
**Estudo de nanoestruturas de Nitreto de Boro
Hexagonal por Microscopia de Varredura por Sonda**

Camilla Karla Brites Queiroz Martins de Oliveira

Estudo de nanoestruturas de Nitreto de Boro Hexagonal por Microscopia de Varredura por Sonda

Camilla Karla Brites Queiroz Martins de Oliveira

Orientador: Prof. Bernardo R. A. Neves

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

Belo Horizonte
Abril de 2012

Sumário

Agradecimentos	vi
Resumo	viii
Abstract	ix
1 Introdução	1
2 Material Estudado	5
2.1 Nitreto de Boro Hexagonal	6
2.1.1 Propriedades Estruturais	6
2.1.2 Propriedades Eletrônicas	7
3 Metodologias Experimentais e Teóricas	11
3.1 Técnicas Experimentais	12
3.1.1 Introdução	12
3.1.2 Microscopia de Força Atômica	14
3.1.3 Microscopia de Força Elétrica	18
3.1.4 Microscopia de Varredura de Capacitância	22
3.2 Cálculos de Primeiros Princípios	25
3.2.1 Problema de muitos corpos	25
3.2.2 Teoria do Funcional da Densidade	28
3.2.3 Dinâmica Molecular	33
4 Caracterização Elétrica de nitreto de boro hexagonal por Mi- croscopia de Força Elétrica	35
4.1 Introdução	36

4.2	Detalhes Experimentais	37
4.2.1	Preparação de Amostras	37
4.2.2	Resultados e Discussões	38
4.3	Resultados Teóricos	49
4.4	Conclusões	52
5	Nanoestruturas cristalograficamente orientadas sobre nitreto de boro hexagonal	54
5.1	Motivação	55
5.2	Detalhes Experimentais	56
5.2.1	Preparação de Amostras	56
5.2.2	Resultados e Discussões	57
5.3	Resultados Teóricos Preliminares	64
5.4	Conclusões	66
A	Lista de Publicações	67
B	Perspectivas	68
	Referências Bibliográficas	71

Agradecimentos

- À Deus.
 - À minha família, papito e mamãe... Léo, Michelle e Léo. Obrigada pela força e principalmente pela paciência. Obrigada a toda família Brites Queiroz e também a família Oliveira.
 - Ao professor Bernardo Neves por ter aceitado a tarefa de me orientar, mesmo depois de um ano e meio de doutorado. Obrigada pela orientação encorajadora, mesmo com todos os "desvios *com emoção* na ferrovia".
 - Ao professor Oscar Mesquita pela orientação e conselhos.
 - Aos professores Mário Mazzoni e Hélio Chacham pela colaboração que foi essencial para essa tese. Ao Professor Ronaldo Batista (UFOP) pelos cálculos no projeto das nanoestruturas orientadas. Ao aluno Matheus Matos por todos os cálculos realizados nos projetos.
 - Aos professores: Leandro Malard (Raman/Laboratório de 2 Fótons), Luiz Gustavo Cançado (Raman), Marcos Pimenta (Raman), Rodrigo Lacerda (Nanomateriais), Ubirajara Agero (Laboratório de Física de Sistemas Biológicos), Marcelo França (Informação Quântica), José Sampaio (Semicondutores) que disponibilizaram os laboratórios, além de tempo, ensinamentos e conselhos.
 - Aos alunos do Grupo de Nanomateriais: Ive Silvestre, Luciana Cambraia, Ingrid Barcelos, Além-Mar Bernardes. E ao aluno Marcos Henrique Guimarães (Groningen University) pelas amostras de BN.
-

-
- Pós-docs: Leonardo Campos (MIT), Evandro Morais (Nanomateriais), Luciano Moura (Raman).
 - Técnicos: Antônio de Pádua (Sala Limpa) e Sérgio (Nanomateriais). A ajuda de vocês foi muito importante para a conclusão dos projetos.
 - Aos amigos do Lab Nano: Elis, Gianinni, Bárbara. Mas principalmente, obrigada as duas Bernadetes Ana e Mari, sem as quais essa tese não teria sido possível. Obrigada pelos ensinamentos, brigadeiros, milkshakes, vídeos e piadas ruins... E o obrigada por toda a sua ajuda, Parábolas!!!
 - À turma que "não existe". Viva a turma de 2002!
 - À todos os outros amigos que fiz nesses 10 anos de física... pra não esquecer ninguém, o agradecimento vai ser geral!!!!
 - Ao seletor grupo denominado Guardiões Cegos: vocês conseguem divertir até quem tem um senso de humor como o meu! E ao meu pai Rafa, que participa de tabela (coitado!) desse grupo de malucos.
 - Às pessoinhas queridas do meu coração: Du, Lico e Rudá, Bruninha (Sis), Tadeuzitcho, Thi, Glik (valeu por ter pago meu salário todos esses anos!), Marquim e Lu, Xuxu, Laurinha (whatsapp!), Luiz... obrigada pelos abraços, piqueniques, almoços, cineminhas, pela força nos momentos da tese e em todos os outros...
 - À Pós-Graduação do Departamento de Física da UFMG.
 - Aos professores e funcionários do Departamento de Física da UFMG.
 - Ao CNPq pela bolsa de estudos.
 - CNPq, Fapemig, CAPES, Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono, INCT Nano-carbono.
-

Resumo

Nesta tese apresentaremos os resultados obtidos no Laboratório de Nanoscopia do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (DF / UFMG) a respeito do estudo de nanoestruturas de nitreto de boro hexagonal. Durante a realização desses projetos, contamos com uma intensa colaboração com o Grupo de Estrutura Eletrônica do DF/UFMG. A resposta de camadas de nitreto de boro hexagonal ao campo elétrico aplicado por uma sonda de AFM foi estudada usando a técnica de Microscopia de Força Elétrica (EFM). Nossos resultados mostram um comportamento anômalo na resposta dielétrica para as camadas de h-BN para as diferentes orientações da tensão aplicada. Através de cálculos de primeiros princípios, conseguimos mostrar que essa resposta anômala pode ser interpretada como uma consequência macroscópica do confinamento de uma fina camada de água entre a camada de h-BN e o substrato de SiO_x . Esses resultados foram comprovados através de experimentos em amostras que passaram por um tratamento térmico em altas temperaturas e também pela análise comparativa de camadas de nitreto de boro hexagonal esfoliadas em um substrato apolar. Apresentamos, ainda, um processo de deposição de nanoestruturas cristalograficamente orientadas sobre as camadas de nitreto de boro hexagonal. Essas estruturas se formam quando amostras de h-BN contendo nanopartículas metálicas são levadas ao forno CVD, com um fluxo de hidrogênio. O processo é bastante reprodutível para diferentes tipos de nanopartículas, como níquel, platina e prata. Além da deposição dessas nanoestruturas conseguimos demonstrar os primeiros cortes cristalográficos em camadas de nitreto de boro hexagonal, usando partículas de Ni termicamente ativadas.

Abstract

In this thesis we present the results obtained in *Laboratório de Nanoscopia* at Physics Department (DF / UFMG) regarding the study of hexagonal boron nitride nanostructures. During these projects, we had an intense collaboration with *Grupo de Estrutura Eletrônica do DF/UFMG*. The behavior of boron nitride layers to the applied electric field by an AFM probe was studied via Electric Force Microscopy (EFM). Our results show an anomalous behavior in dielectric response for h-BN layers for different orientations of the applied bias. Based on first-principles calculations, we showed that this anomalous response may be interpreted as a macroscopic consequence of confinement of a thin water layer between h-BN and substrate. These results were confirmed by sample annealing and also also by a comparative analysis with h-BN on a non-polar substrate. We also present a process of crystallographically oriented nanostructures deposition over the boron nitride layers. These structures are formed when samples of boron nitride containing metal nanoparticles are brought to the CVD furnace, with a hydrogen flow. The process is reproducible with different types of nanoparticles such as nickel, platinum and silver. In addition to the deposition of nanostructures, we demonstrate a method by which h-BN samples can be etched along crystallographic axes by thermally activated Ni nanoparticles.

Capítulo 1

Introdução

O nanometro é uma unidade de comprimento que corresponde a um milionésimo de milímetro, ou seja, significa dividirmos um milímetro de uma régua escolar em 1000000 de pedaços. Essa é a escala de tamanho comumente usada para medir o tamanho de uma fita dupla de DNA e também de alguns vírus e bactérias. Novas propriedades e fenômenos foram descobertos nessa escala nanométrica, e a busca do seu entendimento tem motivado, nos últimos anos, grande parte das pesquisas científicas em todo o mundo. Assim, a nanotecnologia busca se aproveitar dessas novas propriedades que surgem nos materiais para produzir novos dispositivos tecnológicos.

Além da importância das escalas de tamanho, a dimensionalidade também é importante para definir as propriedades de um material, visto que um mesmo composto químico pode possuir diferentes características simplesmente por apresentar-se em uma estrutura 0D 1D, 2D, ou 3D [1]. Um exemplo notável é a gama de diferentes propriedades dos materiais feitos somente de carbono: fullerenos (0D), nanotubos de carbono (1D), grafeno (2D) e o grafite e o diamante (3D).

Embora esses materiais 0D, 1D e 3D tenham suas características bastante estudadas, somente depois da observação experimental do grafeno em 2004 [2], é que o estudo de materiais bidimensionais passou a ser explorado. O isolamento das camadas de grafeno foi possível pois, no cristal de grafite, apesar das ligações planares entre os átomos de carbono serem bastante for-

tes, entre as camadas essas ligações são as fracas ligações de van der Waals. Essas camadas fracamente ligadas foram separadas através de um método de esfoliação mecânica com o uso de uma fita adesiva [2].

Dada a simplicidade do método de esfoliação, outros materiais que possuem essa mesma estrutura em camadas passaram a ser estudados, e entre eles, está o nitreto de boro. O nitreto de boro é um composto da família III-V, que apresenta quatro diferentes fases [3]: cúbico (c-BN), wurtzítico (w-BN), hexagonal (h-BN) e romboédrico (r-BN). As fases c-BN e w-BN possuem ligações com hibridização sp^3 , formando estruturas similares ao diamante. Já as fases h-BN e r-BN, consistem de camadas similares ao grafite, com os átomos de B e N fazendo ligações com hibridização sp^2 no plano. Em ambos os casos, é o empilhamento dos átomos de B e N que determinam as diferenças entre cada um dos compostos.

Nessa tese, trabalhamos somente com o nitreto de boro hexagonal (h-BN). O h-BN consiste de camadas bidimensionais em que os átomos de boro e nitrogênio estão ligados através de ligações sp^2 em uma estrutura tipo colméia de abelha [4,5], com cada átomo de boro ligado a três átomos de nitrogênio, e vice e versa. Dentro de cada camada, os átomos estão ligados com fortes ligações covalentes, enquanto as ligações interplanares são bastante fracas (figura 1.1). A estrutura geral e os espaçamentos atômicos do h-BN são muito semelhantes aos do grafite. No h-BN, no entanto, os átomos de boro e nitrogênio estão empilhados diretamente em cima uns dos outros, resultando em um empilhamento tipo AAA [6,7], enquanto o grafite possui um empilhamento do tipo Bernal (ABA) [4]. A camada única de h-BN é considerada o cristal 2D mais fino possível com ligações iônicas fracas. Essa característica faz do h-BN um sistema modelo ideal no qual é possível estudar configurações atômicas, incluindo defeitos, bordas e vacâncias em cristais iônicos bidimensionais.

Ao contrário do grafeno, o nitreto de boro hexagonal é um isolante, tornando o h-BN um excelente substrato para dispositivos baseados em grafeno [8]. Foi mostrado na literatura que esses dispositivos possuem mobilidade de portadores que são cerca de uma ordem de grandeza maiores que os dispositivos sobre SiO_x , além de possuírem uma rugosidade e reatividade química reduzidas e dopagem intrínseca [8].

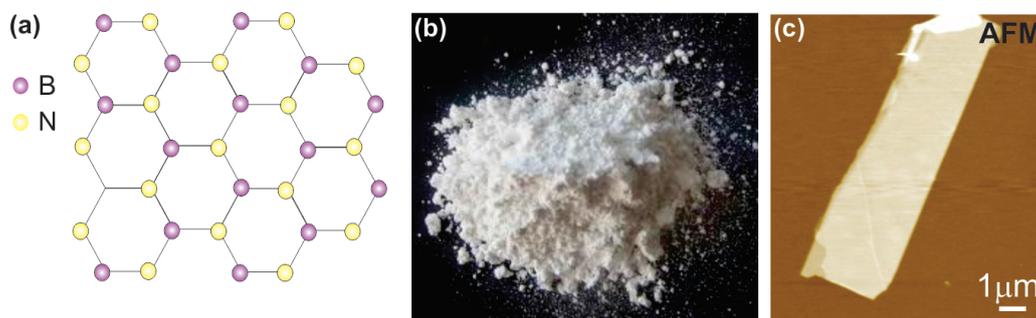


Figura 1.1: Nitreto de Boro Hexagonal. (a) Esquema da rede hexagonal, (b) o pó comercial de h-BN e (c) uma imagem de topografia de um floco de h-BN.

Além disso, o h-BN possui diversas outras propriedades [9–11], tais como a condutividade térmica elevada, baixa expansão térmica, alta resistência mecânica, dureza elevada, resistência à corrosão, ponto de fusão próximo a 2600°C . Além disso, possui a capacidade de lubrificar em um longo intervalo de temperaturas, já que seu coeficiente de atrito é mantido até 900°C , enquanto outros lubrificantes sólidos, como o dissulfeto de molibdênio e grafite queimam já em temperaturas mais baixas. Dadas todas essas propriedades, o nitreto de boro é usado em diferentes setores, como lubrificantes e revestimento contra corrosão, isolantes térmicos de computadores, além de ser bastante empregado na indústria de cosméticos* [12].

O capítulo 2 apresenta as características estruturais e eletrônicas do nitreto de boro hexagonal e, no capítulo 3, apresentamos as técnicas experimentais e metodologias teóricas que foram utilizadas nessa tese. O capítulo 4 apresenta uma caracterização, via Microscopia de Força Elétrica, das camadas de nitreto de boro hexagonal. A partir dessa caracterização, estudamos um comportamento anômalo da constante dielétrica das camadas de h-BN com o campo elétrico aplicado. Já no capítulo 5, apresentamos a formação de nanoestruturas cristalograficamente organizadas sobre camadas de nitreto de boro hexagonal. Essas estruturas são formadas quando as amostras de h-BN, contendo nanopartículas metálicas, são levadas a um forno em um processo

*Em 1940, o nitreto de boro hexagonal foi usado pela primeira vez em formulações cosméticas no Japão. Hoje, o h-BN é usado por quase todos os principais produtores de maquiagem.

tipo CVD (Chemical Vapor Deposition - Deposição Química na Fase Vapor). Juntamente com a formação dessas estruturas, mostramos, pela primeira vez que nanopartículas metálicas são capazes de gerar cortes anisotrópicos e cristalográficos em camadas de nitreto de boro hexagonal, assim como ocorre no grafeno. No apêndice A mostramos as publicações geradas durante o doutorado, enquanto no apêndice B apresentamos as perspectivas de continuidade dos trabalhos.

Capítulo 2

Material Estudado

Nesse capítulo apresentamos alguns conceitos básicos do material estudado: o nitreto de boro hexagonal. A sua estrutura cristalina é discutida, mostrando a sua rede direta e recíproca. Além disso, um modelo *tight-binding* bastante simples é apresentado para descrever a estrutura de bandas desse material.

2.1 Nitreto de Boro Hexagonal

2.1.1 Propriedades Estruturais

O cristal de nitreto de boro hexagonal (h-BN) consiste de camadas bidimensionais com os átomos de boro e nitrogênio ocupando vértices de hexágonos. Os átomos de boro e nitrogênio se ligam através de ligações covalentes, chamadas ligações σ , híbridas na configuração sp^2 . O outro orbital $2p_z$ é perpendicular a folha e forma as ligações π . No cristal 3D de nitreto de boro hexagonal, as ligações interplanares são bastante fracas e são, provavelmente, uma mistura de atração iônica entre íons de cargas opostas nos planos adjacentes e ligações de van der Waals como ocorre no grafite [13].

A rede do nitreto de boro hexagonal é triangular, com uma base que contém um átomo de boro e outro de nitrogênio por célula unitária. Cada átomo de boro se liga a três átomos de nitrogênio e vice-versa, conforme mostra a figura 2.1(a).

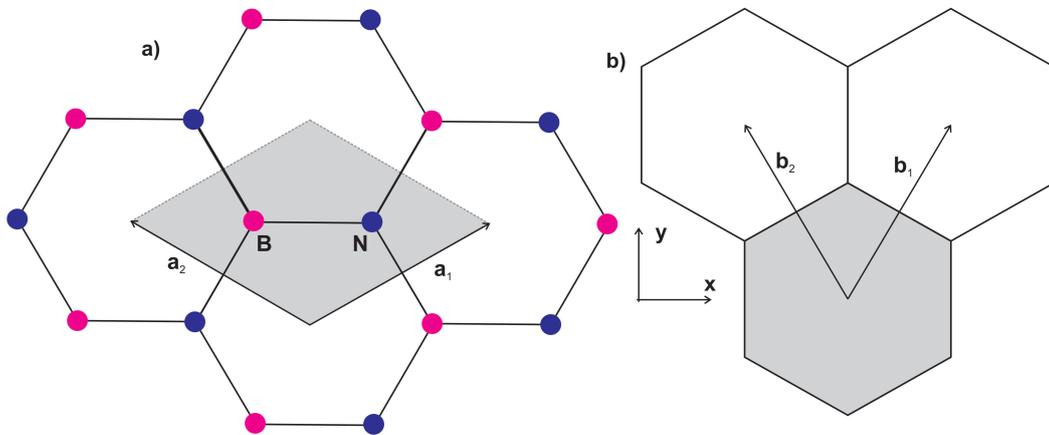


Figura 2.1: (a) Rede direta do nitreto de boro hexagonal, com a célula unitária destacada. (b) Rede recíproca, destacando a primeira zona de Brillouin. Os vetores unitários no espaço direto e no espaço recíproco também estão mostrados.

Os vetores primitivos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 podem ser escritos, em termos do parâmetro de rede \mathbf{a} , da seguinte maneira:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}\hat{x} + \hat{y}) \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}\hat{x} + \hat{y}).$$

O valor do parâmetro de rede é $a = 2,51\text{Å}$ [14]. A rede recíproca está apresentada na figura 2.1(b), com a primeira zona de Brillouin destacada e os vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 podem ser escritos como:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{\sqrt{3}}{3}\hat{k}_x + \hat{k}_y \right) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(-\frac{\sqrt{3}}{3}\hat{k}_x + \hat{k}_y \right).$$

2.1.2 Propriedades Eletrônicas

A monocamada de nitreto de boro hexagonal possui dois átomos por célula unitária, um de boro e um de nitrogênio. Isso significa dois conjuntos de estados 2s e 2p, em um total de 8 elétrons de valência por célula unitária [13]. Assim, 6 dos elétrons estarão envolvidos nas ligações planares σ , enquanto os outros 2 estão envolvidos nas ligações π . Como as hibridizações entre orbitais perpendiculares são nulas, podemos tratar os orbitais π separadamente dos orbitais σ .

Nessa seção, faremos um modelo *tight-binding* bastante simplificado que será capaz de descrever, mesmo que aproximadamente, as bandas π do h-BN, inclusive prevendo a presença do *gap* de energia entre as bandas de valência e de condução. O método *tight-binding* denota um método que se aplicaria, em sua filosofia, a sistemas com elétrons fortemente ligados a seus núcleos, com superposição pequena de orbitais localizados em sítios vizinhos em uma rede.

Dentro do método *tight-binding*, os auto-vetores serão representados pelos orbitais atômicos e o potencial cristalino será tratado como uma perturbação. Assim, os estados eletrônicos cristalinos, para os dois sítios não equivalentes A e B serão representados por estados de Bloch (Φ_A e Φ_B), construídos a partir dos orbitais atômicos p_z (φ), fornecendo as funções base para descrever as propriedades eletrônicas.

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

A equação secular é derivada de um Hamiltoniano 2×2 , que possui a seguinte forma:

$$H_{i,j} = \langle \Phi_i | H | \Phi_j \rangle \quad H = \begin{vmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{vmatrix}.$$

Quando consideramos somente interações entre primeiros vizinhos, podemos calcular os termos da diagonal da matriz H :

$$H_{AA} = \frac{1}{2} \sum_{R_A} \sum_{R_{A'}} \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) | H | \varphi_{A'}(\vec{r} - \vec{R}_{A'}) \rangle = \epsilon_A$$

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

em que ϵ_A e ϵ_B são as energias para o nível 2p de cada átomo isolado do sítio A e do sítio B, respectivamente. Para os termos fora da diagonal, H_{AB} e H_{BA} , devemos considerar os três primeiros átomos de N próximos do átomo de B, que são denotados pelos vetores $\vec{\delta}_1$, $\vec{\delta}_2$ e $\vec{\delta}_3$, conectando o átomo de boro aos átomos de nitrogênio:

$$H_{AB} = \frac{1}{2} \sum_{R_A} \sum_{R_B} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_A - \vec{R}_B)} \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) | H | \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) | H | \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) \rangle (e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_1} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_2} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_3})$$

$$H_{BA} = \frac{1}{2} \sum_{R_B} \sum_{R_A} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_B - \vec{R}_A)} \langle \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) | H | \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \langle \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) | H | \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \rangle (e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_2} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_3})$$

De forma simplificada, podemos escrever os termos fora da diagonal da seguinte maneira:

$$2H_{AB} = t(e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_2} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}_3}) = tf(k),$$

em que t é a integral de transferência entre primeiros vizinhos ($\langle \varphi_A | H | \varphi_B \rangle$), que é normalmente chamada de $-\gamma_0$ ($t = -\gamma_0$), em que γ_0 é um valor positivo. A função $f(k)$ é uma soma dos fatores de fase $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j}$ ($j=1,2,3$). Usando as coordenadas cartesianas, temos que:

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

Assim, como $f(k)$ é uma função complexa e o Hamiltoniano forma uma matriz hermitiana, podemos escrever:

$$\begin{aligned} H_{AB} &= tf(k) \\ H_{BA} &= H_{AB}^* = tf^*(k) \end{aligned} \quad H = \begin{vmatrix} \epsilon_A & tf(k) \\ tf^*(k) & \epsilon_B \end{vmatrix}.$$

Dada a forma matricial para o Hamiltoniano do sistema, podemos resolver a equação secular para obtermos os autovalores $E(k)$, com $k = (k_x, k_y)$:

$$\det(H - EU) = 0 \quad H = \begin{vmatrix} \epsilon_A - E(k) & tf(k) \\ tf^*(k) & \epsilon_B - E(k) \end{vmatrix} = 0.$$

Assim, temos:

$$E = \frac{(\epsilon_A + \epsilon_B) \pm \sqrt{(\epsilon_A - \epsilon_B)^2 - 4t^2 |f(k)|^2}}{2}.$$

Se fizermos as seguintes definições,

$$E_0 = \frac{(\epsilon_A + \epsilon_B)}{2} \quad E_g = \epsilon_A - \epsilon_B$$

podemos reescrever os autovalores da seguinte maneira:

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

em que E_0 é a energia no meio do *gap* e E_g é a energia do *gap* e os sinais \pm representando as combinações simétrica e anti-simétrica de Φ_A e Φ_B [13].

Assim, as monocamadas de nitreto de boro hexagonal possuem propriedades eletrônicas bastante distintas daquelas apresentadas pelo grafeno (figura

2.2), já que a quebra de simetria entre as subredes A e B necessariamente impede a existência de cones de Dirac nas extremidades da zona de Brillouin, criando um *gap* de energia, que é maior que 5 eV. Exceto por essa diferença, a estrutura de bandas eletrônicas do BN assemelha-se bastante a do grafeno. O *gap* está no ponto K e não no ponto Γ (como usualmente ocorre nos semicondutores) e, exceto por essa região no espaço recíproco, a forma das bandas são bastante similares [14].

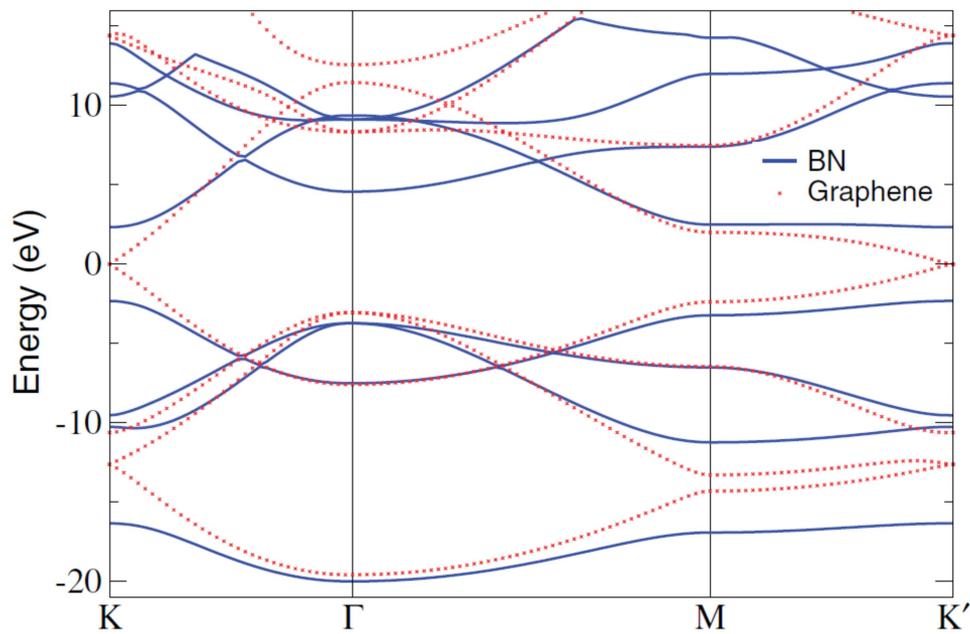


Figura 2.2: Comparação entre as estruturas de banda do h-BN (azul) e do grafeno (pontilhado vermelho). É possível notar que a estrutura de bandas dos dois materiais é bastante parecida, exceto pela região dos pontos K e K' . Figura obtida da referência [14].

Capítulo 3

Metodologias Experimentais e Teóricas

Nesse capítulo apresentamos as metodologias utilizadas nessa tese, tanto experimentais quanto teóricas. O princípio de funcionamento das técnicas de SPM é descrito, dando ênfase às técnicas que foram utilizadas neste trabalho: a Microscopia de Força Atômica, Microscopia de Força Elétrica e o Modo de Capacitância. Além disso, a Teoria do Funcional da Densidade é apresentada, com os aspectos gerais da teoria sendo brevemente descritos.

3.1 Técnicas Experimentais

3.1.1 Introdução

As técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda (do inglês SPM: *Scanning Probe Microscopy*) surgiram a partir de década de 1980 e possibilitaram a obtenção das primeiras imagens de resolução atômica no espaço real. O princípio básico de funcionamento dessa família de técnicas consiste em uma sonda mecânica interagindo localmente com a superfície de uma amostra, revelando suas propriedades morfológicas e estruturais, além de permitir a manipulação da matéria em escala nanométrica.

Uma grande variedade de técnicas de SPM foram desenvolvidas baseadas na detecção das forças entre a sonda e a amostra [15]. Uma variedade de interações sonda-amostra podem ser medidas por um microscópio de varredura por sonda dependendo da separação entre a sonda e a amostra. Assim, o tipo de interação monitorado entre a sonda e a amostra determina o modo de operação do microscópio. Durante o contato com a amostra a sonda experimentalmente predominantemente forças repulsivas. Quando essa é afastada da superfície, entretanto, forças de longo alcance, como a elétrica e a magnética, podem dominar a interação com a sonda [15]. Deve-se ter em mente que todas as técnicas da família SPM são de superfície, uma vez que a sonda faz contato físico apenas com a camada mais superficial e pode experimentar forças provenientes de uma fina camada.

Apesar de fornecerem informações bem diferentes entre si, todas as técnicas de SPM se baseiam em um mesmo princípio de operação, possuindo em sua configuração alguns elementos comuns. Conforme mostra a figura 3.1, o funcionamento pode ser resumido da seguinte maneira: a sonda mecânica (A) é colocada em contato, ou muito próxima, da superfície da amostra (F) que se quer investigar, o que dá origem a uma interação altamente localizada entre a sonda e a amostra. Quanto mais localizada for esta interação, maior será a resolução do microscópio. Logo, para se atingir uma alta resolução, a distância sonda-amostra deve ser bastante reduzida e as dimensões físicas da sonda serem as menores possíveis. O scanner piezoelétrico (B) provê a movi-

mentação lateral da amostra em relação à sonda, descrevendo um padrão de varredura. Através do mecanismo de monitoração (C), detecta-se a variação da interação sonda-amostra durante a varredura e esta informação é passada a um sistema de realimentação que controla a posição vertical da sonda. A posição vertical da sonda sobre a superfície da amostra também é definida pelo scanner, que é, portanto, responsável pela movimentação relativa sonda-amostra nas três direções espaciais. Todo esse processo é controlado por um computador (E), que controla a movimentação do scanner, recebe os dados da interação sonda-amostra e converte toda a informação obtida, formando a imagem. Com o objetivo de se posicionar a sonda sobre uma determinada região da amostra, o sistema possui ainda um mecanismo de aproximação (D) que coloca a sonda nas proximidades da localização desejada. Para tanto, uma lupa ou um microscópio óptico normalmente fazem parte deste mecanismo de aproximação. Dentre as diversas técnicas dessa família, algumas foram utilizadas nesse trabalho e serão descritas a seguir.

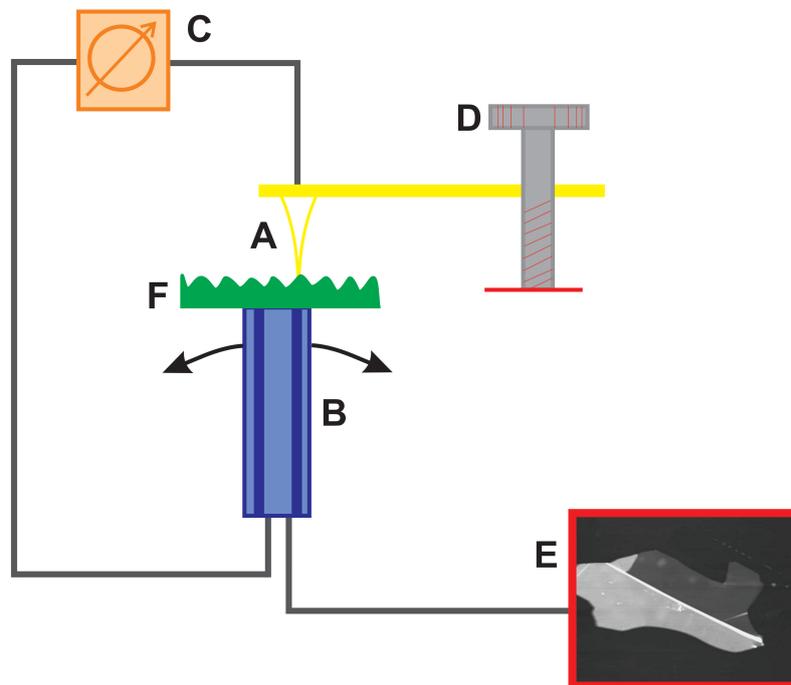


Figura 3.1: Desenho esquemático dos componentes comuns aos Microscópios de Varredura por Sonda. Figura adaptada de [16].

3.1.2 Microscopia de Força Atômica

A Microscopia de Força Atômica (AFM - Atomic Force Microscopy) foi desenvolvida em 1986 por Binnig, Quate e Gerber, com o objetivo de estudar superfícies de materiais isolantes em escala atômica [17]. O princípio de funcionamento é a medida da força de interação entre uma sonda mecânica e a amostra, através da deflexão de uma alavanca que se curva quando a sonda interage com a superfície.

As forças de interação medidas pelo AFM podem ser qualitativamente explicadas considerando as forças de van der Waals de dois átomos localizados a uma distância r , cujo potencial é aproximado pelo potencial de Lennard-Jones, ou seja, a sonda é atraída pela amostra a longas distâncias e é repelida para curtas distâncias [18]. Para valores grandes de separação sonda-amostra, não há nenhuma força entre elas. A medida que ocorre a aproximação, forças atrativas de longo alcance começam a aparecer. A força atinge um máximo e decai, até se tornar repulsiva. Isso se dá por causa da repulsão das nuvens eletrônicas dos átomos mais extremos da sonda e da amostra. Nesta região, diz-se que a sonda está em contato físico com a superfície da amostra.

É possível distinguir entre dois modos de operação do AFM. O primeiro caso é chamado *modo contato*, no qual é monitorada a deflexão estática da alavanca, enquanto o segundo possui uma variedade de nomes, entre os quais se pode apontar modo *tapping* ou *modo contato intermitente*. Nesse caso, a alavanca oscila com uma determinada amplitude (excitada em uma frequência ω próxima a frequência natural da alavanca) e o sistema de retroalimentação tentará manter esta amplitude de oscilação da alavanca e não a deflexão constante enquanto faz a varredura da superfície. Do ponto de vista físico, é possível distinguir entre os dois modos dependendo do sinal das forças envolvidas na interação entre a sonda e a amostra, isso é, pelo fato de existirem forças atrativas e repulsivas [19]. Assim, o caráter da interação, atrativo ou repulsivo, define os modos de operação na técnica de AFM, a saber: Contato (C), onde a interação sonda-amostra é repulsiva; Não-Contato (NC), com interação atrativa; e Contato Intermitente (CI), onde o regime ora é atrativo, ora é repulsivo. A utilização de cada modo depende das características da

superfície da amostra e das propriedades que se está interessado em analisar. As regiões de interação destes modos podem ser identificadas na figura 3.2.

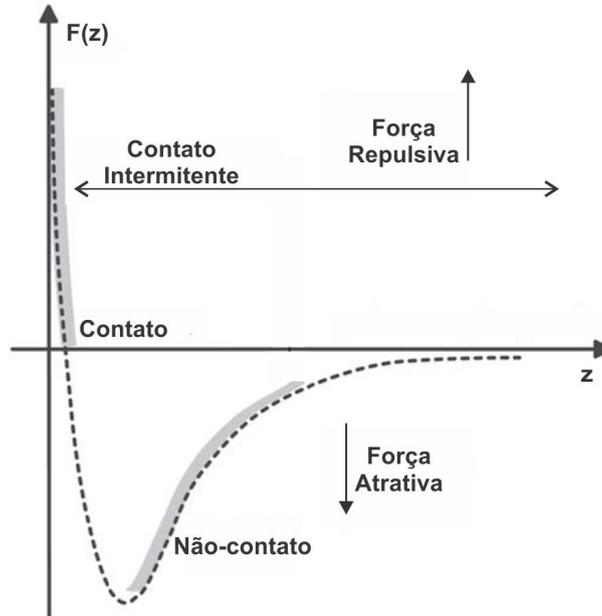


Figura 3.2: Curva esquemática mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas e sua relação com os modos de operação do AFM: contato, não-contato e contato intermitente. Figura adaptada de [19].

Modo Contato

No modo contato, a sonda é colocada em contato físico com a superfície e a força agindo entre os átomos da sonda e da amostra é contrabalanceada pela força elástica produzida para defletir a alavanca [18] e essa deflexão da alavanca é mantida constante durante a varredura pelo sistema de retroalimentação [19]. Assim, a informação topográfica da superfície é obtida através do monitoramento dessa deflexão que ocorre como resultado da variação da força causada pelas mudanças na topografia da amostra [20] (figura 3.3).

Esse modo pode ser implementado tanto no modo de *força constante* quanto no modo de *distância média constante* [18]. Durante a varredura no

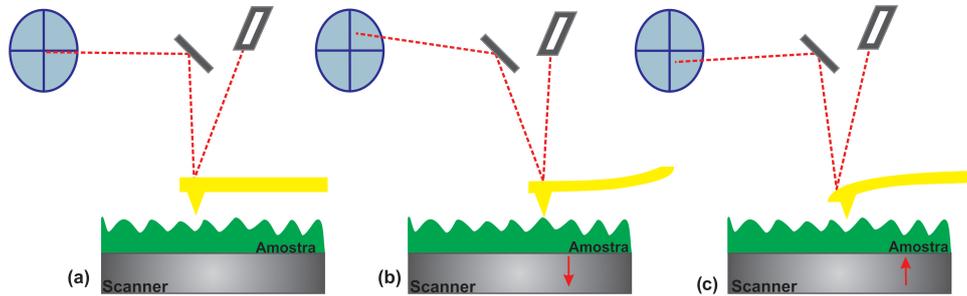


Figura 3.3: Desenho esquemático das deflexões da alavanca e deformações do scanner em função da força de interação sonda-amostra no modo de operação **contato**. Em (a) têm-se a força de referência definida pelo operador, em (b) a força de interação maior que a de referência e em (c) a força de interação menor que a de referência.

modo *força constante*, o sistema de retroalimentação mantém um valor constante para a deflexão da alavanca, e conseqüentemente, da força de interação. Assim, a resposta usada no sistema de retroalimentação é proporcional a topografia da amostra. O modo de *distância média constante* entre a sonda e a amostra é frequentemente usado em amostras de baixa rugosidade. Nesse modo, a sonda se move a uma distância z da amostra e a deflexão Δz da alavanca (proporcional a força) é monitorado em cada ponto. A imagem de AFM nesse caso descreve a distribuição da força de interação.

Como no modo contato a amostra experimenta tanto forças compressivas quanto forças de cisalhamento, que são causadas pelo movimento de varredura da sonda, a principal desvantagem desse modo é que ambas forças podem induzir deformações na amostra.

Modo Não-Contato

No modo não-contato, uma sonda oscilante é aproximada da superfície da amostra (mas sem tocá-la) e a amplitude das oscilações forçadas da alavanca nesse modo é pequena: de 1 nm a 5 nm [18]. Durante a aproximação da sonda, a alavanca é afetada por uma força adicional devido as interações de van der Waals com a amostra. Essas forças de van der Waals atrativas

induzem um deslocamento na frequência de ressonância da alavanca [19]. As imagens são obtidas mantendo o deslocamento em frequência constante durante a varredura, e normalmente isso é feito monitorando a amplitude de oscilação da alavanca para uma frequência fixa, repassando esse valor para o controle de retroalimentação, assim como acontece no modo contato. As interações sonda-amostra são bastante pequenas no modo não-contato e uma boa resolução vertical pode ser alcançada. Existe somente uma pequena região na qual a amplitude de oscilação é afetada pela interação de van der Waals de curto alcance antes da sonda ser capturada pela camada de contaminação [20]. E se a camada de contaminação for espessa ou se há água presente, a sonda pode ficar presa, não possuindo energia suficiente para se soltar por conta da sua baixa amplitude de oscilação.

Modo Contato Intermitente

A motivação para o desenvolvimento do modo contato intermitente (também conhecido como modo *tapping*) é superar as dificuldades de operação do modo não-contato e minimizar os danos causados pelo modo contato [20]. O modo contato intermitente difere do modo não-contato já que a alavanca oscila perto de sua frequência de ressonância e a sonda toca a amostra em cada ciclo de oscilação. A amplitude de oscilação e, conseqüentemente, a energia associada a oscilação, é suficiente para vencer a viscosidade da amostra. Isso resulta em uma amplitude de oscilação que é tipicamente da ordem de 20 a 100 nm, muito maior que as amplitudes do modo não-contato. O sistema de retroalimentação detecta a perturbação na amplitude de oscilação causada pelo contato intermitente com a superfície (figura 3.4) e a imagem da amostra é feita enquanto o sistema de retroalimentação ajusta a separação sonda-amostra para manter a amplitude de oscilação constante [21]. Durante uma oscilação, as forças agindo na sonda são do tipo van der Waals ou, mais geralmente, uma combinação de forças de longo alcance (atrativas) e curto alcance (repulsivas) [22].

Além da amplitude de oscilação, a frequência e a mudança de fase, assim como a deflexão da alavanca, podem ser monitorados. Isso permite a

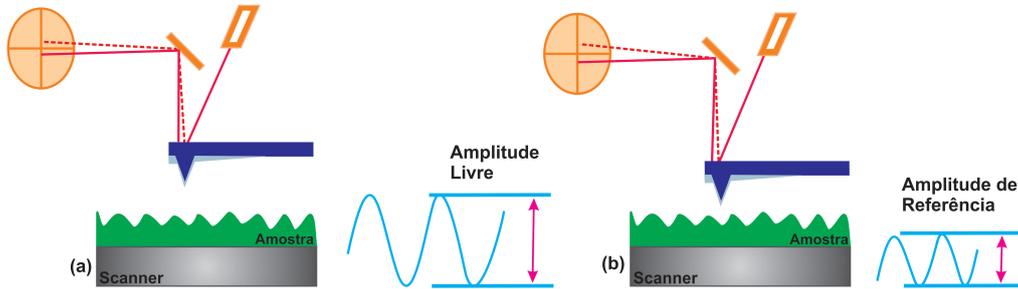


Figura 3.4: Desenho esquemático das amplitudes de oscilação da sonda no modo de operação **contato intermitente**. Em (a) a sonda oscila longe da superfície, e em (b) a sonda oscila próxima à superfície.

aquisição de várias informações, cada uma delas relacionadas com uma propriedade [23]. Adicionalmente, o modo contato intermitente elimina quase todo o cisalhamento lateral exercido na amostra, visto que a sonda não mais é arrastada sobre a superfície. Isso tem a vantagem de excluir a variação de atrito durante a medida de topografia [20].

3.1.3 Microscopia de Força Elétrica

Além de medidas de força de curto alcance, como implementado no AFM, um microscópio de SPM também permite mapear forças de outras naturezas, como as forças atrativas de van der Waals, forças magnéticas e elétricas. Essas interações de longo alcance podem ser medidas nas técnicas de SPM variando a distância entre a superfície e a sonda. Para pequenas separações sonda-amostra, vemos que as forças de van der Waals de curto alcance prevalecem. Por outro lado, para separações sonda-amostra maiores, as interações elétricas e magnéticas irão dominar devido ao rápido decaimento das forças de van der Waals. Um passo importante na detecção de forças de longo alcance foi a invenção dos modos de não-contato. Assim, a sonda obtém as imagens de topografia bem próxima a superfície, então é retraída a uma certa distância acima da superfície para medir essas outras interações.

A técnica de Microscopia de Força Elétrica (EFM - Electric Force Microscopy) tem sido amplamente utilizada como uma técnica experimental

para se obter diversas propriedades elétricas tais como: carga, distribuição de potencial elétrico, constante dielétrica, condutividade, etc.

Baseado na distância entre a sonda e a amostra, a técnica de EFM pode ser dividida em três regimes: longo alcance, intermediário e curto alcance [15]. No regime de longo alcance, a distância sonda-amostra é $z > 10\text{-}50$ nm e somente forças eletrostáticas entre a sonda e a superfície são significantivas. A amplitude de oscilação é, geralmente, muito menor que a separação sonda-amostra, de modo que é possível uma extração relativamente fácil do gradiente de força. Para tal, é necessário apenas que sejam conhecidas as propriedades da alavanca como, por exemplo, constante elástica. O segundo regime é caracterizado por uma distância sonda amostra relativamente pequena ($z \sim 10\text{-}50$ nm), porém a contribuição de forças eletrostáticas ainda domina sobre as interações de van der Waals. Diferentemente do regime de longo alcance, a amplitude de oscilação é comparável à separação sonda-amostra e a sonda pode tocar a superfície, tornando a extração dos dados mais difícil. Neste caso transferências de carga entre a sonda e a amostra e forças eletrostáticas contribuem para detecção do sinal. No último caso, a ponta está em contato com a superfície. Como as interações de van der Waals dominam sobre as forças eletrostáticas, apenas detecção no Modo Contato é possível. Contudo, neste caso, a ponta pode ser usada como um medidor local de capacitância (SCM - Scanning Capacitance Microscopy) ou resistividade (SSRM - Scanning Spreading Resistance Microscopy), por exemplo.

No sentido de realizar a varredura a uma distância constante, um esquema de duas passagens é utilizado [18]. Em cada varredura, o seguinte esquema é realizado: na primeira passagem, a sonda faz uma varredura no modo Contato Intermitente ou no modo Contato, obtendo assim a imagem da topografia da amostra. Depois, a sonda é suspensa de uma distância z , e repete a varredura da topografia realizada na primeira passagem, oscilando em sua frequência de ressonância e uma tensão DC ou AC (ou ambas) pode ser aplicada entre a sonda e a superfície. Durante essa segunda passagem, algum tipo de interação elétrica pode aparecer entre sonda-amostra e esta interação será responsável pela variação da frequência ou fase da oscilação da sonda (figura 3.5).

Se a sonda, cuja alavanca possui uma constante elástica k , oscila com

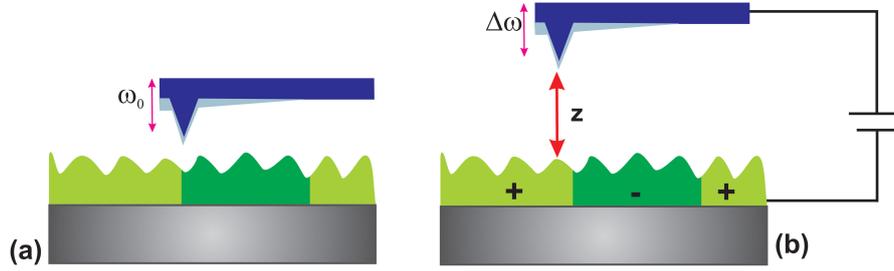


Figura 3.5: Desenho do esquema de duas passagens utilizado nas medidas de **EFM**. Em (a) a sonda faz a varredura no modo **contato intermitente**, e em (b) a sonda é retraída de uma distância z da superfície da amostra e as interações elétricas são medidas através de um deslocamento da frequência de ressonância.

uma frequência ω_0 sob a ação de uma força externa e variável F , podemos escrever de forma geral:

$$\omega_0 = c(m)\sqrt{k'},$$

em que $c(m)$ é uma grandeza que depende da massa e da geometria do corpo. Se considerarmos um efeito de gradiente de força, $\partial F_z/\partial z$, atuando na direção de oscilação, o valor efetivo de k' fica reduzido e ocorre uma mudança na frequência de oscilação da sonda:

$$k' = k - \frac{\partial F_z}{\partial z} \quad \Rightarrow \quad \omega_F = c(m)\sqrt{k - \frac{\partial F_z}{\partial z}}.$$

Assim, podemos calcular a variação produzida na frequência de oscilação da sonda pela força variável F :

$$\begin{aligned} \Delta\omega &= \omega_F - \omega_0 \\ &= c(m)\left(\sqrt{k - \frac{\partial F_z}{\partial z}} - \sqrt{k}\right) \\ &= c(m)\sqrt{k}\left(\sqrt{1 - \frac{1}{k}\frac{\partial F_z}{\partial z}} - 1\right). \end{aligned}$$

Se $\partial F_z / \partial z \ll k$, podemos usar a expansão em série de Taylor ($\sqrt{(1-x)} \cong 1 - x/2$, para $x \ll 1$):

$$\sqrt{\left(1 - \frac{1}{k} \frac{\partial F_z}{\partial z}\right)} \cong 1 - \frac{1}{2k} \frac{\partial F_z}{\partial z} \Rightarrow \Delta\omega = \omega_0 \left(1 - \frac{1}{2k} \frac{\partial F_z}{\partial z} - 1\right).$$

Desse modo obtemos:

$$\boxed{\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2k} \frac{\partial F_z}{\partial z}}, \quad (3.1)$$

que é a equação fundamental para a variação de frequência de oscilação de uma alavanca, oscilando sob a ação de uma força variável. Ou, em termos da variação da fase, $\Delta\varphi$, da alavanca podemos escrever:

$$\boxed{\Delta\varphi = \frac{Q}{k} \frac{\partial F_z}{\partial z}} \quad (3.2)$$

em que Q é o fator de qualidade da alavanca.

Na ausência de cargas permanentes na superfície da amostra e tratando o sistema sonda-amostra como um capacitor, podemos escrever:

$$F = \frac{1}{2} V^2 \frac{\partial C}{\partial z} \Rightarrow \frac{\partial F}{\partial z} = \frac{1}{2} V^2 \frac{\partial^2 C}{\partial z^2},$$

com C sendo a capacitância do sistema sonda-amostra e V a tensão aplicada.

Se houver cargas permanentes na superfície, a força pode ser escrita como:

$$F = \frac{qq_s}{4\pi\epsilon_0 z^2} - \frac{1}{2} V^2 \frac{\partial C}{\partial z},$$

em que $q_s = -q + CV$ é a carga na sonda, induzida por q, supondo uma aproximação plano-esfera e sendo a sonda condutora. Levando a expressão para q_s na força, temos:

$$F = \frac{q(-q + CV)}{4\pi\epsilon_0 z^2} - \frac{1}{2} V^2 \frac{\partial C}{\partial z},$$

Assim, podemos escrever:

$$F = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 z^2} + \frac{qCV}{4\pi\epsilon_0 z^2} - \frac{1}{2}V^2 \frac{\partial C}{\partial z}$$

$$\frac{\partial F}{\partial z} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 z^3} + \frac{qV}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\partial C / \partial z}{z^2} - \frac{2C}{z^3} \right) - \frac{1}{2}V^2 \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$$

Assim, substituindo em $\Delta\omega$, temos:

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2k} \left[\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 z^3} + \frac{qV}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\partial C / \partial z}{z^2} - \frac{2C}{z^3} \right) - \frac{1}{2}V^2 \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right] \quad (3.3)$$

Podemos perceber que existe uma relação direta entre o sinal medido a partir da imagem de EFM ($\Delta\omega$), a carga existente na superfície e/ou a capacitância do sistema sonda amostra.

3.1.4 Microscopia de Varredura de Capacitância

Considere que uma tensão constante V_0 e a tensão variável $V' = V_1 \sin(\omega t)$ são aplicadas entre a sonda e a amostra. Se uma pequena camada no substrato condutor é de um material semiconductor ou isolante, a carga na superfície produz uma distribuição de potencial $\phi(x, y)$ na superfície da amostra. A tensão entre a sonda e a amostra é:

$$V = V_0 + V_1 \sin(\omega t) - \phi(x, y)$$

e a capacitância do sistema sonda-amostra, sob essa tensão V , armazena a energia:

$$U = \frac{CV^2}{2}.$$

Então a força elétrica de interação entre a sonda e a amostra é dada por:

$$\vec{F} = -\nabla U,$$

de modo que a componente z dessa força, atuando na sonda pode ser escrita:

$$\begin{aligned} F_z &= -\frac{\partial U}{\partial z} = -\frac{1}{2}V^2\frac{\partial C}{\partial z} \\ &= -\frac{1}{2}[V_0 + V_1 \sin(\omega t) - \phi(x, y)]^2\frac{\partial C}{\partial z} \\ &= -\frac{1}{2}\left\{[V_0 - \phi(x, y)]^2 + 2[V_0 - \phi(x, y)]V_1 \sin(\omega t) + \frac{1}{2}V_1^2[1 - \cos(2\omega t)]\right\}\frac{\partial C}{\partial z} \end{aligned}$$

usando a identidade $\sin^2(\omega t) = [1 - \cos(2\omega t)]/2$.

Desse modo, vemos que a força de interação é composta de três termos:

$$\begin{aligned} F_{z(\omega=0)} &= -\left\{\frac{1}{2}\left([V_0 - \phi(x, y)]^2 + \frac{1}{2}V_1^2\right)\right\}\frac{\partial C}{\partial z} \\ F_{z(\omega)} &= -[(V_0 - \phi(x, y))V_1 \sin(\omega t)]\frac{\partial C}{\partial z} \\ F_{z(2\omega)} &= \left\{\frac{1}{4}V_1^2 \cos(2\omega t)\right\}\frac{\partial C}{\partial z} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Assim, uma detecção da amplitude de oscilação da sonda em 2ω permite mapear, na superfície da amostra, a quantidade $C'_z(x, y)$, isso é, a derivada da capacitância do sistema sonda-amostra. Essa técnica é conhecida como **Microscopia de Varredura de Capacitância** (SCM - *Scanning Capacitance Microscopy*) [18]. Com o Modo SCM é possível estudar as propriedades dielétricas locais das camadas superficiais da amostra.

No sentido de aumentarmos a resolução no modo SCM, a força deve ser essencialmente devido a interação entre a sonda e a amostra. Assim, essa força entre a sonda e a amostra pode ser modelada, assumindo uma aproximação de placas paralelas:

$$F_{SA} = -\frac{1}{2}V^2\frac{\partial C}{\partial z} \cong -\frac{1}{2}\alpha V^2\frac{\pi R^2}{z^2},$$

em que α é uma constante, R o raio de curvatura da sonda e z a distância de separação sonda-amostra. Assumindo a mesma aproximação para a capacitância do sistema alavanca-amostra*, podemos modelar a força da seguinte maneira:

$$F_{AA} = -\frac{1}{2}V^2 \frac{\partial C}{\partial z} \cong -\frac{1}{2}\alpha V^2 \frac{LW}{Z^2},$$

em que L e W são o comprimento e a largura da alavanca e Z é a distância entre a alavanca e a amostra, que é dependente do tamanho da sonda. Como queremos que $F_{SA} > F_{AA}$, z deve atender a seguinte condição:

$$z < \sqrt{\frac{\pi R^2 H^2}{LW}},$$

e usando os valores típicos para esses parâmetros ($L \sim 100 \mu\text{m}$, $W \sim 30 \mu\text{m}$, $H \sim 30 \mu\text{m}$, $R \sim 10 \mu\text{m}$), temos:

$$z < 10nm.$$

Assim como ocorre no modo EFM, a medida de SCM também é realizada em duas passagens, já que a medida de capacitância é dependente da distância sonda-amostra. Na segunda passagem, a sonda faz a varredura a uma certa altura z da amostra e tensões DC e AC são aplicadas na amostra. Porém, na segunda passagem, se ao invés de excitarmos a sonda na frequência ω_0 , fizermos a excitação da segunda ressonância, aplicando uma tensão AC em $\omega_0/2$, temos que o termo dominante será $F_{z(2\omega)}$, que é diretamente proporcional a $C'_z(x,y)$. Como a separação entre a sonda e a amostra é mantida constante em cada ponto da varredura, as variações na amplitude de oscilação estão diretamente ligadas a capacitância do sistema sonda-amostra.

*Como mostrado em [15], a capacitância total pode ser aproximada, para uma geometria típica das sondas, por $C(z) = C_{apex}(z) + C_b(z) + C_c(z)$, em que b representa o *bulk* da sonda e c , a alavanca.

3.2 Cálculos de Primeiros Princípios

3.2.1 Problema de muitos corpos

As propriedades da matéria podem ser determinadas pela equação de Schroedinger se conhecemos a solução para o movimento dos núcleos e dos elétrons. Porém, se o número de elétrons e núcleos for muito grande, a solução do problema (encontrar as autofunções e autovalores) pode ser bastante complicada ou até mesmo impossível.

Podemos escrever uma forma geral para o operador Hamiltoniano (\hat{H}) de um sistema composto de N elétrons e M núcleos:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn},$$

em que \hat{T}_e é a energia cinética (não relativística) dos elétrons, \hat{T}_n é a energia cinética (não relativística) dos núcleos, \hat{V}_{ee} é a energia de interação entre os elétrons, \hat{V}_{ne} é a energia de interação elétron-núcleo e \hat{V}_{nn} é a energia de interação entre os núcleos [24]. Se \hat{H} é independente do tempo, podemos utilizar o método de separação de variáveis para obter a equação de Schroedinger independente do tempo,

$$\hat{H}\Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}, \{\vec{S}\}) = E\Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}, \{\vec{S}\}),$$

em que ($\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}, \{\vec{S}\}$) são as coordenadas eletrônicas, nucleares e o spin, respectivamente.

Essas autofunções do Hamiltoniano devem ser normalizadas,

$$\langle \Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}, \{\vec{S}\}) | \Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}, \{\vec{S}\}) \rangle = 1,$$

e, incluindo o spin, devem satisfazer o postulado da anti-simetrização, ou seja, as funções de onda devem ser anti-simétricas com respeito as trocas de coordenadas, já que os elétrons são partículas indistinguíveis obedecendo a estatística de Fermi-Dirac [24]:

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}, \{\vec{S}_i\}, \{\vec{r}_j\}, \{\vec{R}_j\}, \{\vec{S}_j\}) = -\Psi(\{\vec{r}_j\}, \{\vec{R}_i\}, \{\vec{S}_i\}, \{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}, \{\vec{S}_j\}).$$

Assim, como a complexidade da função de onda aumenta rapidamente com o número de partículas, a construção da solução de um problema quântico de muitos corpos exige que várias aproximações sejam realizadas e algumas dessas aproximações serão brevemente apresentadas.

Aproximação de Born-Oppenheimer

A primeira aproximação feita no Hamiltoniano do sistema de muitas partículas é uma tentativa de desacoplar as partes nuclear e eletrônica do Hamiltoniano e recebe o nome de Aproximação de *Born-Oppenheimer* [24–26]. Essa aproximação consiste em considerar que os núcleos se movem bem mais lentamente que os elétrons, dada a grande diferença de suas massas. A energia cinética dos núcleos pode ser omitida e o termo para energia potencial da interação núcleo-núcleo torna-se uma constante no Hamiltoniano,

$$\hat{H} = \hat{H}_{ele} + \hat{V}_{NN},$$

e leva à seguinte equação de Schroedinger independente do tempo:

$$\hat{H}_{ele}\Psi_{ele} = E_{ele}\Psi_{ele}$$

que depende das coordenadas dos elétrons e dos núcleos (onde estes são parâmetros). Assim, para um certo deslocamento nuclear, os elétrons instantaneamente se movem para ocupar o estado fundamental do potencial determinado pelas novas posições dos núcleos, de modo que podemos considerar que os elétrons estão sempre no estado fundamental para uma dada configuração nuclear.

Aproximação de Hartree e Hartree-Fock

A partir de agora, devemos determinar a solução do problema de N elétrons interagentes. A segunda aproximação que podemos fazer é aproximar o potencial eletrônico por um campo médio de N-1 elétrons para cada partícula. Essa aproximação é conhecida como *Aproximação de Hartree*. Assim, cada elétron terá seu movimento governado pela equação de Schroedinger de uma única partícula [24].

Nessa aproximação, como estamos tratando de partículas independentes, podemos escrever a função de onda como um produto de orbitais eletrônicos,

$$\Psi(\vec{R}) = \psi(\vec{R}_1)\psi(\vec{R}_2)\dots\psi(\vec{R}_N).$$

Essa função de onda deve ser normalizada e deve satisfazer à seguinte equação do tipo elétron independente:

$$h_i\psi_i = \epsilon_i\psi_i,$$

com

$$h_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_i^{eff}(\vec{r}) \quad e \quad \sum_i \epsilon_i = E,$$

ou seja, o autovalor correspondente ao hamiltoniano total, H, é a soma das autoenergias dos orbitais de cada elétron. Se tratarmos a interação de cada elétron como uma aproximação de campo médio, ou seja, cada elétron interage com a distribuição eletrônica dos demais elétrons, podemos obter uma expressão para o potencial efetivo sentido por cada elétron.

Porém, essa função de onda, escrita como um produto dos orbitais, não satisfaz o Princípio de Exclusão de Pauli. A solução para a obtenção de funções de onda que sejam anti-simétricas é escreve-las usando um *Determinante de Slater*, o que consiste na *Aproximação de Hartree-Fock*. Na construção do *Determinante de Slater*, os N elétrons estão ocupando N spin-orbitais

($\phi_i = \psi_i \sigma_i$, com σ_i denotando as variáveis de *spin*), porém sem especificar qual elétron ocupa um dado orbital. Dessa forma, a função de onda é anti-simétrica quando as trocas nas coordenadas de dois elétrons quaisquer são efetuadas. Além disso, a variável de *spin* aparece explicitamente para permitir que a interação de troca entre os elétrons apareça no potencial efetivo. Com a função escrita como um *Determinante de Slater*, podemos calcular a energia total do sistema eletrônico (se o Hamiltoniano for independente do *spin* [24]),

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_i \int d\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) [T_e + V_{ext} + V_H + V_x] \psi_i(\vec{r}),$$

em que V_H é o potencial de Hartree [24], T_e e V_{ext} a energia cinética e o potencial externo atuando nos elétrons e o último termo é a energia de troca (exchange), que não possui análogo clássico, e permite a interação de troca entre elétrons de *spin* paralelos.

3.2.2 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT - Density Functional Theory) é um formalismo *ab initio* (livre de parâmetros empíricos) para a descrição do estado fundamental da matéria. A DFT foi proposta por Hohenberg, Kohn e Sham [27,28] com o objetivo de incluir os efeitos de troca e correlação em um sistema de partículas interagentes, mantendo o formalismo de partícula independente [29]. O método baseia-se em um teorema que estabelece que a energia do estado fundamental de um sistema é um funcional* único da densidade eletrônica. Com isso, pode-se estabelecer um princípio variacional para o funcional energia $E[n]$, segundo o qual o mínimo de $E[n]$ ocorre para o correto valor de $n(\vec{r})$ para um sistema com um número fixo de partículas. Por esse trabalho, Walter Kohn foi agraciado com o prêmio Nobel de Química em 1998.

*Um funcional é o mapeamento de uma função inteira, $n(\vec{r})$, resultando no número $F[n]$.

Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

A Teoria do Funcional da Densidade se baseia nos teoremas de *Hohenberg-Kohn* [27] que serão apresentados sem provas*.

Teorema 1: Para qualquer sistema de partículas interagentes, o potencial externo, $v_{ext}(\vec{r})$, é determinado unicamente, a menos de uma constante, pela densidade eletrônica do estado fundamental $n_0(\vec{r})$.

Teorema 2: Um funcional para a energia $E[n]$ em termos da densidade $n(\vec{r})$ pode ser definido válido para qualquer potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$. A energia do estado fundamental é o mínimo global deste funcional e a densidade $n(\vec{r})$, que minimiza o funcional, é a densidade do estado fundamental $n_0(\vec{r})$.

Formalismo de Kohn-Sham

Enquanto os teoremas de *Hohenberg-Kohn* estabelecem rigorosamente que a densidade pode ser usada como variável para encontrar a energia do estado fundamental de um sistema de N elétrons, eles não fornecem um esquema útil para a solução do problema. Isto é dado pelo formalismo de Kohn-Sham [28], onde o problema original de muitos corpos é mapeado em um problema auxiliar de partícula independente, permitindo a aplicação dos teoremas de Hohenberg e Kohn.

Como vimos na *Aproximação de Hartree-Fock*, é possível substituir o problema de N elétrons interagentes por N problemas de partícula livre, usando a aproximação de partícula independente. Assim, cada elétron se move em algum potencial efetivo médio V_{eff} o qual é gerado pelos outros elétrons e os núcleos [24]. A equação de Schroedinger que determina as autofunções dos elétrons efetivos é dada, de forma geral, por:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_i^{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}),$$

*As provas desses teoremas podem ser vistas em [24,25,27].

e as autofunções serão usadas na determinação da densidade eletrônica,

$$n(\vec{r}) = \sum_i n_i |\psi_i(\vec{r})|^2,$$

em que n_i representa a ocupação do i -ésimo estado.

Pelos Teoremas de *Hohenberg-Kohn*, podemos definir os funcionais para a energia em termos da densidade eletrônica,

$$E[n] = T[n] + U[n] + V_{ext}[n],$$

em que os três termos representam as energias cinética, de interação elétron-elétron e de interação dos elétrons com o potencial externo, respectivamente. A energia $V_{ext}[n]$ é a energia de interação coulombiana entre os elétrons e os núcleos. O funcional energia cinética de N elétrons interagentes, $T[n]$, pode ser tratado em duas partes [25]:

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n],$$

onde $T_s[n]$ é a energia cinética de partículas não interagentes com densidade eletrônica $n(\vec{r})$ e $T_c[n]$ é a energia cinética adicional devido à correlação entre os elétrons. $T_s[n]$ pode ser expressado em termos dos orbitais de uma única partícula, $\psi_i(\vec{r})$, de um sistema não interagente com densidade $n(\vec{r})$ já que, para partículas não interagentes, a energia cinética total é simplesmente a soma das energias cinéticas individuais. A energia potencial $V_{ext}[n(\vec{r})]$ pode ser determinada a partir de:

$$V_{ext}[n(\vec{r})] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}).$$

Por fim, o funcional para energia potencial, $U[n]$, pode ser dividido em três partes

$$U[n] = U_H[n] + U_x[n] + U_c[n],$$

sendo, U_H o potencial de Hartree, U_x o termo de troca e U_c o termo de correlação eletrônica.

Assim, o funcional para a energia será escrito como:

$$E[n] = T_s[n] + U_H[n] + V_{ext}[n] + E_{xc}[n],$$

com,

$$E_{xc}[n] = E_c[n] + E_x[n] = T_c[n] + U_c[n] + U_x[n].$$

Essa energia de troca e correlação, E_{xc} , introduz o Princípio de Exclusão de Pauli e as correlações quânticas no funcional da energia total, já que esse funcional deve possuir uma certa dependência com o *spin* para fornecer a densidade eletrônica correta [25].

O próximo passo é minimizar a expressão para energia em relação a $n(\vec{r})$. Porém, como foi dito anteriormente, o funcional para a energia cinética $T_s[n]$ é escrito em termos dos orbitais, de modo que não conseguimos minimizá-la em termos de $n(\vec{r})$. Para driblar essa questão, Kohn e Sham minimizaram o funcional da energia indiretamente:

$$0 = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{V_H[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{V[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}).$$

Se tivermos um sistema de partículas não interagentes se movendo num potencial $v_{eff}(\vec{r})$, a condição de minimização é dada por:

$$0 = \frac{\delta E_{eff}[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + \frac{V_{eff}[n]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + v_{eff}(\vec{r}),$$

usando o fato que, na ausência de interação, os termos de troca e correlação e as interações coulombianas somem. E, para esse caso, obtem-se a densidade $n_s(\vec{r})$.

A partir das condições de minimização acima, temos que:

$$n_s(\vec{r}) = n(\vec{r}) \quad \text{se} \quad v_{eff} = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}).$$

Assim, se substituirmos $v_{eff} = v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$ na equação de Schrodinger e determinar as autofunções dos elétrons efetivos, podemos calcular a densidade de um sistema de muitos corpos interagindo em um potencial $v(\vec{r})$. Esse conjunto de equações formam as equações de Kohn-Sham.

Como v_{eff} depende de n , que por sua vez depende de v_{eff} , a equação de Kohn-Sham é resolvida auto-consistentemente (figura 3.6). Isso significa que partimos de uma densidade eletrônica inicial e obtemos o hamiltoniano de Kohn-Sham, que é diagonalizado para a obtenção dos autovalores e autofunções. Uma nova densidade eletrônica é obtida e o processo continua até que a convergência seja alcançada. Diferentes critérios de convergência podem ser adotados, tais como convergência na energia ou na densidade eletrônica [25].

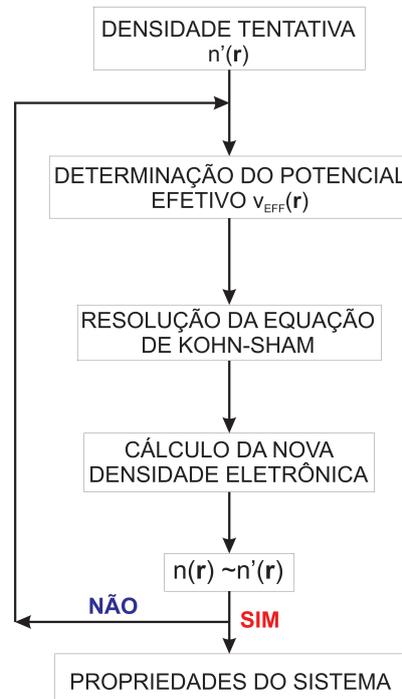


Figura 3.6: Ciclo auto-consistente da solução da equação de Kohn-Sham: a densidade de entrada (ou tentativa) e a densidade de saída, resultante da solução da eq. de Kohn-Sham, são representadas por $n'(\vec{r})$ e $n(\vec{r})$, respectivamente.

3.2.3 Dinâmica Molecular

A Dinâmica Molecular (do inglês *Molecular Dynamics* - MD) é uma técnica de simulação que permite estudar a evolução temporal de um sistema clássico de muitos corpos [30]. De maneira simplificada, o método consiste na integração numérica da Segunda Lei de Newton, na sua forma diferencial. Esse método tem sido bastante utilizado em diversas áreas da física da matéria condensada, e atualmente é muito aplicado também em sistemas biológicos com forças oriundas de potenciais modelo. A MD realizada no programa SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [31] é chamada de dinâmica molecular de primeiros princípios ou *ab initio* pois a força advém do tratamento de elétrons através do formalismo DFT e não de potenciais, como nas simulações clássicas [32].

Na formulação mais simples e comum da MD, as partículas estão contidas em uma célula de tamanho e forma fixas que é periodicamente repetida no espaço de maneira a simular um sistema infinito. O volume da célula, o número de partículas, a energia total e momento linear total são conservados durante a simulação. Sob essas condições, as médias temporais são consideradas dentro do ensemble microcanônico (N, V, E). Porém, nas simulações de sistemas reais, queremos que outras funções termodinâmicas sejam conservadas, como por exemplo, a temperatura, a pressão ou o potencial químico. De fato, para conservar a temperatura devemos permitir a energia flutuar no tempo, o que corresponde ao ensemble canônico (N, V, T).

O algoritmo mais utilizado para realização da integração temporal é o Algoritmo de Verlet [32]. Porém, em sua forma mais utilizada, esse algoritmo nos fornece somente informações a respeito do ensemble microcanônico, já que a energia total é conservada. Muitas modificações do algoritmo básico de Verlet foram propostas para simular diferentes ensembles termodinâmicos. Em 1984, Nosé [33] propôs uma maneira de acoplar um banho térmico ao sistema de N partículas e volume V para que uma temperatura T possa ser fixada e o ensemble canônico possa ser descrito. A dinâmica de Nosé é *ab initio* mantendo os elétrons em seu estado fundamental [30] e permite a energia total do sistema flutuar e manter a temperatura constante. Esse

método é conhecido como *Formalismo de Nosé* [32].

Capítulo 4

Caracterização Elétrica de nitreto de boro hexagonal por Microscopia de Força Elétrica

Nesse trabalho, buscamos uma caracterização de camadas de nitreto de boro hexagonal usando a Microscopia de Força Elétrica (EFM). Nossos resultados mostram um comportamento assimétrico para a resposta elétrica do h-BN com respeito a tensão aplicada pela sonda de EFM. Essa resposta assimétrica pode ser interpretada como comportamento anômalo da constante dielétrica do h-BN para diferentes polaridades. Baseado em cálculos de Dinâmica Molecular de primeiros princípios, propomos que esse comportamento é devido a presença de uma camada de água interfacial, confinada entre o substrato e a camada de h-BN.

4.1 Introdução

Depois do grafeno, o nitreto de boro hexagonal deve ser o material esfoliável mais estudado atualmente. O principal interesse no estudo das camadas de h-BN se deve ao fato de ele ter apresentado muitas características que o tornam o principal candidato a formar heteroestruturas com o grafeno para a produção de dispositivos eletrônicos. A fabricação e caracterização de alguns desses dispositivos de grafeno/h-BN já foram demonstrados na literatura [8,34]. Esses dispositivos de grafeno sobre h-BN possuem mobilidades de portadores que são cerca de uma ordem de grandeza melhores que os dispositivos em SiO_x , além de possuírem uma rugosidade reduzida, dopagem intrínseca e reatividade química baixa [8]. Neste trabalho, usamos Microscopia de Força Elétrica (EFM) para realizar uma caracterização elétrica de camadas de h-BN depositadas sobre óxido de silício. O EFM provou ser uma técnica poderosa na caracterização de nanoestruturas de carbono [35], permitindo, por exemplo, o desenvolvimento de uma metodologia para separar nanotubos de carbono metálicos e semicondutores através da resposta elétrica de cada tubo ao campo elétrico aplicado com a sonda de EFM [36], e a caracterização de um efeito de diamantização reversível em bicamadas e poucas camadas de grafeno comprimidas pela sonda [37].

Conforme discutido na seção 3.1.3, o EFM é uma técnica de duas passagens. Durante a primeira varredura uma imagem de topografia é obtida e, durante a segunda, a sonda é suspensa a uma certa distância z da superfície e a varredura é repetida enquanto uma tensão DC (ou AC) é aplicada. Durante essa segunda varredura, a frequência de oscilação muda de um valor $\Delta\omega$ devido as interações elétricas entre a sonda-amostra. Essas mudanças podem ser variações na capacitância do sistema, que é proporcional a constante dielétrica do material, e/ou alterações locais na distribuição de carga na mesma (já que a amostra pode ser carregada durante o processo). Se modelarmos a sonda e a amostra como um capacitor e se fizermos uma aproximação entre um plano (amostra) e uma esfera (sonda), e considerando uma sonda condutora e que $R < z$, temos que:

$$C(r, z) = 2\pi\epsilon\epsilon_0 R \left(2 + \frac{R}{z}\right) \Rightarrow \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 4\pi\epsilon\epsilon_0 \frac{R^2}{z^3},$$

em que R é o raio da sonda, z é a distância sonda-amostra e $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ F/m. Substituindo essa capacitância na expressão para o deslocamento em frequência (equação 3.1), temos que:

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2k} \frac{\partial F_z}{\partial z} \Rightarrow \Delta\omega = \left(\frac{-\omega_0 \pi \epsilon \epsilon_0 R^2}{k z^3} \right) V^2, \quad (4.1)$$

que é um modelo razoável para o EFM de uma amostra plana sem cargas permanentes na superfície.

4.2 Detalhes Experimentais

4.2.1 Preparação de Amostras

As amostras de nitreto de boro hexagonal foram preparadas pelo processo de esfoliação mecânica [2] em substratos de silício dopado com cobertura de 300 nm de óxido de Si, usando pó comercial de nitreto de boro hexagonal (Sigma Aldrich). As camadas foram identificadas usando microscopia óptica com a ajuda de um filtro na região do amarelo para aumentar o contraste óptico [38].

As amostras foram investigadas usando Microscopia de Varredura por Sonda, usando um equipamento Nanoscope IV MultiMode SPM, da Veeco Instruments. As medidas de SPM foram realizadas em ar e em atmosfera de nitrogênio seco, com a ajuda de uma câmara de controle de umidade. Foram utilizadas sondas de silício dopado com cobertura de filme metálico (constante de mola nominal $k \sim 0.35$ a 6 N/m, raio de curvatura nominal $R \sim 10$ nm e frequência de ressonância de $\omega_0 \sim 47$ a 150 kHz) para as imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM - modo contato intermitente) e para os experimentos de Microscopia de Força Elétrica (EFM) e no Modo de Capacitância (SCM).

4.2.2 Resultados e Discussões

Como vimos na seção 3.1.3, durante uma imagem de EFM, capturamos simultaneamente uma imagem de topografia e a resposta elétrica. Na figura 4.1(a), temos a topografia de um floco de h-BN, de espessura $h=2,84$ nm, cujo sinal elétrico também foi capturado, para $V= +6$ V (figura 4.1(b)) e $V= -6$ V (figura 4.1(c)).

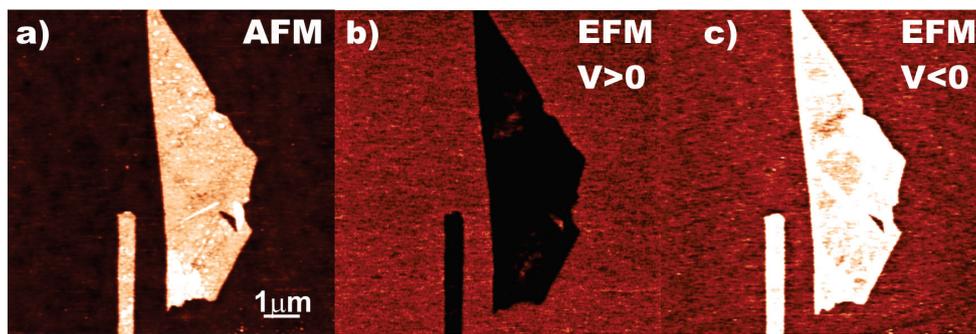


Figura 4.1: Imagens de AFM e EFM de camadas de h-BN em SiO_x . (a) Imagem de topografia. Escala da imagem de AFM: 15 nm. Imagens de EFM da mesma região com a tensão aplicada na sonda: (b) +6 V and (c) -6 V. Escala das imagens de EFM: 50 Hz.

Uma análise das imagens da figura 4.1(b) e (c) revela que a resposta elétrica do h-BN é diferente quando a tensão aplicada na sonda passa de positiva para negativa. Na figura 4.1(b), na qual a tensão aplicada é positiva, vemos um deslocamento em frequência negativo na posição da camada de h-BN (que aparece mais escura na imagem), em comparação com o substrato. Esse sinal mais escuro sobre o h-BN é uma assinatura de uma interação (atrativa) maior entre o h-BN e a sonda se comparada com a interação, também atrativa, entre a sonda e o substrato. Agora, analisando a figura 4.1(c), na qual a tensão aplicada é negativa, vemos um deslocamento em frequência positivo na região da camada de h-BN (que agora aparece mais claro na imagem), se comparada com o SiO_x . Nesse caso, temos uma interação (atrativa) sonda-h-BN menor do que a interação sonda-substrato [15,36,39,40].

Dadas as análises das figuras 4.1(b) e (c) e a equação que modela o EFM de polarização (equação 4.1) na ausência de cargas permanentes, podemos

interpretar as imagens da seguinte maneira: para uma tensão positiva aplicada a sonda de EFM, as camadas de h-BN respondem com uma constante dielétrica maior do que a constante dielétrica do substrato; em contrapartida, se uma tensão negativa for aplicada na sonda de EFM, a constante dielétrica do h-BN aparece menor do que a constante dielétrica do SiO_x .

Resposta elétrica x tensão aplicada

Na figura 4.1 vimos que a resposta dielétrica das camadas de nitreto de boro hexagonal muda com a polaridade da tensão aplicada. No sentido de entendermos melhor esse comportamento, realizamos experimentos variando a tensão aplicada na sonda durante uma varredura no modo EFM. Para isso, realizamos o seguinte experimento: durante a varredura, a borda h-BN- SiO_x é mantida perpendicular a direção horizontal, que é o eixo rápido de varredura, enquanto o eixo lento de varredura (direção vertical) é desabilitado. Desse modo, a mesma região do h-BN e do substrato (ou seja, a mesma linha de varredura - figura 4.2) é analisada durante todo o experimento, enquanto a tensão de polarização V_{EFM} varia. Para cada valor de V_{EFM} , a posição do centro da imagem é lateralmente deslocada, para ser possível analisar a resposta do sistema em cada valor de tensão.

Na figura 4.3 temos os dados obtidos nesses experimentos, que permitem analisar as respostas elétricas do h-BN e do substrato de SiO_x , simultaneamente. Na figura 4.3(a), temos os valores do deslocamento em frequência ($\Delta\omega$) em função da tensão aplicada, para a camada de h-BN e para o substrato, ambos relativos a tensão de 0 V. No *inset* da figura 4.3(a), temos uma imagem de EFM não processada da interface h-BN- SiO_x . Começando no topo da imagem, V_{EFM} varia de -10 V a 10 V e a distância sonda-amostra, na segunda passagem, é mantida constante em 50 nm. Nessa imagem, é fácil observar que a medida que a tensão aumenta de 0 V a $|10V|$, a frequência vai se tornando mais negativa (o sinal vai ficando mais escuro), tanto na região do h-BN quanto do substrato, mostrando o caráter parabólico do sinal. Porém, se medirmos um deslocamento em frequência relativo, isso é, o deslocamento em frequência para a camada de nitreto de boro hexagonal

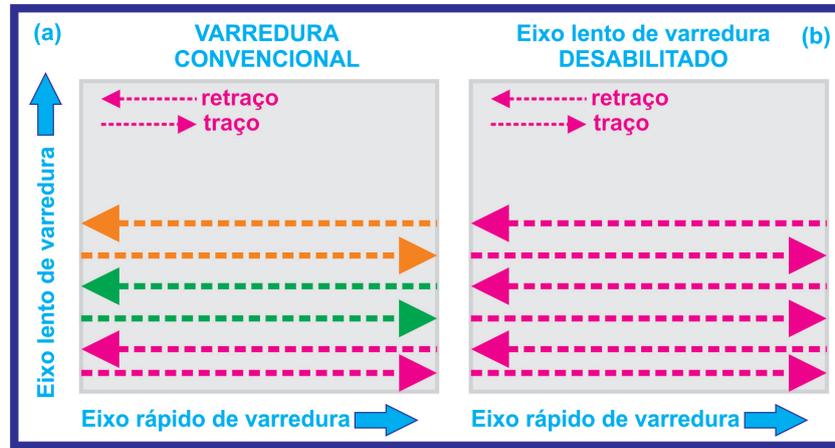


Figura 4.2: (a) Varredura convencional em um microscópio de varredura por sonda: cada linha da varredura é composta de um par de linhas (traço e retraço), paralelas a um eixo horizontal (eixo rápido de varredura). A linha seguinte é realizada após um passo na direção vertical (eixo lento de varredura). (b) Imagem com o eixo lento desabilitado: a varredura ocorre sempre na mesma linha, já que o passo no eixo vertical não ocorre.

relativo ao substrato,

$$\Delta\omega_R = \Delta\omega_{(h-BN)} - \Delta\omega_{(SiO_x)},$$

vemos uma assimetria no sinal resultante, com a variação da tensão aplicada (4.3(b)). Vemos no *inset* da 4.3(b) uma imagem de EFM na qual o substrato é tomado como referência, mostrando o comportamento anômalo na resposta dielétrica do nitreto de boro hexagonal: uma tensão negativa na sonda resulta em uma resposta elétrica menor (constante dielétrica menor) em comparação com o substrato, enquanto uma tensão positiva aplicada na sonda resulta em um comportamento oposto, ou seja, uma resposta elétrica maior (consequentemente, uma constante dielétrica maior) para o nitreto de boro hexagonal, em comparação com o SiO_x .

Realizamos o mesmo experimento descrito acima para vários flocos de nitreto de boro hexagonal, em diversas amostras. Na figura 4.4, temos a resposta elétrica para alguns desses flocos de h-BN, com espessuras variando entre 2 e 8 nm, para mostrar a universalidade do comportamento anômalo, ou seja, o efeito aparece mesmo se o número de camadas for bastante grande

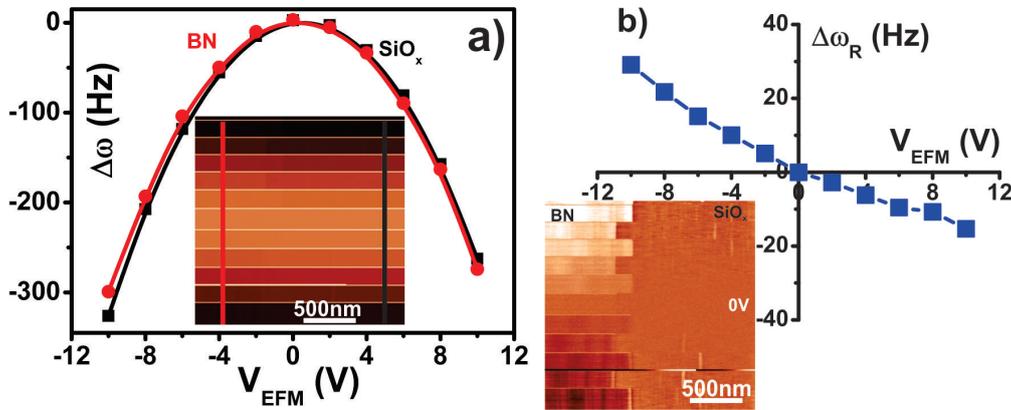


Figura 4.3: (a) Gráfico do deslocamento em frequência $\Delta\omega$ em diferentes tensões para o substrato de SiO_x , relativo a 0V (curva preta) e para o h-BN, relativo a 0V (curva vermelha). *Inset*: imagem de EFM da interface h-BN- SiO_x com a tensão aplicada variando de -10 a 10 V. As linhas preta e vermelha indicam a região em que foram tomados os valores apresentados nos gráficos. (b) Gráfico do deslocamento em frequência para o nitreto de boro hexagonal relativo ao substrato ($\Delta\omega_R$). *Inset*: mesma imagem de EFM de (a), mas tomando o substrato como referência para evidenciar a resposta elétrica do h-BN para diferentes tensões aplicadas a sonda (de -10 a 10 V). Escala: 50 Hz.

(a distância entre as camadas no nitreto de boro é $\approx 4 \text{ \AA}$ [38]).

Além disso, realizamos experimentos de EFM \times distância sonda-amostra na segunda passagem (z). Como o conjunto sonda-amostra pode ser tratado como um capacitor, esse tipo de experimento nos permite extrair valores para algumas propriedades físicas, como por exemplo, capacitância e constante dielétrica. Na figura 4.5, vemos um gráfico para $\Delta\omega$, para diferentes valores de z , com $V_{EFM} = -6 \text{ V}$. Como discutido em [41], este gráfico mostra o comportamento esperado e convencional.

A curva em azul representa o melhor ajuste usando um modelo de capacitor plano-esfera, considerando os valores nominais das constantes dielétricas do SiO_x e h-BN. É importante ressaltar, porém, os valores obtidos nesse tipo de análise devem ser tomados com cautela, já que são sempre fortemente dependentes das aproximações consideradas [41].

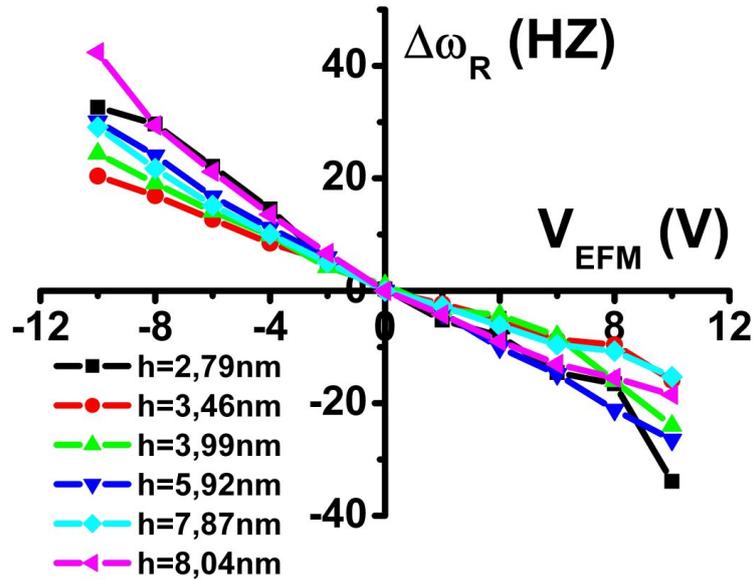


Figura 4.4: Gráfico do deslocamento em frequência para o nitreto de boro hexagonal relativo ao substrato ($\Delta\omega_R$), para flocos de diferentes espessuras.

Uma hipótese plausível para a origem da resposta anômala é a influência de uma fina camada de água interfacial, confinada entre as camadas de h-BN e o substrato de SiO_x . O confinamento físico e a característica polar tanto do h-BN quanto do SiO_x podem induzir uma polarização preferencial das moléculas de água, mudando a resposta elétrica do sistema. De fato, já foi mostrado na literatura que moléculas de água na superfície de substratos de SiO_x/Si são capazes de produzir mudanças na resposta elétrica de nanotubos de carbono através de cargas presas entre o tubo e o substrato [42] e de induzir dopagem em camadas de grafeno [43,44]. Assim, realizamos uma série de experimentos para testar a hipótese da camada de água confinada.

Tratamento térmico das amostras de h-BN

No primeiro experimento submetemos as amostras de h-BN a um tratamento térmico a 350°C por 3 h em uma atmosfera controlada de $\text{Ar}:\text{H}_2$, de modo a remover a camada de água interfacial. Essas amostras foram imediatamente caracterizadas em experimentos de EFM. A resposta elétrica

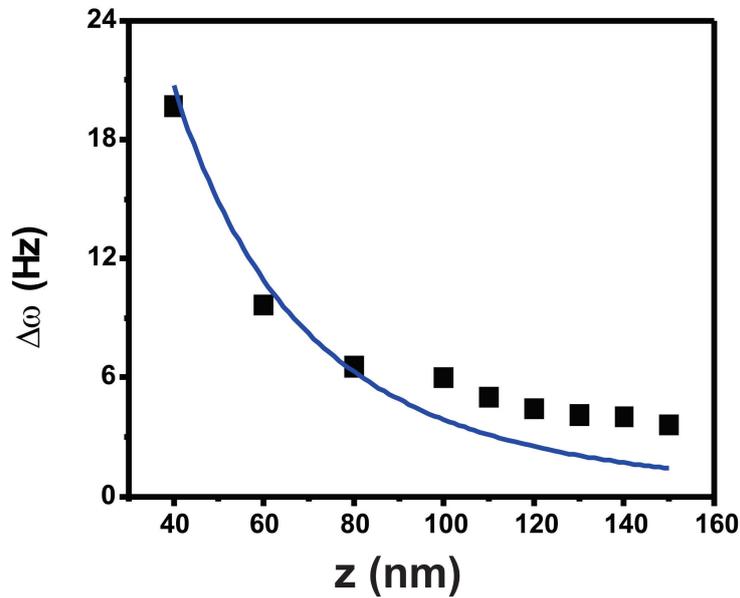


Figura 4.5: Gráfico do deslocamento em frequência $\Delta\omega_R$ como função da distância sonda-amostra (z) para uma tensão fixa de $V_{EFM} = -6$ V. A curva azul indica o melhor ajuste teórico baseado em um modelo descrito em [41], considerando os valores nominais para a espessura e constante dielétrica do substrato e valores medidos (nominal) para a espessura (constante dielétrica) do h-BN.

do substrato e das camadas de nitreto de boro, relativo a 0 V, permanecem parabólicas (figura 4.6(a)). E mais, a resposta elétrica do h-BN, tomando o substrato como referência, também se torna parabólica, não apresentando mais nenhuma assimetria, como mostrado na figura 4.6(b). Vemos no *inset* da figura 4.6(b), que após o tratamento térmico a resposta elétrica do h-BN é maior (um deslocamento em frequência mais negativo no h-BN que no substrato), indicando que a constante dielétrica do h-BN é maior que a constante dielétrica do SiO_x [45].

Resposta elétrica x tensão aplicada: variando a umidade

Realizamos também experimentos de EFM em diferentes condições de umidade relativa (RH - relative humidity). A resposta dielétrica foi medida

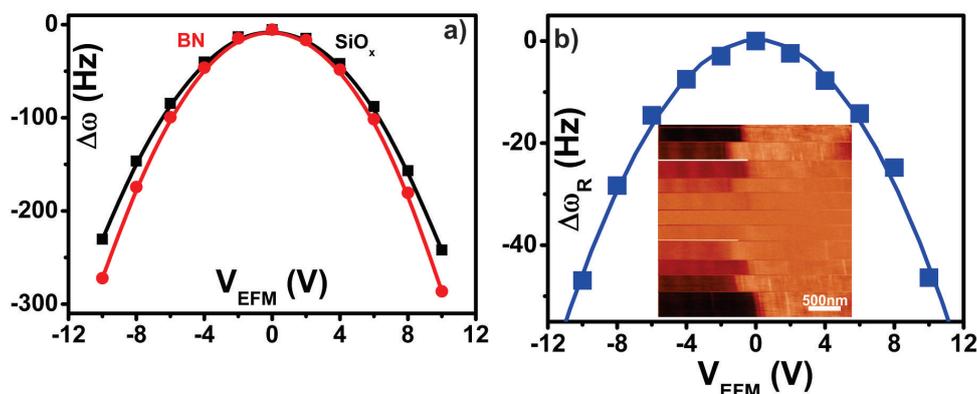


Figura 4.6: (a) Gráfico do deslocamento em frequência $\Delta\omega$ em diferentes tensões para o substrato de SiO_x , relativo a 0 V (curva preta) e para o h-BN, relativo a 0 V (curva vermelha), depois do aquecimento. (b) Gráfico do deslocamento em frequência para o nitreto de boro hexagonal relativo ao substrato ($\Delta\omega_R$), depois do aquecimento. *Inset:* Resposta de EFM da camada de h-BN, depois do aquecimento, com V_{EFM} aplicada na sonda, de -10 a 10 V. A curva em azul é um ajuste parabólico. Escala: 50 Hz.

em função da tensão aplicada e da umidade relativa. As medidas foram realizadas a $RH=60\%$ e $RH=0\%$, que são aproximadamente, os valores limites de operação do nosso equipamento. As imagens da figura 4.7(a) e (b) mostram a resposta elétrica para $V_{EFM} = -8$ V e $V_{EFM} = +8$ V, ambos para 60% . O ambiente foi colocado em $RH=0\%$ usando uma câmara com nitrogênio seco, e as respostas elétricas em $V_{EFM} = -8$ V e $V_{EFM} = +8$ V foram obtidas e são mostradas nas imagens 4.7(c) e (d). Essas imagens mostram claramente a mesma resposta anômala para as camadas de h-BN, indicando que o efeito é independente da umidade ambiente, isto é, da quantidade de água na superfície (máxima em 60% e mínima em 0%).

Deposição de h-BN em HOPG

As camadas de h-BN foram esfoliadas na superfície de Grafite Pirolítico Altamente Orientado (HOPG modelo ZYA, comercializado por NT-MDT). Sendo uma superfície bastante apolar (hidrofóbica), a formação da camada de água confinada entre o h-BN e o HOPG deve ser bastante reduzida. A figura

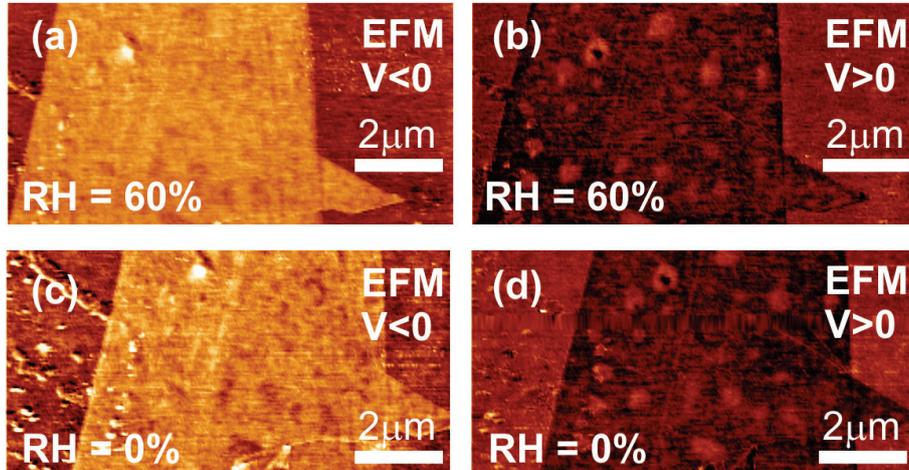


Figura 4.7: Imagens de EFM do floco de h-BN a RH=60% e $V_{EFM} = -8$ V (a) e $V_{EFM} = 8$ V (b). Imagens de EFM do floco a RH=0% e $V_{EFM} = -8$ V (c) e $V_{EFM} = 8$ V (d). Escala das imagens de EFM: 20 Hz.

4.8 mostra a caracterização por EFM dessa amostra. Inicialmente, analisando o *inset* da figura 4.8 vemos um deslocamento em frequência positivo na região da camada de h-BN em comparação com o HOPG, indicando que a constante dielétrica do h-BN é menor que a constante dielétrica do HOPG. Além disso, observando o gráfico para o deslocamento em frequência relativo $\Delta\omega_R \times V_{EFM}$, vemos que o sinal apresenta um comportamento parabólico, indicando uma resposta elétrica convencional para o h-BN, quando depositado em um substrato apolar, como o HOPG.

Medidas no Modo de Capacitância

Como descrito na seção 3.1.4, a detecção da amplitude de oscilação da alavanca oscilando em segundo harmônico ω (que é o dobro da frequência de excitação $\omega_0/2$) permite o estudo das propriedades dielétricas da amostra. Desse modo, se o comportamento anômalo é expresso em termos da diferença entre as constantes dielétrica do h-BN e do substrato, o fenômeno observado deve aparecer também em imagens de segundo harmônico. Realizamos medidas de SCM em condição ambiente, com uma separação sonda amostra na segunda passagem de 10 nm e $V_{AC} = 6$ V.

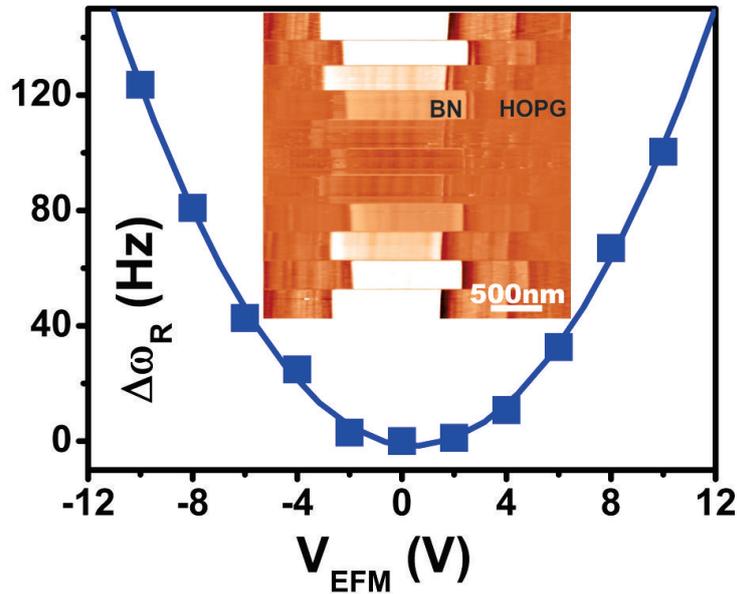


Figura 4.8: Gráfico do deslocamento em frequência para nitreto de boro hexagonal relativo ao substrato de HOPG ($\Delta\omega_R$). A curva em azul é um ajuste parabólico. *Inset:* Resposta de EFM para o h-BN, mostrando um deslocamento em frequência positivo sobre as camadas. Escala: 350 Hz.

As imagens na figura 4.9 mostram a resposta anômala das camadas de h-BN, para dois valores de tensão V_{DC} aplicadas na amostra. Assim como acontece no sinal de EFM em que a tensão de polarização é somente V_{DC} , a resposta anômala aparece nas imagens de SCM quando a tensão passa de positiva para negativa.

A equação genérica para o caso da medida de SCM é dada por $\Delta\omega = BC'''(z)(V_{AC})^2$ (equação 3.5), em que B é uma constante. Nessa equação, o deslocamento em frequência $\Delta\omega$ não é influenciado pelas diferenças de potencial de superfície, que estão presentes no sinal de primeiro harmônico (já que nesse caso $\Delta\omega \propto C'''(z)(V - V_s)^2$ (equação 3.1)), sendo proporcional apenas à derivada segunda da capacitância e a amplitude da tensão V_{AC} . Logo, uma consequência óbvia dessa análise, se o mesmo efeito é observado para $\Delta\omega$ obtido para casos correspondendo a polarização simplesmente DC e a polarização com uma tensão AC, o efeito só pode ser explicado pelo único termo que é comum às duas equações: a derivada segunda da capacitância

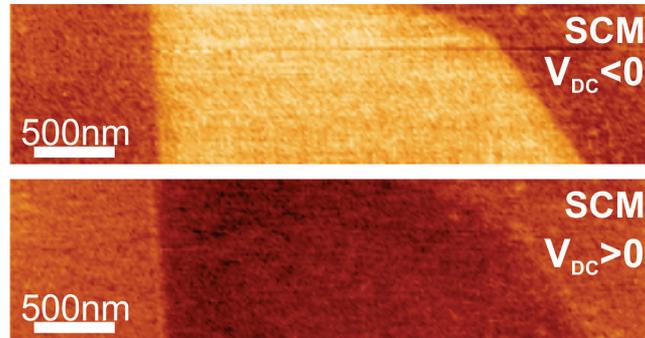


Figura 4.9: Imagem da interface h-BN/substrato usando a técnica de SCM, realizada em condição ambiente, para dois valores de tensão DC aplicada na sonda e $V_{AC} = 6$ V. Escala: 10 mV.

$C''(z)$.

Sobre a Reversibilidade do efeito

Experimentalmente observamos que, depois de aquecimento a 350°C durante algumas horas, a resposta de EFM de h-BN, em comparação com o substrato, torna-se parabólica sem qualquer característica assimétrica (figura 4.6). Em outras palavras, a resposta vai de anômala para convencional. Depois do resfriamento das amostras até a temperatura ambiente, uma camada de água é formada sobre toda a amostra. E, para remover essa camada (e seu efeito), deve-se realizar experimentos no vácuo ou em uma superfície aquecida. Entretanto, acreditamos que essa camada de água na superfície é menos importante para os resultados apresentados do que a camada de água aprisionada entre o h-BN e o substrato.

Em outras palavras, o efeito apresentado não é causado pela água na superfície, mas por uma camada de água interfacial. Assim, a mobilidade (ou a difusão) dessa camada de água interfacial deve ser muitas ordens de magnitude menor que a da água superficial. Como resultado, altas temperaturas (350° , por exemplo) e longos períodos de aquecimento (várias horas) são necessários para remover essa camada de água interfacial. Por outro lado, em temperatura ambiente e depois do aquecimento, essa camada de água interfacial deve precisar de muitas horas (ou até mesmo dias) para se

formar novamente. Ou seja, repetindo o experimento após um certo tempo (uma semana, por exemplo) na mesma amostra que passou pelo tratamento térmico, vemos que o caráter assimétrico da resposta dielétrica do h-BN em relação ao substrato, ou seja, sua resposta anômala, está novamente presente (figura 4.10).

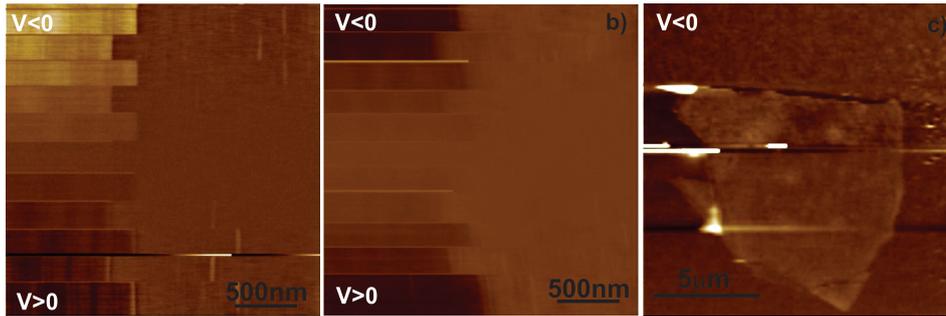


Figura 4.10: Resposta EFM para o mesmo floco de h-BN a) após a esfoliação mecânica, b) após tratamento térmico a 350°C durante 3 hs e c) sete dias após o tratamento térmico, por $V_{EFM} = -6V$, na qual podemos observar o comportamento anômalo, uma vez $\Delta\omega$ é positivo sobre a camada h-BN é positiva em comparação com o substrato de SiO_x . Escala: 100Hz.

Modelo Esquemático

Os resultados experimentais dão bastante suporte para a hipótese da camada de água confinada. Em outras palavras, a origem da resposta anômala seria a presença de uma camada de água interfacial entre o substrato e o h-BN, como mostrado no modelo esquemático da figura 4.11. As interações com o substrato de SiO_x estabilizam a camada dipolar, cuja orientação é a mesma independente do campo externo aplicado. Assim, quando uma tensão positiva é aplicada na sonda (figura 4.11(a)), os campos do h-BN e da camada de água apontam na mesma direção, produzindo uma resposta elétrica convencional. Entretanto, quando uma tensão negativa é aplicada na sonda (figura 4.11(b)), os campos de polarização apontam na direção oposta, diminuindo a resposta geral e dando origem ao efeito observado.

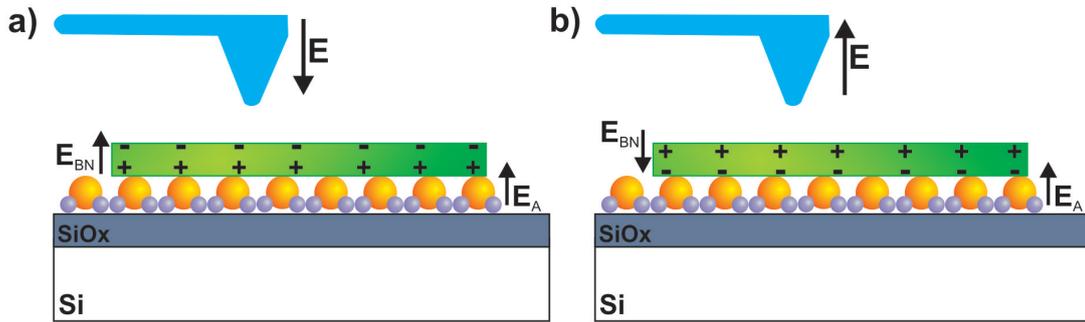


Figura 4.11: Modelo esquemático: uma camada de água confinada está presente entre o nitreto de boro hexagonal (em verde) e o substrato de SiO_x (em cinza). (a) Tensão positiva na sonda e (b) a tensão aplicada é negativa. E_{BN} é o campo de polarização no h-BN e E_A é o campo de polarização da camada de água.

4.3 Resultados Teóricos

No sentido de investigar essa resposta dielétrica anômala das camadas de h-BN, foram realizados cálculos de Dinâmica Molecular *ab initio* dentro do formalismo de pseudopotencial da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [28,31,46]. Esses cálculos foram realizados pelos Professores Mário Mazzoni e Hélio Chacham e pelo aluno de doutorado Matheus Matos, do Grupo de Estrutura Eletrônica do Departamento de Física da UFMG. Essas simulações foram realizadas com um passo de tempo de 0,5 fs, à temperatura constante ($T = 300$ K), usando o esquema de Nosé [33] para garantir que as trajetórias do sistema pertencem ao ensemble canônico.

Consideramos um sistema composto de uma camada de h-BN sobre SiO₂ (quartzo na fase α) na qual a superfície 001 foi reconstruída [47] para eliminar as ligações pendentes e manter os átomos de oxigênio duplamente coordenados com os átomos de silício. Consideramos também a presença de uma fina camada de água entre o h-BN e o SiO₂, que são representadas por 16 moléculas de água que possuem posições iniciais aleatórias. A supercélula resultante é uma rede de Bravais triangular no plano xy e possui as seguintes dimensões: $10,1 \text{ \AA} \times 20,2 \text{ \AA} \times 25,0 \text{ \AA}$ (figura 4.12). Dado esse modelo, é possível explicar a resposta elétrica anômala do nitreto de boro hexagonal

com a hipótese de que as interações com a superfície do substrato estabilizam a camada dipolar (formada pelas moléculas de água), cuja direção é a mesma independente da direção do campo externo aplicado. Por consequência, um campo interno estável é criado que mascara a resposta elétrica do nitreto de boro hexagonal.

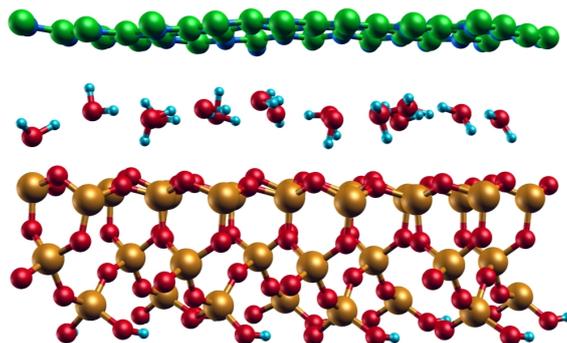


Figura 4.12: Nitreto de boro hexagonal sobre uma camada de SiO_2 (quartzo-fase α) em que a superfície 001 foi reconstruída. A fina camada de água entre o h-BN e o substrato está representada por 16 moléculas de água.

Os gráficos na figura 4.13(a) mostram a evolução temporal da média da componente vertical resultante (direção z) $\langle P_z \rangle$ do momento de dipolo camada da água para simulações correspondentes a três valores de campo elétrico aplicado: $E = 0 \text{ V/\AA}$, $E = 0,05 \text{ V/\AA}$ e $E = -0,05 \text{ V/\AA}$ (linhas preta, vermelha e laranja, respectivamente). O momento de dipolo resultante na direção z , indicado pelas linhas horizontais, é negativo em todos os casos. Revertendo a direção do campo elétrico aplicado não reverte a direção da camada dipolar, confirmando a importância das interações com o substrato na definição da orientação de p_z .

Outros detalhes relacionados a esse comportamento são mostrados nas figuras 4.13(b) e (c), que mostram, respectivamente, a distribuição angular do momento de dipolo $P(\cos \phi)$ e a distribuição das distâncias verticais entre os átomos de oxigênio e o substrato. A figura 4.13(b) mostra que, para campos não nulos, picos em $P(\cos \phi)$ aparecem no intervalo de $-1 < \cos \phi < 0$, que corresponde a uma componente p_z negativa. Para o caso de campos não-nulos, a figura 4.13(c) indica que as moléculas de água tendem a se arrajar em uma configuração planar, já que a distância vertical média entre os átomos

de oxigênio e o substrato tem um pico em $2,5 \text{ \AA}$.

O caso de campo $E = 0 \text{ V/\AA}$ é um pouco distinto: a figura 4.13(b) apresenta uma forma mais simétrica em torno de $\cos\phi=0$, o que leva a um p_z próximo de zero, mas ainda assim negativo. A razão para esse comportamento pode ser entendido na figura 4.13(c): sem o campo, existe um platô na curva para a distância média entre os átomos de oxigênio e o substrato, isso é, as moléculas de água formam aglomerados fora do plano, nas quais as interações água-água competem com as interações água-substrato.

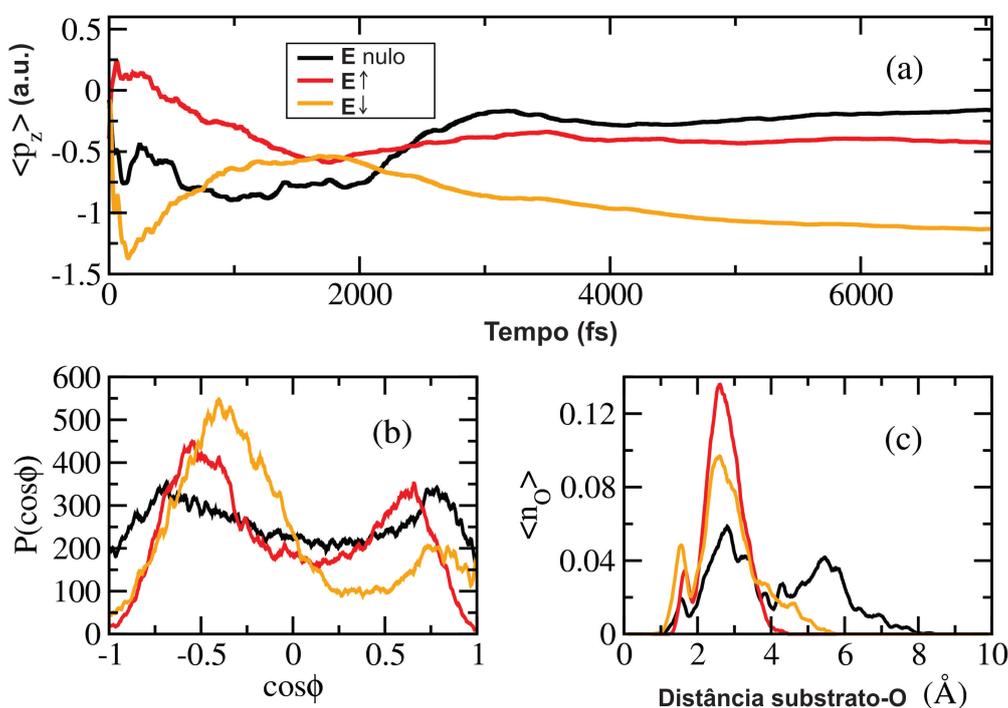


Figura 4.13: (a) Evolução temporal da componente vertical (direção z) do momento de dipolo da camada de água, para três valores de campo aplicado: $E = 0 \text{ V/\AA}$, $E = 0,05 \text{ V/\AA}$ e $E = -0,05 \text{ V/\AA}$ (curvas preta, vermelha e laranja, respectivamente). (b) Distribuição angular do momento de dipolo $P(\cos\phi)$, em que ϕ é o ângulo entre o momento de dipolo da água e o eixo z e (c) distribuição das distâncias verticais entre os átomos de oxigênio e o substrato. Conversão: 1 a.u. = 2,5416 Debye

De maneira geral, o tempo total de uma simulação de dinâmica molecular *ab initio* nesse contexto é restrito a poucos picosegundos. Assim, não espera-

mos ver reconstruções complexas, tal como a formação de grupos silanol na interface água-SiO₂. Além disso, no experimento, o SiO_x é um material policristalino ou amorfo, e a estrutura escolhida é um modelo para representar as interações que ocorrem no caso real. Vale ressaltar ainda que o valor usado para o campo elétrico é um limite superior quando comparado com o campo elétrico experimental. Uma estimativa do campo elétrico em uma sonda de EFM em uma geometria semelhante que o experimento leva ao valor $E = 0,005 \text{ V/\AA}$ [48]. Assim, mais modelos realistas para a superfície [49] sujeitos a campos elétricos mais fracos levam a interações ainda mais fortes entre a água e o substrato, reforçando os nossos resultados.

É importante ressaltar também que o mesmo efeito estrutural é esperado se a camada de h-BN for substituída por uma camada de grafeno. Entretanto, o efeito não é observado experimentalmente [50], pois os efeitos de blindagem serão sempre dominantes na resposta elétrica do grafeno, devido a sua natureza metálica. Além disso, a substituição do substrato de SiO_x por outro que não interage muito com a água não estabilizaria a camada dipolar, em acórdância com os resultados experimentais para o h-BN sobre o HOPG (figura 4.8). Um outro ponto importante é que o efeito não deve aparecer em experimentos no qual somente o substrato está presente, já que na ausência do h-BN, a camada de água pode ser mais espessa e as ligações de hidrogênio entre água-água podem enfraquecer as interações água-substrato. Os resultados da figura 4.3(a) corroboram essa afirmação, já que o substrato apresenta uma resposta elétrica padrão. Em outras palavras, uma fina camada de água confinada é necessária para que o efeito ocorra.

4.4 Conclusões

Nesse capítulo apresentamos a caracterização elétrica de nitreto de boro hexagonal esfoliado sobre substrato de SiO_x. Apresentamos evidências experimentais e teóricas para um comportamento assimétrico da resposta dielétrica de camadas de nitreto de boro hexagonal. Essa resposta assimétrica pode ser interpretada como comportamento anômalo da constante dielétrica do h-BN para diferentes polaridades de campo elétrico aplicado por uma

sonda de EFM. Este fenômeno é observado em qualquer floco h-BN, independentemente da sua espessura. Além disso, mostramos também que experimentos realizados em amostras que passaram por um tratamento térmico em altas temperaturas e por um tempo longo, apresentam o resultado convencional para resposta elétrica, com a constante dielétrica do h-BN sendo maior que a do substrato de SiO_x . Vimos, também, evidências da reversibilidade do efeito.

A partir de simulações de primeiros princípios, mostramos que as moléculas de água confinadas entre as camadas de BN e o substrato interagem com a superfície formando uma camada dipolar estável, cujo o campo elétrico é independente da tensão externa aplicada. Essa camada de água interfacial (do tipo *ice-like*, segundo as simulações) gera um campo elétrico interno estável que é responsável por mascarar a resposta elétrica do nitreto de boro hexagonal.

Em outras palavras, a resposta anômala observada seria uma consequência macroscópica de um efeito de água confinada. Dada a sua natureza universal, esse efeito deve desempenhar um papel não negligenciável sobre as propriedades de transporte elétrico dos dispositivos baseados em h-BN, como por exemplo, influenciar na eficácia de transistores de efeito de campo de junções h-BN/grafeno operando em condições ambientes.

Capítulo 5

Nanoestruturas cristalograficamente orientadas sobre nitreto de boro hexagonal

Apresentamos os primeiros resultados de corte em camadas de nitreto de boro hexagonal usando nanopartículas metálicas como "nano tesouras". Além disso, como consequência direta do processo de corte, apresentamos a deposição de nanoestruturas cristalograficamente orientadas sobre as camadas de h-BN. Essas estruturas, assim como os cortes, seguem direções muito bem definidas, indicando alguma influência do substrato de nitreto de boro hexagonal na formação das estruturas.

5.1 Motivação

A idéia inicial desse projeto era tentar reproduzir, nas camadas de nitreto de boro hexagonal, os cortes cristalográficos demonstrados para o grafeno [51–54] usando diversas partículas metálicas como "nano tesouras".

Esses cortes foram tentados em grafeno com o objetivo de obter nanofitas. As nanofitas são estruturas contendo uma alta razão comprimento/largura e as suas bordas (que podem ser *zigzag* ou *armchair*) possuem um papel importante na determinação de suas propriedades eletrônicas [13]. Podemos citar algumas das técnicas que têm sido empregadas na tentativa de obter essas nanofitas de grafeno: oxidação anódica [55,56], abertura de nanotubos multicamadas através de intercalação [57] ou em um processo usando uma fase gasosa seguida de uma fase líquida [58] e os cortes usando nanopartículas metálicas, como o níquel [51,52], ferro [53] e prata [54].

O método de corte usando nanopartículas metálicas mostrou um grande potencial científico por ser a única forma até o momento de fabricação de nanofitas de grafeno com larguras menores que 10 nm e que apresentam bordas perfeitamente *zigzag*. No caso de estruturas de carbono, esse processo de corte ocorre através da reação de hidrogenação do carbono catalisada pelas nanopartículas. Os átomos de carbono são capturados pelas nanopartículas, reagem com H_2 da atmosfera e produzem metano. Essas nanopartículas, que nucleiam preferencialmente nas bordas das folhas, se deslocam cortando os grafenos em uma única direção cristalográfica (figura 5.1).

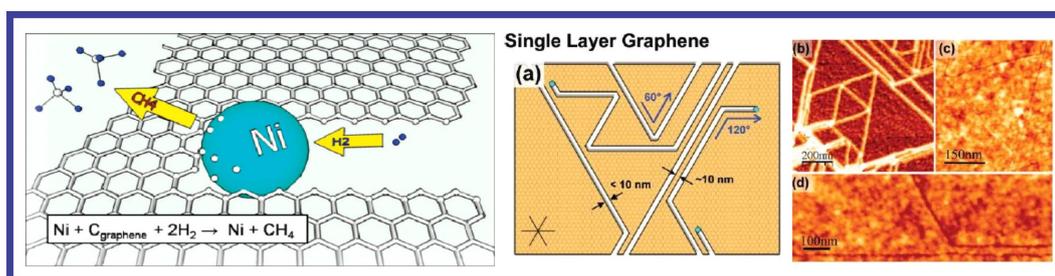


Figura 5.1: Figura obtida em [51], mostrando um esquema do processo de hidrogenação catalítica e os cortes em camadas de grafeno usando nanopartículas de níquel.

5.2 Detalhes Experimentais

5.2.1 Preparação de Amostras

As amostras de nitreto de boro hexagonal foram preparadas pelo processo de esfoliação mecânica [2], em substratos de silício dopado com cobertura de 300 nm de óxido de Si, usando pó comercial de nitreto de boro hexagonal (Sigma Aldrich).

Nanopartículas Metálicas

Realizamos testes com nanopartículas de três diferentes metais: níquel, prata e platina. A escolha desses metais se deve a dois motivos principais: no caso do níquel, existem muitos artigos na literatura descrevendo o processo de síntese de nanotubos de BN usando compostos metálicos de níquel como catalizador [59,60]; já no caso da prata e da platina, a escolha foi devido a disponibilidade dos sais precursores dessas nanopartículas.

- *Nanopartículas de Níquel:*

Como apresentado em [51], usamos uma solução aquosa de cloreto de níquel (NiCl_2), na concentração de 2,4 mg/mL. Essa solução é depositada nas amostras de h-BN via *spin coating*, a uma velocidade de cerca de 1800 rpm, por 60 segundos. As amostras foram então aquecidas a 90° C, por 10 minutos, para evaporar a água.

- *Nanopartículas de Prata:*

Para a produção das nanopartículas de prata, utilizamos o método desenvolvido em [61]. Nesse processo, as nanopartículas são reduzidas por uma sonda de SPM a partir de íons metálicos imersos em uma matriz polimérica. Uma solução contendo um polímero (nesse caso, PVP - polivinilpirrolidona) mais o precursor metálico (AgNO_3) foi depositada via *spin coating* na superfície da amostra que é posteriormente aquecida a temperatura de 70° C em uma placa quente. A sonda condutora de AFM varre uma área bem pequena (1 nm²) oscilando bem

próxima a superfície enquanto uma diferença de potencial é aplicada entre a sonda e o substrato condutor, induzindo assim a formação das nanopartículas.

- *Nanopartículas de Platina:*

A solução contendo o precursor das nanopartículas de platina foi depositada nas amostras de h-BN pela aluna Luciana Cambraia do Laboratório de Nanomateriais da UFMG. A solução de Hidrogenhexachloro Platinato (IV) 8WT% em H₂O, uma espécie de cloreto de platina em água, é comprada pronta nessa concentração. Porém, esse cloreto é passado para o tolueno e essa solução em tolueno é diluída (cerca de 50×) para que se formem poucas partículas. A solução é depositada nas amostras via *spin coating*.

Processo de corte/crescimento

Uma vez que as soluções contendo as nanopartículas estão depositadas sobre as amostras de nitreto de boro hexagonal, usamos o protocolo de corte estabelecido por [51]: as amostras são levadas a um CVD a 1000°C com fluxo de 850:150 de Ar:H₂ por 25 min. Os melhores resultados foram obtidos para amostras aquecidas e resfriadas lentamente (50° C/min). Para o caso do Ni e Pt, uma etapa anterior adicional é necessária para ocorrer a formação das nanopartículas. As amostras contendo a solução de níquel devem ficar a 500° C por 20 minutos; já as amostras de platina, permanecem 20 minutos a 200° C.

5.2.2 Resultados e Discussões

Nas primeiras tentativas de obter os cortes, realizamos os experimentos com as nanopartículas de prata. A primeira etapa do processo consiste em testarmos a solução de PVP+AgNO₃ em um substrato de SiO_x/Si, para testar as condições do filme depositado e os parâmetros que serão utilizados no processo de redução das nanopartículas. Depois que o processo de redução

está otimizado no substrato limpo, fizemos a redução das nanopartículas perto dos flocos de h-BN que foram previamente escolhidos. As amostras são lavadas com água deionizada e levadas ao CVD para os cortes. As imagens da figura 5.2 mostram a topografia de *few-layers* de nitreto de boro hexagonal após passarem pelo forno CVD.

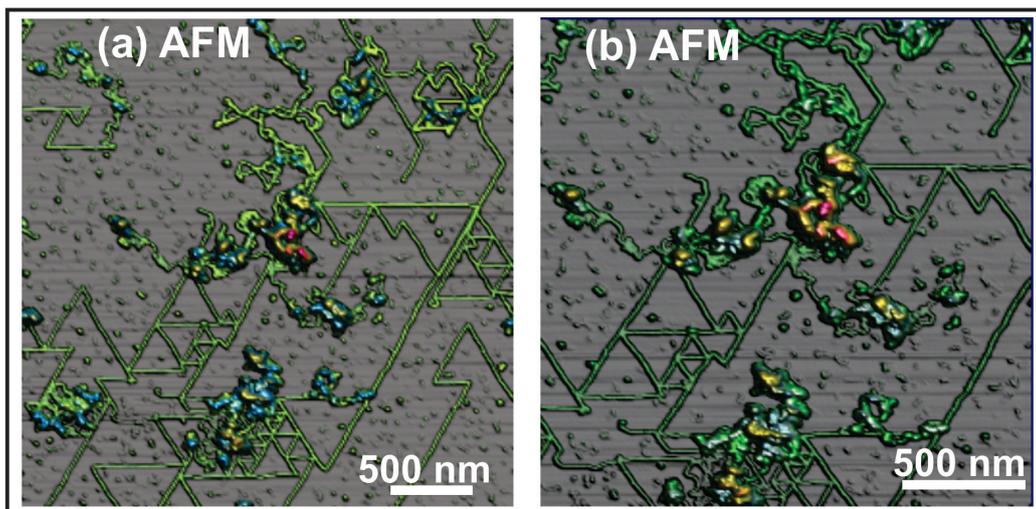


Figura 5.2: Imagem de topografia 3D mostrando as estruturas formadas nas camadas de nitreto de boro hexagonal depois do tratamento no CVD com nanopartículas de prata. Escala em z: 150 nm

Como pode ser observado na figura 5.2, depois do tratamento, houve a formação de estruturas seguindo padrões muito bem organizados. Porém, se tomarmos um perfil dessa imagem (figura 5.3), vemos que essas estruturas são mais altas que o substrato, ou seja, ao invés de cortes, temos a presença de material depositado sobre as camadas de h-BN. Vemos que as estruturas formadas são razoavelmente finas e possuem ângulos bastante definidos, formando triângulos, linhas paralelas, ziguizagues.

A formação desse mesmo tipo de nanoestrutura foi também observada usando as nanopartículas de platina e de níquel. Na figura 5.4 temos exemplos de imagens de *few-layer* de h-BN que foi levada ao CVD com a solução de platina. Como a solução de platina utilizada estava bastante diluída, notamos a formação de poucas nanoestruturas. Nessa figura, podemos observar também a formação dessas estruturas sobre o substrato, na borda de um floco

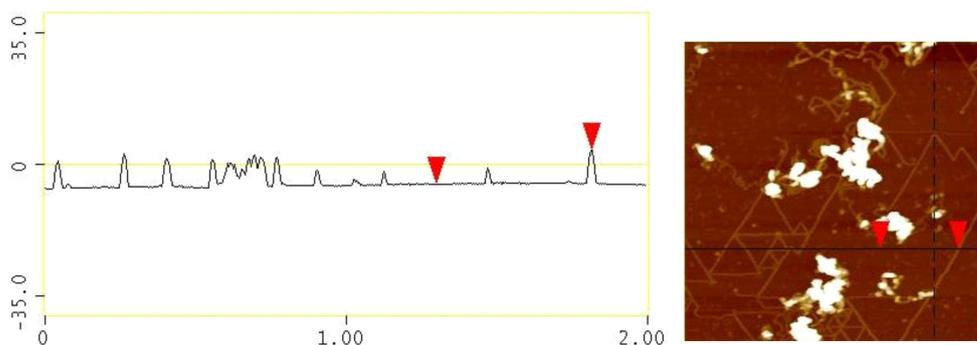


Figura 5.3: Perfil em uma linha da imagem 5.2(b) na qual podemos ver a deposição de material nas camadas de nitreto de boro hexagonal.

de h-BN.

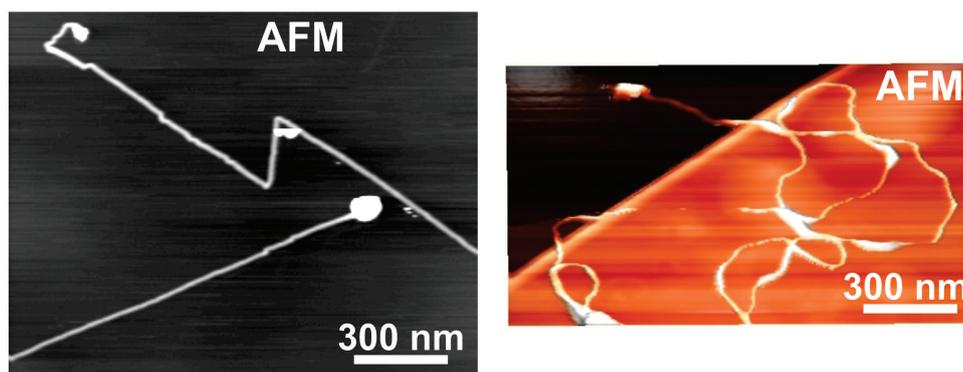


Figura 5.4: Imagens de topografia de *few-layers* de h-BN que foram ao CVD com a solução de platina. Escala em z: 25 nm.

Já na figura 5.5 vemos a formação das nanoestruturas em amostras com a solução de níquel. Novamente, as nanoestruturas se apresentam em um padrão bastante organizado, seguindo direções retas e sofrendo reflexões e desvios sempre mantendo ângulos bem definidos.

Porém, essas amostras também possuem maior quantidade de material aglomerado, dificultando, por vezes, a visualização das estruturas formadas nas imagens de topografia. Por esse motivo, usamos as imagens de Microscopia de Contraste de Fase (PCM - Phase Contrast Microscopy) para caracterizar as estruturas, já que essas imagens permitem identificar as regiões distintas da amostra. Analisando as imagens de Contraste de Fase (figura

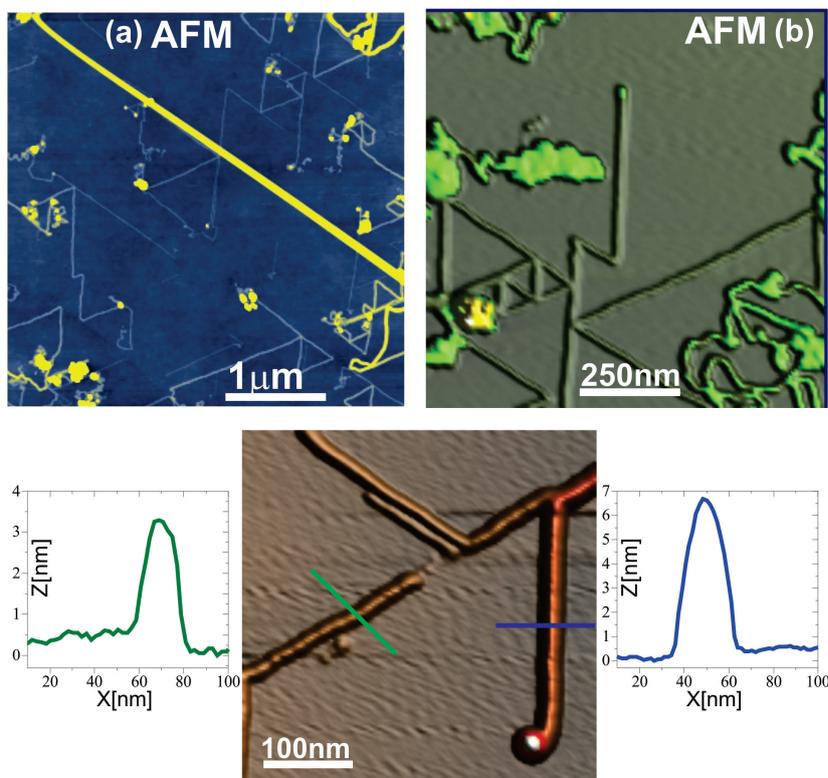


Figura 5.5: Diversas imagens de topografia, mostrando as estruturas formadas nas camadas de nitreto de boro hexagonal depois do tratamento no CVD com nanopartículas de níquel. Escala em z: 25 nm (esquerda) e 15 nm (direita). Temos também o perfil de duas estruturas diferentes, mostrando que em uma mesma região, podemos ter objetos com alturas diferentes. Escala em z: 10 nm.

5.6), vemos que além de formar as nanoestruturas depositadas sobre as camadas, havia outra estrutura apresentando um contraste de fase diferente, mais claro em relação ao substrato de h-BN.

Fazendo imagens de topografia nessas regiões, vemos a presença de cortes cristalográficos nas camadas de h-BN (figura 5.7). Esses cortes também se formam em ângulos bem definidos e são bastante finos. Em alguns casos, podemos ver as estruturas depositadas bem próxima dos cortes, além de vermos regiões em que esses cortes aparentemente se cruzam.

No sentido de iniciar a caracterização dessas estruturas, fizemos análises

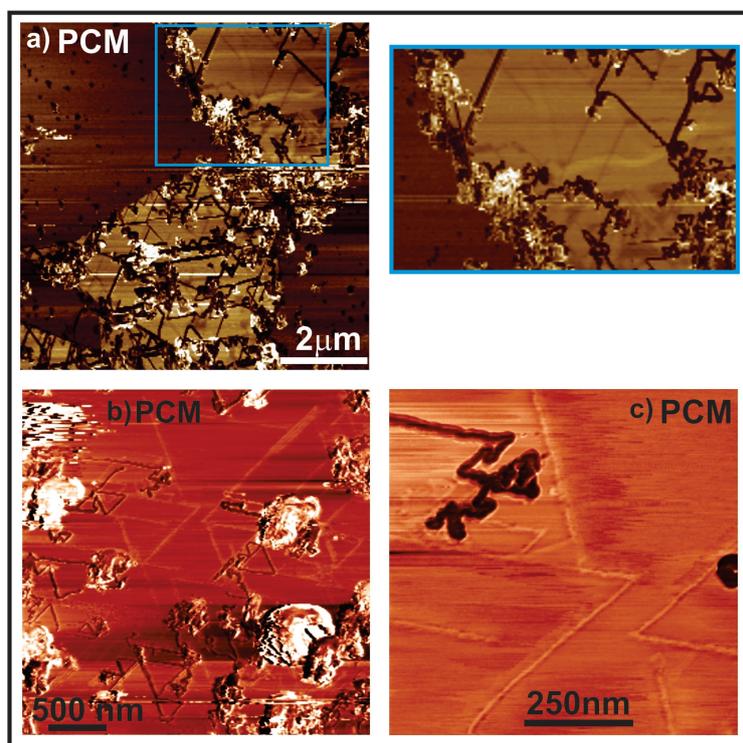


Figura 5.6: Imagens de Contraste de Fase, evidenciando a diferença de contraste entre as estruturas depositadas (aparecem com contraste mais escuro que o h-BN) e os cortes (contraste mais claro que o h-BN).

das alturas das nanoestruturas formadas e dos ângulos nas quais ela ocorre. Na figura 5.8 (a), vemos um histograma com a distribuição de altura das estruturas analisadas. Vemos que a distribuição tem um pico entre 3 e 6 nm, o que pode dar um indicativo do tipo de estrutura formada. Já na figura 5.8 (b), temos a distribuição dos ângulos θ_R de desvio das estruturas. O ângulo (θ_R) é definido como o ângulo que a partícula faria se continuasse o trajeto em uma trajetória retilínea, ou seja, devemos pegar 180° menos o ângulo interno, que foi medido nas imagens de AFM. Pela contagem dos desvios nos caminhos, vemos que ângulos em torno de 120° são os que ocorrem mais. De fato, se analisarmos a estrutura do nitreto de boro hexagonal, esses ângulos de 120° além de preservarem a orientação cristalográfica das estruturas sobre as camadas de h-BN também temos que rotações de 120° nos hexágonos levam átomos de B em B (ou de N em N). Porém, não sabemos se a direção é *zigzag*

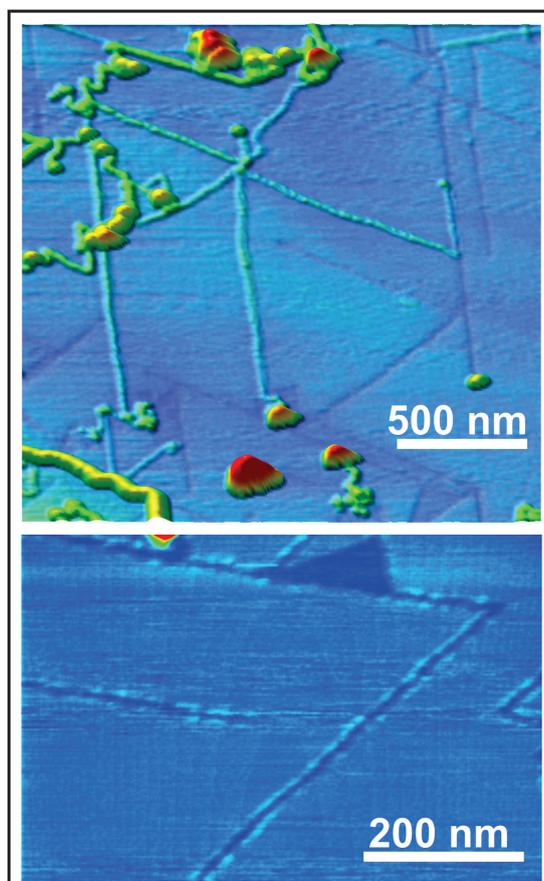


Figura 5.7: Imagem de topografia de cortes em camadas de nitreto de boro hexagonal. Nessas imagens, podemos notar que esses cortes também se formam em ângulos bem definidos e são bastante finos. Podemos ver as estruturas depositadas bem próxima dos cortes. Escala em z: 10 nm.

ou *armchair*. Uma maneira de tentar elucidar a direção do crescimento ou dos cortes, é usando a deposição de monocamadas de ácido fosfônico sobre o h-BN, em um trabalho em colaboração com a aluna de doutorado Mariana Prado, do Laboratório de Nanoscopia. Já foi mostrado para o grafeno [62], que essas monocamadas de moléculas se depositam em uma direção preferencial, nesse caso, *armchair*. Estudos preliminares mostram que o mesmo ocorre no caso do nitreto de boro hexagonal, o que pode permitir definirmos a direção de crescimento das estruturas.

Estruturas similares a essas foram demonstradas recentemente em amos-

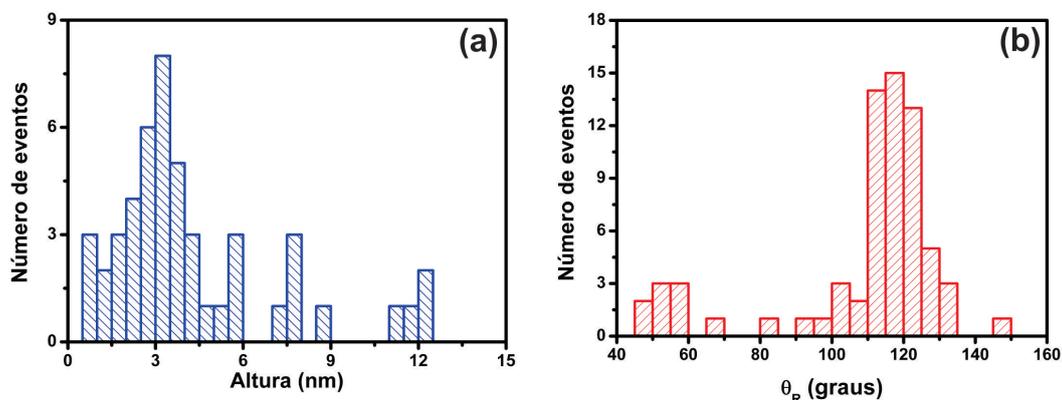


Figura 5.8: (a) Histograma mostrando a distribuição de alturas das estruturas formadas no nitreto de boro hexagonal, usando nanopartículas de Ni. (b) Histograma da distribuição dos ângulos θ_R de desvio das estruturas. O ângulo (θ_R) é definido como o ângulo que a partícula faria se continuasse o trajeto em uma trajetória retilínea.

tras de grafeno, sendo caracterizadas como nanotubos de carbono formados sobre *few-layers* de grafeno [63], em que foram depositadas nanopartículas níquel e sem que nenhuma fonte de carbono extra fosse utilizada. Esses nanotubos apresentam padrões bem definidos sobre grafeno de poucas camadas, preferencialmente na direção *armchair*, indicando um crescimento definido pelo caminho que a nanopartícula faz sobre as camadas. Esse crescimento ocorre porque a nanopartícula fica supersaturada de carbono em seu interior e esse carbono é expelido pela nanopartícula, formando os tubos.

Um ponto importante é que ainda não conseguimos realizar caracterizações que nos permitam identificar a composição química dessas estruturas. Uma das perspectivas futuras desse trabalho é a realização de medidas de EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*), que nos fornece informações sobre a composição química e os tipos de ligações presentes nas amostras. Essas medidas devem ser realizadas no Inmetro, em colaboração com o Dr. Bráulio Archanjo.

Até o momento, observamos esses cortes somente nas amostras com partículas de Ni. Além disso, para a solução aquosa de NiCl_2 com concentração de 2,4 mg/mL, temos uma presença muito maior de nanoestruturas depositadas do que cortes. De fato, como mostrado em [51], a concentração de

nanopartículas formadas é determinante para a ocorrência de cortes e/ou formação dos nanotubos de carbono. Estudos variando a concentração da solução aquosa de NiCl_2 são necessários para determinar as condições mais favoráveis para cada um dos processos. E juntamente com os estudos de concentração, pretende-se estudar o papel de outros parâmetros: tempo de aquecimento das amostras, temperatura em que ocorre o aquecimento e qual a importância da atmosfera de H_2 dentro do CVD.

5.3 Resultados Teóricos Preliminares

Cálculos de primeiros princípios estão sendo realizados pelo Professor Ronaldo Batista, da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) e pelo aluno Matheus Matos, do grupo de Estrutura Eletrônica da UFMG. Nesses cálculos, que são bastante preliminares, estão sendo testadas as interações entre as nanoestruturas estudadas calculando a energia de ligação entre: nanotubos e monocamadas de h-BN, nanofitas e monocamadas de h-BN, e entre monocamadas de h-BN na sua bicamada, em diferentes tipos de empilhamento, seguindo os modelos apresentados em [14]. Essa energia de ligação é definida da seguinte maneira: $E(\text{ligação}) = E(\text{conjunto}) - E(\text{monocamada}) - E(\text{estruturas})$. Nesse caso, *conjunto* significa nanotubos/fitas/BN + monocamada de BN. Dessa forma, $E(\text{conjunto})$ deve ter uma energia menor (mais negativa) do que a soma das partes. Isso implica em dizer que o sistema "ganhou" uma energia devido a interação das estruturas. Na figura 5.9, temos dois exemplos de estruturas testadas: um nanotubo de BN (18,0) interagindo com h-BN e uma nanofita com borda não passivada, também interagindo com uma monocamada de nitreto de boro hexagonal e ambos para o empilhamento AB [14].

Os resultados preliminares estão apresentados na tabela 5.1, que mostram a energia de ligação para todas as nanoestruturas estudadas relativa ao caso mais estável, para os empilhamentos testados. Os valores apresentados na tabela são positivos por serem relativos ao caso mais estável, para cada uma das estruturas. Nanofitas p e nanofitas np, significam nanofitas com bordas passivadas com hidrogênio e nanofitas não passivadas. Tanto no caso das nanofitas passivadas como não passivadas, o tipo de empilhamento inicial

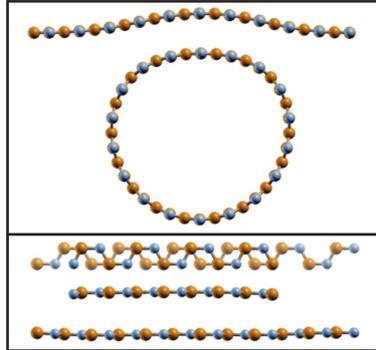


Figura 5.9: Nanotubo (18,0) e nanofitas de h-BN não passivadas interagindo com a monocamada de BN para um empilhamento do tipo AB [14].

AA não se manteve. Nesse caso, a estrutura evoluiu para o empilhamento AB mais estável nos dois casos.

Essa tabela mostra que as nanofitas são as estruturas que apresentam maior diferença de energia de ligação entre o caso mais estável e os outros casos testados, ou seja, existe uma probabilidade grande de, se as estruturas formadas forem nanofitas, o tipo de empilhamento é o AB e, por isso, privilegia os ângulos de 120° . Nos outros casos, como as diferenças são pequenas, existe a probabilidade de todos os empilhamentos serem igualmente prováveis e esses casos não privilegiariam os ângulos de 120° .

empilhamento	bicamada (meV)	nt (10,0) (meV/Å)	nt (18,0) (meV/Å)	nanofita p (meV/Å)	nanofita np (meV/Å)
AA'	1.3	1.38	11.57	17.71	21.52
AA	2.9	9.55	9.65	2.85	3.07
A'B	1.4	3.56	5.33	16.53	14.43
AB'	0.9	0.00	0.00	11.56	11.69
AB	0.0	2.05	3.52	0.00	0.00

Tabela 5.1: Energia de ligação para todas as nanoestruturas estudadas relativa ao caso mais estável, para os empilhamentos testados [14]. Nanofitas p e nanofitas np, significam nanofitas com bordas passivadas com hidrogênio e nanofitas não passivadas.

5.4 Conclusões

Baseado nos resultados já obtidos, vemos que a criação de cortes cristalográficos usando nanopartículas metálicas é possível também em camadas de nitreto de boro hexagonal. Porém, mais interessante que a presença desses cortes, é a formação de estruturas organizadas em um mosaico cristalográficamente orientado sobre as camadas. As estruturas parecem ser resultado das nanopartículas que difundem depositando o material. Essas estruturas, com alturas entre 3 e 6 nm, seguem direções retas e sofrem reflexões e desvios mantendo ângulos predominantemente de 120° , que preservam a direção cristalográfica sobre as camadas de h-BN. Outros experimentos ainda são necessários para elucidar a composição química e os mecanismos de formação dessas estruturas.

Apêndice A

Lista de Publicações

- G Glionna, C K Oliveira, L G Siman, H W Moyses, D M U Prado, C H Monken, O N Mesquita, *"Tomography of fluctuating biological interfaces using defocusing microscopy"*.
Applied Physics Letters **94** 193701 (2009).
 - C K Oliveira, M J S Matos, M S C Mazzoni, H Chacham and B R A Neves, *"Anomalous response of supported few-layer hexagonal boron nitride to DC electric fields: a confined water effect?"*
Nanotechnology **23** 175703 (2012)
doi:10.1088/0957-4484/23/17/175703
 - A P Barboza, C K Oliveira, T Fernandes, E Ferreira, B Archanjo, R Batista, A de Oliveira, H Chacham and B Neves, *"Dynamic negative compressibility of few-layer graphene, h-BN and MoS₂"*.
Nano Letters **12** 2313 (2012)
DOI: 10.1021/nl300183e
-

Apêndice B

Perspectivas

- Caracterização química e da direção de crescimento de nanoestruturas organizadas em camadas de nitreto de boro hexagonal.

Esse projeto pretende realizar medidas de EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*), para caracterizar a composição química e os tipos de ligações presentes nas amostras nas nanoestruturas formadas sobre as camadas de h-BN. Essas medidas devem ser realizadas no Inmetro, em colaboração com o Dr. Bráulio Archanjo. Além disso, pretende-se caracterizar as direções de crescimento das nanoestruturas através da interação do h-BN com monocamadas de ácido fosfônico, nesse caso, o OPA (ácido octadecilfosfônico) em uma colaboração com as alunas de doutorado Mariana Prado do Laboratório de Nanoscopia e Regiane do Nascimento do Grupo de Estrutura Eletrônica.

- Estudo das condições de crescimento de nanoestruturas e do processo de catálise por nanopartículas metálicas em camadas de nitreto de boro hexagonal.

Pretende-se entender o processo de crescimento das nanoestruturas ou dos cortes cristalograficamente orientados sobre as camadas de nitreto de boro hexagonal. Estudos com a concentração das nanopartículas, o tipo de nanopartícula e o tempo de processo serão realizados para investigarmos quais as condições de crescimento e quais as condições de corte das camadas.

- Estudo da transição isolante-metal em camadas de nitreto de boro hexagonal induzida por compressão à temperatura ambiente.

O objetivo é caracterizar uma transição isolante-metal induzida por compressão por uma sonda de AFM, à temperatura ambiente, em camadas de nitreto de boro hexagonal. Cálculos por primeiros princípios indicaram uma rehibridização nas multicamadas de h-BN que poderia levar à obtenção de uma nova estrutura de h-BN, desta vez com propriedades metálicas. Esses cálculos foram realizados pelo Grupo de Estrutura Eletrônica do DF/UFMG. Esse efeito pode ser caracterizado através do processo de injeção de carga com a compressão usando a ponta de EFM, em um processo similar ao apresentado em trabalhos anteriores para o grafeno [37]. A eficiência do processo de injeção deve aumentar com a pressão, mostrando a diminuição do gap de energia das camadas de h-BN.

- Fotocatálise de camadas de grafeno usando filmes de TiO_2 produzidos por ALD

Pretende-se desenvolver uma nova metodologia para criação de nanofitas de grafeno usando um processo de fotocatalise baseada em óxido de titânio. A mudança que estamos propondo é usar uma máscara com filmes de TiO_2 crescido usando a técnica de ALD (Atomic Layer Deposition) [64] e recoberto por um filme de Mo. Os padrões serão desenhados no filme de Mo através da Nanolitografia por Oxidação Anódica, formando MoO_x , que é solúvel em água, deixando exposto o filme de TiO_2 que será responsável pelos cortes nas amostras de grafeno, quando o conjunto é exposto à radiação ultravioleta [65,66]

- Caracterização de compostos de DNA+fármacos usando Microscopia de Varredura por Sonda

O objetivo desse trabalho é estudar as mudanças morfológicas e mecânicas causadas pela interação de fármacos com a molécula de DNA. Uma das principais motivações é estudar fármacos com a propriedade de formar complexos com o DNA e que induzem a sua condensação e compactação sem que a molécula perca suas funções básicas. Atra-

vés de imagens de topografia e mapas de força das amostras, espera-se mostrar como a interação de diferentes concentrações desses fármacos afeta as características mecânicas da molécula de DNA. Pretendemos começar o estudo usando o fármaco ciclodextrina (CD), para o qual já foi mostrado, a partir de experimentos de pinçamento óptico, um comportamento não usual para o comprimento de persistência do complexo (parâmetro relacionado à rigidez da molécula) em função da concentração de CD [67].

Referências Bibliográficas

- [1] K S Novoselov, D Jiang, F Schedin, T J Booth, V V Khotkevich, S V Morozov, and A K Geim. Two-dimensional atomic crystals. *PNAS*, 102:10451, 2005.
 - [2] K S Novoselov, A K Geim, S V Morozov, D Jiang, M I Katnelson, I V Grigorieva, S VDubonos, and A A Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306:666, 2004.
 - [3] L Liu, Y P Feng, and Z X Shen. Structural and electronic properties of h-bn. *Phys. Rev. B*, 68:104102, 2003.
 - [4] N Alem, R Erni, C Kisielowski, M D Rossell, W Gannett, and A Zettl. Atomically thin hexagonal boron nitride probed by ultrahigh-resolution transmission electron microscopy. *Phys. Rev. B*, 80:155425, 2009.
 - [5] L Song, L Ci, H Lu, P B Sorokin, C Jin, J Ni, A G Kvashnin, D G Kvashnin, J Lou, B I Yakobson, and P M Ajayan. Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers. *Nano Lett.*, 10:3209, 2010.
 - [6] R. Geick, C. H. Perry, and G. Rupprecht. Normal modes in hexagonal boron nitride. *Phys. Rev.*, 146:543–547, 1966.
 - [7] R. S. Pease. An X-ray study of boron nitride. *Acta Crystallographica*, 5(3):356–361, 1952.
 - [8] C R Dean, A F Young, I Meric, C Lee, L Wang, S Sorgenfrei, K Watanabe, T Taniguchi, P Kim, K L Shepard, and J Hone. Boron nitride
-

- substrates for high quality graphene electronics. *Nature Nanotechnology*, 5:722, 2010.
- [9] X Shi, S Wang, H Yang, X Duan, and X Dong. Fabrication and characterization of hexagonal boron nitride powder by spray drying and calcining nitriding technology. *Journal of Solid State Chemistry*, 181:2274, 2008.
- [10] Y Shi, C Hamsen, X Jia, K K Kim, A Reina, M Hofmann, A L Hsu, K Zhang, H Li, Z Juang, M S Dresselhaus, L-J Li, and J Kong. Synthesis of fewlayer hexagonal boron nitride thin film by chemical vapor deposition. *Nano Lett.*, 10:4134, 2010.
- [11] A Lipp, K A Schwetz, and K Hunold. Hexagonal boron nitride: and applications fabrication, properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 5:3, 1989.
- [12] M Engler, C Lesniak, R Damasch, B Ruisinger, and J Eichler. Hexagonal boron nitride applications from metallurgy to cosmetics. *Ceramic Forum International*, 84:49, 2007.
- [13] A Jorio, R Saito, G Dresselhaus, and M Dresselhaus. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*. WILEY-VCH, Weinheim, Germany, 2011.
- [14] R M Ribeiro and N M R Peres. Stability of boron nitride bilayers: Ground-state, interlayer distances, and tight-binding description. *Phys. Rev. B*, 83:235312, 2011.
- [15] D A Bonnell. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*. Wiley-VCH, New York, 2nd edition, 2001.
- [16] R Howland and L Benatar. *A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy*. Park Scientific Instruments, 1996 edition.
- [17] G Binnig, C F Quate, and Ch Gerber. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56:9, 1986.
-

-
- [18] V L Mironov. *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*. The Russian Academy of Sciences; Institute of Physics of Microstructures, Nizhniy Novgorod, 2004.
- [19] P C Braga and D Ricci. *Methods in Molecular Biology, vol. 242: Atomic Force Microscopy: Biomedical Methods and Applications*. Humana Press Inc., Totowa, NJ.
- [20] Q Zhong, D Inniss, K Kjoller, and V B Elings. Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic microscopy. *Surf. Sci. Lett.*, 290:L688, 1993.
- [21] R García and A San Paulo. Unifying theory of tapping-mode atomic-force microscopy. *Ultramicroscopy*, 82:79, 2000.
- [22] R García and A San Paulo. Unifying theory of tapping-mode atomic-force microscopy. *Phys. Rev. B*, 66:041406, 2002.
- [23] R García and A San Paulo. Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping-mode atomic force microscopy. *Phys. Rev. B*, 60(7):4961, 1999.
- [24] Matheus Josué de Souza Matos. Estudo das interações de van der waals no contexto da teoria do funcional da densidade e aplicações em nanoestruturas. Master's thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.
- [25] Joice da Silva Araújo. *Estudo das Propriedades Eletrônicas e Estruturais de Defeitos Topológicos e Fronteiras de Grão em Grafeno por Primeiros Princípios*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.
- [26] Regiane do Nascimento. Funcionalização do grafeno por ácidos fosfônicos: estudos por primeiros princípios. Master's thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.
- [27] P Hohenberg and W Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864, 1964.
-

- [28] W Kohn and L J Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133, 1965.
- [29] Mário Sérgio de C Mazzoni. *Propriedades Eletrônicas e Estruturais de Nanotubos de Carbono*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, 1999.
- [30] F D Di Tolla and M Ronchetti. Applicability of nosé isothermal reversible dynamics. *Phys. Rev. E*, 48(3):1726, 1993.
- [31] J M Soler, E Artacho, J D Gale, A Garcia, J Junquera, P Ordejon, and D Sanchez-Portal. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *J. Phys.: Condens. Matt.*, 14:2745, 2002.
- [32] Daniel V P Massote. Estudo da interação grafeno-moléculas de água: dopagem, defeitos, reibridizações e novos materiais. Master's thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.
- [33] S Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys.*, 81(3):511, 1984.
- [34] L Britnell, R V Gorbachev, R Jalil, B D Belle, F Schedin, A Mishchenko, T Georgiou, M I Katsnelson, L Eaves, S V Morozov, N M R Peres, J Leist, A K Geim, K S Novoselov, and L A Ponomarenko. Field-effect tunneling transistor based on vertical graphene heterostructures. *Science*, 335:947, 2012.
- [35] C Barth, A S Foster, C R Henry, and A L Shluger. Recent trends in surface characterization and chemistry with high-resolution scanning force methods. *Advanced Materials*, 23:477, 2011.
- [36] A P M Barboza, A P Gomes, H Chacham, and B R A Neves. Probing electric characteristics and sorting out metallic from semiconducting carbon nanotubes. *Carbon*, 48:3287, 2010.
- [37] A P M Barboza, M H D Guimaraes, D V P Massote, L C Campos, N M Barbosa Neto, L G Cancado, R G Lacerda, H Chacham, M S C Mazzoni, and B R A Neves. Room-temperature compression-induced diamondization of few-layer graphene. *Advanced Materials*, 23:3014, 2011.
-

- [38] R V Gorbachev, I Riaz, R R Nair, R Jalil, L Britnell, B D Belle, E W Hill, K S Novoselov, K Watanabe, T Taniguchi, A K Geim, and P Blake. Hunting for monolayer boron nitride: Optical and raman signatures. *Small*, 7:465468, 2010.
- [39] M Luna, F Rieutord, N A Melman, Q Dai, and M Salmeron. Adsorption of water on alkali halide surfaces studied by scanning polarization force microscopy. *J. Phys. Chem. A*, 102:6793, 1998.
- [40] S Hudlet, M Saint Jean, C Guthmann, and J Berger. Evaluation of the capacitive force between an atomic force microscopy tip and a metallic surface. *Eur. Phys. J. B*, 2:5, 1998.
- [41] P S O Patricio, L A Cury, G G Silva, and B R A Neves. Electric force microscopy investigation of a meh-ppv conjugated polymer blend: Robustness or frailty? *Ultramicroscopy*, 108:302, 2008.
- [42] W Kim, A Javey, O Vermesh, Q Wang, Y Li, and H Dai. Hysteresis caused by water molecules in carbon nanotube field-effect transistors. *Nano Lett.*, 3:193, 2003.
- [43] Y J Kang, J Kang, and K J Chang. Electronic structure of graphene and doping effect on SiO_2 . *Phys. Rev. B*, 78:115404, 2008.
- [44] D Ziegler, P Gava, J Guttinger, F Molitor, L Wirtz, M Lazzeri, A M Saitta, A Stemmer, F Mauri, and C Stampfer. Variations in the work function of doped single- and few-layer graphene assessed by kelvin probe force microscopy and density functional theory. *Phys. Rev. B*, 83:235434, 2011.
- [45] R Geick, C H Perry, and G Rupprecht. Normal modes in hexagonal boron nitride. *Phys. Rev.*, 146:543, 1966.
- [46] N Troullier and J L Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43:1993, 1991.
- [47] N T Cuong, M Otani, and S Okada. Semiconducting electronic property of graphene adsorbed on (0001) surfaces of SiO_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 106:106801, 2011.
-

-
- [48] E Silva-Pinto and B R A Neves. Electro-mechanical patterning of self-assembled monolayers on insulating substrates. *Nanotechnology*, 16:2923, 2005.
- [49] R H Miwa, T M Schmidt, W L Scopel, and A Fazzio. Doping of graphene adsorbed on the a-sio2 surface. *Appl. Phys. Lett.*, 93:163108, 2011.
- [50] S S Datta, D R Strachan, E J Mele, and A T C Johnson. Surface potentials and layer charge distributions in few-layer graphene films. *Nano Lett.*, 9:7, 2009.
- [51] L C Campos, V R Manfrinato, J D Sanchez-Yamagishi, J Kong, and P Jarillo-Herrero. Anisotropic etching and nanoribbon formation in single-layer graphene. *Nano Lett.*, 9(7):2600, 2009.
- [52] L Ci, Z Xu, L Wang, W Gao, F Ding, K F Kelly, B I Yakobson, and P M Ajayan. Controlled nanocutting of graphene. *Nano Res*, 1:116, 2008.
- [53] S S Datta, D R Strachan, S M Khamis, and A T Charlie Johnson. Crystallographic etching of few-layer graphene. *Nano Lett.*, 8:1912, 2008.
- [54] N Severin, S Kirstein, I M Sokolov, and J P Rabe. Rapid trench channeling of graphenes with catalytic silver nanoparticles. *Nano Lett.*, 9:457, 2009.
- [55] L Weng, L Zhang, Y P Chen, and L P Rokhinson. Atomic force microscope local oxidation nanolithography of graphene. *Appl. Phys. Lett.*, 93:093107, 2008.
- [56] S Masubuchi, M Ono, K Yoshida, K Hirakawa, and T Machida. Fabrication of graphene nanoribbon by local anodic oxidation lithography using atomic force microscope. *Appl. Phys. Lett.*, 94:082107, 2009.
- [57] A G Cano-Marquez, F J Rodríguez-Macías, J Campos-Delgado, C G Espinosa-Gonzalez, F Tristan-Lopez, D Ramirez-Gonzalez, D A Cullen, D J Smith, M Terrones, and Y I Vega-Cantu. Ex-mwnts: Graphene sheets and ribbons produced by lithium intercalation and exfoliation of carbon nanotubes. *Nano Lett.*, 9:1527, 2009.
-

- [58] L Jiao, X Wang, G Diankov, H Wang, and H Dai. Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons. *Nature Nanotechnology*, 5:321, 2010.
- [59] D Golberg, Y Bando, Y Huang, T Terao, M Mitome, C Tang, and C Zhi. Boron nitride nanotubes and nanosheets. *ACS Nano*, 4:2979, 2010.
- [60] O R Lourie, C R Jones, B M Bartlett, P C Gibbons, R S Ruoff, and W E Buhro. Cvd growth of boron nitride nanotubes. *Chem. Mater*, 12:1808, 2000.
- [61] Elisângela Silva Pinto. *Injeção de Carga em Materiais Dielétricos e Produção de Nanopartículas Metálicas por Técnicas de SPM*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.
- [62] M C Prado, R Nascimento, L G Moura, M J S Matos, M S C Mazzone, L G Cancado, H Chacham, and B R A Neves. Two-dimensional molecular crystals of phosphonic acids on graphene. *ACS Nano*, 5:394, 2010.
- [63] D P Hunley, S L Johnson, J K Stieha, A Sundararajan, A T Meacham, I N Ivanov, and D R Strachan. Crystallographically aligned carbon nanotubes grown on few-layer graphene films. *ACS Nano*, 5(8):6403, 2011.
- [64] M Leskela and M Ritala. Atomic layer epitaxy: a valuable tool for nanotechnology? *Nanotechnology*, 10:19, 1999.
- [65] G Williams, B Seger, and P V Kamat. TiO₂-graphene nanocomposites. uv-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide. *ACS Nano*, 2:1487, 2008.
- [66] L Zhang, S Diao, Y Nie, K Yan, N Liu, B Dai, Q Xie, A Reina, J Kong, and Z Liu. Photocatalytic patterning and modification of graphene. *J. Am. Chem. Soc.*, 133:2706, 2011.
- [67] Livia Siman Gomes. Estudo da interação dna-ciclodextrina com a técnica de pinçamento óptico com aplicação em terapia gênica. Master's thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.
-