



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

Defesa de Dissertação de Mestrado - Título:

Microscopia de Varredura Por Sonda em Materiais Carbonosos

Rodrigo Queiros de Almeida

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros

Março - 2013

Sumário

- ❑ Introdução;
- ❑ Grafeno ;
- ❑ Nanotubos de Carbono;
- ❑ Técnicas Experimentais ;
 - Microscopia de Força Atômica – AFM;
- ❑ Propriedades Mecânicas de Nanotubos de Carbono;
- ❑ EFM em grafeno;
- ❑ Conclusão;
- ❑ Agradecimentos.

Introdução

- Microscopia: Ótica(1), Eletrônica (2) e por Sonda (3);



(1)



(2)



(3)

- Importância da Microscopia na Ciência (Biologia, Química, Física e etc.);

Atomic Force Microscope

G. Binnig^(a) and C. F. Quate^(b)

Edward L. Ginzton Laboratory, Stanford University, Stanford, California 94305

and

Ch. Gerber^(c)

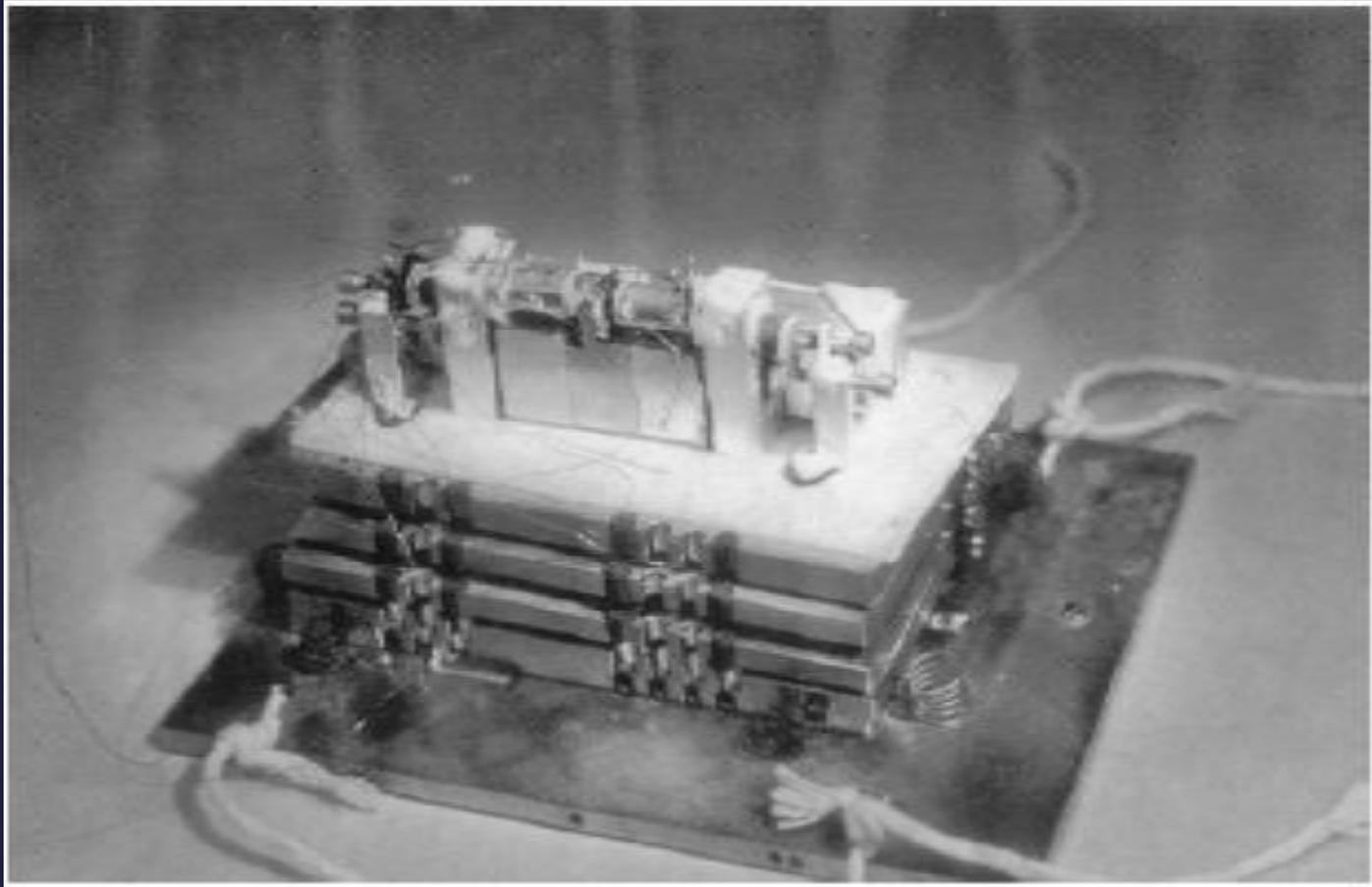
IBM San Jose Research Laboratory, San Jose, California 95193

(Received 5 December 1985)

The scanning tunneling microscope is proposed as a method to measure forces as small as 10^{-18} N. As one application for this concept, we introduce a new type of microscope capable of investigating surfaces of insulators on an atomic scale. The atomic force microscope is a combination of the principles of the scanning tunneling microscope and the stylus profilometer. It incorporates a probe that does not damage the surface. Our preliminary results *in air* demonstrate a lateral resolution of 30 Å and a vertical resolution less than 1 Å.

Introdução

O primeiro AFM



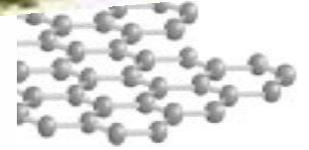
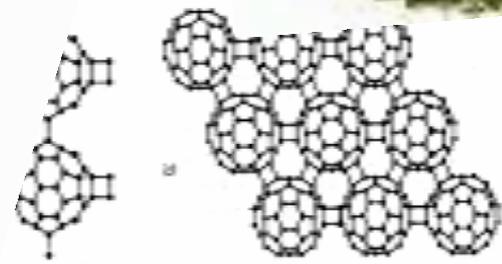
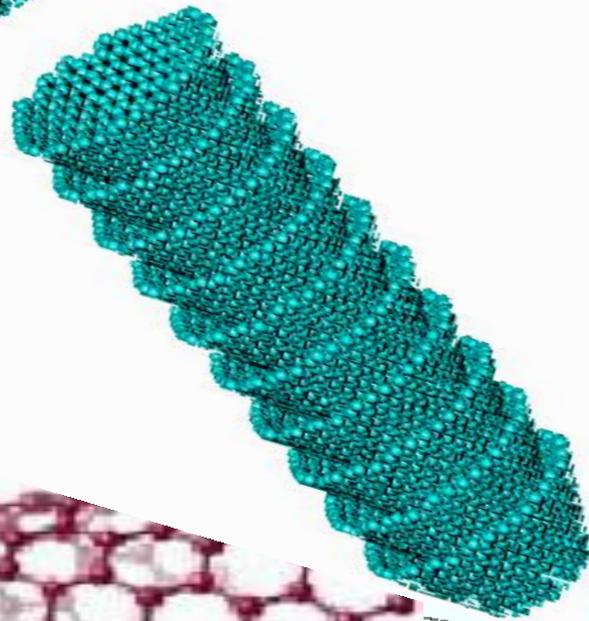
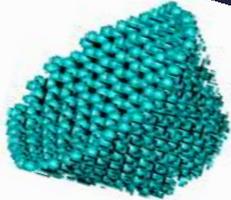
G. Binnig, Ch. Gerber, C.F. Quate, Phys. Rev. Lett. 56, 930 (1986)

Introdução

O Carbono

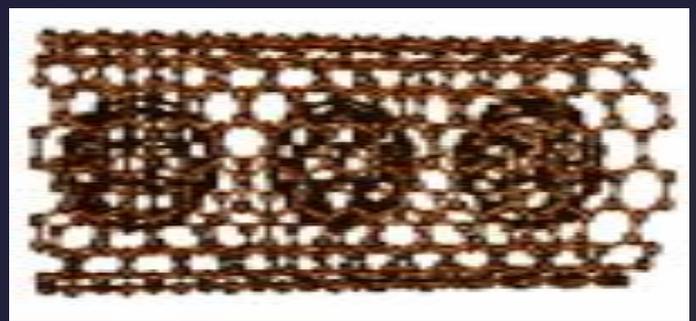
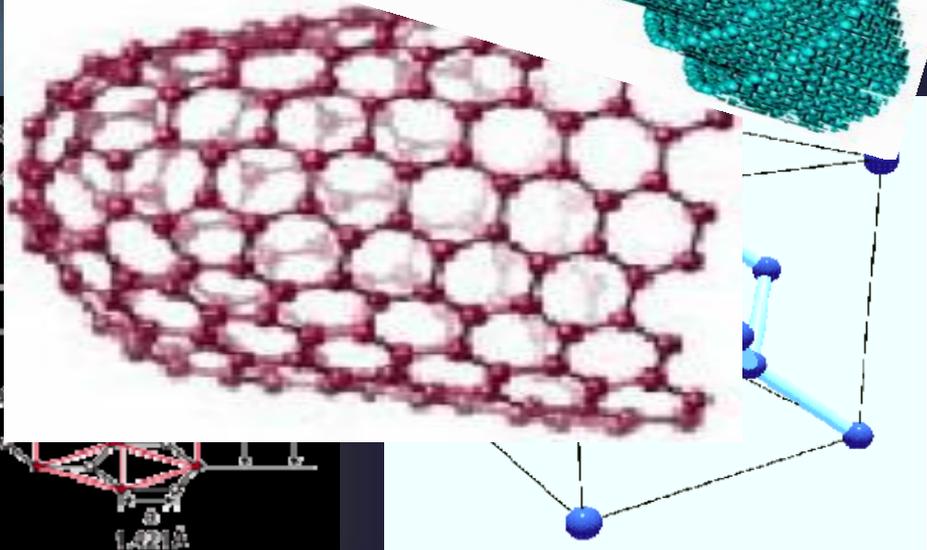
- É o sexto elemento mais abundante no universo;
- Faz parte de ~16 milhões de compostos conhecidos;
- Está presente em Plásticos, combustíveis, açúcares e no nosso DNA;
- Toda forma de vida conhecida é baseada em carbono.

Introdução



no

Peapod



Grafeno

- O grafeno é uma estrutura cristalina bidimensional, formada por uma rede hexagonal de átomos de carbono (Fig. 4);
- Esses átomos têm 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 "pi", fora do plano, contribuem para a rede de elétrons delocalizados, responsáveis pelo caráter condutor do grafeno.

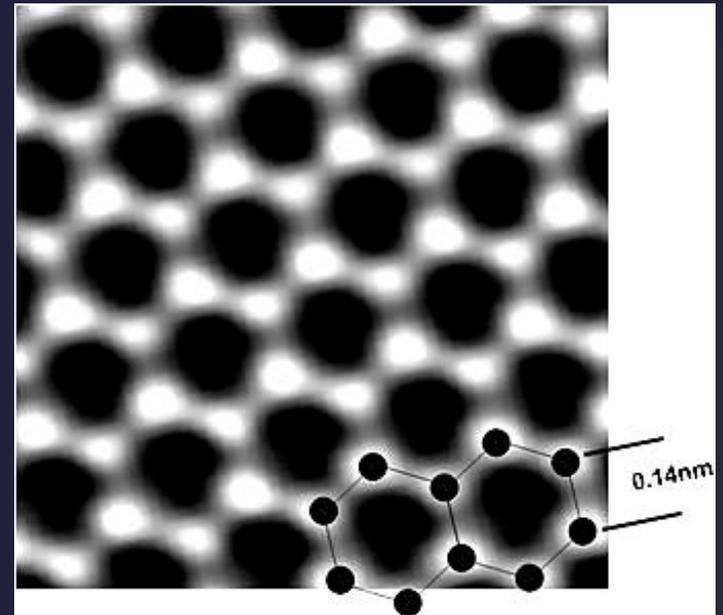
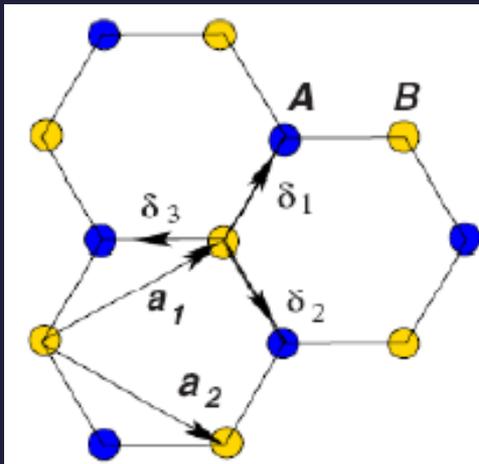


Figura 4

Grafeno

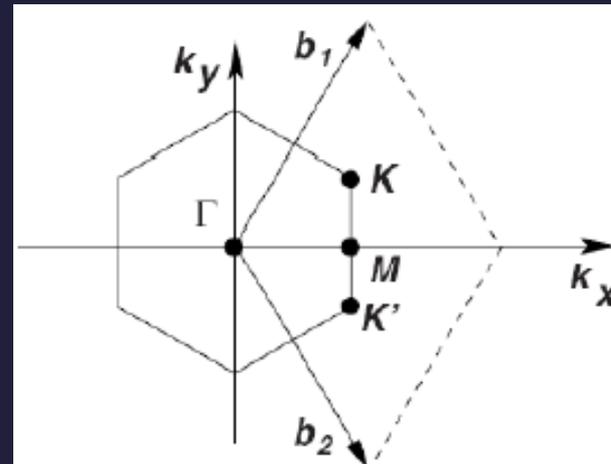
Espaço Real



Vetores da rede Real

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

Espaço Recíproco: 1ª ZB



Vetores da rede Recíproca

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

Constante de rede do
Grafeno



$$a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 0,142\sqrt{3} = 0,246nm$$

Grafeno

Por conta da simetria hexagonal da rede do grafeno, as bandas de valência e de condução se tocam nos pontos K e K' na zona de Brillouin (Fig. 1). Assim, a densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi é zero e, portanto, o grafeno pode ser classificado como um semimetal ou um semicondutor de *gap* nulo.

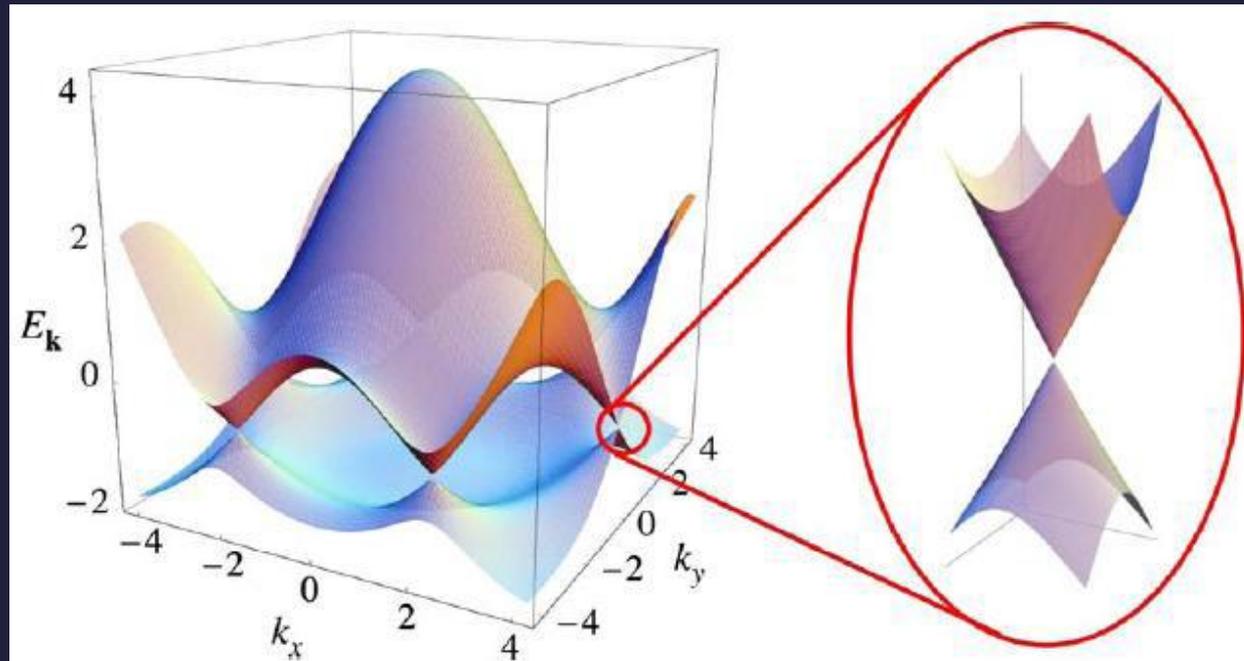


Figura 1

Grafeno

Propriedades Importantes

- Estrutura base para a formação de fulerenos, Nanotubos de carbono e Grafite;
- É a estrutura mais fina e resistente que se conhece;
- Transparente;
- Flexível;
- Quimicamente estável no ar;
- Alta condutividade térmica e elétrica;
- Elétrons de condução no grafeno comportam-se como se não tivessem massa.

Grafeno

Síntese

- O método de esfoliação (Fig. 2) consiste em desprender as camadas de grafeno no grafite utilizando uma fita adesiva (método *scotch tape*). Após isso, o grafeno, preso a fita, é depositado em um substrato;
- Crescimento em fornos CVD;
- Redução do Óxido de Grafeno.

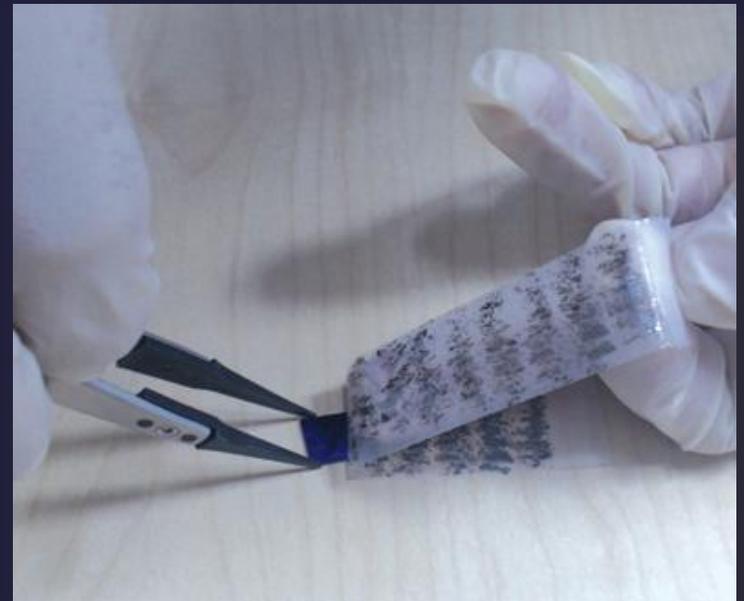
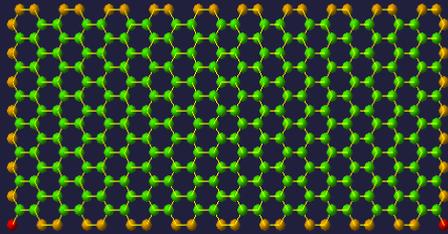
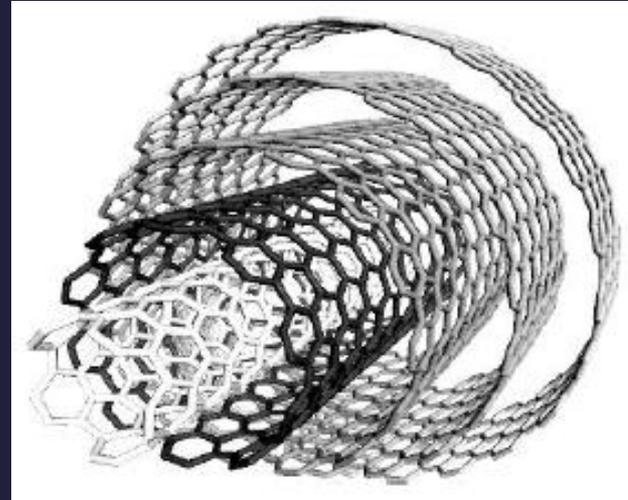


Figura 2

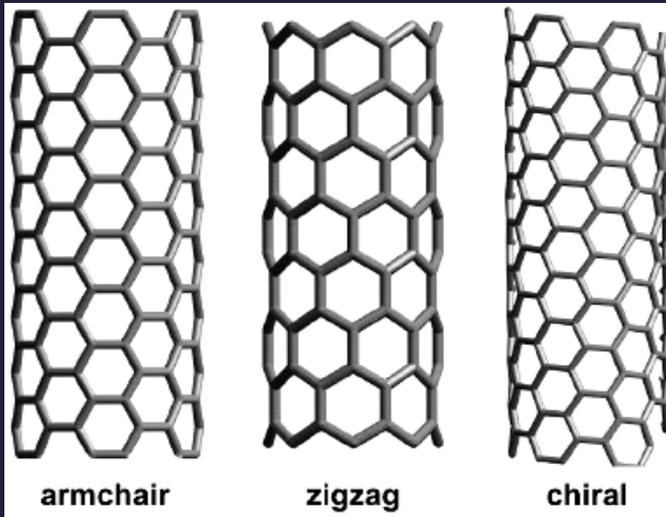
Nanotubos de Carbono



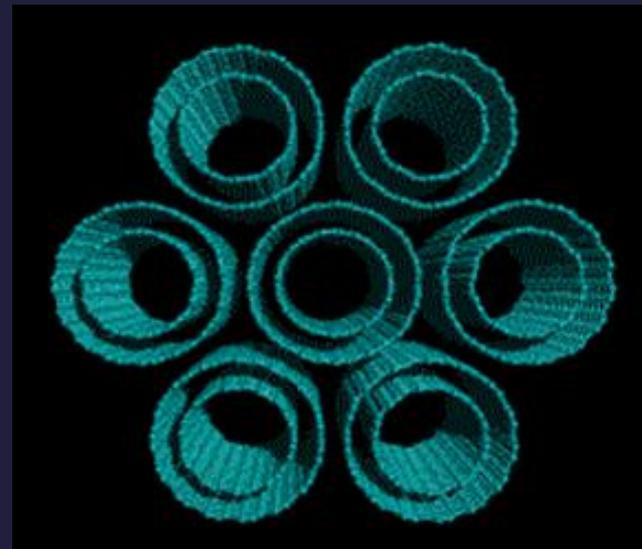
Nanotubos de carbono de paredes múltiples



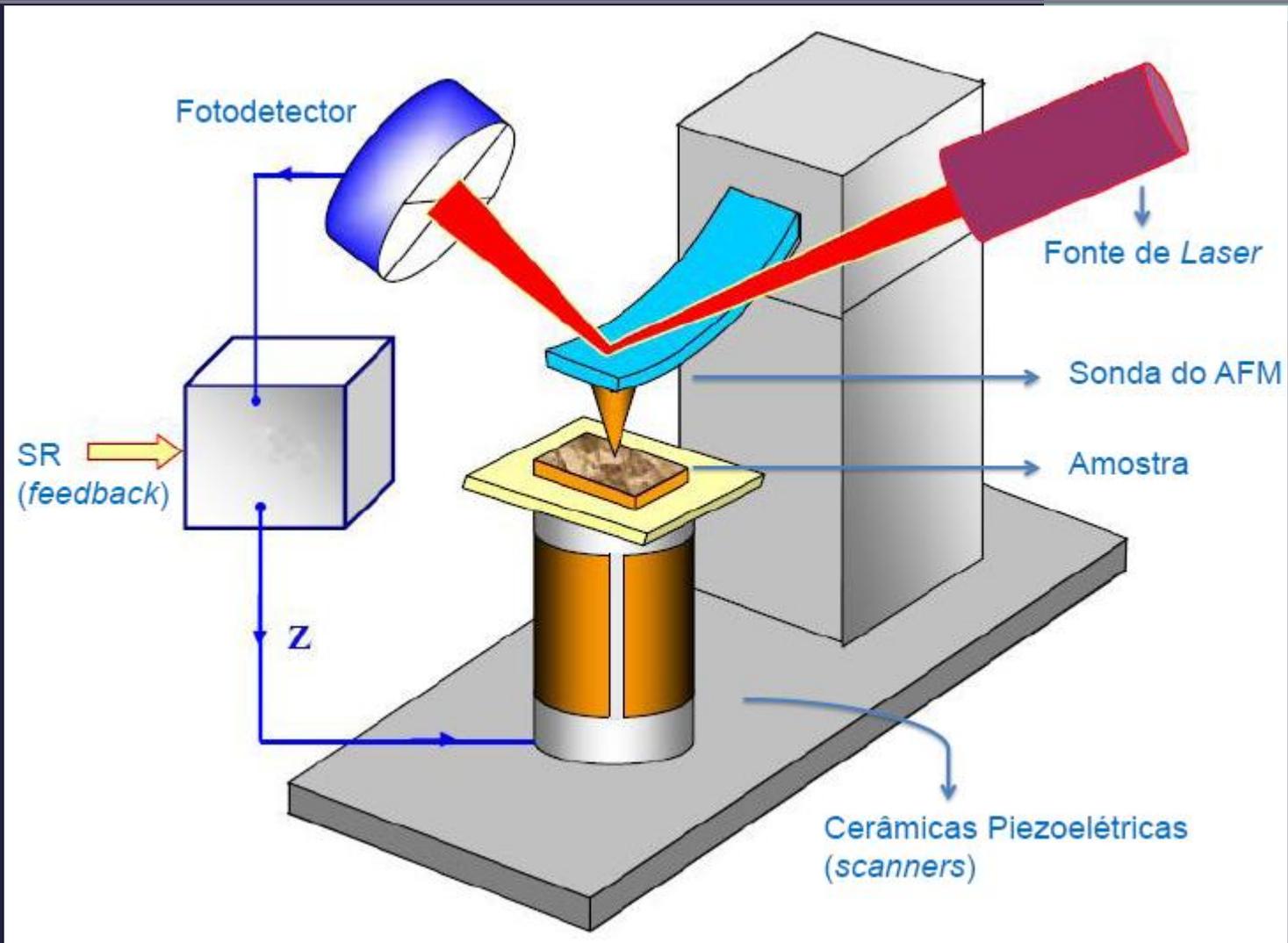
Nanotubos de carbono de pared simple



Bundles de nanotubos →

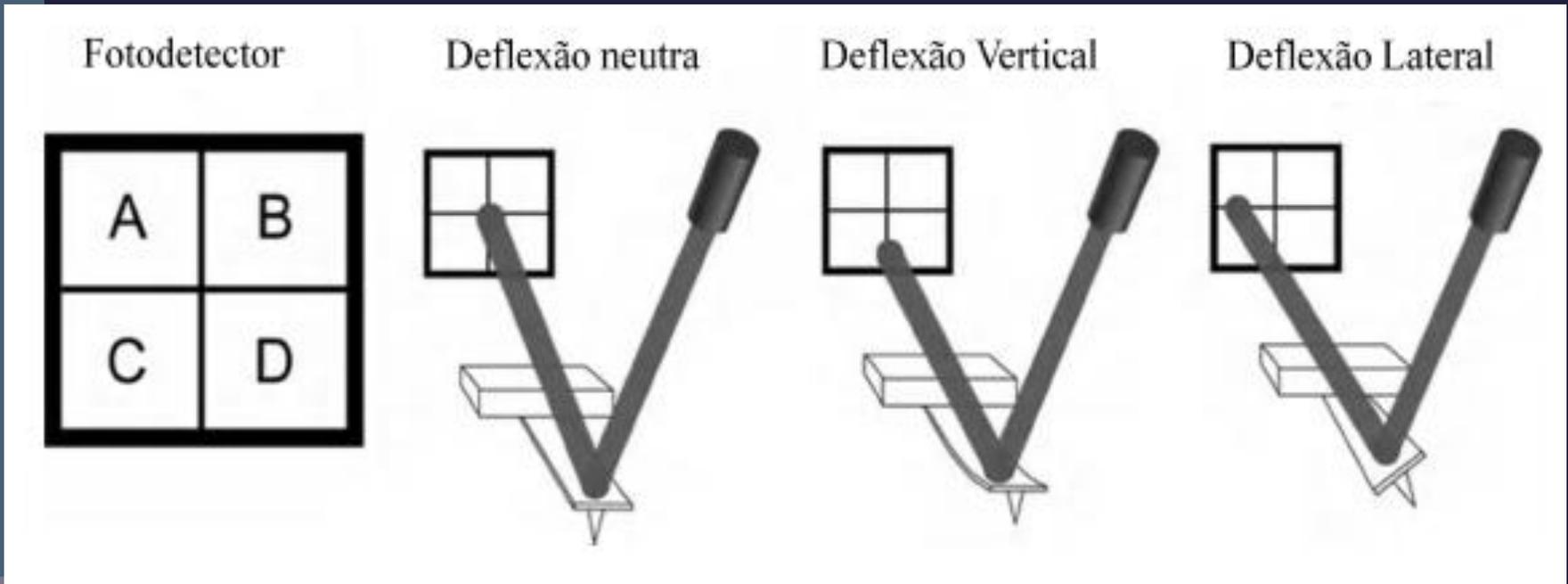


Microscópio de Força Atômica - AFM



Microscópio de Força Atômica - AFM

O Fotodetector



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*.

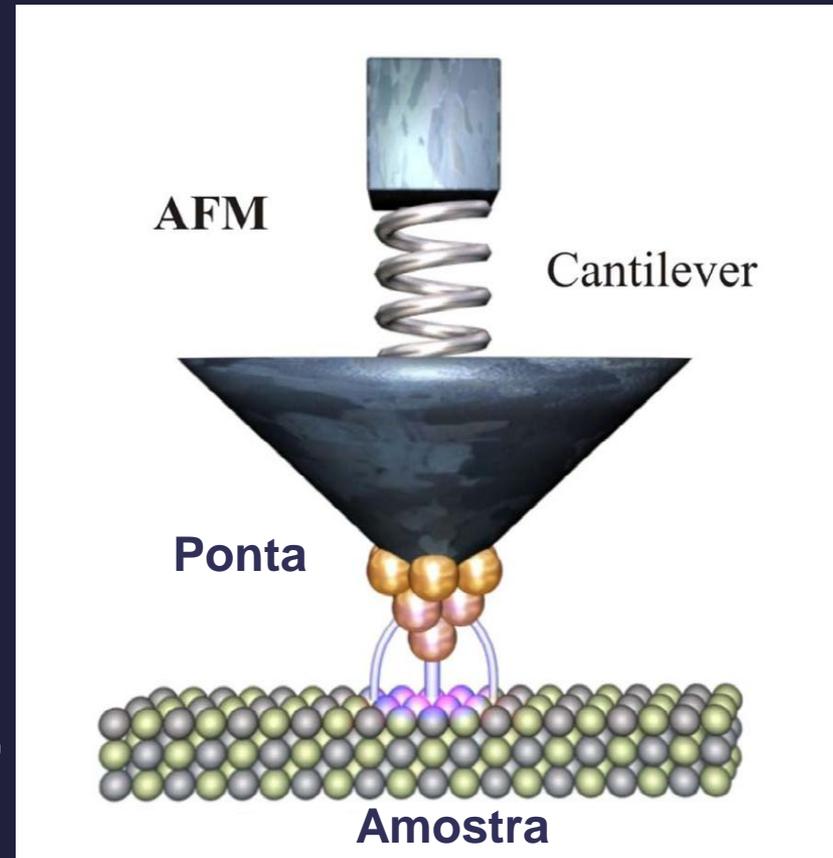
Microscópio de Força Atômica - AFM

Princípios de um AFM

- Uma ponta delgada é trazido para perto da amostra;
- As forças que atuam entre a ponta e a amostra provocar uma deflexão na mola;
- A deformação é então medida opticamente pelo fotodetector.

Forças de Interação:

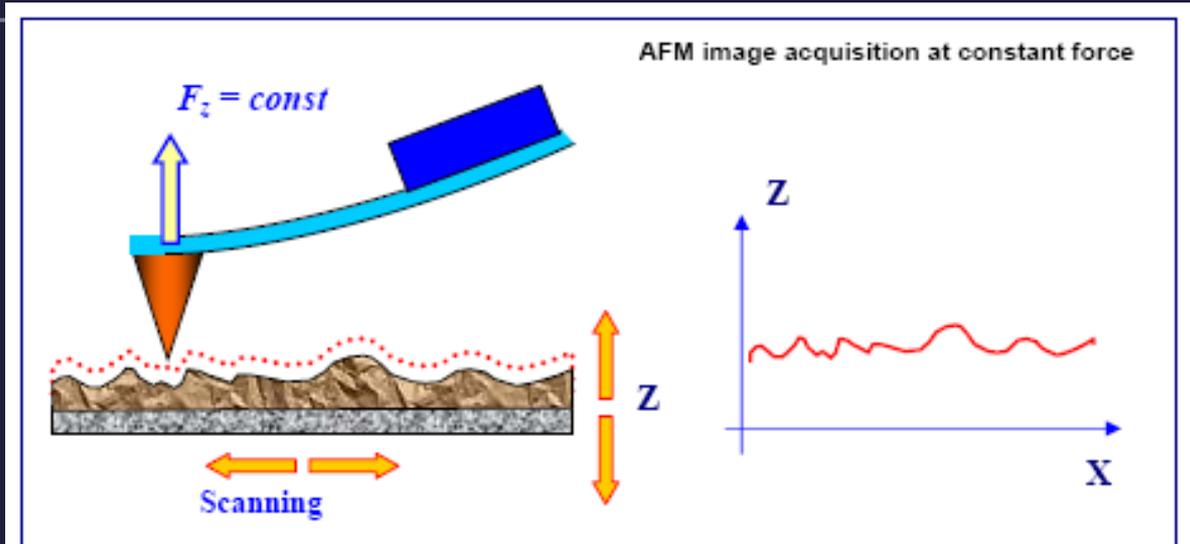
- Mecânica quântica (ligações covalentes, metálicas): 1 - 3 nN
- Coulomb (dipolo, iônica): 0.1 - 5 nN
- Polarização (dipolos induzidas): 0.02 - 0.1 nN



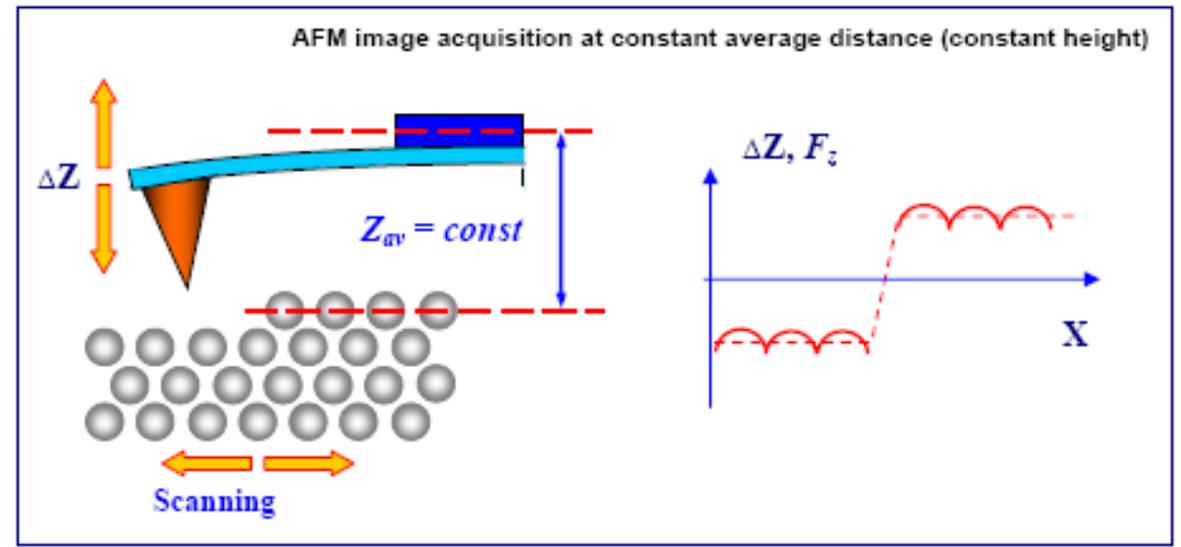
Microscópio de Força Atômica - AFM

Modo de Contato

Força Constante



Altura Constante

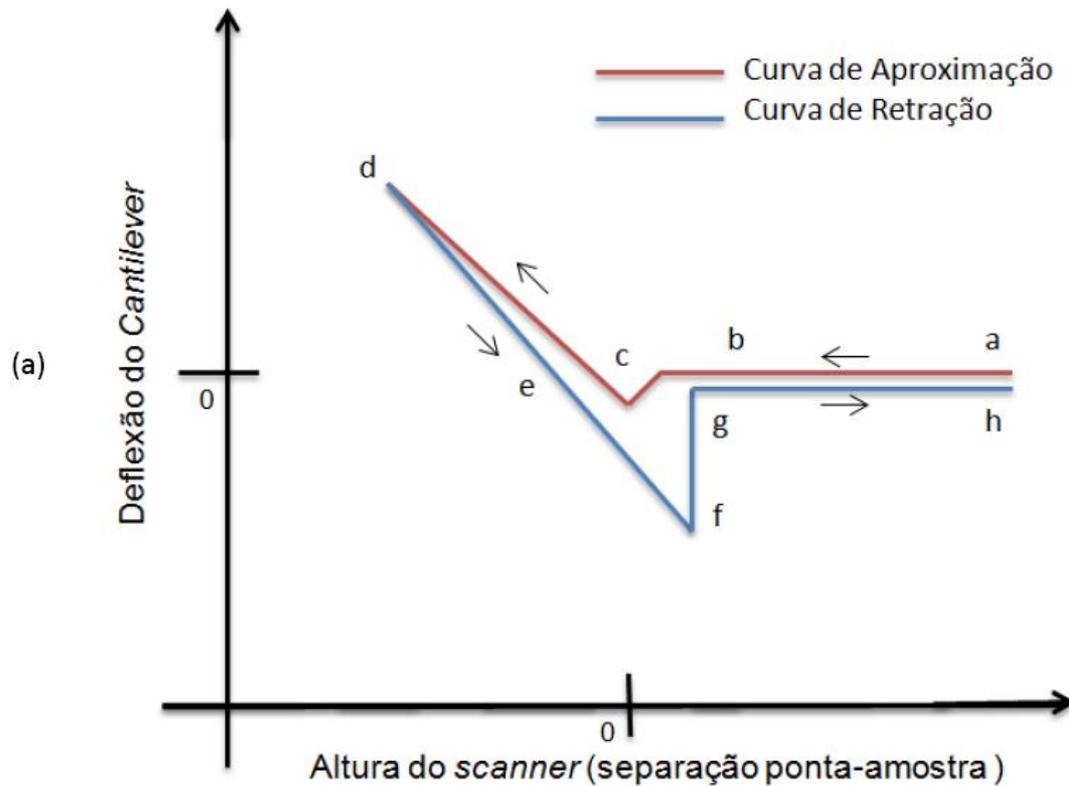


Microscópio de Força Atômica - AFM

Force plot

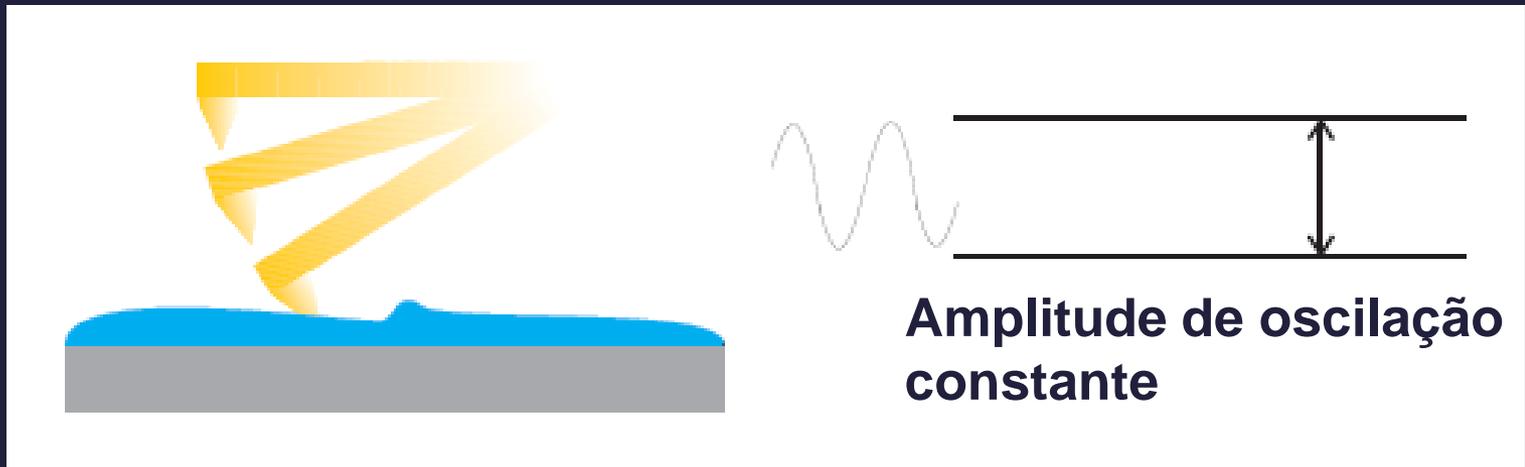
Force:

$$F = k \Delta z$$



Microscópio de Força Atômica - AFM

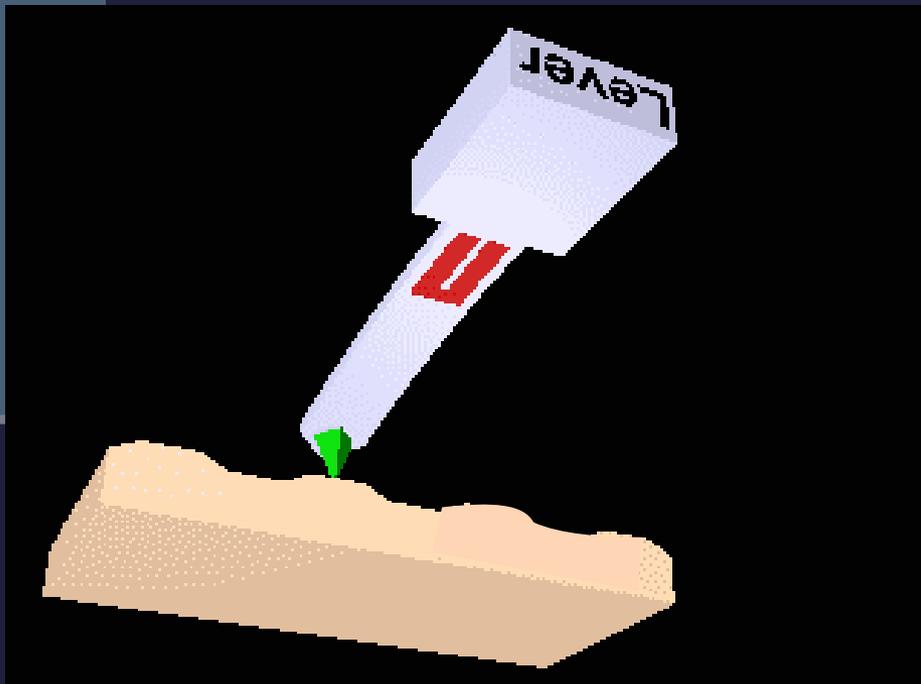
Modo de Contato Intermitente (*Tapping*)



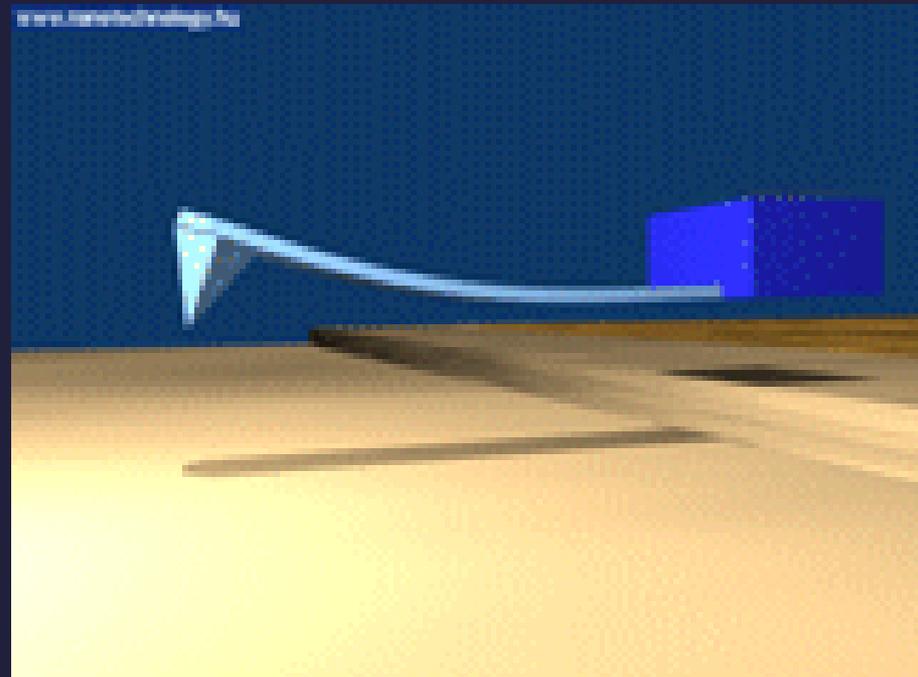
Em modo de contato intermitente a sonda oscila em um ciclo periódico de interação ponta amostra, que varia entre força atrativa e força repulsiva.

Microscópio de Força Atômica - AFM

Modo contato

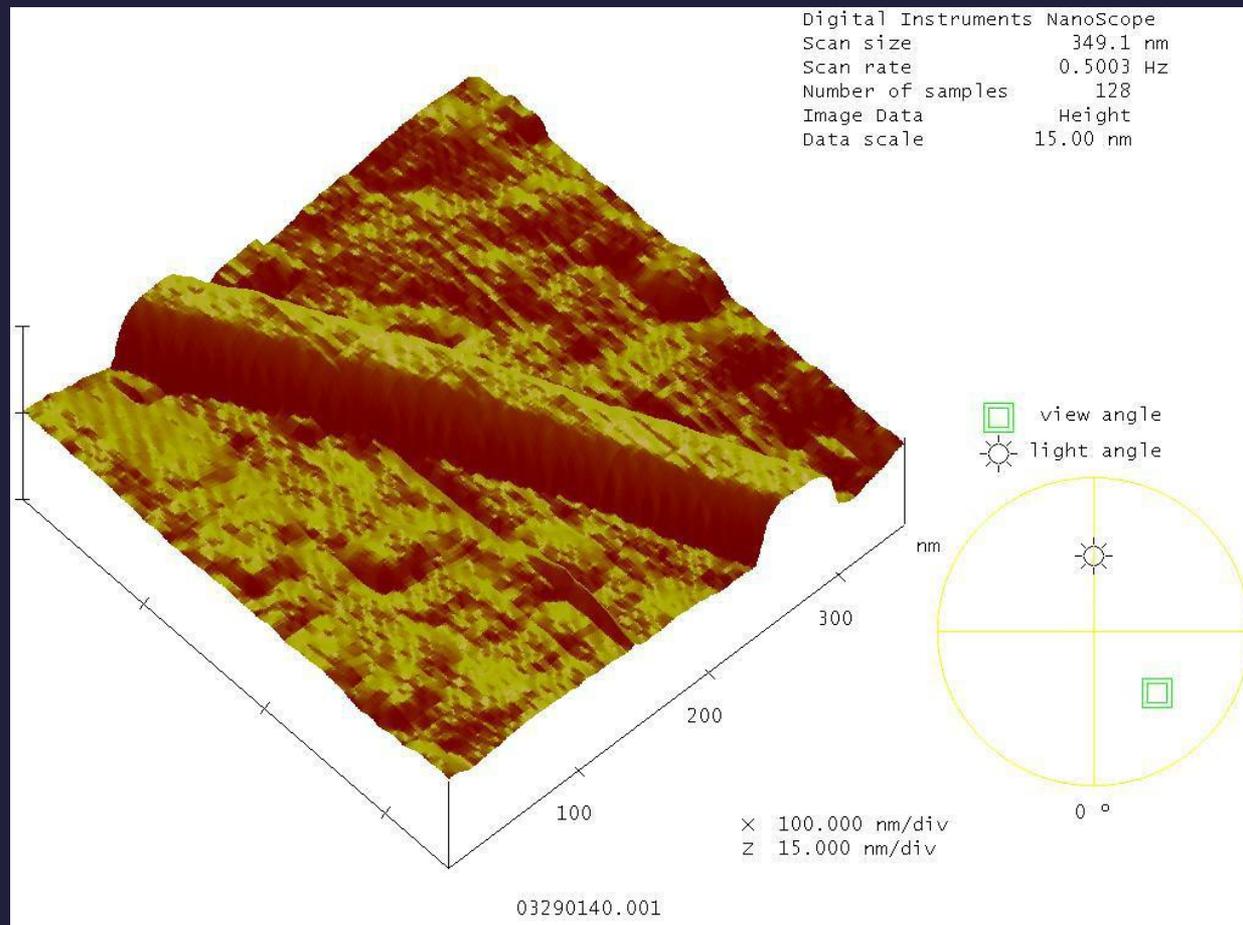


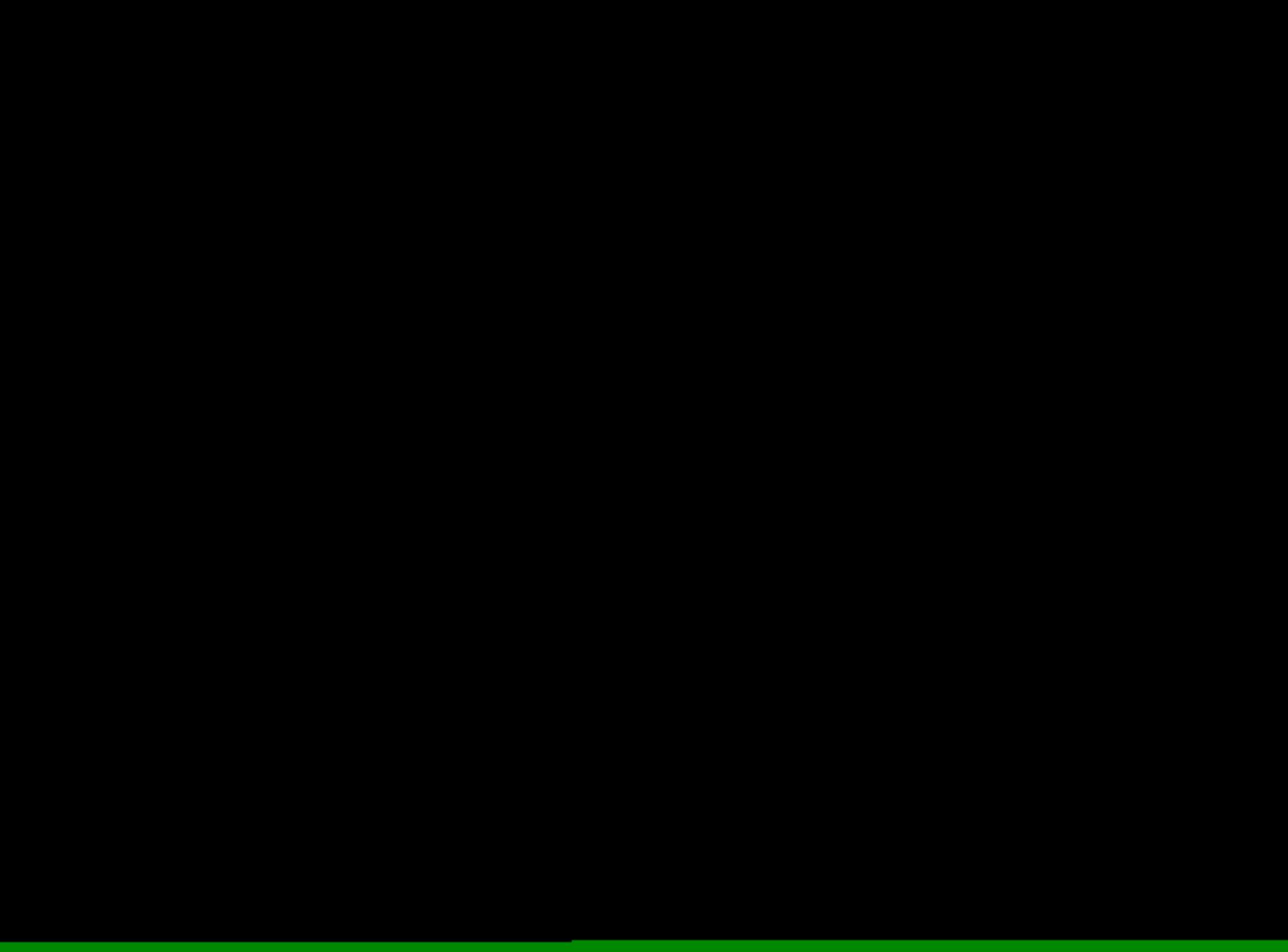
Modo *tapping*



Microscópio de Força Atômica - AFM

Medida de altura de um nanotubo de carbono





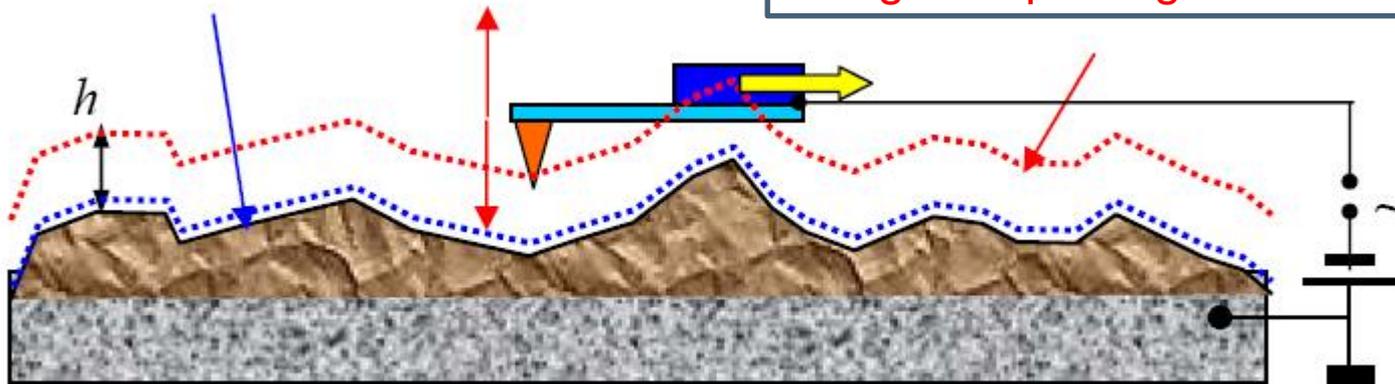
Microscópio de Força Elétrica - EFM

Em EFM, o que se mede é a variação do gradiente de força devida à mudança da frequência de oscilação do suporte da ponteira (*cantilever*), a partir da variação de voltagem alternada ($V_0 \sin(\omega t)$) entre ponta e amostra.

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2K} \frac{\partial F}{\partial z}$$

Trajetória da ponta durante a primeira passagem

Trajetória da ponta durante a segunda passagem



Microscópio de Força Elétrica - EFM

Force gradient F' :

$$F' = 2k \Delta f / f$$

Onde: $\Delta f = \Delta\omega$

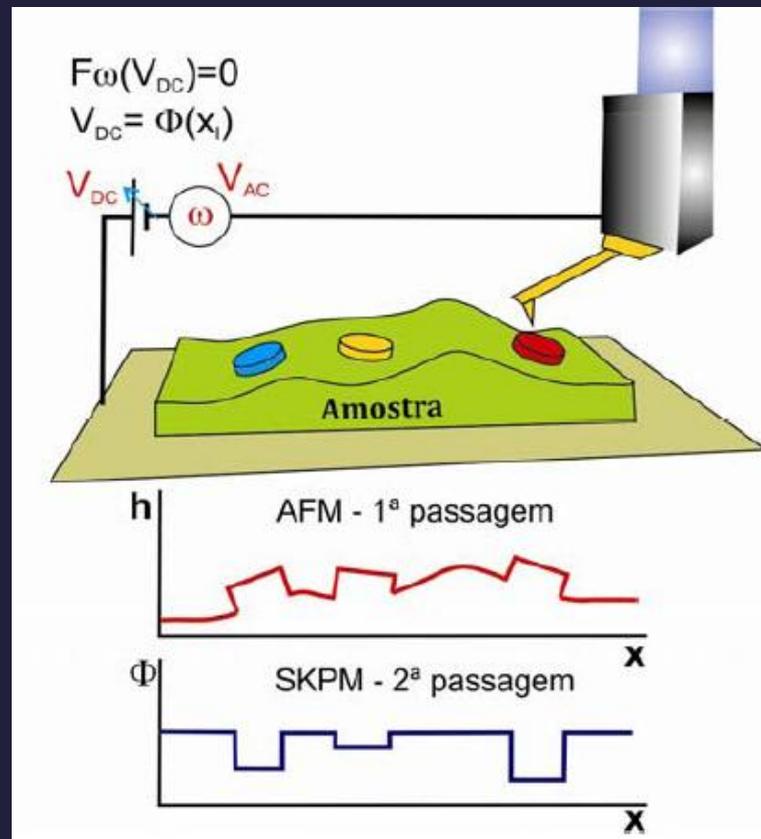
$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0}{2K} \frac{\partial F}{\partial z}$$

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

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

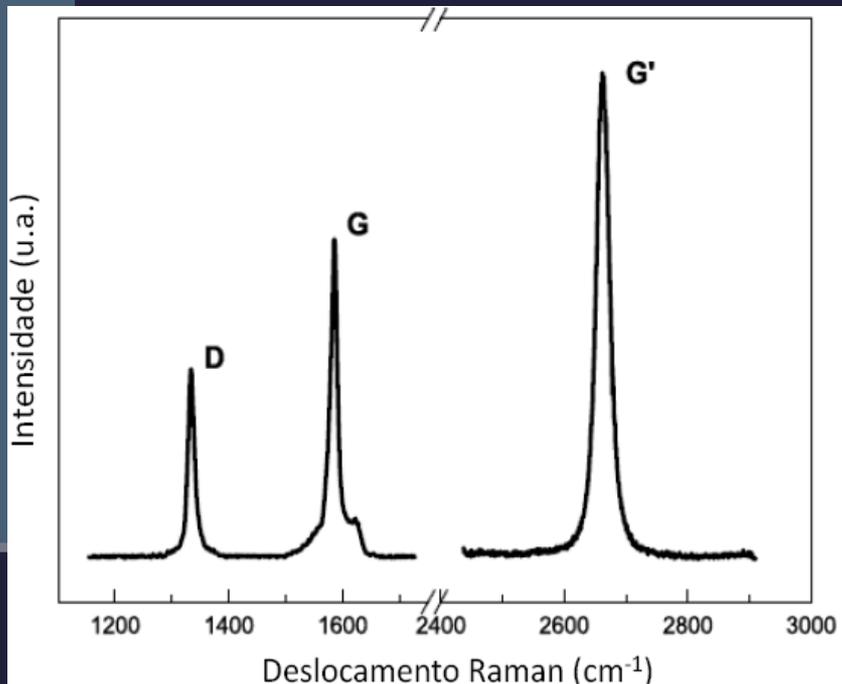
Microscopia de Potencial de Superfície - SKPM

SKPM - Scanning Kelvin Probe Microscopy



Espectroscopia Raman

Grafeno

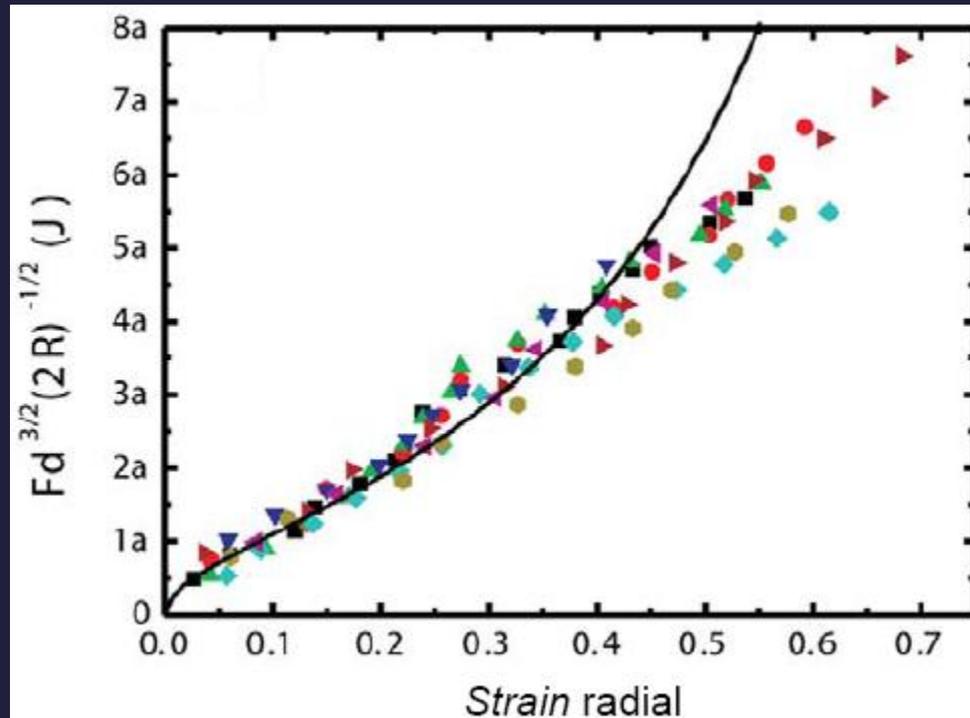


- A banda G' é usada para determinar o número de camadas de grafeno, no caso de um empilhamento de poucas camadas;
- A banda G é usada para verificar a dopagem no grafeno, entre outras coisas;
- A banda D está associada a quebra de simetria da rede e a efeitos de desordem.



Propriedades mecânicas de Nanotubos de Carbono

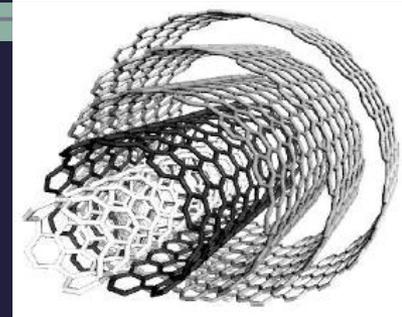
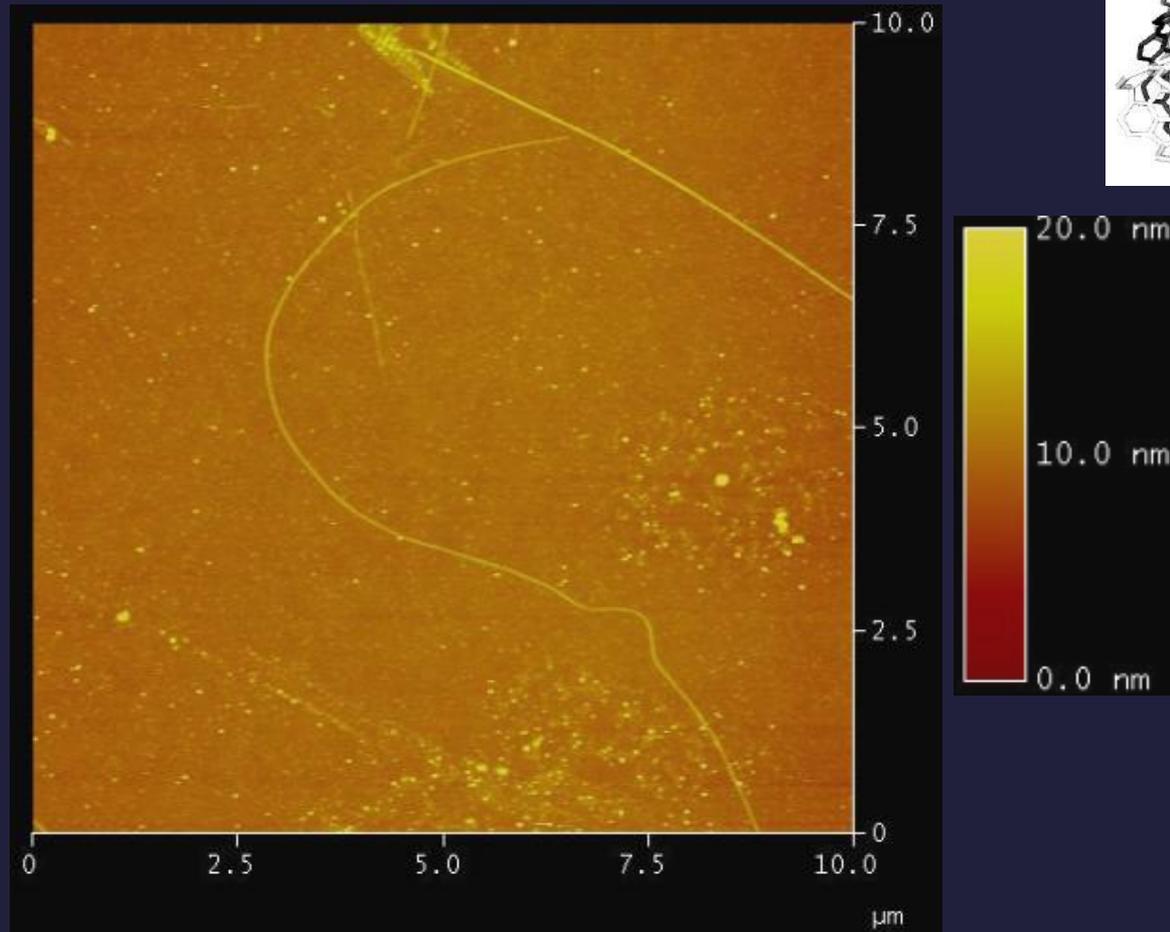
Motivação



A. P. M. Barboza, et al. Universal Response of Single-Wall Carbon Nanotubes to Radial Compression. Phys.Rev.Lett., 102, 025501 (2009).

AFM em Nanotubos de carbono

Imagem de altura (modo contato)



Metodologia

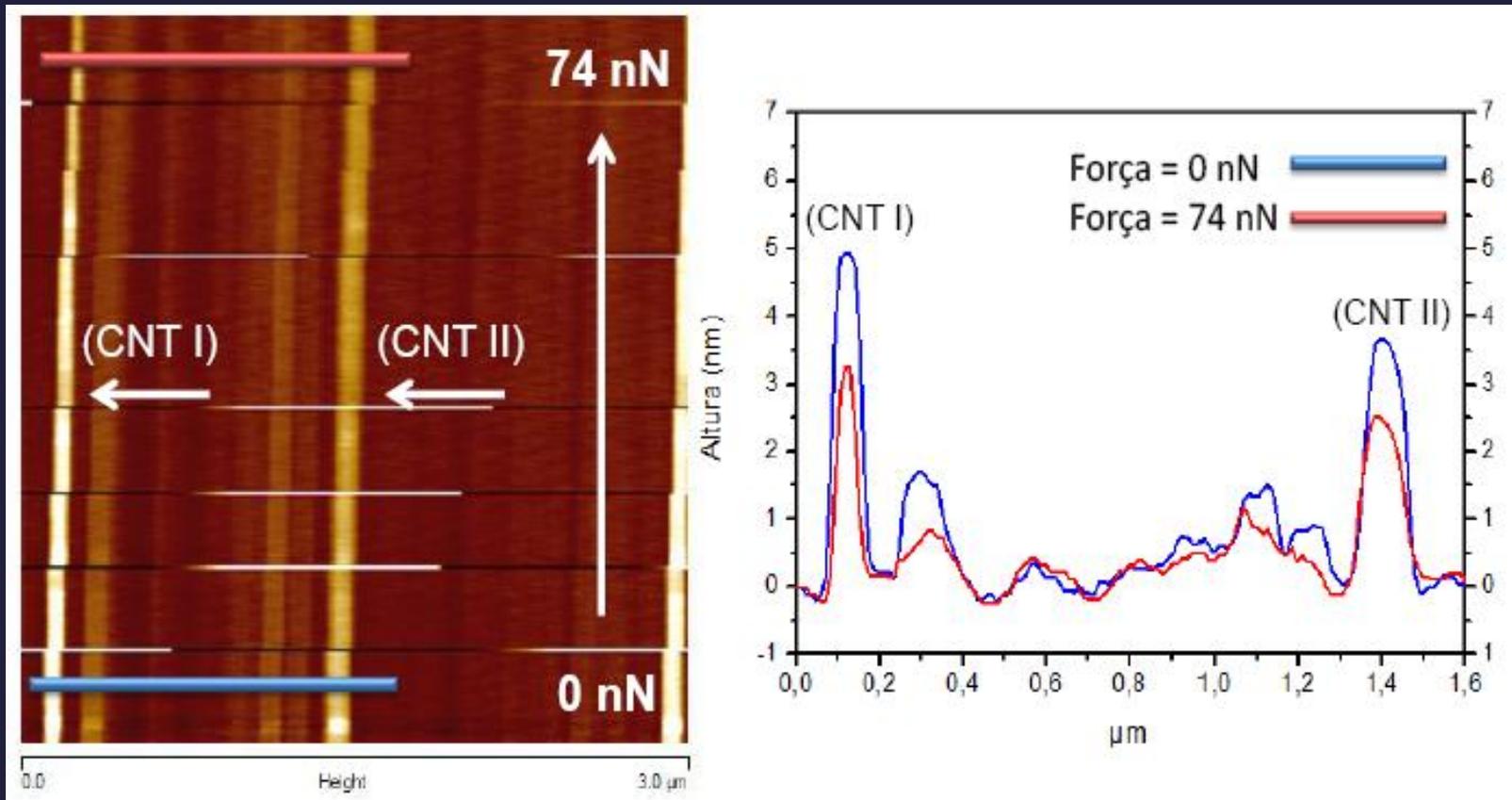
Nanotubos de Carbono

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 sílcio 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 a 7 volts;
- 5) Verificar a deformação da altura (diâmetro) do nanotubo para cada faixa de *setpoint*.

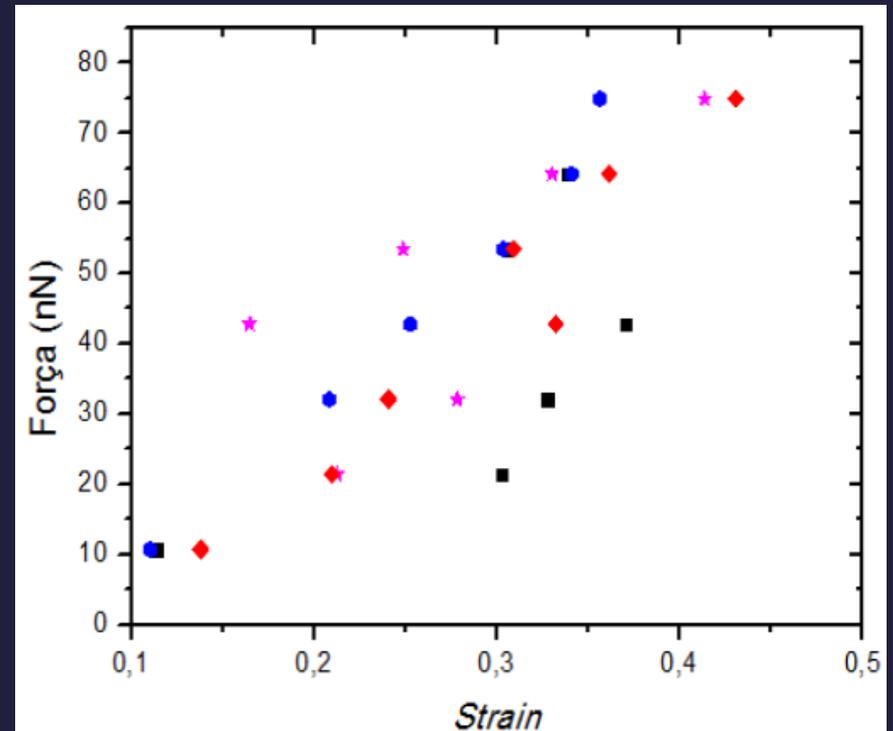
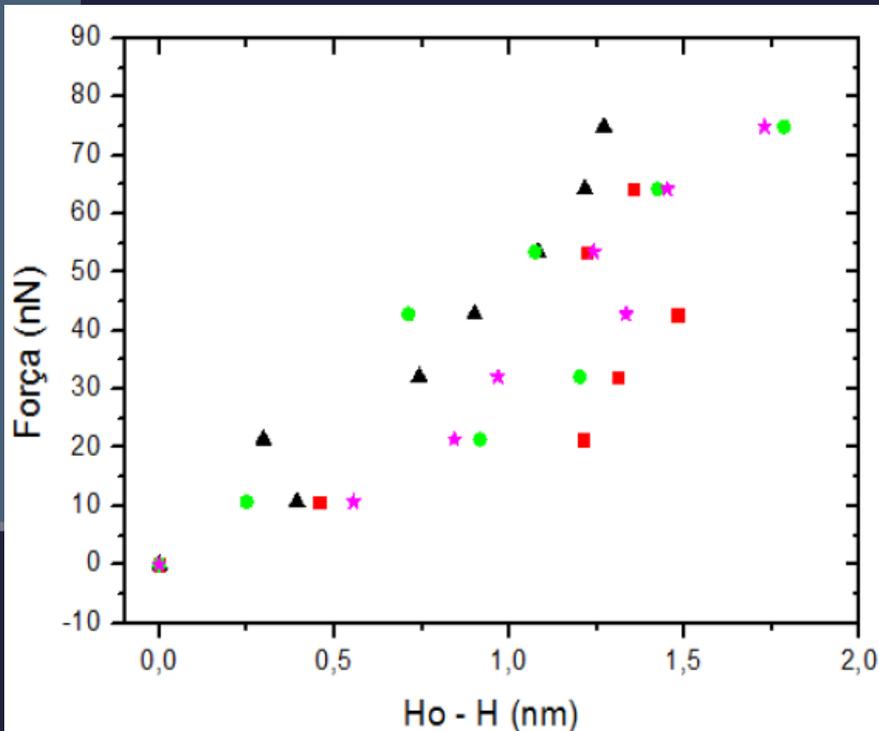
Resultados

AFM em Nanotubos de Carbono



Resultados

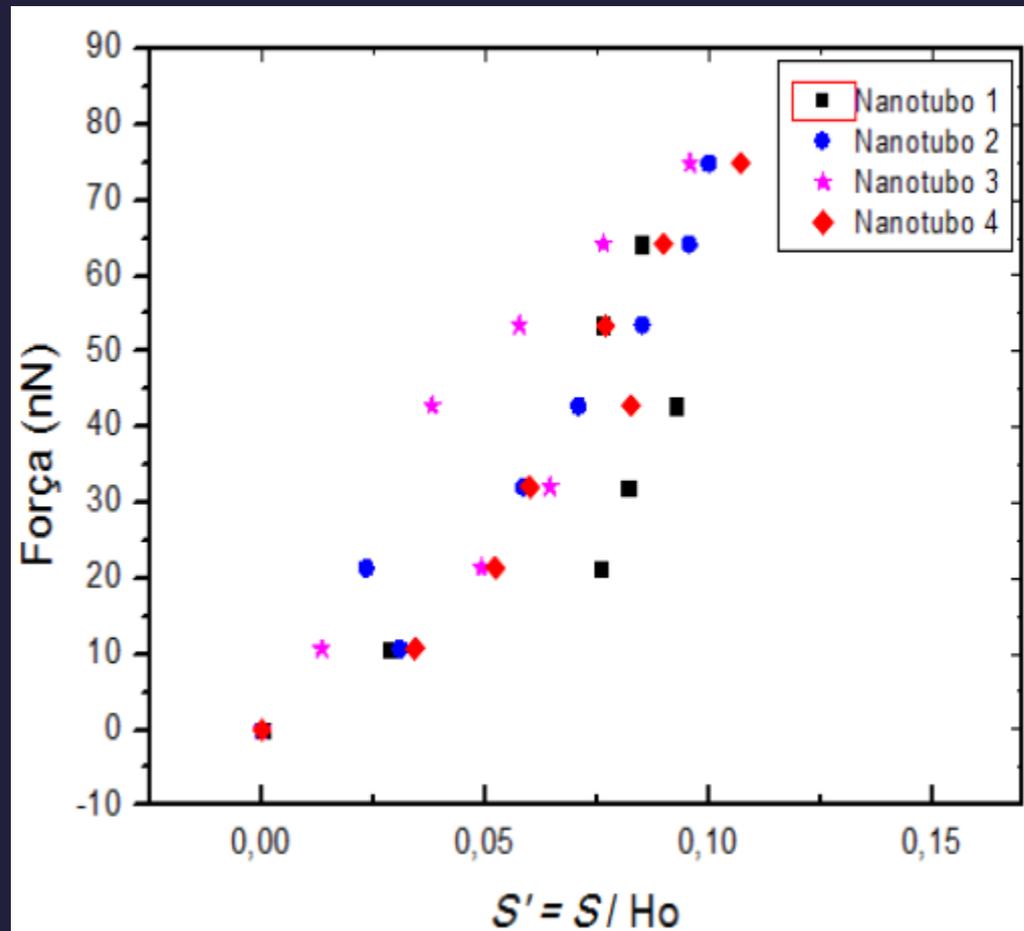
AFM em Nanotubos de Carbono

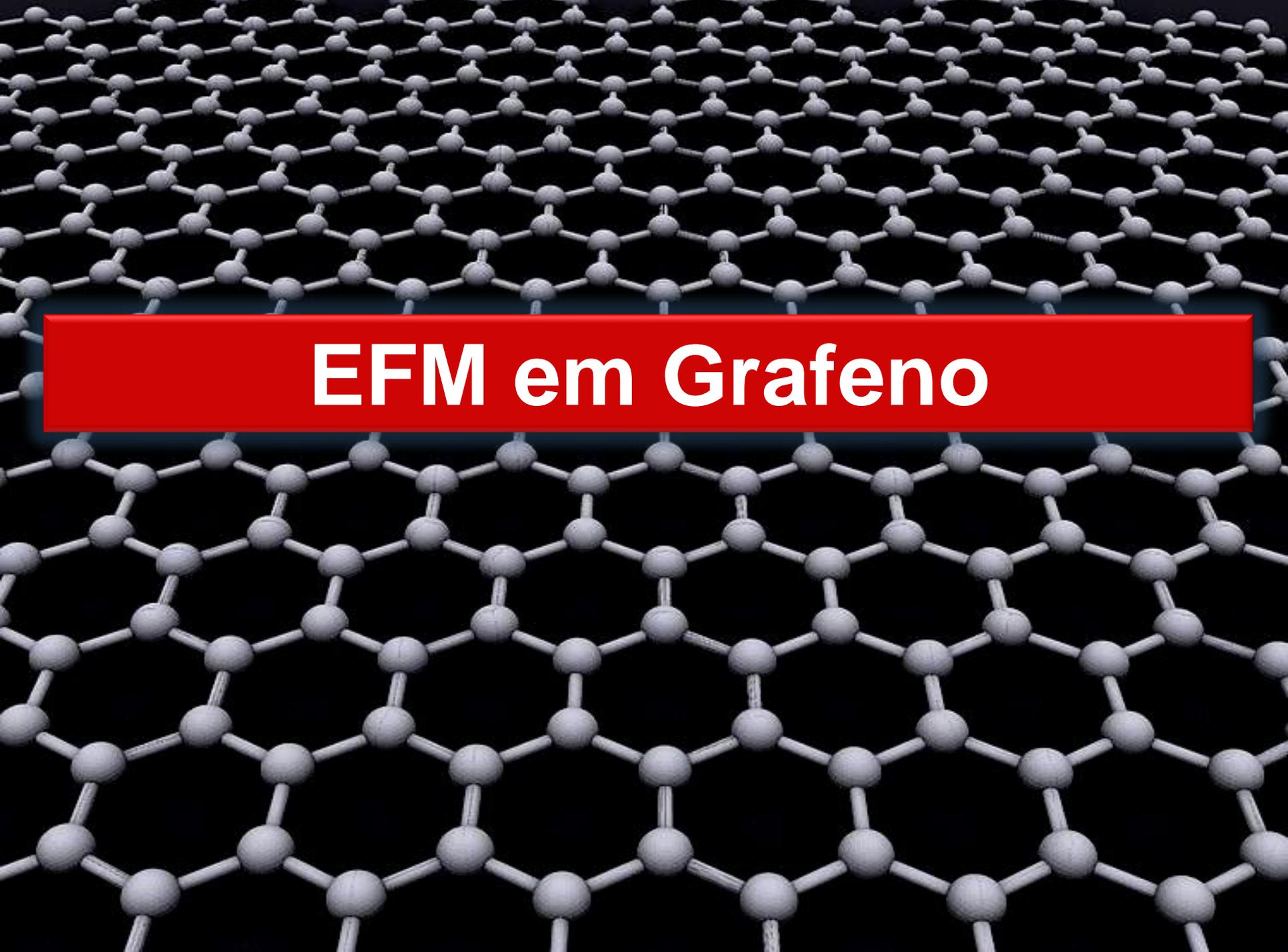


$$S = (H_0 - H) / H_0$$

Resultados

AFM em Nanotubos de Carbono



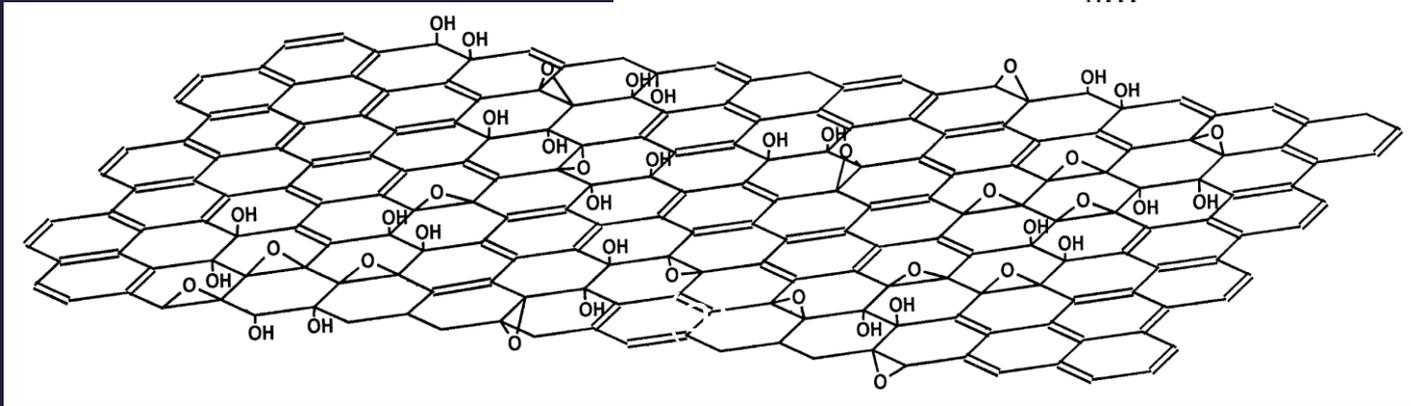
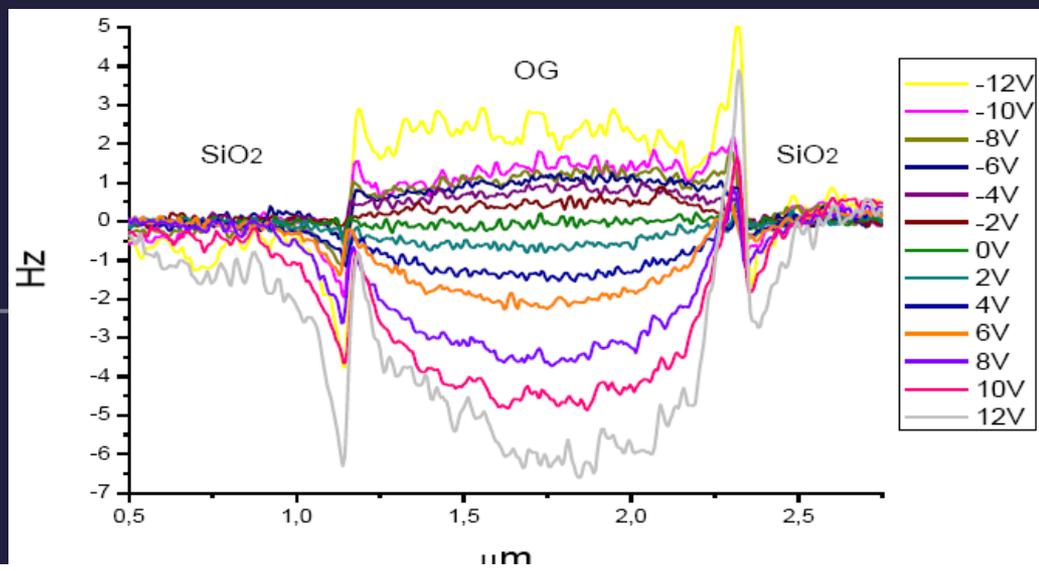


EFM em Grafeno

Medida de EFM em OG

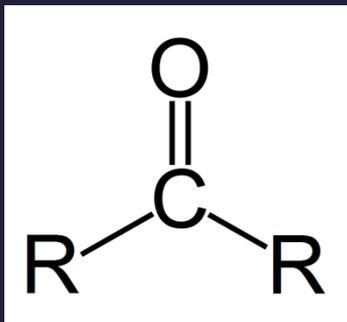


Óxido de Grafeno

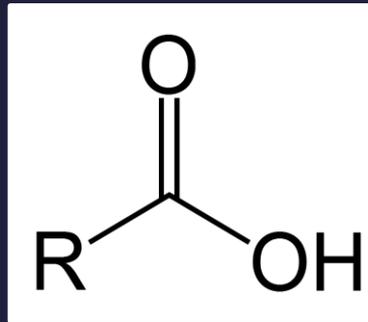


Bordas

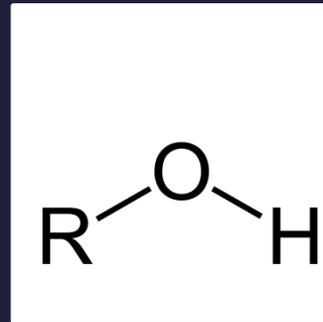
Plano Basal



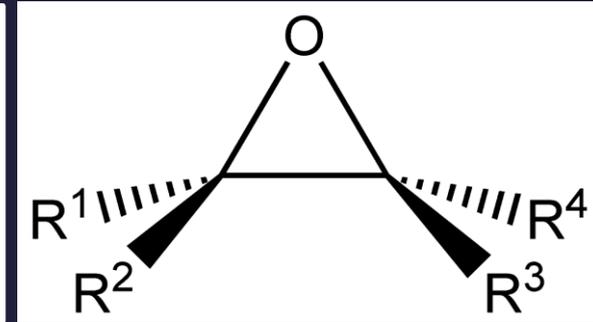
Carbonila



Carboxila



Hidroxila



E póxido

Metodologia

Imagem Ótica



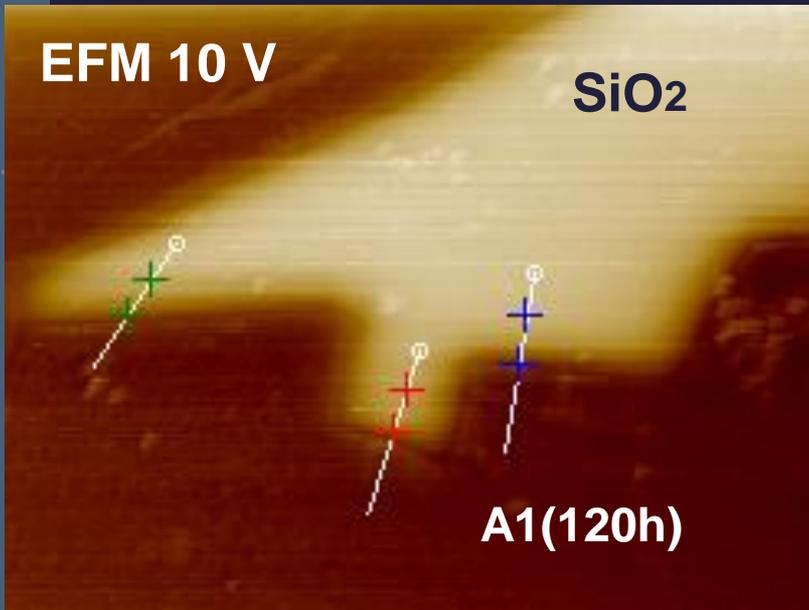
Metodologia

Grafeno

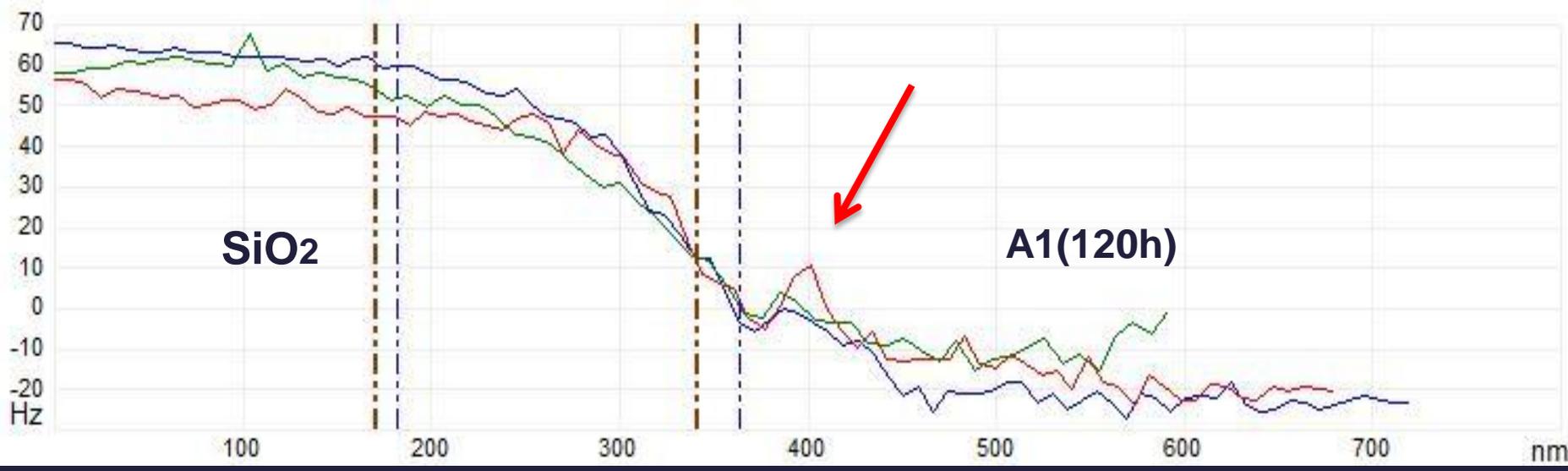
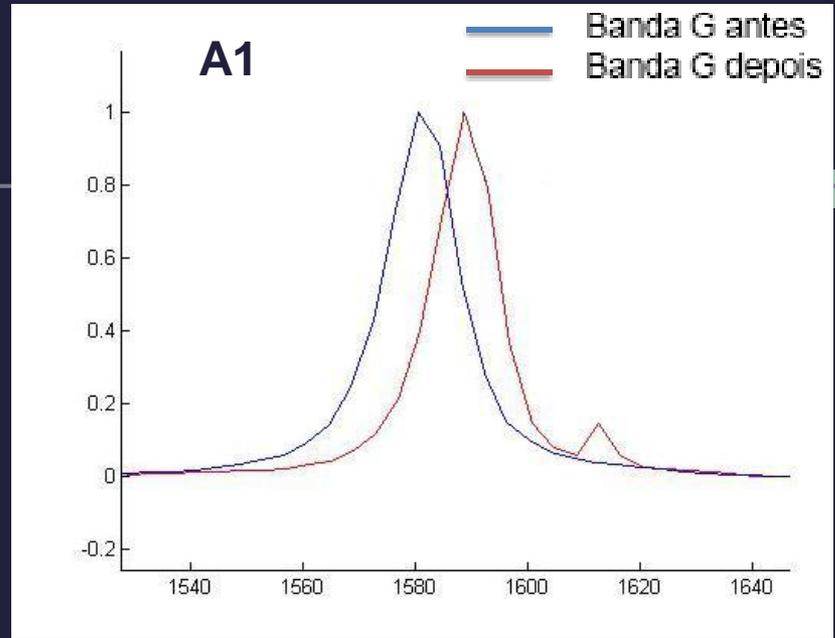
Foram realizadas quatro tentativas de dopagem do grafeno. Na sequência temos:

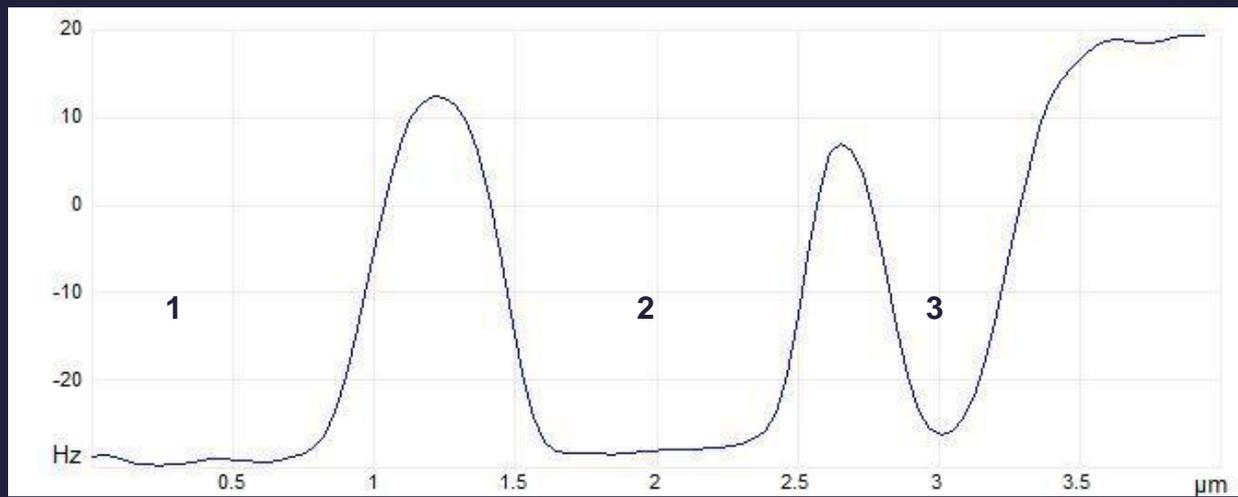
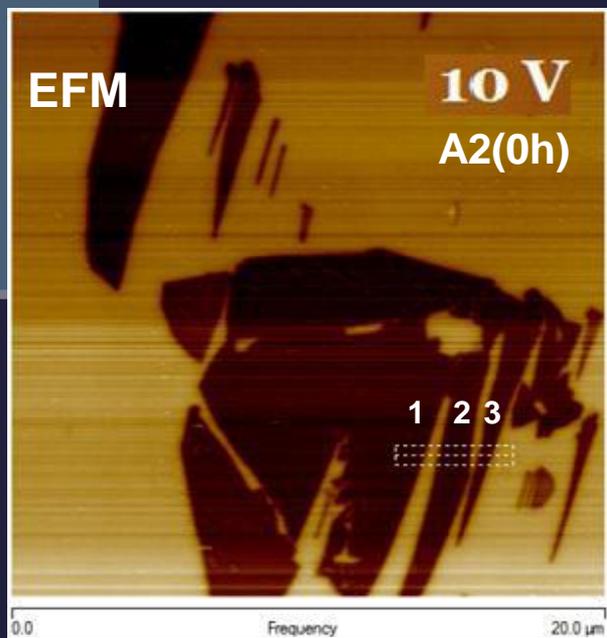
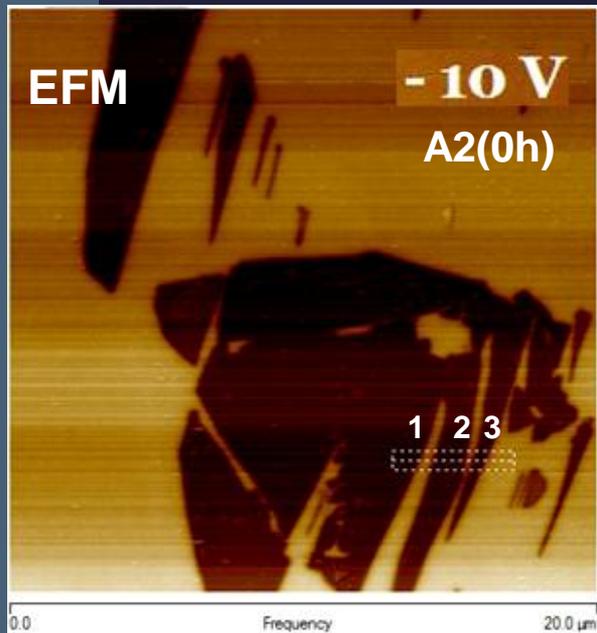
- 1) O grafeno foi exposto a uma atmosfera contendo vapor de ácido clorídrico (HCl) durante 24h;
- 2) Em uma outra amostra de grafeno, foi depositado sobre a amostra, uma solução de ácido nítrico (HNO₃) a 3 molar (3M) durante 24h;
- 3) Utilizando a mesma amostra da segunda tentativa, o grafeno foi novamente exposto ao HNO₃ (3M), no entanto, por um período de 4 dias;
- 4) Por fim, em uma terceira amostra, foi feito um tratamento assistido do grafeno, expondo a amostra ao HNO₃ (3M) em intervalos de 48h em 3 etapas, gerando um total de 144h de exposição ao ácido nítrico.

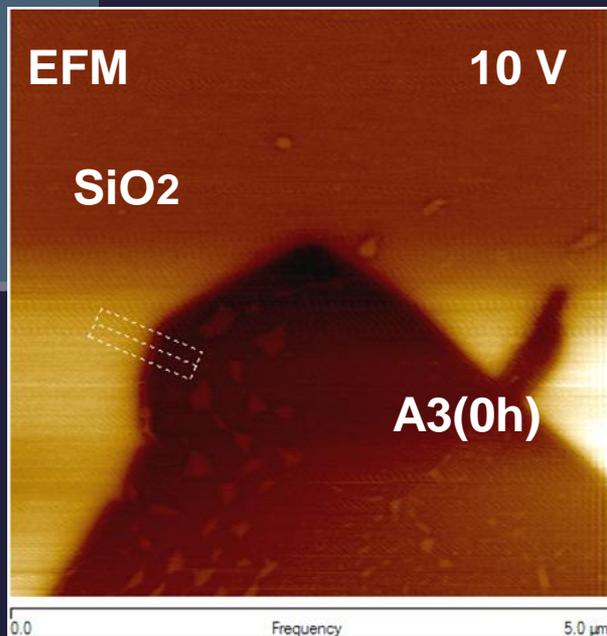
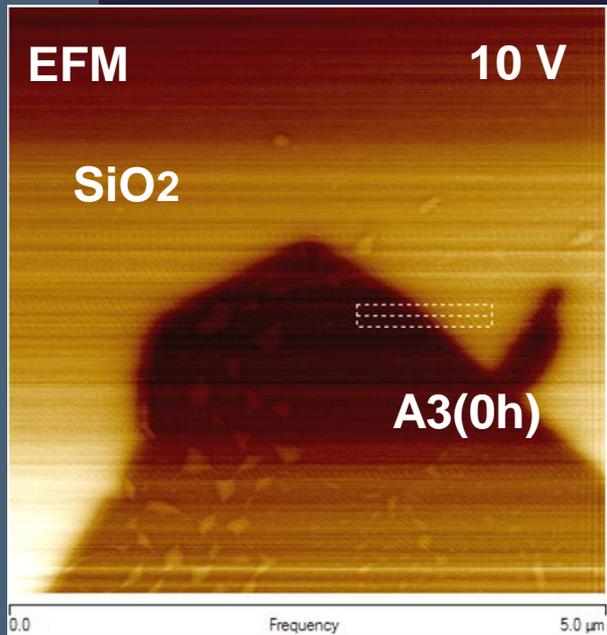
EFM em Grafeno

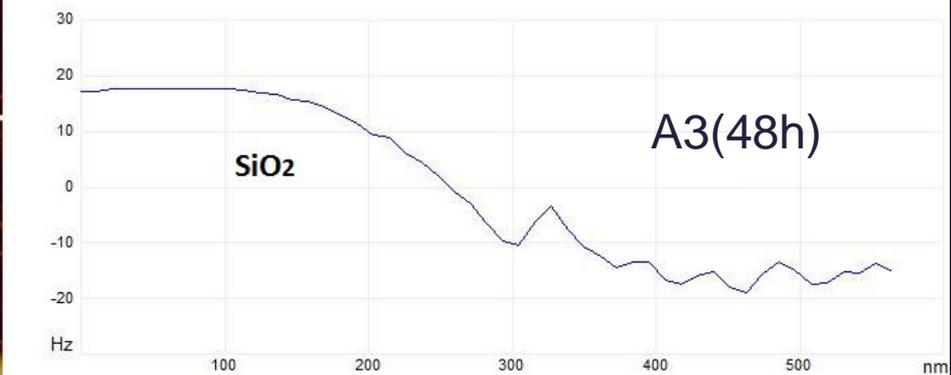
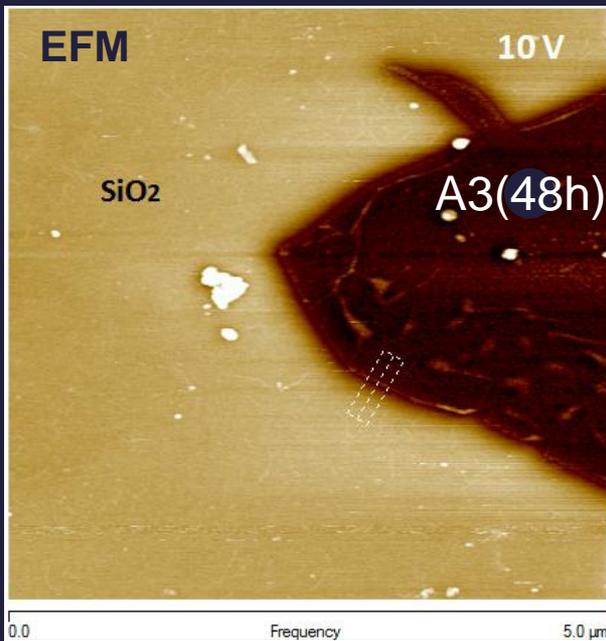
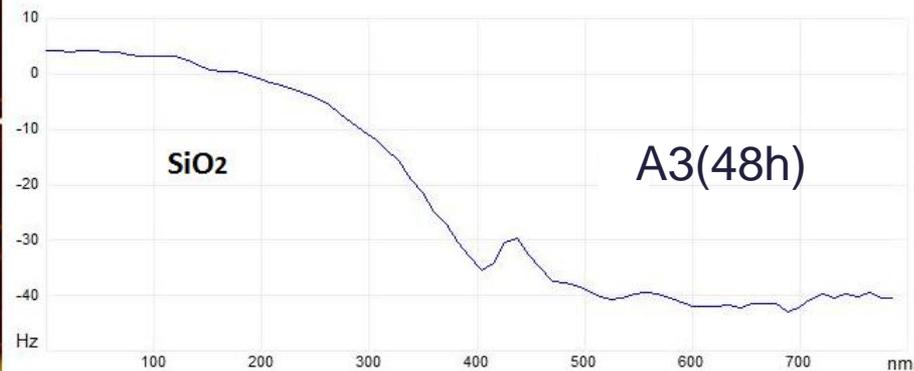
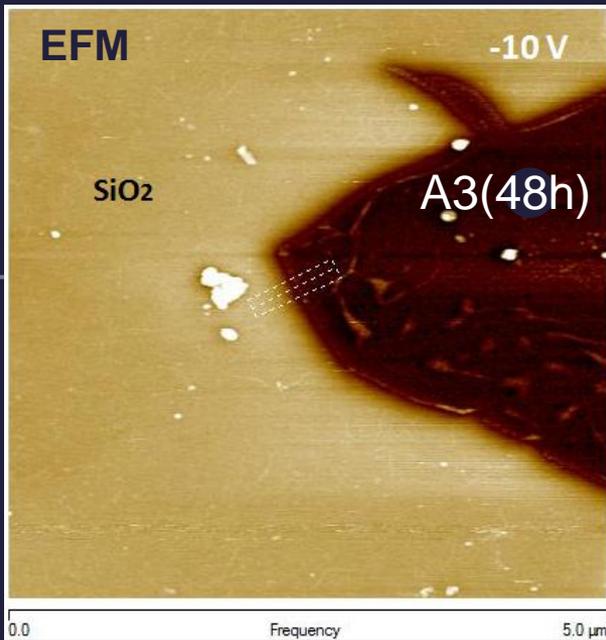


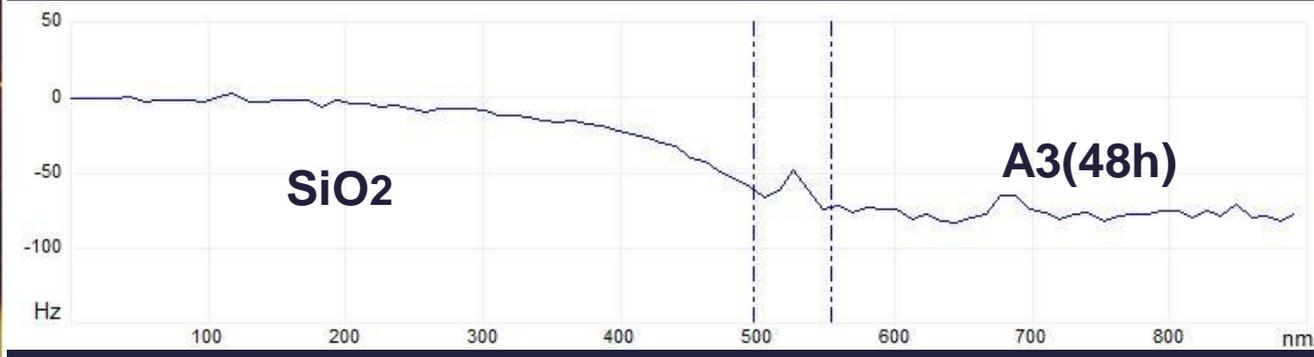
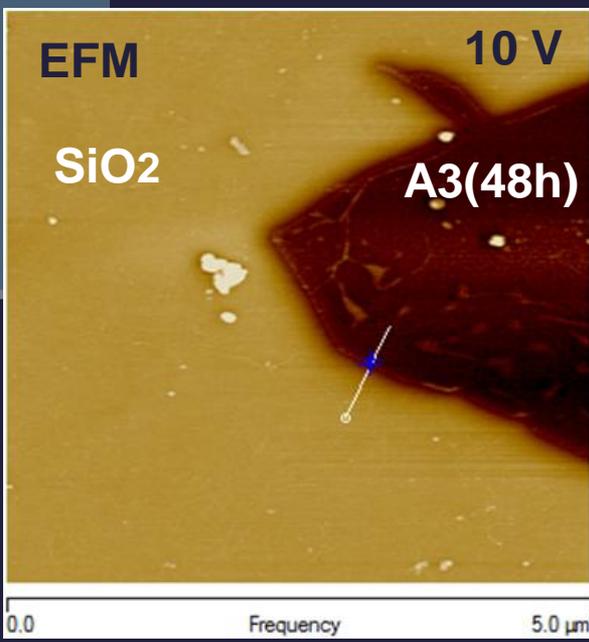
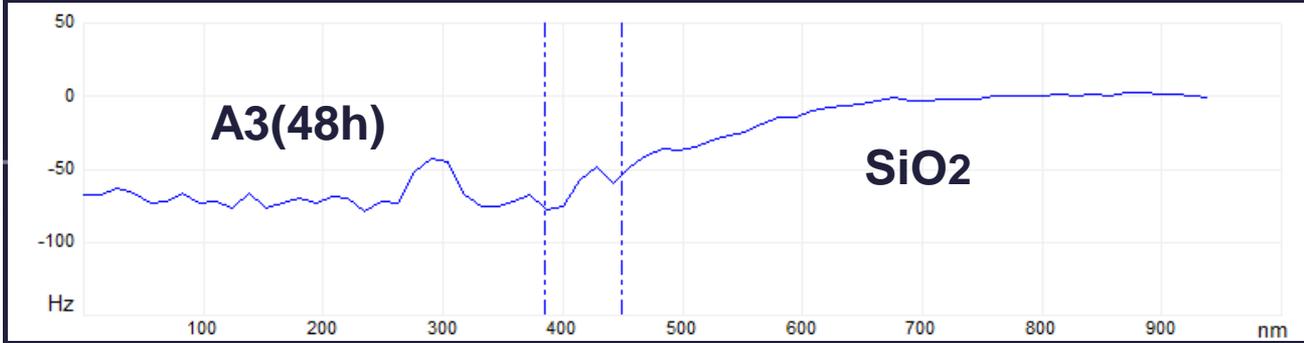
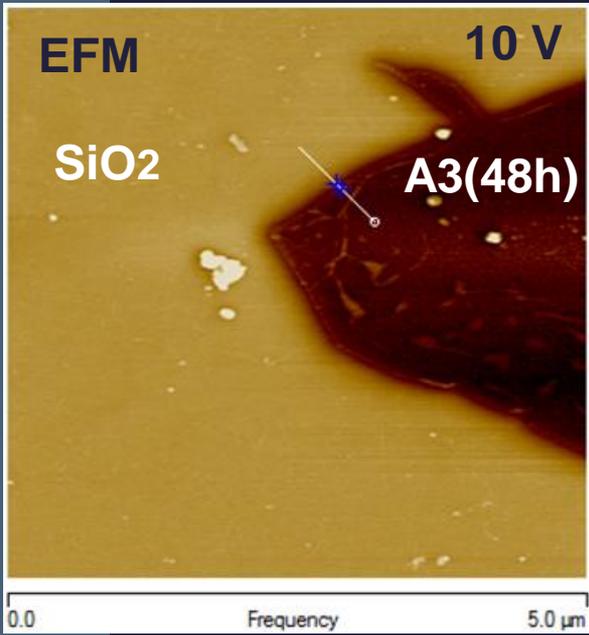
Banda G do Grafeno

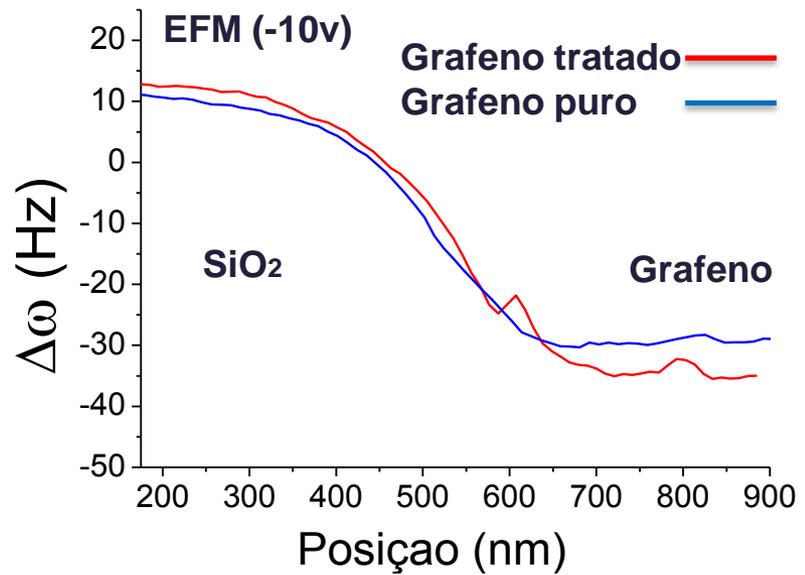
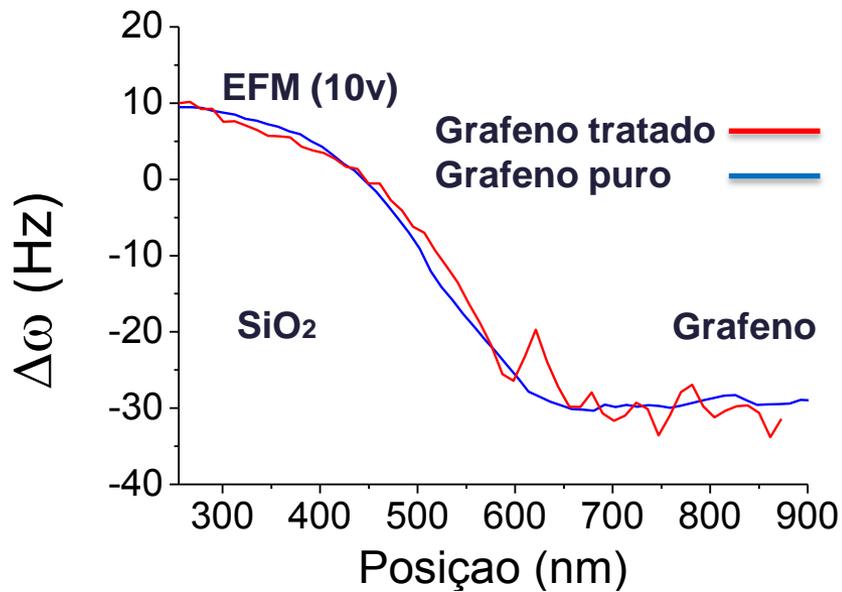
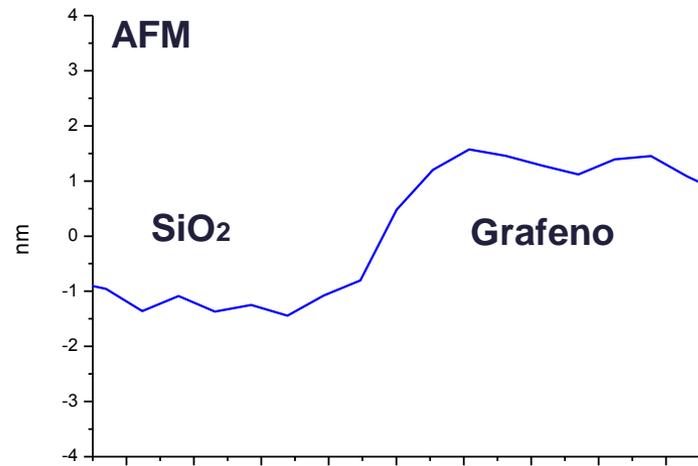
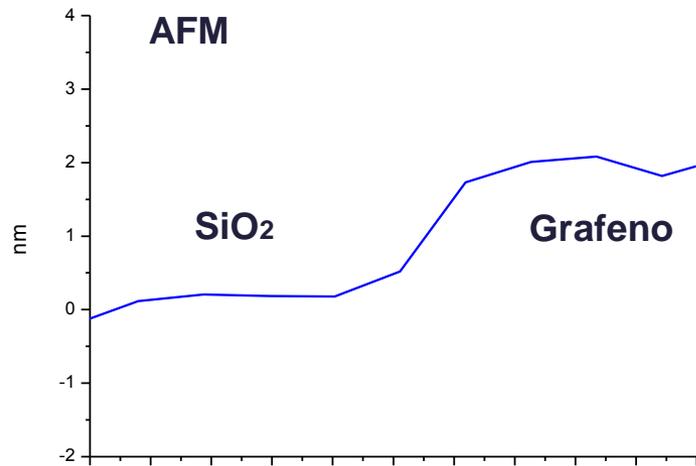




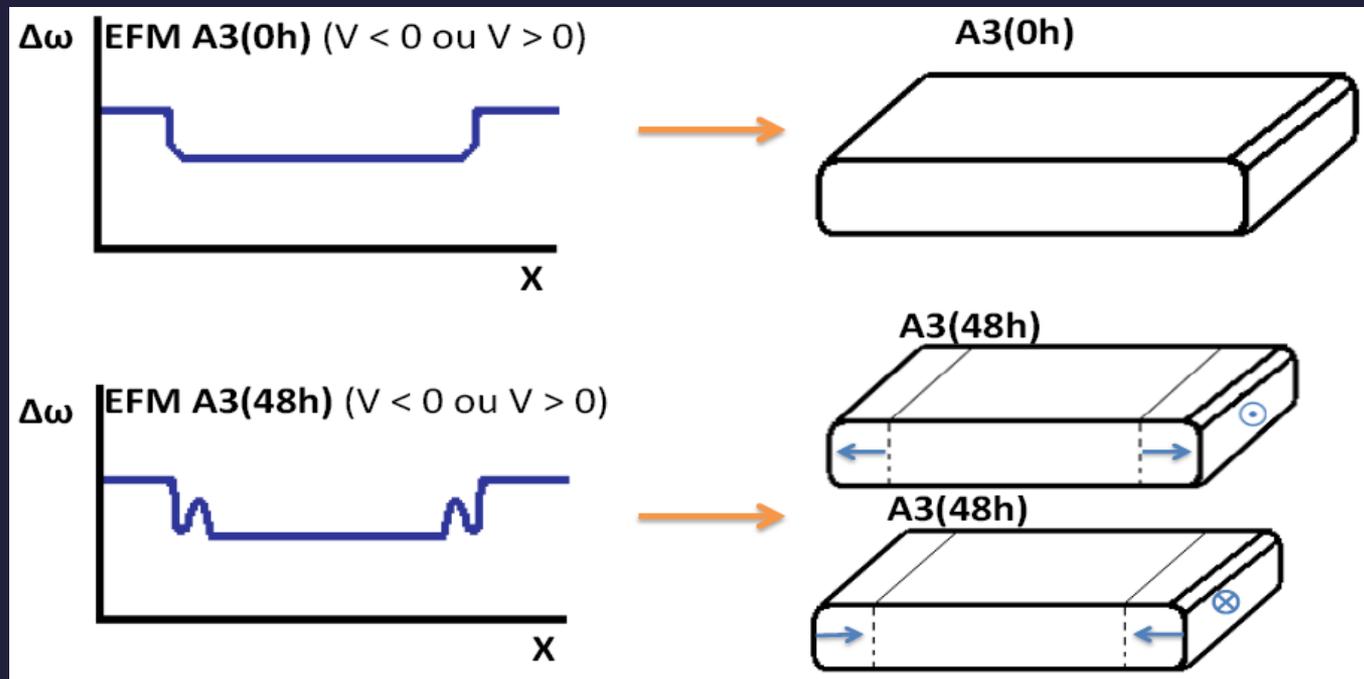
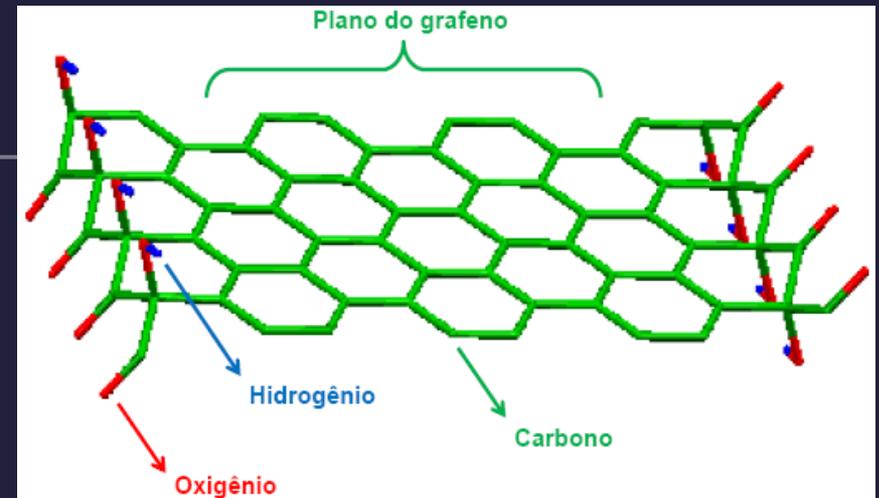




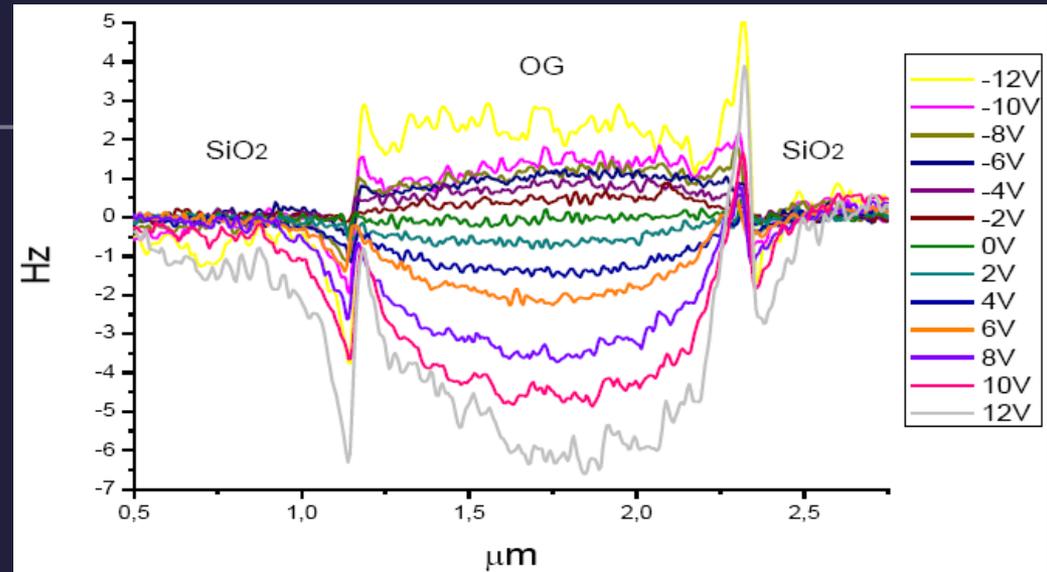




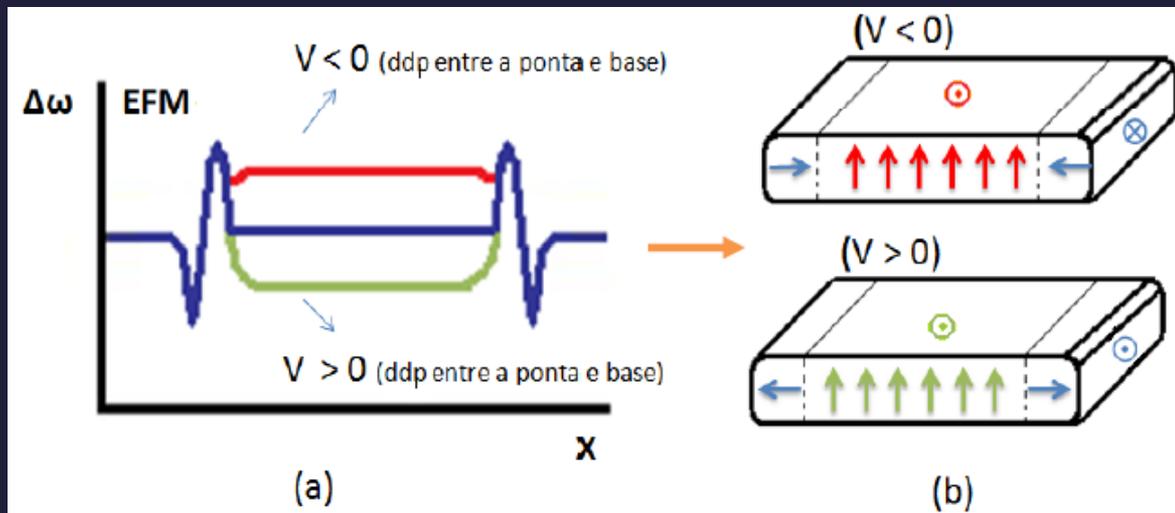
Modelo proposto para o fenômeno observado nas bordas do grafeno tratado com ácido nítrico



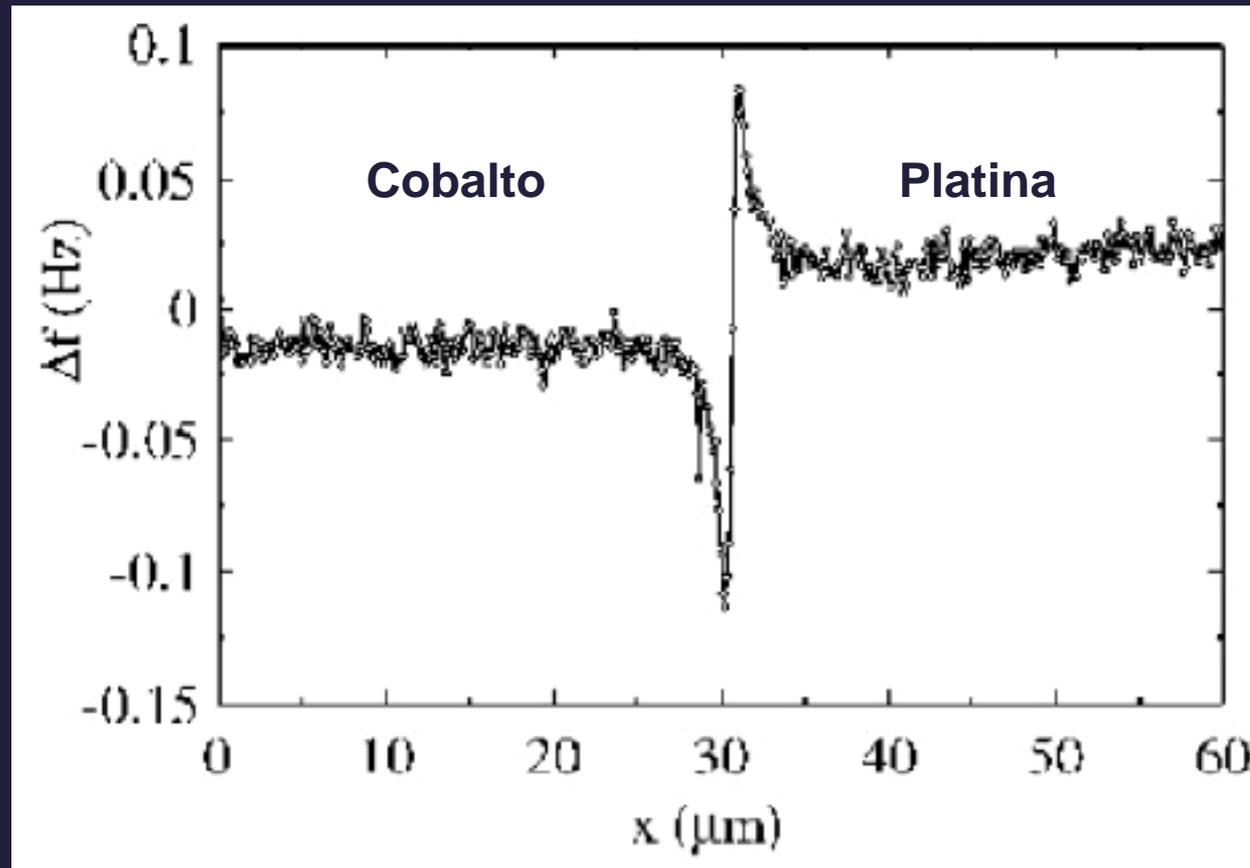
Medida de EFM em OG



Modelo proposto para o fenômeno observado nas bordas do OG



Medida de MFM na região de junção entre uma superfície de cobalto (a esquerda do pico) e a superfície de platina (a direita do pico)



A. Thiaville, J. Miltat, and J.M. Garcia. Magnetic Force Microscopy: Images of Nanostructures and Contrast Modeling. Springer, (2005).

Conclusão

- A Microscopia de Força Atômica, desde sua criação, mostra-se uma técnica fundamental na caracterização e manipulação de nanoestruturas;
- Apresenta vantagens frente à outras microscopias, já que as medidas podem ser feitas fora do vácuo e, muitas delas, a temperatura ambiente.;
- Mesmo com o passar dos anos, e com a modernização dos equipamentos e dos *softwares*, o princípio de funcionamento permanece o mesmo daqueles pioneiros.

Conclusão

Sobre os CNT

- ✓ 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;
- ✓ 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;

Conclusão

Sobre o Grafeno

- ✓ O desvio sofrido pela banda G do grafeno, após o seu tratamento, e um indício claro do processo de dopagem química;
- ✓ O comportamento peculiar nas borda do grafeno tratado, tenha sido causado pela migração de grupos hidroxila da região central para as bordas;
- ✓ Somente com uso de outras técnicas de espectroscopia, com ferramentas matemáticas e cálculos do tipo DFT, e que seria possível uma análise mais profunda desse fenômeno.

Agradecimentos

- Ao Prof. Eduardo Bedê;
- A banca avaliadora;
- Aos colegas de trabalho Andreij, JJ, Gabriela e ao Prof. Odair;
- E aos demais colegas.

