



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

RODRIGO QUEIROS DE ALMEIDA

MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA EM MATERIAIS CARBONOSOS

FORTALEZA

2013

RODRIGO QUEIROS DE ALMEIDA

**MICROSCOPIA DE VARREDURA POR
SONDA EM MATERIAIS CARBONOSOS**

Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros

FORTALEZA

2013

RODRIGO QUEIROS DE ALMEIDA

MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA EM MATERIAIS CARBONOSOS

Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física.

Aprovada em 06/03/2013

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros (Orientador)
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Bernardo Ruegger Almeida Neves
Universidade Federal de Minas Gerais

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Setorial de Física

A45m Almeida,Rodrigo.
Microscopia de Varredura por Sonda em Materiais Carbonosos
/ Rodrigo Queiros de Almeida. – 2013.
70 p.;il.

Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Centro de Ciências, Fortaleza, 2013.
Área de Concentração: Física
Orientação: Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros

1. Microscopia. 2. Grafeno. 3. Nanotubos de Carbono. 4. Espectroscopia Raman. 5. Dopagem. I.

CDD:CDD 502.82

*Aos Meus Pais
José Almeida e
Maria de Fátima e
e ao meu irmão
Lutiane Almeida.*

AGRADECIMENTOS

- A Deus pela vida.
- Ao Professor Eduardo Bedê Barros pela valiosa orientação, motivação nos momento de indecisão, pelo meu inestimado aprendizado durante nossas conversas, pela sua confiança e amizade;
- Agradeço, de todas as formas, aos meus pais José Almeida e Maria de Fátima por todo amor, empenho, educação, confiança, paciência, respeito e dedicação demonstrada em todas as fazes da minha vida. Ao meu irmão Lutiane Almeida (a Leila Sousa faz parte do pacote) que, como uma bússola, me norteia nessa “longa” jornada acadêmica e me mostra os benefícios advindos da educação e do conhecimento. À eles eu dedico esse trabalho;
- A todo os professores que me possibilitaram chegar até aqui. Aos Profs. Antônio Gomes e Bernardo Neves pela presença na banca de avaliação desse trabalho;
- A todos os amigos do LMA que contribuíram diretamente para realização desse trabalho, em especial ao Daniel Verçosa pelos valiosos ensinamentos e boa vontade mesmo antes do meu ingresso no laboratório, ao Thiago de Melo pela minha iniciação à Microscopia de Força Atômica, Adreij Gadelha pelo suporte nas medidas Raman e nas esfoliações do grafite, José Holanda pela síntese dos nanotubos de carbono, Luciana Magalhães pelos esclarecimentos sobre a técnica de AFM, José Júnior pelo auxílio nas medidas de EFM e pelas amostras de óxido de grafeno, ao Prof. Odair Pastor pelo suporte na preparação das amostras e pelas valiosas conversas. Aos colegas que, de várias formas, me ajudaram Wendel Macedo, José Gadelha, Wellery Nunes, Joel Castro, Rafael Alencar e Carlos Salomão. Aos amigos que me acompanham desde a graduação e que fazem parte dessa caminhada Paulo Henrique Cascavel e César Vinícius. A Gabriela Rocha pelo carinho e companheirismo nas horas difíceis.

RESUMO

O grafeno é definido como uma estrutura cristalina bidimensional, formada por uma rede hexagonal de átomos de carbono, e devido às suas propriedades eletrônicas e estruturais, existe um enorme interesse em investigar as propriedades físicas de materiais originados da modificação química do grafeno. Além disso, o grafeno é a base para todos os alótropos de carbono com estrutura grafitica (hibridização sp^2), podendo ser envolvido de forma esférica, formando os fulerenos (0D), enrolado em uma estrutura cilíndrica conhecida como nanotubos de carbono (1D), ou empilhado, gerando assim, o grafite (3D), ou cortado em fitas gerando os “*ribbons*” (1D). Dentre esses materiais derivados do grafeno, destacam-se os que são sintetizados a partir da oxidação da folha de grafeno, chamados de óxido de grafeno (OG). Esse trabalho foi direcionado à preparação de amostras de nanoestruturas de carbono e a realização de medidas de Microscopia de Varredura por Sonda (SPM), tendo como finalidade, uma melhor compreensão da morfologia e das propriedades físicas desses materiais. Em específico, o escopo desse trabalho foi estudar as características morfológicas de Nanotubos de carbono e as propriedades eletrostáticas do grafeno com o uso das técnicas de SPM. Para isso, analisou-se o comportamento mecânico de Nanotubos de carbono quando sujeitos a compressões radiais usando uma ponta de AFM e os resultados foram, então, comparados com resultados conhecidos na literatura. No que diz respeito ao grafeno, foram realizadas medidas de AFM (Microscopia de Força Atômica), EFM (Microscopia de Força Elétrica) e Espectroscopia Raman em amostras de grafeno puro, grafeno tratado com ácido nítrico e óxido de grafeno. Os resultados foram, então, discutidos e comparados entre si. As amostras de grafeno foram obtidas a partir do método de esfoliação mecânica do grafite e as medidas realizadas em atmosfera ambiente. Dessa forma, os resultados mostraram que o tratamento com ácido nítrico, resultou no desvio no pico da banda G no grafeno e, também, ocasionou uma mudança no comportamento eletrostático nas bordas da amostra, quando comparado ao grafeno puro.

Palavras-chave: Microscopia. Grafeno. Nanotubos de Carbono. Espectroscopia Raman. Dopagem.

ABSTRACT

Graphene is defined as one-dimensional crystal structure, formed by a hexagonal network of carbon atoms, and due to its unique structural and electronic properties, there is a great interest in investigating the physical properties of materials obtained from the chemical modification of graphene. Furthermore, graphene is the basic structural framework for all allotropes of carbon structure graphitic (hybridization sp^2) and may be curled in a spherical shape, forming fullerenes (0D), rolled up into a cylindrical structure known as carbon nanotubes (1D), stacked, thus generating graphite (3D) and cut into stripes thus forming graphene nanoribbons. Among these materials derived from graphene, those that are synthesized from the oxidation of the graphene sheet, called graphene oxide (GO) are set apart. This work was focused on sample preparation of carbon nanostructures and their characterization by means of Scanning Probe Microscopies (SPM) aiming to get a better understanding of the morphology and physical properties of these materials. In particular, the goal of this study was to investigate the morphological characteristics of CNTs and the electrostatic properties of graphene using SPM techniques. For this, we analyzed the mechanical behavior of carbon nanotubes when subjected to a radial compression by using AFM tip and the results were compared with those reported in the literature. Regarding the graphene we measured by AFM (Atomic Force Microscopy), EFM (Electric Force Microscopy) and Raman spectroscopy in pristine graphene, graphene treated with nitric oxide and graphene oxide, and the results were discussed and compared to each other. The graphene samples were obtained by using the exfoliation method of graphite and mechanical measurements performed in ambient atmosphere. The results showed that treatment with nitric acid resulted in peak shift of G band in graphene and also caused a change in the electrostatic behavior of edges of the sample when compared to pristine graphene.

Keywords: Microscopy. Graphene. Carbon Nanotubes. Raman Spectroscopy. Doping.

LISTA DE FIGURAS

- 1 A folha de grafeno (no topo) é considerada a estrutura base para a formação do fulereno (à esquerda), do nanotubo de carbono (no centro) e o grafite (à direita) [10]. p. 15
- 2 Os nanotubos de carbono podem ser do tipo de (a) parede simples (SWCNT) ou (b) paredes múltiplas (MWCNT). p. 16
- 3 Espaço real do grafeno com o módulo dos vetores da rede a_1 e a_2 (painel esquerdo) e a rede recíproca do grafeno (zona de Brillouin) (painel direito) [9]. p. 19
- 4 Relações de dispersão de energia para o grafeno (painel esquerdo). A relação de dispersão de energia dos elétrons nas direções dos pontos de alta simetria do triângulo ΓKM [12]. p. 20
- 5 Estrutura de bandas do grafeno, onde nos pontos K e K' formam os cones de Dirac na zona de Brillouin [9]. p. 21
- 6 Folha de grafeno depositada sobre um substrato de óxido de silício. É possível distinguir o grafeno do substrato pelo contraste ótico existente entre as superfícies [8]. p. 22
- 7 (a) Plano de óxido de grafeno; (b) grupos funcionais carbonila e carboxila das bordas; (c) grupos funcionais hidroxila e epóxido no plano basal do OG. p. 23
- 8 Ilustração da célula unitária de um nanotubo de carbono (4, 2) projetada na folha de grafeno e definida pelo retângulo em destaque [27]. p. 24
- 9 As três classes de nanotubos: armchair (esquerda), zigzag (centro) e chiral (direita). p. 25
- 10 Diagrama de bandas de três nanotubos de carbono: (a) Metálico, (b) semiconductor de *gap* pequeno e (c) semiconductor de *gap* moderado [26]. p. 26

11	Ilustração simplificada de um Microscópio de Força Atômica (adaptado de [31]).	p. 28
12	Ilustração gráfica que representa a variação da força em função da distância ponta-amostra.	p. 29
13	(a) Deflexão do <i>cantilever</i> em função da distância ponta-amostra; (b) Representação das deflexões sofridas pelo <i>cantilever</i>	p. 30
14	A imagem esquerda representa a ponta de AFM presa ao <i>cantilever</i> varrendo a superfície da amostra. A imagem direita mostra a variação da componente Z do em função do deslocamento horizontal x	p. 32
15	Imagem de uma medida de altura em modo contato de um nanotubo de carbono.	p. 33
16	Ilustração de um fotodetector e as regiões (quadrantes A, B, C e D) onde o laser pode atingi-lo e, assim, converter o sinal luminoso eu sinal elétrico.	p. 34
17	Em modo de contato intermitente a sonda oscila em um ciclo periódico de interação ponta amostra, que varia entre força atrativa e força repulsiva. Adaptado de [32].	p. 35
18	Imagem de uma medida de altura em modo <i>tapping</i> de uma grade de calibração, cuja a superfície é formada por um conjunto de estruturas cônicas igualmente espaçadas.	p. 36
19	Ilustração simplificada de uma medida de EFM sobre uma amostra que possui uma distribuição de cargas elétricas não homogênea ao longo do material. Na imagem central, o perfil de altura na superfície da amostra. Na imagem inferior, a medida de EFM mostra a mudança na força devido a interação ponta/amostra.	p. 37
20	Ilustração dos espalhamentos Stokes, anti-Stokes e Rayleigh no espectro Raman.	p. 42
21	Espectro Raman do grafeno, mostrando as bandas D, G e G'.	p. 43
22	(a) Microscópio de Força Atômica; (b) Cabeça do AFM, onde se encontra o laser, o foto diodo, a sonda e a amostra; (c) Sonda (SiN_3) do AFM.	p. 46
23	Imagem ótica de uma folhas de grafeno em um substrato de SiO_2 . O círculo vermelho identifica a amostra de grafeno.	p. 48

24	Imagem de AFM de uma medida de altura em modo contato de nanotubos de carbono depositados em um substrato de Si/SiO_2	p. 50
25	(a) Medida de AFM (contato) em nanotubos de carbono, onde foi desabilitado a varredura lenta (passo da sonda). Pode-se perceber os desvios laterais sofridos pelos nanotubos, conforme o aumento da força. (b) Perfil de altura das regiões de menor força (linha azul) e de maior força (linha vermelha).	p. 50
26	Gráfico da deformação radial $(H_0 - H)$ em função da força aplicada no CNT.	p. 52
27	Gráfico do <i>strain</i> $S = (H_0 - H)/H_0$ sofrido pelos nanotubos de carbono em relação à força aplicada.	p. 52
28	Dependência da quantidade reescalada $Fd^{3/2}(2R)^{-1/2}$ com a deformação radial dos nanotubos s . Imagem obtida na referência [16].	p. 53
29	Relação do fator $S' = (H_0 - H)/H_0^2 = S/H_0$ pela força aplicada no CNT.	p. 54
30	Imagem ótica de uma folha de grafeno destacada pelo círculo vermelho.	p. 55
31	Medida de espectroscopia Raman em grafeno. Os gráficos mostram os picos da banda G para o grafeno puro (A1(0h), curva azul) e para o grafeno tratado (A1(120h), curva vermelha).	p. 56
32	(a) e (c) Medida de EFM grafeno puro (A2(0h)). (b) e (d) Perfil da variação de frequência entre as regiões 1,2 3.	p. 57
33	(a) Medida de EFM na amostra de grafeno tratado A1(120h). A diferença de potencial ponta/amostra foi de +10 V. (b) Sobreposição de três curvas, referentes ao perfil da frequência nas bordas da amostra A1(120h).	p. 58
34	(a) e (c) Medida de EFM grafeno puro (A3(0h)). (b) e (d) Perfil da variação de frequência entre a borda da amostra o substrato.	p. 58
35	(a) e (c) Medida de EFM no grafeno A3(48h) para os potenciais -10 e +10 V. (b) e (d) Perfil da variação de frequência entre a borda da amostra o substrato.	p. 59

36	(a) e (c) Medida de EFM no grafeno A3(48h), ambas para um potencial de +10 V. (b) e (d) Perfil da variação de frequência entre a borda da amostra o substrato. A verificação das frequências foram feitas em posições diferentes na amostra.	p. 60
37	(a) e (b) Medidas de altura em duas amostras de grafeno; (c) e (b) Perfis de frequência de medidas de EFM nas bordas de grafeno puro e tratado com ácido nítrico.	p. 60
38	Modelo de uma folha de grafeno dopado. Na figura pode-se perceber a presença de grupos carboxila nas bordas da folha de grafeno, após o processo de dopagem química. Adaptado de [21].	p. 61
39	(a) Ilustração de uma medida de EFM em amostra de grafeno; (b) Uma medida de altura do grafeno; (c) e (d) Uma medida de EFM em grafeno e uma ilustração do momento de dipolo nulo no grafeno; (e) e (f) Uma medida de EFM em uma das amostras de grafeno tratado com ácido nítrico e uma ilustração dos possíveis vetores momento de dipolo elétrico posicionados nas bordas do grafeno tratado.	p. 62
40	Imagem dos perfis de frequência de medidas de EFM em óxido de grafeno. Cada curva representa uma medida de frequência para um certo valor de potencial.	p. 62
41	Modelo (a) de uma medida de EFM em OG e (b) o comportamento do vetor momento de dipolo ao longo da folha de óxido de grafeno.	p. 63
42	Imagem de uma medida de MFM na região de junção entre uma superfície de cobalto (à esquerda do picos) e a superfície de platina (à direita do pico) [52].	p. 64

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	p. 14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	p. 19
2.1	Grafeno	p. 19
2.1.1	Estrutura Eletrônica do Grafeno	p. 20
2.1.2	Síntese	p. 21
2.1.3	Óxido de Grafeno	p. 22
2.2	Nanotubos de Carbono	p. 23
2.2.1	Propriedades Estruturais e Eletrônicas	p. 24
3	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	p. 27
3.1	Microscopia de Força Atômica	p. 27
3.1.1	Regime de Forças Ponta-Amosta	p. 28
3.1.2	Modo de Imagem	p. 31
3.1.2.1	Modo Contato	p. 31
3.1.2.2	Modo de Contato Intermitente (<i>Tapping</i>)	p. 34
3.1.3	Microscopia de Força Elétrica	p. 36
3.1.4	Outras Técnicas	p. 40
3.1.4.1	Microscopia de Força Magnética	p. 40
3.1.4.2	Microscopia de Potencial de Superfície	p. 40
3.2	Espectroscopia Raman	p. 41
3.2.1	Efeito Raman	p. 41

3.2.2	Espectroscopia Raman em Grafeno	p. 43
4	METODOLOGIA	p. 45
4.1	Preparação das amostras de Nanotubos de carbono	p. 45
4.1.1	Detalhe Experimental	p. 45
4.2	Preparação das amostras de Grafeno: Síntese e Dopagem	p. 47
4.2.1	Detalhe Experimental	p. 47
5	RESULTADOS	p. 49
5.1	AFM em Nanotubos de Carbono	p. 49
5.2	Medidas de Raman, AFM e EFM em Grafeno	p. 54
6	CONCLUSÃO	p. 65
	REFERÊNCIAS	p. 67

1 INTRODUÇÃO

Desde a segunda metade do século XX, com a consolidação da mecânica quântica e os avanços nas técnicas de microscopia, percebeu-se que a matéria ao nível microscópico comporta-se, em relação ao seu nível macroscópico, de forma distinta e inusitada aos olhos da mecânica newtoniana. Isso gerou um enorme interesse na comunidade científica em investigar, desvendar e manipular a matéria a níveis nanométricos.

A partir daí, com os avanços da nanociência nos anos 1990, foi relevante o desenvolvimento e aperfeiçoamento de nanoestruturas e sua potencial aplicabilidade tecnológica, em especial as nanoestruturas feitas de carbono, que hoje são aplicadas desde circuitos eletrônicos [1] à compostos químicos com fim medicinal (fármacos)[2, 3, 4]. O interesse em investigar as nanoestruturas a base de carbono, em especial os fulerenos, os Nanotubos de carbono e os grafenos, vem do seu comportamento eletrônico e estrutural, embora conhecidas e bastante estudadas, ainda não tão bem compreendidos[5, 6]. Essa diversidade em formar várias estruturas distintas, a partir do carbono, é proveniente das três diferentes formas de hibridização dos orbitais eletrônicos do carbono: sp , sp^2 e sp^3 .

Devido à sua abundância na natureza e por possuir uma das formas mais estáveis do carbono, o grafite tem sido amplamente aplicado no ramo da eletrônica, já que é classificado como um condutor. O grafite é constituído por um arranjo tridimensional de átomos de carbono, formado pelo empilhamento de planos cristalinos distribuídos em uma rede hexagonal plana.

No que diz respeito ao grafeno, essa estrutura é formada por uma única camada de átomos de carbono distribuídos na forma de hexágonos, formando assim, uma estrutura planar do tipo 2D. Assim, a monocamada de grafeno, também conhecida como grafite 2D, é o mais perfeito material eletrônico bidimensional conhecido na natureza [7], ou seja, o grafeno é a estrutura mais fina e resistente já isolada que se conhece [8].

Historicamente, esse material, com apenas um átomo de espessura, tem sido produzido pelo homem desde 1656, quando foram produzidos os primeiros lápis (de grafite) na

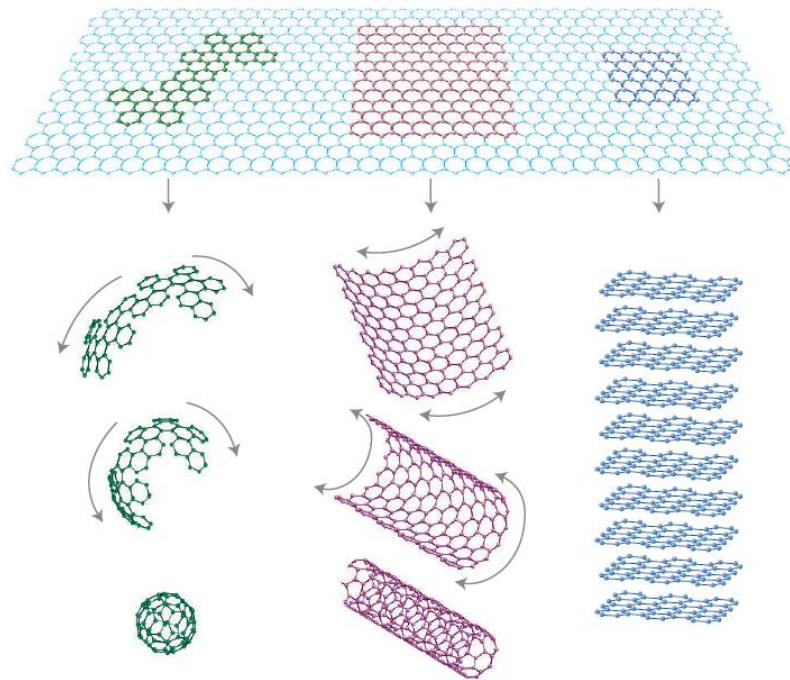


Figura 1: A folha de grafeno (no topo) é considerada a estrutura base para a formação do fulereno (à esquerda), do nanotubo de carbono (no centro) e o grafite (à direita) [10].

Inglaterra [9]. No entanto, somente quatro séculos depois, se pode, realmente, estudar e entender suas propriedades de forma minuciosa, graças ao advento da mecânica quântica, da microscopia (em geral) e da nanociência.

No final do ano de 2004, o grafeno foi isolado, pela primeira vez, no grupo dos profs. A. K. Geim e K. S. Novoselov, na Universidade de Manchester, utilizando o método de esfoliação mecânica do grafite. Suas pesquisas em grafeno renderam, aos dois pesquisadores, o prêmio Nobel em Física de 2010 [10].

Toda essa atenção direcionada ao grafeno nos últimos anos é devido às suas propriedades físicas fascinantes e peculiares: o grafeno é um material transparente, flexível, quimicamente estável no ar e com alta condutividade térmica. Além disso, os portadores de cargas elétricas no grafeno movem-se livremente até 10-100 vezes mais rápidos que em "chips" de silício, e a temperatura ambiente [9, 11].

O grafeno é a estrutura base para todos os alótropos de carbono com estrutura gráfica (hibridização sp^2), podendo ser envolvido em uma forma esférica, formando os fulerenos (0D), enrolado em uma estrutura cilíndrica conhecida como nanotubos de carbono (1D), ou empilhado, gerando assim, grafite (3D) e cortados em nanofitas para formar as nanofitas (1D)(ver Figura 1).

Assim, tendo como matéria prima o carbono, que é abundante, de baixo custo e qui-

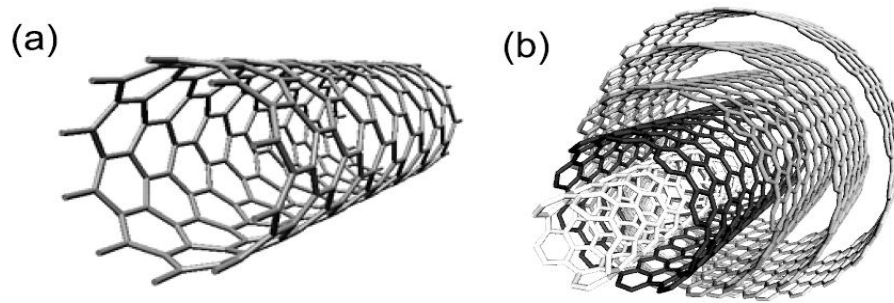


Figura 2: Os nanotubos de carbono podem ser do tipo de (a) parede simples (SWCNT) ou (b) paredes múltiplas (MWCNT).

micamente versátil, o grafeno tem atraído cada vez mais os olhares atentos das indústrias, que veem nesse material, uma fonte com enorme potencial tecnológico em vários setores.

Os Nanotubos de Carbono (CNTs - *Carbon Nanotubes*), junto com o grafeno e os fulerenos, são uma das formas alotrópicas do carbono que possuem hibridização sp^2 . Essas nanoestruturas possuem propriedades físicas e estruturais singulares que às tornam únicas, despertando grande interesse na comunidade científica. Assim, pode-se definir um nanotubo de carbono como sendo uma porção de uma folha de grafeno enrolada em forma cilíndrica, com uma simetria axial [12].

Um estímulo direto para o estudo sistemático desses filamentos de carbono com diâmetros bem pequenos, veio da descoberta dos fulerenos por Kroto *et al.* na Universidade de Rice. Os fulerenos são nanoestruturas esféricas compostas por átomos de carbono em forma de anéis pentagonais e hexagonais, dispostos de forma distorcida, formando uma superfície fechada[13].

Dessa forma, os CNTs foram observados e estudados (de forma detalhada), pela primeira vez, nos Laboratórios NEC em Tsukuba, no Japão, por S. Iijima em 1991 usando um Microscópio Eletrônico de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) [14]. Os CNTs são considerados como estruturas quase unidimensionais (1D) por possuir um diâmetro muito menor do que seu comprimento, daí eles serem classificados como fios quânticos. Em geral, os CNTs podem ser classificados quanto a espessura das paredes em duas classes: os constituídos por apenas uma camada de grafeno, os quais são denominados Nanotubos de Carbono de Parede Simples (SWCNTs - *Single Wall Carbon Nanotubes*) e os compostos por várias camadas concêntricas, chamados de Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla (MWCNTs - *Multi Wall Carbon Nanotubes*), como se pode observar na Figura(2).

As propriedades dos CNTs dependem diretamente da forma como a folha de grafeno se

enrola levando a diferentes simetrias que podem ser classificadas como quiral e aquiral. Os CNTs podem ser classificados quanto a sua estrutura eletrônica sendo, então, denominados de metálicos ou semicondutores.

A realização de experimentos e o uso da microscopia, em especial a de Força Atômica com o uso do AFM (do inglês Atomic Force Microscope), são essenciais para a obtenção das propriedades mecânicas e eletrônicas das estruturas de carbono, em especial os CNTs e os grafenos.

Em suma, é importante notar que diferentes estudos encontrados na literatura têm medido diferentes respostas mecânicas para CNTs, em especial, os SWNTs. Palaci et al. (2005)[15] sugeriram que SWNTs apresentavam um módulo de Young radial (E_{RAD}) constante, tal como descrito pelo modelo Hertiziano, enquanto Barboza et al. (2009)[16] assumem que E_{RAD} em SWCNT tem uma forte dependência com o *strain* radial. Neste sentido, analisar o comportamento desses materiais quando submetidos à pressão, torções ou outras formas de deformação é crucial para um melhor entendimento de suas propriedades mecânicas e eletrônicas.

Nesse trabalho, a morfologia dos Nanotubos de carbono foi, então, analisada quando sujeitos à compressões radiais realizadas por uma ponta de AFM e os resultados do comportamento mecânico dessas nanoestruturas foram discutidos e comparando com os resultados conhecidos na literatura.

Além das medidas em CNTs, foram realizadas medidas de AFM, EFM (Microscopia de Força Elétrica) e Espectroscopia Raman em amostras de grafeno puro, grafeno tratado com ácido nítrico e óxido de grafeno, e os resultados foram, então, comparados. As amostras de grafeno foram obtidas a partir do método de esfoliação mecânica do grafite e às medidas realizadas em atmosfera e temperatura ambientes.

Dessa forma, nesse trabalho propõe-se a preparação de amostras e realização de medidas das deformações mecânicas dos Nanotubos de carbono e de medidas de propriedades elétricas do grafeno com o uso do Microscópio de Força Atômica, tendo como objetivo, uma melhor compreensão da estrutura e das propriedades físicas desses materiais, possibilitando a sua aplicação nas diversas áreas da ciência.

Essa dissertação está organizada da seguinte forma. No capítulo 2 faremos uma descrição das propriedades estruturais e eletrônicas do grafeno e dos nanotubos de carbono, bem como a síntese de grafeno pelo método de microesfoliação mecânica do grafite. No capítulo 3 abordaremos as técnicas utilizadas no trabalho, nas quais destacamos a Micros-

copia de Força Atômica e a Espectroscopia Raman. O capítulo 4 trará uma descrição do método de preparação das amostras de CNTs e grafeno, além dos detalhes experimentais que possibilitaram a realização das medidas. No capítulo 5 mostraremos os resultados do comportamento dos CNTs quando sujeitos a deformações radiais, além disso, descreveremos o comportamento eletrostático do grafeno quando submetido a um tratamento químico. Finalmente, no capítulo 6 concluiremos o trabalho e discutiremos perspectivas futuras deste trabalho.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Grafeno

O grafeno é uma estrutura cristalina bidimensional, formada por uma rede hexagonal de átomos de carbono. Esses átomos tem seus orbitais atômicos $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ hibridizados, de modo que, cada átomo está ligado a três vizinhos por uma forte ligação “sigma” ou sp^2 . As ligações π , fora do plano, contribuem com elétrons delocalizados, que são responsáveis pelo caráter condutor do grafeno [11, 17].

Os átomos de carbono no grafeno estão localizados nos vértices de hexágonos e a distância C-C é de 0,143 nm, aproximadamente. Além disso, a célula unitária é formada por dois átomos A e B (ver Figura 3). Os vetores unitários da rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , no espaço real, podem ser escritos em coordenadas cartesianas como:

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

onde, $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 0,142\sqrt{3} = 0,246nm$ (constante de rede do grafeno).

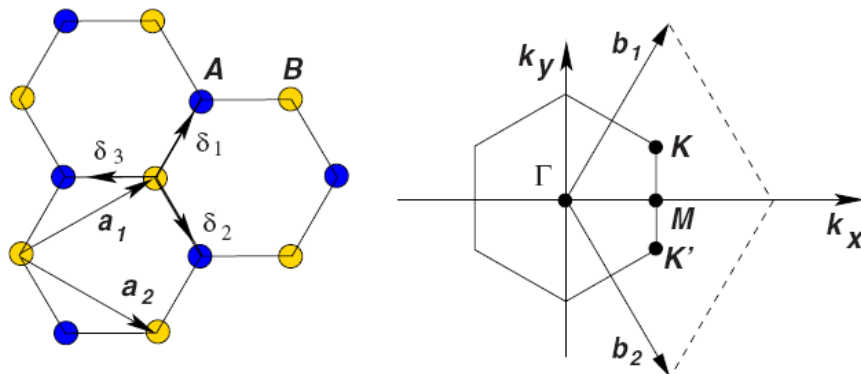


Figura 3: Espaço real do grafeno com o módulo dos vetores da rede a_1 e a_2 (painel esquerdo) e a rede recíproca do grafeno (zona de Brillouin) (painel direito) [9].

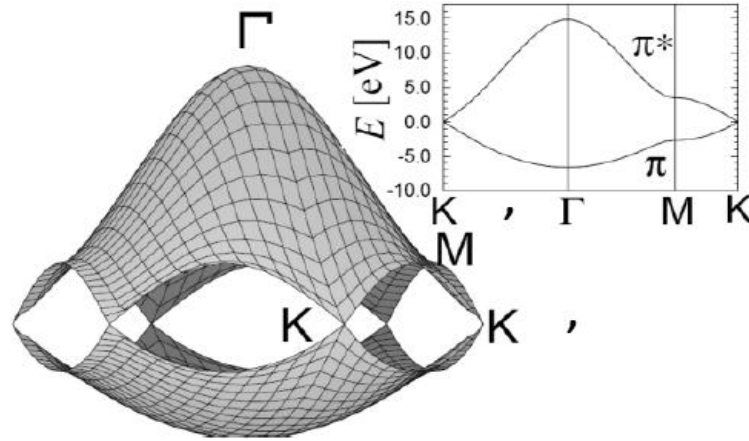


Figura 4: Relações de dispersão de energia para o grafeno (painel esquerdo). A relação de dispersão de energia dos elétrons nas direções dos pontos de alta simetria do triângulo ΓKM [12].

No espaço da rede recíproca, existem dois pontos equivalentes K e K' , localizados nos vértices da zona de Brillouin, que são chamados de pontos de Dirac. Esses pontos podem ser descritos pelos vetores unitários b_1 e b_2 , dados por:

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, \frac{2\pi}{a} \right) \text{ e } \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, \frac{2\pi}{a} \right) \quad (2.2)$$

2.1.1 Estrutura Eletrônica do Grafeno

Essencialmente, todas as propriedades físicas que fazem do grafeno um material especial com características únicas, estão relacionadas com o arranjo eletrônico das ligações sp^2 entre os carbonos e com fenômenos envolvendo a dispersão eletrônica próxima aos pontos de alta simetria Γ , K e M , localizados no centro, no vértice e no meio da aresta do hexágono que forma a zona de Brillouin, respectivamente. Assim, as relações de dispersão de energia são calculadas para o triângulo ΓKM [7, 12], como pode visto na Figura 4.

Pelo modelo *tight-binding*, pode-se escrever o Hamiltoniano:

$$H_{\text{grafeno}} = \begin{pmatrix} 0 & tf(\vec{k}) \\ tf^*(\vec{k}) & 0 \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

onde $f(\vec{k}) = \exp\left(i\frac{k_x a}{\sqrt{3}}\right) + \exp\left(-i\frac{k_x a}{2\sqrt{3}} + i\frac{k_y a}{2}\right) + \exp\left(-i\frac{k_x a}{2\sqrt{3}} - i\frac{k_y a}{2}\right)$ é uma função da soma de fatores $\exp^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j}$ ($j = 1, \dots, 3$) e t é uma integral de transferência entre os orbitais atômicos. Diagonalizando este Hamiltoniano, encontra-se as autoenergias.

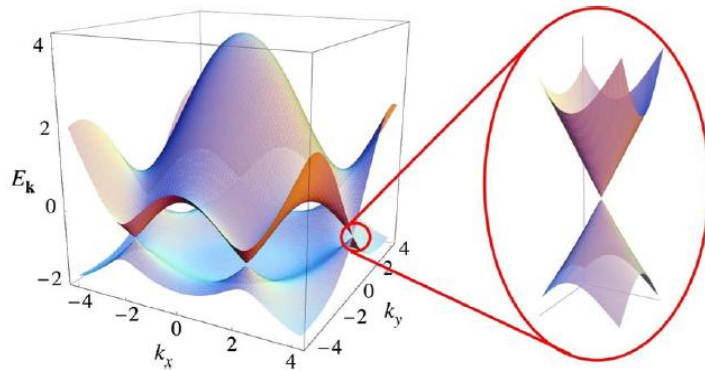


Figura 5: Estrutura de bandas do grafeno, onde nos pontos K e K' formam os cones de Dirac na zona de Brillouin [9].

Próximo ao ponto K , forma-se o chamado cone de Dirac (veja na Fig. 5), onde a dispersão eletrônica é linear e isotrópica, podendo ser expressa por:

$$E = \hbar\nu_F |\vec{k}| \quad (2.4)$$

onde, \vec{k} é vetor de onda medido a partir do ponto K , \hbar é a constante de Planck h dividida por 2π e ν_F é a velocidade de Fermi no grafeno ($\sim 10^6 m/s$).

Essa linearidade na dispersão eletrônica, permite que os elétrons no grafeno comportem-se como fótons (massa de repouso nula) ou como neutrinos (partículas ultra-relativísticas), resultando em uma extraordinária condutância elétrica, com uma mobilidade intrínseca de portadores de carga μ (à temperatura ambiente) de aproximadamente $200.000 \text{ cm}^2/Vs$ [17].

No entanto, devido a maleabilidade do grafeno, suas propriedades eletrônicas, óticas e até mesmo sua estrutura de bandas pode sofrer alteração (um forte *strain* permite a criação de um campo de *gauge* local) devido a uma deformação mecânica [8].

Ademais, por conta da simetria hexagonal da rede, as bandas de valência e de condução se tocam nos pontos K e K' da zona de Brillouin [18]. Assim, a densidade de estados no nível de Fermi é zero e, portanto, o grafeno pode ser classificado como um semimetal ou um semi condutor de *gap* nulo em $T = 0$.

2.1.2 Síntese

Atualmente, existem vários métodos para sintetizar grafeno. Porém, devido a fraca interação entre as camadas de grafeno que formam o grafite, o método de exfoliação mecânica do grafite tem sido amplamente empregado em laboratórios de nanociência.

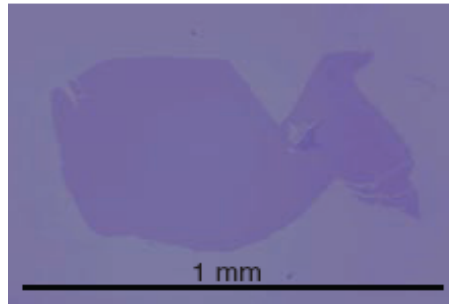


Figura 6: Folha de grafeno depositada sobre um substrato de óxido de silício. É possível distinguir o grafeno do substrato pelo contraste óptico existente entre as superfícies [8].

Essa metodologia de exfoliação consiste em desprender as camadas de grafeno no grafite utilizando uma fita adesiva (método *scotch tape*). Após isso, o grafeno, preso à fita, é depositado em um substrato [9].

Embora o grafeno seja transparente, esse material torna-se visível, no microscópio óptico, quando depositado em um substrato de SiO_2 (300nm) + Si , como se pode ver na Figura 6. No entanto, caso a espessura do SiO_2 seja, somente 5% maior ($\sim 315nm$), o grafeno torna-se invisível [10], e então, neste caso, somente com o uso da espectroscopia Raman e das técnicas de SPM é que se poderia obter a localização exata do material no substrato.

2.1.3 Óxido de Grafeno

Devido as propriedades eletrônicas e estruturais únicas do grafeno, existe um enorme interesse em investigar as propriedades físicas de materiais provenientes da modificação química do grafeno. Dentre esses materiais derivados do grafeno, destacam-se os que são sintetizados a partir da oxidação da folha de grafeno, chamados de óxidos de grafeno (OG).

Em contraste com a bem estabelecida estrutura eletrônica do grafeno como um semicondutor de *gap* nulo e com átomos de carbono com hibridização sp^2 , ainda é um grande desafio determinar com precisão as propriedades do OG, tal como a sua estrutura eletrônica e atômica [19]. Vários trabalhos tem sido relatados na literatura sobre a dinâmica de transporte, a ótica não linear [19], propriedades de *spin* [20] e magnéticas do OG [21, 22].

A oxidação do grafeno pode ser feita a partir do tratamento químico com fortes agentes oxidantes, tais como ácido nítrico/cloreto de potássio ou permanganato de potássio/ácido sulfúrico [23]. Dessa forma, grupos funcionais orgânicos tais como hidroxila, epóxido,

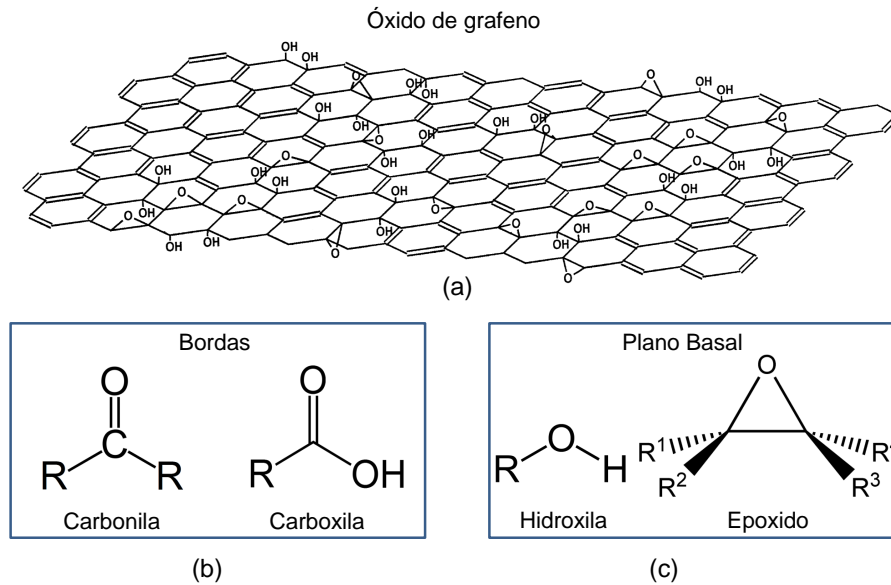


Figura 7: (a) Plano de óxido de grafeno; (b) grupos funcionais carbonila e carboxila das bordas; (c) grupos funcionais hidroxila e epóxido no plano basal do OG.

carbonila e carboxila são associados a rede do grafeno, formando duas regiões de conformações diferentes: uma no plano basal, onde ficam localizados os grupos hidroxila e epóxido; e outra na borda da folha, onde estão os grupos carbonila e carboxila (veja Fig. 7).

Portanto, evidências experimentais tem mostrado que o OG tem grande possibilidade de aplicação na nanociência, haja vista que esse material apresenta propriedades ferromagnéticas importantes [22], no entanto, sua estabilidade de configuração magnética não é, ainda, bem determinada [21]. Além disso, existem métodos de redução do OG para produção de grafeno em escala industrial, mas é sabido que essas técnicas necessitam de aperfeiçoamento devido aos defeitos estruturais que podem comprometer as características fundamentais desse grafeno [20, 24].

2.2 Nanotubos de Carbono

Cálculos teóricos tem mostrado que as propriedades dos nanotubos de carbono estão intimamente relacionados à sua estrutura geométrica [25]. Assim, embora o grafeno seja um semicondutor de *gap* nulo (semimetal), os CNTs podem ser metálicos ou semicondutores com diferentes *gaps* de energia, dependendo do diâmetro e da direção na qual a folha de grafeno foi enrolada.

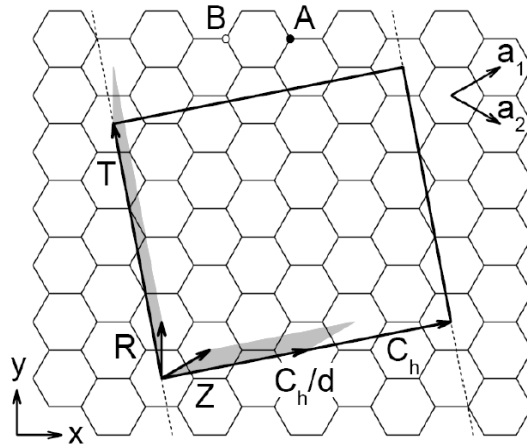


Figura 8: Ilustração da célula unitária de um nanotubo de carbono (4, 2) projetada na folha de grafeno e definida pelo retângulo em destaque [27].

2.2.1 Propriedades Estruturais e Eletrônicas

É conveniente expressar a estrutura de um CNT em termos da célula unitária (1D), definida pelos vetores quiral \vec{C}_h e de translação \vec{T} (ver Figura 8).

O vetor quiral \vec{C}_h determina a circunferência do CNT, conectando dois sítios cristalográficos equivalentes na folha de grafeno, podendo ser expresso por:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2. \quad (2.5)$$

onde, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores unitários de rede no espaço real do grafeno e os índices n e m são números inteiros que especificam o vetor quiral.

O comprimento da circunferência de uma seção reta no nanotubo, pode ser obtida a partir do módulo do vetor quiral \vec{C}_h . Daí, pode-se medir o diâmetro do nanotubo d_t em função dos índices n e m e do parâmetro de rede a :

$$|\vec{C}_h| = \pi d_t \quad (2.6)$$

$$d_t = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (2.7)$$

O ângulo quiral θ dos CNTs é definido como o ângulo entre o vetor quiral e os vetores unitário da rede do grafeno, dados pela equação (1.1). Assim, sejam as seguintes relações:

$$\begin{cases} \vec{C}_h \cdot \vec{a}_1 = |\vec{C}_h| |\vec{a}_1| \cos \theta, \\ \vec{C}_h \times \vec{a}_1 = |\vec{C}_h| |\vec{a}_1| \sin \theta. \end{cases} \quad (2.8)$$

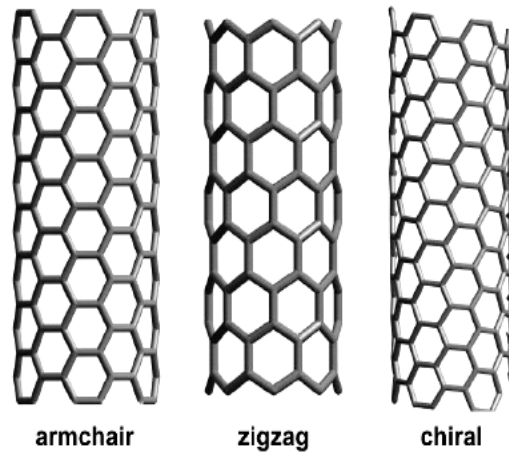


Figura 9: As três classes de nanotubos: armchair (esquerda), zigzag (centro) e chiral (direita).

Pelas equações (1.1), (2.1) e (2.4), podemos encontrar o ângulo quiral θ

$$\arctg \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2n + m} \quad (2.9)$$

Os nanotubos de carbono podem ser classificados de acordo com a direção do vetor quiral, ou seja, pelo ângulo quiral θ . O tubo é classificado como zigzag se \vec{C}_h estiver na direção zigzag. Nesse caso, $\theta = 0^\circ$, o que só ocorre quando $m = 0$. No entanto, caso o vetor quiral se encontre na direção armchair, o tubo será classificado como armchair, e para isso, temos que $\theta = 30^\circ$, o que só corre nos casos em que $n = m$. Para esse dois casos, quando se tem tubos classificados como armchair ou como zigzag, esses são, também, chamados de nanotubos aquirais. Por outro lado, se o ângulo do vetor \vec{C}_h estiver em uma direção compreendida entre $0 < \theta < 30^\circ$, o nanotubo será classificado como quiral. Isso ocorre para qualquer valores de n e m tal que $n \neq m$ e $m \neq 0$. Pode-se verificar os diferentes classes de CNT pela Figura 9.

Portanto, devido a simetria estrutural das ligações C-C, todas as propriedades dos nanotubos derivam intrinsecamente do modo como a folha de grafeno é enrolada, o que define o par de índices (n, m) . Assim, a natureza eletrônica desses nanotubos, pode ser determinada a partir dos valores de n e m , permitindo que os nanotubos possam ser divididos em duas famílias distintas: os CNT metálicos e semicondutores (ver Figura 10)[26]. Nanotubos cujos índices n e m sejam iguais, como os *armchair* ($n = m$), são classificados com CNT metálico. No entanto, se $n - m$ for múltiplo de 3, então, o CNT será semicondutor com um *gap* muito pequeno, caso contrário, o nanotubo será semicondutor de *gap* moderado. No entanto, essas relações serão exatas somente para nanotubos de diâmetro grande, caso contrário, para nanotubos de pequeno diâmetro ($d_t < 1,2nm$)

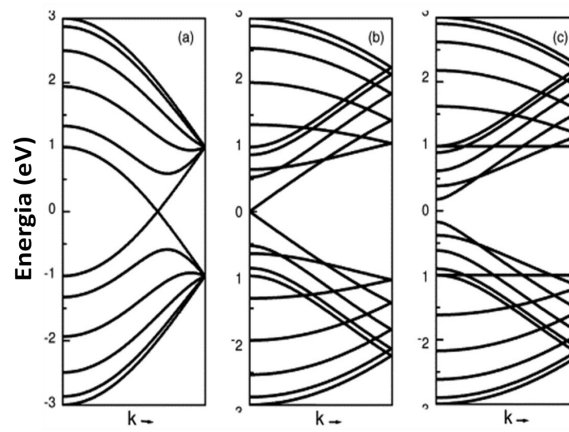


Figura 10: Diagrama de bandas de três nanotubos de carbono: (a) Metálico, (b) semicondutor de *gap* pequeno e (c) semicondutor de *gap* moderado [26].

efeitos de curvatura podem gerar modificações na estrutura do nanotubo.

3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1 Microscopia de Força Atômica

A Microscopia de Força Atômica faz parte de um conjunto de técnicas chamadas Microscopia de Varredura por Sonda, ou SPM (do inglês Scanning Probe Microscopy). Em geral, as técnicas de SPM utilizam um grupo de instrumentos compostos essencialmente de uma sonda mecânica, cerâmicas piezoelétricas (*scanner*) que posicionam a amostra em estudo e realizam a varredura, um sistema de realimentação (*feedback*) que controla a distância vertical da sonda em relação a amostra e um computador que, através de um *software*, converte os dados armazenados em imagens [28].

A imagem gerada, a partir do uso do Microscópio de Força Atômica (AFM - *Atomic Force Microscope*), é resultado da interação das forças entre a superfície da amostra e uma ponta presa na extremidade livre de um braço (*cantilever*)¹, que se mantém preso a sonda. A sonda é movida lentamente através da superfície ao mesmo tempo em que a força resultante, entre a ponta e a superfície, é monitorada pelo sistema de realimentação *feedback*, que pode elevar ou baixar a sonda, de modo a manter esta força sempre constante, e assim, um perfil da superfície é produzido na forma de um mapa de superfície gerado pelo software [29]. O uso dessa técnica de microscopia, tornou-se possível a partir da invenção do AFM por Gerd Binnig em 1986 [30], permitindo, assim, o uso dessa excepcional ferramenta no estudo das propriedades de superfícies, possibilitando a obtenção de dados quantitativos de grandezas física tais como viscosidade, elasticidade, rigidez e distribuição de cargas nos materiais.

Neste trabalho, utilizou-se a técnica de AFM em modo contato e a força constante

¹Existem vários tipos de *cantilevers* e eles podem ser distinguidos quanto à sua forma. Os de formato retangular podem ser feitos de Silício (*Si*) e são frequentemente usados para modos oscilantes de operação. Já os utilizados para modo contato, podem ser feitos de Nitreto de Silício (*Si₃N₄*) e possuir formato triangular. Em geral, os *cantilevers* de formato retangular possuem rigidez maior quando comparados aos de formato triangular. Portanto, a aplicação de quais deles serão usados, irá depender tanto da medida a ser realizada, quanto da maciez do material em estudo, por exemplo.

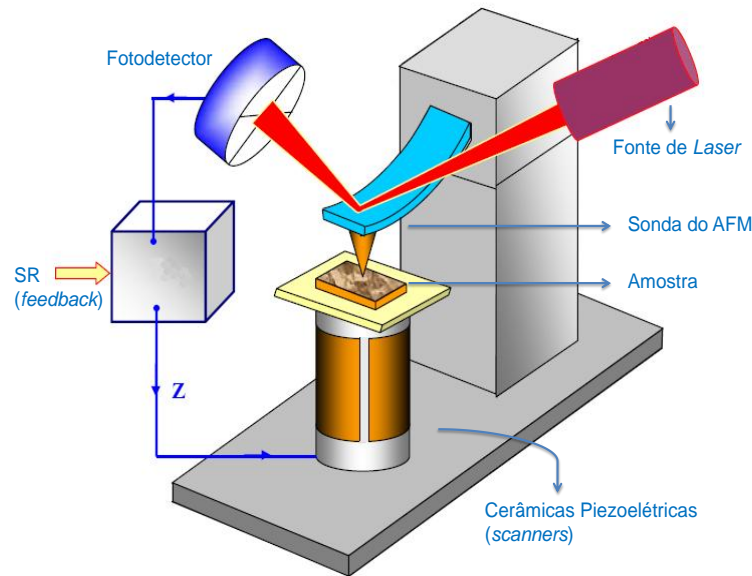


Figura 11: Ilustração simplificada de um Microscópio de Força Atômica (adaptado de [31]).

na análise da topografia dos NTCs. Embora existam outras variações da técnica, das quais algumas serão explicadas posteriormente, essa forma de medida ilustra de forma simplificada o princípio de funcionamento do AFM. Assim, o AFM possui a seguinte configuração: Uma fonte de laser é ligada e direcionada na região do *cantilever* logo acima da ponta. A partir daí, o laser é refletido e atinge o fotodetector (fotodiodo), o qual converte o sinal luminoso em sinal elétrico, fazendo com que o sistema de realimentação mantenha a interação ponta-amostra constante, como mostra a Figura 11. Após ser determinado a região de varredura, a ponta é aproximada em direção à amostra até que haja o contato com a superfície. Devido a topografia irregular da amostra e, a medida que a ponta varre a superfície, o *cantilever* vai sofrendo deflexões sucessivas de modo a variar a direção do feixe de laser no fotodetector. A partir daí, os dados elétricos são monitorados pelo sistema de *feedback* que controla os movimento do *scanner* que, nesse caso, mantém a força constante no ponta-amostra. Dessa forma, os movimentos verticais do *scanner* serão armazenados pelo *software* e convertidos em uma imagens topográfica da superfície do material em estudo.

3.1.1 Regime de Forças Ponta-Amosta

As forças envolvidas no uso do AFM são fundamentais para o funcionamento e aquisição dos resultados desse tipo de microscopia, por isso, faz-se necessário um conhecimento do

comportamento dessas forças quando uma medida for realizada. Dessa forma, as forças interagentes entre a ponta e a amostra podem ser atrativas ou repulsivas, semelhantemente a sistemas microscópicos, cuja as forças dependem das distâncias entre os corpos. Por essa analogia, pode-se descrever o potencial de interação, que gera essas forças, pelo potencial de Lennard-Jones, o qual representa um potencial entre dois átomos.

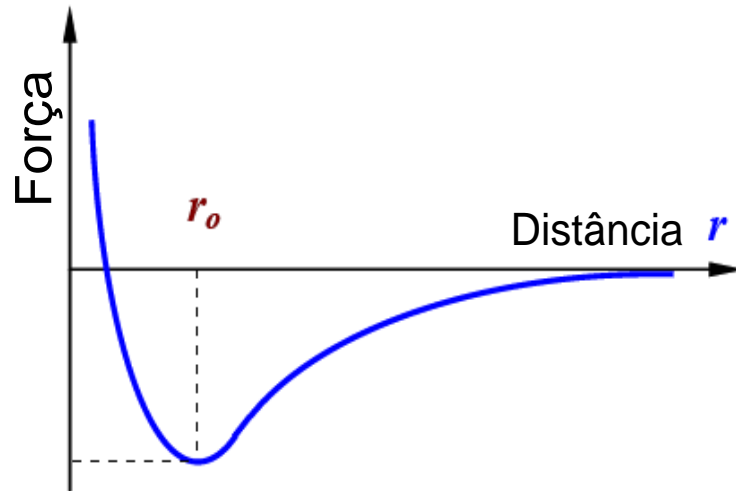


Figura 12: Ilustração gráfica que representa a variação da força em função da distância ponta-amostra.

Pela Figura 12, é possível analisar a mudança no módulo e na direção da força em função da distância ponta-amostra. Na parte inferior do gráfico, abaixo do eixo horizontal, estão as forças de caráter atrativo, proveniente da aproximação da ponta na amostra. No entanto, na parte superior do gráfico, as forças tem comportamento repulsivo, pois a ponta já está em contato físico com a superfície da amostra. Em geral, as forças que agem na escala microscópica podem ser de origem eletrostática, magnética, de natureza quântica (pelo princípio de exclusão de Pauli) e de van der Waals [28] .

O potencial de Lennard-Jones pode ser expresso da seguinte forma:

$$U_{LD}(r_0) = U_0 \left[-2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right]. \quad (3.1)$$

Nessa equação o parâmetro r_0 representa a distância de equilíbrio de um sistema de dois átomos. Assim, nessa posição o sistema possui energia mínima U_0 . O primeiro e o segundo termo dessa equação representam, a atração sofrida pelos átomos devido à

interação do tipo dipolo-dipolo, e a repulsão devido ao princípio de exclusão de Pauli, respectivamente [31].

Para se obter informações físicas quantitativas da dependência força-distância da amostra, uma curva de força deve ser construída a partir da indentação da ponta na amostra. Assim, considerando um dado intervalo de força, pode-se interpretar essa força como proveniente da deflexão sofrida pelo *cantilever*, o qual pode ser considerado como uma mola linear, segundo a lei de Hooke:

$$F_e = Cd \quad (3.2)$$

,onde d e C são a deflexão e a constante de mola do *cantilever*, respectivamente.

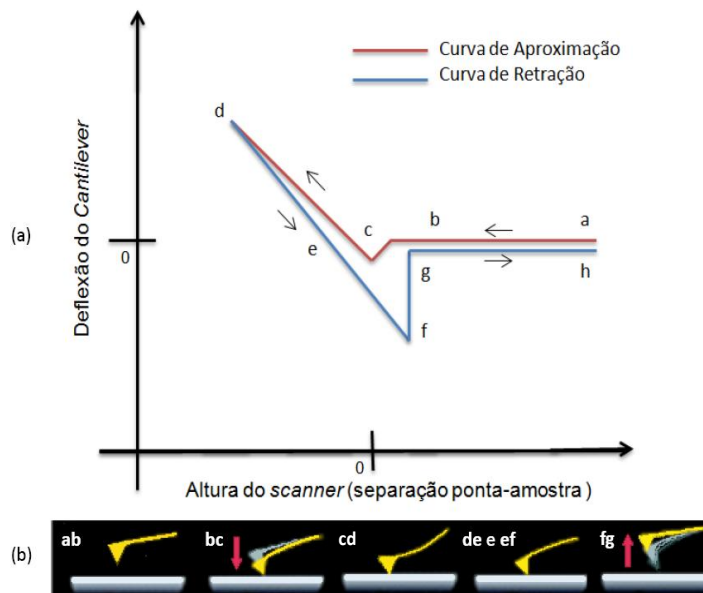


Figura 13: (a) Deflexão do *cantilever* em função da distância ponta-amostra; (b) Representação das deflexões sofridas pelo *cantilever*.

Obtida experimentalmente, a curva de força pode ser descrita da seguinte forma (veja Figura 13): No seguimento \overline{ab} , sem haver o contato, a ponta se aproxima da superfície da amostra; No entanto, no seguimento \overline{bc} a ponta é atraída fortemente em direção à amostra. Essa atração abrupta é chamada de “pulo ao contato” e ocorre no momento em que a ponta entra, por capilaridade, na camada de contaminação da superfície, que é formada principalmente por vapor d’água. As forças elétricas e de van der Waals também atuam fortemente nessa região; Além disso, no segmento \overline{cd} estão contidas as informações necessárias para a análise da dureza da superfície do material, isso porque a inclinação desse seguimento é resultado da distensão do *scanner* na direção z (positiva) devido a um dado aumento da voltagem na cerâmica piezelétrica z , havendo nesse momento, o

registro do deslocamento sofrido pelo *cantilever* no fotosensor. Assim, diferentes materiais e/ou diferentes constantes de mola C , irão interferir na forma e na inclinação desse segmento, levando a um resultado de comportamento, mecânico-deformativo, diferente; O seguimento \overline{de} representa a mudança de direção do movimento do *scanner* devido à retração do piezo, ou seja, nesse momento a amostra se afasta da ponta até o ponto e , onde o *cantilever* atinge sua posição de deflexão neutra. Nesse segmento é possível obter informações a respeito da plasticidade ou elasticidade do material. A partir do ponto e , as forças de adesão entre ponta e amostra começam a agir, causando uma deflexão negativa do segmento \overline{ef} ; No ponto f , a força de adesão F_a atinge seu valor máximo, igualando-se, em módulo, à força de restauração da mola F_e . Essa força de adesão é causada, em geral, pela camada de contaminação na superfície do material e, em alguns casos, a adesão pode ser uma característica da interação entre a ponta e a amostra; O segmento \overline{fg} representa a perda de contato entre o conjunto ponta-amostra devido a força de restauração da mola ser maior do que às forças de adesão. Assim, a forma do segmento \overline{fg} fornece informação que diz respeito a viscosidade da superfície do material; A partir do ponto g , a ponta não estabelece nenhum contato com a amostra. Dessa forma, no segmento \overline{gh} não há mais deflexão do *cantilever*.

3.1.2 Modo de Imagem

A aquisição de imagem em AFM está dividida, basicamente, em dois modos de operação: O Modo Contato, onde a sonda permanece em contato com a amostra, e os Modos Oscilantes, onde a ponta oscila sobre a amostra, podendo toca-la (Modo *Tapping*) ou apenas oscilar fora da região de exclusão de Pauli.

3.1.2.1 Modo Contato

A necessidade de se obter imagens microscópicas de alta resolução impulsionou o desenvolvimento do primeiro modo de operação de AFM, o Modo Contato. Essa técnica, além de ser precursora de outros modos em AFM e, também, a mais utilizada para imagens detalhadas das superfícies dos materiais, possibilitou a aquisição de diferentes tipos de informação a respeito das superfícies em diferentes tipos de ambientes, revelando as particularidades na topografia das amostras [32]. Pela Figura 14, ilustramos o processo de medida em modo contato.

Antes desse tipo de medida, é importante que se tenha um conhecimento preliminar

da amostra em estudo, já que a ponta do microscópio permanecerá em contato permanente com essa superfície durante toda a medida. Assim, para amostras biológicas, como estruturas celulares, a ponta pode danificar a forma do material. Por isso, nesses casos, é comum o uso de *cantilevers* mais flexíveis, de constantes de mola baixas (0,01 à 0,08 N/m), evitando, assim, danos a amostra. Além desse, outros transtornos podem ocorrer, como o deslocamento indesejado do material para outras regiões da amostra.

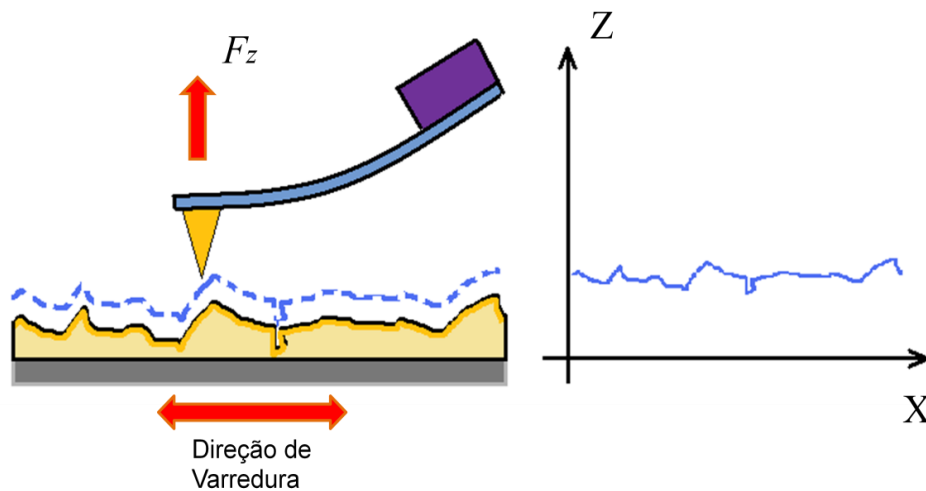


Figura 14: A imagem esquerda representa a ponta de AFM presa ao *cantilever* varrendo a superfície da amostra. A imagem direita mostra a variação da componente Z do em função do deslocamento horizontal x .

No entanto, para amostras que apresentam maior dureza e maior adesão ao substrato, é possível o uso de pontas mais rígidas (20 a 80 N/m), aumentando, assim, a força entre a ponta e a amostra e, conseqüentemente, aumentando a resolução da medida [28].

Quando se faz uma medida em modo contato, o microscópio poderá operar tanto à Força Constante (FC) quanto à Altura Constante (AC). Dessa forma, a velocidade de varredura da sonda e o sistema de *feedback* irão determinar quais dos dois modos serão designados [31].

Assim, durante a varredura em FC o sistema de *feedback* tentará manter a deflexão do *cantilever* sempre constante, de modo que a força aplicada à amostra seja mantida em um valor pré-determinado. Para isso, o controle de voltagem estabelecido no *scanner* determinará a altura do piezo- z , conforme a variação na topografia da amostra.

Dessa forma, a voltagem requerida para o movimento do *scanner* na direção z servirá de informação para aquisição da imagem. E para que a medida permaneça em FC é necessário que a velocidade de varredura seja lenta.

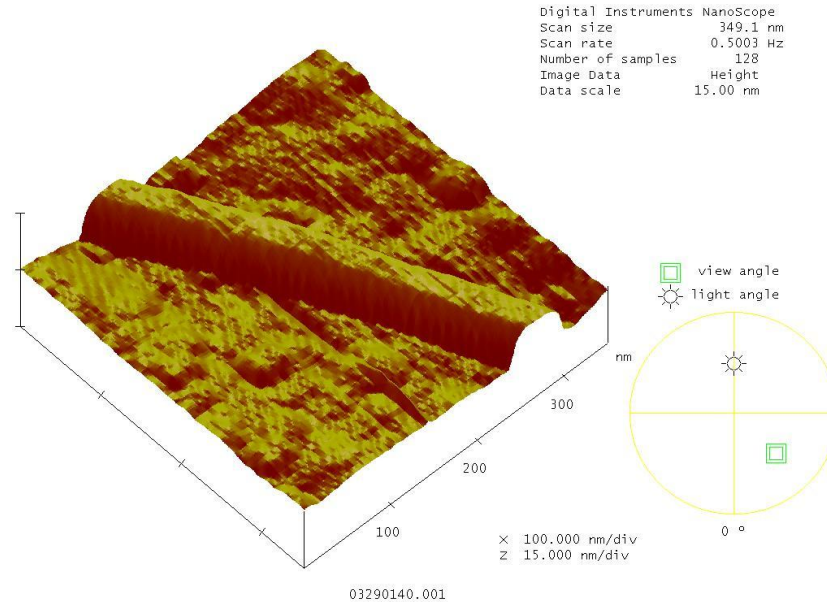


Figura 15: Imagem de uma medida de altura em modo contato de um nanotubo de carbono.

No entanto, para velocidades de varredura elevadas é ideal para o sistema operar em AC. A aquisição de imagem é realizada a partir da variação da voltagem no fotodetector, devido as variações na deflexão do *cantilever*, mantendo a altura do *scanner* constante [28].

Quando se tem amostras com alta variação de topografia é recomendável o modo contato em FC, para que a imagem tenha boa resolução da superfície. Mas, se a superfície for considerada plana, uma varredura rápida em AC garantirá, também, bons resultados. Contudo, em ambos os casos, tanto em FC, quanto em AC, a imagem é adquirida pela interação mecânica da ponta com a amostra, como já foi observado na Fig. 14.

Como já foi dito anteriormente, o modo contato é uma técnica que garante a aquisição de imagem de superfícies de estruturas impossíveis de serem observadas por um microscópio ótico, e tudo isso em alta resolução. A exemplo disso, pode-se ver uma medida de altura de uma amostra de CNT, possibilitando a visualização espacial da topografia da amostra (Figura 15).

Sabe-se que, além do movimento vertical sofrido pelo *cantilever*, deflexões laterais podem ocorrer ao longo de uma medida. Para entender como isso ocorre, veja a Figura 16.

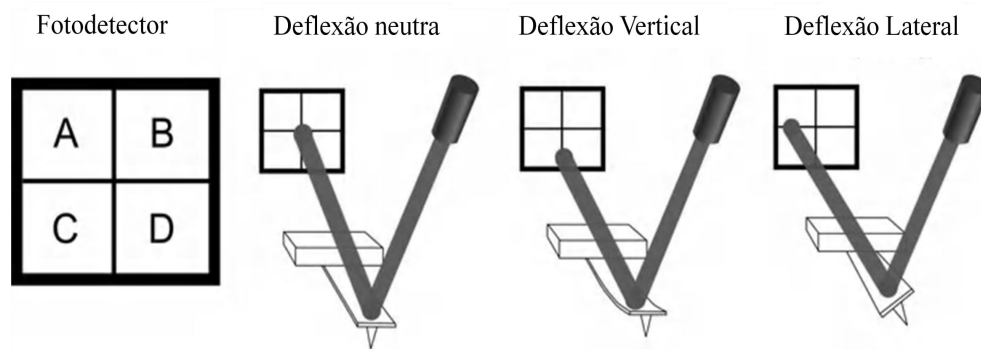


Figura 16: Ilustração de um fotodetector e as regiões (quadrantes A, B, C e D) onde o laser pode atingi-lo e, assim, converter o sinal luminoso em sinal elétrico.

Em geral, os fotodetectores que compõem o arranjo óptico do AFM são compostos por quatro segmentos, semelhantemente aos quadrantes de um plano cartesiano. Assim, quando o feixe de laser toca o centro do fotodetector, considera-se deflexão neutra do *cantilever*, ou seja, o potencial de saída do fotodetector registra uma tensão de 0 V.

No entanto, uma diferença de sinal (em volts) entre o topo ($A + B$) e a parte de baixo ($C - D$), ou seja, $(A + B) - (C - D)$ dá a deflexão sofrida pelo *cantilever* na direção vertical. E uma diferença no sinal entre os lados ($B + D$) e esquerdo ($A + C$), isto é, $(B + D) - (A + C)$ dá a deflexão lateral do *cantilever* [32].

Portanto, a possibilidade da microscopia de força de contato fornecer medidas com grande resolução especial vem, principalmente, do regime de força repulsivas estabelecido entre ponta e amostra. Essas forças, geralmente causadas por repulsão ion-ion , decaem consideravelmente com o aumento da separação ponta-amostra, sendo assim, a distância ponta-amostra um dos principais parâmetros para o excelente rendimento dessa técnica [28].

3.1.2.2 Modo de Contato Intermitente (*Tapping*)

Diferentemente do modo contato, a interação ponta-amostra, no modo *tapping*, oscila entre os regimes de força neutra, força atrativa e força repulsiva, como pode ser vista pela Figura 17. Dessa forma, essa técnica é caracterizada pela oscilação do *cantilever* sobre a amostra, de modo que a ponta do AFM toca a amostra em ciclos periódicos. Essas oscilações são monitoradas pelo sistema de *feedback*, que mantém as amplitudes de oscilação sempre constantes.

Essas oscilações são causadas pelas vibrações de uma cerâmica piezoelétrica presa ao

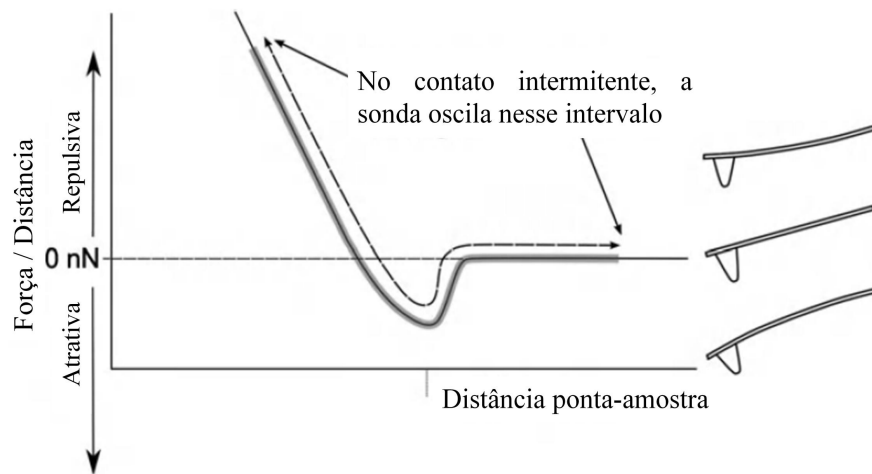


Figura 17: Em modo de contato intermitente a sonda oscila em um ciclo periódico de interação ponta amostra, que varia entre força atrativa e força repulsiva. Adaptado de [32].

suporte da sonda (*tipholder*), que por sua vez, transmite essas vibrações à sonda. Assim, a tensão elétrica transmitida para a cerâmica é monitorada pelo sistema de *feedback* para que o *cantilever* atinja altas amplitudes de oscilação (1 - 100nm) [32] e que as frequências de vibração transmitida ao braço sejam próximas à sua frequência de ressonância.

Assim, para a formação de imagens em modo *tapping*, as tensões elétricas fornecidas ao piezo-z do *scanner* são, então, armazenadas e processadas no computador e, assim, convertidas em imagens topográficas da amostra (ver Figura 18) [31]. Da mesma forma, as mudanças na oscilação do *cantilever*, devido à topografia da amostra, são computadas e geram imagem de fase (ou de contraste de fase) da amostra, podendo revelar detalhes da superfície, muitas vezes não percebidas nas imagens de altura, como fraturas no material ou impurezas no substrato, por exemplo.

No que diz respeito aos danos causados pela medida, essa técnica possui certas vantagens frente ao modo contato. A principal delas vem do fato de que o movimento perpendicular da ponta sobre a amostra, elimina substancialmente o surgimento das forças laterais, evitando a degradação da amostra. Portanto, as vantagens dessa técnica, não estão restritas somente ao fato da possibilidade de não degradação do material por conta do atrito entre-ponta. Além disso, a técnica apresenta alta resolução ($\sim 1nm$) [28] e grande aplicação no estudo de materiais biológicos e de nanoestruturas fracamente presas ao substrato.

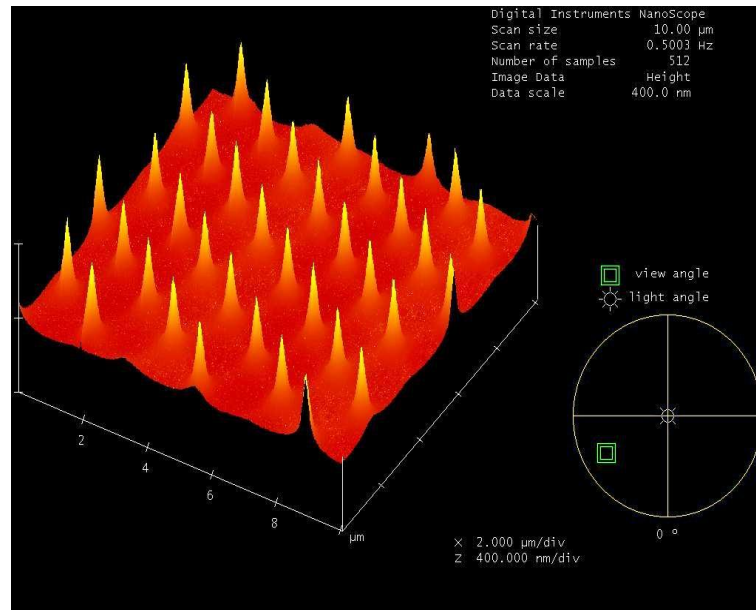


Figura 18: Imagem de uma medida de altura em modo *tapping* de uma grade de calibração, cuja a superfície é formada por um conjunto de estruturas cônicas igualmente espaçadas.

3.1.3 Microscopia de Força Elétrica

Um dos motivos que fazem do AFM uma ferramenta imprescindível nas pesquisas em nanociência, é a sua versatilidade de poder ser modificado, de modo que, uma série de diferentes medidas possam ser realizadas em um mesmo equipamento. Assim, além das propriedades mecânicas e topológicas dos materiais, que essa técnica fornece, pode-se ajustar o AFM para que várias outras grandezas físicas possam ser medidas e analisadas, fornecendo informações fundamentais desses materiais, como as propriedades elétricas e magnéticas na superfície de uma amostra, por exemplo.

Dessa forma, o Microscópio de Força Elétrica (EFM - *Electric Force Microscope*) permite que se detecte força elétrica e distribuição de carga na superfície de um material. No entanto, diferentemente da técnica de força atômica, no EFM utiliza-se uma ponta metálica e, além disso, a medida é realizada em um processo de duas varreduras (ou duas passagens): na primeira varredura, somente a topografia é medida, e isso é feito em modo *tapping*. Em seguida, a sonda é levantada e a varredura é feita a uma altura h e então, é aplicada uma diferença de potencial variável (ou voltagem de *bias*) ($V' = V_1 \sin(\omega t)$) entre a ponta e amostra, de modo que os dados da interação ponta-amostra são, então, coletados (ver Figura 19) [33].

Deve ficar claro que na medida de força elétrica mede-se a variação do gradiente de força devida à mudança da frequência de oscilação do *cantilever* [28].

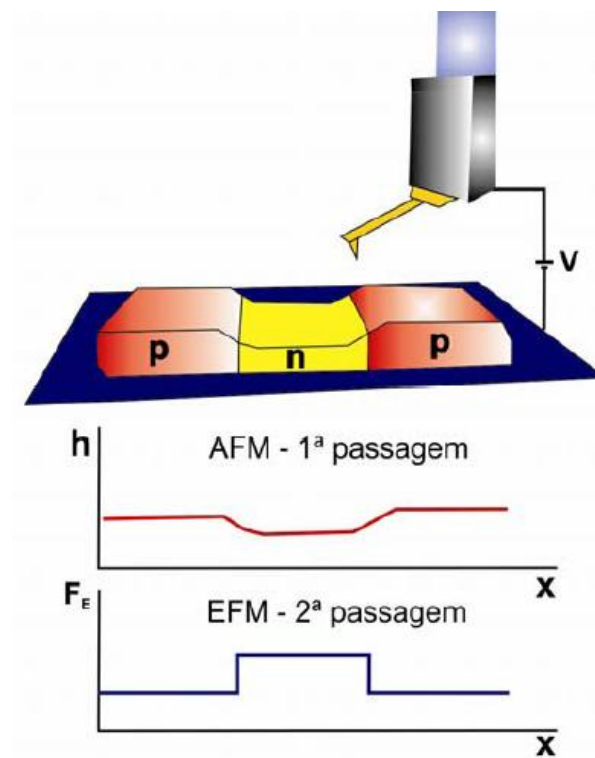


Figura 19: Ilustração simplificada de uma medida de EFM sobre uma amostra que possui uma distribuição de cargas elétricas não homogênea ao longo do material. Na imagem central, o perfil de altura na superfície da amostra. Na imagem inferior, a medida de EFM mostra a mudança na força devido a interação ponta/amostra.

Seja a diferença de potencial alternada entre a sonda e a amostra $V' = V_1 \sin(\omega t)$ e V_0 um potencial constante. Temos que a diferença de potencial ponta-amostra pode ser escrita como:

$$V = V_0 + V' - \phi \quad (3.3)$$

onde ϕ é um potencial qualquer na superfície da amostra. Sabe-se que a energia armazenada nesse sistema, que tem capacitância C e tensão V , é dado por:

$$U = \frac{CV^2}{2} \quad (3.4)$$

Lembrando que a força elétrica entre o sistema ponta-amosta pode ser obtida calculando o gradiente de energia, ou seja:

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}U \quad (3.5)$$

Considerando somente a componente z da força, temos

$$F_z = -\frac{\partial U}{\partial z} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} V^2 \quad (3.6)$$

Substituindo (3.5) em (3.8), vemos que:

$$F_z = -\frac{1}{2} [V_0 + V_1 \sin(\omega t) - \phi(x, y)]^2 \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3.7)$$

$$F_z = -\frac{1}{2} \{ [V_0 - \phi(x, y)]^2 + 2[V_0 - \phi(x, y)]V_1 \sin(\omega t) + V_1^2 \sin^2(\omega t) \} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3.8)$$

Lembrando que $\sin^2(\omega t) = \frac{1}{2}[1 - \cos(2\omega t)]$, a equação (3.10) fica:

$$F_z = -\frac{1}{2} \{ [V_0 - \phi(x, y)]^2 + 2[V_0 - \phi(x, y)]V_1 \sin(\omega t) + V_1^2 \frac{1}{2} [1 - \cos(2\omega t)] \} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3.9)$$

Por essa última equação é possível perceber que a força de interação é a soma de três componentes,

$$F_z(\omega = 0) = -\frac{1}{2} \{ [V_0 - \phi(x, y)]^2 \} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3.10)$$

$$F_z(\omega) = \{ [V_0 - \phi(x, y)]V_1 \sin(\omega t) \} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3.11)$$

$$F_z(2\omega) = -\frac{1}{4} [V_1^2 \cos(2\omega t)] \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3.12)$$

Seja uma alavanca oscilando sob a ação de uma força variável e cuja frequência de oscilação seja da forma [34]:

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2K} \frac{\partial F}{\partial z} \quad (3.13)$$

De (3.8) temos:

$$\frac{\partial F}{\partial z} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} V^2 \quad (3.14)$$

Substituindo (3.16) em (3.15), temos:

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2K} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} V^2 \quad (3.15)$$

Considerando que exista uma carga q na amostra, temos que a força total no sistema ponta-amostra será:

$$F = F_e + F_z \quad (3.16)$$

$$F = \frac{qq_t}{4\pi\epsilon_0 z^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} V^2, \quad (3.17)$$

sendo $q_t = -q + CV$ a carga na ponta, e que foi induzida por q . Assim, temos:

$$F = \frac{q(-q + CV)}{4\pi\epsilon_0 z^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} V^2 \quad (3.18)$$

Derivando F parcialmente em relação a z , temos:

$$\frac{\partial F}{\partial z} = \frac{q^2}{2\pi\epsilon_0 z^3} + \frac{qV}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\partial C}{\partial z} - \frac{2C}{z^3} \right) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} V^2 \quad (3.19)$$

Substituindo (3.21) em (3.15), temos:

$$\Delta\omega = -\frac{\omega}{2K} \left[\frac{q^2}{2\pi\epsilon_0 z^3} + \frac{qV}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\partial C}{\partial z} - \frac{2C}{z^3} \right) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} V^2 \right] \quad (3.20)$$

Por essa equação [33], podemos relacionar a carga q existente na superfície da amostra com a medida da variação da frequência de oscilação $\Delta\omega$, e assim, determinar o sinal dessa carga e a capacitância na amostra.

3.1.4 Outras Técnicas

3.1.4.1 Microscopia de Força Magnética

Semelhantemente a técnica de EFM, a microscopia de força magnética (MFM - *Magnetic Force Microscopy*) permite medir diretamente a presença e a distribuição de campos magnéticos na superfície de uma amostra. Para isso, utiliza-se um *cantilever* de silício e uma ponta feita de cobalto ou níquel-cobalto, que é magnetizada permanentemente ao ser aproximada de um ímã.

Dessa forma, a sonda magnetizada irá interagir com os diferentes domínios magnéticos distribuídos na superfície da amostra, podendo haver repulsão ou atração da sonda, dependendo da orientação dos dipolos magnéticos da ponta e da amostra.

Assim, como em EFM, é necessário que a medida seja realizada no processo de duas varreduras: na primeira varredura a topografia é medida, e na segunda varredura, a medida de força magnética é realizada.

No entanto, no modo de força magnética, a sonda é levantada a uma altura h de aproximadamente 100nm, o que elimina qualquer efeito topográfico gerado por interações de curto alcance ($\sim 20nm$), já que as forças magnéticas são consideradas de longo alcance, é necessário que essa altura seja considerada.

Portanto, para que a imagem de MFM seja gerada, monitora-se a variação da amplitude e da frequência de oscilação do *cantilever*, de modo que a interação magnética seja convertida em imagem, ou seja, relaciona-se essas variações na fase do *cantilever* ao gradiente de campo magnético na amostra. A partir daí, pode-se analisar a distribuição dos domínios dos campos magnéticos na amostra.

3.1.4.2 Microscopia de Potencial de Superfície

A microscopia de potencial de superfície (SKPM - *Scanning Kelvin Probe Microscopy*) é um técnica que permite, a partir do controle da frequência de oscilação ω do *cantilever*, o estudo da distribuição do potencial $\phi(x, y)$ na superfície da uma amostra [31].

Assim, como o EFM, o SKPM é uma técnica de duas varreduras, onde na primeira passagem somente a topografia é medida e em seguida, a sonda se eleva até uma altura h para que seja feita a medida do potencial na superfície.

No momento em que a sonda se encontra suspensa sobre a amostra, uma tensão V_{AC}

é aplicada entre a sonda condutora e a amostra. Dessa forma, o sistema de *feedback* mantém um potencial V_{DC} na ponta de igual intensidade ao potencial da superfície, de modo que a frequência de oscilação ω do *cantilever* seja ajustada, para que o potencial na ponta seja igual ao da superfície (veja equação 3.21) [32].

$$V_{bias} = V_{DC} + V_{AC} \sin(\omega t) \quad (3.21)$$

Assim, os sinais do potencial V_{DC} , que irão regular as oscilações do *cantilever*, serão armazenados e convertidos pelo *software* em uma imagem da distribuição do potencial $\phi(x, y)$ na superfície.

3.2 Espectroscopia Raman

Nas últimas quatro décadas, a espectroscopia Raman tem desempenhado um papel importantíssimo no estudo e caracterização de materiais de carbono, em especial, os de hibridização do tipo sp^2 . Dessa forma, a espectroscopia Raman, observada pela primeira vez em 1923, pelo indiano C. V. Raman, pode ser usada para se detectar impurezas químicas, defeitos na rede, dopagem e propriedades eletrônicas e estruturais de nanoestruturas de carbono sp^2 , dentre os quais se destacam os fulereno, os nanotubos de carbono (incluindo os *SWCNT*, *MWCNT*, e os *bundles* de nanotubos) e os grafenos [35].

Portanto, seja pelas propriedades físicas que se pode extrair de um material, ou pela facilidade de manuseio do equipamento, essa técnica é hoje uma das técnicas mais poderosas e bem estabelecidas nas ciências de materiais, e em especial, na nanociência e na nanotecnologia.

3.2.1 Efeito Raman

O efeito Raman é caracterizado pelo espalhamento inelástico de luz sobre um material. Assim, quando se usa um laser, como fonte de luz, observa-se a intensidade de fótons espalhados como uma função do desvio de energia em cm^{-1} , a partir da luz incidente (Raman *shift*, onde se pode determinar a energia do fônon e sua largura espectral), ou seja, o fóton espalhado pode ter energia inferior (espectro Raman Stokes) ou superior (espectroscopia Raman anti-Stokes) à energia do fóton incidente [35] (ver Fig. 20).

Quando o desvio de energia é nulo, ocorre o chamado espalhamento Rayleigh, onde a energia do fóton incidente é igual ao do fóton espalhado. A partir daí, as diferenças

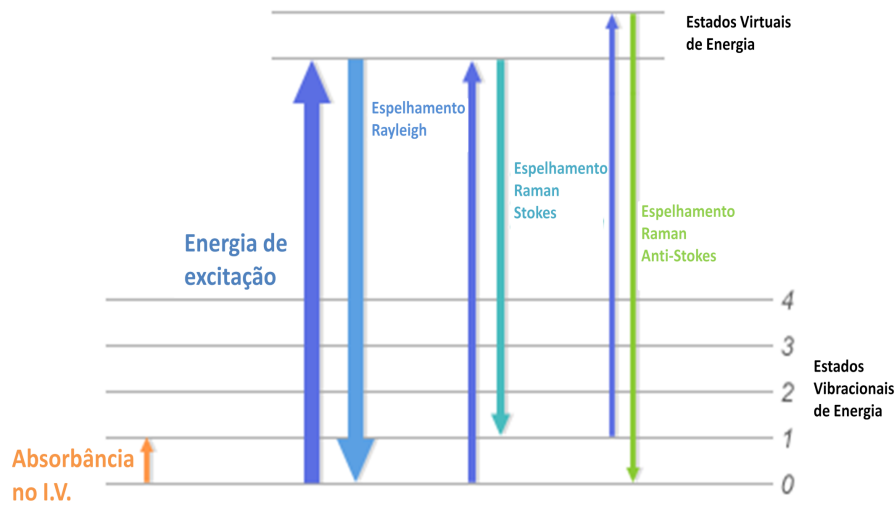


Figura 20: Ilustração dos espalhamentos Stokes, anti-Stokes e Rayleigh no espectro Raman.

de energia entre fótons incidentes e espalhados, estão intimamente relacionados com as propriedades vibracionais dos materiais.

Pela lei da conservação do momento e energia, temos que o espalhamento Raman satisfaz a seguinte relação:

$$E_{\text{espalhado}} = E_{\text{incidente}} \pm E_{\text{fonon}} \quad (3.22)$$

e

$$\vec{K}_{\text{espalhado}} = \vec{K}_{\text{incidente}} \pm \vec{q}_{\text{fonon}} \quad (3.23)$$

onde, $(E_{\text{espalhado/incidente}}$ e $\vec{K}_{\text{espalhado/incidente}}$), são as energias e os vetores de onda do fótons, e $(E_{\text{fonon}}$ e \vec{q}_{fonon}) a energia e o vetor de onda do fônon, respectivamente. Os sinais (+) e (-) estão relacionados com a criação (Stokes) e aniquilação (anti-Stokes) de um fônons do processo de espalhamento, o que dá origem as linhas espectrais em medidas Raman.

Um fenômeno interessante, que é observado em estruturas de carbono do tipo sp^2 , é o chamado Espalhamento Raman ressonante, no qual ocorre quando a energia do fóton incidente é igual ou muito próxima à diferença de energia entre as bandas de valência e condução. Dessa forma, pode-se extrair informações a respeito da estrutura eletrônica do material a partir da dependência da intensidade do sinal Raman com a energia do laser (fóton) incidente. Além disso, o fenômeno de ressonância, pode ocorrer, também, na emissão de fótons, não somente na absorção do fóton incidente, ou na criação/aniquilação

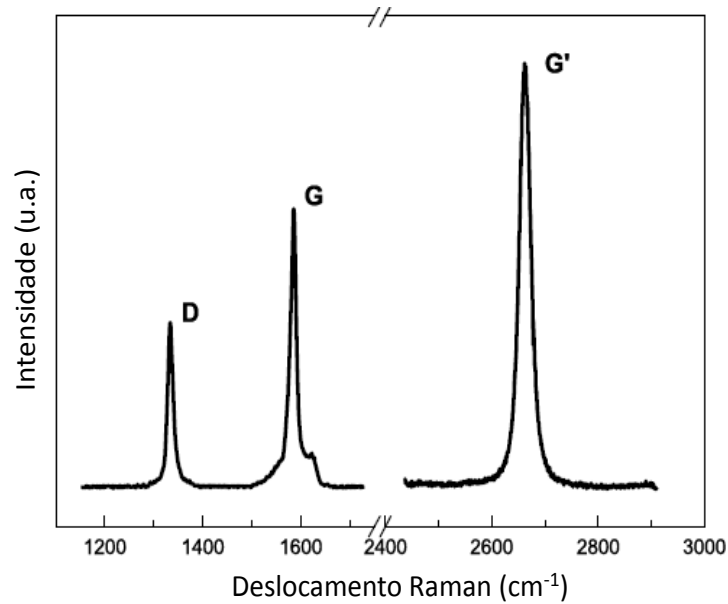


Figura 21: Espectro Raman do grafeno, mostrando as bandas D, G e G'.

do fóton [33].

3.2.2 Espectroscopia Raman em Grafeno

A folha de grafeno é uma estrutura cristalina simples, dentro do grupo dos carbonos sp^2 , que possui uma alta isotropia estrutural, devido ao arranjo simétrico dos átomos, e consequentemente, um espectro Raman simples [35].

Sabe-se que o espectro Raman é caracterizado por picos de vibração localizados em posições características, que possibilita a identificação de um dado material. Esses picos bem localizados são como “impressões digitais” desse material. Dessa forma, no espectro Raman do grafeno, é possível destacar três bandas principais G , G' e D (veja Figura 21).

A banda G está localizada em torno de 1585 cm^{-1} e está relacionada ao modo de estiramento da ligação C-C no plano, ou seja, essa banda é originada da vibração (no plano) dos átomos de carbono no centro da zona de Brillouin [18]. Essa banda está, também, presente no espectro Raman de todos os grupos de carbono com hibridização sp^2 [33]. Além disso, desvios na posição da banda G , podem ser causados por dopagem [18], mudança de temperatura, efeito de pressão hidrostática e polarização [36], revelando, assim, a alta sensibilidade desse modo. A banda G' possui dupla ressonância (interação de segunda ordem) e está compreendida entre os intervalos de frequência 2500 à 2800 cm^{-1} , onde é utilizada para determinar o número de camadas de grafeno, no caso de um empilhamento de poucas camadas. E, assim como a banda G , o modo Raman G' é,

também, uma “impressão digital” dos grupos de carbono sp^2 , e para alguns autores, a banda G' é o modo mais importante para caracterização de grafeno. Ademais, em uma única camada de grafeno, a intensidade da banda G' é bastante expressiva, sendo, então, cerca de quatro vezes mais intensa do que a banda G [18].

E por último, a banda D no grafeno, também é conhecida como pico de dupla ressonância e está associada a quebra de simetria da rede e a efeitos de desordem. No espectro Raman, esse modo ressonante, tem frequência de 1350 cm^{-1} , aproximadamente. Assim, a intensidade dessa banda aumenta, consideravelmente, nas bordas da folha e em sítios de defeitos no plano do grafeno.

4 METODOLOGIA

4.1 Preparação das amostras de Nanotubos de carbono

Os Nanotubos de carbono, como já foi mencionado, são definidos como uma folha de grafeno enrolado em forma cilíndrica tendo, assim, simetria azimutal. Assim, o diâmetro dos NTCs pode variar conforme o número de camadas que os formam, ou seja, quanto maior o número de camadas maior o diâmetro do nanotubo. Dessa forma, os NTC analisados nesse trabalho, foram sintetizados a partir do método catalítico de Deposição Química a partir da fase Vapor (CVD) e depositados sobre uma superfície de silício recoberta por uma camada de óxido de silício (SiO_2) de 300 nm de espessura. As medidas de topografia e de deformação foram obtidas a utilizando a técnica de Microscopia de Força Atômica utilizando um Nanoscope IV MultiMode SPM, da Veeco Instruments em modo contato e utilizando uma sonda de nitreto de silício (SiN_3) de constante de mola nominal C de $0,15 Nm^{-1}$ (ver Fig. 22).

4.1.1 Detalhe Experimental

No que diz respeito a deformação radial dos nanotubos, reproduzimos a mesma técnica utilizada anteriormente por Barboza et al. (2009), que consiste na compressão radial dos NTCs durante obtenção da imagem em modo contato. Para isso, escolhe-se uma região da amostra que possua nanotubos paralelos, para que seja possível compará-los após o experimento, e daí mantém-se a varredura da sonda somente em uma região sobre o tubo, e para isso, o passo que o *scanner* realiza para “saltar” para outra linha de varredura é desabilitado.

Assim, posicionando a ponta do microscópio, de modo que a varredura ocorra transversalmente ao eixo dos nanotubos, aumenta-se gradualmente, em certos instantes de tempo, a força exercida pela ponta sobre o nanotubo. É possível verificar a mudança no

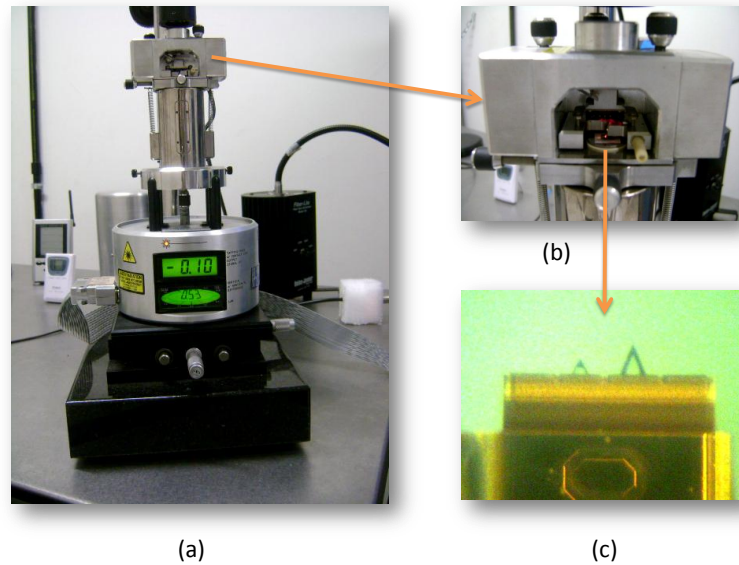


Figura 22: (a) Microscópio de Força Atômica; (b) Cabeça do AFM, onde se encontra o laser, o foto diodo, a sonda e a amostra; (c) Sonda (SiN_3) do AFM.

diâmetro do nanotubo devido ao incremento da força sobre ele exercida.

No entanto, em microscopia de força atômica, não se mede as forças ponta-amostra diretamente, e por isso, o parâmetro, chamado de deflexão de *setpoint*, regula a interação entre a ponta e a amostra em modo contato. Esse parâmetro determina quanto o *scanner* deve se contrair ou se estender o *scanner* em relação a voltagem que é verificada no fotodetector devido a deflexão do *cantilever*. Essa regulação da altura do *scanner* é feita pelo sistema de realimentação. Assim, podemos relacionar o valor da deflexão de *setpoint* (em volts) com a força aplicada no nanotubo pela equação [33, 37]:

$$F = C.S.\Delta V \quad (4.1)$$

onde, C é a constante elástica do *cantilever* e S é a sensibilidade da sonda (deflexão do *cantilever* medida a partir da voltagem do fotodetector para as curvas de força, ou seja, é um fator de conversão medido em nm/V) e ΔV é a variação da voltagem no fotodetector devido a deflexão do *cantilever*

De forma resumida, a sequência de procedimentos para realização das medidas foi:

- 1) Encontrar os NTCs em posição transversal a direção de varredura;
- 2) Começar os procedimentos de engate sonda-amostra com os parâmetros padrões (geralmente aqueles fornecidos pelo fabricante) e iniciar a varredura;

- 3) Obter uma curva de força sobre o silício e encontrar a sensibilidade da sonda;
- 4) Por fim, retornar para o modo de imagem (modo contato), desabilitar o passo da sonda (*slow scan*) e capturar a imagem de contato ao mesmo tempo que os valores de deflexão de *setpoint* são variados de 0 à 7 V;
- 5) Verificar a deformação da altura (diâmetro) do nanotubo para cada faixa de *setpoint*.

4.2 Preparação das amostras de Grafeno: Síntese e Dopagem

As amostras de grafeno foram obtidas por esfoliação micromecânica de grafite natural e depositadas em uma superfície plana 10 mm^2 de silício recoberta por uma camada de SiO_2 de 300 nm de espessura. A esfoliação do grafite, como já foi mencionado no Cap. 2, consiste em desprender as camadas de grafeno que compõe o grafite, para que somente uma camada seja isolada e, então, depositada no substrato (*wafer de Si + SiO₂*).

Foram realizadas quatro tentativas de dopagem do grafeno. Na sequência temos:

1^a O grafeno foi exposto a uma atmosfera contendo vapor de ácido clorídrico (HCl) durante 24h;

2^a Em uma outra amostra de grafeno, foi depositado sobre a amostra, uma solução de ácido nítrico (HNO_3) à 3 molar (3M) durante 24h;

3^a Utilizando a mesma amostra da segunda tentativa, o grafeno foi novamente exposto ao HNO_3 (3M), no entanto, por um período de 4 dias;

4^a Por fim, em uma terceira amostra, foi feito um tratamento assistido do grafeno, expondo a amostra ao HNO_3 (3M) em intervalos de 48h em 3 etapas, gerando um total de 144h de exposição ao ácido nítrico.

4.2.1 Detalhe Experimental

Após a esfoliação do grafite, as amostras de grafeno foram levadas ao microscópio ótico pra que fosse determinada a posição do grafeno no *wafer*. Embora a folha de grafeno tenha a espessura de um átomo de carbono, a folha pode ser visualizada no microscópio ótico quando depositado sobre o *wafer de Si + SiO₂*, como podemos observar pela Figura 23.



Figura 23: Imagem ótica de uma folhas de grafeno em um substrato de SiO_2 . O círculo vermelho identifica a amostra de grafeno.

Dessa forma, após determinar a posição da amostra, foi realizada uma medida do espectro Raman (Witec) da folha para que a amostra fosse caracterizada como grafeno. Durante estas medidas foi foram feitos mapeamentos dos picos da banda G, em cada amostra, com 75 pontos por linha, em um total de 75 linhas, com o tempo de integração foi de 3 segundos e linha de laser (532 nm) com intensidade de 5,6 mW.

Além disso, foram realizadas medidas de Microscopia de Força Atômica (modo *tapping*) e Microscopia de Força Eletrostática em cada uma das amostras, utilizando o mesmo equipamento antes citado na seção 4.1.1. E para isso, foram usadas sondas de pontas metálicas do tipo ESP (Veeco Probes) e as medidas de EFM foram feitas para certos valores de tensão, com frequência de 0,5 Hz e resolução de 512 x 512. Os perfis das bordas das amostras foram analisados tanto com os dados brutos, retirados diretamente das imagens de EFM, quanto exportados para o *software* OriginPro 8 e comparados com as medidas de outras amostras.

Em relação a dopagem das amostras, foram feitas medias de Raman, AFM e EFM antes e após cada uma das tentativas de dopagem, para que fosse possível a comparação dos resultados posteriormente.

5 RESULTADOS

5.1 AFM em Nanotubos de Carbono

Existem inúmeros trabalhos publicados na literatura abordando as propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono quando submetidos a diversos teste de resistência mecânica [38, 39, 40, 41, 42]. Através destes trabalhos, fica claro a intrínseca relação entre a morfologia do CNT e suas propriedades estruturais e eletrônicas. Assim, quando um CNT está sujeito a algum tipo de *stress* suficiente para que sua estrutura atômica seja modificada, então, inúmeras propriedades físicas, tais como seu comportamento eletrônico [43], podem sofrer alterações significativas. Nesse trabalho, analisou-se a morfologia e o comportamento dos CNTs quando estes são submetidos a compressões radiais utilizando o do Microscópio de Força Atômica como ferramenta de manipulação.

Em geral, os nanotubos sintetizados apresentaram diâmetros que variam entre 2,5 e 4,6 nm, aproximadamente, o que se supõe tratar de nanotubos de carbono de parede múltiplas (MWCNTs- *Multi-Wall Carbon Nanotubes*). No entanto, a maior parte das medidas foram realizadas em tubos com diâmetros entre 3 nm e 4,3 nm, intervalo esse predominante na amostra. Na Figura 24, mostramos uma medida de AFM em modo contato realizada em nanotubos sobre um substrato de *Si/SiO₂*, onde se pode observar a presença de nanotubos de carbono. A imagem esquerda da Fig. 24, mostra uma região da amostra de cerca de $10 \mu m^2$, e a imagem direita, é referente ao perfil de altura em relação ao contraste de cores na imagem esquerda, ou seja, as regiões de altura mínima ($\sim 0nm$) são mais escuras, enquanto que as regiões de altura máxima ($\sim 20nm$) possuem tonalidades mais claras.

Desse modo, na Fig. 24 são observados nanotubos de carbono de diâmetros e comprimentos diferentes, tendo um deles em destaque na região central da imagem, o qual possui aproximadamente $10 \mu m$ de comprimento e cerca de 3,5 nm de altura.

Grande parte dos nanotubos medidos estavam dispersos e bem isolados sobre o subs-

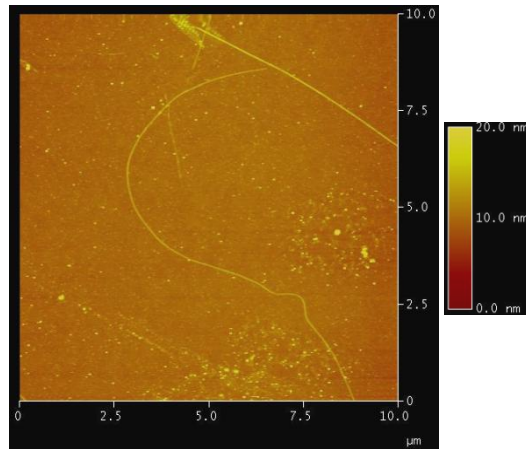


Figura 24: Imagem de AFM de uma medida de altura em modo contato de nanotubos de carbono depositados em um substrato de Si/SiO_2 .

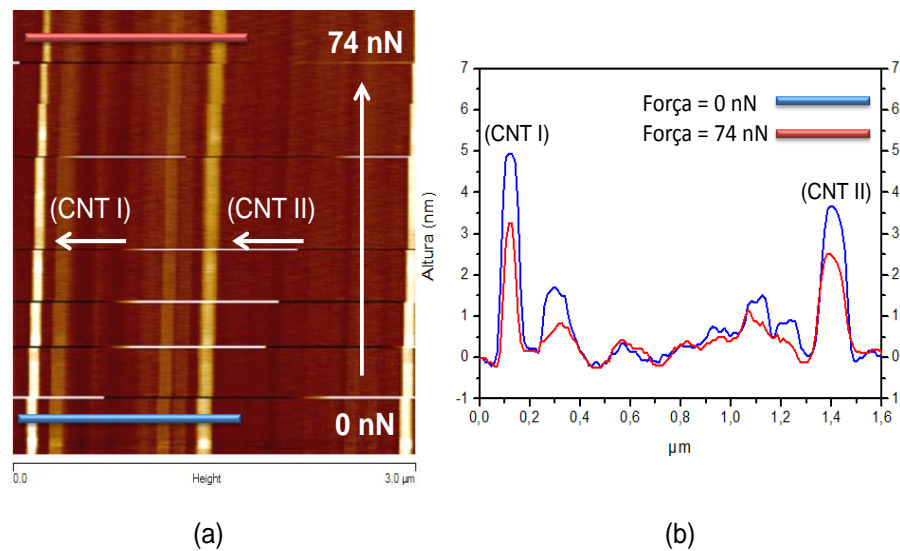


Figura 25: (a) Medida de AFM (contato) em nanotubos de carbono, onde foi desabilitado a varredura lenta (passo da sonda). Pode-se perceber os desvios laterais sofridos pelos nanotubos, conforme o aumento da força. (b) Perfil de altura das regiões de menor força (linha azul) e de maior força (linha vermelha).

trato, o que facilitou as primeiras tentativas de comprimi-los. No entanto, era necessário que esses tubos tivessem em uma posição transversal em relação a direção de varredura da sonda.

Como foi mencionado anteriormente (Cap. 3) nas medidas de AFM em modo contato, a ponta do microscópio fica em contato permanente com a amostra durante todo o tempo de medida. Assim, na Figura 25(a) vemos uma medida em modo contato, porém, a sonda varre somente uma linha da amostra onde estão localizados dois nanotubos de carbono, e como foi citado na metodologia, os CNTs estão em uma posição transversal em relação a direção de varredura. E assim, conforme a medida era realizada e a imagem gerada, foram feitos pequenos incrementos de força durante a realização da medida.

É importante perceber que ao longo da medida de força, os CNT sofriam pequenos desvios laterais conforme a força da ponta, aplicada sobre o material, era aumentada. Isso contribuiu para se estabelecer a relação entre as faixas de força da medida em relação à variação da altura do nanotubo. Isso pode ser percebido na pela Figura 25(b), onde são verificados os perfis de altura dos CNTs para os valores de força mínimo (linha azul) e máximo (linha vermelha). Nessa imagem, a força foi variada de 0 (parte inferior da imagem de altura) à 75 nN (topo da imagem de altura). Além disso, na Figura 25(b), percebemos a mudança no diâmetro (altura) dos nanotubos. O CNT I, sofreu uma compressão total de $\sim 1,6$ nm na sua altura, e o CNT II teve sua altura diminuída em aproximadamente 1,2 nm. Na região central do gráfico, onde está localizado o substrato da amostra, não foi percebido mudanças bruscas no perfil de altura, o que certifica a compressão radial sofrida pelos CNTs ao longo da medida.

Fica claro que, caso os CNTs não fossem crescidos pelo método de deposição química de vapor, mas em vez disso, apenas depositados sobre a superfície de SiO_2 ou dispersos sem nenhum tratamento químico do substrato, certamente os nanotubos seriam arrastados e deslocados para fora da região da medida, o que inviabilizaria o uso dessa técnica.

Assim, após vários CNT terem sido submetidos às medidas, os dados de variação de altura e força foram “plotados” e estão representados na Figura 26. Assim, a altura H_0 representa o diâmetro do nanotubo antes do incremento da força, ou seja, é altura do CNT quando a força F é considerada nula e H é a altura do nanotubo medida para cada faixa de força. A deformação aparente sofrida pelos CNTs é expressa por $(H_0 - H)$ e está, claramente, variando com o aumento da força de forma não linear.

Na Figura 26, cada uma das cores, que compõe os pontos no gráfico, representa um dos nanotubos de carbono estudados. Nota-se que, embora os nanotubos estejam sofrendo

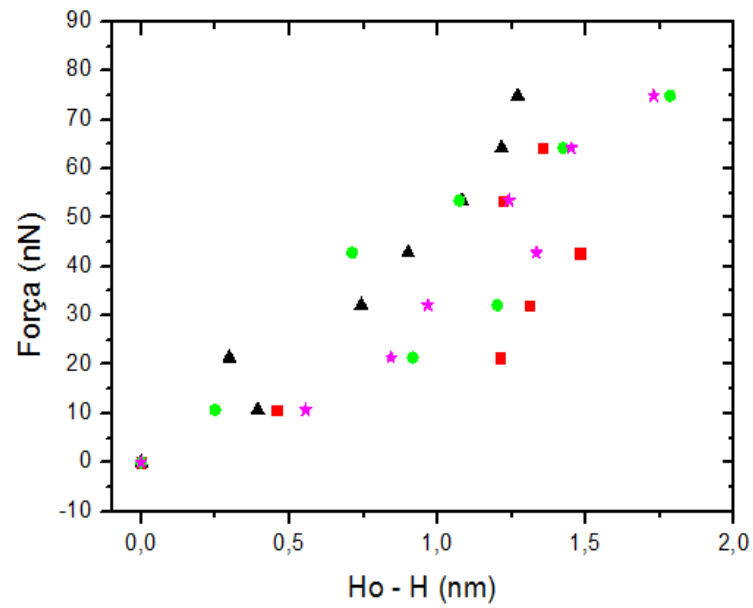


Figura 26: Gráfico da deformação radial ($H_0 - H$) em função da força aplicada no CNT.

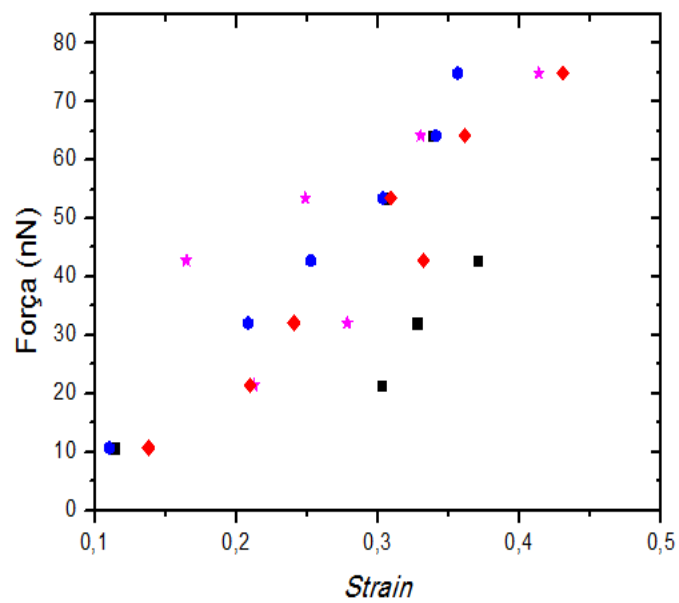


Figura 27: Gráfico do *strain* $S = (H_0 - H)/H_0$ sofrido pelos nanotubos de carbono em relação à força aplicada.

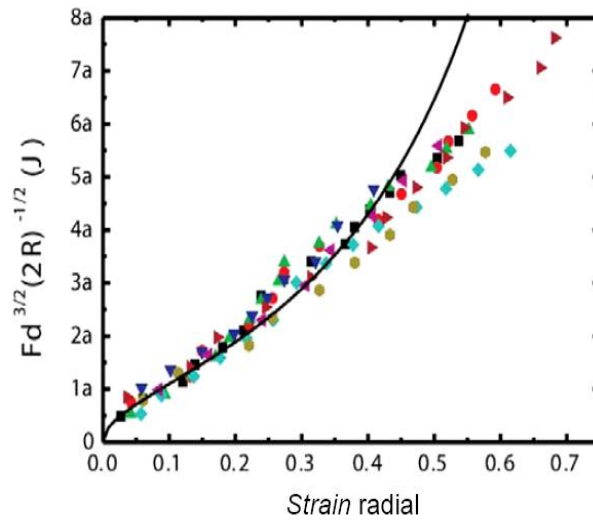


Figura 28: Dependência da quantidade reescalada $Fd^{3/2}(2R)^{-1/2}$ com a deformação radial dos nanotubos s . Imagem obtida na referência [16].

a mesma carga compressiva, a variação de altura foi diferente para cada nanotubo.

A deformação radial S ou *strain* é representado pela expressão $S = (H_0 - H)/H_0$ e pela Figura 27 percebe-se que, também, há o aumento da deformação radial conforme o aumento da força compressiva.

Uma proposta de comportamento padrão de nanotubos de carbono sujeitos a compressões radiais foi idealizada, primeiramente, por Barboza *et al.* (2009)[16] onde foi encontrado um fator de reescala relacionado à força radial F , o raio da ponta R , e a altura natural do nanotubo d com o *strain* s , mostrando que existe um comportamento universal para qualquer nanotubo. Uma boa concordância entre modelo e experimento foi verificada conforme mostra a Figura 28 que relaciona o fator $Fd^{3/2}(2R)^{-1/2}$ com o *strain*, para valores de *strain* abaixo de 0,5.

Baseado no trabalho de Barboza *et al* (2009), procurou-se obter uma relação entre a força aplicada e os parâmetros dos nanotubos que fosse capaz de normalizar todas as curvas de força obtidas para cada nanotubo de carbono em uma curva universal. Observou-se então que o parâmetro $S' = (H_0 - H)/H_0^2 = S/H_0$, mostrado na Figura 29, parece possuir essas características de comportamento desses nanotubos em relação à força compressiva. Assim, o fator $S' = S/H_0$ foi uma proposta-tentativa para se observar essa possível norma em relação às medidas de força (ver Fig. 29).

Nota-se então que o fator S depende de H_0^2 , indicando que, assim como fora discutido por Barboza *et al*, o módulo de Young radial dos nanotubos de carbono depende do diâmetro do nanotubo em questão. A diferença entre os fatores de conversão pode ser

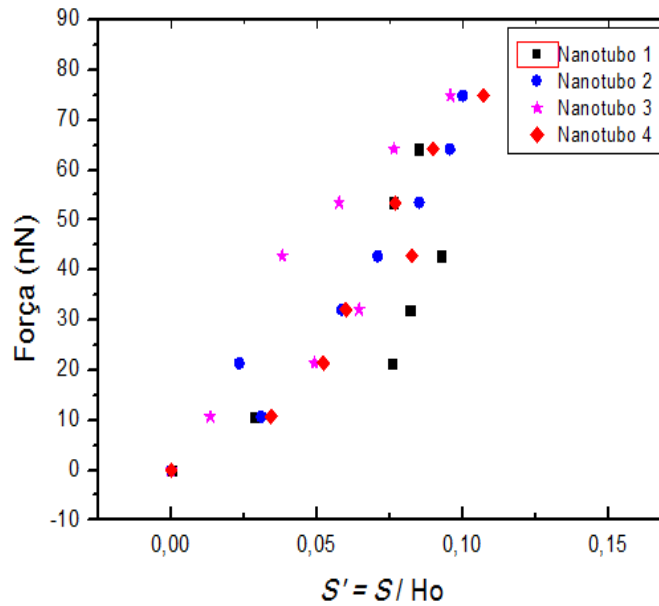


Figura 29: Relação do fator $S' = (H_o - H)/H_o^2 = S/H_o$ pela força aplicada no CNT.

explicada pela diferença no intervalo dos diâmetros e no fato de os nanotubos estudados nesse trabalho serem do tipo MWCNT e o raio da ponta não estar incluído na análise do problema.

5.2 Medidas de Raman, AFM e EFM em Grafeno

O grafeno obtido pelo método de esfoliação micromecânica do grafite, quando depositado em uma superfície de SiO_2/Si , pode ser identificado a partir da observação do contraste ótico entre a amostra e o substrato [44, 45]. Assim, a diferença de contraste para folhas de grafeno entre uma e 10 camadas pode ser observada. Dessa forma, cálculos baseados nas equações de Fresnel tem sido realizados afim de identificar o número de camadas de grafeno de uma amostra, pela diferença de contraste entra às camadas, mostrando uma excelente concordância quando comparados aos dados experimentais. Esses resultados são gerados a partir do espectro de reflexão de luz branca incidente sobre a amostra e o substrato [46].

Seguindo essa metodologia, as amostras de grafeno utilizadas neste trabalho foram identificadas, primeiramente, pelo contraste entre a amostra e o substrato de SiO_2/Si . Isso é ilustrado pela Figura 30, onde é fácil perceber o contraste existente entre a amostra de grafeno, identificado pelo círculo vermelho, e o substrato.

Após a identificação e localização da primeira amostra de grafeno, foi realizada uma

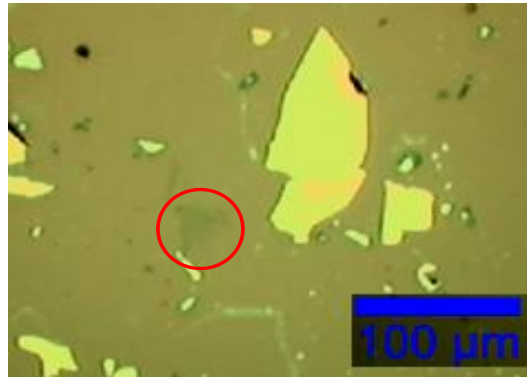


Figura 30: Imagem ótica de uma folha de grafeno destacada pelo círculo vermelho.

medida de Espectroscopia Raman para que a amostra fosse caracterizada como sendo uma monocamada de grafeno. Assim, a medida da frequência da banda G da amostra foi de aproximadamente 1580 cm^{-1} , concordando, então, com resultados anteriores. Após isso, foi realizada a primeira tentativa de dopagem da amostra expondo-a a um gás de ácido clorídrico (HCl) durante 24 h. Novamente, após esse tratamento, foi realizada outra medida Raman da amostra.

Por ventura, caso o tratamento com HCl houvesse dopado o grafeno, era de se esperar que algum desvio na frequência da banda G da amostra fosse notado[47]. Porém, nenhuma mudança foi percebida nesse modo Raman.

Diversos trabalhos publicados na literatura sobre espectroscopia Raman, tem relatado desvios na banda G do grafeno devido a processo de dopagem química. Esses desvios, estão relacionados à transferência de cargas elétricas entre a substância dopante e o material, permitindo assim, a manipulação do comportamento eletrostático do grafeno [48, 49, 50].

Assim, mais uma tentativa de dopagem foi realizada. Porém, foi utilizado ácido nítrico (HNO_3)(3M) para o tratamento químico de uma nova amostra de grafeno puro (amostra A1(0h)). Foi depositado uma certa quantidade de ácido suficiente para cobrir toda a superfície do *wafer* e deixado por 24h. Novamente, foi realizado uma media Raman na amostra, e como antes, não houve desvio na frequência da banda G. Para que amostra não fosse perdida, foi depositado, novamente, o ácido nítrico e deixado sobre a amostra por 4 dias. E mais uma vez, após a amostra ser retirada e lavada com dH_2O , foi feita a media Raman da amostra G'.

Assim, quando a amostra de grafeno foi tratada com HNO_3 (3M) por ~ 120 horas (amostra A1(120h)), sua banda G apresentou uma significativa variação na posição do pico, cerca de 10 cm^{-1} , na qual pode estar relacionada à transferência de cargas devido

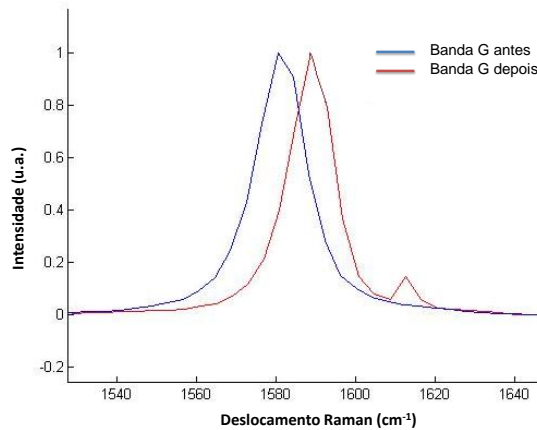


Figura 31: Medida de espectroscopia Raman em grafeno. Os gráficos mostram os picos da banda G para o grafeno puro (A1(0h), curva azul) e para o grafeno tratado (A1(120h), curva vermelha).

a adsorção física do HNO_3 sobre o grafeno, que é uma característica típica de dopagem em grafeno [47, 50].

A Figura 31 representa o espectro Raman da amostra A1(120h) e na figura é possível perceber o desvio na intensidade da frequência da banda G. O pico dessa banda variou de 1580 cm^{-1} (antes do tratamento, linha azul) para 1590 cm^{-1} (depois do tratamento, linha vermelha).

Para analisar o comportamento eletrostático do grafeno, foram realizadas medidas de EFM em várias amostras. Assim, na Figura 32, está representada uma medida típica de variação de frequência $\Delta\omega$ de uma amostra de grafeno puro (amostra A2(0h)). Como já foi descrito anteriormente no cap. 3, os valores de frequência medidos em EFM estão relacionados com a interação ponta-amostra (gradiente da força em relação a z), ou seja, quando o valor de $\Delta\omega$ diminui (região escura da amostra), então, está havendo uma atração da ponta em direção à amostra. É importante perceber que, mesmo quando a diferença de potencial ponta-amostra é variado de -10 V para +10 V, o comportamento atrativo é sempre evidenciado, mostrando o caráter condutor do grafeno. Na região mais clara da imagem, onde se localiza a camada de SiO_2 , os valores da variação da frequência são maiores quando comparados aos da região do grafeno, o que implica em valores menores de gradiente de força.

Considerando que os efeitos de dopagem do grafeno tenham mudado o comportamento eletrostático da amostra A1(120h), foi realizado uma medida de EFM nessa amostra. Na Figura 33(a) é possível perceber um pequena alteração nos valores de $\Delta\omega$ ao longo da borda da amostra. Diferentemente do grafeno puro, que tem um contraste contínuo na

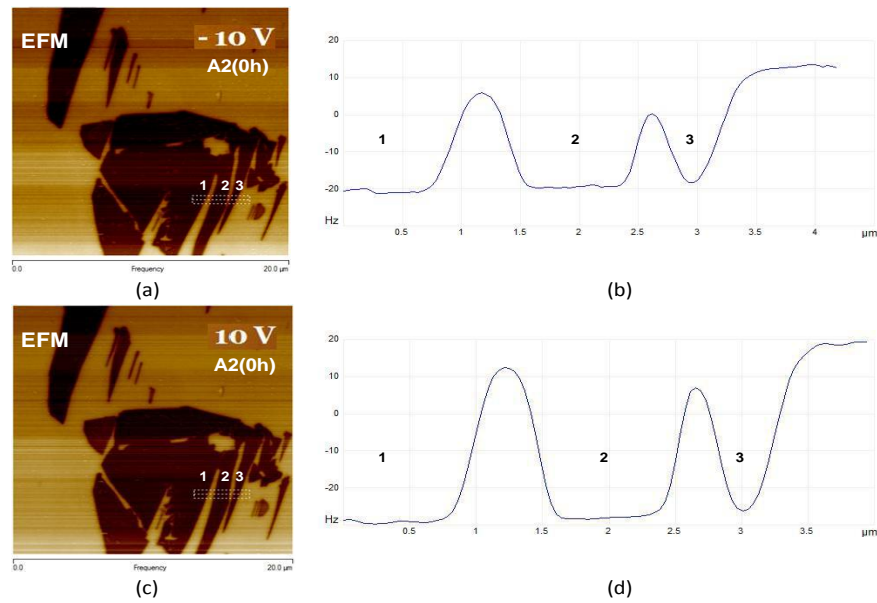


Figura 32: (a) e (c) Medida de EFM grafeno puro (A2(0h)). (b) e (d) Perfil da variação de frequência entre as regiões 1,2 3.

interface grafeno- SiO_2 , a amostra dopada (A1(120h)) apresenta uma descontinuidade na borda, gerando um contorno ao longo da borda que destoa da região central do grafeno. Na Figura 33, foram feitos três cortes do perfil, entre a borda do grafeno e o substrato, onde ficou evidenciado o já citado fenômeno.

Para que os resultados fossem confiáveis, foram realizadas novas medidas em uma amostra de grafeno puro (amostra A3(0h)). Mais uma vez, o espectro da banda G teve valores de frequência em torno de 1580 cm^{-1} . Semelhantemente, como nas medidas de EFM feitas em grafeno puro, a amostra A3(0h) comportou-se como um condutor, havendo, assim, atração da ponta na região da amostra. Na região da borda, como era de se esperar, não foi percebido nenhum artefato que se assemelhasse com o grafeno A1(120h), anteriormente dopado. Na Figura 34(a,c), é ilustrado a medida de EFM na amostra A3(0h) para uma diferença de potencial ponta/amostra de +10 V. O comportamento eletrostático do grafeno permanece o mesmo em toda a extensão da borda, como pode ser visto pela Figura 34(b,d).

Na tentativa de encontrar uma relação entre os efeitos eletrostáticos causados pela dopagem e o tempo de exposição do grafeno ao HNO_3 , foi feito um processo de tratamento assistido do grafeno A3(0h). Para isso, a amostra A3(0h) foi acomodada sobre a superfície de HNO_3 ¹, durante o período de 144h divididos em três períodos de 48h cada.

¹Percebemos que a tensão superficial da solução de ácido nítrico era suficiente para resistir ao peso do *wafer* de silício fazendo-o flutuar, além disso, o HNO_3 apresentou alta molhabilidade, o que garantiu que toda a superfície do *wafer* ficasse em contato com o ácido.

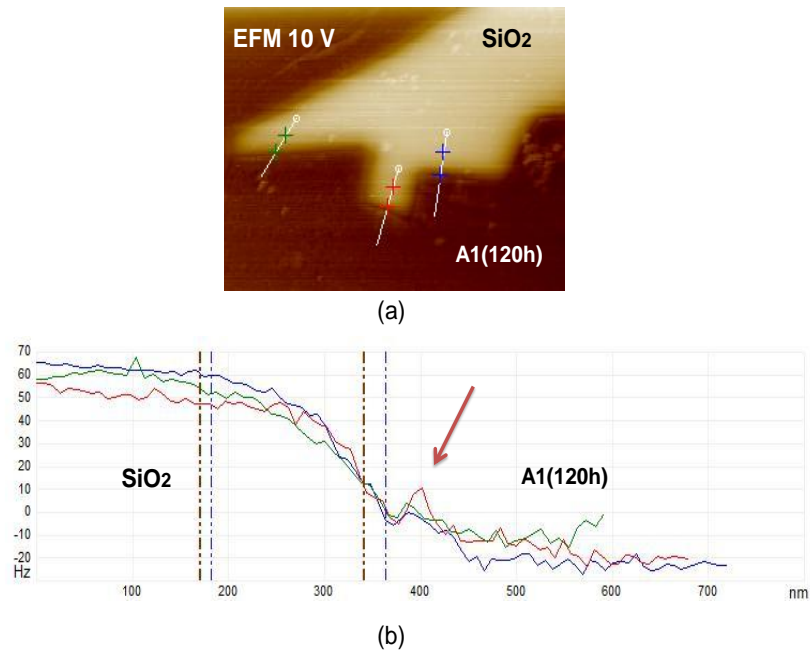


Figura 33: (a) Medida de EFM na amostra de grafeno tratado A1(120h). A diferença de potencial ponta/amostra foi de +10 V. (b) Sobreposição de três curvas, referentes ao perfil da frequência nas bordas da amostra A1(120h).

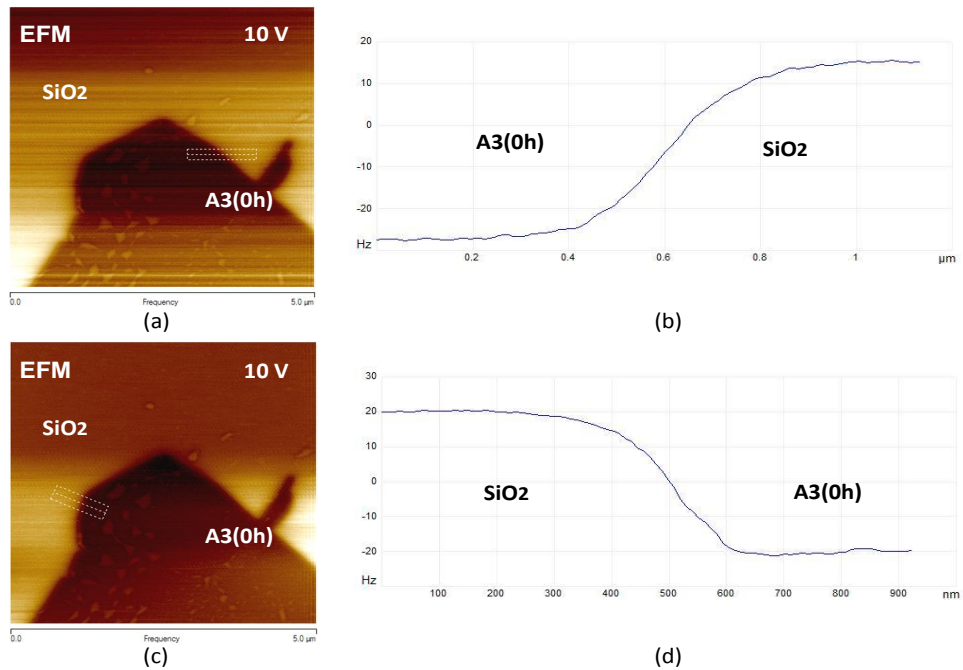


Figura 34: (a) e (c) Medida de EFM grafeno puro (A3(0h)). (b) e (d) Perfil da variação de frequência entre a borda da amostra o substrato.

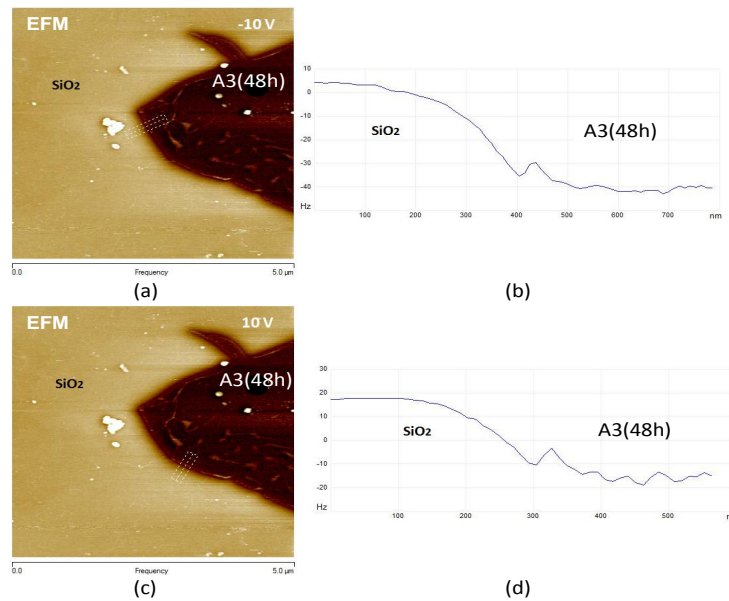


Figura 35: (a) e (c) Medida de EFM no grafeno A3(48h) para os potenciais -10 e +10 V. (b) e (d) Perfil da variação de frequência entre a borda da amostra o substrato.

Dessa forma, após às primeiras 48h de tratamento, foram realizadas as primeiras medidas de EFM na amostra A3(48h).

Na Figura 35(a,c), vemos que o grafeno A3(48h) mantém seu comportamento condutor mesmo quando o potencial foi variado de -10 para +10 V e, novamente, como nas amostras tratadas anteriormente, houve o aparecimento de um contorno na borda do grafeno, evidenciado pelo perfil da borda na Fig. 35(b,d). Na Figura 36 observamos o perfil transversal da borda da mesma amostra A3(48h), para o mesmo potencial (10 V), em posições diferentes da amostra, e em ambos os casos o resultado é semelhante (Fig. 36(b,d)).

As medidas de EFM da amostra A3 tratada por um período de 96h (A3(96h)) e 144h (A3(144h)) mostraram efeitos semelhantes aos da amostra A3(48h), porém, não ficou claro se houve o aumento desse efeito com o aumento do tempo de exposição. É possível que a reação de dopagem tenha atingido um limite de saturação, na qual não se alterou após as primeiras 48h.

Em geral, os efeitos do tratamento do ácido nítrico sobre o grafeno estão resumidos na Figura 37(c,d), onde se vê a comparação dos resultados das medidas de EFM para as amostras de grafeno A3(0h) e A3(48h). No gráfico de AFM da Figura 37(a,b), é possível notar que os valores de altura medidos para o grafeno, parecem não condizer com a altura real desse material. Isso ocorre devido a limitações presentes na técnica, resultando em uma medida aparente muito maior do que é esperado de uma folha de grafeno. Além

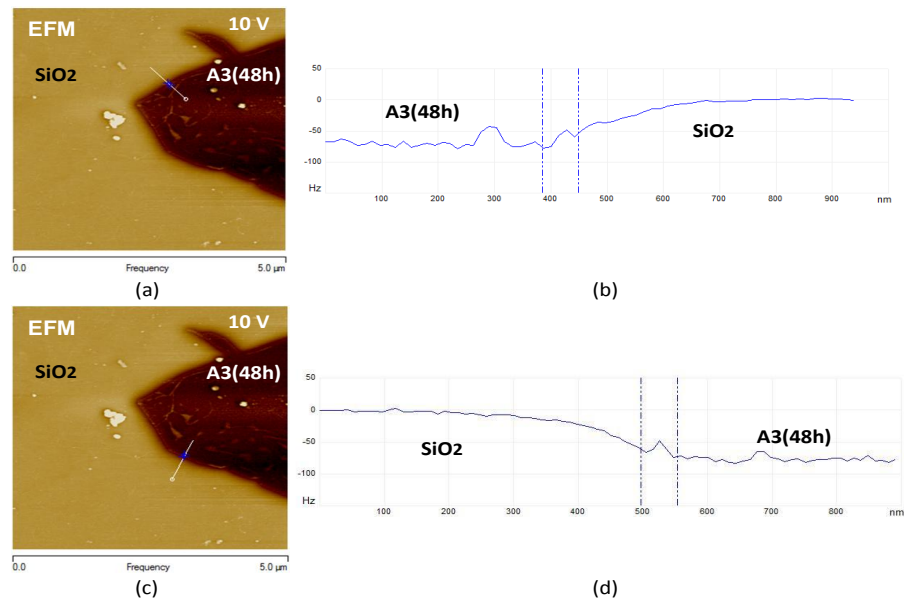


Figura 36: (a) e (c) Medida de EFM no grafeno A3(48h), ambas para um potencial de +10 V. (b) e (d) Perfil da variação de frequência entre a borda da amostra o substrato. A verificação das frequências foram feitas em posições diferentes na amostra.

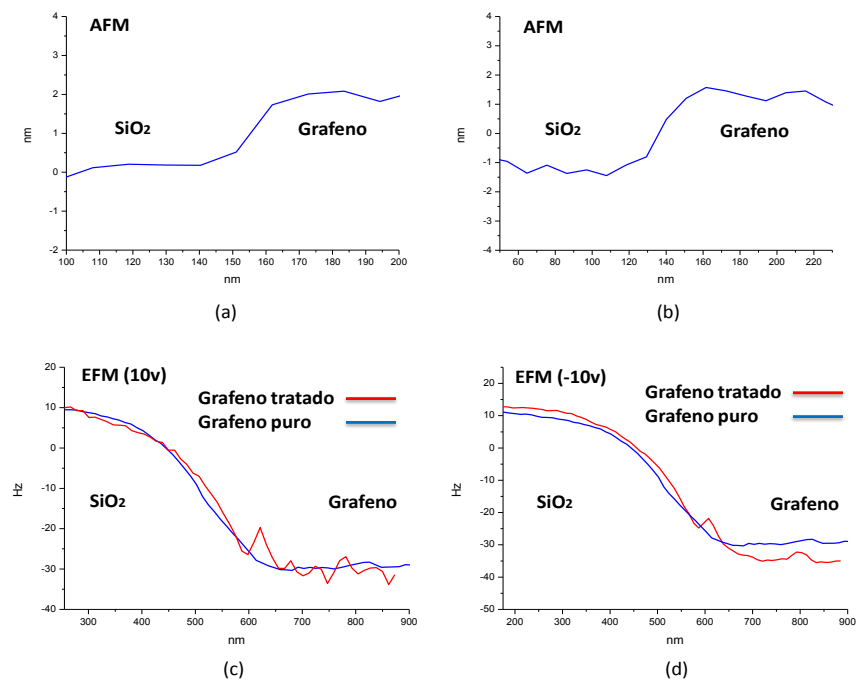


Figura 37: (a) e (b) Medidas de altura em duas amostras de grafeno; (c) e (b) Perfis de frequência de medidas de EFM nas bordas de grafeno puro e tratado com ácido nítrico.

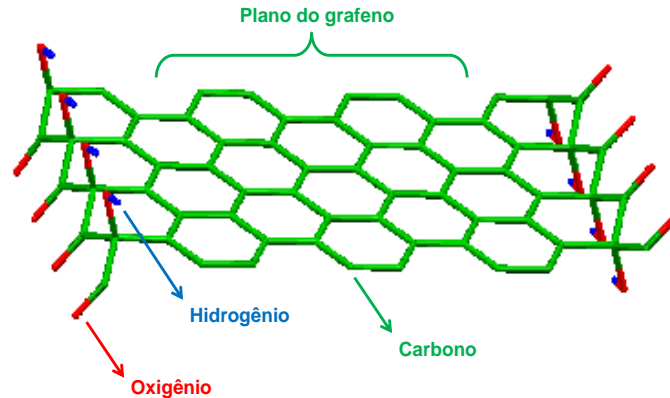


Figura 38: Modelo de uma folha de grafeno dopado. Na figura pode-se perceber a presença de grupos carboxila nas bordas da folha de grafeno, após o processo de dopagem química. Adaptado de [21].

disso, existem trabalhos que relatam a presença de uma fina película de água entre a folha de grafeno e o substrato [51], o que corrobora para tal discrepância entre a altura real e a altura aparente medida do grafeno. Daí a necessidade do uso da Espectroscopia Raman na caracterização dessas estruturas.

Não há ainda uma explicação estabelecida para esse efeito observado nas bordas do grafeno dopado, no entanto, podemos propor um modelo simples, onde grupos funcionais adicionados nas bordas do grafeno devido ao tratamento com ácido, como por exemplo grupos carboxila, causam uma polarizabilidade transversa na borda. Com isso a polarização da borda devido ao campo elétrico na ponta causaria uma interação diferenciada, ver Figura 39.

Esse tipo de análise é compatível com os resultados obtidos a partir de uma medida de EFM em uma amostra de óxido de grafeno (OG). Na 39 vemos o perfil de várias curvas de frequência sobre uma folha de OG. Nessa medida, cada curva representa um valor de diferença de potencial aplicado entre a ponta e amostra, desde o menor valor de potencial (-12V, curva amarela) até o de maior potencial (12V, curva cinza). É importante salientar que o OG obtido para essa medida de EFM (Fig. 39) foi sintetizado a partir de métodos otimizados de oxidação. No entanto, ondulações no perfil transversal da borda também são observadas.

É evidente que a intensidade das ondulações na borda do OG são superiores quando comparadas as do grafeno dopado neste trabalho (amostras A1(120h) e A3(48h)). Isso, é

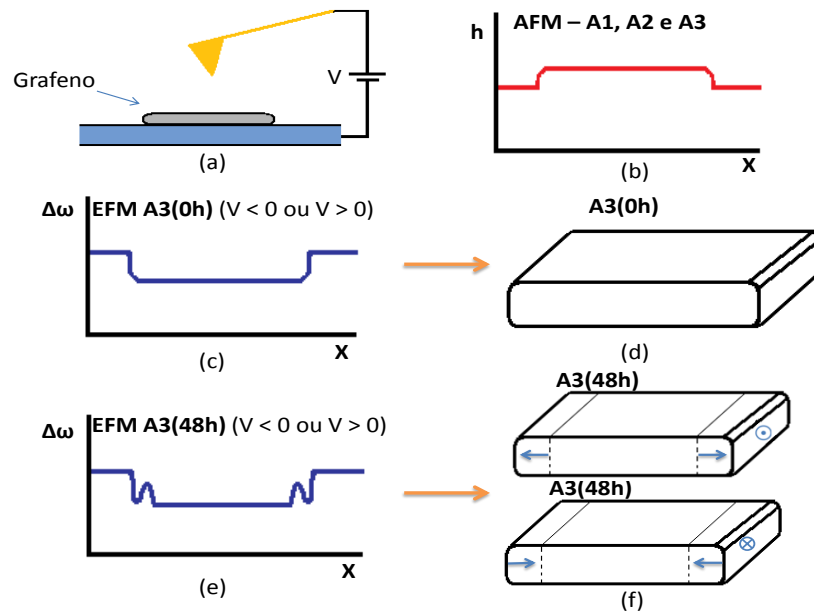


Figura 39: (a) Ilustração de uma medida de EFM em amostra de grafeno; (b) Uma medida de altura do grafeno; (c) e (d) Uma medida de EFM em grafeno e uma ilustração do momento de dipolo nulo no grafeno; (e) e (f) Uma medida de EFM em uma das amostras de grafeno tratado com ácido nítrico e uma ilustração dos possíveis vetores momento de dipolo elétrico posicionados nas bordas do grafeno tratado.

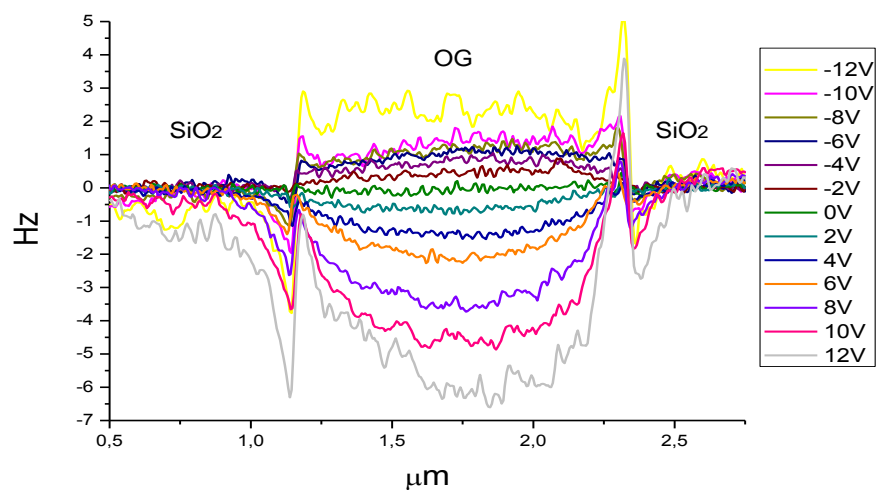


Figura 40: Imagem dos perfis de frequência de medidas de EFM em óxido de grafeno. Cada curva representa uma medida de frequência para um certo valor de potencial.

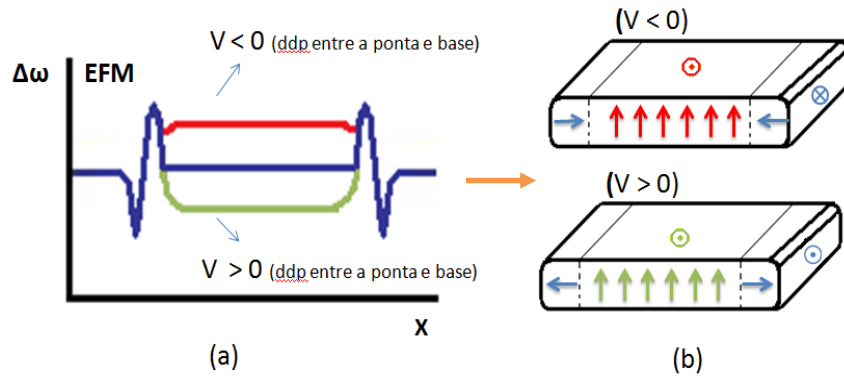


Figura 41: Modelo (a) de uma medida de EFM em OG e (b) o comportamento do vetor momento de dipolo ao longo da folha de óxido de grafeno.

claro, se deve aos métodos de oxidação utilizados em cada caso.

É possível propor uma análise alternativa para esse intrigante efeito nas bordas do grafeno tratado (A1(120h) e A3(48h)) e do OG, a partir dos fenômenos de paredes de domínio ferrelétricos descritos nas Figuras 40 e 41. Seguindo essa ideia, os domínios no centro do OG seriam permanentes, o que se caracterizaria como um caráter ferrelétrico no centro do OG, fazendo com que houvesse atração ou repulsão da ponta do AFM, dependendo do campo elétrico gerado entre a ponta e a amostra (Fig. 41). No entanto, no caso da borda do OG, os domínios mudariam de direção conforme a mudança na direção do campo elétrico gerado pela diferença de potencial do sistema ponta/amostra. Assim, os vetores momento de dipolo no centro do OG seriam ortogonais em relação aos da borda. Resultado semelhante pode ser observado nas paredes de um domínio ferromagnético na região de junção entre uma superfície de cobalto (à esquerda do pico) e a superfície de platina (à esquerda do pico), dado pela medida de MFM da Figura 42 [52]. Vários, trabalhos publicados na literatura, também, utilizam técnicas de SPM na análise de paredes de domínio ferrelétricos [53, 54] no estudo da mobilidade de cargas entre esses domínios [55].

Para o grafeno tratado (A1(120h) e A3(48h)), o centro da folha (plano basal), como

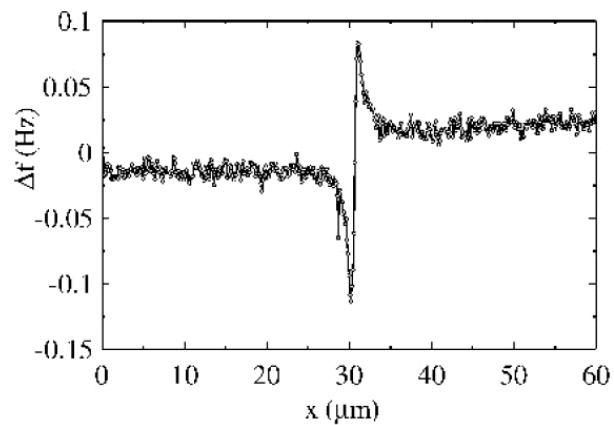


Figura 42: Imagem de uma medida de MFM na região de junção entre uma superfície de cobalto (à esquerda do picos) e a superfície de platina (à direita do pico) [52].

já foi descrito antes, possui caráter condutor, o que explicaria o fato de sempre haver atração eletrostática da ponta com o plano central da amostra, independentemente do sinal de carga na ponta, como ocorre nas medidas de EFM em grafeno puro na Figura 40(c,e). Já nas borda, o vetor momento de dipolo, da mesma forma como foi descrito para o caso do OG, tem direção horizontal e muda de sentido quando a direção do campo elétrico (em z) muda de sentido, ocasionando uma diferença de domínio eletrostático entre o centro e a extremidade do material (ver na Figura 40(f)). É possível que a mudança no campo elétrico, modifique o ângulo das ligações O - OH, e por conseguinte, ocasiona uma mudança de direção dos vetores momento de dipolo nas bordas do grafeno tratado.

6 CONCLUSÃO

Nesse trabalho, foi possível mostrar a importância e as possibilidades de uso das técnicas de SPM, em especial as de AFM e EFM. Essas técnicas são ferramentas poderosas na investigação e manipulação de nanoestruturas de carbono, as quais foram destaque nesse trabalho. No entanto, as interpretações dos dados de AFM, necessitam de sérias considerações físicas, que caso não sejam levadas em conta, acarretam em resultados fisicamente incorretos. Por isso, o uso da técnica de espectroscopia Raman foi importantíssimo para a consistência dos resultados obtidos nas medidas EFM em grafeno.

As medidas de AFM em nanotubos de carbono mostraram de forma qualitativa, o comportamento dos CNTs quando sujeitos a compressões radiais. Em geral, os nanotubos analisados não se deformaram de forma linear, conforme o aumento da força, porém, vimos que existe grande correlação entre a força compressiva e o *strain* na direção radial dos nanotubos. Além disso, os nanotubos de diâmetro maiores tiveram maior deformação em comparação aos de diâmetros menores. Para um maior detalhamento das propriedades dos nanotubos, faz-se necessário um apanhado maior de medidas de AFM, além de refinamentos no processo de síntese dos nanotubos, minimização de possíveis erros experimentais e um maior estreitamento entre métodos teóricos e experimentais. Além disso, o desenvolvimento dessa técnica permitirá a análise de diversos tipos de nanotubos modificados, como os *peapods*, nanotubos de paredes duplas e triplas, entre outros.

O resultado nas medidas de Raman em grafeno, revelaram as mudanças nas propriedades eletrostáticas desse material quando exposto ao ácido nítrico. Como já foi mostrado anteriormente, o desvio sofrido pela banda G do grafeno, após o seu tratamento, é um indício claro do processo de dopagem química.

Contudo, a técnica de EFM, por ser um tipo de microscopia não destrutivo e que possibilita a detecção de campos elétricos nas superfícies dos materiais, possibilitou a investigação de mudanças no comportamento eletrostático do grafeno, antes e depois do seu tratamento com ácido nítrico. É importante salientar que o óxido de grafeno

apresentou efeitos semelhantes nas suas bordas e com maior intensidade. É possível que a diferença entre as medidas de OG, quando comparado as do grafeno tratado, sejam devido aos diferentes métodos de oxidação realizado sobre cada um dos materiais. Foi proposto, então, que o comportamento peculiar nas borda do grafeno tratado, tenha sido causado pela migração de grupos hidroxila da região central para as bordas. No entanto, somente com uso de outras técnicas de espectroscopia, com ferramentas matemáticas e cálculos do tipo DFT, é que seria possível uma análise mais profunda desse fenômeno.

REFERÊNCIAS

- [1] Dong-ming Sun, *et al.*. Flexible high-performance carbon nanotube integrated circuits. *Nature Nanotechnology*, 6, 156–161, (2011).
- [2] S.K. Sahoo, *et al.*. The present and future of nanotechnology in human health care. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 3 (1), 20–31, (2007).
- [3] E. B. Malarkey and V. Parpura. Carbon Nanotubes in Neuroscience. *Brain Edema XIV*, 106, 337–341, (2010).
- [4] W. Wei, *et al.*. Biological Properties of Carbon Nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7, 1284–1297, (2007).
- [5] Min-Feng Yu, *et al.*. Investigation of the Radial Deformability of Individual Carbon Nanotubes under Controlled Indentation Force. *Phys.Rev.Lett.*, 85, 1456–1459 (2000).
- [6] J.R. Xiao, *et al.*. Nanomechanics on the deformation of single- and multi-walled carbon nanotubes under radial pressure. *Mat. Sci. and Eng.: A*, 416, 192–204 (2006).
- [7] S. Das Sarma, *et al.*. Electronic transport in two dimensional graphene. *arXiv:1003.4731 [cond-mat.mes-hall]*, (2010).
- [8] A. K. Geim. Graphene: Status and Prospects. *Science*, 324, 1530, (2010).
- [9] A. H. Castro Neto, and K. Novoselov. New directions in science and technology: two-dimensional crystals. *Rep. Prog. Phys.*, 74, (2011).
- [10] A. K. Geim, and K. Novoselov . The rise of graphene. *Nature Materials*, 6 (3), 183-191, (2007).
- [11] X. Huang, *et al.* Graphene-Based Materials: Synthesis, Characterization, Properties and Applications. *Small Journal*, 14 (7), 1876-1902, (2011).
- [12] R. Saito, *et al.* *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, 2007.
- [13] M. S. Dresselhaus, *et al.* *Topics in Applied Physics: Introduction to Carbon Materials Research..* Springer, (2001).
- [14] S. Iijima. *Nature.*, 354, 56 (1991).
- [15] I. Palaci, *et al.* Radial Elasticity of Multwalled Carbon Nanotubes. *Phys.Rev.Lett.*, 94, 175502 (2005).

- [16] A. P. M. Barboza, *et al.* Universal Response of Single-Wall Carbon Nanotubes to Radial Compression. *Phys.Rev.Lett.*, 102, 025501 (2009).
- [17] M. S. Fuhrer, *et al.* Graphene: Materially Better Carbon. *MRS Bulletin*, 35 (4), (2010).
- [18] J. A. Batista, *et al.* Resonance Raman spectroscopy in graphene and carbon nanotubes. *The Carbon Nanoworld: From Graphene to Nanotubes*, 43-62, (2011).
- [19] Zhi-Bo Liu, *et al.* Ultrafast Dynamics and Nonlinear Optical responses from sp²- and sp³- Hybridized Domains in Graphene Oxide. *Phy. Chem. Lett.*, 2: 1972–1977 (2011).
- [20] Luka 'Cri'c, *et al.* Size dependence of the magnetic response of graphite oxide and graphene flakes – an electron spin resonance study. *Physical Status Solidi B*, 11-12: 2958–2961 (2010).
- [21] D. W. Boukhvalov. Repair of Magnetism in Oxidized Graphene Nanoribbons. *Chemical Physics Letters*, 501: 396–399 (2011).
- [22] Min Wang, *et al.* Magnetism in Oxidized Graphenes with Hydroxyl Groups. *Nanotechnology*, 22 (10), (2011).
- [23] Heyong He, *et al.* A new structural model for graphite oxide. *Chemical Physics Letters*, 287: 53–56 (1998).
- [24] S. Malola, *et al.* Structural, chemical, and dynamical trends in graphene grain boundaries. *Phy. Rev. B*, 81, 165447 (2010).
- [25] S. G. Louie, *et al.* *Topics in Applied Physics: Electronic Properties, Junctions, and Defects of Carbon Nanotubes*. Springer, (2001).
- [26] V. N. Popov. Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering*, 43 (1): 61–102 (2004).
- [27] G. Samsonidze. *Photophysics of Carbon Nanotubes*. Tese-MIT, (2007).
- [28] S. I. Zanette. *Introdução à Microscopia de Força Atômica*. Livraria da física, (2010).
- [29] J. Daintith. *Dictionary of Physics*. OUP Oxford, Ed.6 (2009).
- [30] J. Binnig, F. C. Quate and Ch. Gerber. Atomic Force Microscope. *Phys.Rev.Lett.*, 56: 930–933 (1986).
- [31] V. L. Mironov. *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*. (2004).
- [32] P. Eaton and P. West. *Atomic Force Microscopy*. OUP Oxford, (2010).
- [33] A. P. Barboza. *Propriedades eletromecânicas de nanoestruturas por Microscopia de Varredura por Sonda*. Tese-Universidade Federal de Minas Gerais, (2012).
- [34] D. A. Bonnell. Wiley-VCH, New York, EUA (2001).

- [35] R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, M. S. Dresselhaus. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. *Advances in Physics*, 60:3, 413–550 (2011).
- [36] A. Jorio, M. Dresselhaus, R. Saito, G. F. Dresselhaus. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*. Wiley-VCH, (2011).
- [37] J. N. Israelashvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, (1992).
- [38] S. Reich and C. Thomsen. Elastic properties of carbon nanotubes under hydrostatic pressure. *Phys. Rev. B*, 65, 153407 (2011).
- [39] Jiong Zhao and Jing Zhu. Electron microscopy and in situ testing of mechanical deformation of carbon nanotubes. *Micron*, 42, 663–679 (2011).
- [40] Hui-Yao Wang, M. Zhao, and Scott X. Mao. Radial moduli of individual single-walled carbon nanotubes with and without electric current flow. *Appl. Phys. Lett.*, 89, 211906 (2006).
- [41] M. Hasegawa and K. Nishidate. Radial deformation and stability of single-wall carbon nanotubes under hydrostatic pressure. *Phys. Rev. B* 74, 115401 (2006).
- [42] J. -P. Salvetat, *et al.*. elastic Modulus of Ordered and Disordered Multiwalled Carbon Nanotubes. *Adv. Mat.* 11, 2 (1999).
- [43] D. G. Vercosa, E. B. Barros, A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho, Ge. G. Samsonidze, R. Saito, and M. S. Dresselhaus. Torsional instability of chiral carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*. 81, 165430 (2010).
- [44] N. M. R. Peres and R. M. Ribeiro. Focus on graphene. *New J. Phys.* 11, 09500211 (2009).
- [45] I. Jung, *et al.*. Simple Approach for High-Contrast Optical Imaging and Characterization of Graphene-Based Sheets. *Nano Lett.* 7 (12), 3569–3575 (2007).
- [46] Z. H. Ni, *et al.*. Simple Graphene Thickness Determination Using Reflection and Contrast Spectroscopy. *Nano Lett.* 7 (9), 2758–2763 (2007).
- [47] W. Zhao, *et al.*. Charge transfer and optical phonon mixing in few-layer graphene chemically doped with sulfuric acid. *Phys. Rev. B*. 82, 245423 (2010).
- [48] P. Gava, *et al.*. Probing the electrostatic environment of bilayer graphene using Raman spectra. *Phys. Rev. B*. 80, 155422 (2009).
- [49] M. Bruna, *et al.*. Observation of Raman G-band splitting in top-doped few-layer graphene. *Phys. Rev. B*. 81, 125421 (2010).
- [50] N. Jung, *et al.*. Charge Transfer Chemical Doping of Few Layer Graphenes: Charge Distribution and Band Gap Formation. *Nano Lett.* 9 (12), 4133–4137 (2009).

- [51] K. S. Novoselov , *et al.*. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of The National Academy of Sciences* 1021 (30),10451–10453, (2005).
- [52] A. Thiaville, J. Miltat, and J.M. García. *Magnetic Force Microscopy: Images of Nanostructures and Contrast Modeling*. Springer, (2005).
- [53] F. Saurenbach and B. D. Terris. Imaging of ferroelectric domain walls by force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 56, 1703 (1990).
- [54] H. Bluhm, A. Wadas, and R. Wiesendanger. Electrostatic force microscopy on ferroelectric crystals in inert gas atmosphere. *Phy. Rev. B.* 55, 1 (1997).
- [55] S. Kalinin and A. Gruverman. *Scanning Probe Microscopy - Electrical and electro-mechanical phenomena at the nanoscale: Ferroelectric Lithography*. Springer, (2007).