MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.1 INTRODUÇÃO

Nesse capítulo, apresentaremos as técnicas utilizadas na obtenção de grafenos e fabricação de dispositivos com base nesses grafenos. Apresentamos, também, algumas propriedades das soluções utilizadas nos testes de dispositivos para medidas de pH.

2.2 FABRICAÇÃO DE UM SENSOR DE pH COM BASE EM GRAFENO

2.2.1 Obtenção do Grafeno

O grafeno utilizado na fabricação do sensor de pH foi obtido através da técnica de clivagem micromecânica do grafite, técnica também conhecida como esfoliação. Esse processo está representado na figura 2.1. Nessa técnica, uma fita adesiva é utilizada para clivar um floco de grafite, dividindo-o em duas partes (figura 2.1a). Esse processo é repetido algumas vezes, até obtermos flocos de grafite cada vez mais transparentes, com poucas camadas sobre a fita, como mostrado na figura 2.1b. O resultado é uma fita com vários flocos de grafite de diferentes camadas. Em seguida, pressionamos, levemente, a fita sobre o substrato (figura 2.1c) e após alguns minutos a removemos lentamente (figura 2.1d). Após esse processo,

eventualmente, tem-se grafeno sobre o substrato e que devem ser localizados posteriormente.

O substrato utilizado é de silício altamente dopado coberto com uma camada de 300 nm de dióxido de silício (SiO_2). O SiO_2 com essa espessura permite que os flocos de grafeno possam ser visualizados em um microscópio óptico [14]. Antes de o grafeno ser transferido para o substrato, este deve passar por um processo de limpeza com acetona, para remover materiais orgânicos (gorduras, etc) e, em seguida, com álcool isopropílico, para remover a acetona. Então, o substrato é secado com nitrogênio gasoso e a última etapa de limpeza é feita em um equipamento de RIE (*reactive-ion etching*), em que o substrato é exposto a um plasma de oxigênio de baixa pressão durante dez minutos.

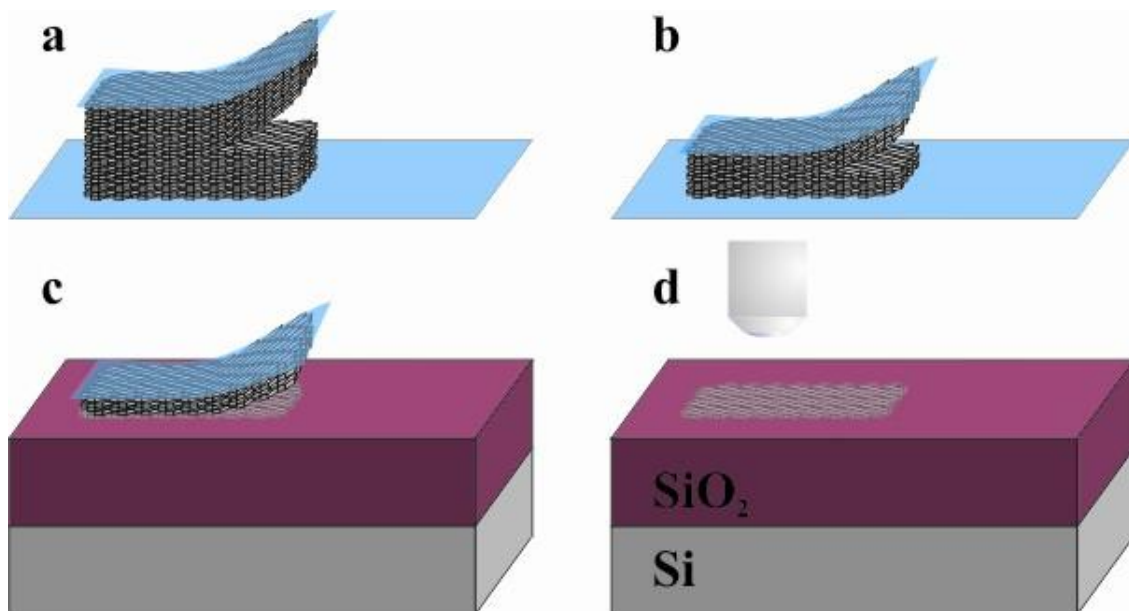


Figura 2.1: Processos de esfoliação do grafite. **a)** um floco de grafite é esfoliado com a ajuda de uma fita adesiva. **b)** o processo é repetido, resultando em flocos de grafite com poucas camadas. **c)** última etapa de clivagem, dessa vez sobre o substrato. **d)** flocos de grafites com poucas camadas, eventualmente monocamadas são identificados através de microscopia óptica. Figura retirada da referência [11].

A detecção de flocos de grafeno foi feita por meio de microscopia óptica, sob iluminação com filtro cor laranja, que melhora o contraste ótico entre o grafeno e o

substrato [2]. A análise desse contraste permite a determinação da quantidade de monocamadas de grafeno no floco. Cada monocamada apresenta um aumento de ~5% no contraste óptico [11].

Na figura 2.2, é mostrado um floco que contém regiões de diferentes espessuras, na inserção dessa figura está mostrado o contraste óptico ao longo da linha amarela, com a indicação do número de camadas em cada região do floco.

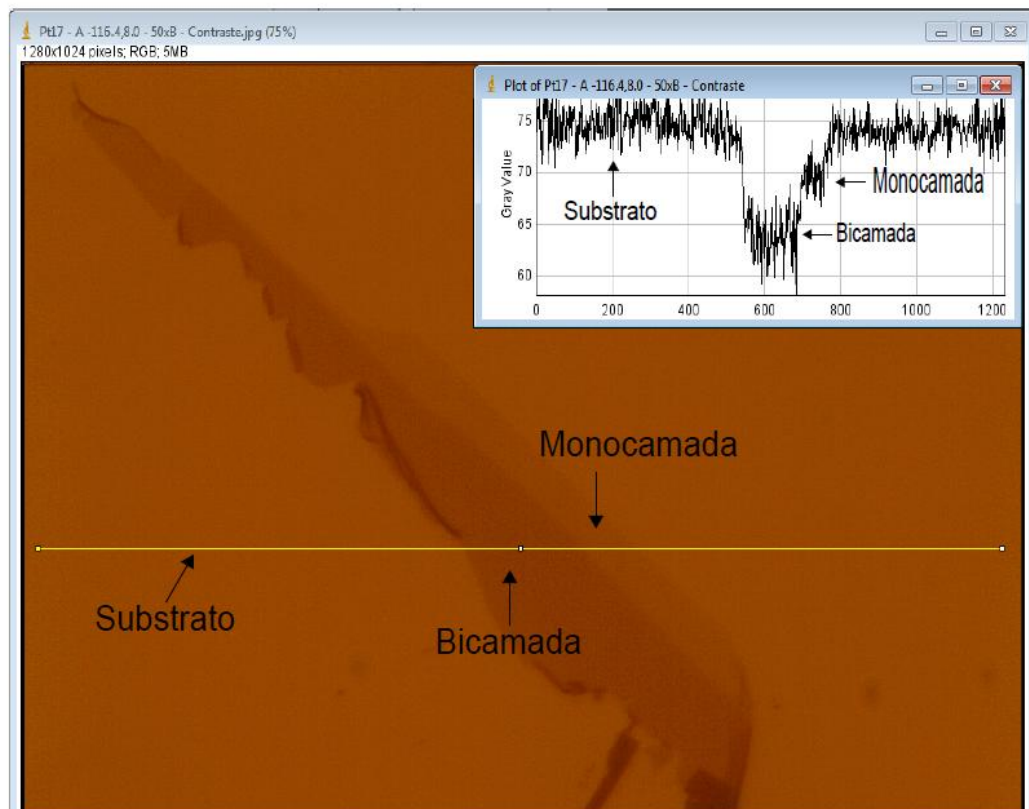


Figura 2.2: Imagem de microscopia óptica de grafenos mono e bicamadas. Na inserção, temos a análise do contraste óptico ao longo da linha amarela.

2.2.2 Desenvolvimento de dispositivo com base em grafeno para atuar como sensor de pH

Após a obtenção de grafeno, passamos à fabricação de dispositivos que possam funcionar como sensores de pH. Para isso utilizamos a técnica de litografia óptica, esquematizada na figura 2.3.

Inicialmente, todo o substrato com os flocos de grafeno é coberto com um material polimérico, chamado fotoresiste (figura 2.3b). O fotoresiste é um material sensível à luz ultravioleta, ou seja, suas propriedades químicas se alteram quando este é exposto à luz, tornando-se mais (fotoresiste positivo) ou menos (fotoresiste negativo) solúvel quando imerso na solução de um 'revelador'.

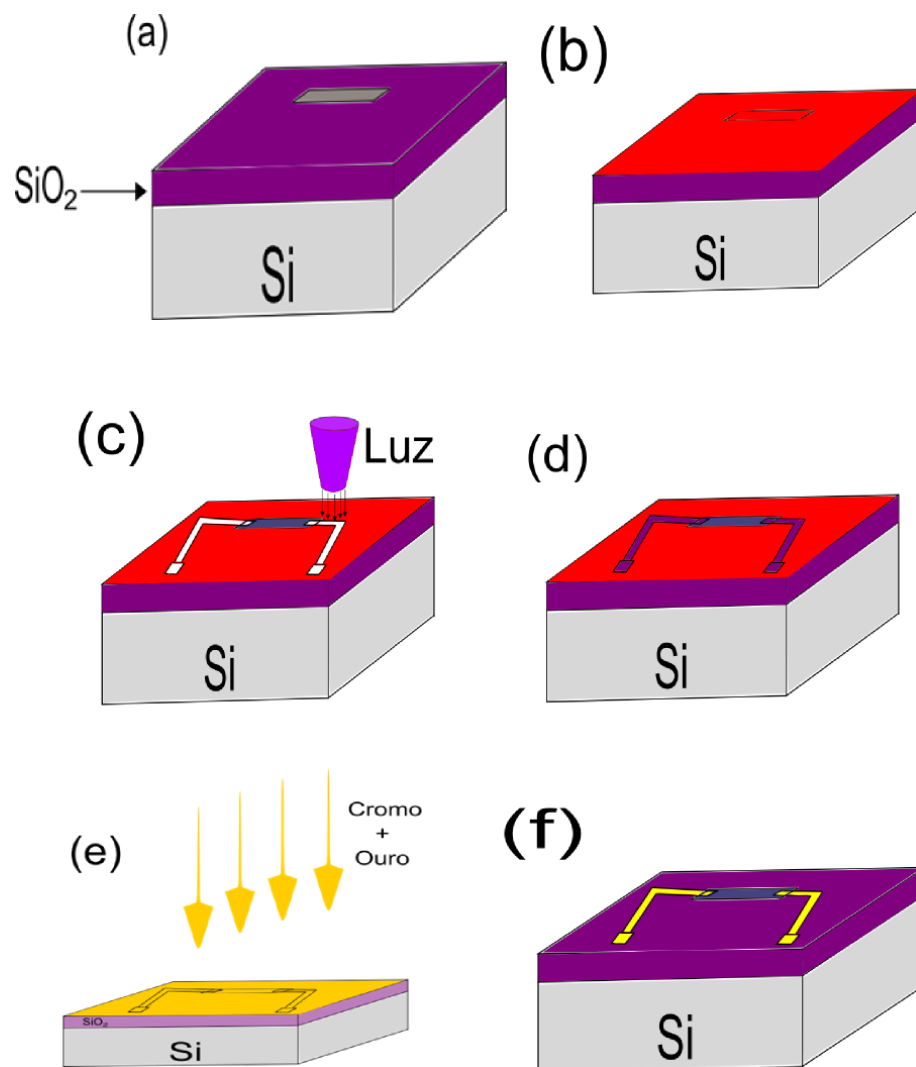


Figura 2.3: Processos de fabricação de um dispositivo. **a)** floco de grafeno sobre um substrato de SiO_2/Si . **b)** dispositivo coberto com fotoresiste. **c)** padrão dos contatos a parte da exposição à luz de determinadas regiões. **d)** após a revelação, regiões com e sem fotoresiste. **e)** deposição de uma liga metálica sobre o substrato. **f)** retirada do fotoresiste restante da etapa (d), restando apenas as trilhas dos contatos elétricos.

Utilizamos o fotoresiste positivo S1805, que é sensibilizado por luz de comprimento de onda entre 350nm e 450nm [15]. O fotoresiste é espalhado sobre o substrato utilizando um equipamento chamado *spinner*. Esse processo é feito em duas etapas: a primeira, com rotação de 1000 rpm por 15 segundos e aceleração de 1200 rpm/s, com o intuito de espalhar o fotoresiste sobre todo substrato, e a segunda, com rotação de 8000 rpm por 40 segundos e aceleração de 1200 rpm/s, para garantir a homogeneidade da espessura do filme que, nesse caso, é de 500nm [15]. Imediatamente após esse processo o substrato foi colocado em uma chapa quente à 100°C por 90 segundos, para secar e curar o fotoresiste.

Para o processo de litografia óptica, utilizamos um equipamento de escrita a *laser* (*Microtech Laser Writter LW405*). Nesse equipamento, determinadas regiões da amostra é iluminada por um feixe de *laser* com comprimento de onda de 405nm. Essas regiões definem um padrão para os contatos elétricos que serão feitos sobre o grafeno (figura 2.3c). Em seguida, a região que foi exposta à luz é removida o revelador do S1805, que é o MF321 (figura 2.3d). A figura 2.4 apresenta um dispositivo após completada essa etapa de litografia.

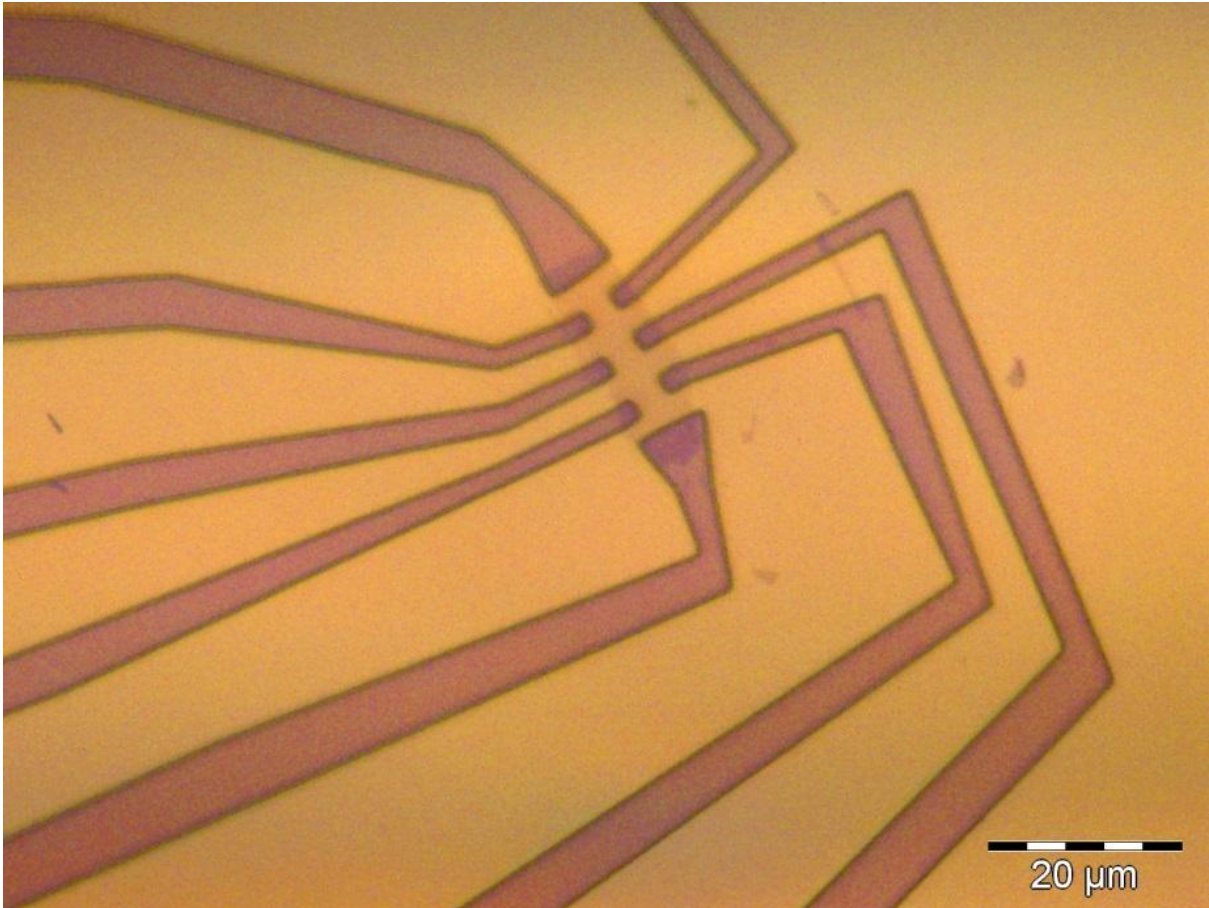


Figura 2.4: Dispositivo após a etapa de litografia. Nas regiões mais escuras o fotoresiste foi removido após ser exposto à luz. As regiões mais claras ainda contém fotoresiste.

Em seguida, por meio de evaporação térmica em alto vácuo, depositamos uma liga metálica constituída de 3nm de cromo e 70nm de ouro, sobre todo o substrato, etapa que denominamos de metalização (figura 2.3e). Nessa liga, a função do cromo é garantir a aderência do ouro sobre o grafeno e o ouro formará os contatos elétricos.

Na próxima, denominada *lift-off*, o resiste restante é removido bem como o ouro depositado sobre ele, restando apenas os contatos elétricos para o grafeno (figura 2.3f). A figura 2.5 apresenta o dispositivo depois das etapas de metalização e de *lift-off*.

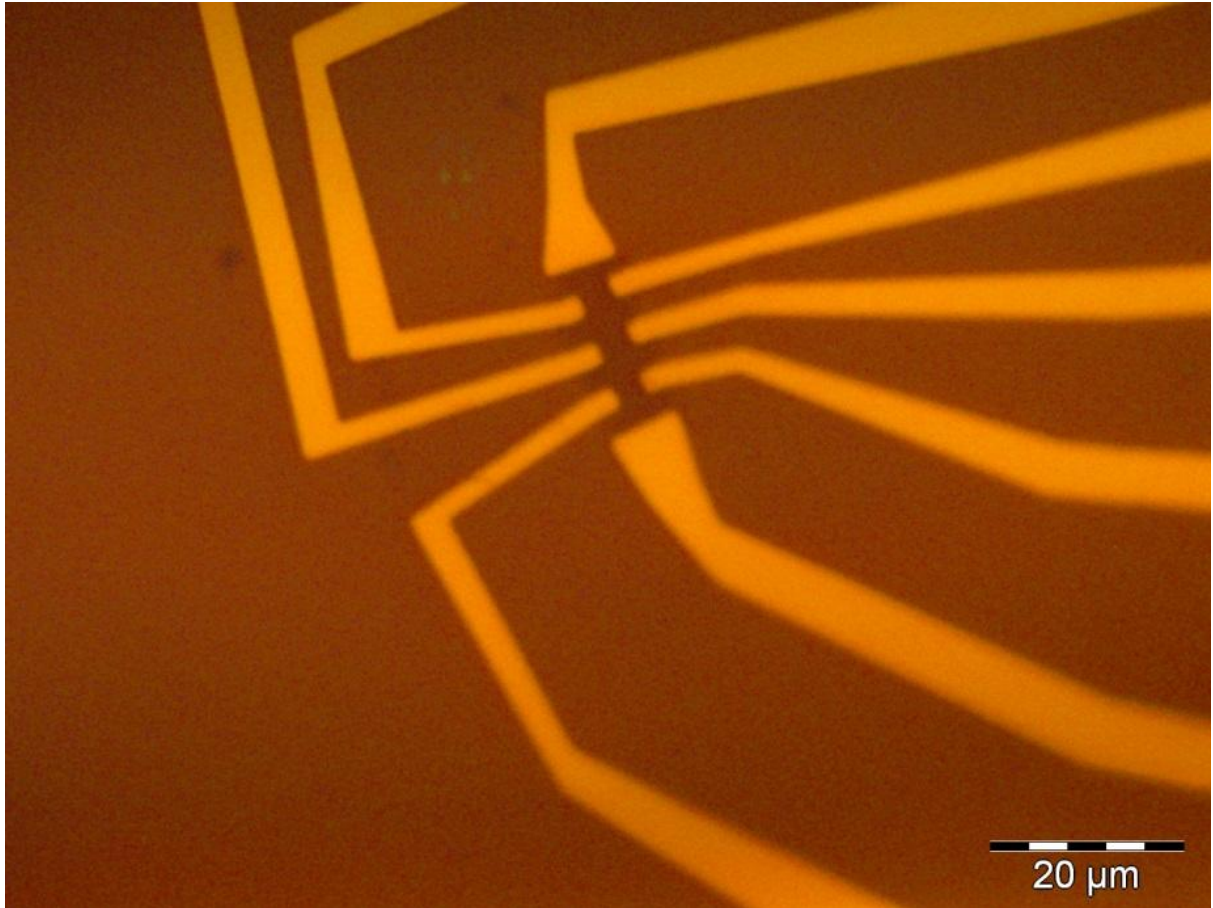


Figura 2.5: Dispositivo após as etapas de metalização e *lift-off*. As regiões amareladas são os contatos elétricos. As regiões mais escuras é o SiO₂.

Como pretendemos fazer medidas elétricas do grafeno em contato com líquidos e a área do grafeno é extremamente pequena, devemos garantir que a condução elétrica se dá pelo grafeno e não pelo líquido em questão. Para isso, cobrimos todo dispositivo com fotoresiste, que é um material isolante, exceto em uma região sobre o grafeno, como mostrado na figura 2.6.a. Assim, podemos deixar todo o dispositivo em contato com o líquido, pois o isolamento, devido ao fotoresiste, garantirá a condução elétrica apenas pelo grafeno.

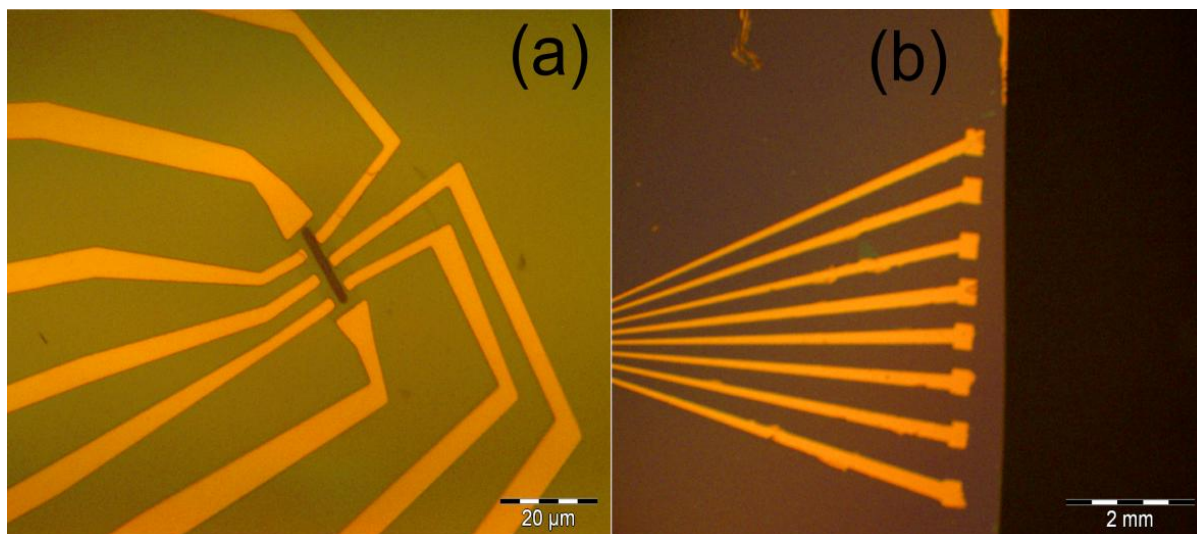


Figura 2.6: Dispositivo finalizado. a) Todo o dispositivo está coberto com fotoresiste, exceto a região escura da imagem, exatamente sobre o grafeno. b) As trilhas dos contatos foram prolongadas até próximo à borda do substrato.

Como em nossas medidas os dispositivos devem entrar em contato com líquidos, fizemos um sistema para circulação desses líquidos sobre o grafeno. Esse sistema, como esquematizado na figura 2.7a, possui três microfuros: dois constituem um micro canal para a injeção e dreno de líquidos a serem estudados e pelo terceiro passará um fio de ouro que atuará como contato elétrico com a solução e será um *top gate* para o dispositivo.

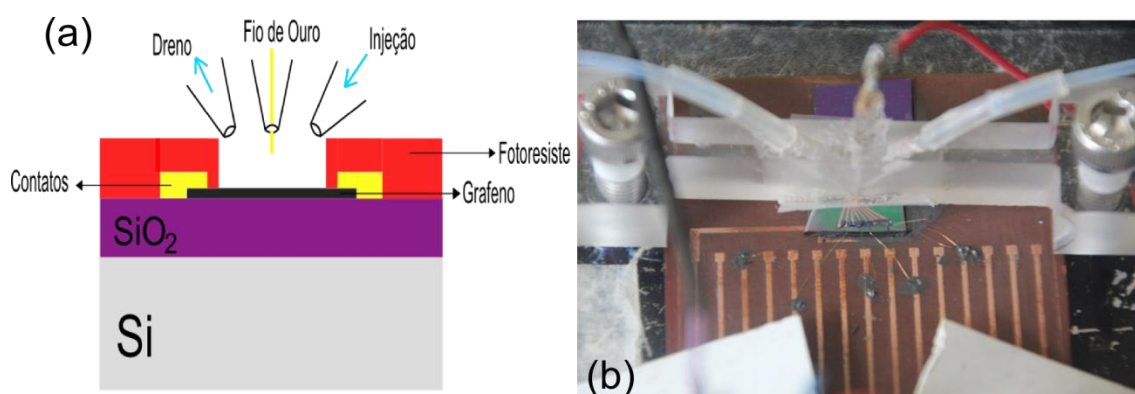


Figura 2.7: (a) Perfil, esquematizado, do sistema que permite a circulação de líquidos sobre o grafeno. (b) Montagem experimental. Nessa imagem é possível observar as trilhas dos contatos sobre o substrato, os fios mantendo contato com as trilhas do dispositivo e com as trilhas de cobre da placa, além do sistema de injeção de líquidos (peça de acrílico).

Devido ao tamanho do sistema de injeção de líquidos, foi necessário prolongar os contatos elétricos do dispositivo até uma região fora do substrato. Para isso, os contatos foram definidos até uma região próxima a uma das bordas do substrato, como apresentado na figura 2.6.b. Então, com fios de ouro, ligamos os contatos do dispositivo às trilhas de uma base externa para conexão com os instrumentos de medição (figura 2.7b).

2.3 SOLUÇÕES TAMPÃO UTILIZADAS

Nessa seção, descrevemos, brevemente, algumas propriedades das soluções utilizadas nos testes de dispositivos para medidas de pH.

Utilizamos soluções tampão nas quais o agente tamponante, o hidrogenoftalato de potássio (KHP), foi combinado com ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH). O KHP tem a fórmula química $C_8H_5KO_4$ (massa molar 204,22 g/mol) [16], e apresenta a fórmula estrutural mostrada na figura 2.8.

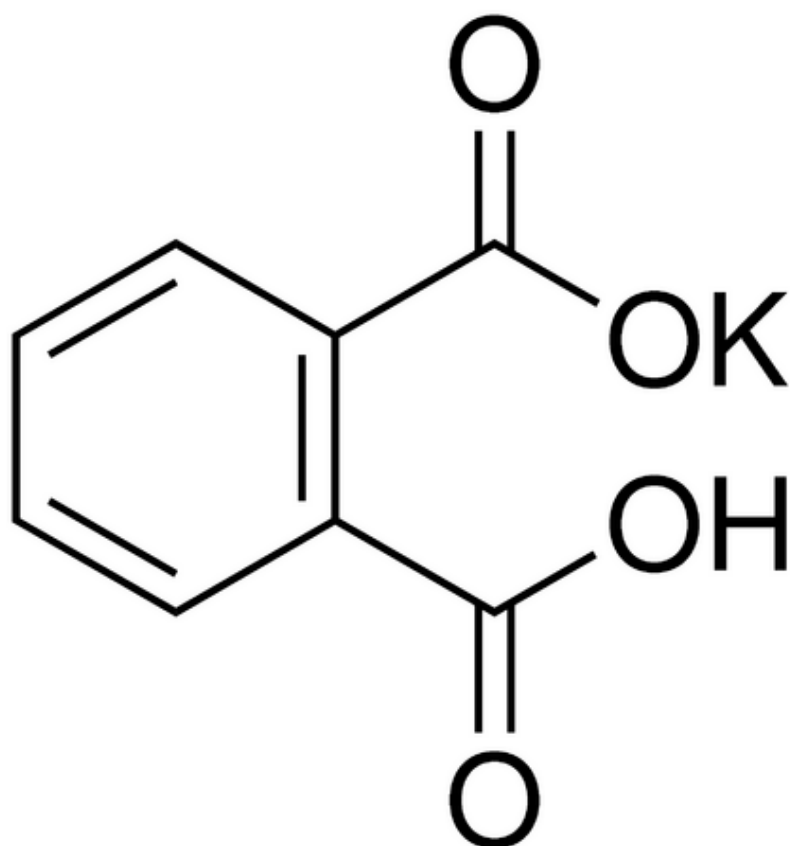


Figura 2.8: Fórmula estrutural do hidrogenoftalato de potássio ($C_8H_5KO_4$) [16].

Uma solução aquosa de KHP 0,5 M, à temperatura ambiente, tem o pH aproximadamente igual a 4 [16]. Em solução aquosa o KHP se dissocia totalmente em H^+ e KP^- , assim, a mistura aquosa de KHP com HCl apresenta $pH < 4$ e a mistura de KHP com NaOH tem $pH > 4$. Na tabela 2.1 apresentamos as concentrações de KPH, HCl e NaOH utilizados em cada uma das soluções utilizadas em nossos experimentos.

Tabela 2.1: Concentrações dos reagentes utilizados na preparação das soluções com diferentes valores de pH. λ_D e C_{DCE} representam o comprimento de Debye e capacitância por área, respectivamente, de cada solução.

pH	[KHP] (M)	[HCl] (M)	[NaOH] (M)	λ_D (nm)	C_{DCE} (μFcm^{-2})
2,2	0,0550	0,0517	0	0,768	92,17

2,8	0,0685	0,0362	0	0,871	87,08
3,4	0,0853	0,0169	0	0,882	80,27
4,0	0,0992	0	0,0007	0,956	74,09
4,8	0,0739	0	0,0256	0,933	75,85
5,4	0,0585	0	0,0407	0,817	86,69

Para o cálculo do comprimento de Debye (equação 1.19), precisamos calcular a força iônica, I , do eletrólito, dada por:

$$I = \sum_i z_i^2 c_i^0, \quad (2.1)$$

onde c_i^0 é a concentração da espécie iônica i , z_i a sua valência e a soma se aplica a todas as espécies iônicas em solução. A força iônica é uma medida da concentração total de íons em solução [16].

Como dito anteriormente, em solução o KHP se dissolve totalmente:



logo,

$$[KHP] = [K^+] = [HP^-]. \quad (2.3)$$

Por sua vez, o íon HP^- é um ácido fraco, ou seja, não se encontra totalmente dissociado:



Portanto, as espécies iônicas em uma solução de KHP são: K^+ , H^+ e P^{2-} . A constante de dissociação ácida, K_a , para o KHP é igual a $10^{-5,4}$ [16], e relaciona-se com as concentrações $[H^+]_{KHP}$, $[P^{2-}]$ e $[HP^-]$ por:

$$K_a = \frac{[P^{2-}][H^+]_{KHP}}{[HP^-]}. \quad (2.5)$$

Como a concentração $[H^+]$ é igual a concentração $[P^{2-}]$, então, utilizando a igualdade 2.3 na equação 2.5, obtemos:

$$[H^+]_{KHP} = [P^{2-}] = \sqrt{10^{-5,4}[KHP]}. \quad (2.6)$$

Como dito, as soluções utilizadas nesse estudo são misturas de KHP com HCl ou NaOH, logo, no cálculo da força iônica devemos levar em conta os íons

provenientes desses dois agentes. O HCl é um ácido forte, enquanto o NaOH é uma base forte, assim, ambos dissociam-se totalmente em água, conseqüentemente temos:



e



Por fim, utilizando as igualdades 2.3, 2.6, 2.7 e 2.8, calculamos o comprimento de Debye (equação 1.19) e a capacitância por área da dupla camada elétrica (equação 1.20), onde utilizamos a água como meio dielétrico, ou seja, $\epsilon_r = 80$. Os valores obtidos para cada solução são apresentados nas duas últimas colunas da tabela 2.1.

CAPÍTULO 3:

RESULTADOS

3.1 INTRODUÇÃO

Nesse capítulo, descrevemos a montagem experimental, os procedimentos de medidas e os resultados obtidos. Apresentamos, também, um modelo teórico para descrever o comportamento da condutância em função da tensão de *top gate*.

3.2 MONTAGEM EXPERIMENTAL E AMOSTRAS UTILIZADAS

Temos o intuito de observar a mudança na condutividade do grafeno quando este estiver em contato com diferentes soluções e também quando aplicamos uma tensão elétrica entre o grafeno e um eletrodo em contato com a solução. Para isso, fizemos uma montagem experimental esquematizada na figura 3.1, para medir a resistência do dispositivo.

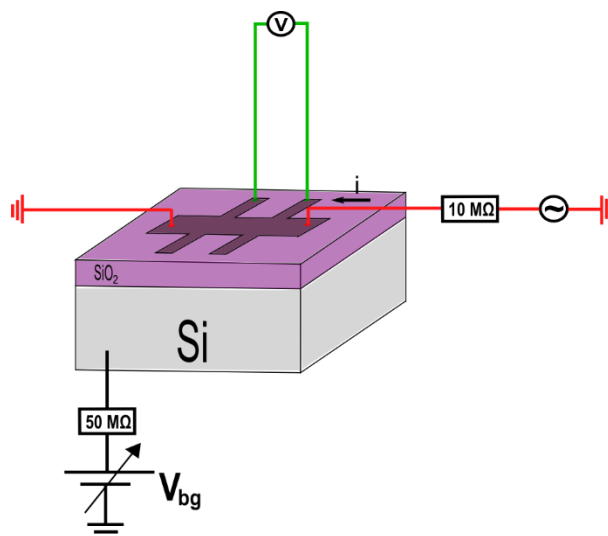


Figura 3.1: Esquemática da montagem experimental utilizada em nossas medições.

Nessas medições, utilizamos um amplificador *lock-in* para medidas AC, com frequência ajustada para 13,3Hz e amplitude de 100mV. Como a resistência do dispositivo de grafeno é da ordem de 1kΩ, colocamos um resistor de 10MΩ em série com ele para garantir uma corrente, aproximadamente constante, de 10nA. A diferença de potencial entre dois pontos do dispositivo é medida com o *lock-in* no modo diferencial. Uma tensão de *gate* é aplicada por meio de uma fonte *Keithley 230* e um resistor de 50MΩ ligado em série, que serve como uma proteção do *gate*. Em todas as medidas, a constante de tempo do *lock-in* foi de 300ms e o tempo de aquisição para cada ponto foi de 1s.

Nas medições, foram utilizadas as três amostras apresentadas na figura 3.2. As amostras 1 (figura 3.2a) e 2 (figura 3.2b) foram utilizadas nas medidas de resistência *versus* pH e a amostra 3 (figura 3.2c) foi utilizada na medida de resistência *versus* tensão de top gate. Para medir a resistência em função da tensão de top gate utilizamos uma montagem experimental esquematizada na figura 3.2d.

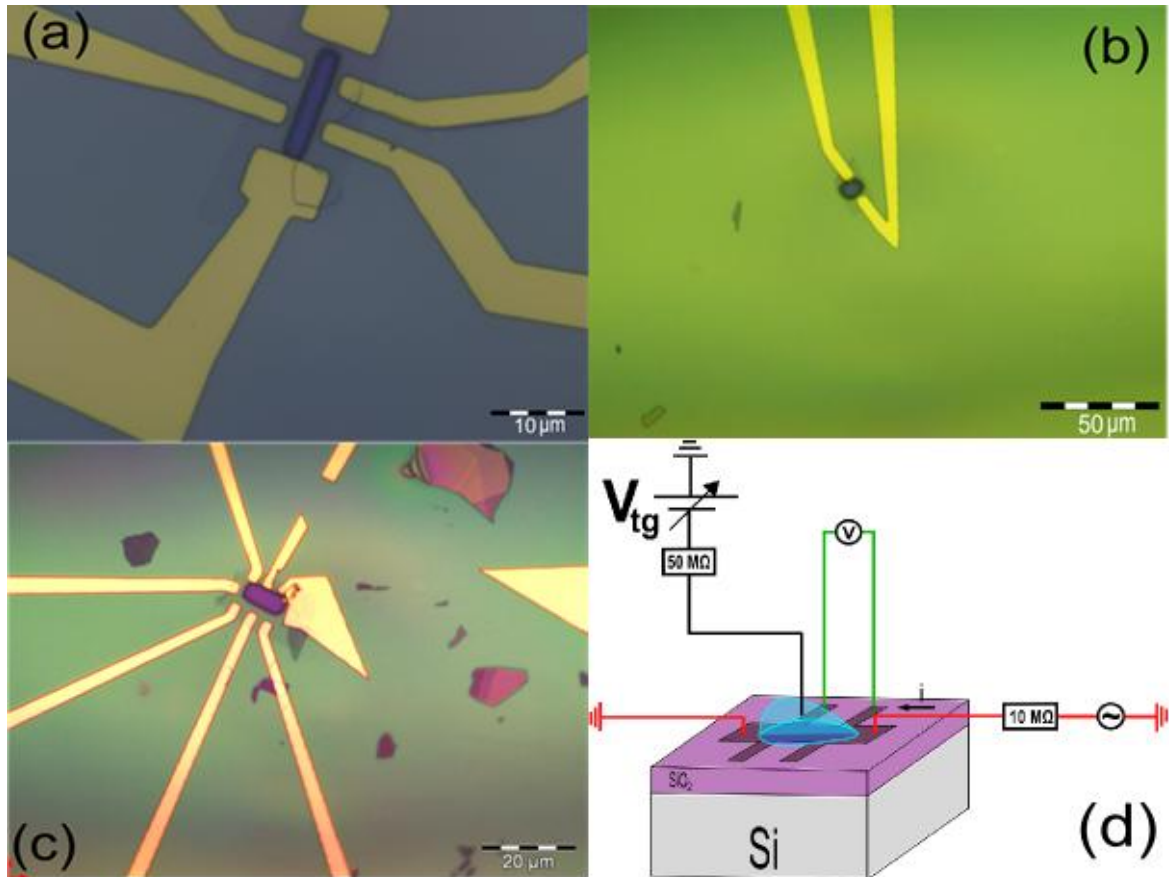


Figura 3.2: Amostras 1 (a) e 2 (b) utilizadas nas medidas de condutância x pH. Amostra 3 (c) utilizada nas medidas de condutância x tensão de top gate. Em (d), esquematização da montagem experimental para as medidas de condutância x tensão de top gate.

Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente. As soluções utilizadas nas medidas são soluções tampões com valores de pH variando entre 2,2 e 5,4, descritas na seção 2.2.

3.3 CONDUTÂNCIA x pH

Devido ao comportamento ambipolar do grafeno, primeiramente analisamos qual o tipo de dopagem intrínseca dos dispositivos. Para isso, utilizamos a configuração da montagem experimental apresentada na figura 3.1.

Medimos a resistência elétrica do dispositivo variando a tensão de *bottom gate* (V_{bg}) e obtivemos o resultado mostrado na figura 3.3. Como a resistência do dispositivo tende a crescer com V_{bg} , isso indica que esse dispositivo está dopado tipo p, pois o nível de Fermi se encontra na banda de valência quando a tensão de *bottom gate* é nula. Portanto, para $V_{bg} = 0$ a condução é realizada por *buracos*. Como essa medida foi realizada à temperatura ambiente nos limitamos a tensões de *bottom gate*, entre -5V e 5V, uma vez que, maiores tensões poderiam danificar a camada de óxido do dispositivo.

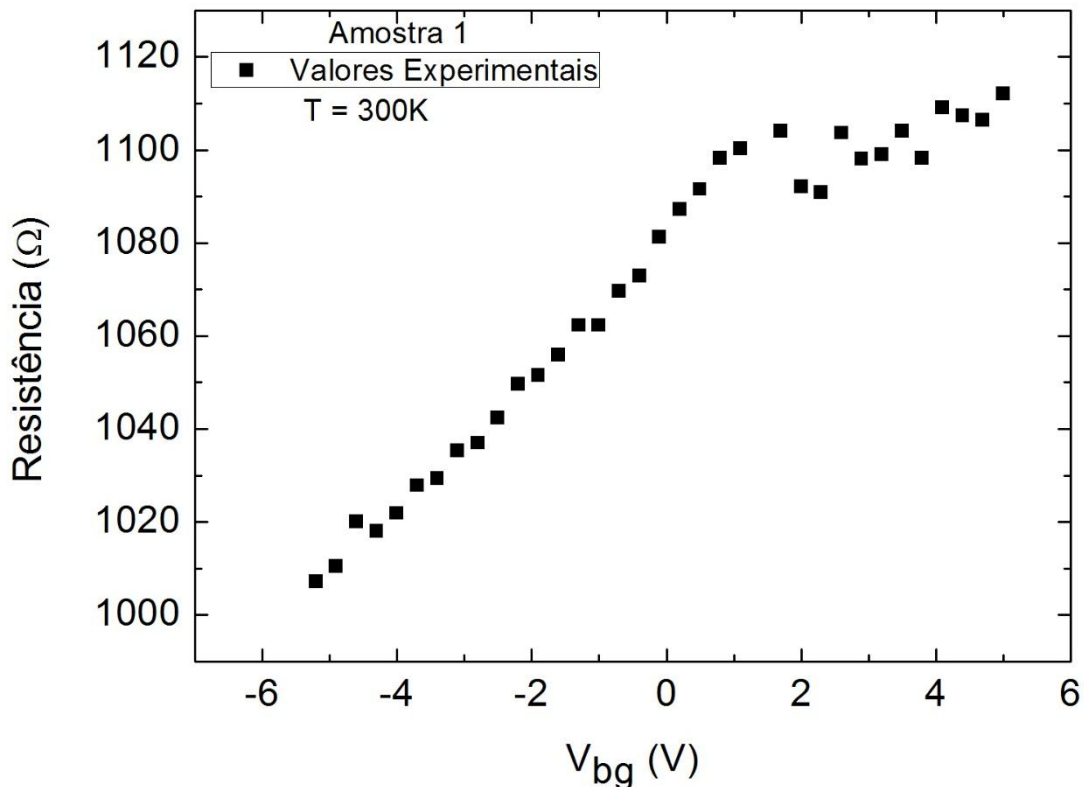


Figura 3.3: Relação entre a resistência do dispositivo e a tensão de *bottom gate*, a temperatura ambiente.

Em seguida, fixamos a tensão de *bottom gate* em $V_{bg} = 0V$ e medimos a resistência do dispositivo quando soluções de diferentes valores de pH eram colocadas sobre o grafeno.

A figura 3.4 apresenta a resistência em função do tempo, as linhas vermelhas indicam o instante em que cada solução era injetada sobre o grafeno. O valor do pH da solução também é indicado na figura. Atribuímos o tempo que a resistência leva

até se estabilizar ao tempo necessário para a movimentação dos íons na formação da dupla camada elétrica (DCE), quando as cargas na DCE atingem um estado estacionário e a densidade de cargas fica constante.

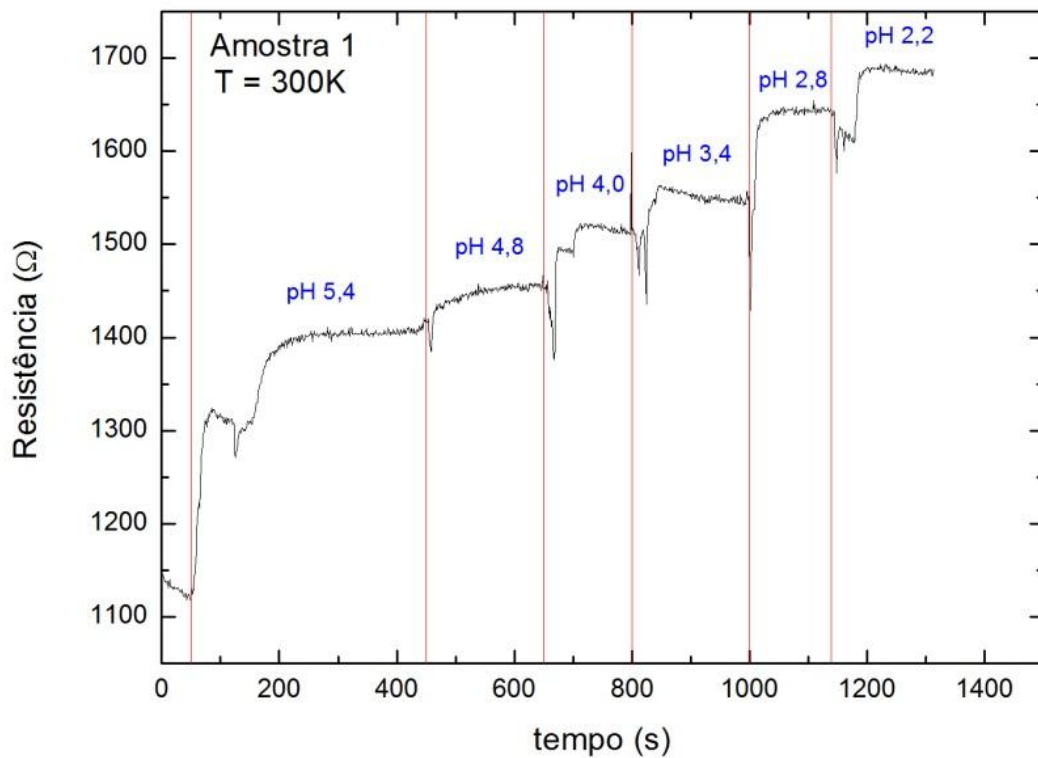


Figura 3.4: Variação da resistência com o tempo, as linhas vermelhas verticais indicam o momento da injeção de uma nova solução.

Na figura 3.5a apresentamos os últimos 50 valores de resistência do dispositivo quando em contato com cada solução, onde notamos platôs bem definidos. Sobre cada platô está indicado o valor do pH da respectiva solução. Extraímos o valor médio da resistência para cada platô e plotamos, na figura 3.5b o gráfico dessa resistência em função do pH da solução.

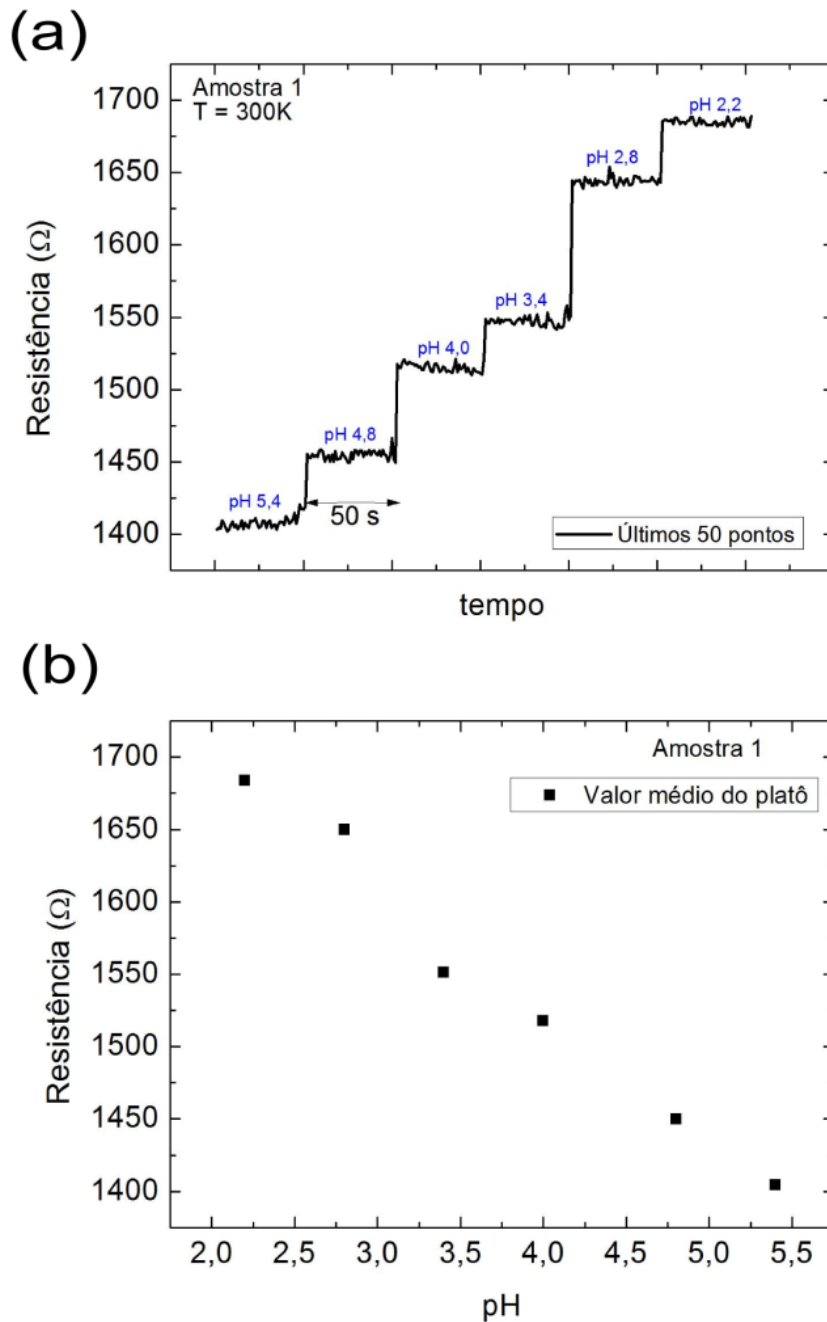


Figura 3.5: (a) Os últimos 50 valores da resistência em função do tempo, de cada solução em contato com o grafeno, sobre cada platô está indicado o valor do pH da solução em questão. (b) Valor médio da resistência em cada platô em função do pH; a barra de erro de cada valor é menor que o próprio ponto.

A condutância do dispositivo, dada por:

$$G = \frac{1}{R}, \quad (3.1)$$

é mostrada na figura 3.6, em função do pH da solução, para as amostras 1 e 2. Essas duas amostras apresentaram dopagens intrínsecas do tipo p e para ambas

observamos o mesmo comportamento linearmente crescente da condutância com o pH.

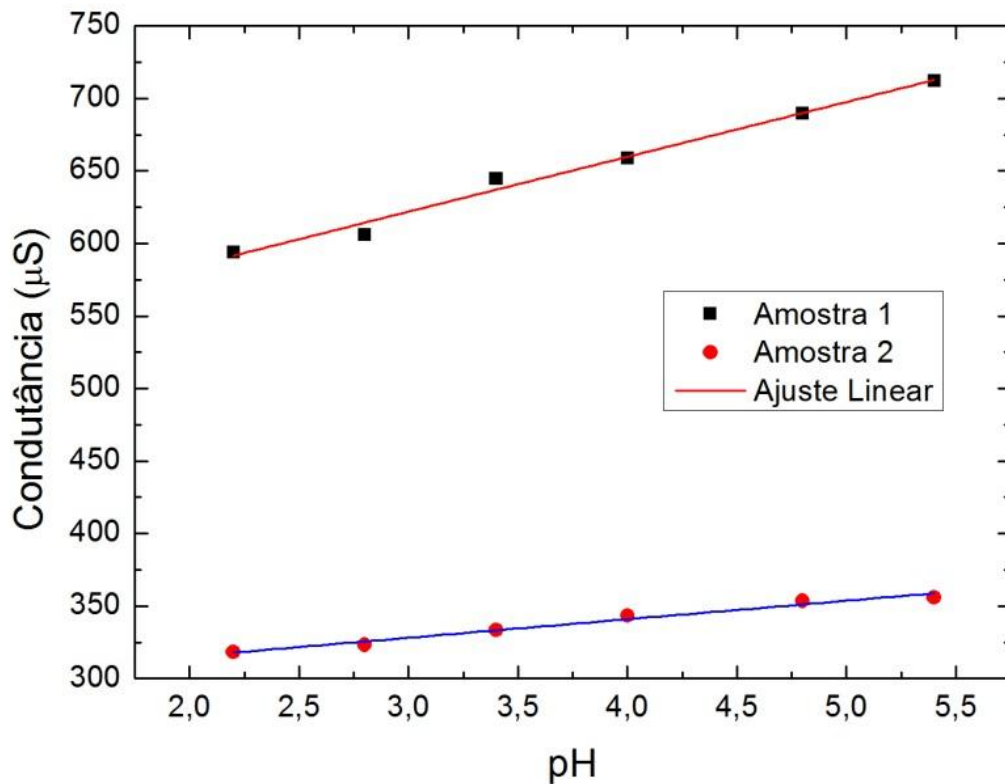


Figura 3.6: Relação entre a condutância do dispositivo e o pH da solução em contato com o dispositivo. Os pontos em preto foram obtidos com a amostra 1 e o coeficiente angular do ajuste linear (linha vermelha) foi $(38 \pm 2) \mu\text{S}/\text{pH}$. Os pontos em vermelho foram obtidos com a amostra 2 e o ajuste linear (linha azul), possui coeficiente angular igual a $(12,8 \pm 0,9) \mu\text{S}/\text{pH}$.

A condutância pode ser relacionada com a condutividade do grafeno por:

$$G = \frac{W}{L} \sigma, \quad (3.2)$$

onde W é a largura e L o comprimento do canal de condução do dispositivo. Portanto, substituindo a equação 1.16 na equação 3.2 obtemos.

$$G = \frac{W}{L} |en_0\mu|, \quad (3.3)$$

Diante do comportamento linear entre a condutância e o pH, concluímos que:

$$|n_0\mu| \propto pH. \quad (3.4)$$

Ou seja, o módulo do produto entre a densidade de portadores (n_0), induzida por impurezas, e a mobilidade eletrônica (μ) também cresce linearmente com o pH.

Com esse procedimento de medidas não podemos inferir os comportamentos de n_0 e μ , separadamente, em função do pH.

3.4 CONDUTÂNCIA x V_{tg}

Após estudarmos os efeitos causados no grafeno devido ao seu contato com soluções de diferentes valores de pH, apresentamos os resultados obtidos quando aplicamos uma tensão entre o grafeno e um eletrodo em contato com a solução sobre o grafeno, denominada tensão de *top gate* (V_{tg}).

Nessa etapa do estudo, colocamos o grafeno em contato com uma das soluções descritas na seção 2.2 e fizemos a varredura de V_{tg} , utilizando a montagem esquematizada na figura 3.2d. Medimos a resistência elétrica do grafeno em função do tempo enquanto variávamos V_{tg} em intervalos de 0,2V. O valor de V_{tg} só era alterado depois de a resistência do dispositivo se estabilizar. A figura 3.7 apresenta essa medida, em que as linhas vermelhas verticais indicam o instante em que o valor de V_{tg} foi modificado e os números em azul indicam o valor de V_{tg} , em volts, aplicado durante aquele intervalo de tempo. Novamente, creditamos o tempo de estabilização da resistência ao movimento de íons na solução e ao rearranjo de cargas na DCE. Para $V_{tg} > 0$ ânions se deslocam para próximo do fio de ouro e, conseqüentemente, a DCE se torna mais positiva, resultando em uma dopagem tipo n do grafeno.

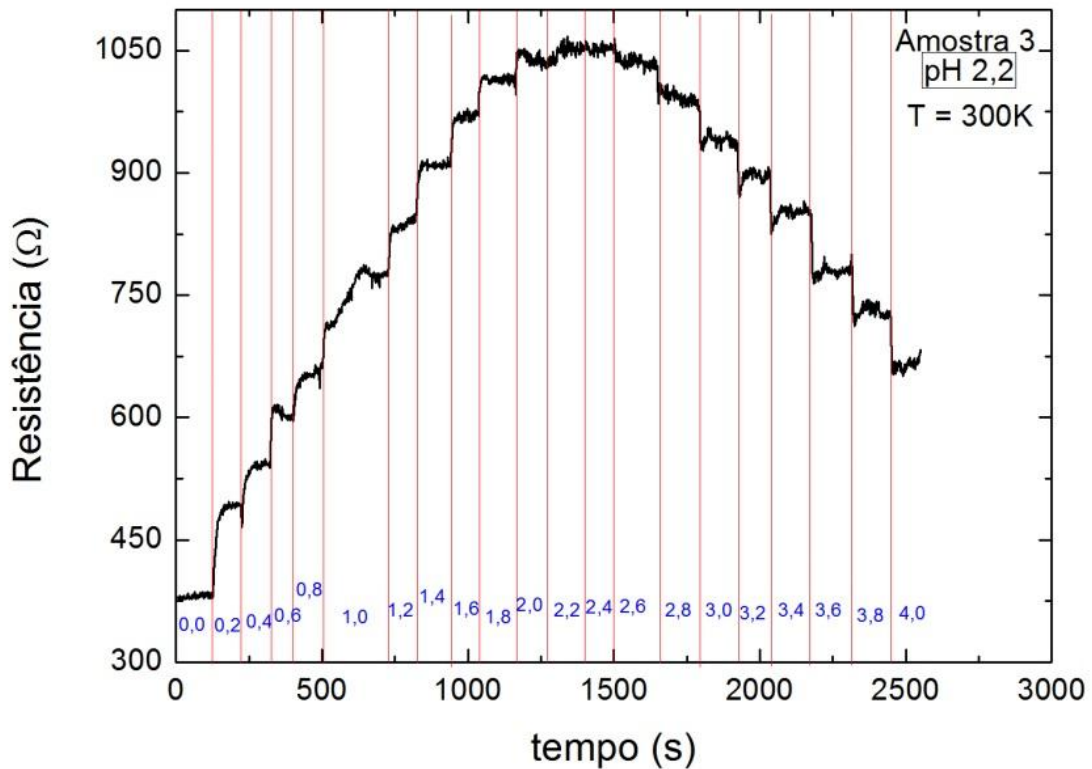


Figura 3.7: Resistência em função do tempo, aplicando V_{tg} , para a solução de pH 2,2. As linhas em vermelho indicam o momento da alteração de V_{tg} e os números em azul indicam os valores de V_{tg} em volts.

Calculamos a resistência média dos últimos 30 pontos de cada intervalo mostrado na figura 3.7 e obtivemos o gráfico da condutância em função de V_{tg} , mostrado na figura 3.8. A condutância diminui com V_{tg} para $V_{tg} < 2,2V$ e aumenta para $V_{tg} > 2,2V$. Indicando que o ponto de neutralidade ($V_{tg} \sim 2,2V$) ocorre para $V_{tg} > 0$, indicando que, na presença da solução de pH 2,2, o grafeno possui uma dopagem tipo p. O mesmo comportamento foi observado nas medidas com as soluções de pH iguais a 2,8, 4,0 e 5,4.

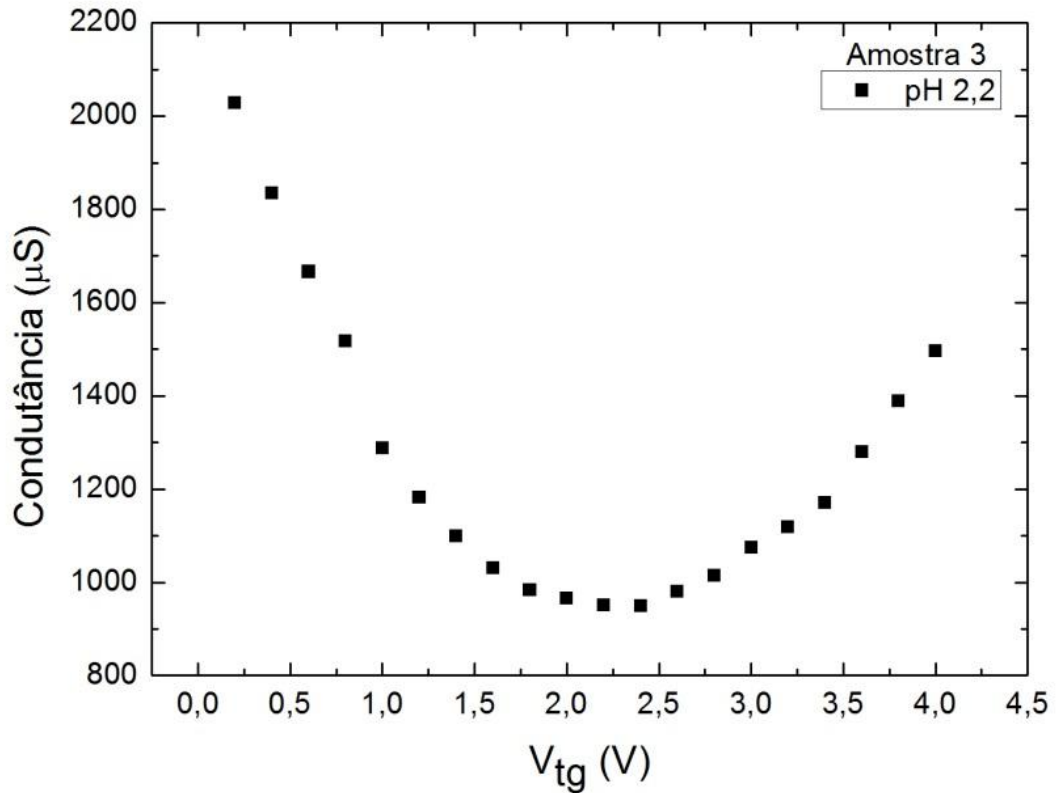


Figura 3.8: Condutância em função da tensão de *top gate* (V_{tg}). Observamos que valores positivos de V_{tg} implicam em uma dopagem no grafeno do tipo n. A barra de erro de cada valor é menor que o próprio ponto.

Na próxima seção, apresentaremos uma modelagem para os resultados obtidos com as quatro soluções.

3.5 MODELO PARA OS RESULTADOS DE $G \times V_{tg}$

Na figura 3.8 observamos que o valor mínimo da condutância é obtido para um valor de V_{tg} diferente de zero, por isso, reescrevemos a equação 1.15 para a tensão de top gate como:

$$|V_{tg} - V_{tg-Dirac}| = \frac{\hbar |v_F| \sqrt{n_{tg} \pi}}{e} + \frac{n_{tg} e}{C_{DCE}}, \quad (3.5)$$

onde C_{DCE} é a capacitância por área da DCE, \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , v_F ($\sim 1 \times 10^6 \text{ ms}^{-1}$) é a velocidade de Fermi, e é o módulo da carga do elétron e n_{tg} é a densidade de portadores de carga induzida no grafeno pela aplicação de V_{tg} e $V_{tg-Dirac}$ é ponto de neutralidade de carga. Diferentemente do estudo da aplicação do bottom gate, apresentado na seção 1.2.4, o primeiro termo da equação 3.5 não pode ser desprezado, pois o valor da capacitância geométrica para as soluções ($\sim 1 \mu\text{Fcm}^{-2}$), utilizadas nesse estudo (ver tabela 2.1), é muito maior que a capacitância do dióxido silício ($\sim 1 \text{nFcm}^{-2}$), assim, o primeiro termo da equação 3.5 não pode ser desprezado. Valores positivos (negativos) de $V_{tg} - V_{tg-Dirac}$ aumentam a densidade de elétrons (buracos) no grafeno.

Substituindo as equações 1.16 e 1.17 na equação 3.2, temos:

$$G = \frac{W}{L} \left| e\mu(n_0 - n_{tg}) \right|. \quad (3.6)$$

Como pretendemos obter G em função de V_{tg} , então, invertemos a equação 3.5 obtendo n_{tg} como função de V_{tg} :

$$n_{tg} = A + \frac{C_{DCE} |V_{tg} - V_{tg-Dirac}|}{e} - \sqrt{A^2 + \frac{2AC_{DCE} |V_{tg} - V_{tg-Dirac}|}{e}}, \quad (3.7)$$

onde

$$A = \frac{\pi}{2} \left(\frac{\hbar v_F C_{DCE}}{e^2} \right)^2. \quad (3.8)$$

Substituindo a equação 3.7 na equação 3.6, obtemos uma relação para condutância em função da tensão de *gate*:

$$G = \frac{W}{L} \left| e\mu \left(n_0 - A - \frac{C_{DCE} |V_{tg} - V_{tg-Dirac}|}{e} + \sqrt{A^2 + \frac{2AC_{DCE} |V_{tg} - V_{tg-Dirac}|}{e}} \right) \right|. \quad (3.9)$$

Determinada a relação G versus V_{tg} , ajustamos a equação 3.9 aos resultados experimentais, sendo μ , n_0 e $V_{tg-Dirac}$ os parâmetros a serem determinados. Como nosso dispositivo não possui um canal de condução bem definido (vide figura 3.2c), então, utilizamos o comprimento L_d e a largura W_d correspondente à região do grafeno que está exposta, ou seja, não coberta com fotoresiste. Fabricando dessa

forma mais simples, o dispositivo pode atuar como um sensor de pH. No entanto, ressaltamos que por não ter canal de condução bem definido, o modelo teórico que faremos é apenas aproximado, pois trata o dispositivo como se toda a superfície estivesse coberta pelo eletrólito.

Na figura 3.9, está mostrado o ajuste da equação 3.9 aos resultados experimentais (figura 3.8) para as soluções de pH igual a 2,2 (figura 3.9a), 2,8 (figura 3.9b), 4,0 (figura 3.9c) e 5,4 (figura 3.9d). Apresentamos, também na figura 3.9, a relação entre a densidade de portadores de carga e a condutância do dispositivo, sendo que os pontos após o ponto de neutralidade carga representam *elétrons* e pontos antes deste ponto representam *buracos*.

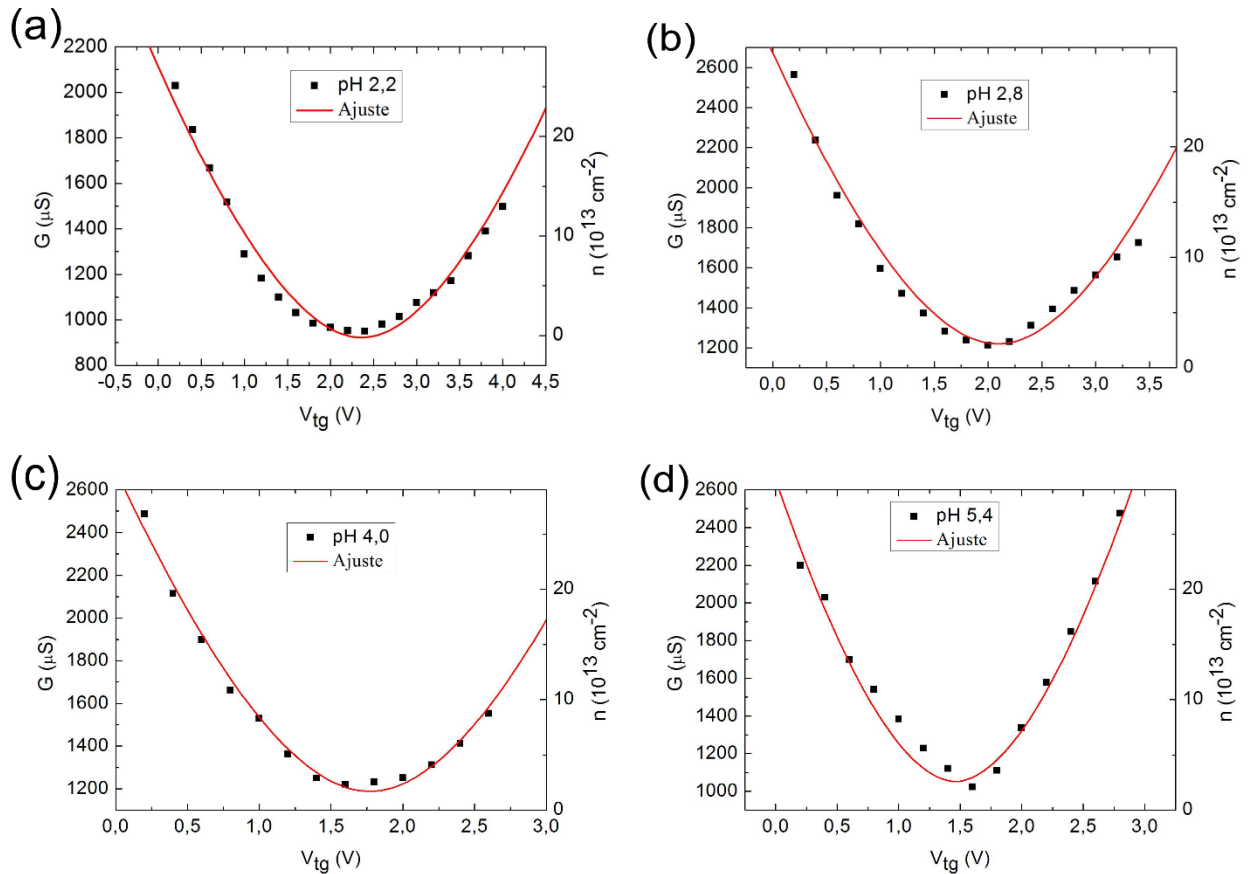


Figura 3.9: Condutância em função da tensão de *top gate* (V_{tg}) e sua relação com a densidade de portadores de cargas (n). Medidas realizadas com soluções de pH igual a 2,2 (a), 2,8 (b), 4,0 (c) e 5,4 (d) sobre o grafeno. Em todos os gráficos, a curva vermelha apresenta o resultado obtido com o ajuste da equação 3.9. A barra de erro de cada valor é menor que o próprio ponto.

Na figura 3.10a, apresentamos o ponto de neutralidade de carga, extraída do ajuste, em função do pH da solução sobre o grafeno. Notamos que o grafeno apresenta dopagem do tipo p quando em contato com qualquer uma das soluções,

pois o $V_{tg-Dirac} > 0$ para todas as soluções. Portanto, os valores de n_0 , extraídos do ajuste, representam a densidade de *buracos* no grafeno em equilíbrio. Essa dopagem por *buracos* indica que a DCE possui uma densidade de cargas negativa.

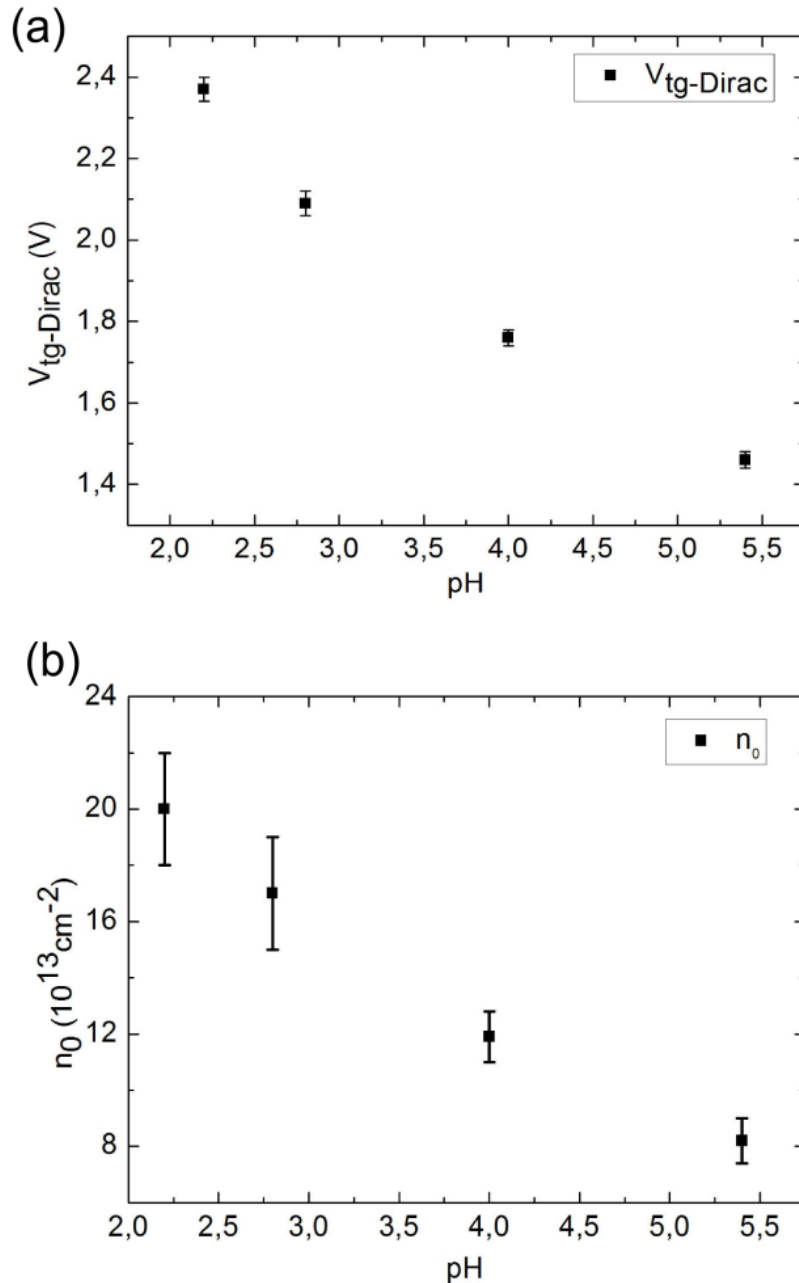


Figura 3.10: Ponto de neutralidade de carga, $V_{tg-Dirac}$, **(a)** e densidade intrínseca de portadores de carga no grafeno **(b)**, em função do pH. Valores obtidos ajustando a equação 3.9 aos resultados experimentais.

Na figura 3.10b mostramos os valores de n_0 em função do pH. Notamos que a densidade de buracos no grafeno, sem a aplicação de V_{tg} , é maior para soluções com menor valor de pH, o que pode ser explicado pelo fato de soluções com menor

pH possuem uma maior densidade iônica, conseqüentemente, uma maior quantidade de ânions podem ser adsorvidos no grafeno. O alto valor inferido para a densidade intrínseca de portadores pode ser explicado pelo grande valor de capacitância apresentado pela DCE. Trabalhos que apresentam medidas de *top gate* inferiram uma densidade de portadores da ordem de 10^{13} cm^{-2} , o que está de acordo com nossos resultados [17-18].

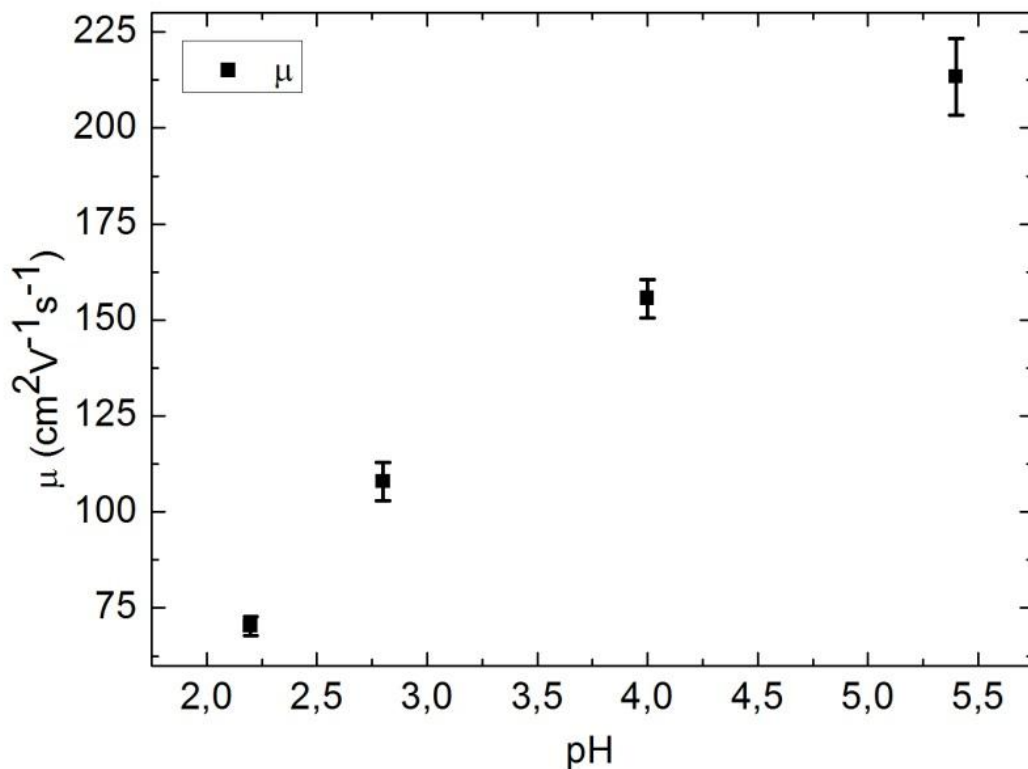


Figura 3.11: Mobilidade eletrônica do dispositivo em função do pH. Valores obtidos ajustando a equação 3.9 aos resultados experimentais.

Na figura 3.11, apresentamos os valores da mobilidade extraídos do ajuste, em função do pH da solução sobre o grafeno. Notamos que o grafeno apresenta menor mobilidade eletrônica quando está em contato com solução de menor valor de pH. Creditamos esse comportamento ao espalhamento dos portadores de cargas pelos ânions adsorvidos no grafeno. Esse comportamento é relatado na literatura, onde é apresentado que na presença de maiores concentrações iônicas a mobilidade do grafeno diminui [19]. Estudos sobre dispositivos de grafeno que têm

um eletrólito como *top gate* apresentam mobilidades da ordem de $\sim 100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, que é da mesma ordem dos valores obtidos na nossa análise [20-21].

CAPÍTULO 4:

CONCLUSÃO

4.1 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesse trabalho, apresentamos o desenvolvimento de um sensor de pH com base em grafeno, que servirá como modelo para o desenvolvimento de um biossensor. O dispositivo foi fabricado a partir de grafeno, obtido por meio da técnica de clivagem micromecânica, e desenvolvido por meio da técnica de litografia óptica.

Nesse estudo, analisamos mudanças na resistência do dispositivo quando esse é colocado em contato com soluções de diferentes valores de pH. Observamos um comportamento linear entre a resistência do dispositivo e o pH da solução para as duas amostras utilizadas nesse procedimento.

Apresentamos, também, medidas da condutância do dispositivo em função da tensão aplicada a um eletrodo em contato com o eletrólito sobre o grafeno. Para a análise desses resultados, desenvolvemos uma modelagem para os resultados da condutância em função da tensão de top gate. Nesse modelo, levamos em consideração a dupla camada elétrica que é formada na interface dispositivo/eletrólito. A partir desse modelo, inferimos a densidade portadores no grafeno e a mobilidade eletrônica do dispositivo em função do pH da solução sobre o grafeno. Estimamos valores para mobilidade na ordem centenas de $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ e densidade de portadores intrínsecos na ordem de 10^{13} cm^{-2} , esses valores estão de acordo com os encontrados na literatura [17-21].

Esse trabalho nos possibilitou entender o mecanismo de dopagem químico do grafeno e também a identificação e solução de problemas para a utilização do grafeno como base para biossensores.

Diante dos resultados apresentados nesse trabalho, estamos desenvolvendo um biossensor com base em grafeno, em colaboração com o grupo de recursos genéticos e biotecnologia da Embrapa. Algumas possibilidades de agentes biológicos que estão sendo consideradas para a detecção são patógenos (ex: bactérias) e antígenos (ex: NY-ESO-1, antígeno do câncer de próstata [22]). Em busca desses estudos, já fabricamos e enviamos dispositivos a serem utilizados como biossensores. Nesse momento, está sendo feita a etapa de funcionalização dos dispositivos, que tem como objetivo garantir a seletividade dos dispositivos. Em breve estaremos fazendo as medições e testes de sensibilidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] K. ul Hasan. et al. *Needle-Type Glucose Sensor Based on Functionalized Graphene*, *J Biosens Bioelectron.* **3**, 1000114(2012).
- [2] Yuhong Wang. et al. *Development of Chemiluminescent Lateral Flow Assay for the for the Detection of Nucleic Acids*. *Biosensors.* **2**, 32(2012).
- [3] A. H. Castro Neto. *Les Houches Notes on Graphene*. arXiv:1004.3682 (2010).
- [4] Ado Jorio, et al; *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*. (WILEY-VCH, 2011).
- [5] A. H. Castro Neto, F. Guinea, et al.; *The electronic properties of graphene*. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109(2009).
- [6] Neil W. Ashcroft e N. David Mermin; *Solid State Physics*. (Brooks/Cole, (1976).
- [7] K. S. Novoselov, et. al; *The electronic properties of graphene*; *phys. stat. sol. (b)* **244**, 4106 (2007).
- [8] S. Das Sarma. et al. *Electronic transport in two-dimensional graphene*. *Reviews of Modern Physics.* **83**, 407(2011).
- [9] A. DAS. et al. *Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor*, *Nature Nanotechnology.* **3**, 210(2008).
- [10] Juliana Caldeira Brant. *Transporte elétrico em nanoestruturas de grafeno: influência da funcionalização, da geometria e da dopagem do substrato*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte – MG, Brasil (2011).
- [11] Daniel Cunha Elias. *Estudo das propriedades de transporte elétrico de grafeno e de grafeno hidrogenado*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte – MG, Brasil (2009).

- [12] V. M. Arutyunyan. et al. *Physical properties of the semiconductor-electrolyte interface*; *Sov. Phys. Usp.* **32**, 5212(1989).
- [13] Zbigniew Stojek. et al. *Electroanalytical Methods, Guide to Experiments and Applications*. (Springer, 2005).
- [14] P. Blake et al; *Making graphene visible*; *APPLIED PHYSICS LETTERS* **91** (2007).
- [15] MICROPOSIT S1800 SERIES Data Sheet. Disponível em: <http://nanofab.ece.cmu.edu/resources/s1800seriesDataSheet.pdf>. Acesso em 28 de jan. 2014.
- [16] Daniel C. Harris. *Análise Química Quantitativa*. LTC, **6ª Ed.** (2005).
- [17] Jianting Ye, et al. *Accessing the transport properties of graphene and its multilayers at high carrier density*. *PNAS Early Edition*. **108**, 32 (2011).
- [18] A. Pachoud, et al. *Graphene transport at high carrier densities using a polymer electrolyte gate*. *EPL*. **92**, 27001 (2010).
- [19] J. L. Xia, et al. *Effect of Top Dielectric Medium on Gate Capacitance of Graphene Field Effect Transistors: Implications in Mobility Measurements and Sensor Applications*. *Nano Lett.* **10**, 5060–5064 (2010).
- [20] Max C. Lemme, et al. *A Graphene Field-Effect Device*. *IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS*, **28**, 4 (2007).
- [21] Sam Vaziri. *Fabrication and Characterization of Graphene Field Effect Transistors*. Master Thesis, Royal Institute of Technology (KTH), Sweden (2011). Disponível em: <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:447154/FULLTEXT01.pdf> . Acesso em 28 de jan. 2014.
- [22] Svobodová S, et al. *Cancer-testis antigen expression in primary cutaneous melanoma has independent prognostic value comparable to that of Breslow thickness, ulceration and mitotic rate*. *Eur. J. Cancer*. **47**, 460 (2011).