

UFMG

# Produção e Caracterização de Membranas Suspensas de Grafeno

por

Gustavo Arrighi Ferrari

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do  
grau de mestre em Física.

Instituto de Ciências Exatas  
Departamento de Física

5 de junho de 2014

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

Manoel de Barros

Aos meus pais e à Lara.

# Agradecimentos

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

Em segundo lugar, quero agradecer à Larinha, minha princesa, minha razão de sorrir e batalhar, por me ensinar a cada dia a beleza e força incomensuráveis de um sentimento sincero. Papai te ama muito!

Quero agradecer à minha irmã Gi pela cumplicidade e amizade.

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

À minha família, minha base.

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

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

Ao Rodrigo, por aceitar me orientar mesmo sem me conhecer e por fazê-lo com imensa eficácia e compreensão ao longo desses anos. Obrigado pela oportunidade e pela paciência.

Aos colegas de laboratório: Tiano, Alisson, Grasio, Andreij, Edrian, Ive, Lobão, Alci, Evandro, Viviane, Samuca, Erick, André Ferlauto, por dividirem

comigo o sofrimento da vida de um físico experimental. À Ingrid por me ensinar os primeiros passos no Lab. Ao Léo pela paciência em me ensinar a programar no MatLab.

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

Quero agradecer também ao pessoal dos outros laboratórios com os quais interagi. Ao Eliel pelas várias medidas de Raman nas madrugadas mais madrugadas de Belo Horizonte. Ao pessoal do LabNano, em especial à Camilla e ao Bernardo pelo aprendizado que me proporcionaram.

Às agências financiadoras CAPES, CNPq, FAPEMIG e INCT pelo apoio financeiro.

Como não poderia faltar, quero agradecer aos grandes mestres que me acompanharam nessa jornada através de meus ouvidos: Jorge Ben Jor, Tim Maia, Milton Nascimento, Gilberto Gil, Nação Zumbi, Alceu Valença, Tom Zé, Tutti-Frutti, Sá & Grarabyra, Bob Marley, Bach, Mozart, Vivaldi, ... a todos aqueles que com alguns acordes me fazem crer cada vez mais na humanidade.

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

# Resumo

Neste trabalho, utilizamos um grafeno crescido por deposição química na fase vapor (CVD) e um dispositivo com uma arquitetura especial para produzir membranas suspensas de grafeno. Caracterizamos essas membranas através de medidas de microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia de força (FS).

Esse dispositivo, denominado plataforma, é constituído de silício com uma camada de nitreto de silício por cima e sua arquitetura especial permite que as membranas de grafeno interajam com líquidos através das janelas de suspensão criadas no filme de nitreto de silício. Sua construção é oriunda de várias etapas de litografia óptica e processamento em sala limpa.

Dessa forma, descrevemos sucintamente como o grafeno é sintetizado por CVD, como é o funcionamento de uma litografia óptica, como são feitas medidas de AFM e FS e também descrevemos o processamento para criação das plataformas.

Finalmente, apresentamos alguns resultados preliminares da interação das membranas suspensas de grafeno com água. Esses estudos preliminares também foram feitos através das técnicas de AFM e FS.

# Abstract

In this work, we have used a graphene grown by chemical vapor deposition (CVD) integrated in a device architecture to create suspended graphene membranes. We have characterized these membranes by atomic force microscopy (AFM) and force spectroscopy (FS) measurements.

This device, named platform, consists of a Silicon substrate with a thin layer of silicon nitride. The platform architecture allows the suspended graphene membranes to interact with liquids via microfluidic buried channels. The fabrication of the device consists of various steps of optical lithography and clean room processing.

Thus, we present in detail the fabrication procedure of the platform as well as a brief introduction of graphene synthesis by CVD, optical lithography and AFM and FS techniques.

Finally, we also show some preliminary results about the interaction between the suspended membranes of graphene and water, in addition with some preliminary study using the AFM and FS techniques.

# Sumário

<b>Resumo</b>	<b>v</b>
<b>Abstract</b>	<b>vi</b>
<b>Lista de figuras</b>	<b>ix</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Grafeno</b>	<b>4</b>
2.1 Introdução . . . . .	4
2.2 Estrutura cristalina . . . . .	5
2.3 Métodos de obtenção . . . . .	7
<b>3 Métodos experimentais</b>	<b>9</b>
3.1 Introdução . . . . .	9
3.2 Deposição química na fase vapor (CVD) . . . . .	9
3.2.1 Preparação das folhas de cobre . . . . .	10
3.2.2 Crescimento do grafeno por CVD . . . . .	12
3.2.3 Transferência do grafeno crescido sobre o cobre para outro substrato . . . . .	12
3.3 Litografia óptica . . . . .	14
3.4 Microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia de força (FS)	17
<b>4 Plataforma para estudos da interação grafeno-líquidos</b>	<b>26</b>
4.1 Introdução . . . . .	26
4.2 Construção da plataforma . . . . .	28
4.2.1 Definindo os contatos metálicos na plataforma . . . . .	28
4.2.2 Confeccionando as janelas para suspensão do grafeno . . . . .	31
4.2.3 Corrosão dos quadrados definidos para produção das janelas de interação/observação e produção dos canais enterrados . . . . .	33
4.3 Transferência do grafeno CVD para uma plataforma . . . . .	36
4.4 Individualização dos grafenos suspensos . . . . .	38
<b>5 Resultados e discussão</b>	<b>39</b>
<b>6 Conclusões e perspectivas</b>	<b>62</b>



**Referências bibliográficas**

**64**

# Lista de Figuras

1.1	a) Ilustração da estrutura cristalina do grafeno. b) Fotografia de um favo de mel de abelhas. . . . .	1
1.2	Imagem de SEM de um dispositivo de grafeno suspenso. As letras “C” estão sobre os contatos metálicos e a letra “G” está sobre a membrana de grafeno suspensa. Os próprios contatos metálicos proporcionam a sustentação da membrana. . . . .	3
2.1	a) Ilustração nas três dimensões da forma dos orbitais 2s e 2p e dos orbitais $sp^2$ resultantes da hibridização. b) Projeção dos orbitais $sp^2$ no plano x-y para ressaltar a angulação específica de $120^\circ$ entre eles. . . . .	5
2.2	Ilustração representando as ligações covalentes entre orbitais $sp^2$ de alguns átomos de carbono, justificando forma hexagonal do cristal do grafeno. . . . .	5
2.3	a) Ilustração de uma rede direta triangular com dois átomos na base, A e B, explicitando a célula unitária. b) Ilustração da rede recíproca à rede em a), explicitando a primeira zona de Brillouin. . . . .	6
2.4	a) Ilustração do empilhamento das folhas de grafeno que formam o grafite. b) Imagem de SEM de um grafite descamando. . . . .	7
3.1	Ilustração de um sistema típico de CVD. Ilustramos suas partes mais importantes: controladores de gás, forno+tubo de quartzo e bomba de vácuo. . . . .	10
3.2	Fotografia de parte do sistema de CVD que utilizamos para produzir os grafenos na UFMG. . . . .	10
3.3	Fluxograma ilustrando todo o processo de CVD, desde a preparação do cobre até transferência do grafeno crescido para o substrato desejado. . . . .	11
3.4	Fotografias da oxidação do cobre em solução de uma amostra como em (6) na Fig.3.3. a), b) e c) são fotos sequenciais com intervalos de $\sim 15$ minutos utilizando como oxidante o cloreto de ferro III. d) e e) são fotos sequenciais com intervalo de $\sim 1$ hora utilizando como oxidante o persulfato de amônio. . . . .	14
3.5	Fotografias de amostras prontas, na etapa (13) da Fig.3.3. Note o contraste óptico entre o grafeno e o substrato de Si/SiO <sub>2</sub> . a) Uma amostra na qual utilizamos cloreto de ferro III para oxidar o cobre. b) Uma amostra na qual o cobre foi oxidado com persulfato de amônio. . . . .	15

3.6	Fluxograma exemplificando o processo de fotolitografia para corrosão de um substrato de SiN utilizando os dois tipos de fotoresistes: positivo e negativo. . . . .	16
3.7	Ilustração de um microscópio de SPM típico. . . . .	18
3.8	Imagens de SEM de um microchip de AFM que utilizamos no estudo desta dissertação. Imagens realizadas no Centro de Microscopia da UFMG. . . . .	18
3.9	Ilustração de um sistema óptico típico de um microscópio de AFM.	19
3.10	Ilustração exemplificando a deflexão/deformação da alavanca. . . . .	21
3.11	Ilustração exemplificando como as amplitudes de oscilação do sistema alavanca+sonda são diferentes quando a oscilação é livre e quando está sendo feita uma varredura. . . . .	22
3.12	Exemplo de uma espectroscopia de força ou curva de força típica, uma curva de deflexão da alavanca, DFL, em pA em função do deslocamento do <i>scanner</i> piezoelétrico, Z, em nm. À direita ilustramos como é a deflexão da alavanca em cada região da curva de força. . . . .	24
4.1	Ilustração resumindo a fabricação e aplicação das plataformas. a) Etapa de litografia óptica para corrosão do filme de SiN. b) Resultado da etapa mostrada em a) após a remoção do resiste de proteção remanescente. c) Criação dos canais microfluídicos enterrados. d) Transferência do grafeno crescido por CVD para a plataforma. e) Aplicação da plataforma para estudo da(s) interação(ões) do grafeno com líquidos. . . . .	27
4.2	Ilustração da vista lateral de um substrato de Si/SiN. . . . .	28
4.3	a) Fotografia frontal de uma plataforma. b) Fotografia lateral da plataforma evidenciando a profundidade dos canais enterrados. c) Imagem de SEM de um dos canais enterrados na região próxima ao <i>inlet</i> e d) um zoom ressaltando o formato triangular dos canais. . . . .	29
4.4	Ilustração da máscara litográfica de contatos metálicos. A imagem do último zoom é, na verdade, uma imagem de SEM de uma plataforma pronta. A última foi colocada nesta imagem para ressaltar a distância entre os contatos metálicos e as janelas de suspensão do grafeno no fim do processo e o erro de alinhamento inerente a processos que envolvem mais de uma etapa de litografia óptica com alinhamento manual. . . . .	30
4.5	Exemplo de um <i>lift-off</i> de uma litografia com a máscara de contatos metálicos ilustrada na Fig.4.4. . . . .	31
4.6	a) Ilustração da máscara litográfica para confecção das janelas para suspensão do grafeno. b) Resultado de uma revelação após litografia em um substrato de Si/SiN utilizando a máscara ilustrada em a). A parte marrom corresponde ao fotoresiste remanescente e a parte em verde ao filme de SiN exposto. . . . .	32
4.7	Resultado real da corrosão do filme de SiN. Note a diferença na coloração das áreas expostas comparando com a Fig.4.6 b). . . . .	34

4.8	a) Ilustração de alguns dos planos cristalinos de menor índice da rede cúbica do silício. b) Ilustração da estrutura atômica do <i>bulk</i> de silício nas três direções cristalográficas da letra a). c) Imagens de SEM pós corrosão do silício através das janelas no filme de SiN.	35
4.9	a) Imagem de microscopia óptica de uma plataforma na região de um canal enterrado. Note a diferença de cor entre a região onde há o canal e o restante da amostra. b) Imagem de microscopia óptica do mesmo canal da letra a) após inserirmos água com corante azul.	36
4.10	Imagens de SEM da amostra <i>plataforma2</i> que foi estudada/caracterizada nesta dissertação. As estatística de suspensão foram calculadas por meio de imagens de SEM como estas. Imagens realizadas no Centro de Microscopia da UFMG.	37
4.11	Ilustração da máscara de individualização dos grafenos suspensos em cinza. Ela foi ilustrada alinhada com as máscaras de contatos metálicos (Fig.4.4) e com a de confecção das janelas para suspensão do grafeno (Fig.4.6) para facilitar o entendimento. Nessa máscara as únicas partes opacas são os retângulos cinzas.	38
5.1	Resultado típico obtido de uma medida de espectroscopia Raman na região central das membranas suspensas da <i>plataforma2</i> . Essa é uma medida típica de um grafeno obtido por CVD. As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em colaboração com o Laboratório de Espectroscopia Raman da UFMG.	40
5.2	Medidas de AFM. a) Imagem de topografia com escala em z de 310 nm. b) Imagem de contraste de fase mostrando as membranas de grafeno.	42
5.3	Medidas de AFM da membrana M2. a) Imagem de topografia com escala em z de 64 nm. b) Imagem de contraste de fase.	42
5.4	Exemplo de uma curva de força típica obtida em um ensaio sobre uma membrana suspensa de grafeno.	43
5.5	a) Ilustração da morfologia inicial de um cristal rígido e de sua morfologia durante um experimento de indentação. Durante o ensaio, as ligações químicas representadas pelas molas vermelhas são esticadas. b) Ilustração da morfologia inicial de uma membrana de grafeno e de sua morfologia durante um experimento de indentação. Diferentemente do cristal rígido, o grafeno majoritariamente desdobra-se ao invés de alterar seu parâmetro de rede. c) Exemplo de um tambor, um instrumento musical.	44
5.6	Exemplo da região de interesse em uma curva de força típica. A região dentro do retângulo azul corresponde à região de interação sonda-amostra.	45
5.7	Matriz de curvas de força realizada na membrana M2, uma matriz 11 x 11.	46
5.8	Exemplo de curvas de forças compartilhando a mesma origem. Essas curvas correspondem à linha destacada na matriz de curvas de força (da membrana M0, Fig.5.10) inserida na figura.	46

5.9	Exemplo de um ajuste típico das curvas de forças pela equação (5.1).	47
5.10	Matriz de curvas de força realizadas para a membrana M0, uma matriz 9 x 9.	48
5.11	Resultados dos coeficientes $\sigma$ e $E$ extraídos das curvas de força da Fig.5.10 para a membrana M0 através da equação (5.1). a) Resultados de $\sigma$ para todas as medidas, sendo cada elemento da matriz (nesse caso cada retângulo colorido) correspondente ao mesmo elemento da matriz de medida. b) Resultados de $E$ para todas as medidas, sendo cada elemento da matriz (nesse caso cada retângulo colorido) correspondente ao mesmo elemento da matriz de medida. c) <i>Zoom</i> da matriz em a) na região correspondente à membrana. d) <i>Zoom</i> da matriz em b) na região correspondente à membrana.	48
5.12	Resultados dos coeficientes $\sigma$ e $E$ extraídos das curvas de força da Fig.5.7 para a membrana M2 através da equação (5.1). a) Resultados de $\sigma$ para todas as medidas, sendo cada elemento da matriz (nesse caso cada retângulo colorido) correspondente ao mesmo elemento da matriz de medida. b) Resultados de $E$ para todas as medidas, sendo cada elemento da matriz (nesse caso cada retângulo colorido) correspondente ao mesmo elemento da matriz de medida. c) <i>Zoom</i> da matriz em a) na região correspondente à membrana. d) <i>Zoom</i> da matriz em b) na região correspondente à membrana. As linhas amarelas representam cortes cujos perfis estão mostrados na Fig.5.13.	50
5.13	Perfis, horizontal e vertical, dos cortes representados em amarelo na Fig.5.12 d) de modo a evidenciar a mudança do módulo de Young 2D efetivo, $E$ , ao longo de uma linha horizontal e uma linha vertical da membrana M2.	50
5.14	Fotografia das gotas de água sobre a amostra <i>plataforma2</i> exatamente antes das medidas.	52
5.15	Medidas de AFM pós inserção de água no canal microfluídico. a) Imagem de topografia com escala em z de 69 nm. b) Imagem de contraste de fase.	52
5.16	Medidas de AFM da membrana M2 pós inserção de água no canal microfluídico. a) Imagem de topografia com escala em z de 61 nm. b) Imagem de contraste de fase.	53
5.17	Medida de um perfil de altura da medida de topografia da membrana M2 mostrada na Fig.5.3.	53
5.18	Medida de um perfil de altura da medida de topografia da membrana M2 mostrada na Fig.5.16.	54
5.19	Exemplo de duas medidas de FS “cruas” de uma mesma região da membrana M2, antes e depois da inserção de água no canal microfluidico enterrado. As setas representam o ponto de início da interação sonda-amostra para cada curva.	55
5.20	Resultado do tratamento dos dados da Fig.5.19 pelo nosso método sistemático.	55

5.21	Matriz de curvas de força realizadas para a membrana M2 pós inserção de água no canal microfluídico. . . . .	56
5.22	Resultados dos coeficientes $\sigma$ e $E$ extraídos das curvas de força da Fig.5.21 para a membrana M2 através da equação (5.1) pós preenchimento do canal microfluidico enterrado com água. a) Resultados de $\sigma$ para todas as medidas, sendo cada elemento da matriz (nesse caso cada retângulo colorido) correspondente ao mesmo elemento da matriz de medida. b) Resultados de $E$ para todas as medidas, sendo cada elemento da matriz (nesse caso cada retângulo colorido) correspondente ao mesmo elemento da matriz de medida. c) <i>Zoom</i> da matriz em a) na região correspondente à membrana. d) <i>Zoom</i> da matriz em b) na região correspondente à membrana. As linhas amarelas representam cortes cujos perfis estão mostrados na Fig.5.23.	56
5.23	Perfis, horizontal e vertical, dos cortes representados em amarelo na Fig.5.22 d) de modo a evidenciar a mudança do parâmetro $E$ ao longo de uma linha horizontal e uma linha vertical da membrana M2 pós inserção de água no canal microfluídico enterrado. . . . .	57
5.24	Ilustrações dos modelos de preenchimento do canal microfluídico que propomos. a) Canal vazio, antes de inserirmos água. b) Canal totalmente cheio e a água pressiona o grafeno para cima. c) Canal parcialmente cheio, de modo que um colchão de ar pressiona o grafeno para cima. . . . .	58
5.25	Medidas de AFM de uma plataforma sem grafeno e sem água no canal microfluídico. a) Imagem de topografia com escala em z de 40 nm. b) Imagem de contraste de fase. . . . .	58
5.26	Medidas de AFM da plataforma da Fig.5.25 pós inserção de água no canal microfluídico. a) Imagem de topografia com escala em z de 180 nm. b) Imagem de contraste de fase. . . . .	59
5.27	Medidas de AFM da membrana M3 com canal microfluídico cheio: a) Imagem de topografia com escala em z de 35 nm. b) Imagem de contraste de fase. Medidas de AFM da membrana M3 com canal microfluídico esvaziando: c) Imagem de topografia com escala em z de 57 nm. Destacamos com uma elipse azul o rasgo na membrana nesta imagem. d) Imagem de contraste de fase. . . . .	60

# Capítulo 1

## Introdução

Vivemos em um período de grande demanda de dispositivos eletrônicos. A eletrônica permeia quase todas as atividades humanas atuais. Baseado nisso, a busca por novos materiais, com propriedades cada vez mais adequadas aos seus fins, é um importante campo de pesquisa. O grafeno é um desses novos materiais e, atualmente, tem atraído muita atenção dos pesquisadores.

O grafeno é uma folha de um átomo de espessura, constituída somente por átomos de carbono dispostos como um mosaico hexagonal (Fig.1.1 a)), uma geometria que lembra os favos de mel das abelhas (Fig.1.1 b)). Devido à esta espessura de um átomo somente, o grafeno pode ser considerado o cristal 2D mais fino existente até os dias de hoje.

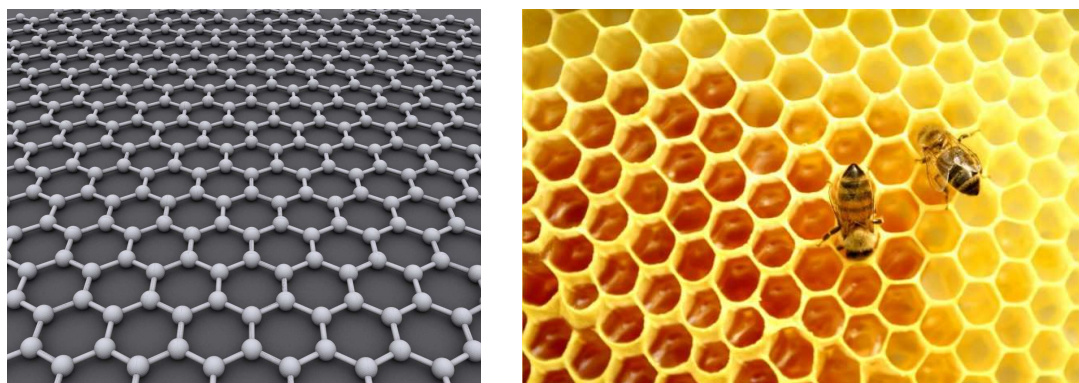


FIGURA 1.1: a) Ilustração da estrutura cristalina do grafeno (imagem retirada de [1]). b) Fotografia de um favo de mel de abelhas (imagem retirada de [2]).

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

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

Considerando suas propriedades eletrônicas, ele se enquadra muito bem para a indústria de eletrônicos. Ele é um semicondutor de *gap* zero (por isso geralmente é chamado de semi-metal) com dispersão de energia linear próximo ao ponto de Dirac [6], porém existem trabalhos na literatura a respeito da possibilidade de abertura de *gap* sob determinadas condições como dopagem e cortes em geometrias específicas, [7–9]. Seus portadores de carga possuem uma mobilidade alta se comparado ao silício, algo bastante desejável na confecção de transistores de efeito de campo de alta frequência [10]. Adicionalmente, por absorver somente 2,3% da luz visível e ser moldável a todos os tipos de superfície, várias empresas estão investindo em sua aplicação como condutor transparente para o desenvolvimento de telas flexíveis sensíveis ao toque [11].

Quanto às propriedades mecânicas, o grafeno também surpreende. Ele possui um módulo de Young elevado, da ordem de TPa [12] e uma morfologia adaptável à de qualquer substrato. Porém, esta última, embora desejável em vários casos, pode acabar tornando-se uma vilã ao se tentar estudar as propriedades intrínsecas do grafeno. Por exemplo, a morfologia do substrato pode gerar regiões de densidade de carga no grafeno e, com isso, diminuir a mobilidade dos portadores [13]. Uma forma de contornar essa dificuldade está na confecção de dispositivos com o grafeno suspenso. Na Fig.1.2 mostramos uma imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) de um dispositivo com uma membrana de grafeno suspensa.

---

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



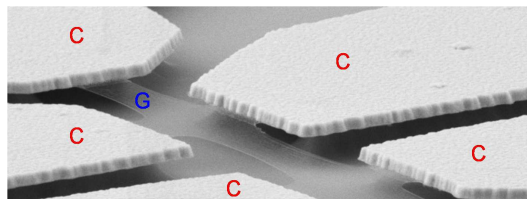


FIGURA 1.2: Imagem de SEM de um dispositivo de grafeno suspenso. As letras “C” estão sobre os contatos metálicos e a letra “G” está sobre a membrana de grafeno suspenso. Os próprios contatos metálicos proporcionam a sustentação da membrana (imagem retirada e adaptada de [14]).

De fato, uma grande variedade de experimentos vêm sendo conduzidos explorando a conformação do grafeno como uma membrana. Recentes trabalhos relatam sua aplicação como nanotambores ressonantes excitados optica/eletricamente [15, 16], membranas impermeáveis à passagem de gases [17], origamis de grafeno (estruturas 3D de grafeno) [18], nanoporos para sequenciamento de DNA [19] e janelas transparentes para investigação *in situ* de estruturas vivas e proteínas através de SEM [20–22]. No último exemplo, a necessidade de um ambiente líquido ao redor do grafeno é crucial para as amostras e isso explica a relevância do desenvolvimento de plataformas como as que estudamos nesta dissertação.

Portanto, nesta dissertação abordamos o processo de fabricação de um dispositivo com uma arquitetura que permite a confecção de membranas suspensas de grafeno crescido por deposição química na fase vapor (CVD, *chemical vapor deposition*) e ainda nos permite estudar a interação dessas membranas suspensas com líquidos.

No capítulo 2 introduziremos um pouco da física do grafeno e dissertaremos sobre seus métodos de obtenção. No capítulo 3 explicaremos sucintamente os principais métodos experimentais envolvidos neste trabalho. Em seguida, no capítulo 4, abordaremos a fabricação das plataformas para suspensão e estudo da interação grafeno-líquidos. No capítulo 5 apresentaremos nossos resultados preliminares de espectroscopia Raman e espectroscopia de força ou curvas de força e, por fim, no capítulo 6, concluiremos e apresentaremos nossas perspectivas futuras.

# Capítulo 2

## Grafeno

### 2.1 Introdução

O carbono é o sexto elemento da tabela periódica e está listado no topo da coluna IV. Isso significa que ele possui seis elétrons, sendo que quatro deles são de valência. Os dois interiores são chamados de elétrons de caroço, pois estão fortemente ligados ao núcleo atômico no orbital 1s. Os elétrons de valência, que são mais fracamente ligados devido à blindagem do orbital 1s, se distribuem nos orbitais 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> e 2p<sub>z</sub> [6]. Como os elétrons de valência têm energias similares/próximas, as funções de onda desses orbitais podem combinar-se formando novos estados chamados estados hibridizados [23]. A combinação do orbital 2s com os  $n = 1, 2, 3$  orbitais 2p é chamada hibridização  $sp^n$  e, essencialmente, todas as propriedades elétricas e mecânicas dos materiais de carbono advêm de qual desses tipos é a hibridização.

A hibridização dos carbonos constituintes do grafeno é do tipo  $sp^2$ . Na Fig.2.1 ilustramos os orbitais formadores e os resultantes dessa hibridização. Como podemos ver na Fig.2.1, cada átomo de carbono passa a ter três orbitais híbridos simetricamente espaçados no plano x-y (separados por ângulos de 120°) e o orbital 2p<sub>z</sub> é mantido inalterado, perpendicular ao plano x-y.

Quando carbonos hibridizados  $sp^2$  se ligam covalentemente nos orbitais planares, o resultado é a formação de um cristal hexagonal como ilustramos na Fig.2.2.

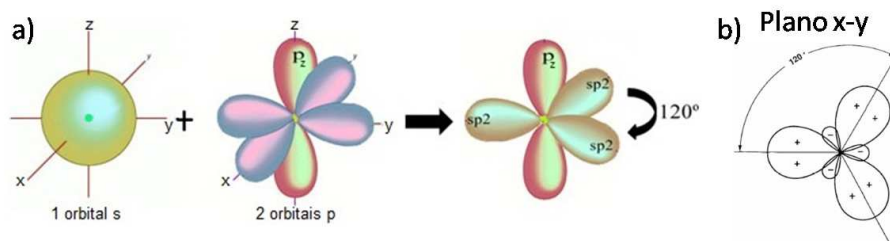


FIGURA 2.1: a) Ilustração nas três dimensões da forma dos orbitais  $2s$  e  $2p$  e dos orbitais  $sp^2$  resultantes da hibridização (imagem retirada e adaptada de [24]). b) Projeção dos orbitais  $sp^2$  no plano  $x$ - $y$  para ressaltar a angulação específica de  $120^\circ$  entre eles (imagem retirada de [25]).

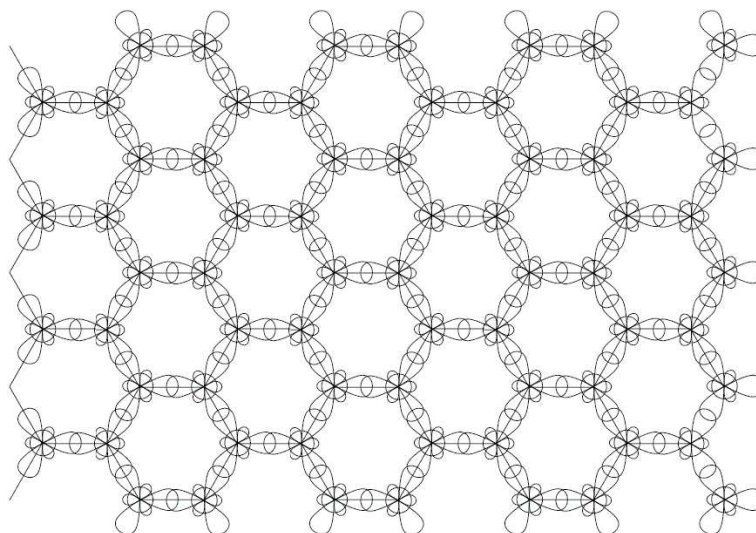


FIGURA 2.2: Ilustração representando as ligações covalentes entre orbitais  $sp^2$  de alguns átomos de carbono, justificando forma hexagonal do cristal do grafeno (imagem retirada de [6]).

As ligações covalentes entre os orbitais  $sp^2$ , chamadas ligações- $\sigma$ , são responsáveis pela rigidez e estabilidade mecânica do grafeno, mas pelo fato dos elétrons dessas ligações estarem fortemente ligados, os mesmos não contribuem para as propriedades de transporte elétrico. As últimas são determinadas pelos orbitais  $2p_z$ , fora do plano, que formam as ligações- $\pi$ .

## 2.2 Estrutura cristalina

A rede hexagonal que representa o cristal de grafeno não é uma rede de Bravais. Entretanto, podemos descrevê-la/representá-la como duas redes triangulares

de pontos não equivalentes sobrepostas. Dessa forma, classificamos a rede do grafeno como uma rede triangular com dois átomos na base. Na Fig.2.3 a) ilustramos parte dessa rede explicitando a célula unitária.

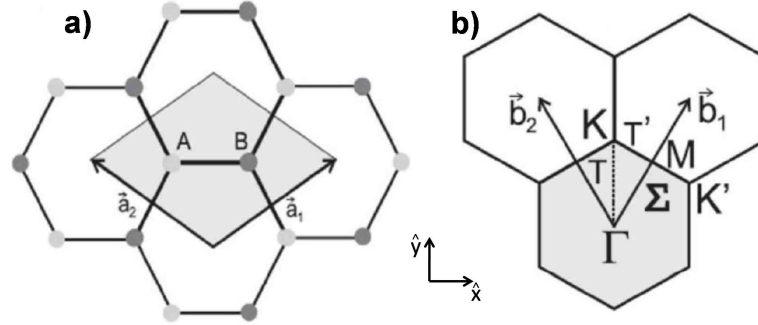


FIGURA 2.3: a) Ilustração de uma rede direta triangular com dois átomos na base, A e B, explicitando a célula unitária. b) Ilustração da rede recíproca à rede em a), explicitando a primeira zona de Brillouin (imagens retiradas de [26]).

A célula unitária possui dois átomos não-equivalentes (A e B) e os vetores unitários  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  da rede tomados como na Fig.2.3 a) são dados, em coordenadas cartesianas, por:

$$\vec{a}_1 = \left( \frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2} \right) \quad \text{e} \quad \vec{a}_2 = \left( -\frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2} \right), \quad (2.1)$$

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

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

$$\vec{b}_1 = \left( \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{4\pi}{a} \right) \quad \text{e} \quad \vec{b}_2 = \left( -\frac{4\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{4\pi}{a} \right) \quad (2.2)$$

Na Fig.2.3 ilustramos parte de uma rede recíproca explicitando a primeira zona de Brillouin e os pontos de alta simetria da mesma  $K$ ,  $\Gamma$  e  $M$ . A análise desses pontos é muito importante para a compreensão da estrutura de bandas e, por consequência, o transporte elétrico no grafeno. Para uma leitura mais aprofundada neste assunto, indicamos [6, 23].

## 2.3 Métodos de obtenção

As maneiras mais comuns de se obter monocamadas de grafeno encontradas na literatura são: por esfoliação mecânica [4] e química [27] de cristais de grafite, crescimento epitaxial de grafeno sobre substratos de carbeto de silício (SiC) [28] e deposição química na fase vapor (CVD, *chemical vapor deposition*) [29]. Entretanto, existem outros métodos de obtenção de grafeno [30].

O cristal de grafite resulta do empilhamento de várias camadas de grafeno como ilustramos na Fig.2.4. Assim, o processo de esfoliação consiste basicamente na separação dessas camadas umas das outras. Porém, as esfoliações mecânica e química dão origem a grafenos bem diferentes.

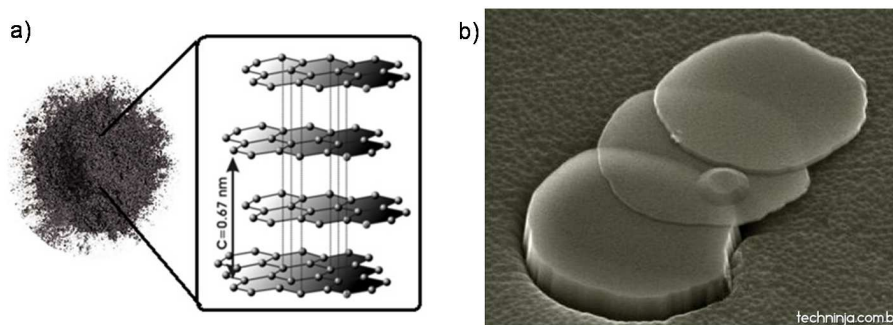


FIGURA 2.4: a) Ilustração do empilhamento das folhas de grafeno que formam o grafite (imagem retirada de [31]). b) Imagem de SEM de um grafite descamando (imagem retirada de [32]).

A esfoliação mecânica do grafite geralmente dá origem ao grafeno de melhor qualidade possível em termos de baixa densidade de defeitos estruturais [4]. O processo consiste em colar/grudar uma fita adesiva especial em várias partes da superfície do cristal de grafite. Depois, transfere-se os pedaços que ficaram na fita para um substrato adequado - geralmente silício com uma camada de 100 ou 300 nm de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) crescido termicamente na parte de cima - no qual é possível indentificar as monocamadas (se elas existirem). Não é possível prever o tamanho, espessura ou formato do grafeno obtido por esse método. Assim, embora o grafeno obtido por esfoliação mecânica seja a referência para se avaliar o quão bom são os novos métodos de obtenção de grafeno (em termos da densidade de defeitos), a natureza não reprodutível desse método o torna inadequado para uma implementação industrial. A esfoliação química por outro lado, consiste em

imersão o cristal de grafite em uma solução química, a qual separa as camadas de grafeno umas das outras por oxidação das mesmas. Logo, a esfoliação produz óxido de grafeno (GO) e a obtenção do grafeno é mediante a redução do GO. A reprodutibilidade desse método é maior que a da esfoliação mecânica, mas o tratamento químico envolvido acarreta em um grafeno de mais baixa qualidade eletrônica [27, 33–35].

O crescimento epitaxial de grafeno sobre substratos de SiC dá origem a grandes áreas de grafeno de uma ou mais camadas [36]. As duas limitações principais dessa técnica são: os substratos de SiC têm um custo elevado e é difícil de se remover o grafeno dos substratos de crescimento, ou seja, é difícil de se transferir o grafeno para outro substrato.

Por outro lado, o método de deposição química na fase de vapor (CVD) é o método mais utilizado atualmente, em especial a deposição química na fase de vapor em baixa pressão (LPCVD, *low pressure chemical vapor deposition*) [29, 37–40]. A razão é que esse é um método barato, reprodutível, produz grafenos em grandes áreas e é passível de se transferir o grafeno crescido para qualquer tipo de substrato. O método CVD será explicado passo a passo, mas sucintamente, na primeira seção do capítulo 3. Mas basicamente, ele consiste de se aquecer um substrato - metal de transição<sup>1</sup> - até aproximadamente 1000 °C e fazer com que um fluxo de um gás hidrocarboneto entre em contato com o substrato. Assim, os carbonos são adsorvidos na superfície do substrato e começam a se aglomerar formando o grafeno. Vários metais de transição já foram utilizados para crescimento de grafeno, tais como platina (Pt), paládio (Pd), rutênio (Ru) e irídio (Ir); porém o níquel (Ni) e o cobre (Cu) são os mais utilizados atualmente [41]. Em especial, o cobre tem demonstrado ser uma boa alternativa para produção de monocamadas de grafeno, pois o cobre apresenta uma baixa solubilidade de carbono [42] e, logo, a síntese do grafeno é limitada à superfície do substrato. Como o grafeno crescido por CVD é policristalino, suas propriedades mecânicas e eletrônicas não são tão boas quanto as do monocristal produzido por esfoliação mecânica, porém, com esse método, é possível crescer filmes de grafeno com áreas da ordem de m<sup>2</sup> [40] ou bicamadas [38] de uma forma controlada e reprodutível.

---

<sup>1</sup>Os metais de transição são catalizadores da reação de quebra da molécula do hidrocarboneto.

# Capítulo 3

## Métodos experimentais

### 3.1 Introdução

O objetivo deste capítulo é descrever o básico necessário sobre as principais técnicas experimentais empregadas na fabricação e caracterização das amostras neste trabalho. Dessa forma, em cada seção tem-se uma abordagem sucinta do tema e, ao final de cada seção, estão indicadas referências para leituras mais aprofundadas. Começaremos com a técnica de obtenção do grafeno, CVD, seguido pela técnica de preparação dos dispositivos, litografia óptica, e, por fim, a principal técnica de caracterização utilizada até agora, AFM.

### 3.2 Deposição química na fase vapor (CVD)

Na Fig.3.1 ilustramos um sistema típico de CVD explicitando suas partes mais importantes. Este sistema consiste de controladores do fluxo de gases, um tubo de quartzo, um forno que atinge temperaturas superiores a 1000 °C e que tem um suporte para um tubo de quartzo e uma bomba de vácuo. Na Fig.3.2 mostramos uma fotografia do forno de CVD que utilizamos para crescer as monocamadas de grafeno na UFMG atualmente.

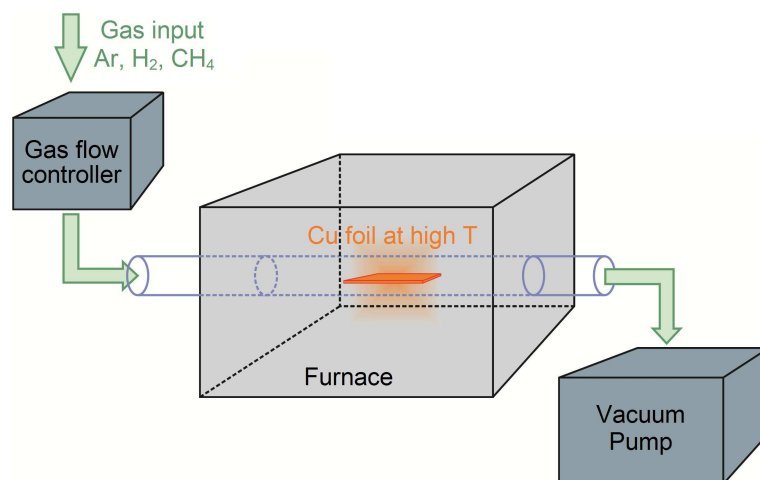


FIGURA 3.1: Ilustração de um sistema típico de CVD. Ilustramos suas partes mais importantes: controladores de gás, forno+tubo de quartzo e bomba de vácuo.



FIGURA 3.2: Fotografia de parte do sistema de CVD que utilizamos para produzir os grafenos na UFMG.

### 3.2.1 Preparação das folhas de cobre

Na Fig.3.3 apresentamos um fluxograma de todo o processo de obtenção do grafeno que desenvolvemos, desde o crescimento em folhas de cobre até a transferência do grafeno crescido sobre o cobre para um outro substrato qualquer.

O crescimento é feito em folhas de cobre policristalinas de 0,025 mm de espessura. Como essas folhas são muito finas, a primeira etapa é recortá-las meticolosamente do rolo de cobre para não amassarem e colocá-las em um banho de



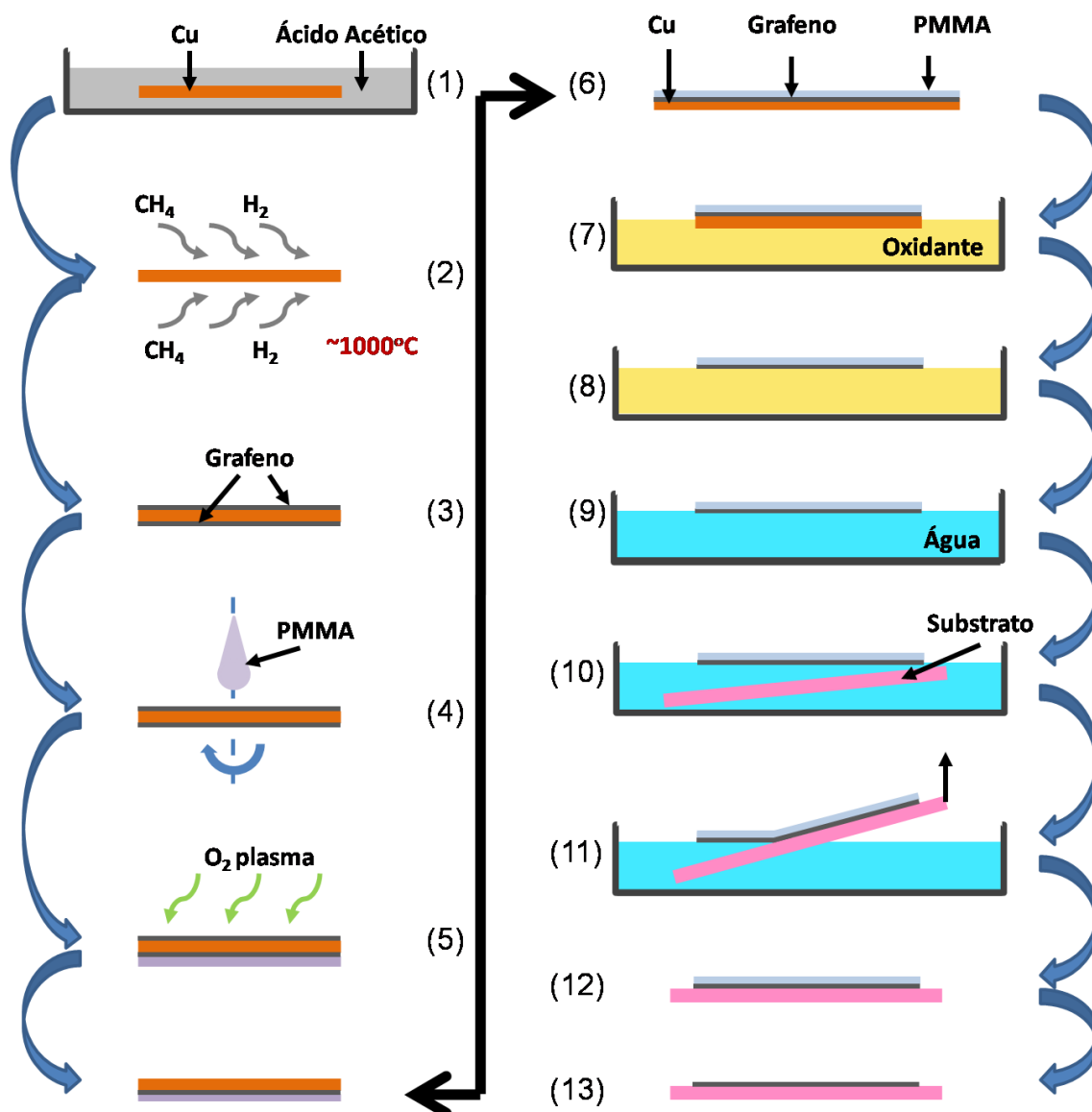


FIGURA 3.3: Fluxograma ilustrando todo o processo de CVD, desde a preparação do cobre até transferência do grafeno crescido para o substrato desejado.

ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) por uma hora para remoção do óxido de cobre nativo da superfície das folhas (Fig.3.3 (1)). Em seguida, as folhas de cobre são colocadas em banho em água DI para remoção do ácido acético. Secamos as folhas com jatos de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e as cortamos no formato desejado para o crescimento - geralmente retângulos de 1 x 6 cm. Assim, terminada a preparação das folhas de cobre, as introduzimos no sistema posicionando-as centralizadas com o tubo e forno como ilustrado na Fig.3.1.

### 3.2.2 Crescimento do grafeno por CVD

Nosso processo é a baixa pressão (pressão base da ordem de  $10^{-5}$  Torr), pois controlamos a pressão do processo com uma bomba de vácuo. Logo, classificamos nossos processos como deposição química na fase vapor à baixa pressão (LPCVD, *low pressure chemical vapor deposition*).

Basicamente, introduzimos uma mistura de hidrogênio ( $H_2$ ) e metano ( $CH_4$ ) no tubo de quartzo que passa pelo interior do forno, no qual se encontra a folha de cobre (Fig.3.3 (2)). Em seguida ligamos a bomba de vácuo a fim de controlar a pressão no interior do tubo, programamos o forno e controlamos os fluxos de modo a seguir o seguinte protocolo:

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

	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Gás(es)	Fluxo (sccm)	Pressão (mTorr)
Aquecimento	~ 25 → 1000	25	$H_2$	~ 68	760
Recozimento	1000	40	$H_2$	~ 68	760
Crescimento	1000	150	$H_2$ e $CH_4$	~ 30 e 15	330
Resfriamento	1000 → ~ 25	–	$H_2$ e $CH_4$	~ 30 e 15	330

Seguindo esse protocolo conseguimos obter filmes completos de monocamadas de grafeno. Para mais detalhes sobre esse protocolo e o detalhamento de cada etapa, é sugerida leitura de [43].

### 3.2.3 Transferência do grafeno crescido sobre o cobre para outro substrato

Nessa seção vamos nos ater à Fig.3.3 e apenas indicar a numeração nessa figura.

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

<sup>2</sup>As pressões parciais de  $H_2$  e  $CH_4$  são sempre mantidas como duas partes de  $H_2$  para uma de  $CH_4$ .

A folha de cobre resultante do crescimento apresenta grafeno em ambas as faces, assim como ilustrado em (3). Como pelo nosso método de transferência só é possível o aproveitamento do grafeno de uma das faces, escolhemos uma delas e, como em (4), cobrimos a face escolhida com um filme de polimetil-metacrilato (PMMA). O PMMA, além de proteger o grafeno de contaminações durante o processo, serve para dar sustentação/estabilidade mecânica ao grafeno após a remoção do cobre abaixo dele. Em seguida, levamos a amostra a uma câmara de corrosão (*etching*) por plasma e retiramos o grafeno da face desprotegida com plasma de  $O_2$  (5).

Para remover o grafeno de cima do cobre, o que fazemos, na verdade, é retirar o cobre debaixo do grafeno oxidando-o em solução como ilustrado de (7) para (8). A etapa (5) é muito importante para expor o cobre, além de remover sujeiras desnecessárias naquela face, pois o grafeno exposto pode proteger o cobre (visto que não se oxida com as soluções utilizadas) e dificultar a oxidação do último.

Utilizamos/testamos dois oxidantes para remoção do cobre, cloreto de ferro III ( $FeCl_3$ ) e persulfato de amônio ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ). Após 24 horas, tempo que estabelecemos como padrão para a oxidação do cobre, o grau de limpeza de cobre de ambos foi equivalente, embora o aspecto óptico (por microscopia óptica) do persulfato de amônio ser melhor. Na Fig.3.4 mostramos fotografias da etapa (7)  $\rightarrow$  (8) para os dois oxidantes.

Terminada a oxidação do cobre, (8), “pescamos” a membrana flutuante de grafeno+PMMA da solução oxidante da mesma forma como ilustrado nos passos (10) e (11) e colocamos essa membrana em uma vasilha com água DI para remoção da solução e/ou limpeza do grafeno (9). Repetimos esse banho em água DI pelo menos seis vezes, sendo cada banho de pelo menos 30 minutos. No fim desses banhos o grafeno está pronto para ser transferido para qualquer substrato desejado, salvo substratos que solubilizem em água.

Para avaliar a qualidade da transferência, geralmente fazemos a “pesca” (etapas (10) e (11)) com um substrato de silício com um filme de 300 nm de óxido de silício ( $SiO_2$ ) em cima, pois com esse substrato podemos identificar por contraste óptico em um microscópio óptico se há ou não grafeno. Após a pesca, o substrato é deixado secando, (12), para acomodação do grafeno.

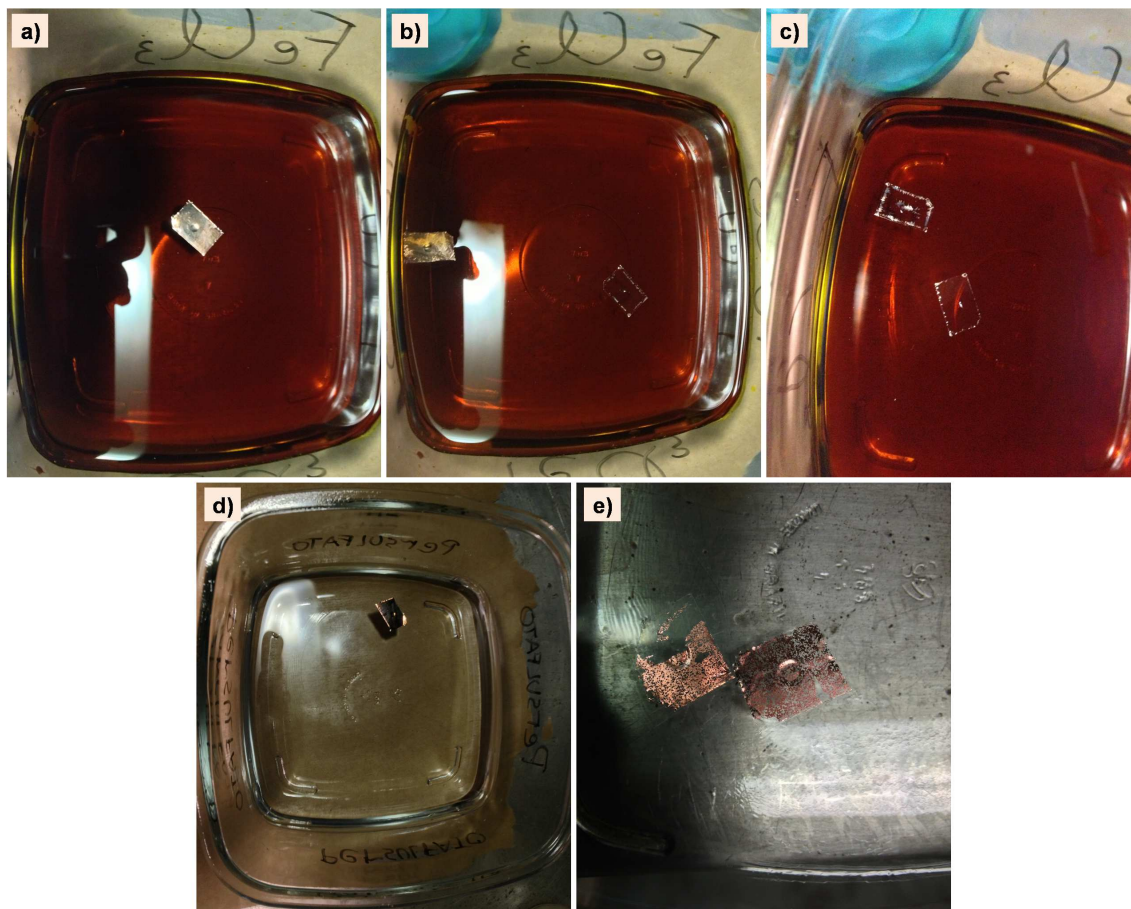


FIGURA 3.4: Fotografias da oxidação do cobre em solução de uma amostra como em (6) na Fig.3.3. a), b) e c) são fotos sequenciais com intervalos de  $\sim 15$  minutos utilizando como oxidante o cloreto de ferro III. d) e e) são fotos sequenciais com intervalo de  $\sim 1$  hora utilizando como oxidante o persulfato de amônio.

Por fim, temos que remover o filme de PMMA do grafeno. Isso é feito deixando a amostra em banho de acetona ( $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$ ) por 24 horas, seguido por um banho em álcool isopropílico ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) por 30 minutos. Secamos a amostra com jato de  $\text{N}_2$  e chegamos à etapa (13) concluindo o processo de transferência.

Na Fig.3.5 mostramos algumas imagens de microscopia óptica de grafeno CVD transferido através do processo descrito acima para substratos de  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ .

### 3.3 Litografia óptica

O nome litografia literalmente significa “escrever em pedras” e tem origem no grego: *lithos*  $\rightarrow$  pedras, *graphein*  $\rightarrow$  escrever. Já a fotolitografia ou litografia óptica

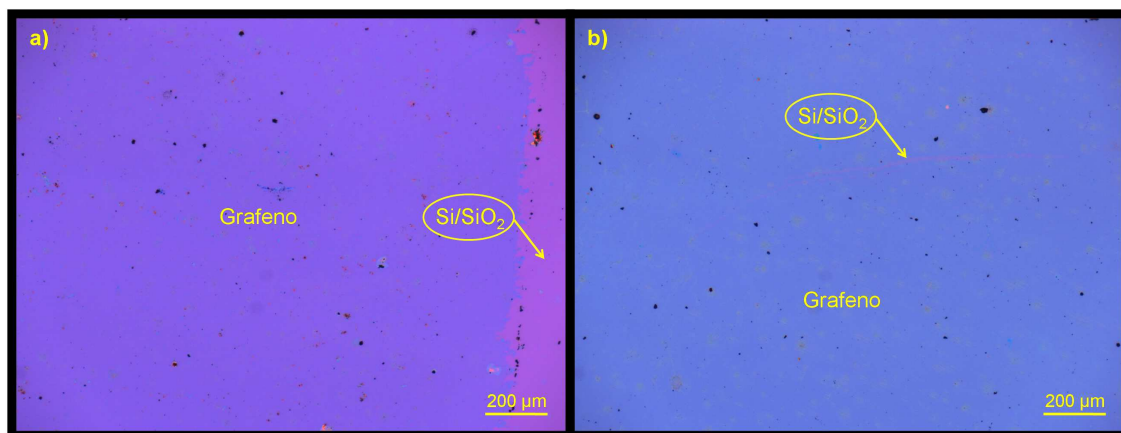


FIGURA 3.5: Fotografias de amostras prontas, na etapa (13) da Fig.3.3. Note o contraste óptico entre o grafeno e o substrato de Si/SiO<sub>2</sub>. a) Uma amostra na qual utilizamos cloreto de ferro III para oxidar o cobre. b) Uma amostra na qual o cobre foi oxidado com persulfato de amônio.

consiste em escrever com luz em polímeros fotosensíveis chamados fotoresistes. Basicamente o que fazemos é cobrir um substrato desejado com um filme uniforme de fotoresiste e através da exposição de algumas partes do resiste à luz UV, fazemos uma remoção seletiva do mesmo. As principais aplicações dessa técnica são para corrosão, metalização, dopagem e/ou proteção de parte do substrato.

Geralmente a fotolitografia é realizada através do uso de máscaras. Essas máscaras são físicas e têm os padrões a serem escritos no fotoresiste impressos nelas, ou seja, elas apresentam regiões transparentes e opacas de modo a permitir ou não a passagem de luz UV, respectivamente. Assim, é possível criar uma infinidade de padrões e desenhos no filme polimérico. O estado da arte atual em litografia óptica é de resoluções da ordem de 50 nm.

Na Fig.3.6 ilustramos um fluxograma exemplificando o processo de fotolitografia para corrosão de um substrato. Escolhemos propositalmente o substrato como sendo de silício com um filme de nitreto de silício (SiN) em cima por motivos que ficarão evidentes no próximo capítulo. Vamos nos ater a essa figura para uma sucinta explicação de um processo de litografia óptica.

Primeiramente, os substratos (*chips* ou *wafers*) são limpos para remoção de partículas e/ou impurezas orgânicas e inorgânicas (1). Após a limpeza, depositamos um filme de fotoresiste sobre o substrato utilizando a técnica de *spin-coat* (2). Logo em seguida, fazemos um *pré-bake* de 90 s a 110 °C do substrato da etapa

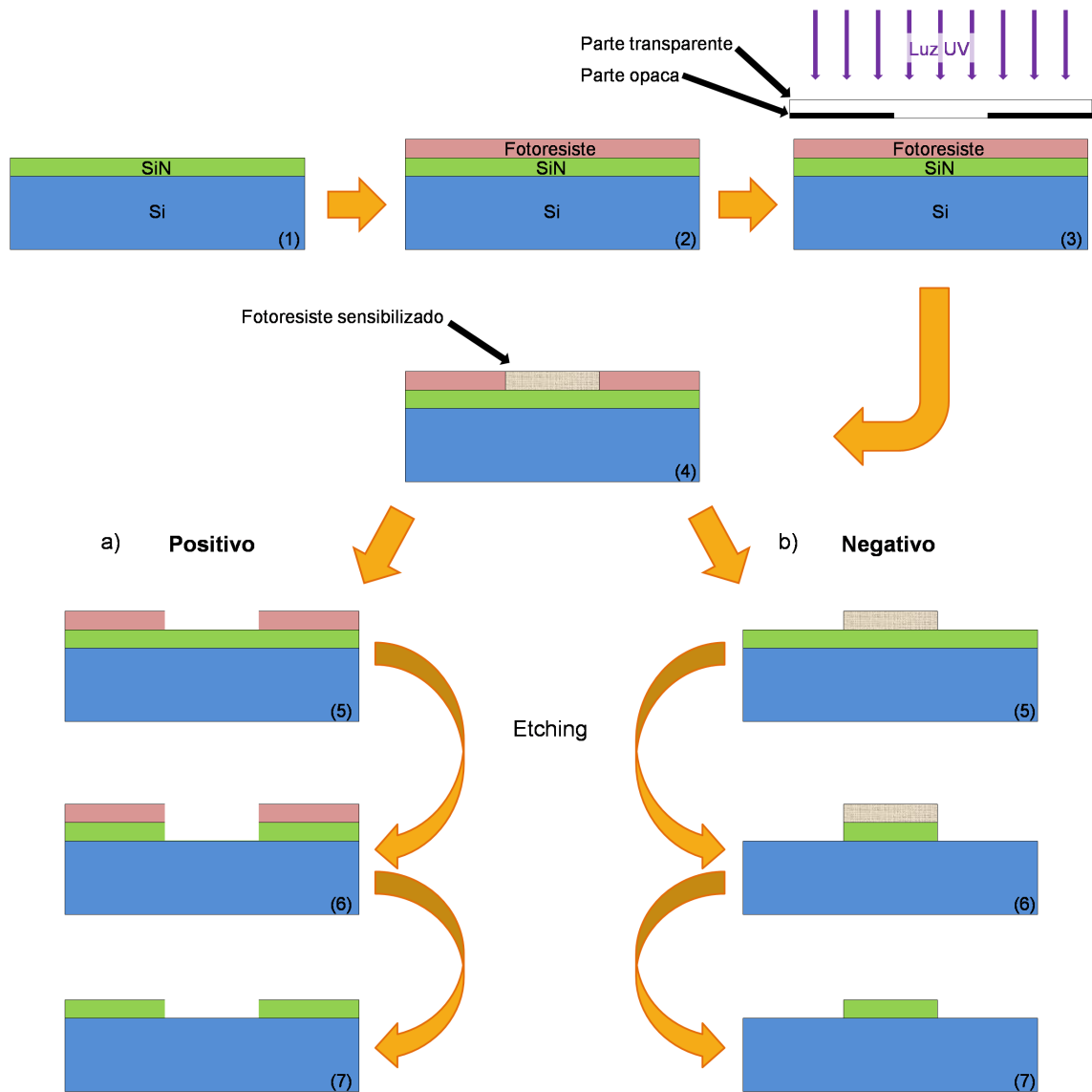


FIGURA 3.6: Fluxograma exemplificando o processo de fotolitografia para corrosão de um substrato de SiN utilizando os dois tipos de fotoresistes: positivo e negativo.

(2). O pré-*bake* é importante para evaporação do excesso de solvente no filme de fotoresiste. Levamos então a amostra para um equipamento chamado fotoalinhadora e lá, fazemos a exposição do substrato à luz UV com uma máscara litográfica delimitando as regiões a serem sensibilizadas (3).

O que acontece com a sensibilização do fotoresiste depende do tipo dele. Existem dois tipos de fotoresiste: positivo e negativo.

No fotoresiste positivo, a exposição à luz UV muda a estrutura química do resiste, de modo que ele fica mais solúvel a um removedor específico (geralmente

alguma solução básica) chamado “revelador”. Se o substrato em (4) possui um filme de fotoresiste positivo, ao imergí-lo no revelador por um tempo determinado temos um resultado como ilustrado em (5) a). A parte exposta é lavada pela ação do revelador, deixando apenas as regiões que não foram expostas. Em outras palavras, para um resiste positivo, a região transparente da máscara representa as áreas a serem eliminadas do filme de resiste.

Os fotoresistes negativos funcionam ao contrário dos positivos. A exposição à luz UV faz com que suas cadeias poliméricas sofram um processo de polimerização (*cross-link*), tornando-se maiores e, por consequência, dificultando a dissolução do resiste em seu revelador. Portanto, as áreas sensibilizadas dos resistes negativos permanecem na superfície do substrato após a revelação ((5) b)).

Após a criação dos padrões no resiste depositado no substrato, vários processamentos podem ser feitos no substrato, assim como mencionado no início desta seção. Na Fig.3.6 exemplificamos um processo de corrosão do filme de SiN sobre o Si. Como podemos ver na etapa (6), o fotoresiste age como um escudo e, assim, são corroídas somente as áreas de SiN expostas.

Geralmente, após algum processamento do substrato, como a corrosão que exemplificamos acima, o resiste remanescente é removido por algum solvente como acetona ou PG *remover* (7).

Para uma leitura mais aprofundada sobre fotolitografia, indicamos [44].

### **3.4 Microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia de força (FS)**

A técnica de microscopia de força atômica (AFM, *atomic force microscopy*) pertence a uma família de técnicas de microscopia de varredura por sonda (SPM, *scanning probe microscopy*). Todas as técnicas dessa família consistem em monitorar a interação entre uma sonda e uma amostra e o tipo de interação sonda-amostra determina o modo de operação do microscópio. Na Fig.3.7 ilustramos um microscópio de SPM típico.

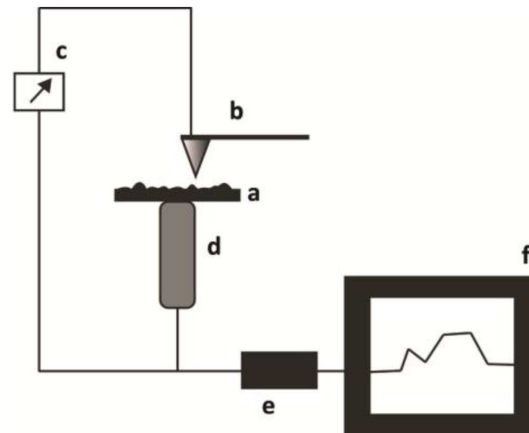


FIGURA 3.7: Ilustração de um microscópio de SPM típico (imagem retirada de [45]).

Basicamente, a sonda **b** “varre” a amostra **a** graças a um *scanner* piezoelétrico que pode se mover nas três direções. No microscópio utilizado nesta dissertação, a sonda fica “parada” enquanto quem se move por meio do *scanner* piezoelétrico é a amostra<sup>3</sup>. A interação sonda-amostra é medida por um detector **c** e este envia sinais das medidas para o controlador **e** para o *feedback* da varredura e para um computador **f**, no qual algum *software* que faz a interface usuário-controlador transforma o sinal em imagem [45, 46].

Na Fig.3.8 mostramos imagens de SEM de um microchip de AFM que utilizamos neste trabalho. Destacamos a alavanca com a sonda acoplada em sua ponta e, ainda, o pequeno tamanho da ponta da sonda. Para AFM as sondas têm, geralmente, um diâmetro de aproximadamente 10 nm.

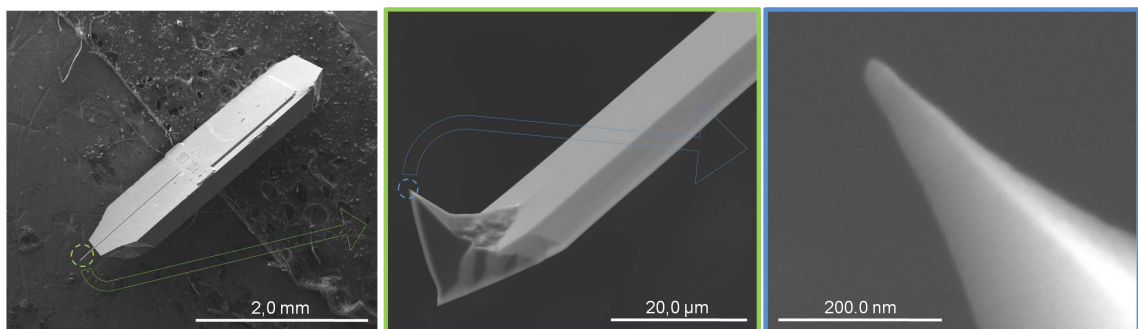


FIGURA 3.8: Imagens de SEM de um microchip de AFM que utilizamos no estudo desta dissertação. Imagens realizadas no Centro de Microscopia da UFMG.

<sup>3</sup>Existem microscópios de varredura por sonda em que embora o movimento relativo sonda-amostra também seja propiciado por um *scanner* piezoelétrico, quem se move, de fato, é a sonda.



Na técnica de AFM, quando sonda e amostra se aproximam, aparecem forças de interação entre elas que defletem a alavanca. Essa deflexão é medida por um sistema óptico acoplado ao microscópio (detector **c** na Fig.3.7). Ilustramos esse sistema óptico na Fig.3.9. Ele consiste basicamente de um laser e um fotodetector dividido em quadrantes (podem haver espelhos para direcionamento do laser, se necessário).

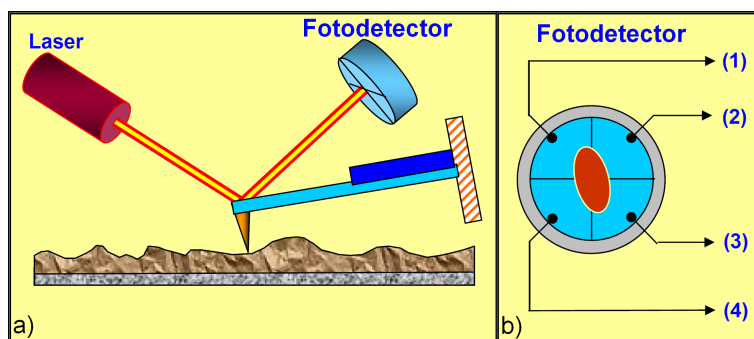


FIGURA 3.9: Ilustração de um sistema óptico típico de um microscópio de AFM (imagem retirada e adaptada de [46]).

O laser incide sobre a alavanca próximo à sonda e é refletido para o fotodetector de modo a permanecer no seu centro na ausência de deflexões. Durante a interação sonda-amostra, a alavanca é defletida verticalmente e/ou lateralmente, de modo que o fotodetector lê valores de corrente (ou tensão) associados à diferença de intensidade luminosa em cada quadrante.

O sinal da medida da deflexão da alavanca pode ser utilizado para gerar um mapa da topografia da superfície da amostra, bastando fazer uma conversão da medida de corrente (ou tensão) relacionada a diferença de intensidade luminosa nos quadrantes para variação de altura na amostra. Entretanto, existe um outro método que é mais utilizado para geração de imagens topográficas: determina-se uma força a ser mantida constante sobre a amostra, ou seja, determina-se uma região do fotodetector a ser constantemente iluminada (dá-se o nome de *setpoint* a essa condição inicial). O controlador (Fig.3.7 **e**), durante a varredura, ajusta a posição vertical da amostra controlando o *scanner* piezoelétrico (Fig.3.7 **d**) de modo a manter a força sobre a amostra ou sinal do detector como previamente determinado ou como no *setpoint*. A vantagem desse método é que a variação de altura do *scanner* corresponde exatamente à variação topográfica da amostra e,

assim, a morfologia da amostra é revelada sem a necessidade de converter os sinais do fotodetector.

As forças de interação sonda-amostra podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo da distância relativa,  $r$ , entre sonda e amostra. Para  $r > 1 \mu\text{m}$ , praticamente não há qualquer interação. Mas à medida que a distância diminui,  $r \leq 50 \text{ nm}$ , forças atrativas passam a atuar entre elas (forças de van der Waals). A força atrativa aumenta com a aproximação da sonda até que a distância relativa seja da ordem da separação inter-atômica,  $r \approx 0,5 \text{ nm}$ . A partir daí as forças eletrostáticas repulsivas entre as nuvem eletrônicas das camadas de valência da sonda e da amostra passam a atuar significativamente e a força resultante total passa a ser repulsiva. Nessa região, diz-se que a sonda está em contato físico com a superfície da amostra, justificando o nome da técnica. Com base nesses diferentes regimes de interação sonda-amostra, são definidos alguns modos de operação na técnica de AFM [47]:

- **Não-contato**  $\rightarrow$  sonda-amostra experimentam somente interação atrativa,
- **Contato**  $\rightarrow$  sonda-amostra experimentam interação repulsiva,
- **Contato intermitente**  $\rightarrow$  sonda-amostra experimentam interação ora atrativa, ora repulsiva.

Nesta dissertação, todas as imagens de AFM foram feitas utilizando o modo Contato intermitente ou *tapping*. Nesse modo, o sistema alavanca+sonda é colocado para oscilar sobre a superfície da amostra, tocando-a periodicamente, sendo que a oscilação ocorre por meio de um oscilador piezoelétrico acoplado à base da alavanca. Este modo de operação é muito empregado, pois como há contato físico entre a sonda e a amostra, consegue-se altas resoluções ( $\sim 1 \text{ nm}$ ). Ademais, como a movimentação da sonda é feita no ar, as forças de atrito entre a sonda e a amostra são reduzidas, diminuindo o desgaste da sonda e/ou da amostra.

Como a alavanca oscila, podemos considerá-la como uma mola que obedece à Lei de Hooke:  $F = -k\Delta Z$ , na qual  $F$  é a força restauradora,  $k$  é a constante elástica da mola/alavanca e  $\Delta Z$  é a deflexão/deformação sofrida pela alavanca (Fig.3.10).

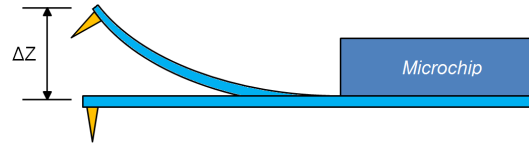


FIGURA 3.10: Ilustração exemplificando a deflexão/deformação da alavanca.

Assim, a equação de movimento para o sistema alavanca+sonda no modo contato intermitente é a de um oscilador harmônico forçado e amortecido [45]:

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + \alpha \frac{dz}{dt} + kz + F(z) = F_0 \cos \omega t, \quad (3.1)$$

na qual  $m$  é a massa do sistema alavanca+sonda,  $\alpha$  é o coeficiente de amortecimento viscoso (geralmente relacionado à resistência do ar),  $k$  é a constante elástica da alavanca,  $F(z)$  é a força de interação sonda-amostra,  $F_0$  é a amplitude da força exercida pelo oscilador piezoelétrico e  $\omega$  é a frequência de oscilação do último. Porém, como no modo *tapping* a sonda oscila passando pelas regiões onde a interação sonda-amostra tem caráter atrativo, repulsivo e nulo, é complicado quantificar  $F(z)$ . Assim, resolvemos (3.1) para quando a sonda oscila livremente, sem interagir com a amostra:

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + \alpha \frac{dz}{dt} + kz = F_0 \cos \omega t. \quad (3.2)$$

A solução da parte homogênea da equação diferencial (3.2) é um decaimento exponencial no tempo. Assim, para tempos longos, como a parte não-homogênea é oscilatória, a solução geral tenderá a uma solução oscilatória:

$$z(t) = A_0 \cos(\omega t + \phi), \quad (3.3)$$

sendo  $z(t)$  a posição da sonda em função do tempo,  $A_0$  sua amplitude de oscilação livre (sem interagir com a amostra) e  $\phi$  é a diferença de fase entre a excitação/vibração do oscilador piezoelétrico na base da alavanca e a resposta/oscilação da outra extremidade da alavanca, onde se encontra a sonda, medida pelo fotodetector. Ao aplicarmos (3.3) em (3.2) obtemos:

$$A_0(\omega) = \frac{F}{k} \frac{Q}{\sqrt{\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2 + Q^2 \left(1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2\right)^2}}, \quad (3.4)$$

$$\phi = \arctan\left(\frac{\omega\omega_0}{Q(\omega^2 - \omega_0^2)}\right). \quad (3.5)$$

sendo que  $\omega_0 = \sqrt{k/m}$  é a frequência de ressonância da alavanca e  $Q = m\omega_0/\alpha$  o fator de qualidade da alavanca [46].

A oscilação da alavanca+sonda implica em uma oscilação da posição do laser no fotodetector e, assim, o parâmetro de importância para formação de imagens no modo *tapping*, ou seja, o parâmetro que determina o *setpoint* passa a ser o valor quadrático médio (RMS, *root mean square*) da amplitude de oscilação. A amplitude de oscilação ao ar livre,  $A_0$ , é maior do que a amplitude,  $A$ , quando a sonda toca a amostra fisicamente (na parte inferior da oscilação). Na Fig.3.11 ilustramos essa diferença de amplitude.

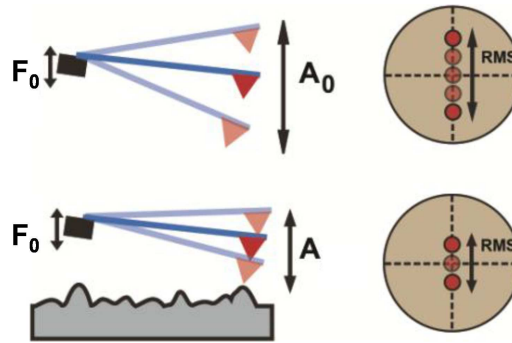


FIGURA 3.11: Ilustração exemplificando como as amplitudes de oscilação do sistema alavanca+sonda são diferentes quando a oscilação é livre e quando está sendo feita uma varredura (imagem retirada e adaptada de [45]).

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

amostra, que é traçada linha a linha pela varredura e apresentada como imagem” [45].

A diferença de fase pode ser medida simultaneamente à topografia, pois a medida da amplitude de oscilação do sistema alavanca+sonda, pela forma como é feita, mede também a fase da extremidade desse sistema onde fica a sonda. A fase na outra extremidade é conhecida porque é lá que são feitas as excitações pelo oscilador piezoelétrico. Logo, a diferença de fase também pode ser registrada para formar uma imagem. “A sonda, ao varrer a superfície da amostra, muda a fase da oscilação ao encontrar condições diferentes de interação sonda-amostra na superfície. Existe uma série de fatores que podem modificar esta interação, tais como mudanças de material, de propriedades visco-elásticas e até mesmo propriedades topográficas” [47]. Esta medida é especialmente útil quando a amostra é muito plana, mas possui materiais diferentes em sua composição. Como a fase é sensível aos regimes de interação (atrativo ou repulsivo), ela nos fornece informações sobre a dissipação de energia do sistema oscilante nas diferentes regiões da amostra, levando à distinção dos diferentes materiais presentes. Como veremos adiante, as imagens de contraste de fase foram utilizadas na identificação das membranas suspensas de grafeno.

Contudo, para se obter uma análise precisa e local das características mecânicas da amostra analisada é comum utilizar a técnica de espectroscopia de força (FS) ou curvas de força [48].

Uma curva de força é obtida deslocando uma amostra, continuamente e com velocidade constante, na direção perpendicular à sua superfície (chamaremos de direção “z”) indo de encontro a uma sonda de AFM e monitorando a deflexão da última durante o deslocamento. O deslocamento da amostra é feito pelo *scanner* piezoelétrico (**d** na Fig.3.7) e o monitoramento da deflexão é feito pelo fotodetector (**c** na Fig.3.7). Como, nesse caso, as únicas forças atuando no sistema alavanca+sonda são as forças de interação sonda-amostra e a força restauradora da alavanca, podemos quantificar a interação sonda-amostra através da força restauradora fazendo uso da Lei de Hooke:  $F = -k\Delta Z$ , na qual  $F$  é a força que se deseja obter,  $k$  é a constante elástica da mola/alavanca e  $\Delta Z$  é a deflexão da alavanca. Na Fig.3.12 mostramos uma medida típica de FS.

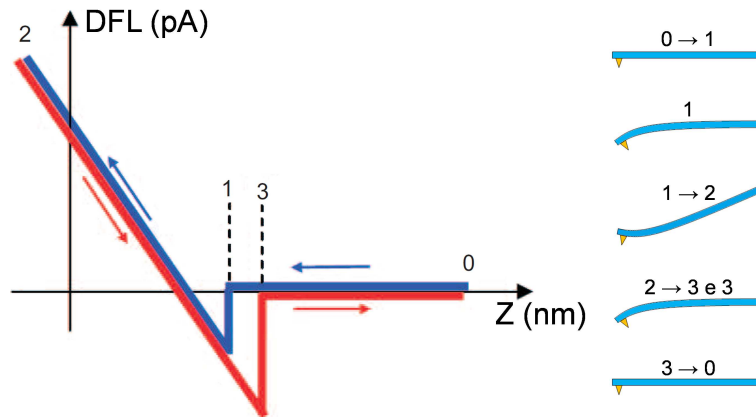


FIGURA 3.12: Exemplo de uma espectroscopia de força ou curva de força típica, uma curva de deflexão da alavanca, DFL, em pA em função do deslocamento do *scanner* piezoelétrico, Z, em nm. À direita ilustramos como é a deflexão da alavanca em cada região da curva de força (imagem retirada e adaptada de [48]).

Uma medida típica de FS contém duas curvas, uma relativa a aproximação sonda-amostra (azul) e outra ao afastamento (vermelho). Na Fig.3.12 também ilustramos como a alavanca é defletida em cada etapa da curva de força.

Inicialmente sonda e amostra estão distantes, de modo que não há interação entre elas e, por consequência, não há deflexão (DFL) da alavanca (região  $0 \rightarrow 1$ ). Em 1, a sonda subitamente interage com a amostra, porém, devido à distância, a interação é atrativa e a alavanca deflete para baixo. A partir desse ponto, sonda e amostra se tocam fisicamente e, devido à interação repulsiva, na região  $1 \rightarrow 2$  a alavanca é defletida para cima. No afastamento,  $2 \rightarrow 3$ , forças de adesão mantêm sonda e amostra juntas e a alavanca volta a ser defletida para baixo e ocorre também que a sonda demora mais para desfazer o contato com a amostra justamente por conta dessas forças de adesão. O contato é desfeito abruptamente em 3, quando a força elástica/restauradora da alavanca supera tais forças. De  $3 \rightarrow 0$  novamente não há interação e, logo, não há deflexão da alavanca.

No microscópio que utilizamos para as medidas de curva de força desta dissertação, os dados de *output* das medidas eram de “deflexão da alavanca ou DFL (pA)” por “Deslocamento do piezoelétrico (nm)”, tal como exemplificado na Fig.3.12. Porém, para que possamos extrair as propriedades mecânicas dos materiais medidos, temos que converter essas curvas para curvas de “Força (nN)” X “Deslocamento do piezoelétrico (nm)”, ou seja, temos que fazer a conversão

DFL (pA)  $\rightarrow$  Força (nN). A conversão entre leitura do fotodetector em pA (associada a diferença de iluminação em cada quadrante, o que é lido pelo fotodetector como corrente elétrica) e a deflexão/deslocamento  $\Delta Z$  da alavanca é feita usando a região 1  $\rightarrow$  2 da curva na Fig.3.12. Considerando sonda e amostra infinitamente duras se comparadas à alavanca, nessa região o deslocamento do piezoelétrico da amostra corresponderá à deflexão/deslocamento da alavanca (Fig.3.10). Assim, introduzimos uma nova constante “s” chamada sensibilidade da alavanca que é obtida pelo módulo do inverso da inclinação da região 1  $\rightarrow$  2 da curva de força [48]:

$$s = \left| \frac{\Delta Z(nm)}{DFL(pA)} \right|. \quad (3.6)$$

Portanto, a constante “s” é o fator de conversão para medida de deslocamento/deformação da alavanca. Então, ao se conhecer a constante de mola da alavanca e o fator de conversão para o deslocamento, voltando na Lei de Hooke podemos converter a deflexão da alavanca em uma curva de força para Força propriamente dita:  $F = -k\Delta Z = -k \cdot s \cdot (DFL)$ , ou seja, podemos mudar o eixo vertical da Fig.3.12 para Força e assim obter um gráfico de Força X Deslocamento.

Para uma leitura mais aprofundada sobre AFM e/ou FS, indicamos [45–48].

# Capítulo 4

## Plataforma para estudos da interação grafeno-líquidos

### 4.1 Introdução

Em 2012, durante o período de Doutorado Sanduíche da Dra. Ive Silvestre, na universidade de Cornell, sob orientação do Prof. Dr. Paul McEuen, foi iniciado um projeto para criação/fabricação de um dispositivo baseado em uma estrutura microfluídica.

O objetivo desse projeto era desenvolver uma arquitetura que possibilitasse a produção em série de membranas de grafeno suspensas, eletricamente contactadas individualmente e ainda capazes de interagir com o ambiente à sua volta. A motivação vem da grande variedade de experimentos que vem sendo conduzidos explorando a conformação do grafeno como membrana, assim como mencionado no capítulo 1 desta dissertação.

Esse objetivo foi alcançado a partir da fabricação de canais microfluídicos enterrados, todos com janelas de observação/interação grafeno-líquido. A fabricação é oriunda de diversas etapas de litografia óptica e processamento em sala limpa e os dispositivos/*chips* resultantes são chamados “plataformas”.

A interação grafeno-líquido é possível devido a cada plataforma possuir seis canais de dimensões microfluídicas enterrados no substrato. Cada um desses canais



possuem aproximadamente 1000 janelas através da camada de SiN, sobre as quais o grafeno fica suspenso. Na Fig.4.1 ilustramos algumas etapas que resumem o processo de fabricação e aplicação das plataformas.

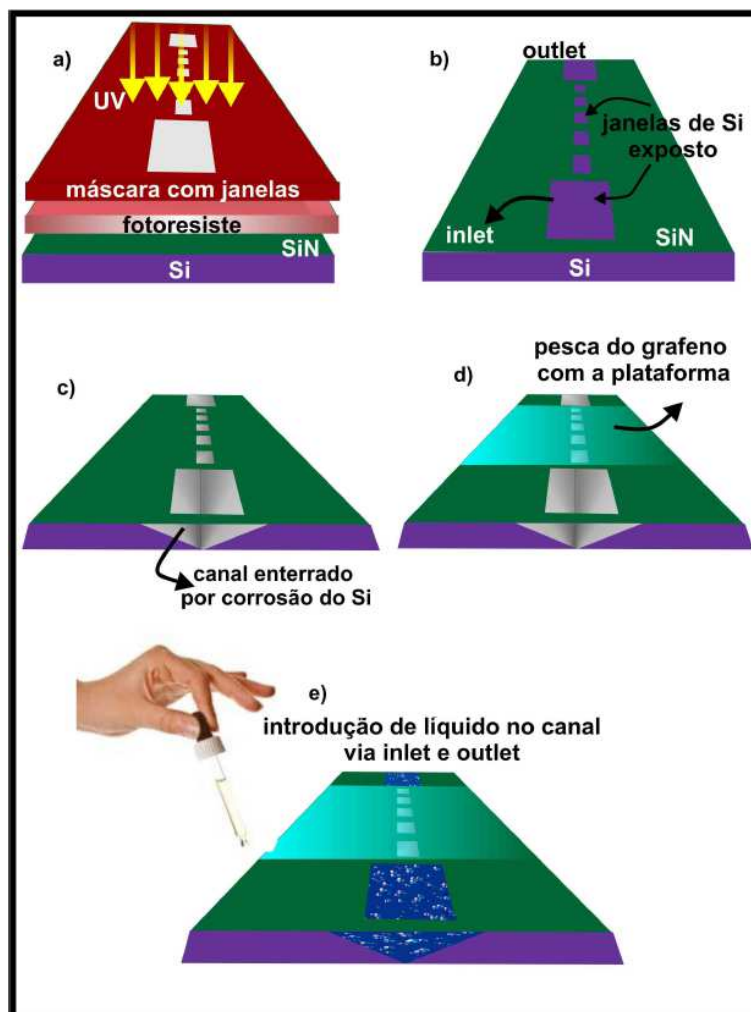


FIGURA 4.1: Ilustração resumindo a fabricação e aplicação das plataformas. a) Etapa de litografia óptica para corrosão do filme de SiN (esta etapa está descrita nas seções 4.2.2 e 4.2.3). b) Resultado da etapa mostrada em a) após a remoção do resiste de proteção remanescente. c) Criação dos canais microfluídicos enterrados (esta etapa está descrita na seção 4.2.3). d) Transferência do grafeno crescido por CVD para a plataforma (esta etapa está descrita na seção 4.3). e) Aplicação da plataforma para estudo da(s) interação(ões) do grafeno com líquidos. (Imagem retirada de [26]).

Podem-se estudar tanto as propriedades mecânicas do grafeno quanto as elétricas nessas plataformas. Todavia, até a data desta dissertação, os estudos eletrônicos ainda não foram realizados por motivos que serão mencionados adiante. Os estudos mecânicos foram realizados com auxílio de técnicas de AFM e FS, ambas descritas na seção 3.4 do capítulo 3.

Este capítulo descreve sucintamente o processo de fabricação de uma plataforma. Para uma leitura mais completa, envolvendo a idealização da plataforma, é aconselhado o capítulo 6 de [26].

## 4.2 Construção da plataforma

A construção da plataforma consiste basicamente na aplicação de uma série de litografias ópticas padronizando substratos/*chips* cuja estrutura contém 280 nm de nitreto de silício (SiN) crescido sobre silício (Si) (Fig.4.2).

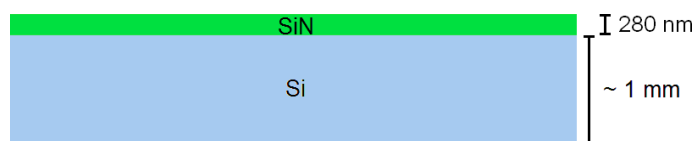


FIGURA 4.2: Ilustração da vista lateral de um substrato de Si/SiN.

Começamos com a impressão dos contatos metálicos, todos numerados para facilitar sua identificação. Logo após, são definidas, meticulosamente alinhadas com os contatos metálicos, as janelas quadradas para suspensão do grafeno. A partir da corrosão das janelas são criados seis canais microfluídicos enterrados, cada um conectado a dois reservatórios para entrada e saída de líquido (*inlet* e *outlet*). Na Fig.4.3 mostramos imagens ópticas e de SEM de uma plataforma pronta, de modo a facilitar o entendimento do leitor. Na Fig.4.3 a) mostramos uma fotografia frontal de uma plataforma pronta e em b) uma fotografia lateral da mesma a fim de evidenciar a profundidade dos canais microfluídicos enterrados. Na Fig.4.3 c) mostramos uma imagem de SEM de uma outra plataforma próximo a um dos *inlets* e em d) mostramos um *zoom* na mesma foto para explicitar a seção transversal triangular dos canais enterrados.

### 4.2.1 Definindo os contatos metálicos na plataforma

A máscara de litografia dos contatos metálicos está ilustrada na Fig.4.4.

Devido ao tamanho das máscaras de litografia, os substratos/*chips* utilizados têm em torno de 2,5 x 2,5 cm<sup>2</sup>.

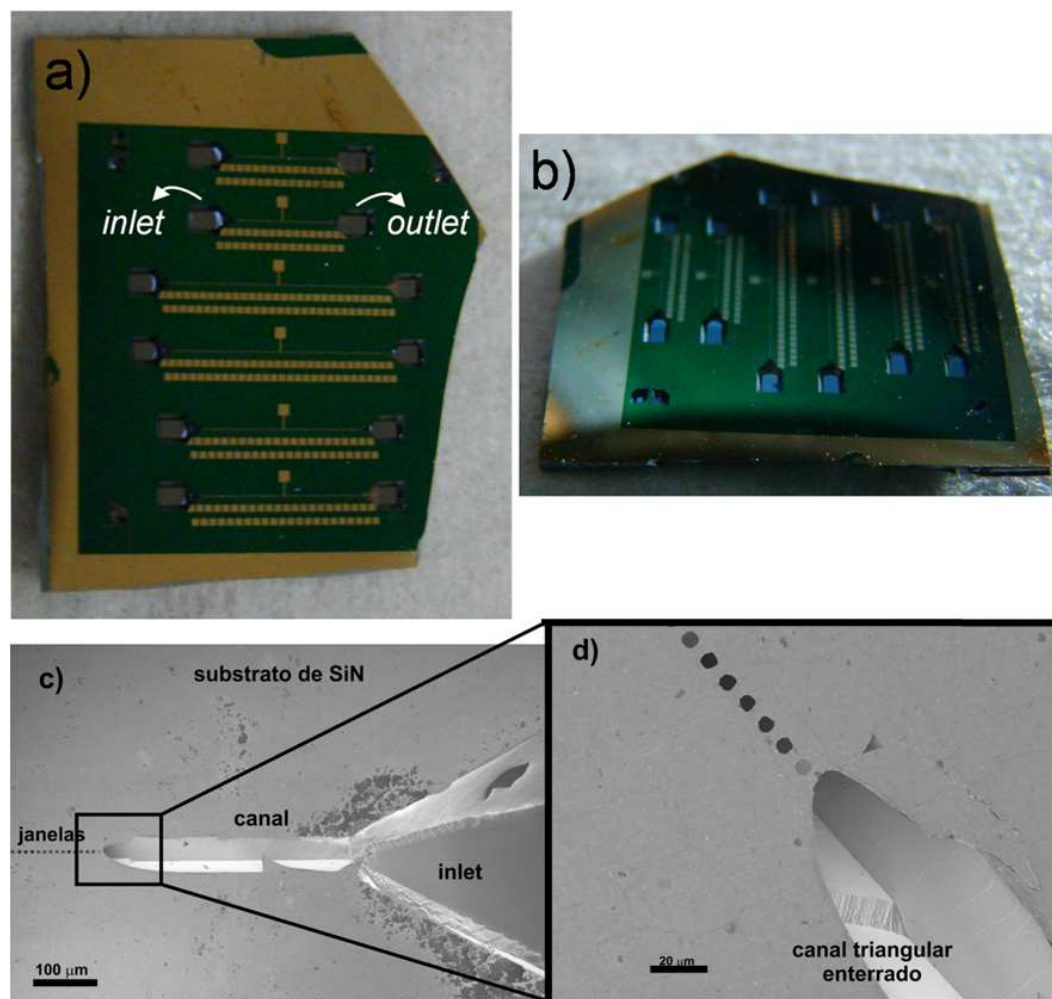


FIGURA 4.3: a) Fotografia frontal de uma plataforma. b) Fotografia lateral da plataforma evidenciando a profundidade dos canais enterrados. c) Imagem de SEM de um dos canais enterrados na região próxima ao *inlet* e d) um zoom ressaltando o formato triangular dos canais. (Imagens c) e d) retiradas de [26]).

Os eletrodos foram desenhados de modo a ficarem aproximadamente a  $1,5 \mu\text{m}$  das janelas de grafeno, pois valores menores do que esse não foram possíveis devido ao erro de alinhamento inerente a processos que envolvem mais de uma etapa de litografia óptica com alinhamento manual.

Os padrões em azul ilustram exatamente como ficam os eletrodos após a litografia. Como podemos ver, existe um eletrodo comum a todas as janelas conectado a um grande quadrado azul. As linhas azuis inferiores representam os eletrodos individuais, os quais são numerados para facilitar a localização na linha de janelas. Note que devido à proximidade das janelas, nem todos os grafenos podem ser contactados em ambos os lados.

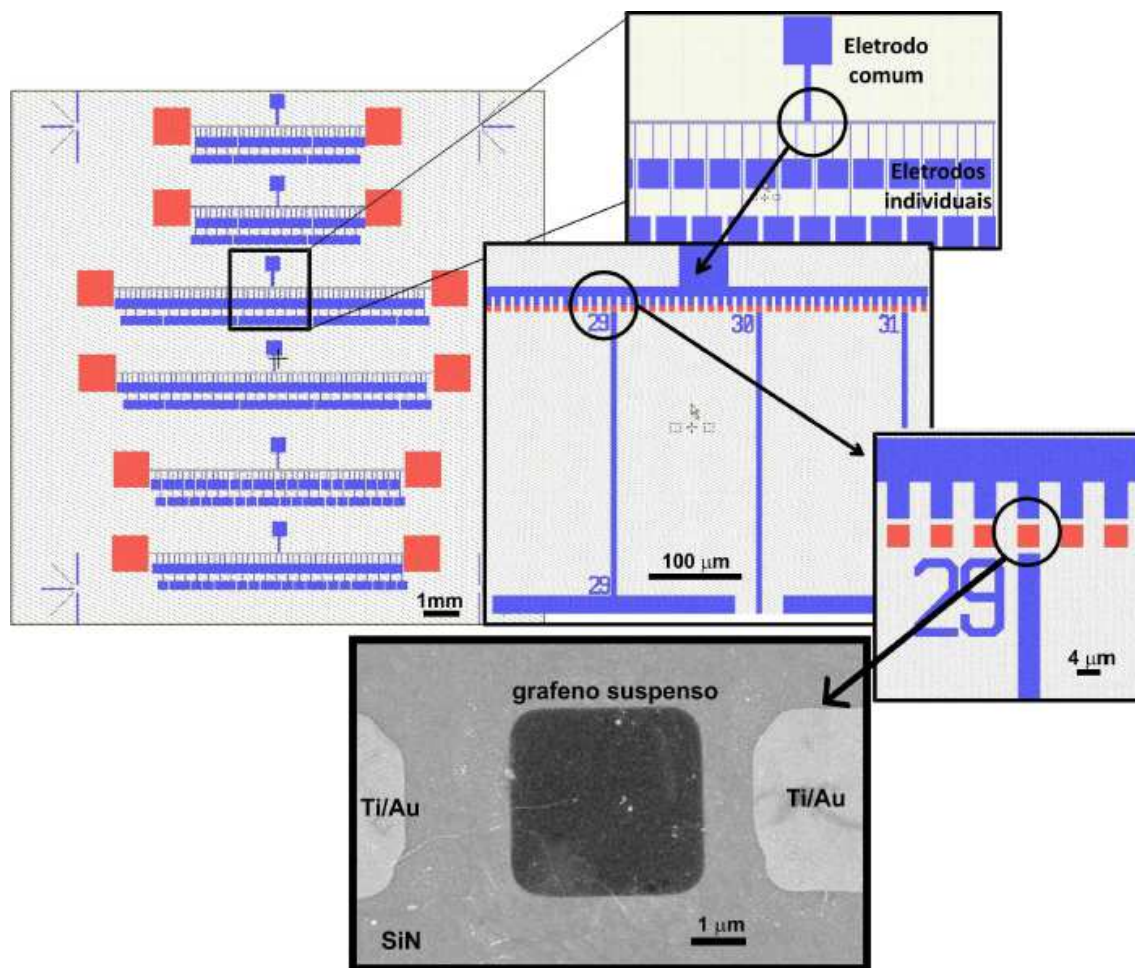


FIGURA 4.4: Ilustração da máscara litográfica de contatos metálicos. A imagem do último zoom é, na verdade, uma imagem de SEM de uma plataforma pronta. A última foi colocada nesta imagem para ressaltar a distância entre os contatos metálicos e as janelas de suspensão do grafeno no fim do processo e o erro de alinhamento inerente a processos que envolvem mais de uma etapa de litografia óptica com alinhamento manual. (Imagem retirada de [26]).

Para impressão dos contatos metálicos, depositamos cerca de  $1,3 \mu\text{m}$  do fotoresiste S1813, um fotoresiste positivo, nos *chips*. Portanto, a cor azul na máscara ilustrada na figura 4.4 corresponde à região vazada da máscara, de modo que a luz UV passe por ali e sensibilize o fotoresiste abaixo. Após a exposição à luz UV, fazemos a revelação das áreas sensibilizadas utilizando o revelador MF321 por 35 s. Posteriormente, depositamos os filmes/contatos metálicos por evaporação de cromo (Cr) e ouro (Au), 2,5 e 35 nm, respectivamente. Depositados os filmes metálicos, levamos os *chips* da evaporadora para a sala limpa, onde realizamos o *lift-off* num banho de PG *remover* a  $120^\circ\text{C}$ , seguido por um banho de acetona a  $60^\circ\text{C}$  e, por último, um banho de álcool isopropílico a  $60^\circ\text{C}$ , todos banhos com

duração de 10 min.

Na Fig.4.5 mostramos uma amostra Si/SiO<sub>2</sub> com os contatos metálicos da máscara da Fig.4.4 impressos.

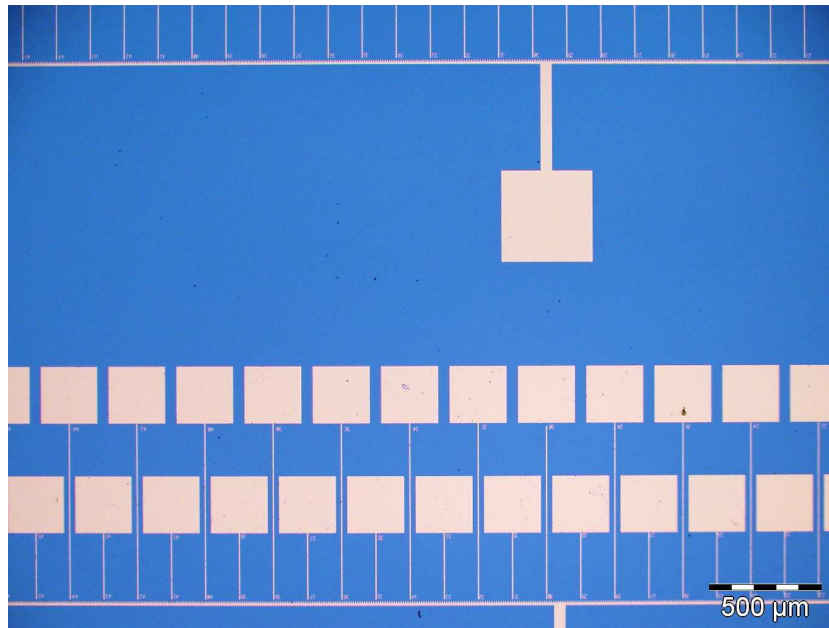


FIGURA 4.5: Exemplo de um *lift-off* de uma litografia com a máscara de contatos metálicos ilustrada na Fig.4.4.

## 4.2.2 Confeccionando as janelas para suspensão do grafeno

Ora impressos os contatos metálicos, devemos confeccionar a estrutura básica da plataforma: os canais microfluídicos enterrados com janelas na parte superior para suspensão do grafeno.

A máscara litográfica utilizada é constituída de linhas de quadrados vazados, muito próximos uns dos outros, que permitem a passagem de luz UV para sensibilização do fotoresiste depositado no substrato. Na Fig.4.6 a) ilustramos essa máscara, na qual a cor vermelha representa as partes vazadas.

Como podemos ver nessa ilustração, ao final de cada linha de janelas é definido um quadrado grande ( $\sim 1 \text{ mm}^2$ ) que funciona como entrada (*inlet*) ou saída (*outlet*) do líquido. A máscara possui marcas de alinhamento iguais as que foram impressas junto com os contatos metálicos (Fig.4.4).

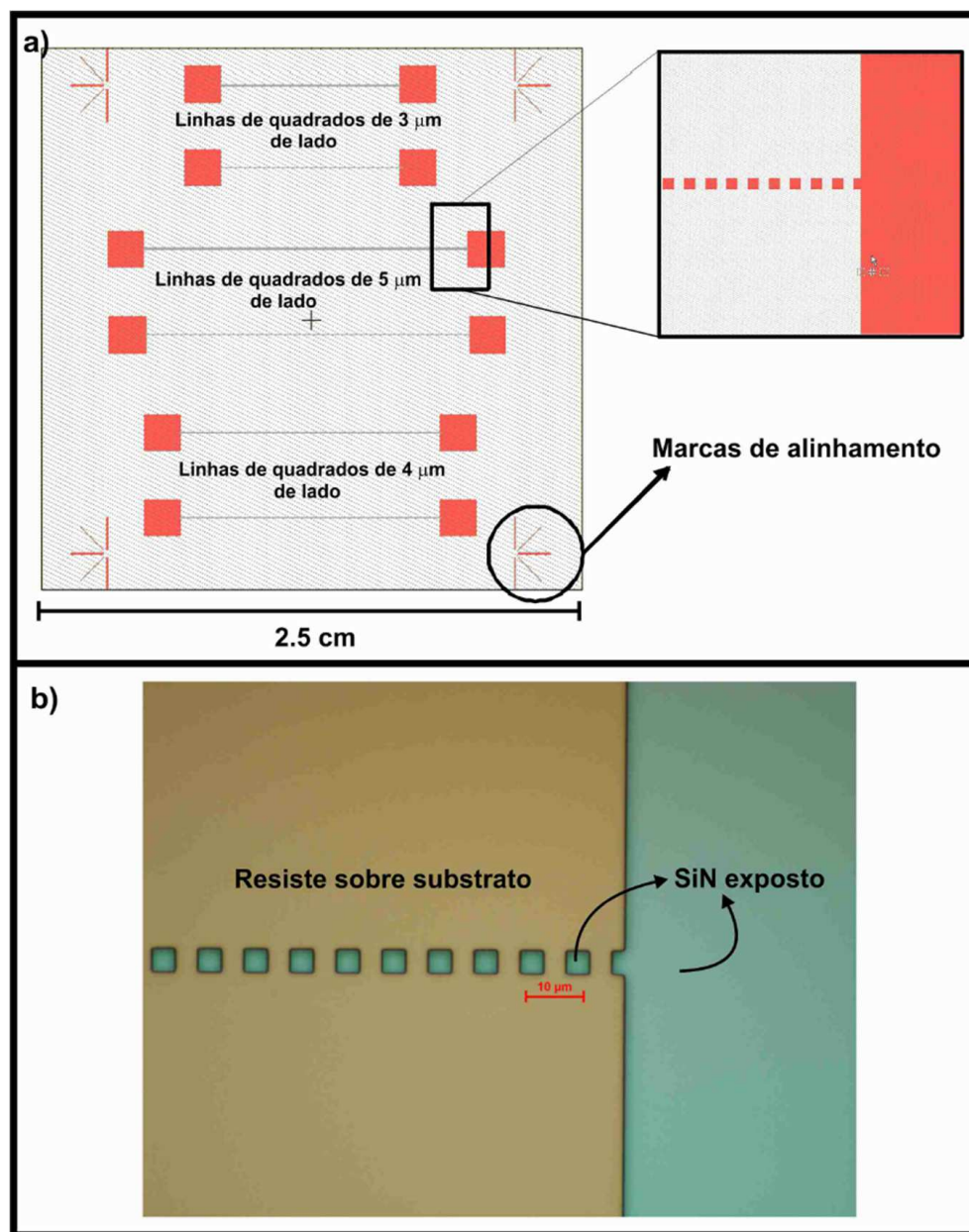


FIGURA 4.6: a) Ilustração da máscara litográfica para confecção das janelas para suspensão do grafeno. b) Resultado de uma revelação após litografia em um substrato de Si/SiN utilizando a máscara ilustrada em a). A parte marrom corresponde ao fotoresiste remanescente e a parte em verde ao filme de SiN exposto. (Imagem retirada de [26]).

O tamanho dos lados dos quadrados varia entre 3, 4 e 5  $\mu\text{m}$  de lado/aresta<sup>1</sup>, pois foi constatado em [26] que para quadrados acima de 5  $\mu\text{m}$  a estatísticas de suspensão de grafeno não é favorável.

<sup>1</sup>O grafeno utilizado neste trabalho possui domínios monocristalinos de aproximadamente 15  $\mu\text{m}$  de raio.

Nesta etapa litográfica, depositamos cerca de  $1,3 \mu\text{m}$  do fotoresiste positivo S1813 nos *chips*. Após a exposição/sensibilização do fotoresiste à luz UV, removemos as áreas sensibilizadas utilizando novamente o revelador MF321 por 35 s. Um resultado real dessa segunda etapa litográfica pode ser visto na Fig.4.6 b), na qual mostramos a região de um *chip* já revelado, bem na interface de uma linha de janelas e seu respectivo *inlet/outlet*. A parte marrom é o fotoresiste remanescente e a verde o filme de SiN exposto.

### 4.2.3 Corrosão dos quadrados definidos para produção das janelas de interação/observação e produção dos canais enterrados

Do estágio apresentado na Fig.4.6 b) os *chips* são levados para uma câmara de corrosão (*etching*) por plasma para remoção do SiN exposto. A camada de resiste marrom nessa figura funciona como uma máscara ou escudo, protegendo parte do SiN e fazendo com que o último seja corroído somente nas áreas expostas.

Para corrosão do SiN é utilizada uma mistura dos gases  $\text{CHF}_3$  e  $\text{O}_2$  atuando durante 9 minutos (3 ciclos de 3 minutos intercalados por 2 minutos de pausa). Com esse tempo é possível corroer toda a camada de SiN ( $\sim 280 \text{ nm}$ ) e o resultado é a obtenção de janelas com Si exposto, como mostrado na Fig.4.7.

Ao serem retirados da câmara de corrosão, os *chips* são levados a um banho de acetona, seguido de um banho de álcool isopropílico para remoção completa do fotoresiste remanescente.

A próxima etapa é a de abertura dos canais enterrados. Para isso, os *chips* são introduzidos em um banho aquecido ( $90^\circ\text{C}$ ) de hidróxido de potássio (KOH) 25% em água. Tal solução é amplamente conhecida por proporcionar a corrosão anisotrópica do silício a taxas bem controladas [49].

O silício possui estrutura cristalina cúbica, do tipo diamante. Na estrutura cúbica, as direções cristalográficas são perpendiculares aos planos cristalinos, ou seja, as direções cristalográficas têm a mesma direção dos vetores área/normais a

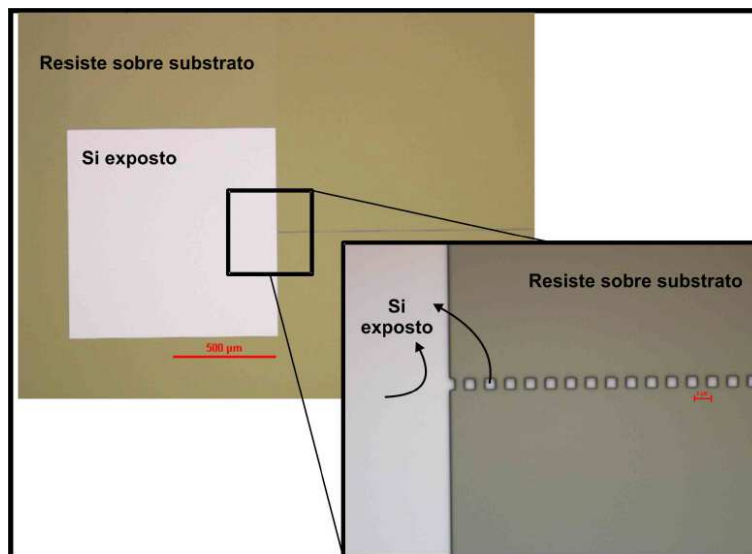


FIGURA 4.7: Resultado real da corrosão do filme de SiN. Note a diferença na coloração das áreas expostas comparando com a Fig.4.6 b). (Imagem retirada de [26]).

cada plano. Na Fig.4.8 a), ilustramos exemplos de alguns dos planos de menor índice, (111), (100) e (110).

Um parâmetro importante na corrosão anisotrópica do silício é o fator de empacotamento atômico e o número de ligações atômicas disponíveis no plano cristalográfico [49]. Na Fig.4.8 b) ilustramos a estrutura atômica do *bulk* de silício nas três direções cristalográficas da Fig.4.8 a). Note que a direção  $\langle 111 \rangle$  possui a maior densidade de empacotamento atômico, seguida pelas direções  $\langle 100 \rangle$  e  $\langle 110 \rangle$ . A taxa de corrosão do silício é inversamente proporcional ao empacotamento atômico, logo ela será maior na direção  $\langle 110 \rangle$ , seguida pelas direções  $\langle 100 \rangle$  e  $\langle 111 \rangle$ .

Aplicando esses conceitos à plataforma, chamamos a atenção para o fato de que como o filme de SiN não reage com o KOH, logo o primeiro age como uma máscara física para o *etching*. Dessa forma, a corrosão cresce verticalmente para baixo apenas nas janelas com o Si exposto. Porém, uma vez que as janelas estão bem próximas umas das outras, o que ocorre é que todos buracos que se formam abaixo de cada janela se conectam, até encontrarem as extremidades de cada linha (*inlet* e *outlet*). A consequência desse efeito é a abertura de um canal com a seção reta triangular como mostrado nas Fig.4.8 c) e d).



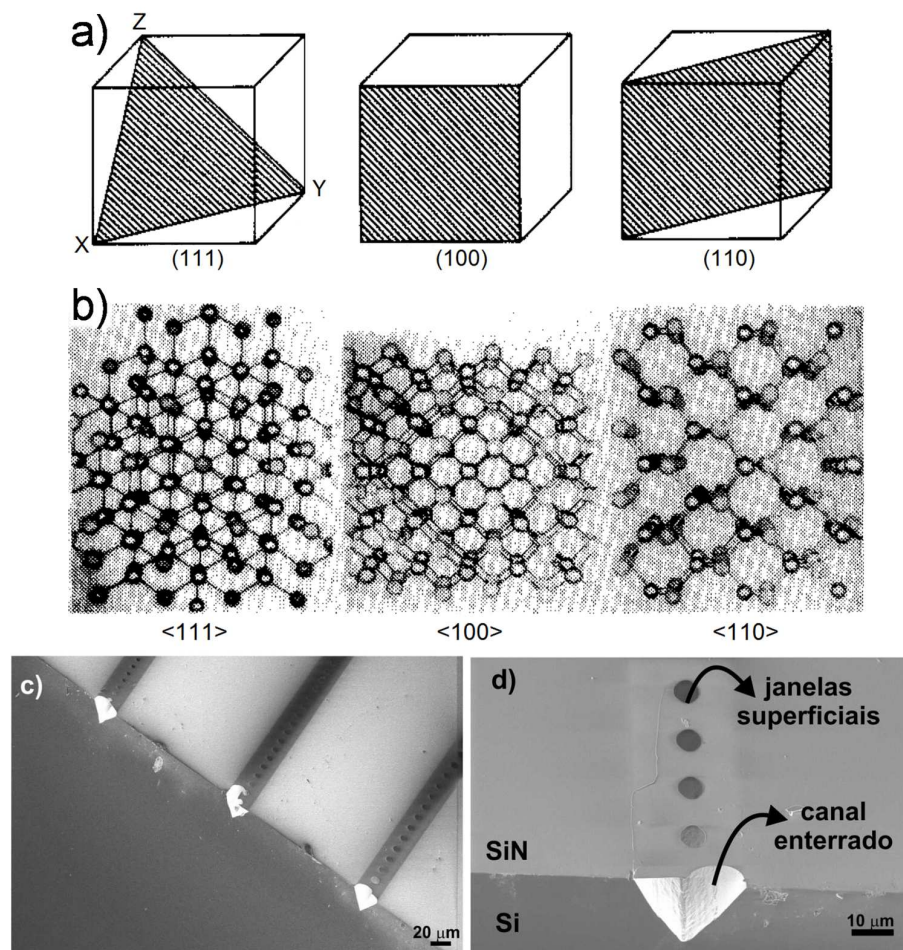


FIGURA 4.8: a) Ilustração de alguns dos planos cristalinos de menor índice da rede cúbica do silício. b) Ilustração da estrutura atômica do *bulk* de silício nas três direções cristalográficas da letra a). c) Imagens de SEM pós corrosão do silício através das janelas no filme de SiN. (Imagens a) e b) retiradas e adaptadas de [49] e imagens c) e d) retiradas de [26]).

A concentração e a temperatura para a solução de KOH adotadas no nosso caso, em um banho de aproximadamente duas horas, foram suficientes para produzir um canal com profundidade em torno de  $260 \mu\text{m}$ . Uma profundidade elevada, da ordem de centenas de micrometros, é fundamental para garantir um escoamento fácil do líquido injetado, minimizando os efeitos de hidrofobicidade [26].

A fim de testar a entrada de líquido nos canais, tiramos fotografias de microscopia óptica da região dos canais estando eles secos e também após inserirmos água misturada com um corante azul. Na Fig.4.9 a) mostramos uma das fotografias com o canal ainda seco. Podemos claramente ver o contraste de cor do canal em laranja com o restante da substrato da plataforma de coloração verde.

Na Fig.4.9 b) mostramos uma das fotografias do canal após ser inserido o líquido. Devido à mudança na coloração, afirmamos que o líquido preenche todo o canal.

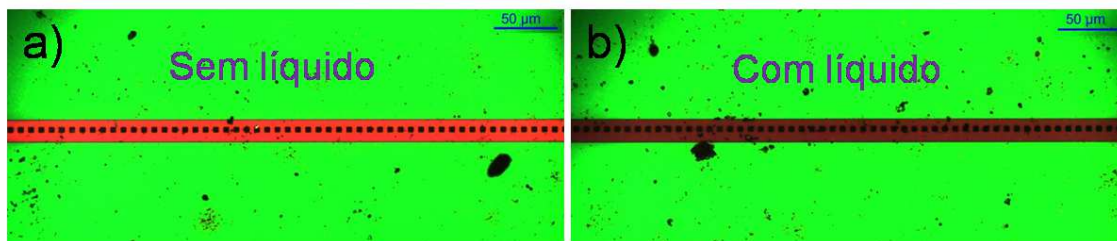


FIGURA 4.9: a) Imagem de microscopia óptica de uma plataforma na região de um canal enterrado. Note a diferença de cor entre a região onde há o canal e o restante da amostra. b) Imagem de microscopia óptica do mesmo canal da letra a) após inserirmos água com corante azul.

### 4.3 Transferência do grafeno CVD para uma plataforma

O grafeno CVD empregado nesse trabalho foi crescido e transferido conforme descrito na seção 3.1 do capítulo 3 desta dissertação. Vamos voltar ao fluxograma do processo de crescimento e transferência do grafeno, de modo a facilitar para o leitor.

Depois de a plataforma pronta, temos que “pescar” o grafeno CVD conforme ilustrado nos passos (10) e (11) na Fig.3.3 (suponha que o substrato rosa é a plataforma). Após a “pesca”, a plataforma é mantida algumas horas em descanso para acomodação do grafeno+PMMA e secagem natural da água (passo 12).

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

Colocamos os *chips* cuidadosamente em um banho de acetona por 24 horas, seguido de um banho de álcool isopropílico por 30 minutos. Elevamos a temperatura do banho de álcool isopropílico até 60 °C e deixamos próximo a esse banho uma segunda chapa quente a 200 °C. A próxima etapa é a mais importante: retirar com extremo cuidado os chips do banho em álcool isopropílico com os canais

enterrados na vertical, de modo a favorecer o escoamento rápido do líquido, e, mantendo a posição, colocá-los na região de irradiação térmica da chapa quente para que o álcool isopropílico evapore mais rapidamente. Após 2 ou 3 minutos os *chips* estão prontos para os experimentos.

Na Fig.4.10, mostramos algumas imagens de SEM da plataforma estudada nesta dissertação: *plataforma2*.

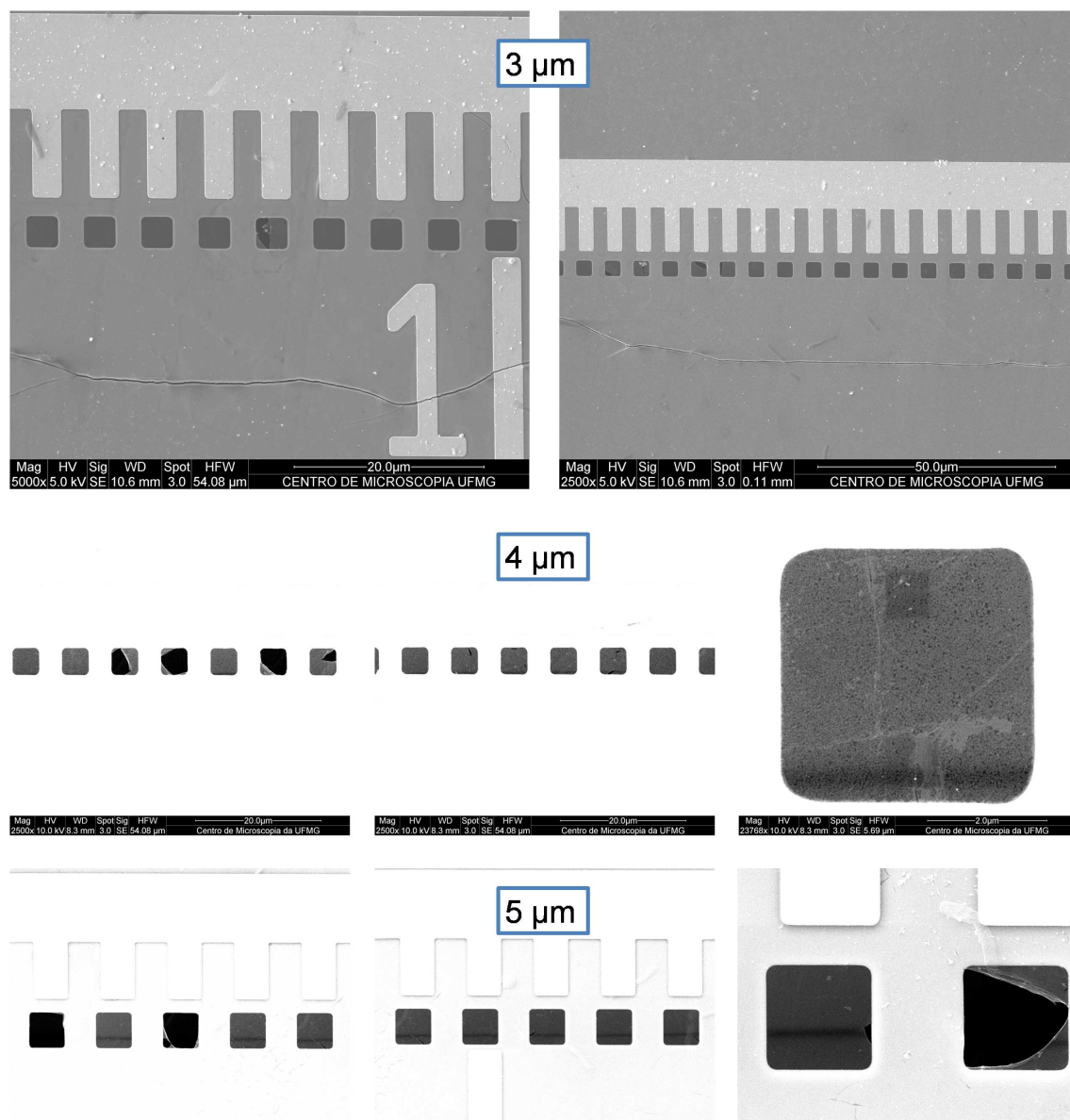


FIGURA 4.10: Imagens de SEM da amostra *plataforma2* que foi estudada/-caracterizada nesta dissertação. As estatísticas de suspensão foram calculadas por meio de imagens de SEM como estas. Imagens realizadas no Centro de Microscopia da UFMG.

## 4.4 Individualização dos grafenos suspensos

A fim de realizarmos estudos elétricos na plataforma, ainda é necessário uma última etapa litográfica correspondente à individualização dos grafenos suspensos. Na *Plataforma2*, amostra estudada nesta dissertação, o estado da arte atual é um filme de grafeno acomodado sobre uma plataforma, em curto com todos contatos metálicos.

Para individualização dos grafenos suspensos, devemos utilizar a máscara ilustrada em cinza na Fig.4.11. Nessa máscara, as únicas partes opacas são as partes cinza. Assim, ao realizar a fotolitografia e revelação, todo o grafeno ficará exposto, exceto os retângulos cinzas ao redor de cada janela. Em seguida, levaremos a amostra a uma câmara de corrosão por plasma e removeremos o grafeno exposto com plasma de oxigênio ( $O_2$ ). Dessa forma, teremos grafenos suspensos individualizados em cada janela. Porém esse procedimento ainda não foi feito, pois ainda temos que otimizar todos essas etapas descritas neste parágrafo. Por essa razão, ainda não caracterizamos eletricamente o grafeno da *plataforma2*.

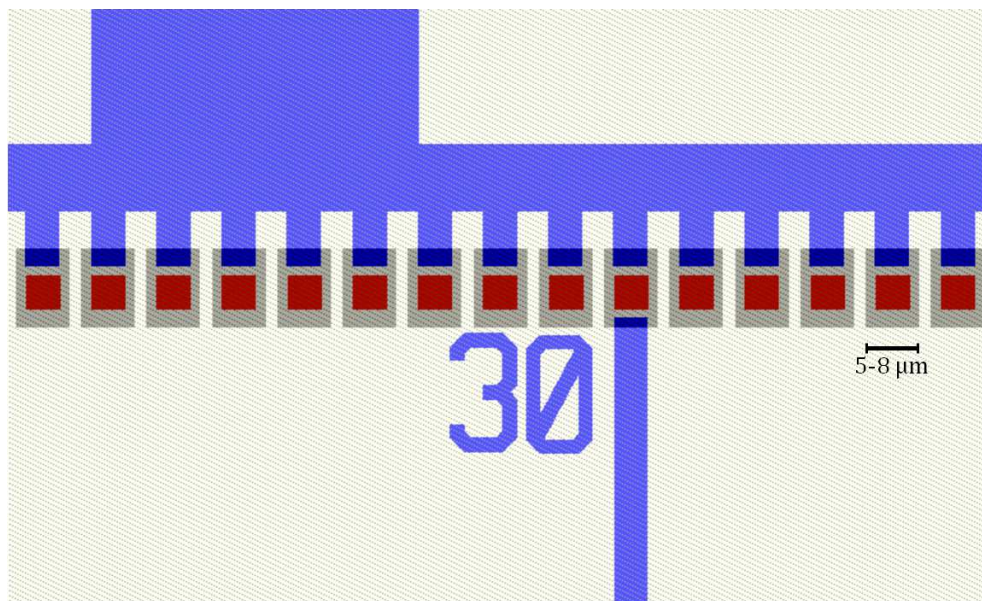


FIGURA 4.11: Ilustração da máscara de individualização dos grafenos suspensos em cinza. Ela foi ilustrada alinhada com as máscaras de contatos metálicos (Fig.4.4) e com a de confecção das janelas para suspensão do grafeno (Fig.4.6) para facilitar o entendimento. Nessa máscara as únicas partes opacas são os retângulos cinzas.

# Capítulo 5

## Resultados e discussão

Neste capítulo apresentaremos a caracterização da amostra *plataforma2*, oriunda de uma plataforma que foi construída na universidade de Cornell durante o período de doutorado sanduíche da Dra. Ive Silvestre e um grafeno que crescemos por CVD na UFMG.

Seguindo o protocolo de transferência do grafeno CVD para uma plataforma descrito na seção 4.3 do capítulo 4, obtivemos a seguinte estatística de suspensão do grafeno por tamanho da aresta/lado da janela:

Tabela 5.1 - Estatísticas de suspensão por tamanho da aresta da janela.

Tamanho da aresta da janela	Membranas selecionadas	Número total de grafenos suspensos
3 $\mu\text{m}$	68,82%	$\approx 1376$
4 $\mu\text{m}$	44,19%	$\approx 884$
5 $\mu\text{m}$	36,05%	$\approx 720$

As estatísticas foram obtidas por meio de imagens de SEM como as da Fig.4.10, nas quais selecionamos apenas membranas sem nenhum tipo de furo, rasgo ou sujeira.

Para corroborar que as membranas que produzimos eram monocamadas de grafeno, fizemos algumas medidas de espectroscopia Raman em algumas membranas. Na Fig.5.1 mostramos um espectro Raman típico que obtemos medindo no centro das janelas de cada canal. Uma discussão aprofundada sobre a Fig.5.1 foge ao escopo dessa dissertação, pois as medidas de espectroscopia Raman em grafeno já estão bem difundidas na literatura [50, 51]. Portanto, vamos discutir sucintamente as bandas explicitadas na imagem: D, G e 2D ou G'.

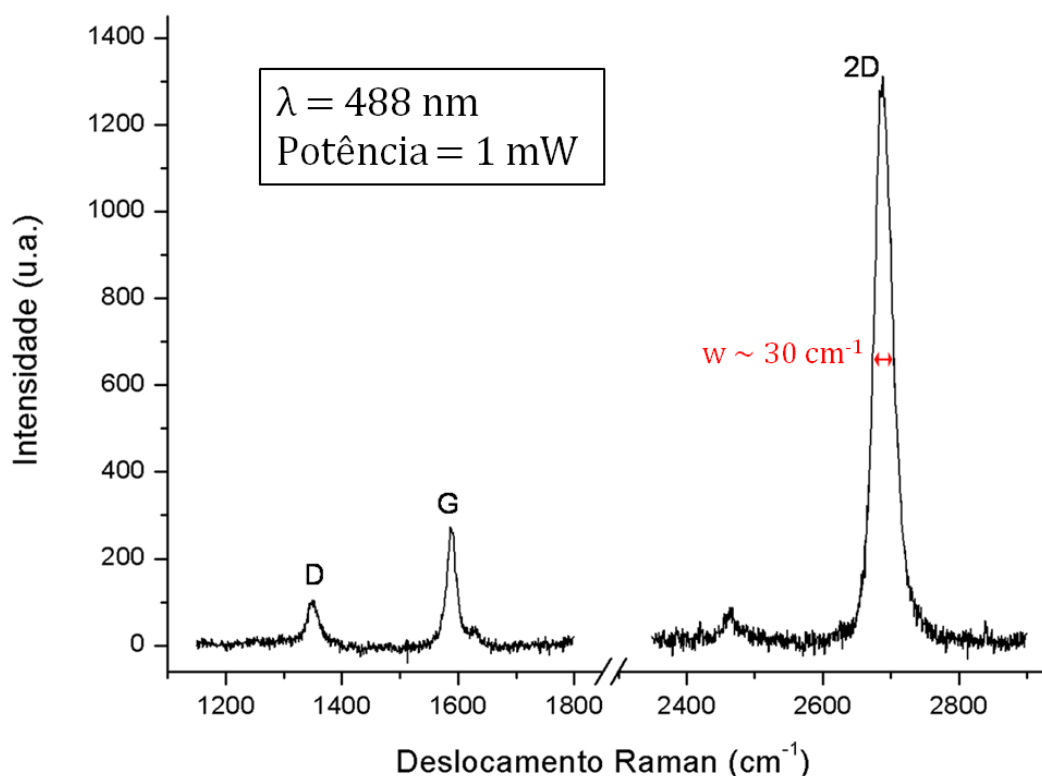


FIGURA 5.1: Resultado típico obtido de uma medida de espectroscopia Raman na região central das membranas suspensas da *plataforma2*. Essa é uma medida típica de um grafeno obtido por CVD. As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em colaboração com o Laboratório de Espectroscopia Raman da UFMG.

A banda G é proveniente de um espalhamento Raman de primeira ordem e está presente no espectro Raman de todos os sistemas de carbono com hibridização  $sp^2$ . Ela está relacionada com um modo de estiramento da ligação carbono-carbono no plano e localiza-se aproximadamente em  $1580 \text{ cm}^{-1}$ . A banda 2D é resultante de um processo de dupla ressonância e localiza-se em torno de  $2700 \text{ cm}^{-1}$ . Essas duas bandas, G e 2D, são utilizadas para reconhecimento do número de camadas de grafeno do material. Basicamente, para uma monocamada de grafeno esfoliado

mecanicamente espera-se que a banda 2D tenha uma intensidade de pelo menos quatro vezes a da banda G e que a largura de meia altura da banda 2D seja de aproximadamente  $24 \text{ cm}^{-1}$ . Já a presença da banda D em torno de  $1350 \text{ cm}^{-1}$  é um indicativo da existência de defeitos na amostra. Seu processo de dupla ressonância é semelhante ao encontrado para a formação da banda 2D, mas a diferença é que na banda D o espalhamento é feito elasticamente por um defeito e não por um fônon como na 2D.

Para o grafeno CVD, devido à natureza de sua síntese, geralmente há presença da banda D e um alargamento da banda 2D que implica na diminuição de sua intensidade. Considera-se aceitável para um grafeno CVD larguras de meia altura da banda 2D em torno de  $35 \text{ cm}^{-1}$ . Portanto, afirmamos que a Fig.5.1 representa uma medida típica de uma monocamada de grafeno crescido por CVD.

As medidas de AFM e FS foram feitas em colaboração com o Prof. Dr. Bernardo R. A. Neves e a Dra. Camilla K. B. Q. M. de Oliveira. Utilizamos um microscópio Solver Pro, NT-MDT pertencente ao Laboratório de Nanoscopia (LabNano) da UFMG. Todas as imagens de AFM a seguir foram obtidas no modo contato intermitente ou *tapping* utilizando sondas de silício modelo PPP-FMR-50 da marca Nanosensors. Para todas as medidas fizemos também imagens de contraste de fase.

Nas medidas de AFM geralmente começamos com uma medida de topografia de uma área maior,  $30 \times 30 \mu\text{m}$ , de modo a englobar um maior número de janelas e ter uma idéia de como está aquela região da amostra. Na Fig.5.2 mostramos uma medida de AFM típica sobre a plataforma em uma região na qual temos janelas com membranas completas e uma rasgada. Como podemos ver, a presença de buracos (membranas rasgadas ou com furos) e dos contatos metálicos geram artifícios na imagem e atrapalham a visualização da topografia. Porém, a imagem de contraste de fase diferencia muito bem as regiões do substrado das regiões das membranas de grafeno. Assim, em seguida, nos guiamos pelas imagens de contraste de fase e escolhemos uma membrana para aproximarmos (darmos um *zoom*), tentando remover da região de imageamento os contatos metálicos e buracos. Na Fig.5.3 mostramos um zoom feito na membrana M2.

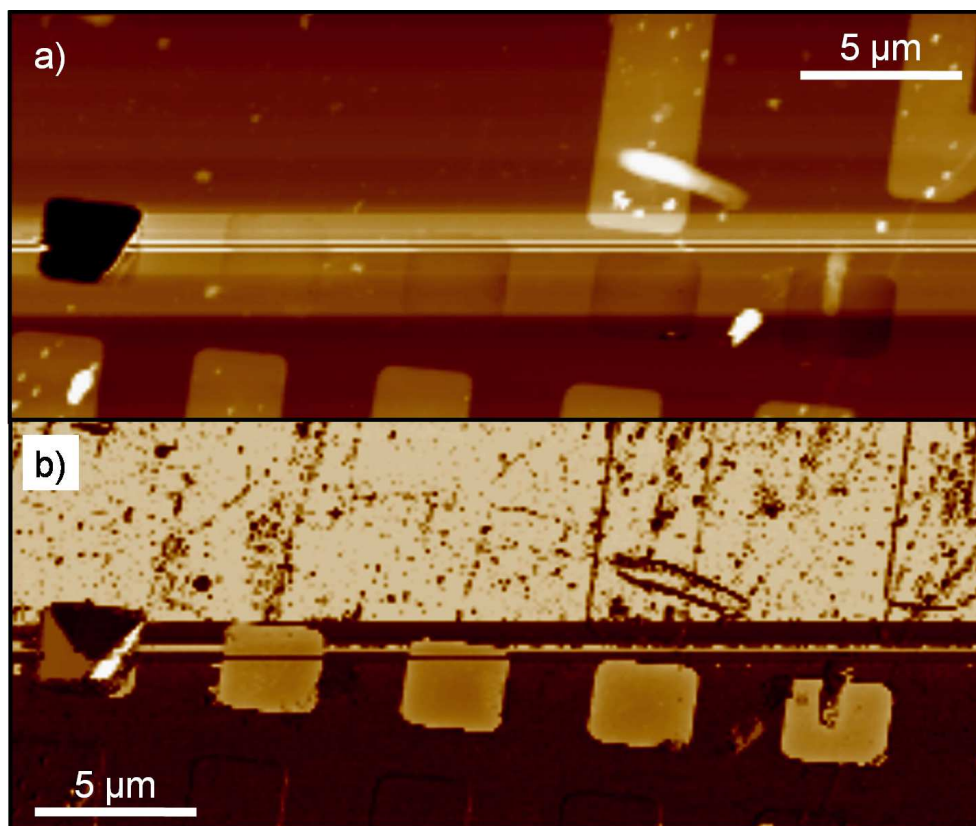


FIGURA 5.2: Medidas de AFM. a) Imagem de topografia com escala em z de 310 nm. b) Imagem de contraste de fase mostrando as membranas de grafeno.

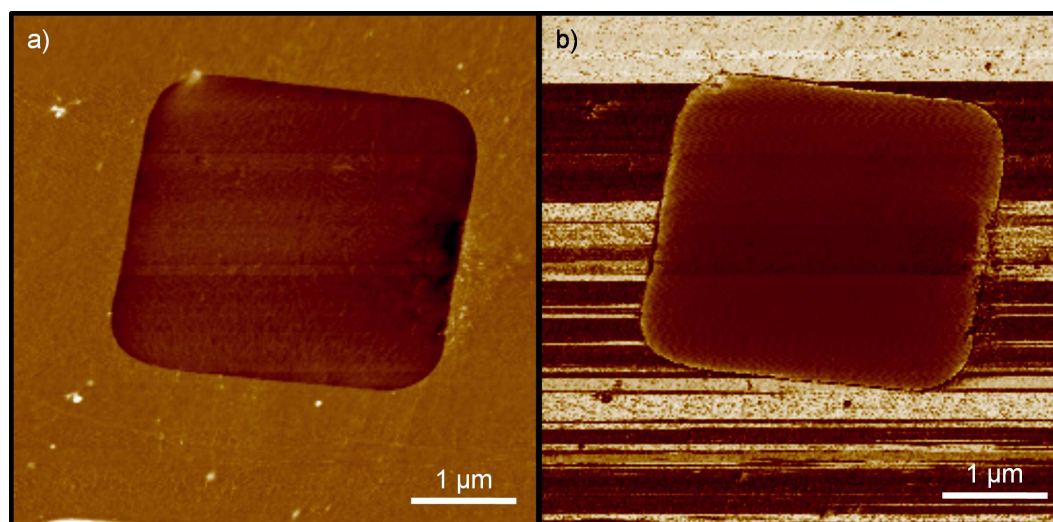


FIGURA 5.3: Medidas de AFM da membrana M2. a) Imagem de topografia com escala em z de 64 nm. b) Imagem de contraste de fase.

Após fazermos o *zoom*/aproximação, passamos às medidas de FS sobre o grafeno. Na Fig.5.4 mostramos uma medida típica de FS em uma membrana de grafeno suspenso que obtemos.



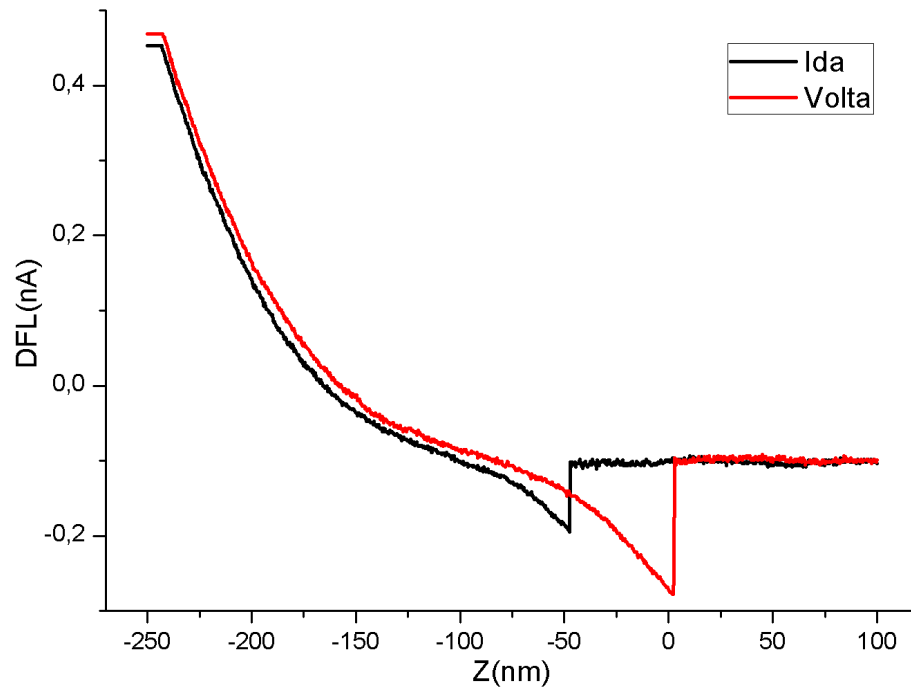


FIGURA 5.4: Exemplo de uma curva de força típica obtida em um ensaio sobre uma membrana suspensa de grafeno.

Note que a FS da Fig.5.4 tem um formato diferente da FS que exemplificamos na Fig.3.12. Isso se deve ao fato de que a FS na Fig.3.12 foi feita sobre um substrato rígido e, logo, temos um comportamento elástico linear como esperado pela Lei de Hooke. Na Fig.5.5 a) ilustramos como seria uma deformação no regime elástico linear, na qual as molas vermelhas representam as ligações químicas de um cristal. Como o cristal é rígido, em um ensaio de nanoindentação (para pequenas deformações) têm-se um alongamento das ligações químicas ou alteração do parâmetro de rede do cristal e ao final o sistema retorna ao mesmo estado inicial, como se espera de uma resposta elástica linear. Já o grafeno, por se tratar de uma membrana muito fina e por ser colocado sobre as janelas de observação da plataforma de modo a se acomodar naturalmente sobre elas formando ligações de van der Waals com suas bordas, encontra-se inicialmente como ilustrado na Fig.5.5 b), frouxo/mole como um tambor - instrumento musical (Fig.5.5-c) - com a pele frouxa. Assim, ao ser tensionado como na Fig.5.5 b), o grafeno majoritariamente desdobra-se sobre si mesmo e por essa razão a deformação é elástica mas não linear. Com isso queremos dizer que ao fim da indentação ele volta a ter a mesma área, mas não necessariamente a mesma configuração, pois ele pode dobrar-se de outra forma.

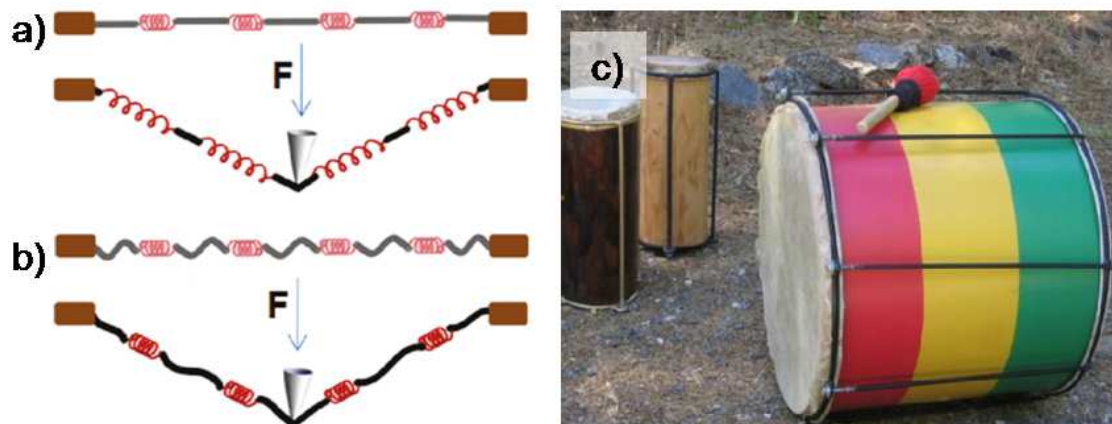


FIGURA 5.5: a) Ilustração da morfologia inicial de um cristal rígido e de sua morfologia durante um experimento de indentação. Durante o ensaio, as ligações químicas representadas pelas molas vermelhas são esticadas. b) Ilustração da morfologia inicial de uma membrana de grafeno e de sua morfologia durante um experimento de indentação. Diferentemente do cristal rígido, o grafeno majoritariamente desdobra-se ao invés de alterar seu parâmetro de rede. c) Exemplo de um tambor, um instrumento musical. (Imagens a) e b) retiradas e adaptadas de [52] e imagem c) retirada de “Google Imagens: tambor”).

Voltando à Fig.5.4, ainda temos algo importante para ressaltar. As linhas horizontais na parte superior esquerda são devidas a um limite de força<sup>1</sup> que impusemos pelo *software* de controle da FS. Basicamente, é como se disséssemos ao *software*: “Faça a curva de força somente até esse valor”. Trata-se de uma ferramenta para que as membranas não furem durante os experimentos.

Inicialmente estávamos interessados em reproduzir os resultados do trabalho realizado por Ruiz-Vargas e outros [52]. Portanto, analisamos somente as curvas de ida das medidas de FS.

Para analisar as curvas de força, assim como explicamos na seção 3.4 do capítulo 3 desta dissertação, primeiramente temos que fazer um tratamento dos dados: converter os dados de deflexão (DFL) no eixo vertical para força e subtrair a deflexão da alavanca no deslocamento do piezoelétrico no eixo horizontal. Além disso, a região da curva de ida que nos interessa é a região de interação da sonda com a amostra, ou seja, nos interessa somente a região dentro do retângulo azul na Fig.5.6. Portanto, temos de converter/corriger os dados medidos e filtrar parte dos dados em cada curva de força.

<sup>1</sup>No caso da figura em questão lê-se deflexão no lugar de força, mas como vimos na seção 3.4 do capítulo 3 desta dissertação, elas estão relacionadas.

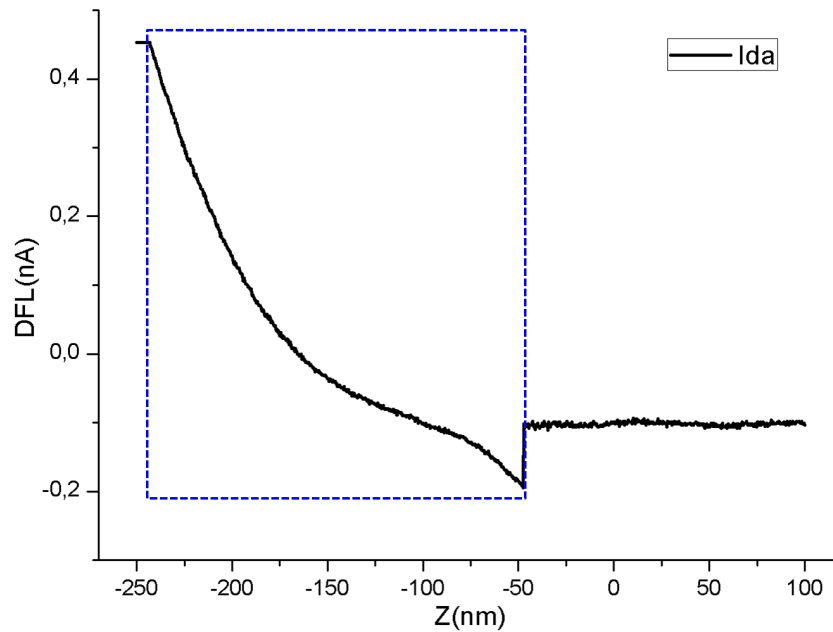


FIGURA 5.6: Exemplo da região de interesse em uma curva de força típica. A região dentro do retângulo azul corresponde à região de interação sonda-amostra.

Medimos três membranas no total: M0, M2 e M3, sendo que para as membranas M0 e M2 realizamos medidas na forma de matrizes de curvas de força, assim como exemplificamos na Fig.5.7 com a matriz da membrana M2. Essa é uma imagem do *software* de controle das medidas de FS, na qual os pontos brancos são os pontos onde mandamos o *software* indentar a amostra. Então, como podemos ver, em somente em uma medida da membrana M2 obtivemos 121 curvas de força.

Em vista de todo esse trabalho braçal, criamos um programa computacional caseiro que faz todas essas alterações/correções de forma sistemática. Além disso, como o ponto de início da interação sonda-amostra depende da distância entre elas e a última não é a mesma em todos os pontos medidos, vimos a necessidade de transladar/normalizar todas as curvas de modo que todas tivessem uma mesma origem. Isso facilita na análise da inclinação das curvas. Também invertemos horizontalmente os dados por razões de simplicidade, apenas para sumir com um sinal de menos ( $-$ ) na análise das curvas. Incluímos esses dois passos na sistematização do programa que criamos. Na Fig.5.8 exemplificamos com curvas de força da membrana M0 as modificações que fizemos nas FS medidas. Cada curva de força nessa figura foi realizada sobre o ponto de mesma cor destacado na matriz de curvas de força (da membrana M0, Fig.5.10) inserida na figura.

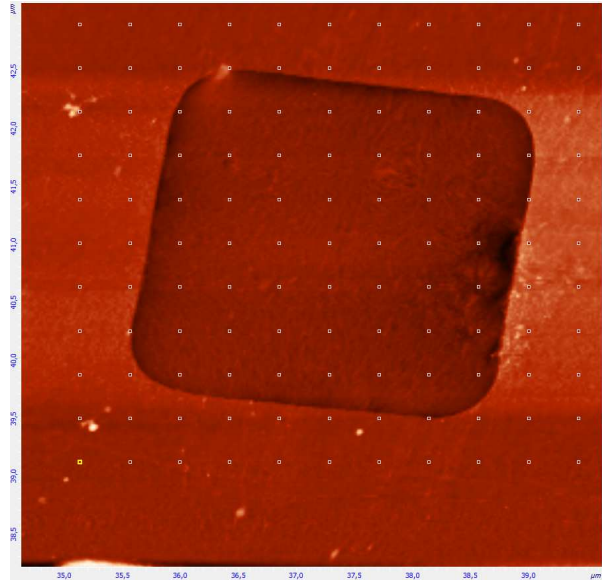


FIGURA 5.7: Matriz de curvas de força realizada na membrana M2, uma matriz 11 x 11.

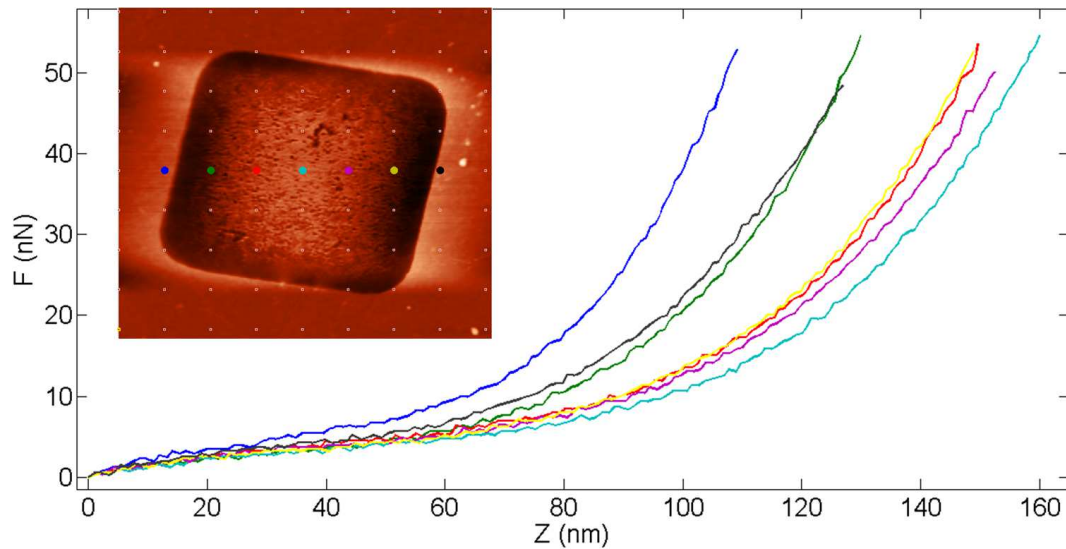


FIGURA 5.8: Exemplo de curvas de forças compartilhando a mesma origem. Essas curvas correspondem à linha destacada na matriz de curvas de força (da membrana M0, Fig.5.10) inserida na figura.

A análise das curvas, que também fizemos de forma sistemática, foi feita utilizando o modelo proposto por Ruiz-Vargas e outros [52]:

$$F = 2\pi\sigma Z / \ln \frac{a}{r} + \frac{Eq^3}{a^2} Z^3, \quad (5.1)$$

na qual  $F$  é a força,  $\sigma$  é a pré-tensão 2D,  $Z$  é o deslocamento relativo entre sonda

e amostra (já descontada a deflexão da alavanca),  $a$  é o raio da membrana<sup>2</sup>,  $r$  é o raio da sonda,  $E$  é o módulo de Young 2D efetivo e  $q$  é uma função da razão de Poisson<sup>3</sup>. Os parâmetros fixos nessa equação são:  $a \approx 1,65 \mu\text{m}$ ,  $r = 10 \text{ nm}$  e  $q = 1,02$ , sendo que o último foi extraído de [52]. Logo, o intuito desses ajustes é obtermos os valores de  $\sigma$  e  $E$ , ambos relacionados com as propriedades mecânicas do grafeno. A pré-tensão 2D,  $\sigma$ , é relativa, como o nome sugere, a uma tensão pré-existente no grafeno, a tensão realizada pelas bordas das janelas e responsável por manter o grafeno suspenso e sem colapsar sobre si mesmo. Já o módulo de Young 2D efetivo,  $E$ , se relaciona à dureza do material, à sua capacidade de se deformar ao ser submetido a uma determinada tensão. Na Fig.5.9 mostramos um ajuste típico obtido através da equação (5.1).

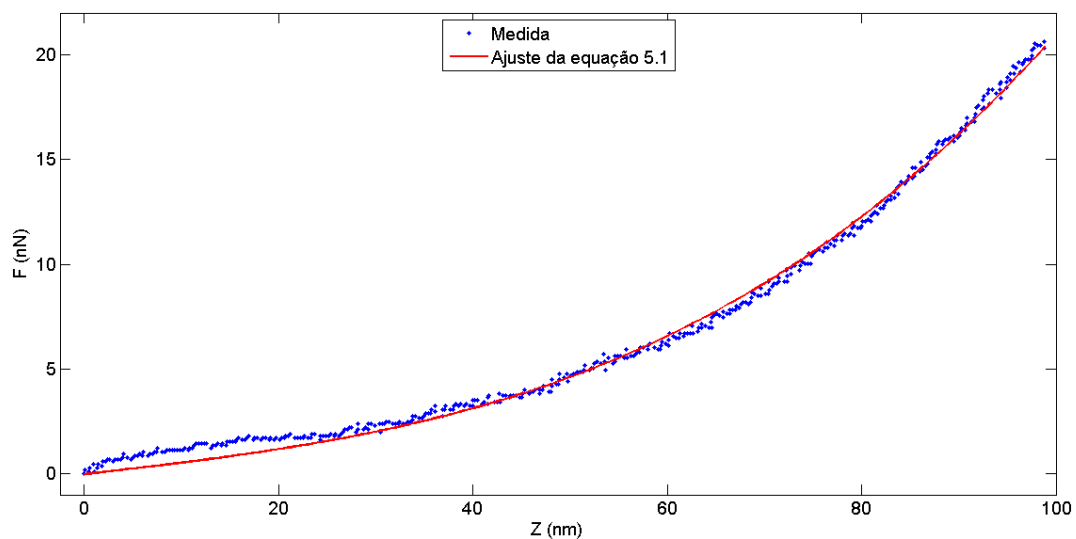


FIGURA 5.9: Exemplo de um ajuste típico das curvas de forças pela equação (5.1).

Como as curvas de força foram feitas em forma de matriz (Fig.5.7), na sistematização da análise para extração dos coeficientes  $\sigma$  e  $E$ , programamos de modo que ambos coeficientes também fossem apresentados em forma de matriz. Assim, para cada um desses coeficientes foi construída uma matriz, na qual cada termo apresenta o valor do coeficiente valorado em forma de escala de cor. Nas Fig.5.10 e Fig.5.11 mostramos, respectivamente, a matriz de medida e a matriz de resultado dos coeficientes para a membrana M0.

<sup>2</sup>Como as membranas da *plataforma2* têm a forma de quadrados de vértices arredondados, estimamos o parâmetro  $a$  calculando qual o raio um círculo deve possuir para ter a mesma área de um desses quadrados.

<sup>3</sup> $q = 1/(1,05 - 0,15\nu - 0,16\nu^2)$ , na qual  $\nu$  é a razão de Poisson [12].

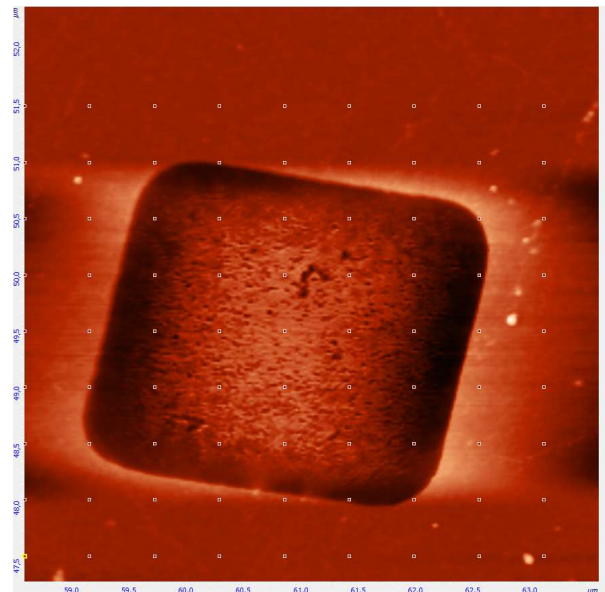


FIGURA 5.10: Matriz de curvas de força realizadas para a membrana M0, uma matriz 9 x 9.

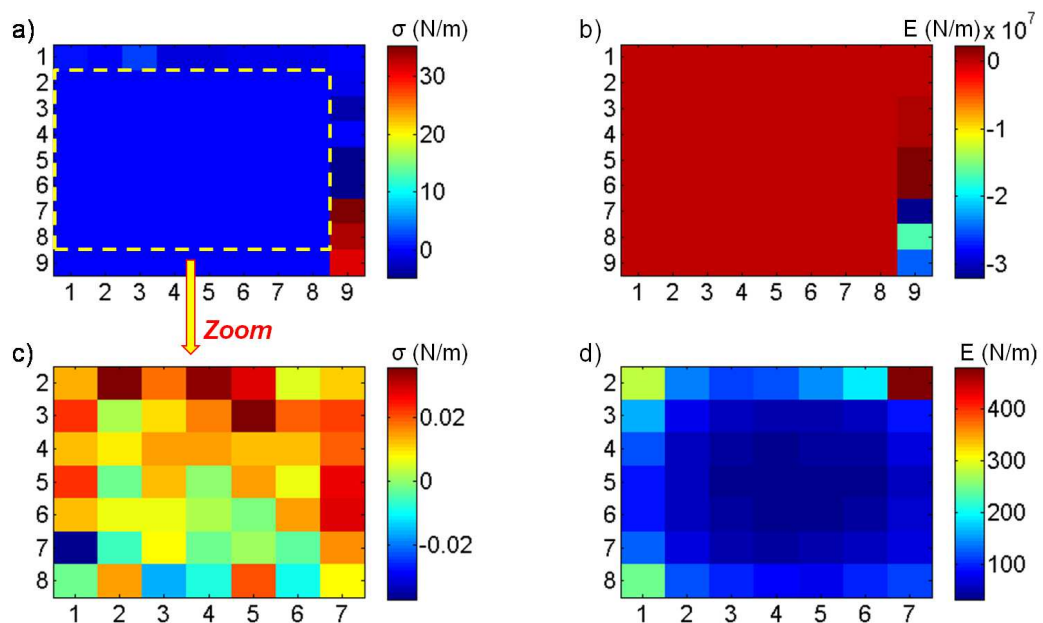


FIGURA 5.11: Resultados dos coeficientes  $\sigma$  e  $E$  extraídos das curvas de força da Fig.5.10 para a membrana M0 através da equação (5.1). a) Resultados de  $\sigma$  para todas as medidas, sendo cada elemento da matriz (nesse caso cada retângulo colorido) correspondente ao mesmo elemento da matriz de medida. b) Resultados de  $E$  para todas as medidas, sendo cada elemento da matriz (nesse caso cada retângulo colorido) correspondente ao mesmo elemento da matriz de medida. c) *Zoom* da matriz em a) na região correspondente à membrana. d) *Zoom* da matriz em b) na região correspondente à membrana.

Na Fig.5.11 as matrizes a) e c) são relativas aos resultados para a pré-tensão 2D,  $\sigma$ , e as matrizes b) e d) aos resultados para o módulo de Young 2D efetivo.

Novamente, os valores estão apresentados em forma de escala de cor, tendo cada matriz uma barra à direita com sua respectiva escala. Na linha superior, a) e b), temos matrizes 9 x 9, do mesmo tamanho da matriz de curvas de força da Fig.5.10, ou seja, nas matrizes a) e b) encontram-se os resultados de todos os ajustes referentes a todas as curvas de força realizadas na membrana M0. Porém, devido ao fato que algumas curvas de força foram realizadas fora da membrana, as escalas das matrizes a) e b) ficaram muito grandes e perdemos resolução nos valores para a membrana em si. Por essa razão, na linha de baixo, nas matrizes c) e d), apresentamos um *zoom* na região das matrizes a) e b) correspondentes à membrana M0. Pode-se notar a região do *zoom* pelo número das linhas e das colunas nas laterais das matrizes c) e d). Os valores médios dos coeficientes encontrados para a membrana M0, ou seja, os valores médios das matrizes c) e d) foram respectivamente:  $\sigma = 0,01$  N/m e  $E = 90$  N/m. Para se obter os valores desses coeficientes em Pa, temos que dividir-los pelo espaçamento entre-camadas do grafeno (uma estimativa da espessura do grafeno):  $3,35 \text{ \AA}$ [12]. Logo, temos:  $\sigma = 29$  MPa e  $E = 268$  GPa. Isso deve ser feito, pois tanto módulo de Young como a tensão são definidos originalmente para objetos 3D. Inclusive é por esse fato que estamos chamando o parâmetro  $E$  de módulo de Young 2D “efetivo”.

Na Fig.5.12 apresentamos as matrizes dos coeficientes referentes à membrana M2 (Fig.5.7). Assim como para a membrana M0, em a) e b) mostramos os resultados de todos os ajustes referentes a todas as curvas de forças realizadas na membrana M2, o que pode ser observado pelo tamanho das matrizes. Da mesma forma, nas matrizes c) e d) apresentamos um *zoom* na região das matrizes a) e b) respectivamente e pode-se notar a região do *zoom* analisando o número das linhas e colunas nas laterais das matrizes. Para a membrana M2, os valores médios das matrizes c) e d) foram respectivamente:  $\sigma = 0,035$  N/m e  $E = 46$  N/m ou  $\sigma = 104$  MPa e  $E = 137$  GPa. Na Fig.5.12 d) podemos ver também duas linhas amarelas, uma horizontal e outra vertical. Elas representam cortes na matriz feitos com o intuito de evidenciar a mudança de  $E$  ao longo dessas linhas. Os perfis resultantes desses cortes estão na Fig.5.13.

Os valores médios que encontramos para a pré-tensão 2D e para o módulo de Young 2D efetivo concordam com os valores que Ruiz-Vargas e outros [52] obtiveram. Entretanto, comparando com o grafeno esfoliado mecanicamente, esses

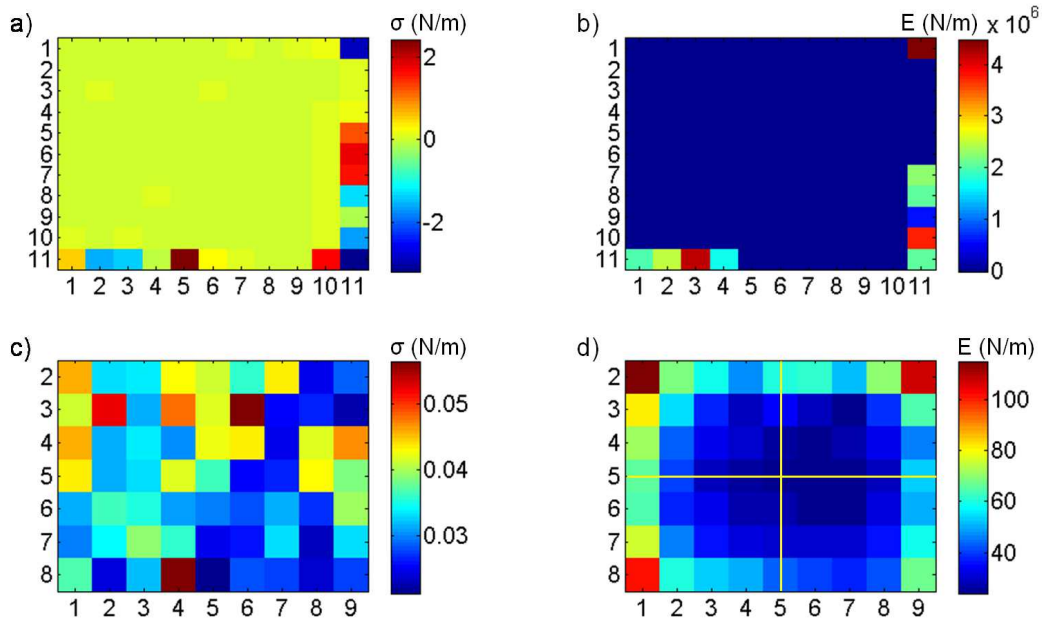


FIGURA 5.12: Resultados dos coeficientes  $\sigma$  e  $E$  extraídos das curvas de força da Fig.5.7 para a membrana M2 através da equação (5.1). a) Resultados de  $\sigma$  para todas as medidas, sendo cada elemento da matriz (nesse caso cada retângulo colorido) correspondente ao mesmo elemento da matriz de medida. b) Resultados de  $E$  para todas as medidas, sendo cada elemento da matriz (nesse caso cada retângulo colorido) correspondente ao mesmo elemento da matriz de medida. c) *Zoom* da matriz em a) na região correspondente à membrana. d) *Zoom* da matriz em b) na região correspondente à membrana. As linhas amarelas representam cortes cujos perfis estão mostrados na Fig.5.13.

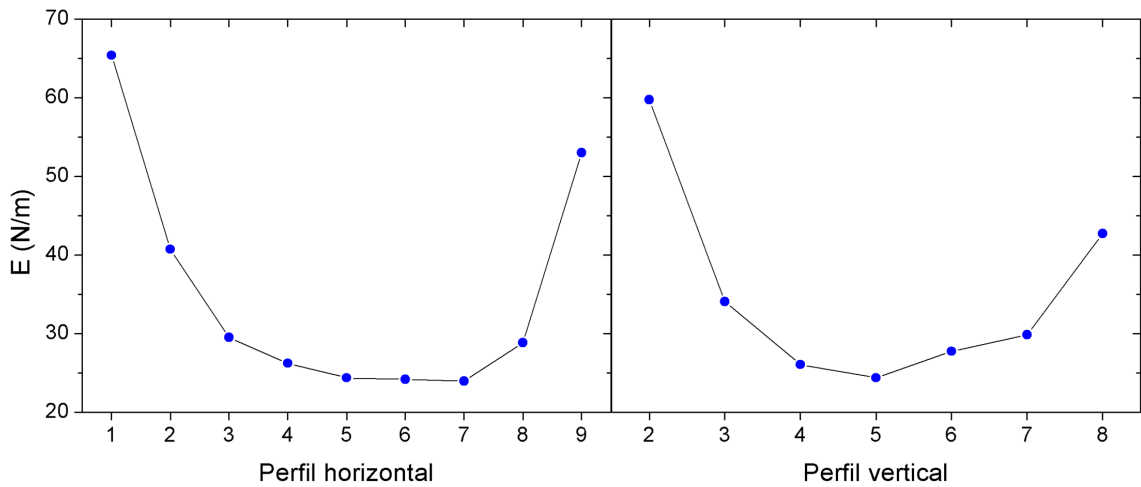


FIGURA 5.13: Perfis, horizontal e vertical, dos cortes representados em amarelo na Fig.5.12 d) de modo a evidenciar a mudança do módulo de Young 2D efetivo,  $E$ , ao longo de uma linha horizontal e uma linha vertical da membrana M2.

valores estão muito menores que o 1 TPa encontrado por Lee e outros [12]. De fato, estão próximos aos valores encontrados para experimentos de indentação



semelhantes envolvendo GO [53], sendo que devido à natureza da síntese, espera-se que uma monocamada de GO tenha uma resistência mecânica menor que a de um grafeno crescido por CVD.

Contudo, um trabalho recente [54] mostrou que é possível se obter resistências mecânicas no grafeno CVD da ordem de um grafeno esfoliado. A principal diferença entre os valores encontrados em [54] e os nossos juntamente com [52] é no modo de se transferir o grafeno do cobre para o substrato de experimentação. Em [54], Lee e outros argumentam que o fato de se utilizar cloreto de ferro III como agente oxidante do cobre (seção 3.1 do capítulo 3 desta dissertação) juntamente com tratamento térmico para remoção do polímero de transferência, diminuem a rigidez mecânica do grafeno CVD. Isso explica porque nossos resultados e os de Ruiz-Vargas e outros estão com valores tão menores que os do grafeno esfoliado, ambos utilizamos cloreto de ferro III ao invés de persulfato de amônio para oxidar o cobre das amostras experimentadas.

Após essa constatação, passamos para a próxima fase das análises: fazer as mesmas curvas de forças nas membranas, porém com o canal microfluídico enterrado preenchido com água.

Para preencher o canal com água, depositamos duas gotas no canal, primeiro no *inlet* e depois no *outlet*. Na Fig.5.14 mostramos uma fotografia das gotas sobre a *plataforma2* antes das medidas. Esse é um método fácil de preenchermos o canal com líquido, mas devido às gotas ficarem expostas elas secam em aproximadamente 30 minutos. Após a secagem das gotas, o preenchimento uniforme do canal é comprometido. Assim, realizamos todas as medidas a seguir dentro dos primeiros 30 minutos após a inserção de água no canal enterrado.

Na Fig.5.15 mostramos a medida de uma região da amostra próxima ao contato metálico que aparece na Fig.5.2 pós preenchimento do canal com água. Nessa figura podemos ver a membrana M2 na extrema esquerda.

Aproximamos da membrana M2 e fizemos novamente o mesmo procedimento de imageamento e matriz de curvas de força na mesma. Na Fig.5.16 mostramos a imagem de topografia da membrana M2. Nas figuras 5.17 e 5.18 mostramos

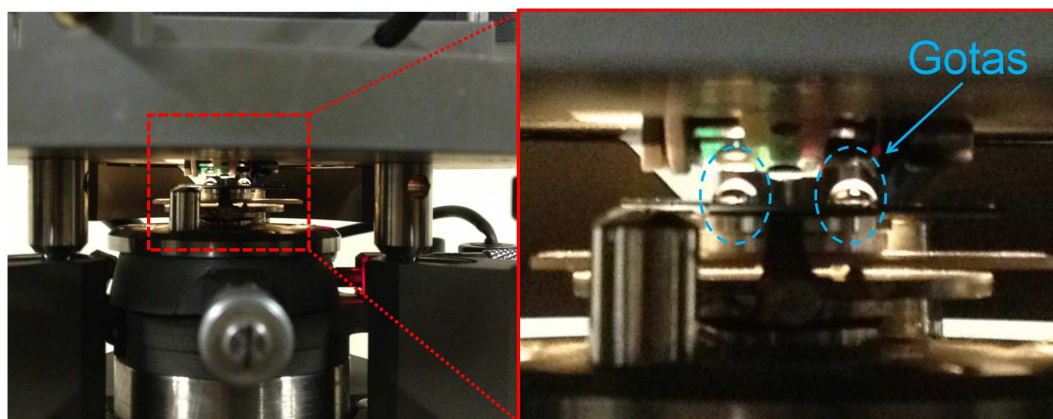


FIGURA 5.14: Fotografia das gotas de água sobre a amostra *plataforma2* exatamente antes das medidas.

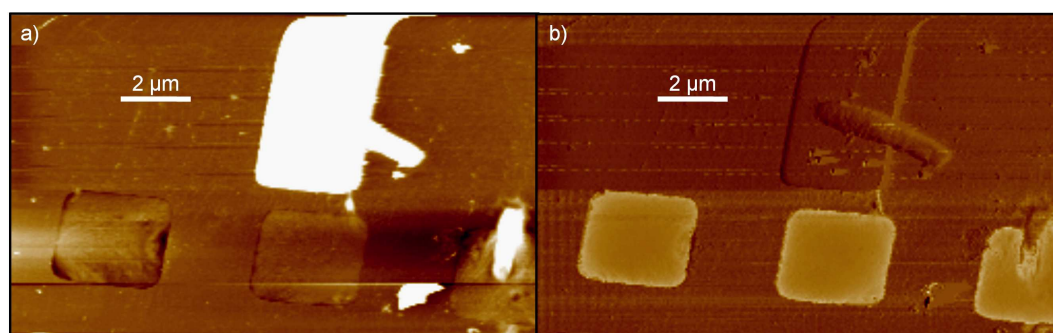


FIGURA 5.15: Medidas de AFM pós inserção de água no canal microfluídico. a) Imagem de topografia com escala em z de 69 nm. b) Imagem de contraste de fase.

medidas dos perfis de altura da membrana M2 sem e com água no canal, respectivamente. Esses perfis de altura são medidos na própria imagem de topografia e basicamente representam uma seção transversal da membrana, ou seja, eles explicitam como a topografia está variando na linha destacada na imagem da membrana inserida em cada figura. Note como as linhas destacadas nas imagens das membranas inseridas em cada imagem estão praticamente na mesma posição e como morfologia mudou após a inserção de água no canal.

Em posse das medidas de topografia da membrana M2 de antes (Fig.5.3) e depois (5.16) da inserção de água no canal, medimos a rugosidade por RMS e encontramos, respectivamente 2,095 nm e 2,991 nm. Portanto, a rugosidade aumentou após a inserção de água no canal. De fato, a medida do perfil na Fig.5.18 aparenta estar mais rugosa que a da Fig.5.17.

Durante a realização das curvas de força da matriz de curvas de força para

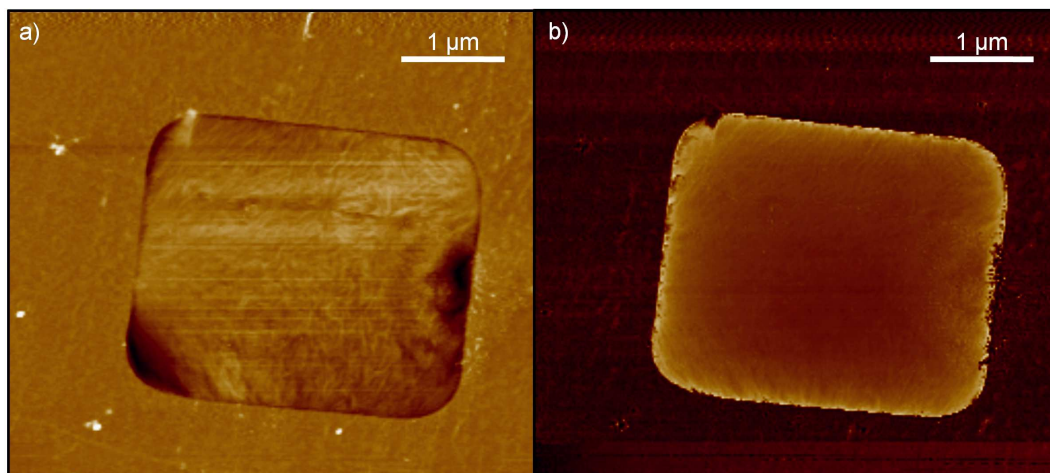


FIGURA 5.16: Medidas de AFM da membrana M2 pós inserção de água no canal microfluídico. a) Imagem de topografia com escala em z de 61 nm. b) Imagem de contraste de fase.

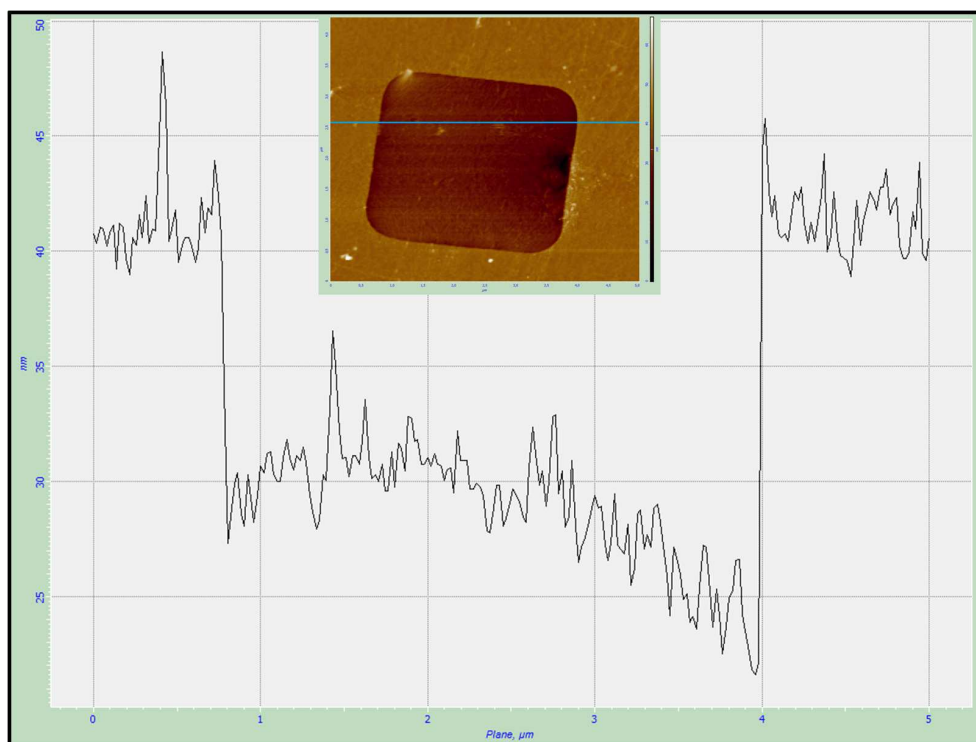


FIGURA 5.17: Medida de um perfil de altura da medida de topografia da membrana M2 mostrada na Fig.5.3.

a membrana M2 após inserção de água no canal, observamos que a interação da sonda com a amostra aconteceu antes se comparada à interação sonda-amostra antes de inserirmos a água no canal, ou seja, a interação sonda-amostra aconteceu a uma distância maior. Na Fig.5.19 mostramos duas medidas de FS “cruas” de uma mesma região da membrana M2, antes e depois da inserção de água no canal.

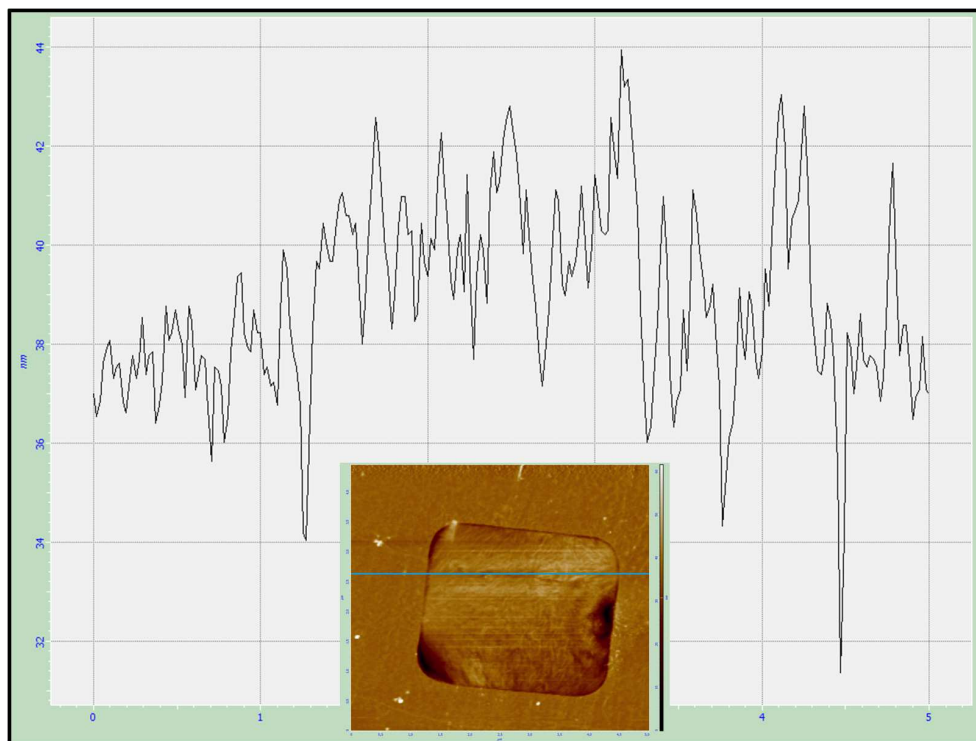


FIGURA 5.18: Medida de um perfil de altura da medida de topografia da membrana M2 mostrada na Fig.5.16.

Na Fig.5.20 mostramos a mesma medida após o tratamento dos dados.

Nessas figuras, a curva em vermelho apresenta duas diferenças principais em relação a em preto:

- Depois que sonda e amostra interagem, embora ambas estejam se aproximando, praticamente não há deflexão da alavanca durante aproximadamente 60 nm e, por consequência, não há medida de força.
- A inclinação da parte não-linear é menor do que a da curva em preto.

Nas figuras 5.21 e 5.22 apresentamos respectivamente a matriz de curvas de força realizadas na membrana M2 após o canal microfluídico enterrado ser preenchido com água e as matrizes dos coeficientes obtidos nos ajustes de cada curva de força. A construção das matrizes na Fig.5.22 segue exatamente o mesmo raciocínio das figuras 5.11 e 5.12. Da mesma forma, na Fig.5.22 d) podemos ver também duas linhas amarelas, uma horizontal e outra vertical, as quais representam cortes na matriz que foram feitos com o intuito de evidenciar a mudança de  $E$  ao longo dessas linhas. Os perfis resultantes desses cortes estão na Fig.5.23.

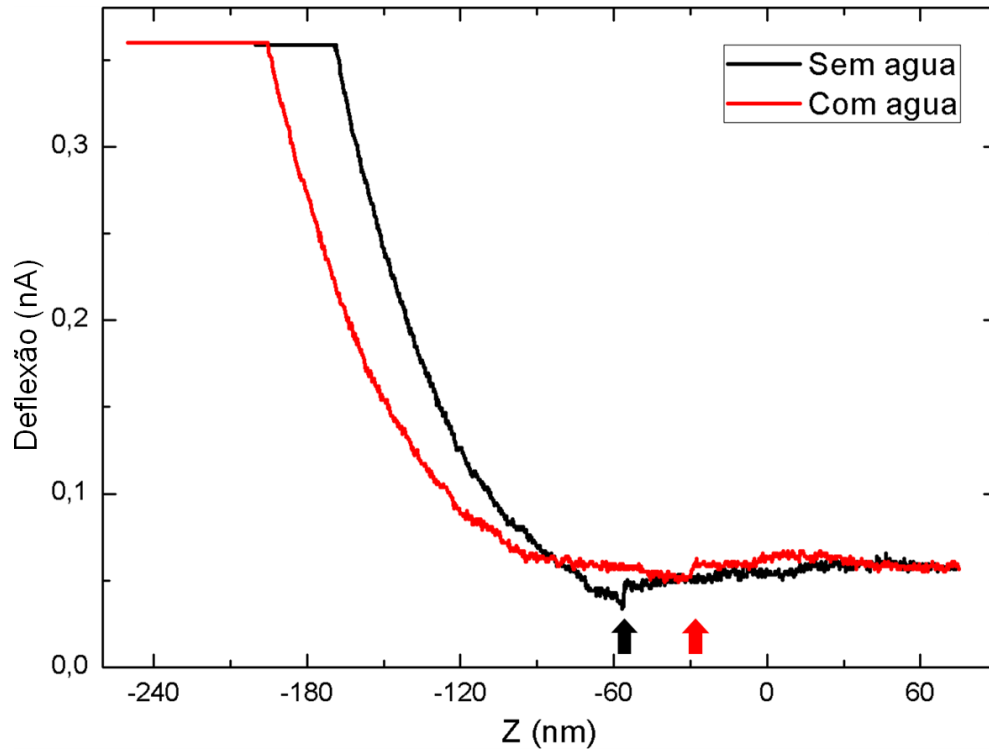


FIGURA 5.19: Exemplo de duas medidas de FS “cruas” de uma mesma região da membrana M2, antes e depois da inserção de água no canal microfluidico enterrado. As setas representam o ponto de início da interação sonda-amostra para cada curva.

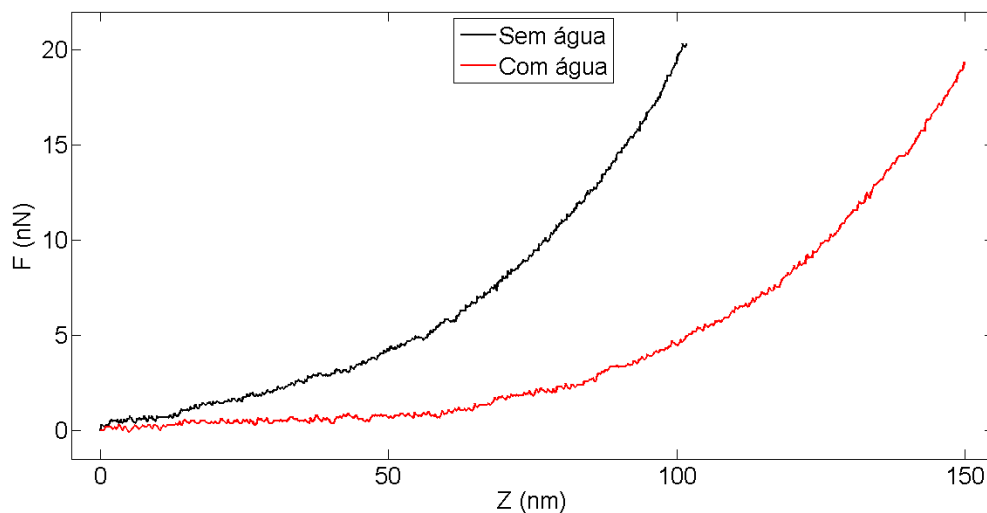


FIGURA 5.20: Resultado do tratamento dos dados da Fig.5.19 pelo nosso método sistemático.

Entretanto, é importante ressaltarmos que a equação (5.1) foi desenvolvida para membranas de grafeno suspensas, ou seja, não leva em consideração que a membrana está em contato com algum líquido como a água. Contudo, continuaremos nos embasando nesse modelo, mas tendo em vista de que a interpretação

dos valores dos coeficientes obtidos deve ser cautelosa.

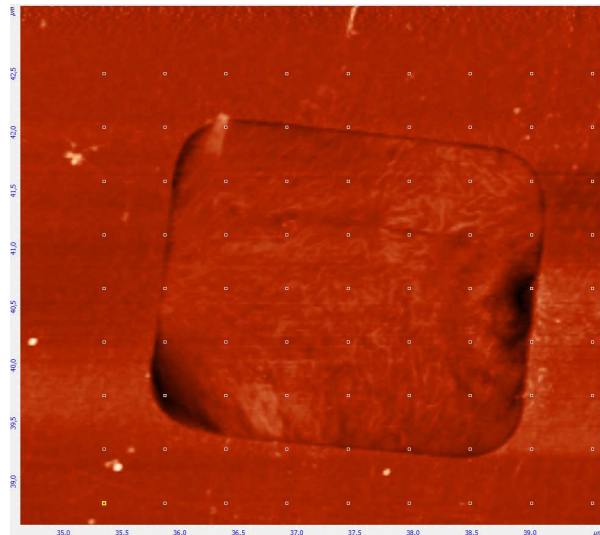


FIGURA 5.21: Matriz de curvas de força realizadas para a membrana M2 pós inserção de água no canal microfluídico.

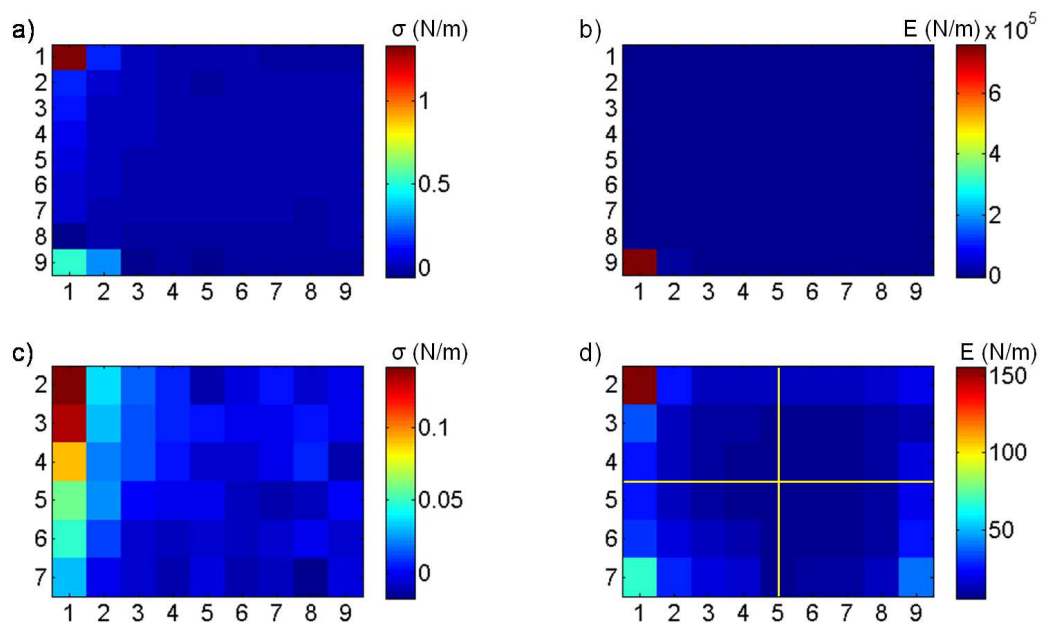


FIGURA 5.22: Resultados dos coeficientes  $\sigma$  e  $E$  extraídos das curvas de força da Fig.5.21 para a membrana M2 através da equação (5.1) pós preenchimento do canal microfluidico enterrado com água. a) Resultados de  $\sigma$  para todas as medidas, sendo cada elemento da matriz (nesse caso cada retângulo colorido) correspondente ao mesmo elemento da matriz de medida. b) Resultados de  $E$  para todas as medidas, sendo cada elemento da matriz (nesse caso cada retângulo colorido) correspondente ao mesmo elemento da matriz de medida. c) *Zoom* da matriz em a) na região correspondente à membrana. d) *Zoom* da matriz em b) na região correspondente à membrana. As linhas amarelas representam cortes cujos perfis estão mostrados na Fig.5.23.

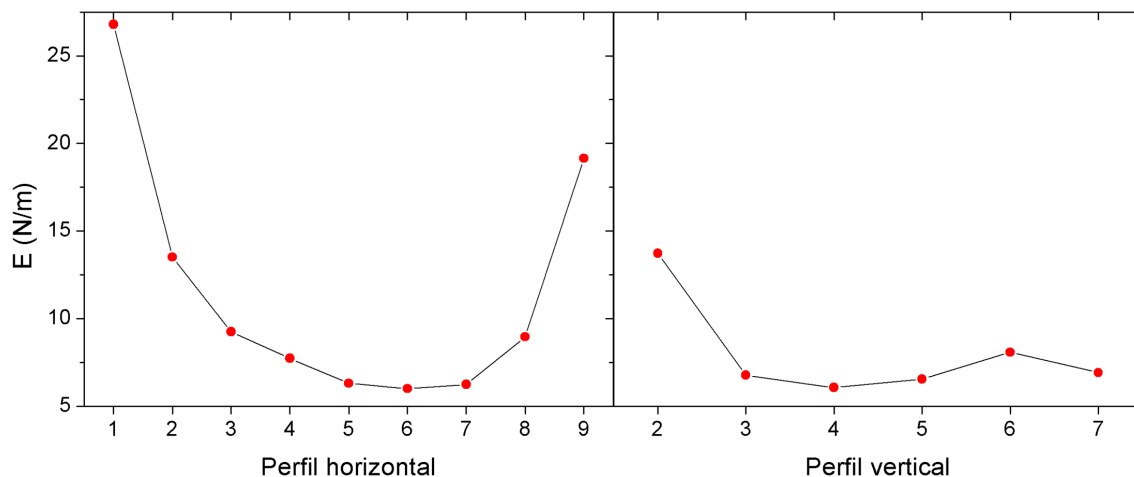


FIGURA 5.23: Perfis, horizontal e vertical, dos cortes representados em amarelo na Fig.5.22 d) de modo a evidenciar a mudança do parâmetro  $E$  ao longo de uma linha horizontal e uma linha vertical da membrana M2 pós inserção de água no canal microfluídico enterrado.

Os valores médios para a pré-tensão 2D e para o módulo de Young 2D efetivo das matrizes c) e d) na Fig.5.22 são:  $\sigma = 0,01$  N/m e  $E = 18$  N/m. Esses dois valores para o novo sistema, grafeno inflado, são interessantes, pois ambos são menores que as médias calculadas para as matrizes da Fig.5.12.

Analisando novamente a equação (5.1), temos que uma pré-tensão 2D menor (mais próxima de zero) está associada ao grafeno estar menos pré-tensionado inicialmente (antes da curva de força), estar mais plano. Ao passo que um módulo de Young 2D efetivo menor está associado a uma rigidez mecânica menor, ou seja, ao grafeno ser mais deformável a uma dada tensão.

Dessa forma, pelo fato de todas as medidas que realizamos para a membrana M2 antes e depois da inserção de água no canal terem diferido, interpretamos que a água, de alguma forma, estava modificando nosso sistema inicial: uma membrana suspensa. Assim, na tentativa de entender como, a primeira pergunta que buscamos responder era se o grafeno está ou não em contato com a água do canal. Como vimos na Fig.5.18 que a morfologia da membrana mudou, pensamos que ou é a água que está em contato com a membrana ou ela, ao preencher o canal, criou uma espécie de colchão de ar abaixo do grafeno. Na Fig.5.24 ilustramos esses dois sistemas. Na Fig.5.24 a) ilustramos o sistema antes da inserção da água no canal, na Fig.5.24 b) ilustramos um sistema em que a própria água sobe através das janelas do filme de SiN e pressiona o grafeno pra cima e na Fig.5.24 c), ilustramos

um sistema no qual uma camada de ar está aprisionada entre água e grafeno, formando uma espécie de colchão de ar.

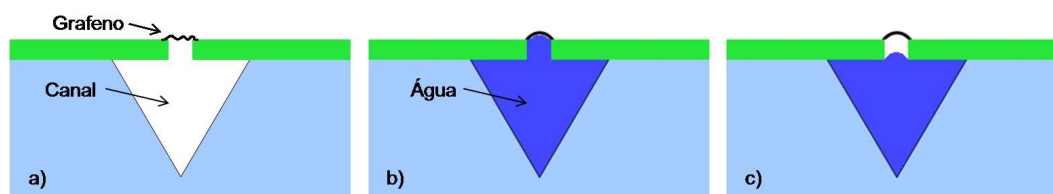


FIGURA 5.24: Ilustrações dos modelos de preenchimento do canal microfluídico que propomos. a) Canal vazio, antes de inserirmos água. b) Canal totalmente cheio e a água pressiona o grafeno para cima. c) Canal parcialmente cheio, de modo que um colchão de ar pressiona o grafeno para cima.

A fim de testar se o sistema da Fig.5.24 b) era possível, ou seja, a fim de constatar se a água chega no topo das janelas, fizemos medidas de AFM de uma outra plataforma sem grafeno e sem água no canal (Fig.5.25) e, em seguida, inserimos água no canal e repetimos as medidas (Fig.5.26).

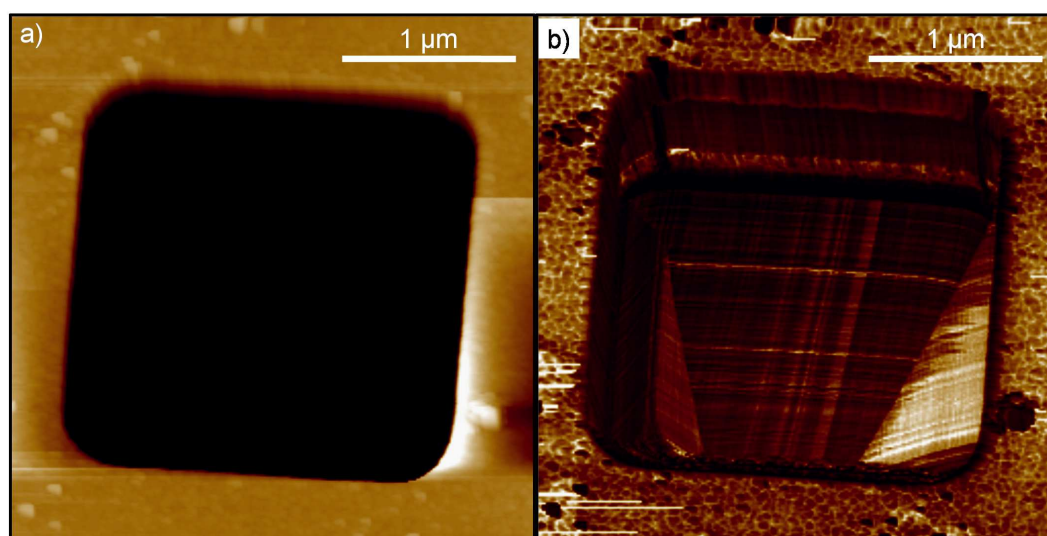


FIGURA 5.25: Medidas de AFM de uma plataforma sem grafeno e sem água no canal microfluídico. a) Imagem de topografia com escala em z de 40 nm. b) Imagem de contraste de fase.

Como podemos ver, a água chega no topo das janelas. Esse fato torna o modelo da Fig.5.24 b) possível, porém não invalida o modelo do colchão de ar entre água e grafeno.



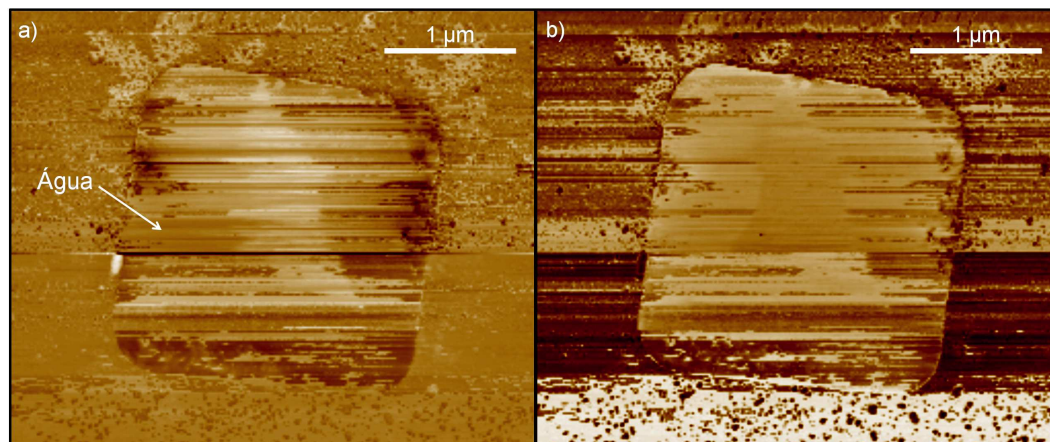


FIGURA 5.26: Medidas de AFM da plataforma da Fig.5.25 pós inserção de água no canal microfluídico. a) Imagem de topografia com escala em z de 180 nm. b) Imagem de contraste de fase.

Em virtude disso, medimos também a membrana M3 em dois momentos: com o canal cheio e esvaziando<sup>4</sup>. Ela é a membrana entre os contatos metálicos nas figuras 5.2 e 5.15, à direita da membrana M2. Na Fig.5.27 mostramos as medidas de AFM da membrana M3 com o canal microfluídico cheio, a) e b), e quando o mesmo já esvaziava, c) e d).

Durante a medida de AFM da membrana M3 esvaziando, percebemos que ela estava furada/rasgada em seu vértice direito inferior, na região destacada na Fig.5.27 c). De fato, também podemos ver esse furo/rasgo na Fig.5.2. Entretanto, enquanto o canal ainda estava cheio, Fig.5.27 a) e b), não conseguimos perceber esse rasgo, o efeito que aparece é de que a água “tampou” o buraco. Portanto, afirmamos que esta membrana estava em contato com a água, assim como no sistema b) da Fig.5.24.

Voltando um pouco, enquanto o canal ainda estava cheio, após medirmos a topografia da membrana M3 mostrada na Fig.5.27 a), constatamos que não teríamos tempo de fazer uma matriz de curvas de força para essa membrana devido a evaporação da água. Assim, fizemos apenas cinco curvas próximo à sua região central. Os valores médios dos ajustes dessas cinco curvas foram:  $\sigma = -2,9878 \cdot 10^{-3}$  N/m e  $E = 14,378$  N/m. Esses valores estão bastante coerentes com os

<sup>4</sup>Nossa avaliação de cheio e vazio é baseada nas gotas de água mostradas na Fig.5.14. Quando afirmamos que o canal estava cheio, as gotas, mesmo que menores que as da fotografia devido à evaporação, ainda estavam acima do substrato, com altura superior à do substrato. Já quando afirmamos que ele está esvaziando é devido a não mais conseguirmos ver as gotas sobre o substrato. Dessa forma, não podemos garantir que o canal está uniformemente cheio.

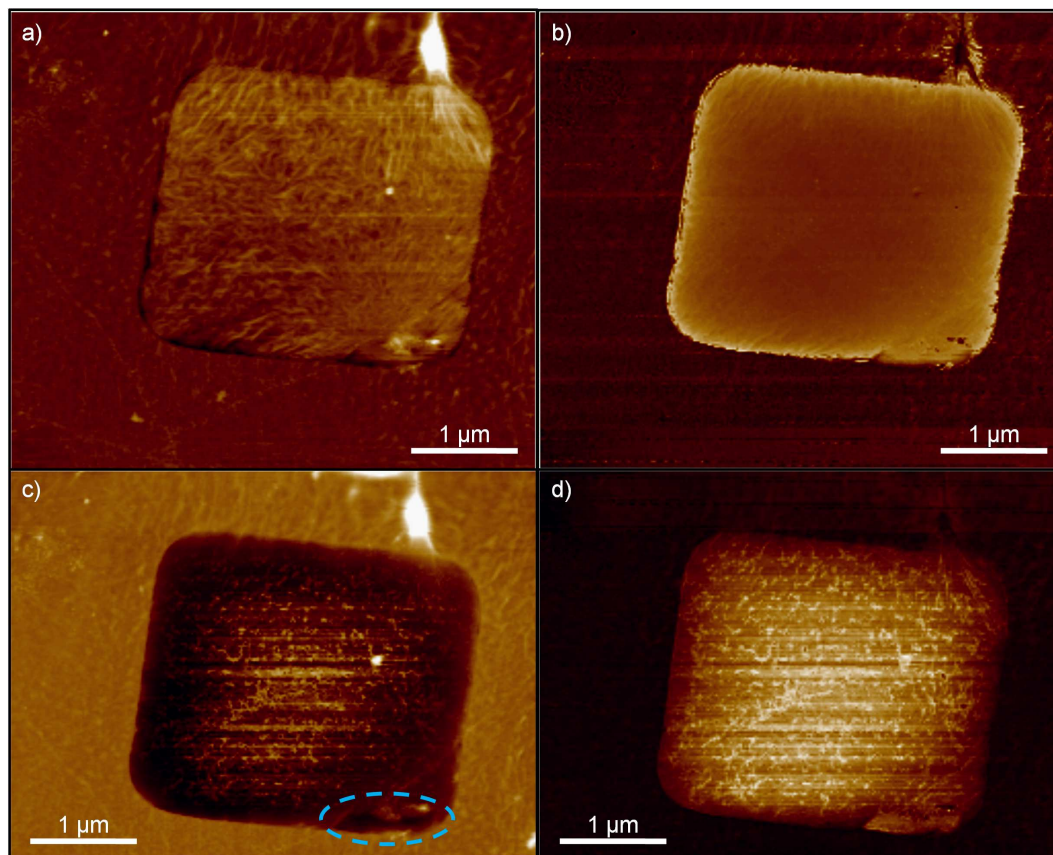


FIGURA 5.27: Medidas de AFM da membrana M3 com canal microfluídico cheio: a) Imagem de topografia com escala em z de 35 nm. b) Imagem de contraste de fase. Medidas de AFM da membrana M3 com canal microfluídico esvaziando: c) Imagem de topografia com escala em z de 57 nm. Destacamos com uma elipse azul o rasgo na membrana nesta imagem. d) Imagem de contraste de fase.

valores encontrados para as curvas de força realizadas sobre a membrana M2 após o canal ser preenchido com água. Ambas membranas apresentaram uma diminuição dos dois coeficientes  $e$ , em especial, o “módulo de Young 2D efetivo”,  $E$ , ficou bem próximo para as duas. Embora os coeficientes  $\sigma$  e  $E$  não devam ser interpretados diretamente com os mesmos significados físicos originais da equação (5.1), podemos pelo menos afirmar que os sistemas formados por essas duas membranas após a água ter preenchido o canal são semelhantes.

Portanto, podemos concluir com base nesses resultados iniciais que a membrana M2 também está em contato com a água, ou seja, que ela também está interagindo com a água como no sistema b) da Fig.5.24.

Os valores médios dos ajustes apresentados ao longo do texto estão sumarizados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Valores médios da pré-tensão 2D,  $\sigma$ , e do módulo de Young 2D efetivo,  $E$ , para as três membranas analisadas neste trabalho.

Membrana	$\sigma$ (N/m)	E (N/m)	E (GPa)
M0 (sem água)	0,01	90	268
M2 (sem água)	0,035	46	137
M2 (com água)	0,01	18	–
M3 (com água)	-0,004	15	–

# Capítulo 6

## Conclusões e perspectivas

Neste trabalho, tínhamos como objetivo produzir membranas suspensas de grafeno sintetizado por CVD e caracterizá-las mecanicamente através de medidas de AFM e FS.

Atingimos esse objetivo com a amostra *plataforma2* conseguindo uma estatística de suspensão 68,82% para as janelas de suspensão com 3  $\mu\text{m}$  de aresta, 44,19% para as janelas de 4  $\mu\text{m}$  de aresta e 36,05% para as janelas de 5  $\mu\text{m}$  de aresta, sendo que para cada tamanho de janela temos aproximadamente 2000 janelas de suspensão. Quanto à caracterização mecânica, nossos resultados estão de acordo com os resultados encontrados na literatura. Além disso, fizemos um estudo preliminar da interação do grafeno com água através das mesmas medidas realizadas para a caracterização mecânica dos grafenos suspensos. Observamos que há uma interação, porém nossos resultados ainda são inconclusivos para quantificar e qualificar essa interação.

Quanto às perspectivas, nossa meta principal é a realização de mais ensaios de indentação das membranas de grafenos com o canal microfluidico preenchido com água, a fim de aumentarmos a amostragem e entendermos a física envolvida nesse processo. Em paralelo vamos desenvolver as etapas restantes para fabricação das plataformas na UFMG e também vamos testar se o substrato Si/SiO<sub>2</sub> é adequado para a fabricação das plataformas.

---

Após a etapa de caracterização mecânica, iremos para a caracterização elétrica da *plataforma*<sup>2</sup>. A partir daí, poderemos empregar uma vasta gama de aplicações dessa arquitetura, tais como estudo de moléculas biológicas em solução para criação de biosensores, criação de sensores para detecção de mercúrio (Hg) em água, janelas para observação de crescimento de cristais *in situ*, ...

-

# Referências Bibliográficas

- [1] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Grafeno>
- [2] <http://www.iguaria.com/dicas/porque-e-que-mel-nao-se-estraga/>
- [3] H. P. Boehm, R. Setton and E. Stumpp. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds; *Pure & Appl. Chem.*, **66**, 1893 (1994).
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, *et al.*. Electric field effect in atomically thin carbon films; *Science*, **306**, 666 (2004).
- [5] [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2010/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/)
- [6] A. H. Castro Neto. Les Houches Notes on Graphene; arXiv:1004.3682.
- [7] J. O. Sofo, A. S. Chaudhari and G. D. Barber. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon; *Physical Review B*, **75**, 153401 (2007).
- [8] W. Zhang, C. T. Lin, K. K. Liu, T. Tite, *et al.*. Opening an electrical band gap of bilayer graphene with molecular doping; *ACS Nano.*, **5**, 7517 (2011).
- [9] D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, *et al.*. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane; *Science*, **323**, 610 (2009).
- [10] F. Schwierz. Graphene transistors; *Nature nanotech.*, **5**, 487 (2010).
- [11] Y. Obeng and P. Srinivasan. Graphene: is it the future for semiconductors? An overview of the material, devices, and applications; *The Electrochemical Society Interface*, **1**, 47 (2011).
- [12] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene; *Science*, **321**, 385 (2008).

- [13] R. Decker, Y. Wang, V. W. Brar, W. Regan, *et al.*. Local electronic properties of graphene on a BN substrate via scanning tunneling microscopy; *Nano Letters*, **11**, 2291 (2011).
- [14] <http://graphene.icfo.eu/>.
- [15] Joseph Scott Bunch. Mechanical and electrical properties of graphene sheets. Tese de doutorado, Universidade de Cornell, Ithaca - NY - EUA, (2011).
- [16] Arend van der Zande. The structure and mechanics of atomically-thin graphene membranes. Tese de doutorado, Universidade de Cornell, Ithaca - NY - EUA, (2011).
- [17] J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, *et al.*. Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets; *Nano Letters*, **8**, 2458 (2008).
- [18] S. Cranford, D. Sen and M. J. Buehler. Meso origami: Folding multilayer graphene sheets; *App. Phys. Lett.*, **95**, 123121 (2009).
- [19] S. K. Min, W. Y. Kim, Y. Cho and K. S. Kim. Fast DNA sequencing with a graphene-based nanochannel device; *Nature Nanotech.*, **6**, 162 (2011).
- [20] J. D. Stoll and A. Kolmakov. Electron transparent graphene windows for environmental scanning electron microscopy in liquids and dense gases; *Nanotechnology*, **23**, 505704 (2012).
- [21] J. M. Yuk, J. Park, P. Ercius, K. Kim, *et al.*. High-Resolution EM of Colloidal Nanocrystal Growth Using Graphene Liquid Cells; *Science*, **336**, 61 (2012).
- [22] A. Cerf, T. Alava, R. A. Barton and H. G. Craighead. Transfer-Printing of Single DNA Molecule Arrays on Graphene for High-Resolution Electron Imaging and Analysis; *Nano Letters*, **11**, 4232 (2011).
- [23] Riichiro Saito, Gene Dresselhaus, Mildred Dresselhaus. *Physical properties of carbon nanotubes*. Imperial College Press, London, (1998).
- [24] <http://www.brasilecola.com/quimica/hibridizacao-tipo-sp2.htm>
- [25] <http://www.if.ufrgs.br/marcia/HibridCarbono.pdf>



- [26] Ive Silvestre de Almeida. Estudo das alterações das propriedades elétricas e morfológicas do grafeno na presença de gases, nanopartículas e líquidos. Tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG - Brasil, (2013).
- [27] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski and R. S. Ruoff. The chemistry of graphene oxide; *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 228 (2010).
- [28] J. Hass, F. Varchon, J. E. Millán-Otoya, M. Sprinkle, *et al.*. Why multilayer graphene on 4H-SiC(0001) behaves like a single sheet of graphene; *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 125504 (2008).
- [29] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, *et al.*. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils; *Science*, **324**, 1312 (2009).
- [30] D. R. Cooper, B. D'Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, *et al.*. Experimental review of graphene; *ISRN Cond. Mat. Phys*, **2012**, 501686 (2011).
- [31] <http://www.mundoeducacao.com/quimica/por-que-grafite-conduz-corrente-eletrica-diamante-nao.htm>
- [32] <http://www.techinja.com.br/noticias/grafeno-podera-tornar-computadores-60-vezes-mais-rapidos/>
- [33] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, *et al.*. Synthesis of graphene-based nonosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide; *Carbon*, **45**, 1558 (2007).
- [34] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, *et al.*. Graphene-based composite materials; *Nature*, **442**, 282 (2006).
- [35] J. A. Rogers. Making graphene for macroelectronics; *Nature Nanotech.*, **3**, 254 (2008).
- [36] Y.-M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, *et al.*. 100-GHz Transistors from wafer-scale epitaxial graphene; *Science*, **327**, 662 (2010).
- [37] W. Liu, B. L. Jackson, J. Zhu, C. Q. Miao, *et al.*. Large scale pattern graphene electrode for high performance in transparent organic single crystal field-effect transistors; *ACS Nano*, **4**, 3927 (2010).

- [38] W. Liu, H. Li, C. Xu, Y. Khatami, *et al.*. Synthesis of high-quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition; *Carbon*, **49**, 4122 (2011).
- [39] Y. Wang, C. Miao, B. Huang, J. Zhu, *et al.*. Scalable synthesis of graphene on patterned Ni and transfer; *IEEE Transactions on Electron Devices*, **57**, 3472 (2010).
- [40] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, *et al.*. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes; *Nature Nanotech.*, **5**, 574 (2010).
- [41] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, *et al.*. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition; *Nano Letters*, **9**, 30 (2009).
- [42] C. Mattevi, H. Kim and M. Chhowalla. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper; *J. Mater. Chem.*, **21**, 3324 (2011).
- [43] Welyson Tiano dos Santos Ramos. Influência do tratamento de hidrogênio no crescimento de grafeno a baixa pressão. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG - Brasil, (2013).
- [44] Beijamim Rodrigues de Souza. Especialização em microeletrônica com ênfase em microfabricação de circuitos integrados. Monografia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG - Brasil, (2008).
- [45] Mariana de Castro Prado. Utilização de ácidos fosfônicos para decoração e crescimento de nanoestruturas. Tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG - Brasil, (2013).
- [46] V. L. Mironov. *Fundamentals of scanning probe microscopy*. The Russian Academy of Sciences Institute for Physics of Microstructures, Nizhniy Novgorod, (2004).
- [47] B. R. A. Neves, J. M. C. Vilela e M. S. Andrade. Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução; *Cerâmica*, **44**, 212 (1998).
- [48] Bernardo Ruegger Almeida Neves. Espectroscopia de força; Tópico especial da pós-graduação: microscopia de varredura por sonda, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG - Brasil.

- 
- [49] K. E. Bean. Anisotropic etching of silicon; IEEE Transactions on Electron Devices, **25**, 1185 (1978).
- [50] A. C. Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron phonon coupling, doping and nonadiabatic effects; Solid State Communications, **143**, 47 (2007).
- [51] Ado Jorio, Mildred Dresselhaus, Riichiro Saito, and Gene F. Dresselhaus. *Raman spectroscopy in graphene related systems*. WILEY-VCH, Weinheim, (2011).
- [52] C. S. Ruiz-Vargas, H. L. Zhuang, P. Y. Huang, A. M. van der Zande, *et al.*. Softened elastic response and unzipping in chemical vapor deposition graphene membranes; Nano Letters, **11**, 2259 (2011).
- [53] J. W. Suk, R. D. Piner, J. An and R. S. Ruoff. Mechanical properties of monolayer graphene oxide; ACS Nano, **4**, 6557 (2010).
- [54] G.-H. Lee, R. C. Cooper, S. J. An, S. Lee, *et al.*. High-strength chemical-vapor-deposited graphene and grain boundaries; Science, **340**, 1073 (2013).