

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

NAZARENO NELITO DA SILVA LEAL

**MAPEAMENTO DA CONDUTIVIDADE DE CAMADAS DE GRAFENO DE DIFERENTES
ESPESSURAS USANDO A MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA CONDUTORA
E ESPECTROSCOPIA RAMAN**

Maceió
2016

NAZARENO NELITO DA SILVA LEAL

**MAPEAMENTO DA CONDUTIVIDADE DE CAMADAS DE GRAFENO DE DIFERENTES
ESPESSURAS USANDO A MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA CONDUTORA
E ESPECTROSCOPIA RAMAN**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Jorge da Silva Fonseca

Maceió
2016

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecário Responsável: Valter dos Santos Andrade

L453m Leal, Nazareno Nelito da Silva.
Mapeamento da condutividade de camadas de grafeno de diferentes espessuras usando a microscopia de força atômica condutora e espectroscopia Raman / Nazareno Nelito da Silva Leal. – 2016.
85 f. : il.

Orientador: Eduardo Jorge da Silva Fonseca.

Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) –
Universidade Federal de Alagoas.
Instituto de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. Maceió, 2016.

Bibliografia: f. 82-85.

1. Microscopia de força atômica (AFM). 2. Grafeno. 3. Espectroscopia Raman.
4. Microscópio de força atômica condutora (C-AFM). 5. Banda G e $2D$. 6. Corrente elétrica. I. Título.

CDU: 539.25



Universidade Federal de Alagoas

Instituto de Física

Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14. Campus A.C. Simões
Cidade Universitária
Tabuleiro dos Martins
57072-970 Maceió - AL, Brasil
FONE : (82) 3214-1423/FAX 3214-1645

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

*“Mapeamento da condutividade de camadas de grafeno de
diferentes espessuras usando a microscopia de força atômica
condutora e espectroscopia Raman”*

por

Nazareno Nelito da Silva Leal

A Banca Examinadora composta pelos professores Eduardo Jorge da Silva Fonseca (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Marcos Vinícius Dias Vermelho, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Samuel Teixeira de Sousa, pós-doutorando da Universidade Federal de Alagoas, consideram o candidato **aprovado com grau “B”**.

Maceió, 25 de maio de 2016

Prof. Dr. Eduardo Jorge da Silva Fonseca

Prof. Dr. Marcos Vinícius Dias Vermelho

Prof. Dr. Samuel Teixeira de Sousa

Dedico esse trabalho em especial aos meus pais, e a minha irmã Nazária, por tudo que fizeram e fazem por mim e pelo que representam em minha vida.

AGRADECIMENTOS

- A Deus, pelas forças diárias, pelo dom da minha vida, pelas bênçãos concedidas, por me acalmar nos momentos difíceis e sempre ser meu escudo e fortaleza.
- Aos meus pais, Nelito e Josefa, por todo amor e dedicação. Pelos pilares que representam na pessoa que sou. Ao apoio incondicional e incentivo em todos os quesitos de minha vida. A representação, carinho, amor, dedicação que sempre tiveram comigo, só prova que tudo que eu faça não se compara ao que fizeram e fazem por minha pessoa. Vocês são meus guerreiros!
- A minha irmã, Nazária, por todo o apoio nas necessidades, pela parceria de sempre, por ser minha irmã!
- A todos os meus familiares, pelo apoio e incentivo. Sou muito grato por tudo que representa em minha vida.
- A Jaqueline e toda a sua família que sempre me acolheram e se tornaram uma família aqui em Maceió.
- Aos meus grandes amigos e irmãos na fé da igreja em Picos, Vila Nova e principalmente aqui em Maceió por prestar suas orações e me compreenderem em vários momentos de ausência.
- A todos os colegas e amigos que fiz na UFAL em especial aos amigos (as) do Instituto de Física. Obrigado!
- A todos meus amigos de Vila Nova, Picos e Maceió em geral que eu deixei de citar.
- Ao Professor Eduardo Fonseca, pela orientação e por me conceder a oportunidade de realizar este trabalho. Agradeço pela paciência, conselhos e grandes ensinamentos. Obrigado!
- Ao Professor Samuel, pelo trabalho que desenvolvemos, por todas as suas ideias, ajuda e ensinamentos nas incontáveis horas de laboratório.
- A todos os colegas do Grupo de Óptica e Nanoscopia, em especial a Ana e ao Henrique, pela disponibilidade e grande ajuda no laboratório.

- A todos os professores do Instituto de Física, técnicos e demais funcionários.
- A todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.
- A CAPES, pelo suporte financeiro.

Confia ao SENHOR as tuas obras, e os
teus desígnios serão estabelecidos.

(Provérbios 16:3)

RESUMO

O estudo do Grafeno tem sido uma das principais áreas de produção científica na Física devido as suas impressionantes propriedades nas quais possuem um vasto campo de aplicações. Desta maneira, é necessário um conjunto sistemático de métodos de análise para que seja possível quantificar e qualificar as propriedades que sejam interessantes para determinados fins. Com o propósito de mapear a condutividade elétrica em poucas camadas de Grafeno utilizou-se nessa pesquisa as técnicas de microscopia de força atômica para se ter uma noção da estrutura da superfície estudada, a Espectroscopia Raman para analisar a interação da radiação com os átomos de carbono e dela extrair dados úteis bem como o número de camadas, intensidade das bandas G e G' e também a microscopia de força atômica condutora para informações acerca do comportamento da corrente elétrica no grafeno. O método para obtenção do Grafeno deu-se através da técnica de esfoliação mecânica na qual obtém-se esse material estudado a partir da grafite. E com resultados obtidos foi observado a separação e identificação de até 1 camada nas amostras assim também como considerável intensidade de corrente medidas em áreas de seções transversais contendo maior grafeno em maior e em menor quantidade. Dessa forma, através das técnicas utilizadas nesse trabalho foi possível obter com efetividade informações sobre propriedades do material como empilhamento das camadas e condutividade elétrica nas mesmas.

Palavras-chave: Microscopia de força atômica. Grafeno. Espectroscopia Raman. Microscópio de força atômica condutora (C-AFM). Camadas. bandas G e G' . Corrente elétrica.

ABSTRACT

The study of graphene has been one of the main areas of scientific production in physics due to its impressive properties in which they have a wide field of applications. In this way, a systematic set of methods of analysis is necessary to be able to quantify and qualify properties that are interesting for certain purposes. With the purpose of mapping the electrical conductivity in a few layers of graphene was used in this research the techniques of atomic force microscopy to have a notion of the structure of the surface studied, the Raman Spectroscopy to analyze the interaction of radiation with the carbon atoms And from it to extract useful data as well as the number of layers, intensity of the G and G 'bands and also the conductive atomic force microscopy for information about the electric current behavior in the graphene. The method to obtain the graphene was given through the technique of mechanical exfoliation in which this material is obtained from the graphite. With the obtained results it was observed the separation and identification of up to 1 layer in the samples as well as considerable current intensity measured in areas of cross sections containing greater graphene in greater and less quantity. Thus, through the techniques used in this work, it was possible to obtain information on the properties of the material, such as stacking of the layers and electrical conductivity in them.

Keywords: Atomic force microscopy. Graphene. Raman spectroscopy. Conductive Atomic Force Microscope (C-AFM). Layers. G and G 'bands. Electric current.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. MISCROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA.....	13
2.1 Um breve histórico da evolução microscópica	13
2.2 Microscópio de Força Atômica	17
2.2.1 Origem do AFM	17
2.2.2 Conceito básico	19
2.2.3 Formação da Imagem de AFM	21
2.2.4 Detecção da interação ponta-amostra.....	23
2.3 Forças de Interação Ponta-Amostra	25
2.3.1 Força de Van der Walls	27
2.3.2 Força de repulsão entre nuvens eletrônicas	28
2.4 Modos básicos de funcionamento do microscópio de força atômica	29
2.4.1 Modo Contato	30
2.4.2 ModonãoContato (dinâmico).....	31
2.4.3 Modo de Contato Intermitente (Dinâmico).....	33
2.5 Microscopia de Força Atômica Condutora (C-AFM).....	34
2.6 Scanner esistema de realimentação (feedback)	36
2.7 Microscópio de força Atômica do GON.....	38
3. GRAFENO	40
3.1 Breve Histórico.....	40
3.2 Conceito Básico.....	42
3.2.1 Estrutura Cristalina.....	44
3.2.2 Estrutura Eletrônica.....	46
3.2.3 Dispersão de Fônons no Grafeno.....	49
3.4 Espectroscopia Raman.....	52
3.3.1.Espectroscopia Raman em Grafeno	54
4. METODOLOGIA E RESULTADOS	58
4.1 Métodos de obtenção de grafeno.....	58
4.2 Quantificação das camadas.....	61
4.2.1 Raman Confocal	61
4.2.1.1 Deslocamento Ramane intensidade da banda G.....	63
4.2.1.2 Relação entre intensidade da banda G e G'	68
4.2.1.3 Usando WSxM.....	72

4.3 Análise das amostras com C-AFM.....	73
5.CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	81
REFERÊNCIAS.....	82

1. INTRODUÇÃO

Dentre todos os elementos da natureza, o carbono é um dos mais versáteis no que diz respeito às suas ligações químicas. Quando átomos de carbono se ligam entre si, compostos com estruturas e propriedades inteiramente distintas podem ser formados. Tudo depende da natureza da ligação entre dois átomos de carbono adjacentes. Isto é devido a seus quatro elétrons de valência [1]. O grafeno é justamente um desses compostos de carbono formado por uma única camada bidimensional e hexagonal e tem sido usado para descrever as propriedades de diversos outros materiais desse elemento, como própria grafite, os fulerenos e os nanotubos de carbono. E foi observado e isolado experimentalmente pela primeira vez em 2004 [2].

O grafeno é um material bidimensional com estrutura hexagonal e hibridização sp^2 , Sendo essas e outras características [3] muito importantes para a física e outras áreas do conhecimento. Através de técnicas como microscopia de força atômica (AFM), microscopia de força atômica condutora (C-AFM) e Espectroscopia Raman adquire-se importantíssimas informações físicas desse material.

No início da década de 1980, os avanços tecnológicos levaram ao desenvolvimento do microscópio de varredura por tunelamento [4] e mais tarde a microscópio de força atômica [5]. Estes microscópios deram origem a um novo ramo de microscopia conhecida como a Microscopia de Varredura por Sonda (SPM). Os microscópios de varredura por sonda são completamente diferentes dos seus antecessores, uma vez que, ao invés de se basear em lentes, fótons e elétrons, eles exploram diretamente a superfície da amostra por meio de uma sonda de varredura local, atingindo resoluções atômicas.

A C-AFM é uma das técnicas da SPM, variante do AFM, nas quais exploram sondas eletricamente condutoras para a realização de medidas de forças

eletrostáticas, distribuições de cargas, quedas de tensão, relações tensão-corrente, capacitâncias ou resistências em escalas de comprimentos abaixo de $100nm$ [6].

A espectroscopia Raman, decorrente da interação da luz (laser) com um meio material, é uma ferramenta muito valiosa para o estudo das propriedades estruturais dos materiais [7], e pode fornecer informação do grau de desordem da rede [8], assim como do ordem de empilhamento [9], sendo um tipo de caracterização não destrutiva, e não requerendo uma preparação especial da amostra, é apropriado para o estudo de identificação do número de camadas, entre outros atributos, do grafeno presentes nas amostras utilizadas nessa pesquisa.

Mediante ao que foi citado a dissertação será organizada da seguinte maneira: No capítulo 2 será apresentado um curto histórico e alguns conceitos básico de funcionamento da microscopia de varredura por sonda tal como, a microscopia de força atômica. Sem demora, no capítulo 3 será mostrado uma breve descrição acerca das propriedades estruturais e eletrônicas do grafeno bem como a espectroscopia Raman no mesmo. Outrora no capítulo 4 será apresentado os métodos experimentais utilizados na preparação das amostras, assim como os dados experimentais das medidas do Confocal Raman, com a discussão dos resultados.

Finalmente sucederá as conclusões deste trabalho e algumas perspectivas para uma aplicação e estudos posteriores por intermédios dos métodos aqui desenvolvidos.

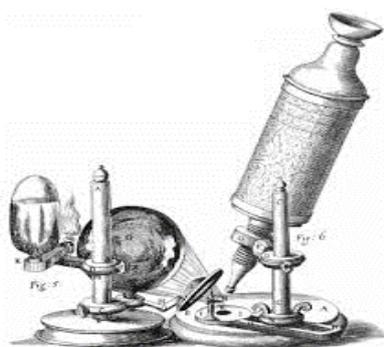
2. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Esse capítulo mostrará uma breve descrição a respeito da microscopia bem como, alguns conceitos básicos do relacionado ao Microscópio de Força atômica (do inglês, Atomic Force Microscopy – AFM) e alguns dos seus semelhantes.

2.1 Um breve histórico da evolução microscópica

Desde inícios do século XX observou-se um grande avanço no uso e desenvolvimento de técnicas destinadas ao progresso da nanociência e nanotecnologia. Um dos campos que mais tem se desenvolvido é o campo da microscopia [10]. Desde o seu início, com as primeiras observações de Robert Hooke e Anthony Van Leeuwenhoek, no século XVII, com o microscópio óptico rudimentar, até o surgimento de técnicas mais eficazes como a microscopia de varredura por sonda (Scanning Probe Microscopy - SPM) que podem proporcionar resoluções em nível atômico [11].

Figura 2.1 -.Robert Hooke, estudioso inglês, foi o primeiro (em 1665) a observar células. Para tal valeu-se de um rudimentar microscópio, idealizado anos antes por outro estudioso, Anthony Van Leeuwenhoek.

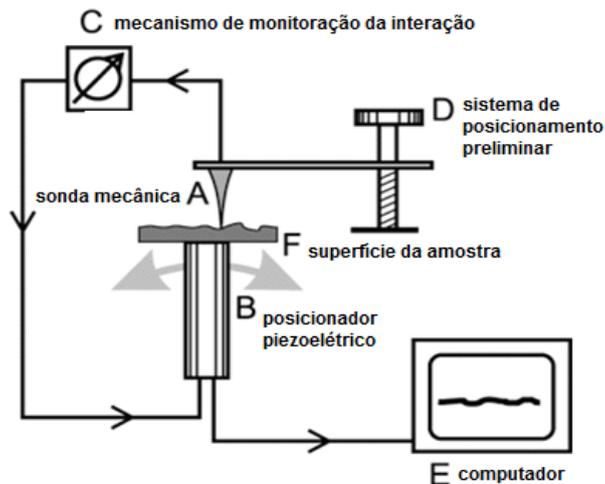


Fonte: Imagem retirada da Ref. [12]

Os microscópios de varredura por sonda são inteiramente distintos dos seus antecessores, uma vez que, ao invés de se fundamentarem em lentes, fótons e elétrons, eles exploram diretamente a superfície da amostra por meio de uma sonda de varredura local, enquanto que o uso de um software específico permite que os resultados sejam visualizados em um monitor [13]. Os mesmos podem fazer medições através das contribuições de vários tipos de forças, incluindo a de contato mecânico, as forças eletrostáticas, as forças magnéticas, químicas, van der Waals e capilares. Com isso, esses instrumentos podem detectar diferenças de altura que são uma fração de um nanômetro, sobre a diâmetro de um único átomo. Dar-se então, umas das principais diferenças entre os eles e os microscópios óticos convencionais pois, os primeiros não necessitam da luz para “ver” a região estudada, eles “sentem” a superfície e criam uma imagem para representá-la [14].

O conjunto de equipamento que compõe essa técnica é basicamente constituído por uma sonda sensora, cerâmicas piezelétricas para posicionar a amostra e fazer varreduras, circuitos de realimentação para controlar a posição vertical da sonda e um computador para mover os *scanners* de varredura, armazenar dados e os converter em imagens por meio de *softwares* específicos para esse fim (figura 2.2).

Figura 2.2– Desenho esquemático dos componentes comuns a todos microscópios de varredura por sonda mecânica. A: sonda mecânica; B: posicionador piezoelétrico; C: mecanismo de monitoração da interação; D: sistema de posicionamento preliminar; E: computador; F: superfície da amostra



Fonte: Imagem retirada da Ref. [11]

O princípio de funcionamento do conjunto de microscópios que utilizam sonda pode ser descrito sucintamente na figura acima da seguinte forma: a sonda mecânica (A) é colocada em contato, ou muito próxima, da superfície da amostra (F) que se quer investigar, o que dá origem a uma interação altamente localizada entre a sonda e a amostra. O "scanner" piezoelétrico (B) provê a movimentação lateral da amostra em relação à sonda, descrevendo um padrão de varredura. Através do mecanismo de monitoração (C), detecta-se a variação da interação sonda-amostra durante a varredura e esta informação é passada a um sistema de realimentação que controla a separação entre sonda e amostra. Todo este processo é controlado por computador (E), que movimenta o "scanner", recebe os dados e os converte, formando a imagem em nano-escalada da amostra. Com o objetivo de se posicionar a sonda sobre uma determinada região da amostra, o sistema possui um mecanismo de aproximação (D) que coloca a sonda nas proximidades da localização desejada [15].

A grande vantagem da SPM é, além da capacidade de se obter uma imagem final com resolução de nível atômico e não necessitar de luz pra “ver” a amostra estudada, é a versatilidade da técnica em si, podendo ser usada em diversas áreas da Ciência como Física, Biologia, Química, Engenharia, etc [16]. Por outro lado um microscópio eletrônico de varredura SEM (Scanning Electron Microscope), que somente trabalha em vácuo, pode resolver escalas nanométricas ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) mas, em geral, com efeitos destrutivos para as amostras e não são capazes de dar uma boa informação sobre profundidade.

A história da SPM teve, abreviadamente, maiores repercussões no início dos anos 1980, mais precisamente a partir 1981 nos Laboratórios da IBM, em Zurique, como resultado do trabalho de Gerd Binnig e Heinrich Rohrer [17], que foram agraciados com o Prêmio Nobel de Física de 1986 pela invenção do (STM – Scanning Tunneling Microscopy) que é Microscopia de Varredura por Tunelamento. Sendo esse o primeiro equipamento experimental a gerar imagens em espaço real de superfícies, com resolução atômica.

Com base no STM, Binnig, Quate e Gerber inventaram, em 1986, o microscópio de força atômica (“Atomic Force Microscopy” - AFM), também conhecido como SFM (“Scanning Force Microscopy”), que pode produzir imagens de superfícies isolantes com uma grande precisão [18]. Também é capaz de medir quase qualquer tipo de amostra sem a necessidade de trabalhar em condições extremas, como baixas temperaturas ou altas pressões, Além disso, fazendo uso de ponteiros magnéticas ou metálicas, este microscópio é capaz de medir ordem magnética e morfológica ou condutividade e morfologia ao mesmo tempo [19]. Cujas outras características e principais propriedade desse equipamento serão descritas ainda nesse capítulo.

Em 1972 Ash e Nichols demonstraram pela primeira vez a resolução obtida com a microscopia de campo próximo, que já havia sendo estudada, usando microondas [20]. Em 1984 o primeiro SNOM (Near-field scanning optical microscope) completamente implementado foi reportado por Pohl e colaboradores [21] e por Lewis e colaboradores [22]. Em 1991 Betzig e cooperadores introduziram o uso de fibra ótica mono modo nas ponteiras de campo próximo, sendo esta uma das configurações mais usadas até hoje [23].

Mediante ao que foi citado é notório acrescentar ainda que a família do SPM pode abranger ainda além do Microscopia de Varredura por Tunelamento (STM), Microscopia Força de Atômica (AFM) e Microscopia Ótica de Varredura em Campo Próximo (SNOM) [24], o Microscopia Força Eletrostática (EFM) [25], Microscopia de Força Magnética (MFM) [26], Microscopia de Varredura por sonda Kelvin (SKPM) [27], e muitas outras [28]. Devido a isso ao longo dos anos, um número crescente de pesquisas tem sido realizadas com o uso dos mais diversos tipos de microscópios de varredura por sonda. Há um número sempre crescente de artigos dedicado a avanços técnicos e aplicações da SPM [29].

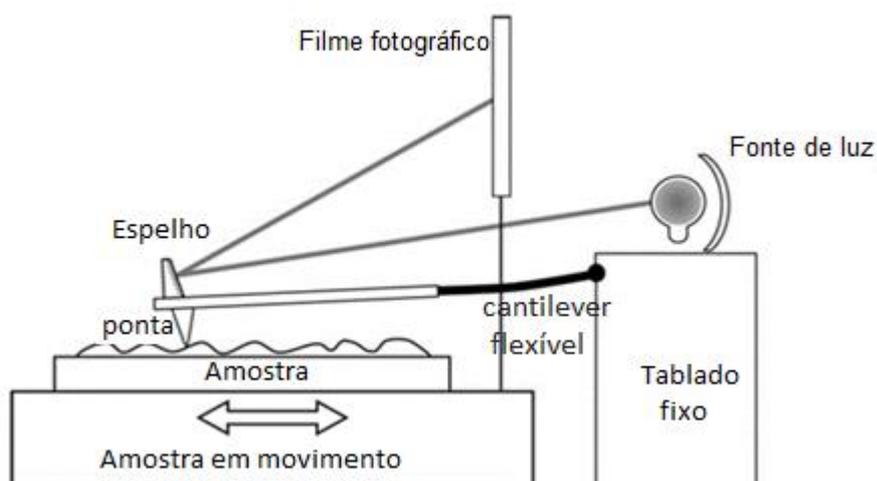
2.2 Microscópio de Força Atômica

A microscopia de força atômica é uma técnica que permite obter imagens de superfícies com nível de resolução atômica, ou seja, na ordem de angstroms (1 angstrom = 10^{-10} m) [30]. O uso do AFM é muito interessante pelo fato de que quase todos os materiais podem ser medidos, desde cerâmicas até células (até mesmo pedaços de DNA).

2.2.1 Origem do AFM

Historicamente Um dos primeiros equipamentos baseados no mecanismo dos microscópios de varredura por sonda foi o perfilômetro descrito por Schmalz em 1929 [31]. O mesmo usava um arranjo ótico para monitorar o movimento de uma ponteira montada no final de um braço de suporte que é chamado (cantilever), com a ponta se fazia-se uma varredura sobre a superfície do material e ao fim da medida era obtido um conjunto de pontos onde se fazia um gráfico linear para representar as variações de superfície [30]. Esse "microscópio" era capaz de gerar imagens com uma ampliação superior a 1000X, E um exemplo de tal equipamento que usava uma fonte de luz como forma de detecção da variação de altura é mostrado na Figura 2.3.

Figura 2.3 – Esquema de um perfilômetro usado em 1929 por Shmalz composto por um porta-amostra onde se coloca o material de interesse e uma ponta que varre a superfície do material. Note que no cantilever também há um espelho onde a luz que vem de uma fonte é refletida para um filme fotográfico e é nele onde temos marcadas as variações na altura da amostra.



Fonte: Imagem retirada da Ref. [31]

No perfilômetro acima era possível obter um aumento na ordem de 1000 vezes e uma resolução vertical de 25 nm mas vários problemas existiam neste equipamento. O primeiro deles é a ausência de controle de aproximação entre a ponta e a amostra ocasionando, na maioria das vezes, uma possível flexão na ponteira a partir de colisões com a amostra, o que gerava forças horizontais na mesma. Este problema foi resolvido por Howard Becker em 1950, pois ele sugeriu oscilar a ponteira desde a posição inicial até a posição de contato com a amostra. Estes tipos de perfilômetros existem até hoje. Eles têm sido melhorados, embora muitos dos principais inconvenientes deles como a forma descontrolada de entrar em contato com a amostra persistem [10].

Em 1971 Russel Young demonstrou um perfilômetro no modo não-contato. No qual foi chamado de topógrafo. A resolução do perfilômetro de Young era limitada pela vibração do instrumento. Até que finalmente Gerd Binnig, Heinrich Rohrer, Quate e Gerber, na década de 1980, ‘apresentaram” o STM e AFM ao âmbito científico.

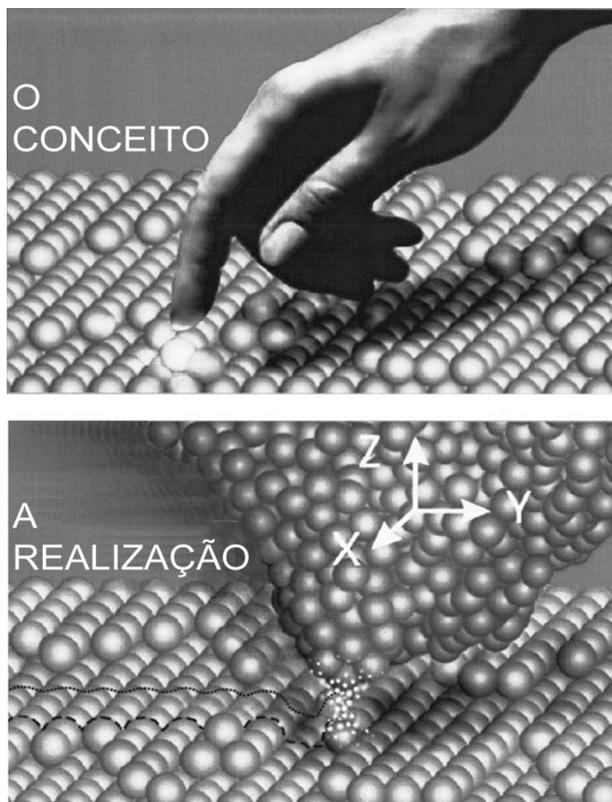
2.2.2 Conceito básico

Microscopia de força atômica é uma técnica de alta resolução de imagem em que uma pequena sonda com uma ponta afiada digitaliza de forma controlada uma determinada amostra para medir a morfologia da superfície estudada, na qual é definida a partir da deflexão do cantilever flexível, em até resolução atômica enviando os dados a um computador que constrói então a imagem. Técnicas de microscopia AFM abrangem uma variedade de modos de digitalização que permitem a caracterização nano escala de diferentes propriedades do material tais como as propriedades elétricas, mecânicas e magnéticas.

O AFM trabalha de forma semelhante às agulhas dos antigos toca-discos, sendo que no lugar da agulha, encontra-se o cantilever, que consiste de uma haste flexível com uma ponta de poucos microns na parte inferior.

É possível comparar também o funcionamento do mesmo com uma pessoa cega que utiliza o método de leitura em Braille. As células nervosas dos dedos dessa pessoa detectam o padrão de saliências sobre o papel de maneira que seu cérebro é capaz de converter essa informação nos símbolos linguísticos. No AFM, este princípio é reduzido para distâncias inter-atômicas, utilizando-se uma sonda, e o trabalho de tradução do cérebro é tomado por um arranjo de eletrônica e software, capaz de traduzir o sinal detectado pela mesma numa imagem da superfície estudada (ver Figura 2.4) [13].

Figura 2.4 - Um cego é capaz de ler as palavras mesmo sem enxergá-las opticamente; ao invés disso, ele varre as linhas com a ponta do dedo e detecta variações no relevo que codificam (Através do método de Braille) as letras, números e outros símbolos. Abaixo é ilustrado o conceito aplicado no AFM de "sentir" os átomos usando uma ponta afiada atomicamente[13].



Fonte: Imagem retirada da Ref. [13]

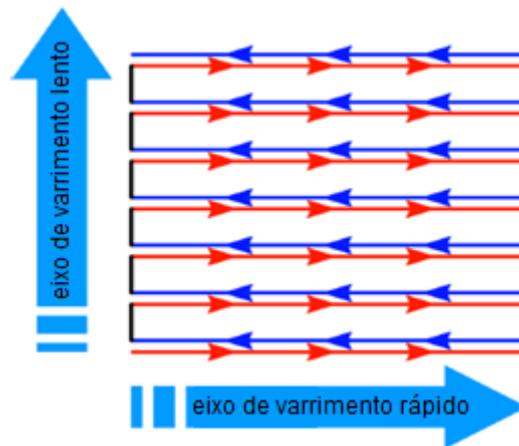
É importante ressaltar também que no AFM a agulha da sonda deve ser “atomicamente afiada” em torno de 1-10 nm pois, assim como as saliências precisam ser espaçadas a uma certa distância para que as células nervosas da ponta dos dedos da pessoa possam detectar a informação, também é necessário que haja um certo espaço entre a ponta-átomos para a varredura e aquisição de dados mais precisos [4].

2.2.3 Formação da Imagem de AFM

A formação da imagem é obtida através do varrimento da ponta sobre a superfície amostral. Esse procedimento provoca variações topográficas e são verificadas graças às propriedades do cantilever, mas isso acontece conforme um padrão específico de leitura feito pela ponta, que percorre cada linha da amostra ponto a ponto, de cada segmento e em cada ponto as medidas são realizadas e gravadas, no término da linha a ponta transcorre o caminho de volta e também armazena os dados do trajeto, depois de concluído a sonda segue para a próxima linha repentinamente até a reconstrução topográfica da superfície em estudo [13].

A figura 2.5 mostra que Durante o procedimento de formação das imagens, há dois tipos de aquisição de dados, um eixo de varredura lenta e um eixo rápido. A ponta do cantilever viaja no eixo rapidamente para a frente e para trás adquirindo uma linha de uma imagem AFM. Após mover-se para trás e para frente sobre o eixo rápido, o scanner se move para cima um pouco (no eixo lento) para adquirir uma nova linha e o ciclo continua. Desta forma o eixo rápido de varrimento são responsáveis ponto a ponto de uma linha da imagem, enquanto que o de varrimento lento é responsável pela aquisição de múltiplas linhas na imagem [32].

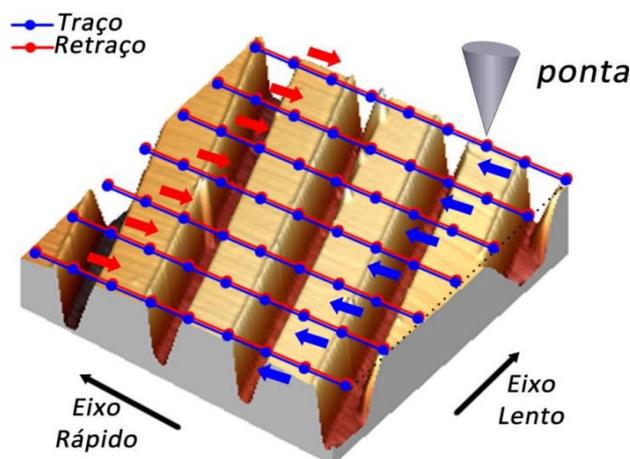
Figura 2.5 A definição da varredura no eixo rápido e lento. O scanner se move para trás e para frente no eixo rápido, para formação dos pontos, enquanto se move lentamente no eixo lento para adquirir mais linhas



Fonte: Imagem retirada da Ref. [32]

Agora na figura 2.6 é mostrada o movimento tridimensional (eixos x, y e z) da ponta sobre a amostra. A imagem obtida é construída pelas informações das linhas varridas. As linhas azuis sobrepostas à imagem topográfica de AFM correspondem aos movimentos de ida e são geralmente chamadas de “Traço”, enquanto que as linhas vermelhas correspondem aos movimentos de volta e são chamadas de Retraço. Cada ponto de medida tem uma posição x, y e z bem definida o que permite a reconstrução fiel da estrutura lida pela ponta [13].

Figura 2.6- Esquemática da formação da imagem com o AFM.



Fonte: Imagem retirada da Ref. [13]

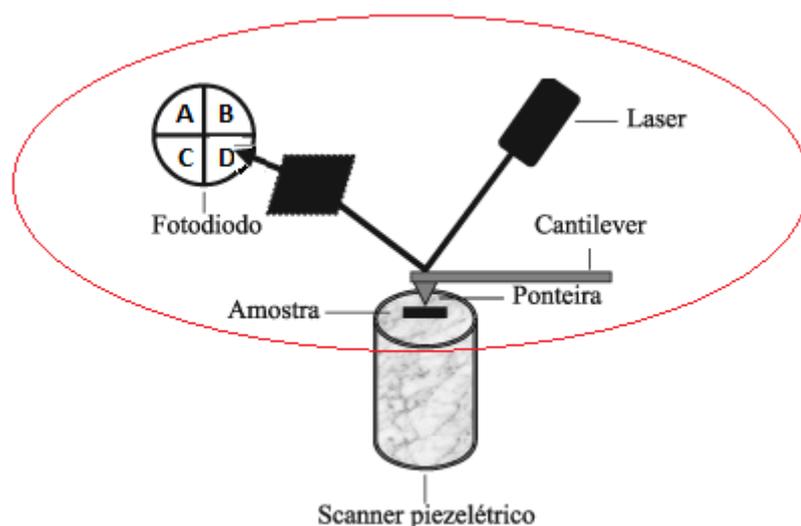
2.2.4 Detecção da interação ponta-amostra

Para a formação das imagens no AFM é essencial a interação da ponta com a amostra e à medida que essas se aproximam, as forças aumentam e, dependendo se as forças são atrativas ou repulsivas a ponta vai defletir o cantilever em direção a amostra ou para longe da dela. Há, basicamente, dois diferentes tipos de sistemas de detecção, o sistema de laser e o sistema de diapásão de quartzo chamado também de tuning-fork que foi utilizado nesse trabalho.

No sistema de laser quando o braço de suporte começa a aproximar-se da amostra, e sentir as forças de interação entre os átomos da ponta e da superfície, o laser atinge a parte traseira do braço de suporte, que é o reflexo, e a luz refletida é direcionada a um fotodetector.

Na figura 2.7 é possível ver um fotodetector que é dividido em quatro quadrantes, denominados A, B, C e D. Com este equipamento monitora-se a intensidade do feixe do laser que atinge a parte superior (A+B), inferior (C+D), esquerda (A+C) e direita (B+D) do dispositivo. À medida que a amostra é varrida pela ponta, a intensidade da força de interação ponta-superfície varia de acordo com a morfologia da superfície da amostra. A deflexão do cantilever e, conseqüentemente, da região do fotodetector, atingida pelo feixe do laser, depende também dessa força. A diferença entre as intensidades dos sinais que atingem a parte superior e inferior é utilizada pelo sistema de realimentação para definir o deslocamento vertical a que a amostra será sujeita. Com a informação que o sensor recolhe, uma imagem da superfície pode ser recriada e monitorado pelo sistema eletrônico do sistema [32].

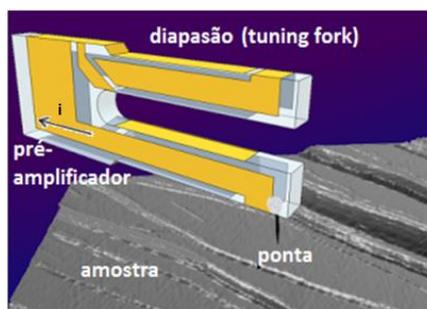
Figura 2.7- Desenho esquemático do sistema de detecção de laser. O fotodetector monitora a deflexão da alavanca durante a varredura através da mudança na reflexão do feixe de Laser incidente.



Fonte: Imagem retirada da Ref. [33]

O outro sistema de detecção é o diapásão de quartzo ou tuning-fork onde as interações ponta-amostra são transduzidas para um sinal elétrico por meio do efeito piezelétrico do quartzo, que é então detectada por um pré-amplificador [13], como na figura 2.8.

Figura 2.8 - Modelo do sistema de detecção de AFM por diapásão de quartzo.



Fonte: Elaborada pelo autor

A ponteira em um dos braços do diapásão vibra na sua frequência de oscilação natural de ressonância e as forças de interação entre a ponta e amostra fazem com que o tuning-fork altere essa frequência de ressonância espontânea, e essa variação de fase ou amplitude pode ser captada e tem seu sinal amplificado e traduzida em uma diferença de altura, que possibilita ao sistema a formação da imagem [10].

A relação entre a variação da fase e da amplitude de oscilação serão vistas na seção 2.4.2.

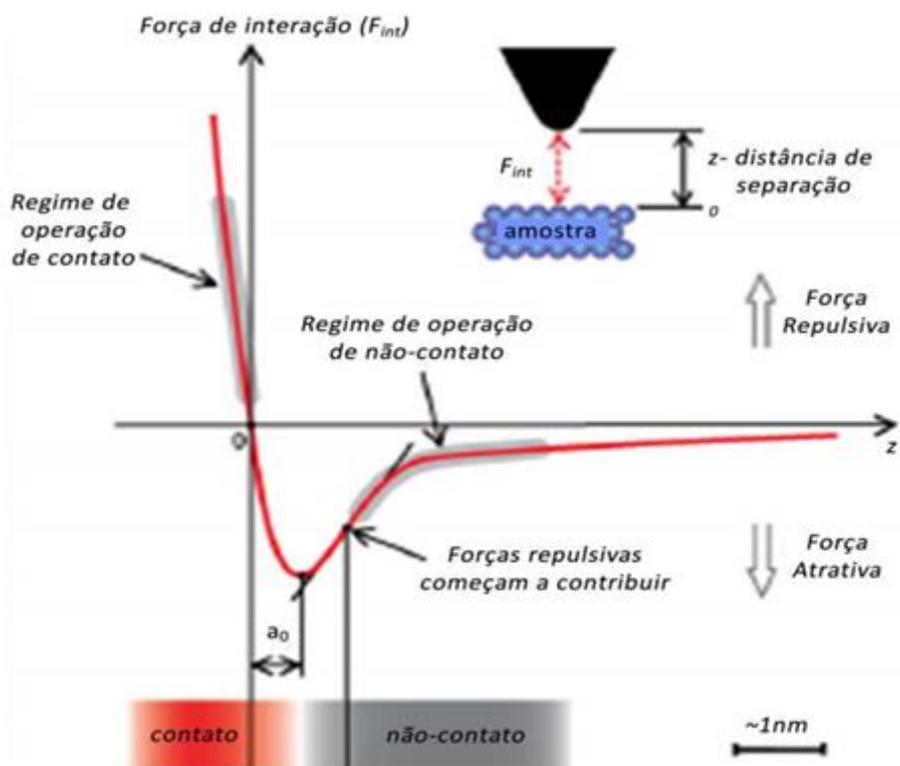
2.3 Forças de Interação Ponta-Amostra

Várias forças normalmente contribuem para a funcionamento do Microscópio de força atômica. Em grande medida, o regime de distância (isto é, o espaçamento

ponta-amostra) determina o tipo de força que irá ser detectado. Em outras palavras, o AFM atua através da medição das forças de interação entre a ponteira e a superfície da amostra em estudo, e as mesmas dependem essencialmente da distância que separa as duas.

Essas forças podem ser de natureza atrativa ou repulsiva como visto a seguir.

Figura 2.9 - Gráfico das forças que agem entre a ponteira e a amostra em função da distância que as separa.



Fonte: Retirado da ref. [13]

Na figura 2.9 compreende-se que na área abaixo da linha de força nula, as forças são atrativas (Van der Waals) e acima da linha do zero, as forças são repulsivas (Pauli). E essas são provenientes do potencial de interação entre dois ou mais átomos, que podem ser descrita pelo potencial $[U(r)]$ de Lennard-Jones na expressão abaixo:

$$U(z) = 4\varepsilon \left(\frac{\sigma}{z^{12}} - \frac{\sigma}{z^6} \right) \quad (2.1)$$

Na equação 2.1 o potencial de Lennard-Jones tem uma dependência em z que é a distância entre centro dos átomos da ponta e amostra, ε e σ são constantes que representam respectivamente a profundidade do potencial e a distância (finita) na qual o potencial interatômico é zero; ou qualquer outro potencial de interação entre átomos, desse tipo que esteja em função de z .

2.3.1 Força de Van der Waals

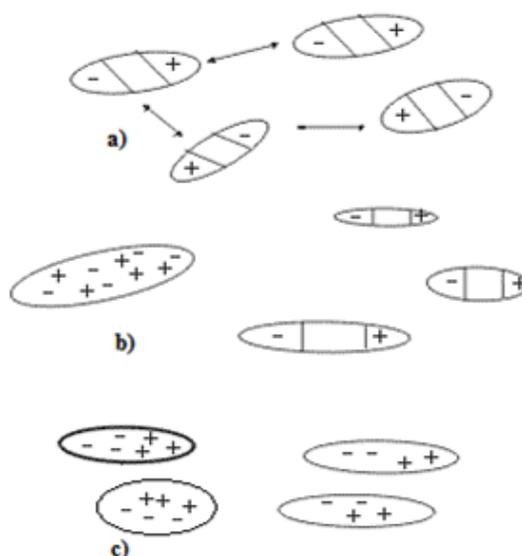
As forças de Van der Waals são forças atrativas de longo alcance, podendo ser sentidas entre 10 a 50 *nm* de distâncias e podem ser classificadas em forças de orientação, de indução e de dispersão, representadas na figura 2.10.

As forças de orientação que se originam da interação de moléculas de dipolo permanente e são chamadas de dipolo-dipolo (ver figura 2.10a). As de indução se dão pela interação de uma molécula polar e uma apolar, o campo de um dipolo permanente induz uma polaridade nas vizinhança da molécula apolar, essas são as chamadas também de dipolo-dipolo induzido (ver figura 2.10b).

E finalmente as forças de dispersão ou de London que são originadas das variações de carga dos átomos existe um deslocamento instantâneo do centro de carga positiva em relação ao centro de carga negativa. Assim, em um determinado momento em que um dipolo existe ele induz um dipolo de um outro átomo. Portanto

átomos apolares possuem dipolos flutuantes finitos e momentos multipolares grandes em intervalos de tempo pequenos, os quais interagem, dando lugar a forças de dispersão entre eles (ver figura 2.10c) [34].

2.10 Forças de van der Waals. a) Forças de orientação; b) Forças de indução; c) Forças de dispersão



Fonte: Retirado da ref. [34]

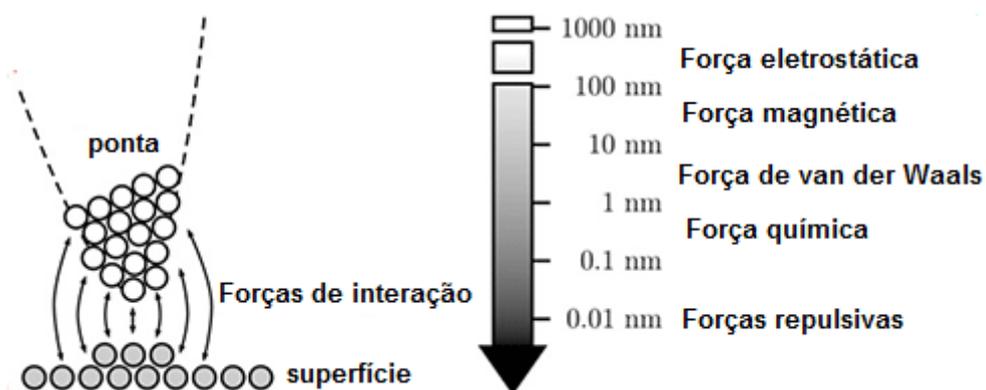
As interações de van der Waals constituem o termo atrativo do potencial de Lennard-Jones e variam de acordo com alguns critérios como, por exemplo, o meio em que ponta e amostra se encontram, material e as formas geométricas das mesmas.

2.3.2 Força de repulsão entre nuvens eletrônicas

De acordo com o princípio de exclusão de Pauli dois elétrons de um mesmo átomo não podem ter todos os números quânticos iguais. Logo quando dois átomos se aproximam, dá-se a interpenetração das suas nuvens eletrônicas e a,

consequente, sobreposição de orbitais completamente preenchidos. Por isto, a maior parte das imagens obtidas com a ponta em contato com a superfície resultam do efeito repulsivo da força em curto alcance. E é a sua dependência forte da distância que permite a obtenção de imagens em escala atômica [13].

Figura 2.11 – Identificação das forças interatômicas a partir da aproximação da extremidade da ponta com a superfície.



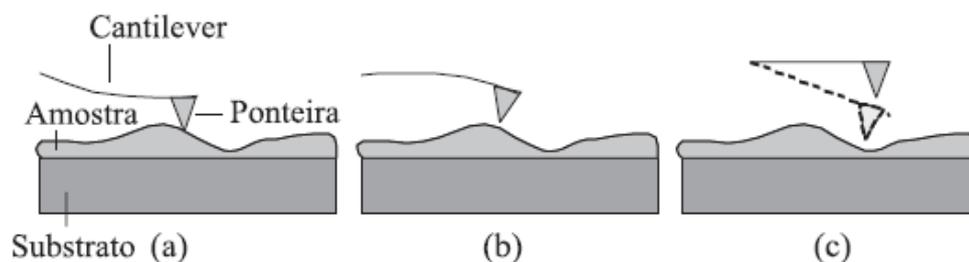
Fonte: Retirado da ref. [35]

Quando a ponta está em contato com a superfície, a resultante das forças de interação é composta por contribuições das forças de van der Waals, eletrostática e magnética, e por contribuições de forças mecânicas, como as forças de adesão e fricção. Em alguns casos forma-se uma fina camada de água à superfície da amostra, nestas condições, existe ainda a contribuição da força de capilaridade [13, 36].

2.4 Modos básicos de funcionamento do microscópio de força atômica

Os modos de operação, referem-se essencialmente à distância mantida entre a ponteira e a amostra, no momento da varredura, e às formas de movimentar a sonda sobre a superfície a ser estudada. Estes modos de fazer imagens podem ser classificados em três modos diferentes: contato, não-contato e contato intermitente.

Figura 2.12 - Representação esquemática dos modos de operação em AFM: (a) modo contato, (b) modo não-contato e (c) modo intermitente.



Fonte: Retirado da ref. [33]

2.4.1 Modo Contato

No modo de contato, a ponta está constantemente em contato com a superfície da amostra. A força aplicada é mantida constante enquanto a ponta varre a superfície, criando a imagem da mesma [37].

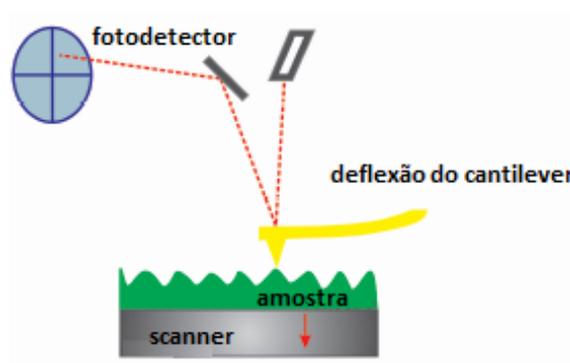
Este modo de imagem é eficiente para as amostras com superfícies rígidas, uma vez que proporciona uma rápida digitalização com alta resolução. Uma desvantagem deste modo é com amostras de tecidos moles, como por serem deformada ou danificada devido à força aplicada. Este inconveniente pode ser resolvido através da medição da amostra em ambientes aquosos para reduzir a força de interação entre a ponta e a amostra.

Neste método o cantilever sofre deslocamentos graças a força de repulsão causada pelos átomos da amostra, essa força causa o movimento de deflexão do cantilever que é calculado segundo a lei de Hooke:

$$F = k_c \Delta z_c \quad (2.2)$$

Onde F é a força (N), k_c é a constante elástica do cantilever (N/m) e Δz_c (m) é a deflexão do cantilever.

Figura 2.13- Representação esquemática dos modo contato.



Fonte: Elaborada pelo autor

2.4.2 Modo não Contato (dinâmico)

No modo não-contato a sonda oscila acima da superfície da amostra, formando uma força atrativa fraca (longo alcance) entre o átomo ápice da ponta e o átomo superfície da amostra. Sinais de retorno são obtidos por medição de um desvio de frequência da oscilação mecânica do braço de suporte [38].

A força exercida sobre a superfície da amostra é muito baixo, neste caso. Além disso, como não há qualquer contato entre a sonda e a superfície, o tempo de vida da sonda pode ser estendido. O inconveniente deste modo é uma menor resolução, em relação ao modo de contato.

As imagens são geradas graças ao movimento vibracional do cantilever que com ajuda do elemento piezolétrico, que vibra com uma frequência ω_d , bem próximo da frequência de ressonância ω_0 , essa oscilação do cantilever é descrita como a de um oscilador forçado [13], que tem o movimento representado pela equação:

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + \left(\frac{m\omega_0}{Q} \right) \frac{dz}{dt} + m\omega_0 z = F_0 \cos(\omega_0 t) \quad (2.3)$$

Na qual a solução estacionária é

$$z(t) = A_0 \cos(\omega_d t + \emptyset) \quad (2.4)$$

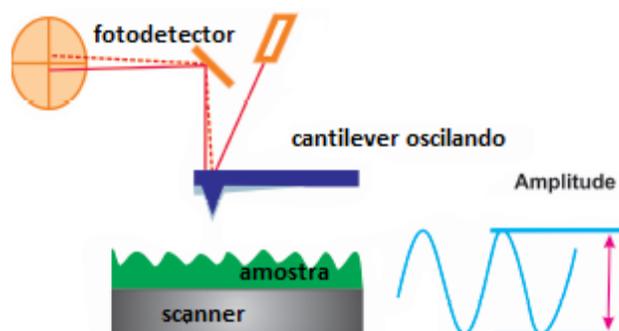
onde A_0 onde é amplitude da oscilação à frequência ω_d e \emptyset é a diferença de fase entre a resposta do sistema e a excitação a que está sujeito e tem suas respectivas soluções [13]:

$$A_0 = \frac{F_0/m}{\sqrt{Q(\omega_0^2 - \omega_d^2) + \left(\frac{\omega_0\omega_d}{Q}\right)^2}} \quad (2.5)$$

$$\emptyset = \tan^{-1} \left(\frac{\omega_0\omega_d}{Q(\omega_0^2 - \omega_d^2)} \right) \quad (2.6)$$

onde Q é o fator de qualidade do cantilever que depende do meio em que ele está operando, e podemos observar que quando tivermos um sistema ressonante temos $\omega_0 = \omega_d$ teremos amplitude máxima [13].

Figura 2.14 - Representação esquemática do modo não contato.



Fonte: Elaborada pelo autor

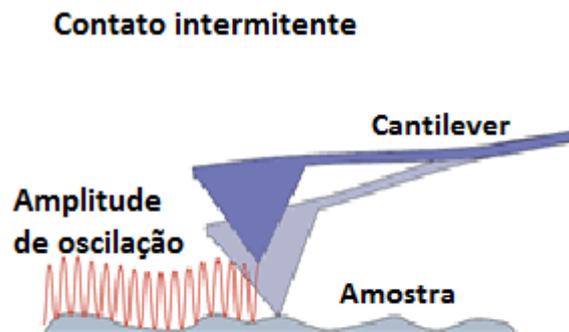
Para detectar as variações de frequência no modo não-contato são usados dois métodos. Um deles mede as variações de amplitude (ou fase) resultantes das variações de frequência (modelação da amplitude) e o outro mede diretamente as próprias variações de frequência (modelação da frequência) [13].

2.4.3 Modo de Contato Intermitente (Dinâmico)

O modo de contato intermitente, possui fundamentalmente o funcionamento do modo não contato, inclusive as equações matemáticas que os descrevem, no entanto se diferencia pelo fato da ponta tocar descontinuamente a superfície da amostra o que não acontece nesse último.

Nesse modo o cantilever é forçado a oscilar perto de sua frequência de ressonância e durante a digitalização de um ciclo de feedback eletrônico garante que a amplitude de oscilação permaneça constante. Quando a ponta é trazido para perto da amostra as forças atrativas ou repulsivas entre a ponta e a amostra provocarão um deslocamento da curva de ressonância do cantilever. Esta alteração é detectada pelo fotodíodo e sistema traduz para imagem [39].

Figura 2.15 - Representação esquemática do modo não contato.



Fonte: Elaborada pelo autor

2.5 Microscopia de Força Atômica Condutora (C-AFM)

A C-AFM é uma variante da AFM na qual uma ponta condutora, com diâmetro de algumas dezenas de nanômetros, varre a superfície da amostra, enquanto que uma diferença de potencial é aplicada entre a ponta e a amostra. Pela ponta condutora passa uma corrente elétrica, gerando uma imagem da intensidade desta corrente nas diferentes regiões, mais ou menos condutoras, da amostra. Ao mesmo tempo, uma imagem topográfica também é gerada. Um circuito elétrico, com amplificadores de corrente e filtros, monitora a corrente, que pode variar desde alguns picoampères até mili-ampères [13].

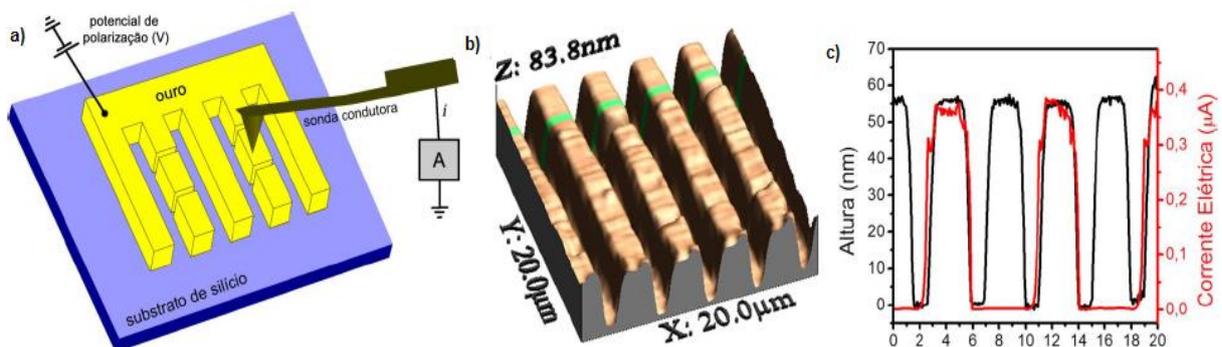
A sonda condutora utilizada para varrer a amostra é posta para oscilar, próxima da superfície. A amplitude e a fase ou frequência de oscilação são utilizadas por um sistema de realimentação para controlar a distância entre a ponta da sonda e a superfície. Quando a ponteira se aproxima da amostra, as forças que agem entre elas diminuem a amplitude de oscilação e modificam a fase. A voltagem necessária para controlar o movimento da cerâmica piezelétrica que mantém a amplitude constante é

detectada e transformada, por meio de um software, em uma imagem topográfica, da mesma forma que em um microscópio de força atômica [13].

Além de adquirir uma imagem da corrente associada à topografia, a sonda pode ser movida para um local específico de interesse, e então, a tensão é aumentada enquanto a corrente é medida para gerar uma curva da corrente local versus a tensão (curva-IV). Vários tipos de sondas condutoras podem ser usadas em C-AFM, mas as de maiores sucesso são as sondas com fios de platina ou as revestidas com diamantes. Além de ter uma boa condutividade, o diamante é resistente ao aquecimento e desgaste da ponta, no entanto, apresenta o custo mais elevado entre as sondas de C-AFM. Já as sondas com fios de platina, além de apresentarem boa condutividade são mais resistentes ao aquecimento do que, por exemplo, as sondas de ouro. A principal vantagem de C-AFM em comparação com outras de técnicas de medidas elétricas padrões é a elevada resolução espacial [13].

A Figura 2.16 ilustra um típico experimento de C-AFM com uma amostra composta por um conjunto de eletrodos de ouro alinhados. A amostra é construída com eletrodos contínuos e eletrodos separados em pequenos pedaços de tamanhos iguais desconectados um do outro. A base dos eletrodos é conectada a um potencial de polarização. Enquanto a sonda varre a superfície da amostra, a variação topográfica dessa é monitorada, e sua corrente elétrica é medida. Assim, é possível correlacionar às propriedades elétricas com as características topográficas [13].

Figura 2.16 –Imagem a) do esquema da medida de C-AFM da corrente através de eletrodos de ouro, b) topográfica e c) Perfil topográfico (linha preta) e de corrente elétrica (linha vermelha), correspondente às traços em verdes nas imagens de topografia e elétricas.



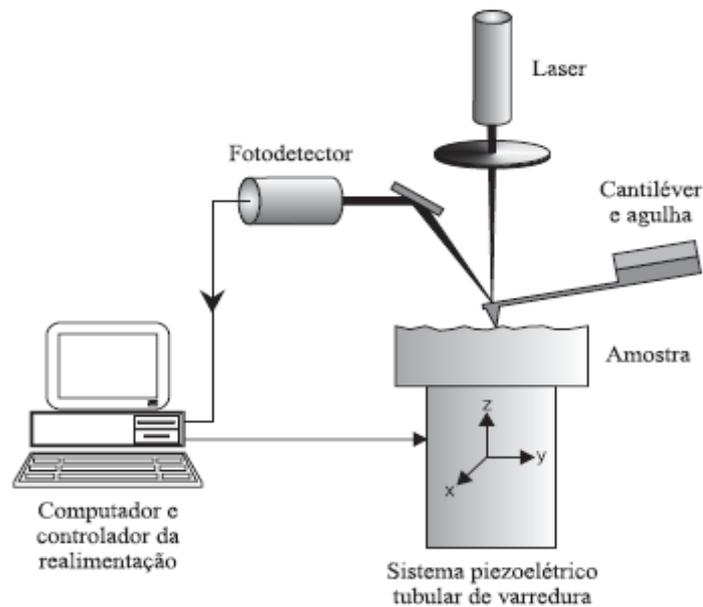
Fonte: Retirado da ref. [13]

2.6 Scanner e sistema de realimentação (feedback)

No AFM a distância entre a amostra e a sonda é mantida constante (ou oscilando entre valores constantes), através da variação da tensão aplicada no piezoelétrico no eixo z (perpendicular à superfície) assim como a aquisição de dados nessa direção. Como as mudanças no piezoelétrico não são instantâneas, o sistema de realimentação controla o deslocamento no eixo z para que ele ocorra da maneira mais fiel possível. As operações de controle e realimentação, construção e processamento das imagens são realizadas por um computador conforme nos mostra a figura 2.17. [40].

Há basicamente dois métodos de realimentação em AFM: aquele no qual o cantilever não oscila e aquele em que se utiliza o deslocamento de fase e/ou a variação da amplitude [41].

Figura 2.17- Representação básica do AFM com um computador controlando a realimentação do sistema.



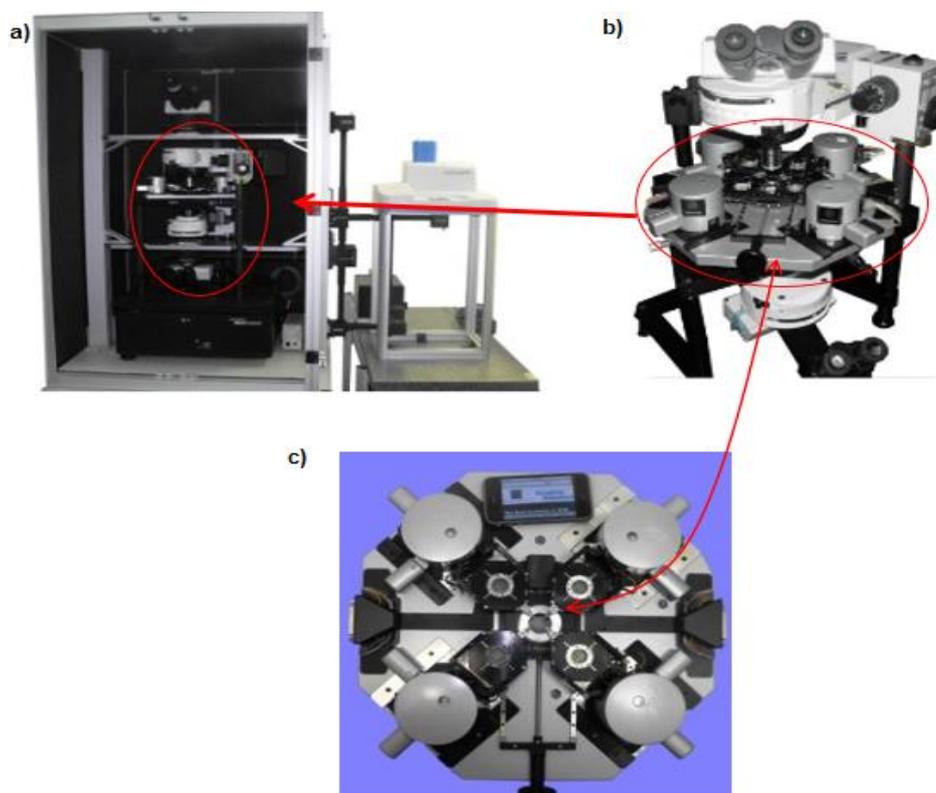
Fonte: Retirado da ref. [40]

Quanto aos scanners podem ser classificados tanto em sua forma quanto nas suas propriedades: há os que têm forma de tubo (como da figura acima), com altas frequências de ressonância e desenho mais rígido e os em forma de tripode que possuem maior alcance de varredura, mas são menos estáveis. Altas frequências de ressonância são requeridas com o objetivo de aumentar a velocidade de varredura sem o risco de aparição de vibrações espúrias, contribuindo assim para uma reprodução sonora sem distorções [42].

2.7 Microscópio de força Atômica do GON

No Grupo de Ótica e Nanoscopia (GON) no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais (LCMMAT) conta com o poderoso sistema de caracterização do microscópio Multiview 4000™ (Nanonics) que é um sistema SPM de multi-sondas que funciona com até quatro sondas atuando simultaneamente .

Figura 2.18: a) Sistema SPM. b) Microcópico Olympus 4 π c) Multiview 4000™ com quatro sondas.



Fonte: Retirado da ref. [43]

O Multiview 4000 da Nanonics utiliza o sistema de tuning-fork para obtenção das imagens que não necessita de alinhamento e por isso apresenta vantagens com relação ao sistema de laser.

Com as diferentes configurações do sistema multi-sondas, o do MV 4000 tornou possível muitas medições em um único aparato tais como: medições de resistividade de superfície, medições ópticas com várias sondas NSOM nos modos transmissão, reflexão e coleção, nanolitografia, nanoindentação entre outras.

3. GRAFENO

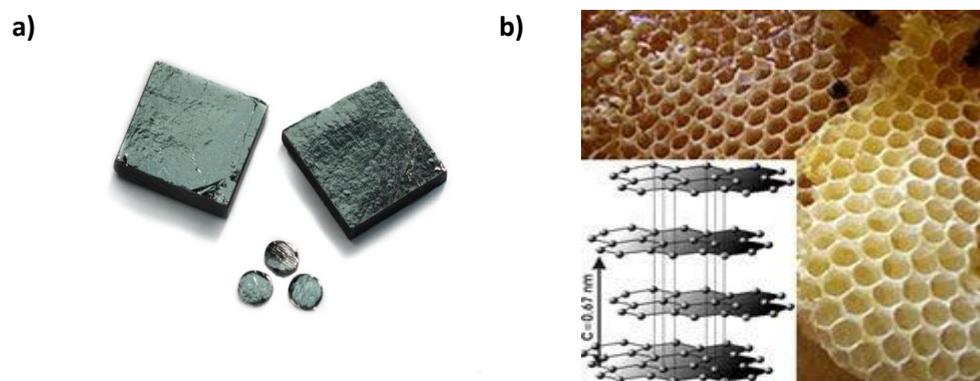
Nesta seção será apresentado um breve histórico e, sucintamente, as principais propriedades do grafeno, tais como sua estrutura cristalina e eletrônica. Por último, será feita uma abordagem sobre a Espectroscopia Raman em grafeno.

3.1 Breve Histórico

O estudo de materiais de carbono é um dos campos mais fascinantes na investigação em ciências básicas e aplicadas. As aplicações desses materiais na indústria têm sido desenvolvidas desde a descoberta de grafite há muitos séculos atrás. Sendo que esta tem sido amplamente utilizada como lubrificantes, siderurgia, baterias componentes e, naturalmente, como um material de escrita.

Muitos trabalhos experimentais dedicado à compreensão do transporte eletrônico, estrutura eletrônica, vibracionais e propriedades mecânicas da grafite foram mais profundamente exploradas após a produção de grafite sintética altamente ordenada do inglês Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) [44].

Figura 3.1: a) Grafite HOPG. b) O grafite, cuja estrutura em escala atômica é representada no detalhe no canto inferior esquerdo, é formado pelo empilhamento de planos nos quais os átomos são arranjados em uma estrutura hexagonal similar a favos de mel.



Fonte: Retirado da ref. [45,46]

Em meados do século XIX para início do século XX alguns estudiosos como, Benjamin Brodie Collins V. P. Kohlschütter e Haenni, já observavam e pesquisavam acerca da estrutura da grafite, comumente encontrada em lápis, e o papel de óxido de grafite por meio de técnicas como difração de pó [47]. Mesmo assim a teoria do grafeno só foi explorada pela primeira vez pelo físico teórico canadense Philip Russell Wallace em 1947 como um dos pontos de partida para a compreensão das propriedades eletrônicas de grafite 3D. E somente no ano de 1962 que o material se tornou real por meio do trabalho dos químicos Ulrich Hofmann e Hanns-Peter Boehm. Aliás, foi Boehm quem batizou o material com esse nome usando a união das palavras grafite e o sufixo eno [48].

A partir dos anos 1970 camadas individuais de grafite foram estudadas arranjadas sobre outros materiais. Tais amostras foram observadas por microscopia eletrônica de transmissão dentro de materiais a granel, em especial, a fuligem dentro obtidas por esfoliação química [49].

Em 1990 alguns esforços, através de esfoliação mecânica, para fazer filmes finos de grafite foram adotados no entanto, nada mais fino do que 50 a 100 camadas foi produzida. Mas finalmente no ano de 2004 isso mudou, graças aos cientistas Konstantin Novoselov (russo-britânico) e Andre Geim (russo-holandês), ambos da Universidade de Manchester, (Inglaterra) que conseguiram, pela primeira vez, medir as propriedades intrínsecas do grafeno como um cristal/sistema 2D.

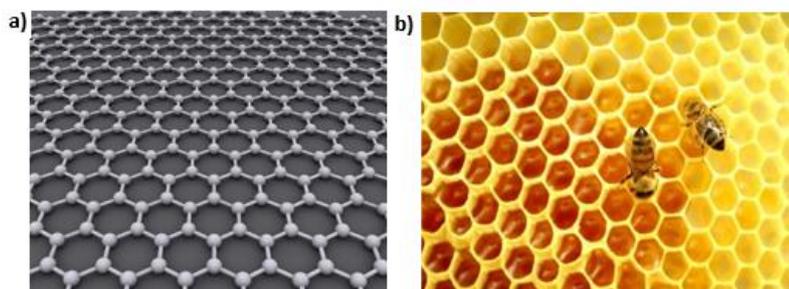
Eles observaram uma folha de grafeno sobre uma superfície de Silício produzida por esfoliação mecânica do grafite. Essa observação só foi possível graças à deposição do grafeno em um substrato de silício com 300 nm de óxido de silício no topo. Devido à diferença no caminho óptico da estrutura Si/SiO₂/grafeno foi possível visualizar o grafeno através do microscópio óptico convencional usando luz branca [50].

Na época, os dois resolveram testar o potencial do grafeno como transistor e continuaram seus estudos melhorando a condutividade do mesmo, tornando-o cada vez mais fino até chegar à espessura de um átomo. Mesmo sendo submetido a esse processo, o material manteve sua estrutura e não teve sua condutividade danificada. A descoberta rendeu aos cientistas, seis anos depois, o Prêmio Nobel de Física pelo desenvolvimento do transistor de grafeno e, a partir daí, as pesquisas com grafeno não pararam mais. Só em 2010, foram publicados cerca de 3.000 estudos que comprovam os recursos aparentemente ilimitados do componente.

3.2 Conceito Básico

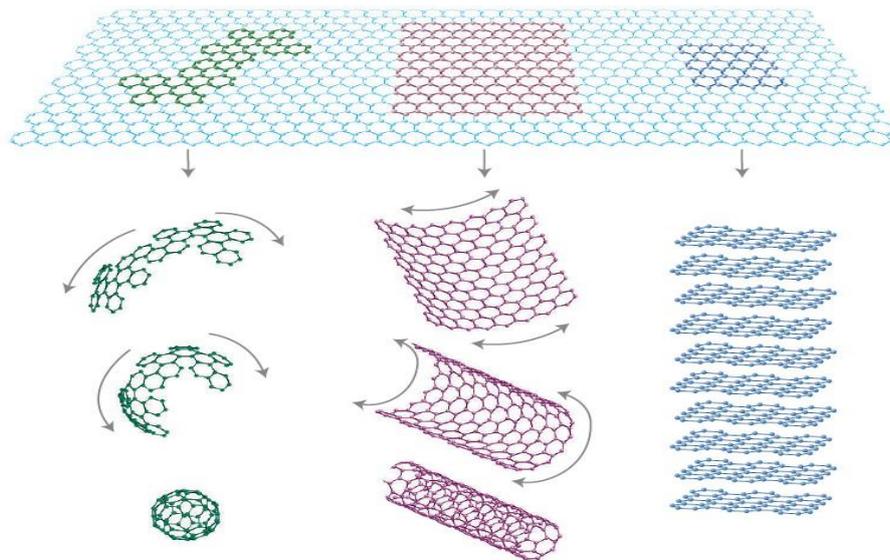
O grafeno é um material bidimensional (2D) com uma espessura monoatômica (cerca de 0,4 nm), formado por átomos de carbono com hibridização sp^2 dispostos nos vértices de hexágonos regulares, [Fig.3.2 (a)] sua geometria lembra os favos de mel das abelhas [Fig.3.2 (b)]. Devido a esta espessura de um átomo somente, o grafeno pode ser considerado o cristal 2D mais fino existente até os dias de atuais [51,52].

Figura 3.2: a) Ilustração de estrutura cristalina do grafeno b) Fotografia de um favo de mel de abelhas [10].



Grafeno é a base de várias estruturas gráficas, como fulerenos, que pode ser descrito como a dobra de uma folha de grafeno em uma estrutura esférica, nanotubos de carbono, que consistem em uma camada única de grafite dobrada em um tubo unidimensional, e a sobreposição de monocamadas (grafite) ligados por interações de van der Waals, como está demonstrado na Figura 3.3 [54].

Figura 3.3: O grafeno é a base de todas as estruturas gráficas. Da esquerda pra direita são mostradas as estruturas do fulereno, do nanotubo de carbono e da grafite, todos construídos a partir da mesma matriz bidimensional – o grafeno.



Fonte: Retirado da ref. [2]

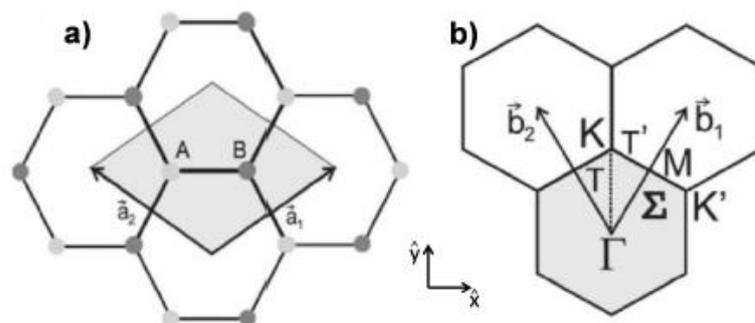
Quando átomos de carbono se ligam entre si, compostos com estruturas e propriedades inteiramente distintas podem ser formados. Tudo depende da natureza da ligação entre dois átomos de carbono adjacentes. Isto é devido a seus quatro elétrons de valência. Por possuir uma configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$, os orbitais de valência $2s$ e $2p$ podem misturar-se para formar três orbitais híbridos: sp^3 , sp^2 e

sp. As diferentes hibridizações são as responsáveis pela grande variedade de formas alotrópicas que o carbono pode assumir [1].

3.2.1 Estrutura Cristalina

A célula unitária do grafite contém dois átomos (A e B) de carbono, em uma distância interatômica de $a_{cc} = 0,142 \text{ nm}$, que dão origem a duas sub-redes. A Figura 3.4 demonstra a estrutura do grafeno no espaço real (a) e no espaço recíproco (b). Os vetores de rede no espaço real \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são usados para construir a estrutura bidimensional do grafeno a partir de quaisquer átomos A e B. Portanto, a célula unitária do grafeno pode ser definida como o losango construído por estes dois vetores no espaço real. Os dois vetores do espaço recíproco \vec{b}_1 e \vec{b}_2 definem a zona de Brillouin do grafeno (losango delimitado por estes vetores) [55].

Figura 3.4: a) Rede hexagonal do grafeno vista como uma superposição de 2 redes triangulares de átomos não equivalentes A e B. b) Rede recíproca do grafeno com a primeira zona de Brillouin em destaque.



Fonte: Retirado da ref. [56]

Os vetores de primitivos de rede direta são escritos em coordenadas cartesianas como:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (\sqrt{3}\hat{x} + \hat{y}); \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2} (-\sqrt{3}\hat{x} + \hat{y}) \quad (3.1)$$

Onde $a = \sqrt{3} a_{cc}$ e a_{cc} é a distância entre dois átomos mais próximos do grafeno ($a_{cc} = 0,142 \text{ nm}$)

A identificação dos parâmetros da rede recíproca é fundamental para a análise da estrutura eletrônica do grafeno. E com os vetores primários de base da rede direta, podemos obter os vetores base da rede recíproca a partir da relação:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (3.2)$$

Onde $i, j = 1, 2$ estabelecem os vetores unitários da rede direta e recíproca e δ_{ij} é o Delta de Kronecker, $\delta_{ij} = 0$ se $i \neq j$ e $\delta_{ij} = 1$ se $i = j$. Portanto os vetores da rede recíproca podem ser listados como:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \hat{x} + \hat{y} \right); \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \hat{x} - \hat{y} \right) \quad (3.3)$$

A figura 3.4 (b) mostra o espaço recíproco do grafeno com a primeira zona de Brillouin, ressaltando os pontos de alta simetria, Γ , M, K e K' juntamente com as linhas de alta simetria T e T' e Σ . Vale enfatizar que os pontos K e K' representam pontos da zona de Brillouin, onde relevantes propriedades que caracterizam o material vão ocorrer e

também são chamados de pontos de Dirac. As coordenadas dos pontos Γ , K e M da zona são mostradas na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Coordenadas dos pontos Γ , K e M da Zona de Brillouin.

Ponto	Coordenada
Γ	$(0, 0)$
K	$(0, \frac{4\pi}{3a})$
M	$(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, 0)$

Fonte: Retirado da ref. [57]

3.2.2 Estrutura Eletrônica

No grafeno os átomos de carbono fazem ligações covalentes uns com os outros (chamadas de ligações σ) formando um ângulo de 120° , tendo um arranjo hexagonal, sendo por esse motivo chamada de geometria trigonal plana. O elétron restante que ocupa o orbital p_z , que é perpendicular ao plano do grafeno, forma a ligação tipo π . Os elétrons desse orbital estão fracamente ligados aos átomos e podem ser excitados para níveis eletrônicos mais energéticos, sendo então, os responsáveis pela maior parte das propriedades óptica e eletrônicas do grafeno [13].

Sabendo que existem dois átomos na cela unitária da grafite bidimensional, o diagrama de bandas de energia para os elétrons nesse material é composto de bandas de condução π , e de valência π^* . Logo a energia dos elétrons, descrita em termos do vetor de onda pode ser obtida pelo método de ligação forte (tight binding) dos primeiros vizinhos [58], é:

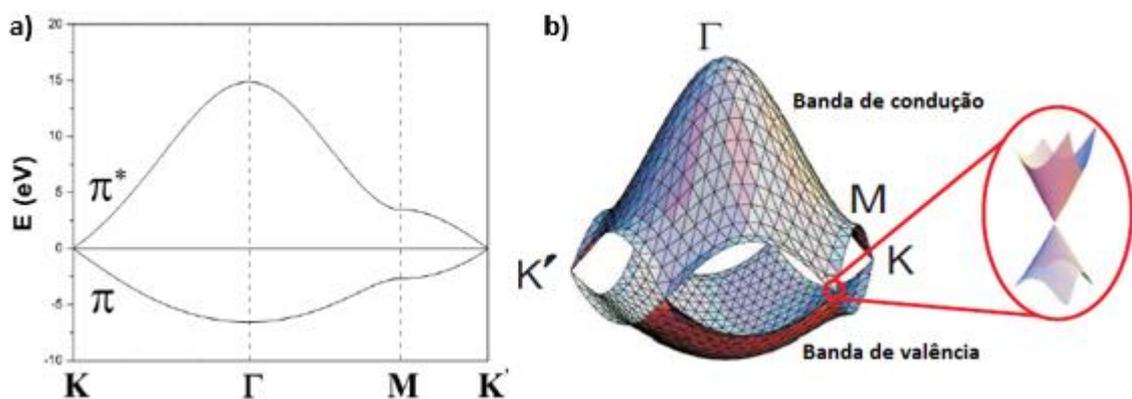
$$E(\vec{k}) = \frac{\epsilon \pm \gamma_0 f(\vec{k})}{1 \pm s f(\vec{k})} \quad (3.4)$$

em que o sinal (+) no numerador e denominador dá a banda de valência π e o sinal (-) dá a banda de condução π^* , e $f(\vec{k})$ é dado por

$$f(\vec{k}) = \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)} \quad (3.5)$$

o parâmetro ϵ representa a energia do orbital do nível $2p$. Como a posição do zero de energia é arbitrário, é conveniente escolher o ponto K como sendo o nível de energia zero. Nesse caso, $\epsilon = 0$. O parâmetro γ_0 é definido como integral de transferência é dado pela interação entre dois átomos mais próximos da rede. Já o parâmetro s é definido como a integral de overlap, que mede a sobreposição das funções de onda. Através de cálculos de primeiros princípios é possível calcular o valor desses parâmetros, que são $\gamma_0 = -3.03$ eV e $s = 0.129$ eV. Com esses valores, a curva de dispersão da energia dos elétrons π pode ser obtida. A figura 3.5 mostra essa dispersão em toda a região da zona de Brillouin e ao longo dos pontos de alta simetria $\Gamma\Gamma\text{MK}'$ [57,59].

Figura 3.5: a) Gráfico mostrando a dispersão de energia ao longo dos pontos de simetria Γ Γ M K' e as linhas da primeira zona de Brillouin no grafeno. b) É possível ver a ilustração das bandas de valência (inferior) e condução (superior) se tocando em seis pontos. À direita, temos uma imagem ampliada de um dos pontos onde as bandas de valência e condução se tocam, evidenciando o cone de Dirac.



Fonte: Retirado da ref. [60]

A dispersão de elétrons em torno dos pontos que se tocam assemelha-se a um cone. Para pequenos valores de k na equação (3.4) a energia será aproximadamente:

$$E \approx \pm \hbar v_F |k| \quad (3.6)$$

aqui \hbar é a constante de Planck normalizada ($\hbar = h/2\pi$) e $v_F = (\sqrt{3}\gamma_0 a)/2\hbar = 1 \times 10^6 \text{ m/s}$ é a velocidade de Fermi dos elétrons. Esta dependência linear da energia dos elétrons com o vetor de onda é análoga à obtida para a energia dos fótons utilizando teoria da Relatividade Restrita, ou seja, $E(K) = \hbar ck$, onde c é a velocidade da luz. Por conta desta analogia, é possível tratar os elétrons no grafeno como se fossem férmions de Dirac sem massa [2].

O fato de os elétrons viajarem no grafeno como se não tivessem massa, resulta em uma mobilidade extremamente alta quando o material é submetido a uma diferença de potencial todavia esse comportamento linear de E com k só é verificado em grafeno monocamada pois, para o caso de mais de uma, as bandas de energia se dividem, e como resultado os elétrons viajam pelo material como uma partícula de massa m . Contudo, mesmo apresentando comportamento de partícula massiva no caso de duas ou mais camadas, sua massa efetiva corresponde a apenas 3% da massa de repouso do elétron no estado livre [58].

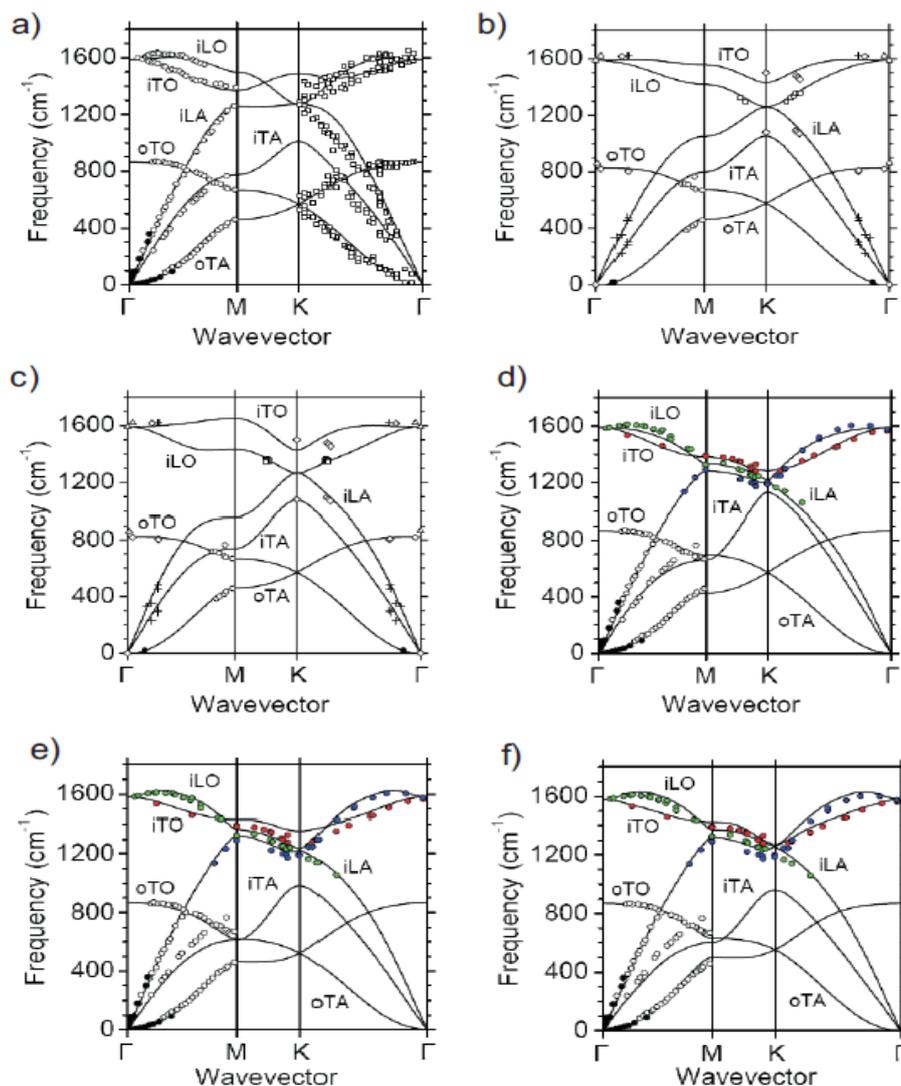
3.2.3 Dispersão de Fônons no Grafeno

O grafeno possui dois átomos por célula unitária e cada um com três graus de liberdade. Portanto, sua dispersão de fônons contem seis ramos, sendo três ramos acústicos, com frequência nula no ponto Γ , e três ramos ópticos.

As relações de dispersão de fônons geralmente são calculadas a partir de modelos de constante de força, feitos com cálculos de primeiros princípios. Para se obter dados experimentais da dispersão de fônons, várias técnicas podem ser usadas, como espalhamento inelástico de nêutrons, espectroscopia de perda de energia do elétron, espalhamento inelástico de raio-X e espalhamento Raman ressonante [57].

A figura 3.6 mostra modelos de dispersão de fônons, gráficos, calculados de várias maneiras diferentes. Nessa figura, T significa modo transversal, L modo longitudinal, A modo acústico, O modo óptico, i modo no plano e o modo fora do plano.

Figura 3.6: a) Cálculos da relação de dispersão de fônons (curvas contínuas)



Fonte: Retirado da ref. [59]

Os gráficos de (a) à (c) mostra o modelo de constante de força com interação até quartos vizinhos, (d) e (e) primeiros princípios e (f) tight-binding não ortogonal. Em (a) os dados experimentais de espalhamento inelástico de nêutrons (círculos fechado) e espectroscopia de perda de energia do elétron (círculos e quadrados

abertos). Em (b) e (c) os dados experimentais de Raman ressonante. E em (d), (e) e (f) alguns dados já mostrados em (a) e dados de espalhamento inelástico de raio-X (círculos coloridos) [66].

3.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica de alta resolução que pode proporcionar informação químicas e estruturais dos materiais, dentre eles, compostos orgânico ou inorgânicos permitindo assim sua identificação. Sua análise se baseia na luz, monocromática, colimada, coerente e de determinada frequência.

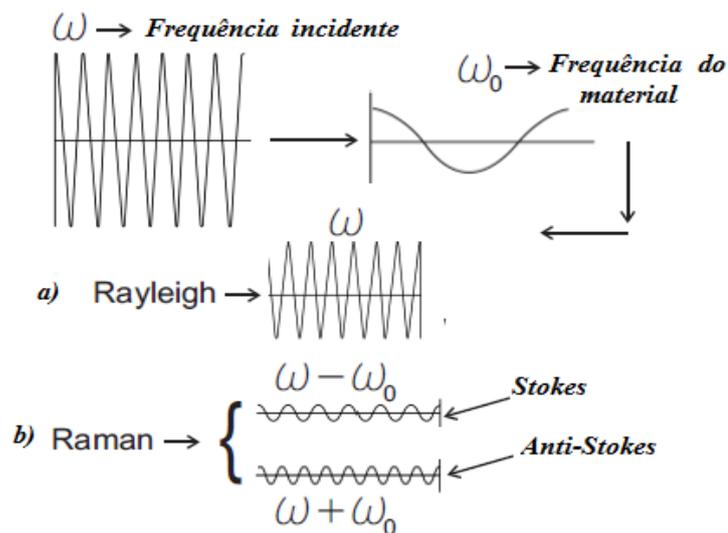
O efeito Raman foi observado experimentalmente pela primeira vez em 1928 por C. V. Raman [61]. Ele realizou experimentos utilizando a luz do sol para excitar o material estudado e uma rede de difração para selecionar a fonte de excitação monocromática. Raman observou que a frequência da radiação incidente era diferente da frequência da radiação espalhada, e que ela correspondia exatamente à frequência vibracional dos átomos do material.

Quando uma radiação eletromagnética interage com um meio material, pode ocorrer, entre outros processos, o espalhamento da luz. Esse espalhamento pode ser elástico ou inelástico. No espalhamento de Rayleigh, figura 3.7 (a), que é um espalhamento elástico da luz, o fóton espalhado possui a mesma frequência que o fóton incidente. Já o espalhamento Raman, figura 3.7 (b), é um espalhamento inelástico das ondas eletromagnética quando esta interage com os modos normais de vibração de um material, e é caracterizado pela mudança na frequência da radiação quando espalhada, podendo ser maior ou menor que a frequência da radiação incidente. Desse modo, o que é medido na espectroscopia Raman é a diferença de frequência (ou energia) entre dois estados vibracionais.

Essas diferenças de intensidade entre o fóton incidente e o fóton espalhado são estabelecidas da seguinte forma: quando o fóton espalhado tem frequência menor que a do fóton incidente, temos o processo *Stokes*, e quando o fóton

espalhado tem frequência maior que o fóton incidente, temos o processo *anti-Stokes*, representado na figura abaixo.

Figura 3.7: Ilustração de uma fonte com luz incidente de frequência ω sobre um determinado material cuja frequência é ω_0 **a)** Espalhada elasticamente (Rayleigh) na qual a energia do sistema se conserva. **b)** Espalhada inelasticamente (Raman) onde o fóton incidente perde (Stokes) ou ganha energia (anti-Stokes) para o material no processo de espalhamento.



Fonte: Retirado da ref. [44]

A probabilidade do espalhamento Raman ocorrer é muito pequena (1 em 10^7 fótons). Entretanto, quando a energia do fóton incidente atinge a diferença de energia entre um estado eletrônico na banda de valência e outro na banda de condução, essa probabilidade aumenta em $\sim 10^3$ vezes. Esse processo é então chamado de espalhamento Raman ressonante [62].

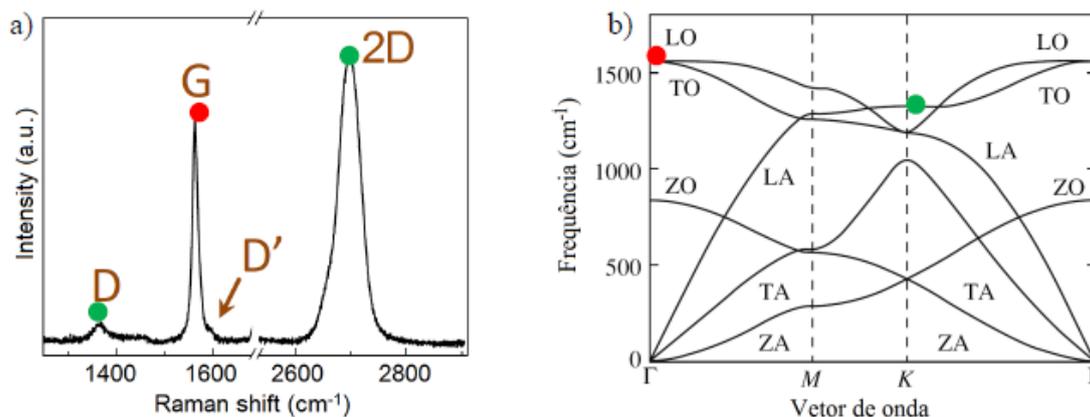
3.3.1. Espectroscopia Raman em Grafeno

Nos compostos de Carbono, a espectroscopia Raman, basicamente, fornece informações acerca dos tipos de ligações, grau de desordem da rede cristalina, número de camadas, dopagem, deformação e defeitos presentes em determinada estrutura.

Essa técnica tem sido largamente empregada para estudar grafeno por ser uma técnica de resposta rápida, não destrutiva e acessar prontamente a estrutura eletrônica do material. Além disso, ela é uma técnica que não exige tratamento ou preparação especial das amostras, como ocorre em várias outras técnicas. Por isso, a grande vantagem do uso da espectroscopia Raman é a possibilidade de identificar uma folha de grafite com apenas um átomo de espessura depositada sobre um determinado substrato, tal como, de silício 300 conforme será visto nessa pesquisa [58].

O espectro Raman do grafeno possui como padrão, para uma energia de excitação do laser de $2,41 \text{ eV}$, dois picos bem característicos, a banda G em $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ e a banda $2D$ (também chamada de G') em $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$. Quando a estrutura cristalina é imperfeita, com a presença de defeitos, surge uma banda, denominada banda D , com uma frequência de aproximadamente 1350 cm^{-1} . Um outro modo que pode estar presente no espectro Raman do grafeno, é a chamada banda D' que aparece em $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$, e também está relacionada a desordem no sistema [63]. Ver figura abaixo:

Figura 3.8: a) Espectro típico de uma camada de grafeno. b) Relação de dispersão de fônons.



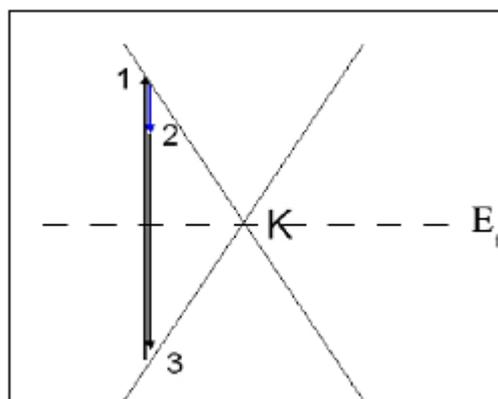
Fonte: Retirado da ref. [44]

A origem da banda G é devido ao processo Stokes, originada a partir do modo vibracional duplamente degenerado (Simetria E_{2g}) que ocorre no cruzamento dos ramos dos fônons $i\text{LO}$ e $i\text{TO}$ no ponto Γ na primeira zona de Brillouin.

Figura 3.9: Estrutura de bandas linearmente dispersiva no ponto K da grafite.

Processo Stokes

1. Criação do par elétron-buraco
2. Dispersão inelástica com um fônon do centro da zona emissão de um fônon).
3. Recombinação do par elétron-buraco.



Fonte: Retirado da ref. [65]

A banda G é um processo de primeira ordem proveniente do modo de estiramento dos pares de carbono sp^2 , sendo o único processo de primeira ordem presente no espectro Raman do grafeno.

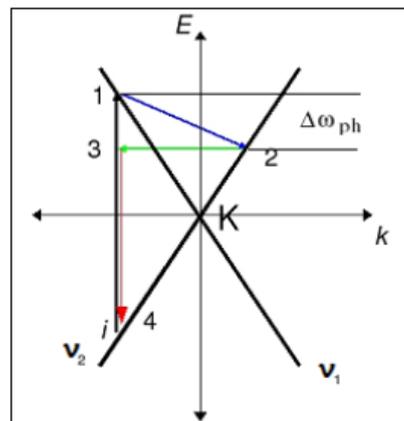
As bandas D e G' são resultados de processos de segunda ordem, envolvendo dois fônons iTO (transversais óticos no plano) próximo ao ponto K para a banda G' .

A banda D modo é originado em dupla ressonância, na qual participam um fônon transversal ótico que se propaga no plano do material (espalhado inelasticamente) e um defeito (espalhamento elástico). Pelo fato de ter a participação de um defeito (desordem estrutural) este modo é muito usado para caracterizar defeitos em grafeno [58].

Figura 3.10: Dupla ressonância Raman em uma dimensão para bandas linearmente dispersivas com velocidades de Fermi v_1 e v_2 .

Processo Stokes

1. Criação do par elétron-buraco.
2. Dispersão inelástica com um fônon.
3. Dispersão elástica com um defeito.
4. Recombinação do par elétron-buraco.



Fonte: Retirado da ref. [65]

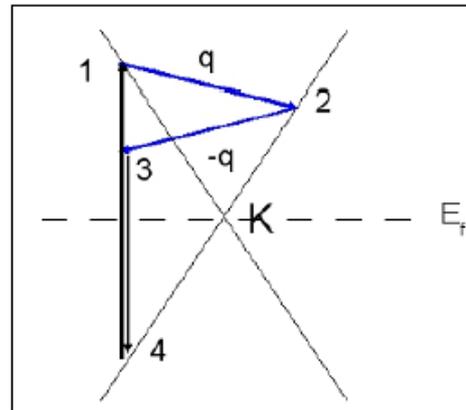
A banda G' surge processo de dupla ressonância, logo a frequência desse mesma é duas vezes a frequência do fônon dispersado, com \vec{q} determinado pela

dupla ressonância . Esse modo não está ligado à presença de defeito estrutural, mas sim à presença de dois fônons.

Figura 3.11: Estrutura de bandas linearmente dispersiva no ponto K da grafite.

Processo Stokes

1. Criação do par elétron-buraco.
2. Dispersão inelástica com um fônon na borda da zona \vec{q} (emissão de um fônon).
3. Dispersão inelástica com um fônon na borda da zona \vec{q} (emissão de um fônon).
4. Recombinação do par elétron-buraco.



Fonte: Retirado da ref. [65]

As intensidades das bandas G e G' podem ser estudadas e comparadas entre si. No caso de amostras de grafeno, o pico G' tem sido usado como forma de identificar o número de camadas. Amostras com apenas uma camada atômica apresentam o pico G' (uma única Lorentziana) com intensidade maior do que o pico G . [58].

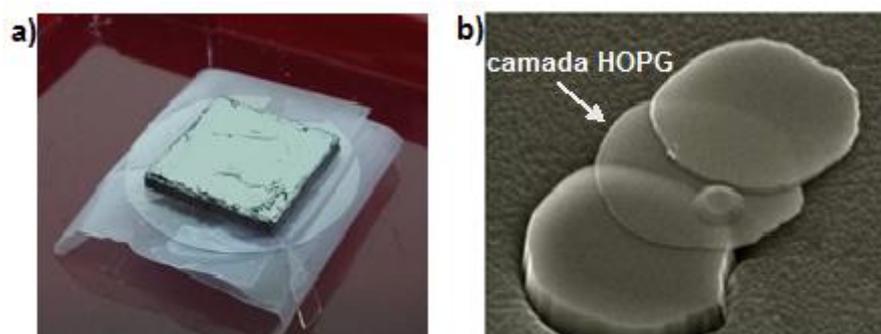
4. METODOLOGIA E RESULTADOS

Neste capítulo, serão descritos os métodos, preparação das amostras, técnicas e equipamentos utilizados e os resultados.

4.1 Métodos de obtenção de grafeno

O cristal de grafite pirolítica altamente orientada (HOPG) possui uma estrutura lamelar, na qual folhas de grafeno estão empacotadas e unidas por forças de van der Waals como ilustramos na Fig.4.1. Vencer estas forças para isolar essas folhas se tornou um desafio no âmbito científico. Entretanto, em 2004 Geim e Novoselov, usando o método de fita adesiva (Scotch-tape), foram capazes de fornecer uma única camada desse material. Desde então, numerosas técnicas têm sido desenvolvidas para sintetizá-lo [68].

Figura 4.1: a) Ilustração do empilhamento das folhas de grafeno que formam o grafite. b) Imagem de SEM de um grafite descamando.

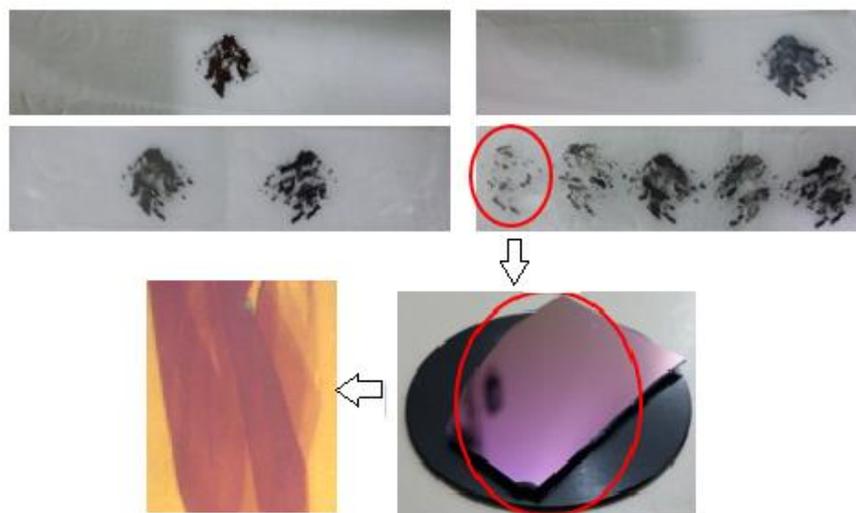


Fonte: Retirado da ref. [53]

As maneiras mais comuns de se obter monocamadas do mesmo encontradas na literatura são: por esfoliação mecânica e química de cristais de grafite, crescimento epitaxial de grafeno sobre substratos de Carbetto de Silício (SiC) e deposição química na fase vapor (CVD, Chemical Vapor Deposition). Entretanto, existem outros métodos de obtenção [53].

Nesse trabalho foi utilizado uma fita adesiva como agente de esfoliação mecânica no propósito de remover camadas de um floco de grafite, após várias repetições de movimentos de “cola e descola” com a fita. Esta fita adesiva é então pressionada contra um suporte de dióxido de silício (SiO₂), a fim de que estas camadas sejam transferidas para este suporte. Embora os fragmentos presentes na fita possam ter mais do que uma camada de espessura, as forças de van der Waals, que também atuam entre o fragmento e o suporte, podem promover o isolamento de apenas uma única camada quando a fita é removida [51].

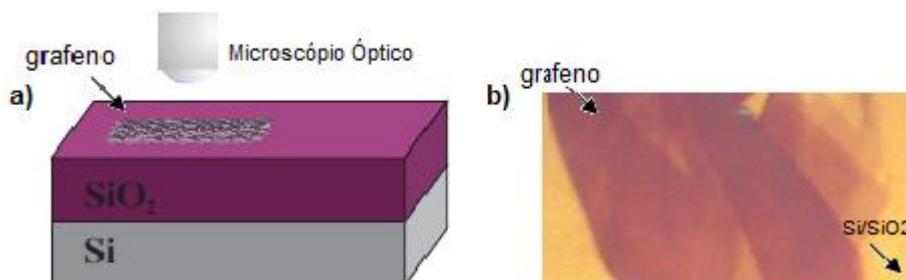
Figura 4.2: Método “Scotch-tape”. A fita adesiva é utilizada para remover algumas camadas de grafite do material, em seguida a fita com as camadas de grafite é pressionada sobre um substrato escolhido, e algumas camadas de grafite permanecem aderidas ao substrato, após a retirada da fita [69].



Fonte: Elaborada pelo autor

A visualização do Grafeno pode ser feita no microscópio óptico em virtude da diferença de caminho óptico da região com e sem grafeno, ou seja, as reflexões múltiplas no substrato de silício coberto com uma camada de 300 *nm* de óxido de silício causam uma interferência construtiva na luz incidida sobre o mesmo, na qual, é alterada quando deposita-se o Grafeno sobre esse, sendo assim identificado pela diferença de contraste entre esse substrato citado e tal material. Dessa forma, números diferentes de camadas de Grafeno aparecem em diferentes contrastes no microscópio óptico como mostrado na figura abaixo. Esta espessura de óxido de silício garante que tais processos físicos mencionados ocorram com mais eficiência, logo, essa medida deve ser escolhida de forma que a interferência produzida pela luz refletida nas várias interfaces, Si-SiO₂, SiO₂ grafeno, grafeno-ar, SiO₂-ar, produza uma boa “disparidade” de cor entre essas regiões. [57, 70].

Figura 4.3: a) Mapeamento de amostra de grafeno, com um microscópio óptico, sobre o óxido de substrato de Si/SiO₂ 300 nm b) Imagem ótica de uma das amostras no substrato de Si/SiO₂ contendo folhas de grafeno com diferentes espessuras.



Fonte: Elaborada pelo autor

4.2 Quantificação das camadas

A espectroscopia Raman para o estudo das amostras de grafite de poucas camadas, técnica tem sido frequentemente utilizada para caracterizar materiais e estruturas à base de carbono pois, além de ser simples a execução das medidas e exigir pouca preparação da amostra. A técnica tem como objetivo identificar se a estrutura do grafeno é perfeita ou se contém algum tipo de defeito e também determinar o número de camadas presentes no material como será mostrado mais adiante [71]. Já foi consignado também que para o grafeno tem-se que as características mais importantes e precursoras são compreendidas nas bandas (picos) *G* e *G'*.

4.2.1 Raman Confocal

Na microscopia óptica convencional, a luz incidida que varre a amostra e que é refletida a um detector, sai de toda a região focal da mesma, todavia na microscopia óptica confocal, a luz refletida passa através de uma abertura confocal antes de chegar ao detector. Logo a densidade óptica da luz espalhada na região confocal é

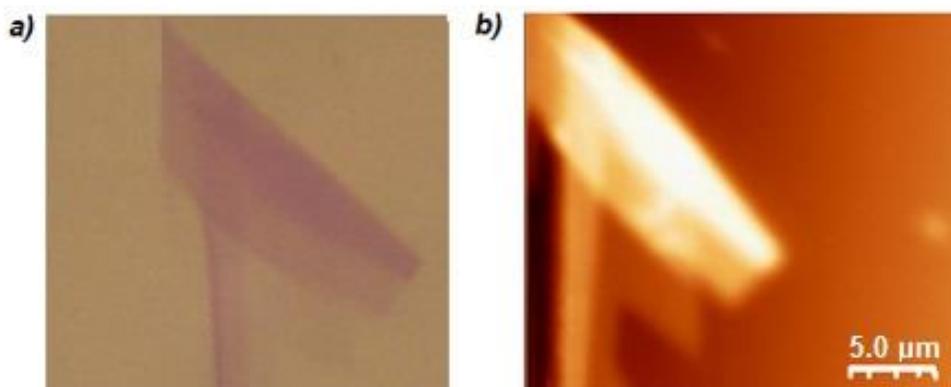
maior que a do plano focal. Em virtude desse arranjo confocal tem-se um aumento na resolução em profundidade das amostras em estudos [58].

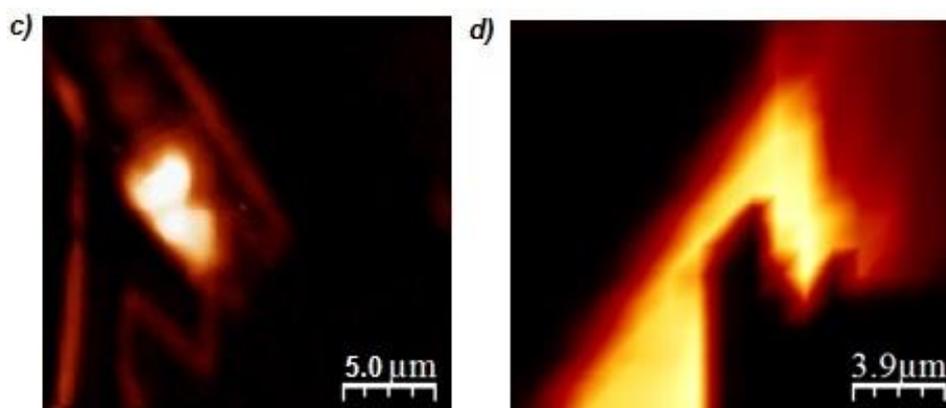
Nas medidas de Confocal Raman no Grafeno utilizou-se um sistema de varredura integrado, ou seja um Espectrômetro integrado ao AFM no qual possui um aparato composto por um Laser de 532nm , Potência de 100 mW , spot $0,5\mu\text{m}$, Objetiva de $100\times$ com NA $0,9$, separador de feixe, grades de difração, e um fotodetector.

O laser incidido é refletido por vários espelhos até atingir o separador de feixes. Parte desse feixe é focado na amostra pela objetiva do microscópio. A própria objetiva recolhe o feixe retro-espalhado que entra em monocromadores, passa por grades de difração e é recolhido pela Fotodetector. O sinal é transferido, então, para um computador.

Baseando-se nas vantagens da confocalidade, foram exploradas as amostras de grafeno verificando-se a intensidade do espalhamento Raman quando este é medido por um instrumento com arranjo confocal.

Figura 4.4: a) Imagem da amostra de grafeno, com um microscópio óptico. Imagem do Raman Confocal da intensidade da: b) banda G , c) banda D e d) razão das bandas G^*/G na amostra de grafeno.





Fonte: Elaborada pelo autor

4.2.1.1 Deslocamento Raman e intensidade da banda G

Tomando como parâmetro a figura 4.4 buscou-se estabelecer a intensidade, em posições diferentes, do pico da banda G da amostra afim de quantificar o número de camadas na mesma.

A banda G surge do estiramento da ligação CC em materiais de grafite, e é comum a todos os sistemas de carbono com orbitais sp^2 . Esta banda é altamente sensível aos efeitos de tensão no sistema, dopagem, temperatura e polarização do laser sendo assim pode ser usada para sondar a modificações sobre a superfície plana de grafeno [72].

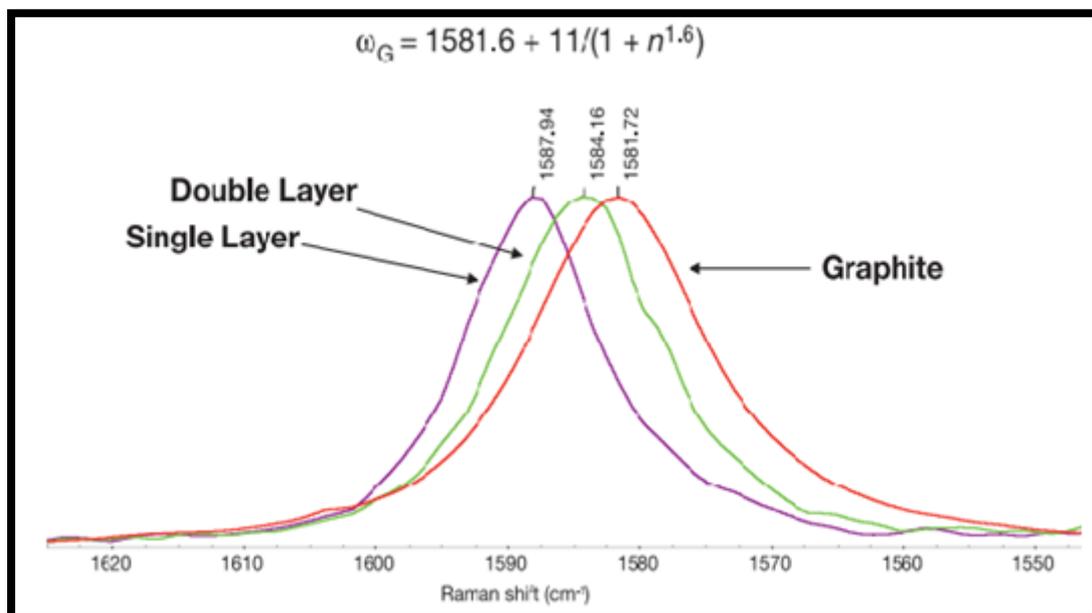
Segundo Mark Wall, Ph.D. [73] a posição da banda G pode ser relacionada com a identificação da quantidade de camadas atômicas presentes no grafeno, empiricamente, pela seguinte expressão matemática;

$$\omega_G = 1581,6 + \frac{11}{1 + n^{1.6}} \quad (4.1)$$

onde ω_G representa a posição da banda G para um número n de camada e 1581,6 é uma constante que representa a posição para banda G na grafite.

Observando o significado físico da expressão nota-se que as posições do pico da banda G (ω_G) diminuem a medida que o número de camadas n aumenta exponencialmente conforme visto na figura 4.5 [73].

Figura 4.5: A figura mostra a posição da banda G como uma função da espessura da camada. À medida que o número de camadas aumenta as variações no deslocamento Raman diminuem. Esses dados foram coletados com excitação 532 nm.

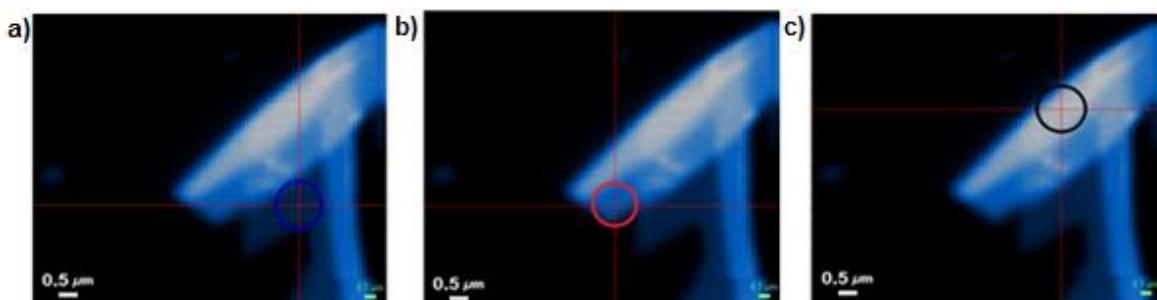


Fonte: Retirado da ref. [73]

Partindo desse princípio foram estabelecidos pontos através das coordenadas do confocal Raman, em diferentes regiões, da amostra de grafeno da figura 4.4. Esse procedimento foi realizado por meio do *LabSpec 5* que é um software de aquisição de dados e de análise de dados em geral. O instrumento permite diferentes modos de aquisição como por exemplo de um único espectro, dados multidimensional, set de imagem, de vídeo e etc.

Na figura a seguir estão destacados os três pontos ao qual foram definidos nas diferentes áreas do confocal Raman da amostra estudada.

Figura 4.6: a) ponto 1 na parte mais transparente da amostra b) ponto 2 na região, aparentemente mais “predominante” da amostra mais c) ponto 3 na área mais clara da amostra.

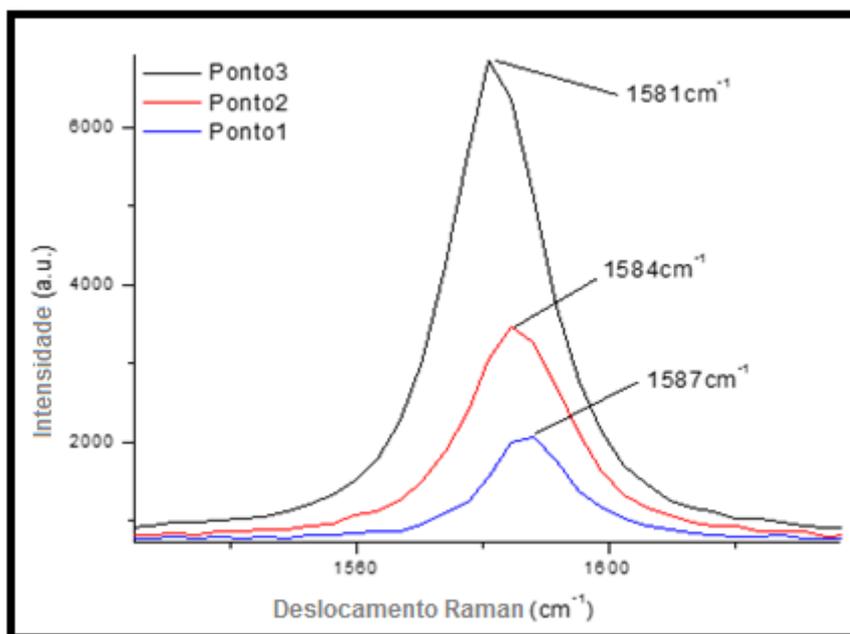


Fonte: Elaborada pelo autor

Em continuidade ao procedimento foi construído um gráfico, verificando-se os pontos escolhidos, da intensidade da banda G em função do posicionamento dos picos como pode ser mostrado abaixo.

O gráfico foi elaborado utilizando-se um software para análise de dados estatísticos [74].

Gráfico 4.1: O gráfico mostra a intensidade em relação ao deslocamento Raman da banda G na amostra de grafeno destacando em cores azul, vermelho e preto os respectivos pontos 1 2 e3 determinados na amostra da figura 3.3.



Fonte: Elaborada pelo autor

Como complemento do procedimento, através desse método de caracterização, utilizou-se a equação 4.1 como função para a elaboração uma tabela demonstrando a posição do pico da banda G do grafeno (Raman Shift) e os seus respectivos número de camadas.

Tabela 4.1: A tabela mostra número de camadas referentes a determinado deslocamento Raman da banda G.

Número de Camadas	Posição do pico da banda G do grafeno (Raman Shift)
1	1587,1
2	1584,32
3	1583,218
4	1582,68
5	1582,378
6	1582,192
7	1581,068
8	1581,981
9	1581,918
10	1581,87
11	1581.832

Fonte: Elaborada pelo autor

Em análise, é perceptível, por intermédio do gráfico e da tabela 4.1, identificar as informação expressa pela equação 4.1. Logo demonstram que por esse método é possível quantificar o número de camadas nas diferentes regiões da amostra.

Sabendo que a frequência da banda G é $\sim 1587 \text{ cm}^{-1}$, para uma única camada com excitação de 532 nm , e observando o deslocamento Raman, constata-se que a medida que o número de camadas aumenta o posicionamento dos picos da banda G ficam subordinadas a menores variações em outras palavras, quanto mais a espessura aumenta menores são o deslocamento desses picos contribuindo, dessa forma, para a quantificação das camadas.

A banda G desloca-se para reduzir a energia que representa um ligeiro amolecimento das ligações com a adição de cada camada de grafeno [73].

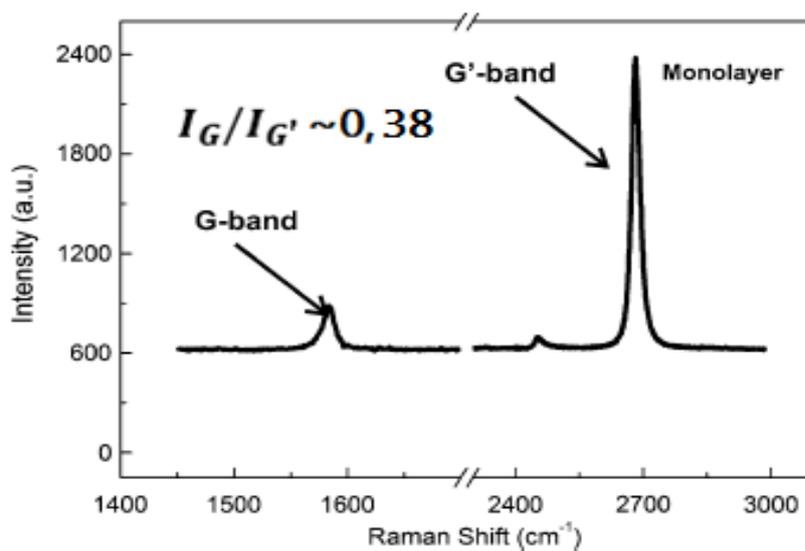
4.2.1.2 Relação entre intensidade da banda G e G'

O espectro Raman no grafeno possui, como padrão, dois picos bem característicos o da banda G que está relacionada com um processo de espalhamento de primeira ordem e a banda G' que está associada a processos de dupla ressonância [44].

A vantagem da espectroscopia Raman na identificação de uma amostra com apenas uma camada atômica está na característica única apresentada pelo modo vibracional de segunda ordem G' . Como este pico tem origem em um processo de dupla ressonância entre dois fônons, ele está diretamente ligado à estrutura de bandas de energia das camadas do grafeno. Ferrari et al. [75] demonstraram como a subdivisão das bandas de energia para os elétrons em um sistema de duas camadas de grafeno está diretamente ligada ao alargamento do pico G' .

No caso de amostras de grafeno, o pico G' tem sido usado como forma de identificar o número de camadas. É importante destacar uma característica única do modo G' que o tornam padrão inequívoco na identificação de grafeno monocamada. A característica se refere à intensidade desse modo ser maior do que a intensidade do modo G para uma única camada como pode ser visto na figura. Logo para duas ou mais camadas esse pico tem uma intensidade menor que esse último [76].

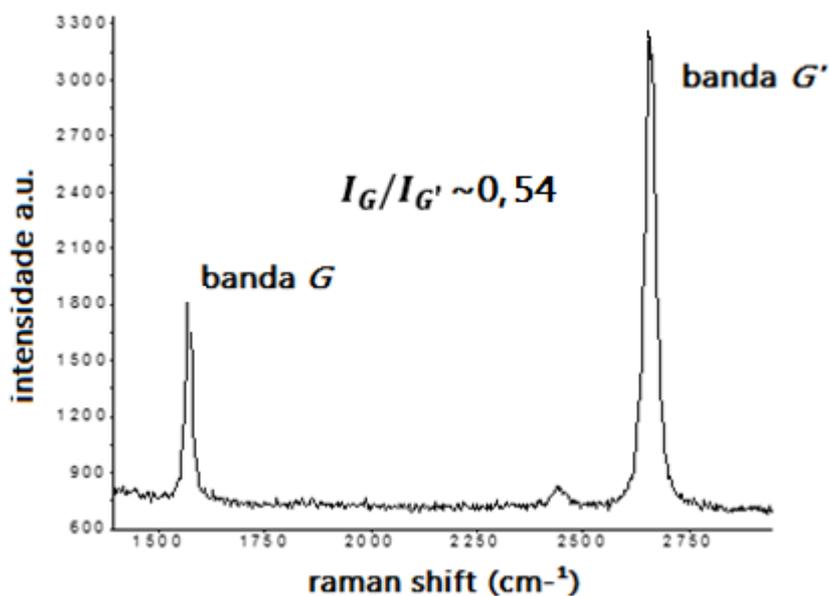
Figura 4.7: A figura mostra um gráfico da intensidade da banda G em relação ao deslocamento Raman na amostra de grafeno (Perfil Raman HOPG).



Fonte: Retirado da ref. [77]

O gráfico abaixo, foi elaborado a partir do ponto 1 da amostra na figura 4.6 a), e representa a as intensidades da banda G e G' que é justamente aonde percebe-se a monocamada do grafeno de acordo com a relação $I_G/I_{G'}$ descrita na imagem.

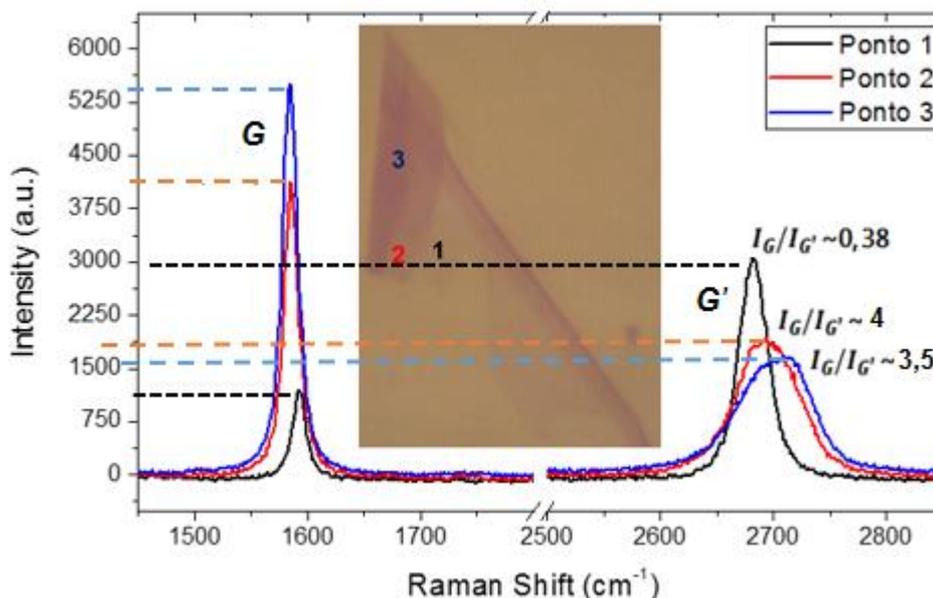
Gráfico 4.2: O gráfico mostra a intensidade da banda G em relação ao deslocamento Raman, e relação entre a duas bandas de energia.



Fonte: Elaborada pelo autor

Semelhantemente a Figura 4.7 a razão entre G e G' é de aproximadamente 0,38 para o ponto 1 na figura abaixo. Os espectros foram destacados, no mais uma vez, em cores diferentes para melhor visualização. Os números indicam as prováveis quantidade de camadas na região amostral.

Figura 4.8: Espectros das bandas G e G' do grafeno mostrando uma relação entre as respectivas intensidades.



Fonte: Elaborada pelo autor

Observa-se que a intensidade do pico G aumenta linearmente à medida que novas camadas são acrescentadas. Além disso. De acordo com Wang et al. [78], este comportamento permanece linear em amostras com até 9 camadas de grafeno, ou seja, em amostras com até aproximadamente 3 nm de espessura.

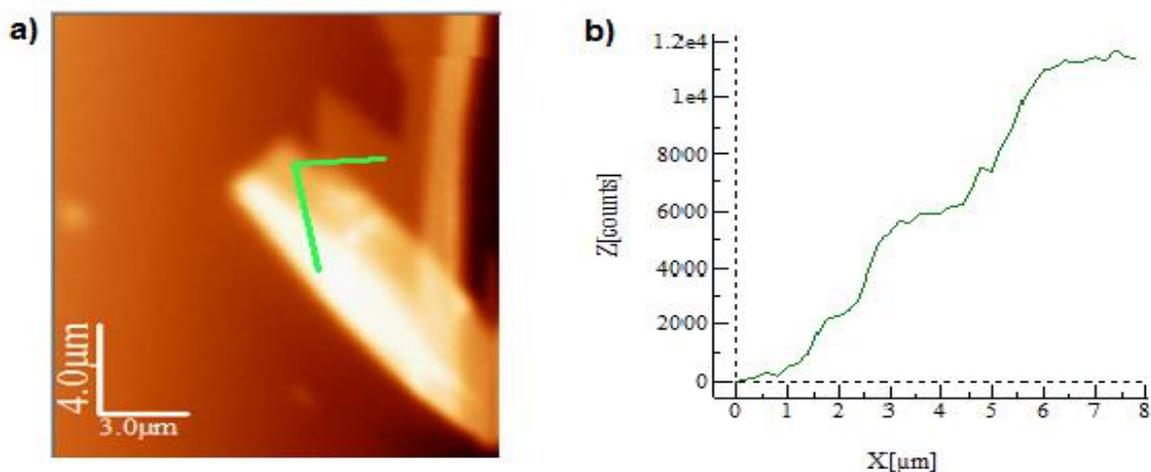
Quanto mais camadas são consideradas, os picos de menor frequência que compõem G' vai ficando cada vez menos como poder visto na figura 4.8. Desta maneira, a espectroscopia Raman distingue facilmente uma camada de duas, de três, de quatro, até no máximo de 11 camadas [58]. Já para amostras mais espessas os picos não são facilmente distinguíveis, se confundindo com as características do substrato de grafite.

Em corroboração com as informações apresentadas acima, é importante notar também que nas regiões da amostra aonde possuem poucas camadas a razão $I_G/I_{G'}$ para a HOPG está entre 0,25 e 0,5 enquanto que para mais de uma camada aonde a banda G' ainda é distinguível como uma única Lorentziana (3 para a figura 4.8) essa razão passa a ser entre 2 e 4 como consta a literatura [79,80].

4.2.1.3 Usando WSxM

Um outro método usado para determinar as possíveis quantidades de camadas, na amostra da figura 4.4, foi por meio do WSxM 4.0 Develop 11.4 que é uma software para edição e caracterização de imagens e de grande utilidade em medidas de microscopia de varredura por sonda, tais como medidas de AFM e C-AFM [81].

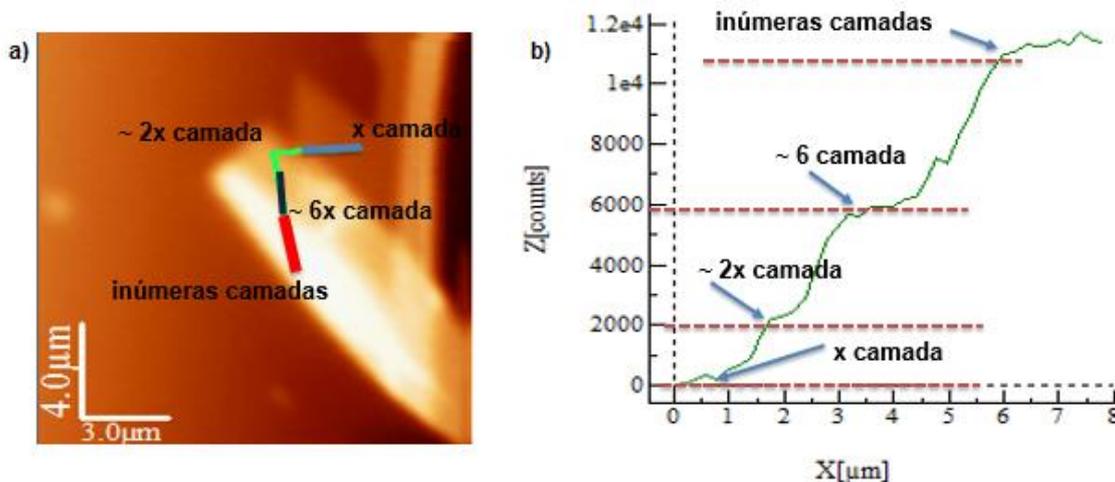
Figura 4.9: Medida na amostra, que apresenta a intensidade da banda G no grafeno, feita através do WSxM.



Fonte: Elaborada pelo autor

Usando-se um software foi possível demarcar as áreas na amostra.

Figura 4.10: Medida na amostra, feita através do WSxM e com os prováveis números de camadas.



Fonte: Elaborada pelo autor

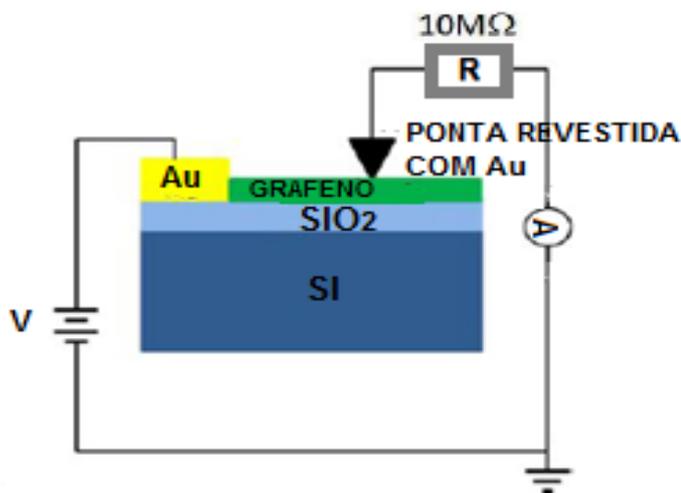
Logo foi possível observar e fazer uma estimativa do número de camadas contida na amostra por meio da imagem. Considerando que x seja uma o valor de uma unidade. Logo os valores do número de camadas nas regiões de análise contam com o resultado dos demais métodos empregado nesse estudo.

4.3 Análise das amostras com C-AFM

Nessa pesquisa as amostras de grafeno também foram analisadas quanto ao comportamento elétrico desde de poucas a inúmeras camadas do material e para isso empregou-se o C-AFM.

As medições foram realizadas usando um C-AFM (Multiview 4000TM), com diapasão de quartzo como sistema de detecção, operando em modo de contato intermitente com pontas revestidas de ouro com raio de curvatura de 60 nm , e uma frequência de ressonância de 40 kHz . O potencial de polaridade (Bias) aplicado à amostra foi de 5 V para medir a corrente elétrica nas camadas de grafeno e finalmente um resistor de $10\text{ m}\Omega$ [82] para proteger a ponta de maiores intensidades de corrente que podem danificá-la. Todas as medições foram realizadas à temperatura ambiente e sob condições ambientais.

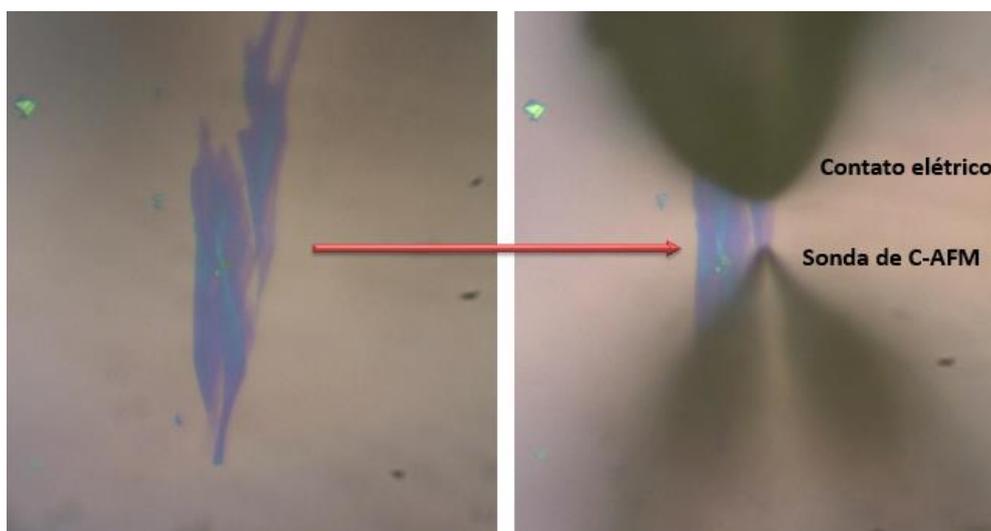
Figura 4.12: Mostra a configuração esquemática empregue para a mapeamento de corrente C-AFM, com que uma ponta revestida digitaliza a superfície de interesse de camadas de grafeno, que está ligado eletricamente à polarização aplicada.



Fonte: Elaborada pelo autor

Nesse experimento ao qual foi empregado o C-AFM na plataforma do Nanonics Multi-sonda de nano-caracterização e nano-manipulação, o contato elétrico foi fornecido através de uma sonda com um eletrodo e a corrente foi medida através de outra sonda como pode ser representado a seguir na figura 4.13.

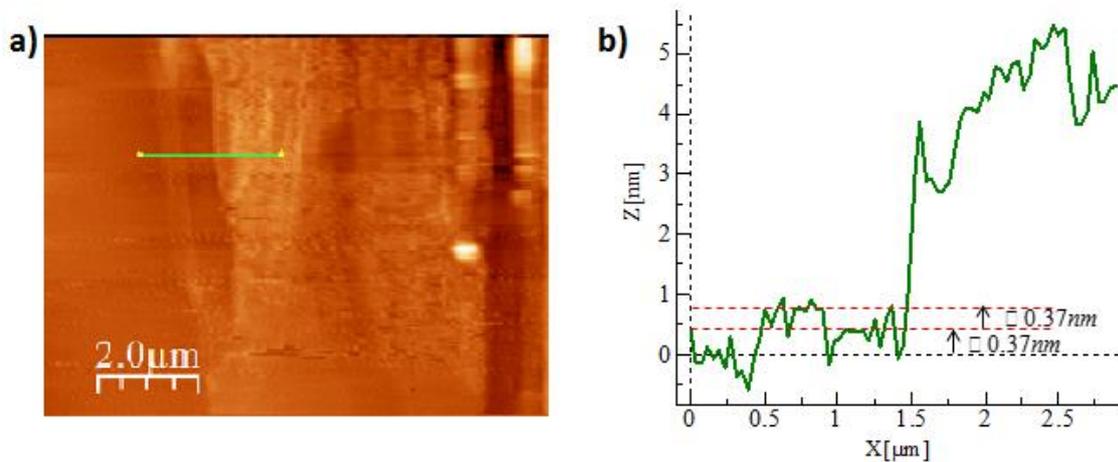
Figura 4.13: imagem óptica mostrando como foram realizadas as medidas de C-AFM nas camadas de grafeno. A esquerda está destacada a amostra utilizada e a direita a sonda e o eletrodo fazendo a varredura e possibilitando a eletrização respectivamente.



Fonte: Elaborada pelo autor

Durante a medida a ponta condutora passa pela superfície delimitada, gerando uma imagem do mapa da intensidade da corrente nas diferentes regiões da amostra. Ao mesmo tempo, uma imagem topográfica também é gerada. Tanto a imagem da corrente elétrica quanto a imagem topográfica são tomadas simultaneamente sobre a mesma área da amostra, o que permite a identificação das características das regiões mais ou menos condutoras como pode ser visto a seguir nas figuras 4.14 e 4.15 respectivamente:

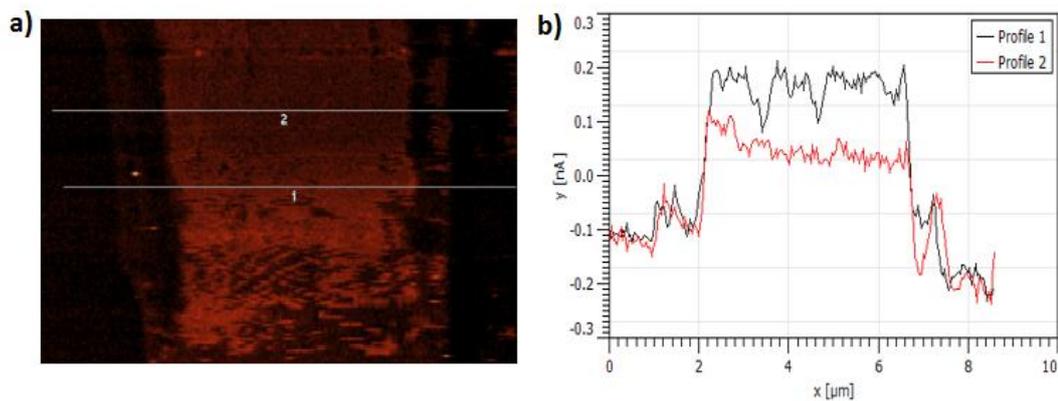
Figura 4.14 a) Imagem topográfica da amostra da figura 3.11. **b)** Gráfico que relaciona altura e largura do grafeno no substrato ao qual está destacada a monocamada.



Fonte: Elaborada pelo autor

O estudo de áreas específicas das amostras em análise com C-AFM foram, mais uma vez, estabelecidas empregando-se WSxM 4.0. Na figura abaixo, com essa software, assinalou-se dois perfis para a mesma amostra afim de proporcionar uma associação entre a corrente elétrica e a dimensão da(s) camada(s).

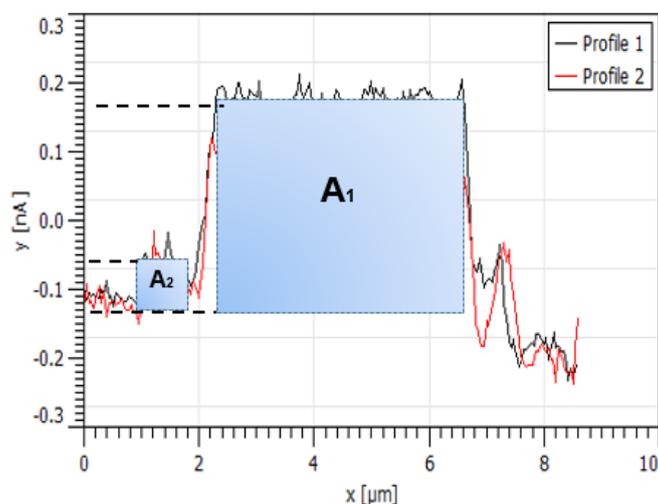
Figura 4.15 a) mapa da corrente elétrica. **b)** Os dois perfis; um, em cor vermelha, com menor intensidade de corrente e o outro, em cor preta com maior intensidade.



Fonte: Elaborada pelo autor

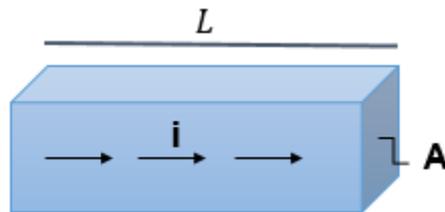
Ao fazer uma análise dos perfis (figura 4.15 b) é admissível considerar que as áreas adequadas por esses perfis são duas seções transversais, adentrando no plano, nas quais conduzem eletricidade com intensidades de corrente distintas.

Figura 4.16: Em destaque as áreas de secção transversal no grafeno em A_1 para o perfil 1 e em A_2 para o mesmo perfil.



Fonte: Elaborada pelo autor

De uma forma análoga a uma seção transversal de um fio reto pode-se definir que a resistência elétrica nessa seção é dada pela seguinte expressão:



$$R = \rho \frac{L}{A} \quad \left\{ \begin{array}{l} \rho \rightarrow \text{Resistividade} \\ L \rightarrow \text{Comprimento} \\ A \rightarrow \text{Área da seção transversal} \end{array} \right. \quad (4.2)$$

onde ρ , a resistividade do grafeno, é de 1 microOhm.cm [83] e o comprimento L é o mesmo para ambas as seções Transversais. Dessa forma é justificável determinar a resistência e correlacioná-la com a corrente elétrica I .

$$R \propto \frac{1}{I} \quad (4.3)$$

Pelas equações 3.2 e 3.3 é fácil perceber que a corrente elétrica é diretamente proporcional as dimensões de superfícies travessas da amostra do grafeno.

É legítimo chegar nas mesma concepções já citadas levando em consideração que em cada elemento das seções, o módulo J da densidade de corrente é igual a

corrente dividida pela área do grafeno. Escreve-se a corrente que atravessa o elemento de área como $\vec{J} \cdot d\vec{A}$ onde $d\vec{A}$ é o vetor de área. Logo, considerando que a corrente que atravessa a superfície é uniforme temos portanto [84],

$$I = \int J dA \quad (4.4)$$

Sendo I proporcional ao elemento de área, conclui-se que por haver mais camadas na área 1, por (A_1) passa uma maior intensidade de corrente do que por (A_1) referente a área 1, como pode ser visto na imagem figura 4.16.

Acredita-se que esse comportamento se deve muito ao método de obtenção das amostras ou seja, a esfoliação mecânica. Tal afirmação fundamenta-se nas tensões aplicadas, manualmente, nas camadas de grafite verticalmente e lateralmente durante o processo de puxar e recolocar a fita adesiva sobre o substrato. O orbital π liga perpendicularmente as folhas de grafite por meio das forças fracas de van der Waals. Esse orbital também é responsável pela condutância elétrica ao longo da folha, possibilitando uma agilidade maior na condução dos elétrons em camadas desvairadas pela esfoliação do que em camadas firmemente compactadas [85].

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Levando-se em conta o que foi pesquisado, o estudo da determinação do número de camadas em amostras de grafeno e corrente elétrica no mesmo é muito importante devido as implicações físicas que podem ser obtidas. E as técnicas de espectroscopia Raman Confocal e de C-AFM se mostram excelentes candidatas para tal trabalho.

No processo mecânico de obtenção das amostras foi preciso na separação e das folhas de grafite HOPG. Ficou evidente que esta técnica embora simples, é apropriada para o estudo do grafeno essencialmente com poucas camadas.

Foi observado durante as medidas de Confocal Raman que o deslocamento do pico da banda G diminui devido ao aumento de camadas do grafeno tornando-se praticamente imperceptível para muitas camadas [73]. E que a banda G' é aproximadamente o dobro da banda G em algumas das amostras estudadas podendo assim confirmar o isolamento de uma monocamada conforme já está mencionado na literatura [82] por intermédio dessa técnica.

Foi possível também efetivar a quantificação de camadas nas amostras estudadas bem como, perceber a proporcionalidade da intensidade de corrente elétrica com as respectivas áreas designadas nas amostras. E que tal proporcionalidade pode estar relacionada ao processo de esfoliação mecânica [85].

Como perspectivas pretende-se dar continuidade aos estudos das propriedades elétricas e morfológicas em Grafeno tais como a quantificação das camadas relacionando-as com o a intensidade de corrente elétrica. E também a criação de defeitos em folhas de Grafeno usando AFM, Espectroscopia Raman e Nanoindentação

REFERÊNCIAS

- [1] SAITO, Riichiro et al. **Physical properties of carbon nanotubes**. London: Imperial college press, 1998.
- [2] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature materials**, v. 6, n. 3, p. 183-191, 2007.
- [3] BEENAKKER, Carlo WJ. Random-matrix theory of quantum transport. **Reviews of modern physics**, v. 69, n. 3, p. 731, 1997.
- [4] GAO, Liang et al. Photobleaching imprinting microscopy: seeing clearer and deeper. **J Cell Sci**, v. 127, n. 2, p. 288-294, 2014.
- [5] SHEN, Jun; LOWE, Roger D.; SNOOK, Richard D. A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry. **Chemical physics**, v. 165, n. 2, p. 385-396, 1992.
- [6] KELLEY, Tommie W. et al. Conducting probe atomic force microscopy: a characterization tool for molecular electronics. **Advanced Materials**, v. 11, n. 3, p. 261-264, 1999.
- [7] TUINSTRA, F.; KOENIG, J. L_. Raman spectrum of graphite. **The Journal of Chemical Physics**, v. 53, n. 3, p. 1126-1130, 1970.
- [8] CANCADO, L. G. et al. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 16, p. 163106-163106, 2006.
- [9] CALIZO, Irene et al. Ultraviolet Raman microscopy of single and multilayer graphene. **Journal of applied physics**, v. 106, n. 4, 2009.
- [10] SUÁREZ, V. I. T.; **Sistema de microscopia com multi-pontas: força atômica e campo próximo**. 97f. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2012.
- [11] HOWLAND, Rebecca; BENATAR, Lisa. **A Practical Guide: To Scanning Probe Microscopy**. Park scientific instruments, 1996.
- [12] HOOKE, Robert; GUNTHER, Robert Theodore. **Micrographia, 1665**. Subscribers, 1938.
- [13] SOUZA, S. T.; **Microscopias de varredura por sondas aplicadas ao estudo de amostras biológicas, Vítreas e cerâmicas**. 105f. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Física, Maceió, 2014.

- [14] Disponível em <http://teachers.stanford.edu/activities/SPMReference/SPMReference.pdf>. Acessado em 28/12/2015.
- [15] NEVES, B. R. A.; VILELA, J. M. C.; ANDRADE, M. S. Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução. **Cerâmica**, 1998.
- [16] Disponível em <http://www.mobot.org/jwcross/spm/>. Acessado em 05/01/2016.
- [17] BINNIG, G. Scanning tunneling microscopy. **Helvetica Phys. Acta**, v. 55, p. 726-735, 1982.
- [18] BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, Ch. Atomic force microscope. **Physical review letters**, v. 56, n. 9, p. 930, 1986.
- [19] SANTOS, M.C. **Nanoestruturas de ferro crescidas em superfícies vicinais de silício: morfologia, estrutura e magnetismo**. 90f. Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal do Rio Grande do Sul Instituto de Física, Porto Alegre, 2004.
- [20] ASH, E. A.; NICHOLLS, G. Super-resolution aperture scanning microscope. **Nature**, v. 237, p. 510-512, 1972.
- [21] POHL, D. W.; DENK, W.; LANZ, M. Optical stethoscopy: Image recording with resolution $\lambda/20$. **Applied physics letters**, v. 44, n. 7, p. 651-653, 1984.
- [22] LEWIS, A. M. A. A. et al. Development of a 500 Å spatial resolution light microscope: I. light is efficiently transmitted through $\lambda/16$ diameter apertures. **Ultramicroscopy**, v. 13, n. 3, p. 227-231, 1984.
- [23] BETZIG, EJKTDJSRL et al. Breaking the diffraction barrier: optical microscopy on a nanometric scale. **Science**, v. 251, n. 5000, p. 1468-1470, 1991.
- [24] BETZIG, EPLJS; FINN, P. L.; WEINER, J. S. Combined shear force and near-field scanning optical microscopy. **Applied physics letters**, v. 60, n. 20, p. 2484-2486, 1992.
- [25] HAPALA, Prokop et al. Mechanism of high-resolution STM/AFM imaging with functionalized tips. **Physical Review B**, v. 90, n. 8, p. 085421, 2014.
- [26] MARTIN, Y.; WICKRAMASINGHE, H. Kumar. Magnetic imaging by “force microscopy” with 1000 Å resolution. **Applied Physics Letters**, v. 50, n. 20, p. 1455-1457, 1987.
- [27] NONNENMACHER, M.; O’BOYLE, M. P.; WICKRAMASINGHE, H. K. Kelvin probe force microscopy. **Applied physics letters**, v. 58, n. 25, p. 2921-2923, 1991.

- [28] WILLIAMS, Clayton C.; WICKRAMASINGHE, H. K. Microscopy of chemical-potential variations on an atomic scale. **Nature**, v. 344, n. 6264, p. 317-319, 1990.
- [29] POGGI, Mark A. et al. Scanning probe microscopy. **Analytical chemistry**, v. 76, n. 12, p. 3429-3444, 2004.
- [30] PETER EATON; PAUL WEST. **Atomic force microscopy**. Oxford University Press, 2010.
- [31] SCHMALZ, G. Uber Glatte und Ebenheit als physikalisches und physiologisches Problem. **Verein Deutscher Ingenieure**, p. 1461-67, 1929.
- [32] FERNANDES, T. F. D. Friction-induced artifact in atomic force microscopy topographic images. 59f. Dissertação (mestrado em Física). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.
- [33] FERREIRA, Antonio Aparecido Pupim; YAMANAKA, Hideko. Atomic force microscopy applied to immunoassays. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 137-142, 2006.
- [34] ISRAELACHVILI, Jacob N. **Intermolecular and surface forces: revised third edition**. Academic press, 2011.
- [35] Disponível em < <http://www.nanoscience.de/HTML/methods/afm.html> >. Acessado em 9/02/2016.
- [36] WANG, Z.; **Desenvolvimento de um Microscópio de Força Atômica Multifuncional Combinado com um microscópio eletrônico de varredura**. 178f. Tese (Doutorado). Universidade de Reims, Reims, França, 1997.
- [37] ALESSANDRINI, Andrea; FACCI, Paolo. AFM: a versatile tool in biophysics. **Measurement science and technology**, v. 16, n. 6, p. R65, 2005.
- [38] FREDERIX, Patrick LTM; BOSSHART, Patrick D.; ENGEL, Andreas. Atomic force microscopy of biological membranes. **Biophysical journal**, v. 96, n. 2, p. 329-338, 2009.
- [39] Disponível em < <http://perso.univ-lemans.fr/~bardeau/IMMM-PEC/afm/afmintroduction.html> >. Acessado em 9/02/2016.
- [40] HERRMANN, Paulo, DA SILVA, Marcelo AP; BERNARDES FO, Rubens. Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 97, p. 51-61, 1997.

- [41] Disponível em < <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAANOIAJ/microscopia-forcaatomica?part=3> >. Acessado em 28/03/2016.
- [42] Oliveira, C. K. **Estudo de nanoestruturas de nitreto de boro hexagonal por microscopia de varredura por sonda**. 85f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- [43] Disponível em < <http://www.nanonics.co.il/> >. Acessado em 28/03/2016.
- [44] Moreira, L. M. **Raman spectroscopy of graphene: probing phonons, electrons and electron-phonon interactions**. 156f. Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- [45] Disponível em <<http://www.2spi.com/category/hopg//>>. Acessado em 16/02/2016.
- [46] Disponível em < https://commons.wikimedia.org/wiki/Main_Page//>. Acessado em 16/02/2016.
- [47] FRIEDRICH, W. Eine neue Interferenzerscheinung bei Röntgenstrahlen. **Physikalische Zeitschrift**, v. 14, p. 317-19, 1913..
- [48] BOEHM, H. P. et al. Surface properties of extremely thin graphite lamellae. In: **proceedings of the fifth conference on carbon**. New York: Pergamon Press, 1962. p. 73-80.
- [49] OSHIMA, Chuhei; NAGASHIMA, Ayato. Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 9, n. 1, p. 1, 1997.
- [50] NOVOSELOV, Kostya S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **science**, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.
- [51] NOVOSELOV, K. S. A. et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. **nature**, v. 438, n. 7065, p. 197-200, 2005.
- [52] ZHANG, Yuanbo et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. **Nature**, v. 438, n. 7065, p. 201-204, 2005.
- [53] Ferrari, G. A.; **Produção e Caracterização de Membranas Suspensas de Grafeno**. 58f. Dissertação (mestrado em Física). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.
- [54] ELIAS, D. C. **Estudo das propriedades de transporte elétrico de grafeno e de grafeno hidrogenado**. 90f. Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- [55] MOLITOR, Françoise et al. Electronic properties of graphene nanostructures. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 23, n. 24, p. 243201, 2011.

- [56] M. H. D. Guimarães. **Aspectos eletrônicos e estruturais do grafeno e derivados: um estudo teórico experimental**. 177f. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal de Minas Gerais, (2010).
- [57] MAFRA, D. L. et al. Determination of LA and TO phonon dispersion relations of graphene near the Dirac point by double resonance Raman scattering. **Physical Review B**, v. 76, n. 23, p. 233407, 2007.
- [58] L.C.C, Girlane. **Efeitos da aberração cromática longitudinal e da temperatura sobre o Espalhamento Raman confocal de Grafeno**. 58f. Dissertação (mestrado em Física). Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2011.
- [59] SAMSONIDZE, Georgii G. **Photophysics of carbon nanotubes**. 2007. Tese de Doutorado. Massachusetts Institute of Technology..
- [60] SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Trigonal warping effect of carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 61, n. 4, p. 2981, 2000.
- [61] RAMAN, Chandrasekhara Venkata; KRISHNAN, Kariamanikkam Srinivasa. A new type of secondary radiation. **Nature**, v. 121, p. 501-502, 1928.
- [62] SALA, O. Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho. **Editora Unesp**. 1996.
- [63] SILVA, J. J. A.; **Microscopia de Força Elétrica em amostra de Óxido de Grafeno**. 101f. Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.
- [64] BEGLIARBKOV, Milan et al. Identifying edge chirality of graphene using polarization resolved μ -Raman spectroscopy. In: **Lasers and Electro-Optics (CLEO)**, 2011 Conference on. IEEE, 2011. p. 1-2.
- [65] MALARD, L. M. et al. Raman spectroscopy in graphene. **Physics Reports**, v. 473, n. 5, p. 51-87, 2009.
- [68] YU, V. WHITEWAY, E. Raman spectroscopy of the internal strain of a graphene layer grown on copper tuned by chemical vapor deposition. **Physical Review B**, v. 84, n. 20, p. 205407, 2011.
- [69] NOVOSELOV, K. S. Nobel lecture: graphene: materials in the flatland. **Reviews of Modern Physics**, v. 83, n. 3, p. 837, 2011.
- [70] BLAKE, P. et al. Making graphene visible. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 6, p. 063124, 2007.
- [71] NASCIMENTO, J. P. **Esfoliação Química do Grafite Natural em Misturas de Solventes Orgânicos: a Obtenção de Grafenos de Poucas Camadas**. 105f.

- [72] YEN, Bing K.; SCHWICKERT, Birgit E.; TONEY, Michael F. Origin of low-friction behavior in graphite investigated by surface x-ray diffraction. **Applied physics letters**, v. 84, n. 23, p. 4702-4704, 2004.
- [73] WALL, Mark. The Raman Spectroscopy of Graphene and the Determination of Layer Thickness. **Thermo Scientific-Application Note**, v. 52252, 2011.
- [74] Benjamin H.R.; Origin 9.1: A review. **Physics Today**, 2014. ISSN 0031-9228
- [75] FERRARI, A. C. et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. **Physical review letters**, v. 97, n. 18, p. 187401, 2006.
- [76] CASIRAGHI, C. et al. Rayleigh imaging of graphene and graphene layers. **Nano letters**, v. 7, n. 9, p. 2711-2717, 2007.
- [77] AOKI, Hideo; DRESSELHAUS, Mildred S. **Physics of Graphene**. Springer Science & Business Media, 2013.
- [78] WANG, Y. Y. et al. Interference enhancement of Raman signal of graphene. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 4, p. 043121, 2008.
- [79] WILHELM, H. et al. Raman spectroscopic studies on well-defined carbonaceous materials of strong two-dimensional character. **Journal of applied physics**, v. 84, n. 12, p. 6552-6558, 1998.
- [80] FERRARI, Andrea C. et al. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences: 362 (1824). **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 362, n. 1824, 2004.
- [81] Disponível em < <http://sjhsrc.michianastem.org/WSxM>>. Acessado em 24/04/2016.
- [82] Nanonics imaging. **Electrical Measurements Conductive-AFM with Nanonics MultiView SPM Series**. 2009.
- [83] Disponível em < <http://www.techtudo.com.br/artigos/noticia/2013/07/grafeno-o-mais-forte-e-o-melhor-condutor.html>>. Acessado em 24/04/2016.
- [84] HALLIDAY, D., RESNICK, R., WALKER, J., **Fundamentos de física**. 7ª edição, vol. 3, editora LTC, Rio de Janeiro, 2006.
- [85] BANERJEE, S. et al. Conductivity landscape of highly oriented pyrolytic graphite surfaces containing ribbons and edges. **Physical Review B**, v. 72, n. 7, p. 075418, 2005.