

# **CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E MORFOLÓGICA DO GRAFENO UTILIZANDO UM MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA**

Diego Jurfest Ceccon – jurfest.apps@gmail.com  
Prof. Dr. Dunieskys Roberto González Larrudé (Orientador) –  
dunieskys.larrude@mackenzie.br

## **RESUMO**

Neste trabalho foi realizada a caracterização elétrica e morfológica de diferentes amostras de grafeno (monocamada, policristalino, de grande área, puro e transferido para substrato funcional de quartzo) obtidos pelo método de crescimento de deposição química na fase de vapor (CVD) e posteriormente funcionalizados por adsorção com moléculas orgânicas de ftalocianina base livre, utilizando um Microscópio de Força Atômica (AFM). Na análise das heteroestruturas híbridas de van der Waals (vdWHs) resultantes, dois modos do AFM foram utilizados, a Microscopia de Força Atômica Condutiva<sup>1</sup>, que permite obter diretamente a condutividade local através da superfície da amostra juntamente com suas características nanomecânicas, seu aspecto e sua topografia; e a Microscopia de Força Atômica, modo de imagem do AFM para análise morfológica, que permite obter imagens 2D e 3D da superfície da amostra, com a sua topografia.

Palavras-chave: Microscopia de Força Atômica Condutiva. Caracterização elétrica. Caracterização morfológica. Grafeno. Ftalocianina. Heteroestruturas de van der Waals.

---

<sup>1</sup> Tradução nossa do original em Inglês “Conductive Atomic Force Microscopy”.

## 1 INTRODUÇÃO

Atendendo a sua estrutura eletrônica, o grafeno é um caso especial de semimetal, possui gap de energia zero como os metais com a particularidade que a densidade de estados no nível de Fermi é nula (CASTRO NETO, 2010) como acontece nos semicondutores, pelo que também pode ser considerado um semicondutor de banda proibida (gap) nula.

No grafeno a relação de dispersão na região próxima ao nível de Fermi é linear em relação ao vetor de onda  $k$ , uma característica observada apenas em sistemas relativísticos, similar a descrição que proporciona a equação de Dirac para férmions de massa nula. Isto converte o grafeno em um sistema bidimensional de férmions de Dirac de massa nula, algo de crucial importância na hora de compreender suas não usuais propriedades eletrônicas como o efeito Hall quântico anômalo (TSE et al., 2011; NOVOSELOV et al., 2005).

Esta relação linear para a dispersão de energia próxima ao ponto de Dirac implica em alta mobilidade eletrônica, mesmo com baixa densidade de portadores com energias próximas ao nível de Fermi, tornando o grafeno um forte candidato a sucessor do silício na indústria eletrônica (SCHWALKE, U. et al., 2012). Porém, a ausência de gap de energia no grafeno de uma camada restringe as possibilidades de aplicações no mercado de dispositivos eletrônicos de maneira direta (SCHWIERZ, 2010).

Através de dopagem pode-se modificar significativamente as propriedades eletrônicas e de transporte no grafeno. Estas modificações dependem fortemente do tipo de dopante, sua concentração e sua localização dentro da folha de grafeno (LARRUDE et al., 2015). A dopagem pode ser classificada em dopagem elétrica e dopagem química. A dopagem elétrica é alcançada variando a tensão de porta dos dispositivos baseados no grafeno (DAS et al., 2008). Em geral, aplicando uma tensão de porta, é criada uma diferença de potencial eletrostática entre o grafeno e o eletrodo de porta, assim a adição de portadores de carga ao sistema leva a uma mudança na posição do nível de Fermi que por sua vez modifica a estrutura de bandas do grafeno. A dopagem química envolve a presença de espécies químicas, tais como átomos substitucionais como nitrogênio, boro, silício e enxofre (ZHAO et al., 2011; PANCHAKARLA et al., 2009; DAI; YUAN; GIANNOZZI, 2009; ZOU et al., 2011) ou moléculas adsorvidas, orgânicas e inorgânicas

como o NO<sub>2</sub> e o tolueno (WEHLING et al., 2008; KAVERZIN et al., 2011), respectivamente. Na dopagem substitucional, os átomos de carbono na rede hexagonal do grafeno são substituídos por heteroátomos resultando na rotura da hibridização sp<sup>2</sup> dos átomos de carbono e na mudança significativa das propriedades eletrônicas. Dependendo da concentração, tipo e localização dos átomos dopantes no grafeno até um pequeno gap de energia pode ser aberto e modulado (LV; TERRONES, 2012).

A funcionalização com outros materiais como moléculas orgânicas para criar as chamadas heteroestrutura de van der Waals (vdWHs) de dimensões mistas com uma variedade de novas funcionalidades é fundamental para aplicações na área de transistores de efeito de campo (FET), fotodetectores, dispositivos fotovoltaicos e biossensores (SCHWALKE, U. et al., 2012), (SCHWIERZ, 2010). Assim o grafeno tem gerado grande interesse como suporte para heteroestruturas do tipo orgânico para alinhar a orientação de moléculas na sua superfície, pois quando comparado a substratos quimicamente reativos como o SiO<sub>2</sub> a safira e a mica, a superfície do grafeno tem a vantagem de possuir sensibilidade superficial ultra alta, ser atômica e plana e estar livre de ligações pendentes, resultando em uma interface nítida para interagir exclusivamente através de forças fracas de vdW com a sobrecapa, evitando assim a necessidade de compatibilidade entre os parâmetros de rede na formação de arquiteturas ordenadas. Do ponto de vista fundamental, as propriedades destas vdWHs são diferentes daquelas de seus componentes isolados, já que as interações vdW do interlayer, embora de natureza fraca, afetam drasticamente suas propriedades óticas. A este respeito, a utilização do grafeno e moléculas orgânicas empilhadas em vdWHs representa uma estratégia valiosa para fabricar novos materiais artificiais com propriedades destinadas à fins específicos. Assim, as moléculas oferecem uma oportunidade única para ampliar o horizonte das vdWHs baseadas no grafeno, pois um número ilimitado de moléculas pode ser sintetizado para sintonizar as propriedades da heteroestrutura. Estas moléculas podem ser consideradas como blocos de construção tipo ponto quase 0D, para formar camadas 2D contínuas sobre o grafeno, com espessuras variando de uma monocamada até várias dezenas de monocamada até várias dezenas de nanômetros.

Dentre as moléculas orgânicas estudaremos as ftalocianias (Pcs), que são uma classe de compostos de origem sintética em que o núcleo base é constituído por quatro unidades de isoindol ligadas através de pontes de azoto. Possuem características interessantes como uma grande estabilidade química e térmica, assim como uma grande eficiência na transferência eletrônica e alta absorção molar na região UV-Vis-IV

(ultravioleta – visível - infravermelho). Devido a essas características, inúmeros estudos vêm sendo desenvolvidos no uso desses compostos para a criação de novos materiais com as mais diversas utilidades desde sensores químicos e equipamentos para emissão de luz (SAKAMOTO; OHNO-OKUMURA, 2009).

## **2 ETAPA EXPERIMENTAL**

O grafeno utilizado neste trabalho foi obtido por deposição química na fase vapor (CVD), que é um processo de crescimento que começa regularmente com o aquecimento do substrato até a temperatura de trabalho. Seguido de um tratamento térmico inicial geralmente em atmosfera de hidrogênio com o objetivo de remover óxidos nativos e diminuir a rugosidade da superfície do substrato. Quando o gás precursor é liberado, as altas temperaturas provocam a decomposição da molécula, e em seguida os átomos de carbono são absorvidos na superfície do metal, geralmente de cobre, devido a baixa solubilidade do carbono nele, formando assim a estrutura do grafeno. Foi utilizado metano como precursor de carbono e o sistema resfriado a uma taxa inicial de uns 300 graus por minuto. Posteriormente, o grafeno foi transferido para um substrato de quartzo através de um processo conhecido como transferência seca, no qual como o nome indica, o grafeno é transferido sem a presença de uma solução química em contato com o filme. Neste processo são usadas camadas de polímeros como suporte estabilizador entre o substrato metálico e a superfície do grafeno, sendo que a transferência do grafeno para a camada polimérica é auxiliada com o uso de um aquecimento para facilitar a integridade da camada de grafeno transferida. No nosso caso foi utilizado um filme comercial transparente e flexível de Polidimetilsiloxano (PDMS). Finalmente, a molécula de Ftalocianina foi depositada por Deposição Física de Vapores (PVD), pois permite o transporte de material no estado sólido entre o material do alvo e o substrato a ser revestido. No nosso caso foi utilizada a evaporação térmica para levar a molécula de

Ftalocianina até sua fase de vapor e ser depositada no substrato de quartzo e no grafeno previamente transferido. O processo foi feito num vácuo de  $7 \times 10^{-6}$  Torr e a temperatura de 480 oC. Na Figura 1 podem-se ver os espectros Raman correspondentes ao grafeno puro sobre substratos de cobre e da molécula de Ftalocianina depositada sobre quartzo e

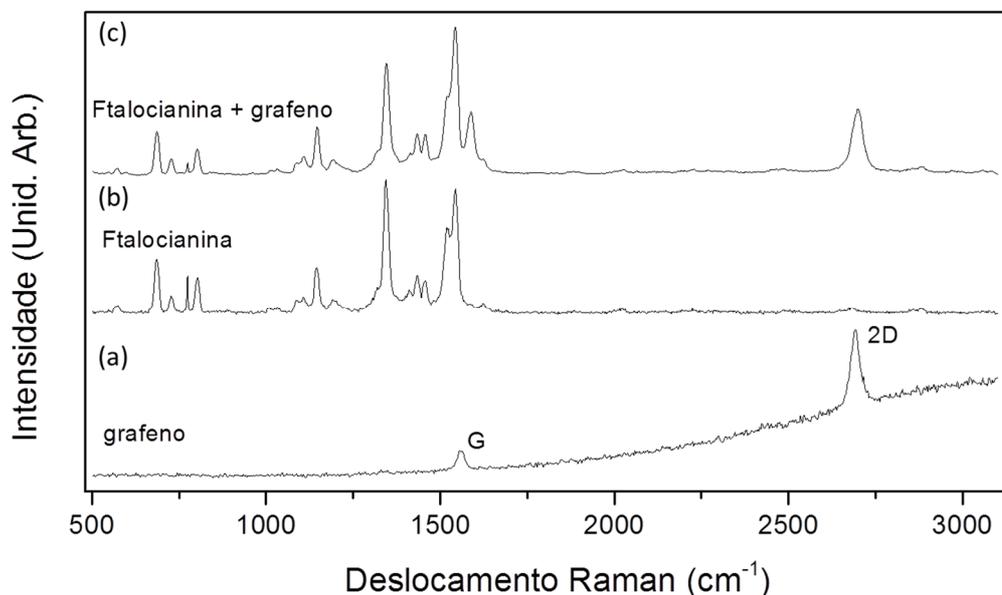


Figura 1. Espectro Raman das amostras que serão utilizadas na caracterização por AFM neste trabalho. a) espectro de grafeno crescido por CVD sobre substrato de cobre mostrando as suas principais bandas características. b) espectro da molécula de Ftalocianina depositada sobre quartzo mostrando as suas bandas características na região dos 500 a 1600 cm<sup>-1</sup>. c) espectro Raman da molécula de Ftalocianina depositada sobre grafeno mostrando a superposição dos dois espectros.

As principais características do grafeno como as bandas G e 2D podem ser vistas na Figura 1, onde a banda G localizada ao redor dos dos 1590 cm<sup>-1</sup>, considerada a banda mais importante do espectro devido a sua presença em todos os materiais de carbono com hibridação sp<sup>2</sup>, tem a sua origem nas vibrações tangenciais das ligações carbono – carbono no plano da rede. A banda 2D localizada ao redor dos 2700 cm<sup>-1</sup> também é característica de todos os materiais de carbono com hibridação sp<sup>2</sup> e é utilizada para determinar o número de camadas de grafeno a partir da largura a meia altura (FWHM)

do pico, normalmente entre 25 e 35  $\text{cm}^{-1}$  dependendo do substrato, podendo ser ajustada por uma ou varias lorentzianas dependendo do número real de camadas. No nosso caso ajustada por uma única lorentziana correspondente a uma monocamada de grafeno, no caso de um grafeno bicamada a forma da banda é ajusta por quatro lorentzianas (FERRARI et al., 2006). Esta banda tem a sua origem em um processo de dupla ressonância envolvendo dois fônons.

Nos espectros Raman do filme fino depositado de Ftalocianina sobre grafeno ou sobre quartzo se pode ver uma grande quantidade de picos na região dos 500 aos 1600  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes as vibrações internas dos átomos da molécula. Particularmente no espectro da Ftalocianina depositada sobre grafeno pode se ver a superposição dos espectros do grafeno (pela presença clara da banda 2D ao redor dos 2700  $\text{cm}^{-1}$ ) e dos picos na região de baixa frequência correspondentes a Ftalocianina.

Este será o material que utilizaremos como partida na caracterização morfológica e elétrica por AFM. Sendo dois filmes finos de ftalocianina obtidos com diferentes espessuras no processo de PVD. (DUNIESKYS et al., no prelo).

## 2.1 MODOS DE CARACTERIZAÇÃO DO AFM UTILIZADOS

### 2.1.1 Microscopia de Força Atômica - modo de Força Pulsada

O modo de força pulsada, também conhecido como *PeakForce* ou *PeakForce Tapping* foi introduzido por Rosa-Zeiser e colaboradores (A ROSA-ZEISER et al., 1997).

No modo PF, a excitação do atuador piezoelétrico na direção z (piezo-z) gera um movimento senoidal da ponta a uma frequência de aproximadamente 1 a 2 kHz que resulta em um contato intermitente entre a ponta e a amostra (semi-contato). A força máxima pode ser modificada e deve ser ajustada para que seja obtida uma deformação suficiente da amostra. A escolha dos parâmetros exatos é facilitada pela tecnologia de otimização automática de imagens *ScanAsyst*, porém, os valores ainda podem ser colocados manualmente, caso haja necessidade.

Neste modo de operação “a curva força-distância é avaliada usando o modelo DMT ou Sneddon para extrair informações valiosas sobre a amostra, por exemplo, adesão local, deformação ou módulo de Young” (Lanza, 2017). Contudo, para extrair essas propriedades utilizando o AFM Dimension Icon seria necessário utilizar especificamente o modo *PeakForce QNM* (*Quantitative NanoMechanics*, NanoMecânica Quantitativa), descrito como uma extensão do *Peak Force Tapping*, pelo fabricante Bruker; ou o modo PF TUNA. Neste estudo, optamos por utilizar especificamente o modo *ScanAsyst* no ar, que utiliza o PF com o assistente para otimização da varredura de mesmo nome, e que gera unicamente a imagem e a topografia das amostras, uma vez que o foco primário é a morfologia das mesmas.

Comparado ao modo de contato, o desgaste da ponta com o PF é diminuído significativamente, graças ao menor tempo de contato, resultando em forças laterais comparativamente baixas (fricção entre a ponta e a amostra).

Em relação ao modo de semi-contato tradicional *TappingMode*, o PF é mais prático, pois não oscila na frequência de ressonância ou próximo da frequência de ressonância do *cantilever*, tornando o ajuste desta frequência de ressonância desnecessário. No modo *TappingMode* o ajuste da força também é mais complexo, uma vez que este é resultado de outros parâmetros, como *setpoint*, etc. Este controle mais fino da força aplicada faz com que o modo PF seja considerado mais eficiente para obtenção de imagens de alta qualidade do que o modo *TappingMode*.

O valor ‘default’ para a amplitude da força de pico no modo *ScanAsyst* do AFM Dimension Icon é de 150 nm, contudo, devido a natureza frágil de nossas amostras, o valor típico para este parâmetro durante as medições foi de aproximadamente 50 nm.

### **2.1.2 Microscopia de Força Atômica Condutiva - modo de Força Pulsada**

O AFM Dimension Icon possui quatro módulos de operação diferentes (não confundir com modos), que são componentes de hardware removíveis que podem ser fixados no AFM. Estes são o Scanning Capacitance Microscopy (SCM), o Tunneling Atomic Force Microscopy (TUNA), o Scanning Spreading Resistance Microscopy (SSRM) e o Conductive Atomic Force Microscopy (C-AFM). Cada um dos módulos de aplicação tem uma função de medição diferente, ao qual normalmente está associado um modo de microscopia de mesmo nome. No entanto, a única diferença entre os modos C-AFM e TUNA é a faixa de corrente medida. O TUNA mede uma faixa de corrente menor

e o C-AFM uma faixa de corrente maior. Esta diferenciação poderia ser dissolvida utilizando um pré-amplificador logarítmico, que seria capaz de trabalhar com ambas as faixas de corrente. A tabela 1, a seguir, mostra algumas especificações técnicas dos módulos de operação.

Application Module	Parameter	Range of Values
C-AFM	Current Range	1 pA to 1 $\mu$ A
"	Maximum Lateral Resolution	10 nm
SCM	Capacitive Frequency Range	900 MHz to 1050 MHz
"	Maximum Sensitivity	$10^{-22} \text{ F}\cdot\text{Hz}^{-1/2}$
"	Maximum Spatial Resolution	20 nm
TUNA2	Current Range	80 fA to 1 $\mu$ A
"	Maximum Lateral Resolution	10 nm

Tabela 1 – Os parâmetros, princípios físicos envolvidos e até mesmo a resolução lateral do módulo TUNA2 e do módulo C-AFM são os mesmos. A única diferença é a faixa de valores de corrente com que o pré-amplificador presente no módulo trabalha. Desta maneira os respectivos modos TUNA e C-AFM são conceitualmente equivalentes.

Segundo Lanza (2017)<sup>2</sup>:

“O AFM condutivo (CAFM), também referido na literatura como C-AFM, sonda condutiva AFM (CP-AFM), microscópio de sonda de varredura condutiva (C-SPM), ou microscópio de força de varredura condutiva (C-SFM), é basicamente um AFM que registra as correntes fluindo na nanojunção ponta / amostra simultaneamente à topografia. A estrutura de um CAFM é muito semelhante à do AFM padrão, com apenas três diferenças principais: (i) a ponta da sonda deve ser condutora, (ii) é necessária uma fonte de tensão para aplicar uma

---

<sup>2</sup> Tradução nossa do original “The conductive AFM (CAFM), also referred to in the literature as C-AFM, conductive probe AFM (CP-AFM), conductive scanning probe microscope (C-SPM), or conductive scanning force microscope (C-SFM), is basically an AFM that records the currents flowing at the tip/sample nanojunction simultaneously to the topography. The structure of a CAFM is very similar to that of the standard AFM, with only three main differences: (i) the probe tip must be conductive, (ii) a voltage source is needed to apply a potential difference between the tip and the sample holder, and (iii) a preamplifier is used to convert the (analogical) current signal into (digital) voltages that can be read by the computer.

diferença potencial entre a ponta e o suporte da amostra, e (iii) um pré-amplificador é usado para converter o sinal de corrente (analógico) em tensões (digitais) que podem ser lidas pelo computador.”.

O pré-amplificador presente no módulo de operação TUNA2 (versão atualizada do TUNA), transforma a corrente através da ponta / amostra em voltagens digitais que podem ser lidas pelo cartão de aquisição de dados (DAQ) do computador. Tipicamente, o pré-amplificador deve ficar próximo da ponta para minimizar o ruído elétrico. (Lanza, 2017).

O PeakForce TUNA, ou PeakForce CAFM (PF CAFM) é geralmente usado para investigar propriedades mecânicas e elétricas de amostras muito delicadas, como nanotubos, nanofios ou semicondutores orgânicos. Isto se encaixa perfeitamente ao tipo de material que queremos analisar, uma vez que as moléculas orgânicas sobre o grafeno quasi-2D, são estruturas bastante delicadas.

Durante uma varredura, curvas sucessivas de força-distância, como exemplificadas na figura 4, são realizadas e os resultados são registrados, dentre outros, na imagem gerada, em forma de pixels.

O modo PF TUNA, em comparação com o TUNA ou CAFM, apresenta, por sua vez, algumas diferenças. Como pode ser visto na figura 4, o PF TUNA permite coletar três sinais de corrente diferentes. Um destes sinais é a corrente de contato, que representa a corrente média enquanto a ponta está em contato físico com a superfície da amostra. O segundo sinal é a corrente de pico, que representa a corrente medida no ponto do pico de força. Esta corrente de pico não é necessariamente o maior valor atual que ocorre dentro de um ciclo de força-distância, mas aquela medida no mesmo instante em que ocorre o ponto de inflexão da curva força-distância. O terceiro e último sinal (ausente na figura) é chamado de corrente TUNA, que é a corrente média ao longo de um ciclo de força-distância completo, do ponto A ao ponto E.

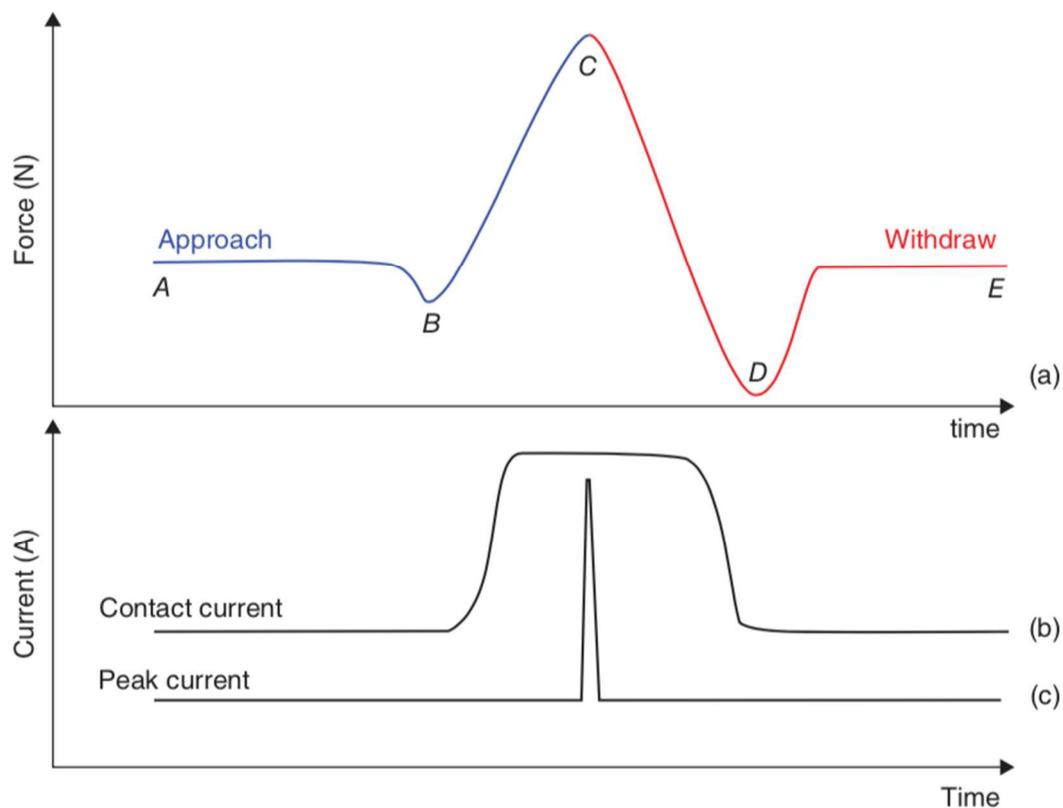


Figura 4 – a) Gráfico de uma curva de força em função do tempo para um ciclo de PeakForce completo do ponto A até E. Observe que a força é máxima no ponto C, momento em que a ponta para de se aproximar e se afasta. Pode-se notar ainda que existe uma faixa de distância entre a ponta e a amostra em que a força entre as mesmas é atrativa (tipicamente forças de van der Waals, eletrostáticas ou capilares). b) Leitura de corrente simplificada para a corrente de contato, representando a corrente enquanto a ponta está em contato físico (força de repulsão entre ponta e amostra) com a superfície entre os pontos B e D. c) A corrente de pico é registrada na força máxima, no ponto C. A terceira corrente captada é a corrente TUNA (perfil ausente na figura), que mede a corrente média durante todo o ciclo, ou seja, entre A e E. Adaptado de Lanza (2017).

Os dados obtidos no gráfico da força em função do tempo podem ser facilmente transformados para gerar o gráfico conhecido como curva de força, como se vê na figura 5, a seguir.

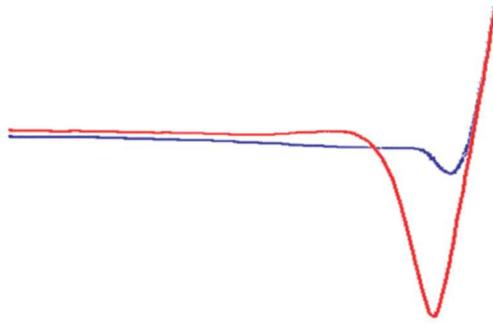


Figura 5 – O gráfico da curva de força é uma transformação simples do gráfico da figura 4 (a). Observe como a curva de aproximação, azul, permanece a mesma, enquanto a curva de afastamento foi apenas rotacionada e sobreposta sobre a curva de aproximação.

Através da análise dos dados brutos que compõe a curva de força, são obtidas as propriedades mecânicas da amostra, como adesão, módulo, deformação e dissipação. Ou seja, no PF TUNA as propriedades mecânicas da amostra também são medidas. A análise dos dados é automatizada e acontece em tempo real, gerando o mapa destes parâmetros medidos localmente.

Na figura 6 encontra-se um esquema de AFM funcionando no modo de microscopia TUNA (ou CAFM).

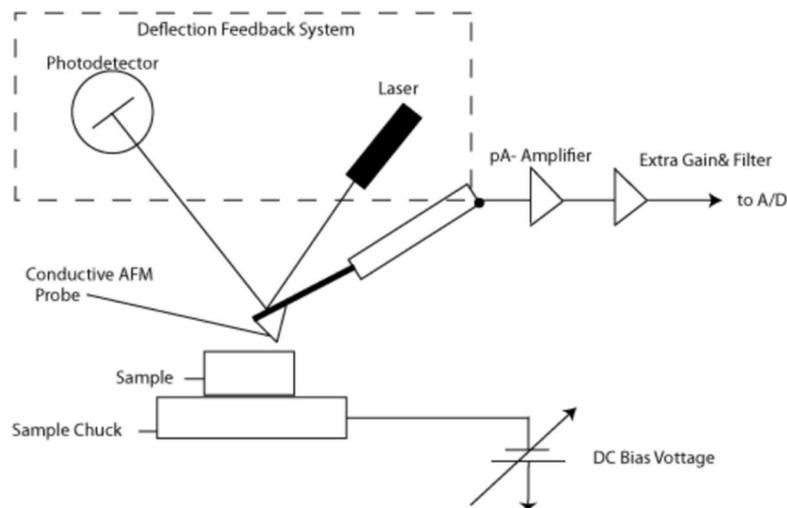


Figura 6 – Diagrama de blocos simplificado da microscopia de força atômica de tunelamento (ou microscopia de força atômica condutiva). Um amplificador linear com um intervalo de 80fA a 120pA detecta a passagem da corrente pela amostra, no módulo TUNA2. Dentre outras aplicações o modo PFTUNA pode ser usado para medir a condutividade local em pequenas estruturas, como por exemplo, nanotubos de carbono

## 2.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E CALIBRAÇÃO DAS PONTAS PARA O MODO PFTUNA

Existem três maneiras principais de realizar as medidas nanomecânicas de modo a obter a uma boa curva de força (figura 5) e, portanto, bons resultados. A primeira é trabalhar com uma ponta com parâmetros conhecidos. Como nem sempre este é o caso e também não foi caso específico das pontas disponíveis existem dois tipos de calibração das sondas mecânicas (ou simplesmente pontas, tomando a parte pelo todo), o método relativo e o absoluto.

Neste trabalho utilizou-se o método de calibração absoluto, que se inicia selecionando o modo de experimento PFQNM e marcando o tipo de ponta como desconhecida no software NanoScope. Seguindo este método mede-se primeiramente a sensibilidade de deflexão, depois realiza-se o *thermal tunne*, a parte mais rápida e fácil do processo, que fornece o valor da constante de mola da sonda mecânica e por último a parte mais demorada e difícil de ser feita de maneira precisa é a medida do raio da ponta. Com estes três valores a ponta já se encontra calibrada e deverá oferecer curvas de força adequadas que irão medir corretamente os parâmetros nanomecânicos.

Agora, com a ponta calibrada, a ponta condutiva, necessária para o modo CAFM, deve ser transferida para o suporte do módulo PF-TUNA. Este suporte liga a ponta a um fio que é conectado ao módulo.

Na prática obtivemos que melhores resultados foram obtidos não mudando o valor do raio da ponta – deixando-o como desconhecido. Alterar o valor do raio da ponta fez com que o AFM não conseguisse aproximar a ponta da amostra adequadamente – se mantendo a muita distância ou aplicando força excessiva à ponta.

Utilizando a ponta multi190pt e realizando todos os passos de calibração obtivemos os valores de  $35 \text{ N/m}$  para a constante de mola do *cantilever* da sonda mecânica, o valor de  $143,133 \text{ nm/V}$  para a sensibilidade de deflexão e valores de aproximadamente  $30 \text{ nm}$  para o raio da ponta – no entanto melhores resultados de imagem e de performance da varredura foram obtidos mantendo o raio da ponta como desconhecido.

Os mesmos valores são uma boa aproximação para outras pontas do mesmo modelo específico, por isto nem sempre o processo de calibragem precisa ser repetido.

Uma das amostras de prova para a calibração do raio da ponta é o titânio. Após a ponta corretamente calibrada e o módulo PF-TUNA conectado ao AFM deve-se mudar o tipo de experimento para PF-TUNA. Mantendo a mesma amostra de titânio realizamos

neste medidas de teste. O resultado de uma dessas medidas se encontra na figura 7 e pode ser comparado aos obtidos com as ftalocianinas e com a heteroestrutura.

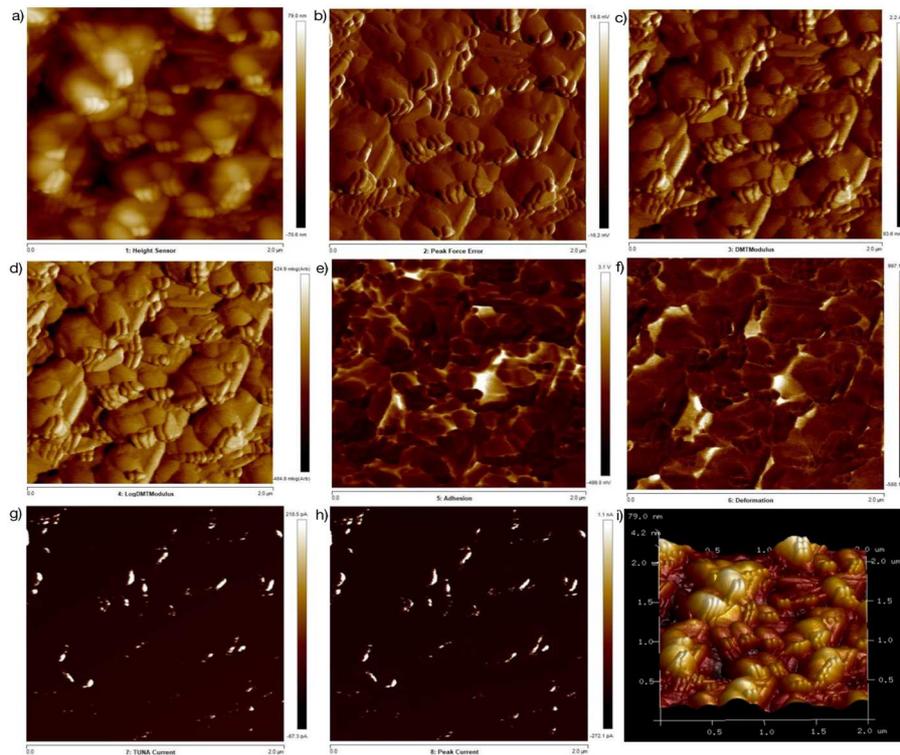


Fig. 7: Resultado de uma medida de PF-TUNA em uma amostra de teste de titânio. O modo PF-TUNA mede a) a altura e b) o erro na força de pico, assim como o modo ScanAsyst. Também mede o c) módulo de Young usando o modelo DMT, d) o log do módulo de Young, e) a adesão e f) a deformação, assim como o modo PF-QNM. Além disso o modo PF-TUNA também mede a g) corrente do ciclo de força (corrente TUNA) e a h) corrente no instante de pico da força (*Peak Current*) i) todos os parâmetros medidos podem ser mostrados em 3D, no caso mostra-se a topografia, ou seja, a altura.

Como o substrato de quartzo é dielétrico utilizou-se um filme de carbono com cola para aterrar a superfície do filme fino de ftalocianina com a base de suporte condutora do microscópio, figura 10. Não encontramos diferenças óbvias nas medidas de regiões perto ou longe do filme de carbono o que indicou que o aterramento foi bem-sucedido.

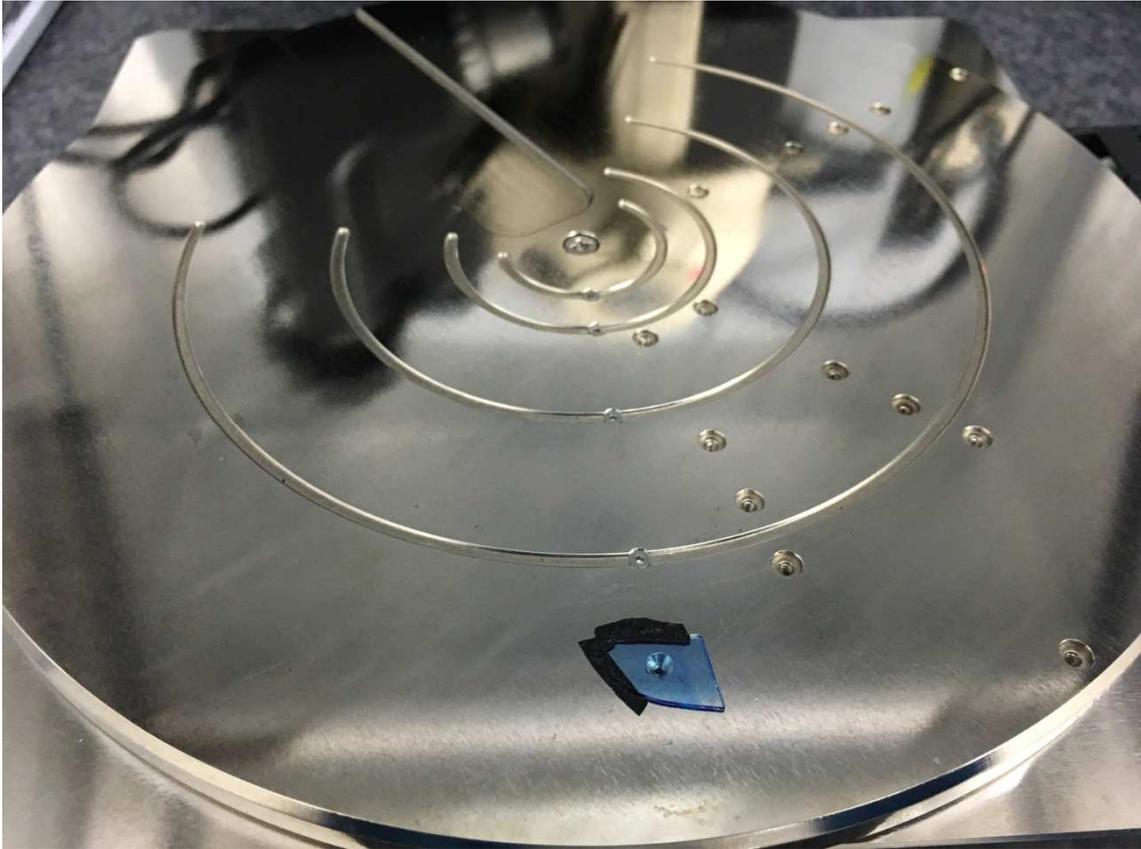


Fig. 8: Amostra de ftalocianina sobre quartzo aterrada com filme de carbono condutivo evitando que o quartzo, por ser isolante, impeça a formação da diferença de potencial adequada entre a base do microscópio e a ponta condutora.

A sensibilidade do módulo PF-TUNA à corrente ou, de maneira equivalente, a impedância à corrente do módulo PF-TUNA pode ser ajustada em diferentes níveis de amperagem. Para tal o módulo deve ser manualmente ajustado na posição alta (high) ou (low) para diferentes ordens do valor da corrente. Ajustes de valores menores também podem ser feitos entre esses níveis no software NanoScope.

Deve-se começar na posição baixa (alta resistência e pouca corrente) e com baixo valor de voltagem aplicado à amostra. A sensibilidade deve ser aumentada até que se obtenha um padrão para o traço e retraço – demonstrando que não se está medindo ruído mas sim padrões da amostra. Quando aumentar a sensibilidade não resolve o problema da melhor maneira deve-se então aumentar o valor da voltagem abaixando novamente a sensibilidade o que torna o processo de calibração do valor da voltagem e sensibilidade à corrente do módulo PF-TUNA um pouco demorado.

Um valor de voltagem típico nesse tipo de medida é de um volt. Porém, a voltagem pode variar de 10 volts até 10 volts negativos (sentido inverso da carga ao mudar o sinal).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização do primeiro grupo de amostras, que é composto por duas amostras de heteroestrutura de ftalocianina sobre grafeno em substrato de quartzo foi realizada utilizando o modo *ScanAsyst in air* – que é o nome comercial da técnica de Microscopia de Força Atômica, com modo de força pulsada no ar e com a possibilidade de ajuste automático dos parâmetros durante a varredura.

Como se pode ver na figura 11.c, a distribuição das ftalocianinas pelo quartzo aconteceu de maneira pouco homogênea. Selecionamos regiões de amostras com grande concentração de ftalocianinas e com pouca concentração de ftalocianinas. Na figura 11.a imagem é feita em uma região de muito baixa concentração, por isso se consegue observar pequenas estruturas de ftalocianinas que estavam começando a crescer. Na figura 11.f podemos ver a altura de um traço e retraço durante a varredura, mostrando uma altura média de aproximadamente 6 nm nesta região. Uma monocamada de ftalocianina possui espessura de aproximadamente 0,33 nm (ALKHAMISI et al., 2018). Portanto, pode-se esperar para esta região uma espessura aproximada de 18 camadas de ftalocianinas de ftalocianinas.

Correlacionando as informações contidas na figura 9 com as levantadas na bibliografia podemos imaginar que as ftalocianinas sintetizadas sobre certos regimes podem ter a tendência de se empilharem umas sobre as outras, o que cria os diversos centros que começam quase-zero dimensionais (uma molécula de ftalocianina) e vão crescendo para se tornar quase-unidimensionais, formando fibras de ftalocianinas que talvez possuam alguma similaridade às propriedades mecânicas e elétricas do grafite, por se montarem através de ligações  $\pi$  de elétrons  $p_z$ .

As imagens 9.d e 9.e indicam também que as moléculas de ftalocianina se depositam quase que horizontalmente ao plano do grafeno. Porém, pela literatura sabemos que pode haver uma pequena inclinação das moléculas inicialmente adsorvidas.

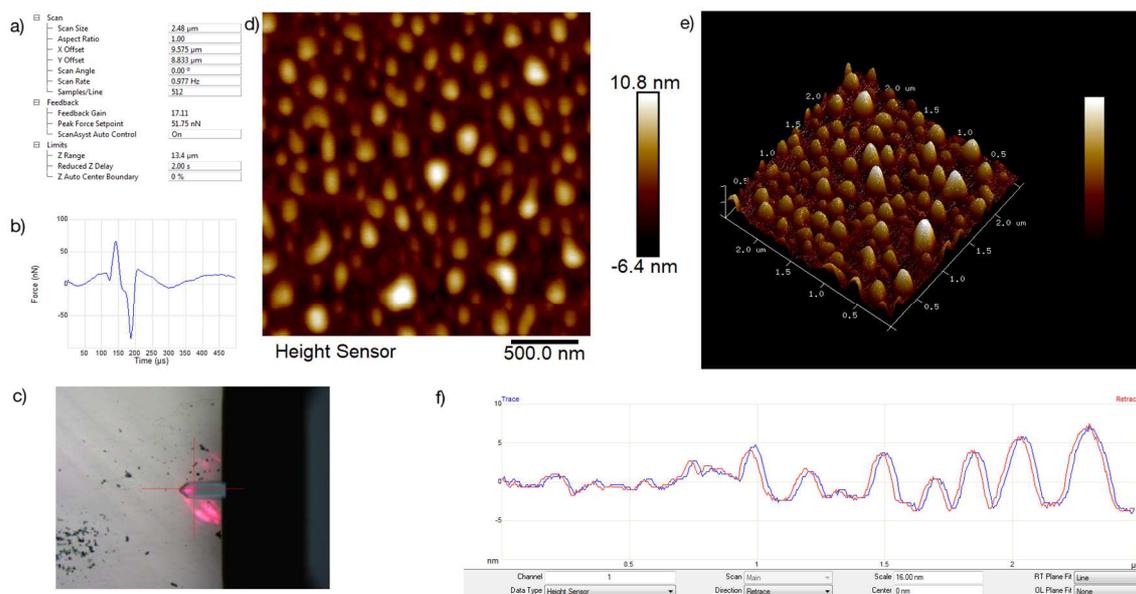


Figura 9 – a) Parâmetros utilizados na varredura da sonda mecânica b) Gráfico da força em função do tempo aplicada ao cantilever. c) Imagem obtida pelo microscópio óptico do AFM durante a varredura da sonda mecânica para a obtenção das imagens. d) Imagem de uma região bastante uniforme da amostra de ftalocianina sobre grafeno transferido sobre quartzo, onde se pode observar o início do crescimento das ftalocianinas e) Imagem da mesma região em 3D f) O traço e retraço, quando semelhantes, como neste caso, indica boa qualidade de amostragem dos dados e consequentemente da imagem, uma vez que valores semelhantes foram medidos na ida e na vinda da sonda mecânica.

Na figura 10.a as estruturas de ftalocianinas são bastante extensas se assemelhando bastante a fibras ou tubos. Observou-se na literatura que esses tubos podem ser formados por ftalocianinas giradas umas em relação às outras. A tendência acumulativa dessas estruturas de van der Waals de ftalocianinas se estendem em diferentes regiões em relação ao plano do substrato, mas preferencialmente paralelamente ao plano. Na figura 10.d vemos um pico de uma estrutura de ftalocianina de aproximadamente 60 nm o que corresponde à aproximadamente 182 camadas de ftalocianinas sobrepostas. Já na figura 10.e vemos uma região atípica das amostras onde as estruturas das ftalocianinas aparecem muito mais planas.

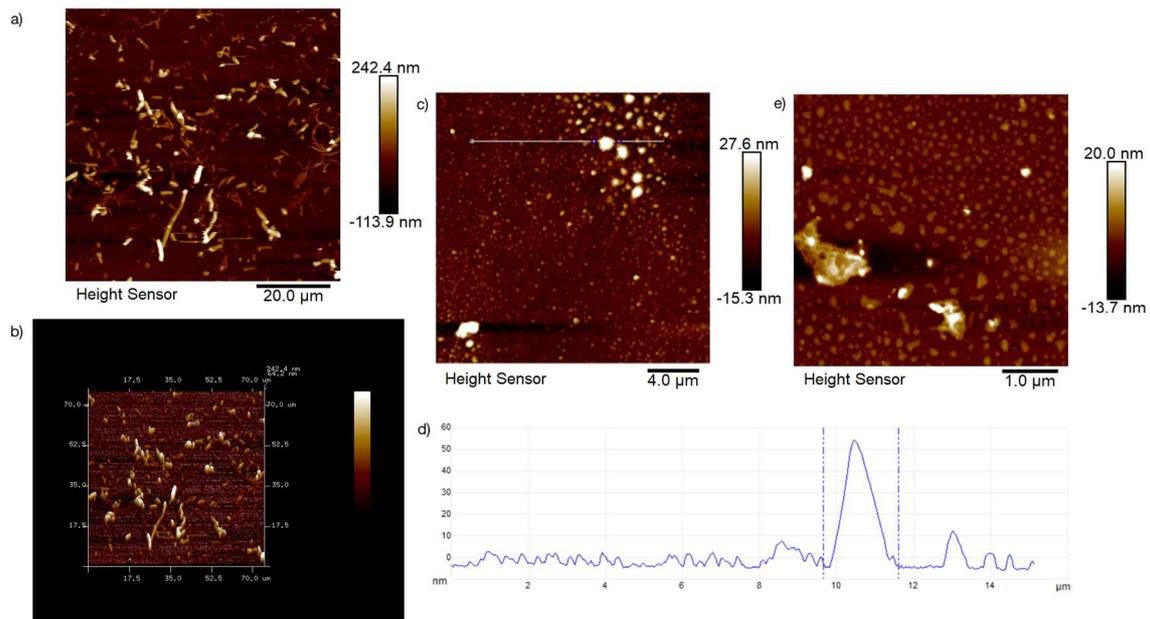


Figura 12 – Imagens de ftalocianinas sobre grafeno CVD transferido sobre quartzo. a) Região com crescimento da ftalocianina formando emaranhados de fios aproximadamente retangulares e curvos. b) Mesma região em imagem 3D. c) Região com camadas de ftalocianina pequenas e medianas. Linha traçada demonstra local cuja topografia é representada no gráfico seguinte. d) Topografia da região traçada pela linha na imagem anterior. Observa-se que em parte da região existem ftalocianinas de poucas camadas e em outra parte ftalocianinas formando empilhamento vertical de aproximadamente 55 nm. e) Região onde as ftalocianinas cresceram de maneira mais horizontal, paralelas ao plano do grafeno. Esta diferença pode ser explicada, talvez, pela diferença na temperatura de crescimento dessas moléculas orgânicas.

Na figura 11.a temos o resultado da análise morfológica do grafeno na técnica puro mostrando algumas conjugações e na figura 11.b a análise da fronteira ente quartzo e a heteroestrutura de ftalocianina sobre grafeno.

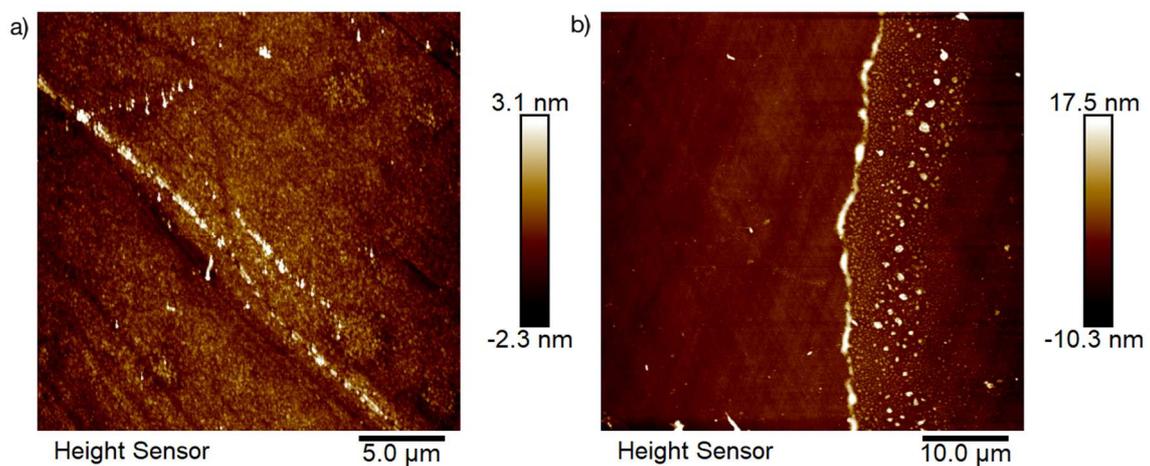


Figura 11 – a) Imagem de AFM de grafeno sobre quartzo. b) Região de fronteira entre quartzo puro e quartzo com grafeno transferido acrescido de ftalocianinas. O quartzo puro é a região mais plana, enquanto a fronteira do grafeno, por possuir maior densidade de irregularidades, é rica em camadas de moléculas orgânicas crescidas.

Na caracterização do segundo grupo de amostras, composta apenas de ftalocianinas sobre quartzo primeiramente foi realizada a calibração pelo método absoluto da ponta modelo multi190pt, um tipo de ponta condutora retangular com alguns parâmetros não dados pelo fabricante, utilizando o método de calibração absoluto, que deve ser feito na técnica de microscopia PF-QNM ajustamos apenas o valor da sensibilidade de deflexão e da constante elástica  $k$  do *cantilever*, mantendo o raio como uma variável desconhecida a ser calibrada dinamicamente pelo assistente de varredura automático.

Fixamos a amostra na base do microscópio primeiramente com uma pequena sucção à vácuo e depois prendemos à superfície da amostra lâminas de carbono condutor para que uma diferença de potencial adequada entre a base do microscópio e a ponta condutora possa ser aplicada. O módulo PF-TUNA também deve ser instalado no AFM.

A partir disso fomos variando a sensibilidade à corrente do módulo e a voltagem, tentando fazer com que as curvas dos mapas de corrente começassem a apresentar padrões.

Pode-se observar a olho nu, na figura 10, que o filme fino é bastante uniforme e, como seria esperado no caso das ftalocianinas, azulado.

A área de varredura utilizada foi de  $2 \mu\text{ms} * 2 \mu\text{ms}$ . A taxa de varredura foi de  $0,399 \text{ Hz}$  e a Polarização de Corrente Contínua foi de  $4 \text{ volts}$  positivos. A sensibilidade à corrente utilizado foi de  $20 \text{ pA/V}$ . A relativamente baixa taxa de varredura foi utilizada para evitar distorções desnecessárias causadas por velocidades de varredura muito altas. Nas figuras 14, 15 e 16 podemos ver a morfologia das estruturas formadas pelas moléculas de ftalocianinas depositadas no quartzo em diferentes ângulos de uma representação em três dimensões da superfície da região da amostra.

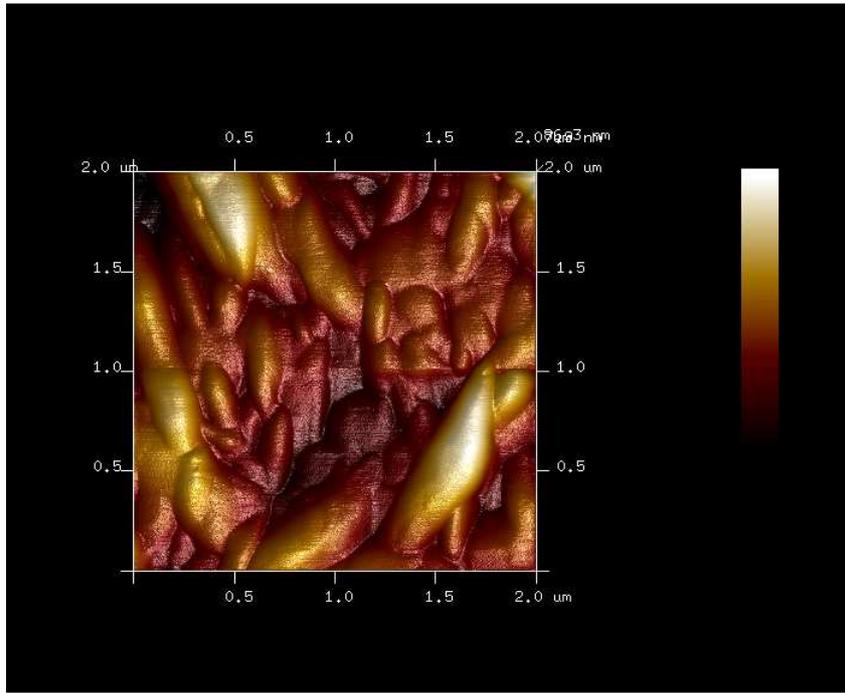


Figura 14: Morfologia de filme de ftalocianina PVD sobre quartzo.

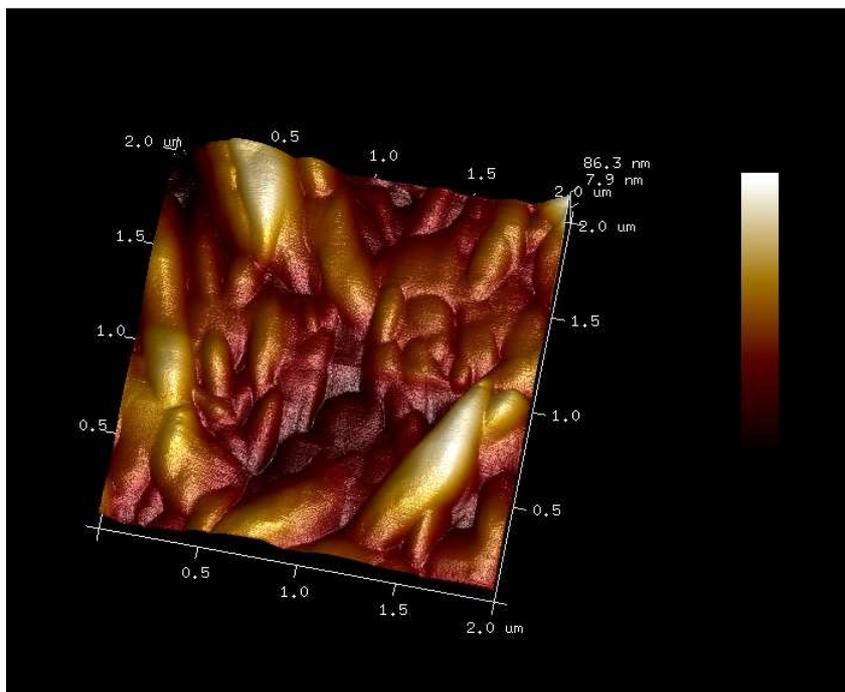


Figura 15: Visão 3D da morfologia de estruturas de ftalocianina PVD sobre quartzo.

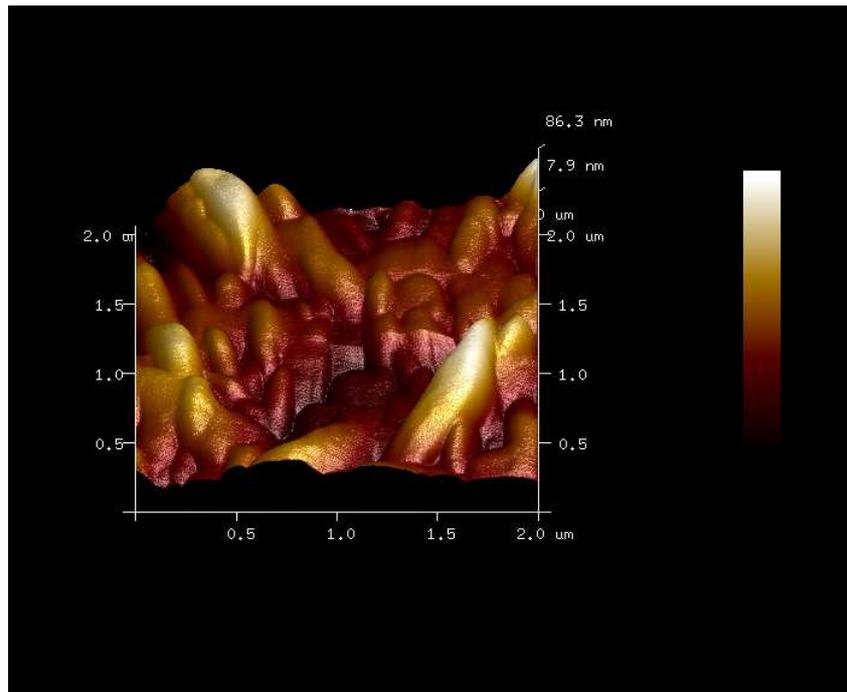


Figura 16: Outro ângulo da morfologia de estruturas de ftalocianina PVD sobre quartzo.

A imagem em duas dimensões da superfície está na figura 17. Comparando a morfologia nas imagens 2D e 3D podemos ver que dessas estruturas se assemelham a fibras, porém, neste caso mais homogêneo as fibras se entrelaçam formando um filme fino mais espesso, porém mais nivelado.

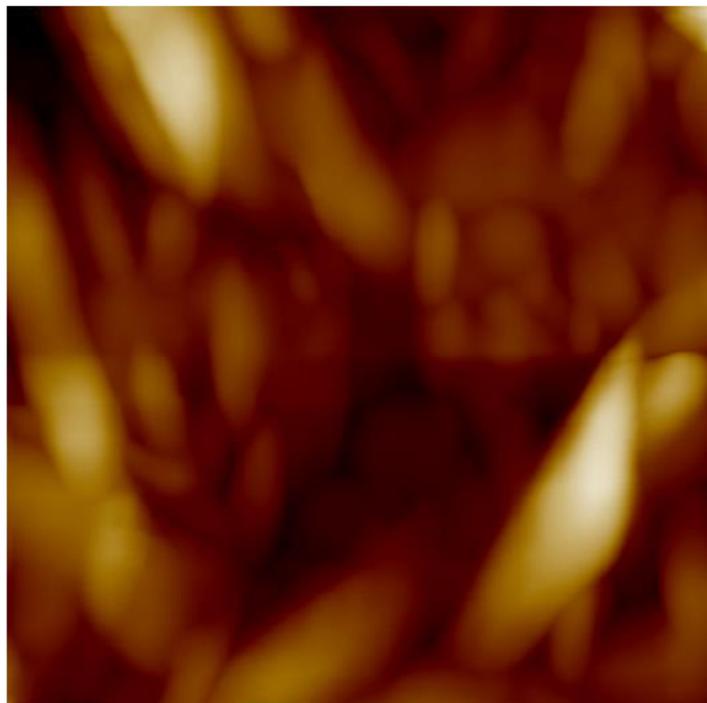


Figura 17: Estruturas formadas pela deposição de ftalocianinas base livre no quartzo.

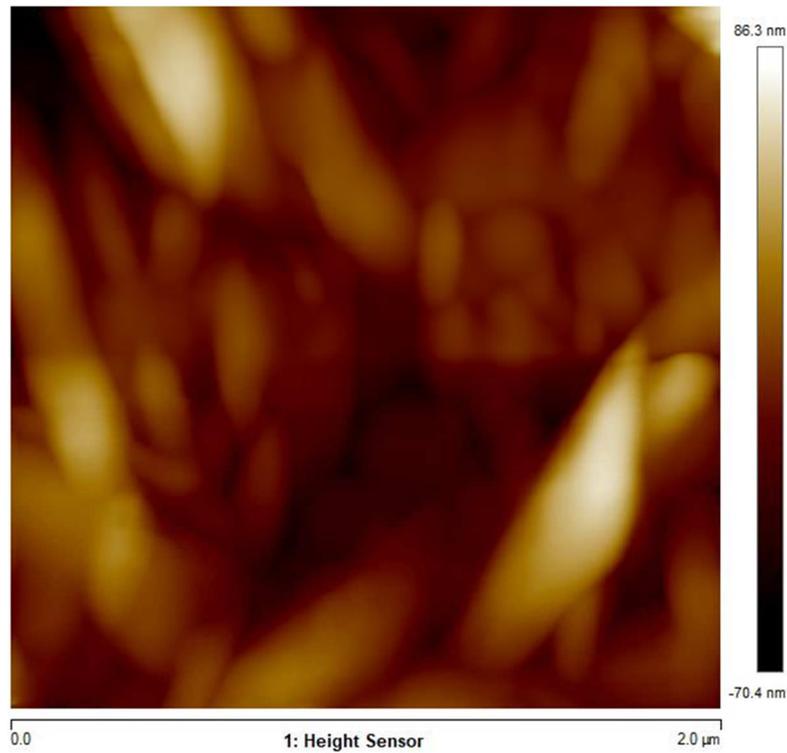


Figura 18: A mesma imagem da figura 17, porém agora podemos ver que a diferença de altura corresponde ao intervalo de  $-70,4 \text{ nm}$  até  $86,3 \text{ nm}$ , correspondendo a um intervalo de  $156,7 \text{ nm}$  o que equivale a aproximadamente 475 camadas de ftalocianinas base livre sobrepostas.

As demais figuras, de 18 até a figura 25 estão em formato relativamente grandes para que possam ser analisadas cuidadosamente em uma análise visual. Todas são resultantes da mesma medição pois estas medidas são feitas simultaneamente.

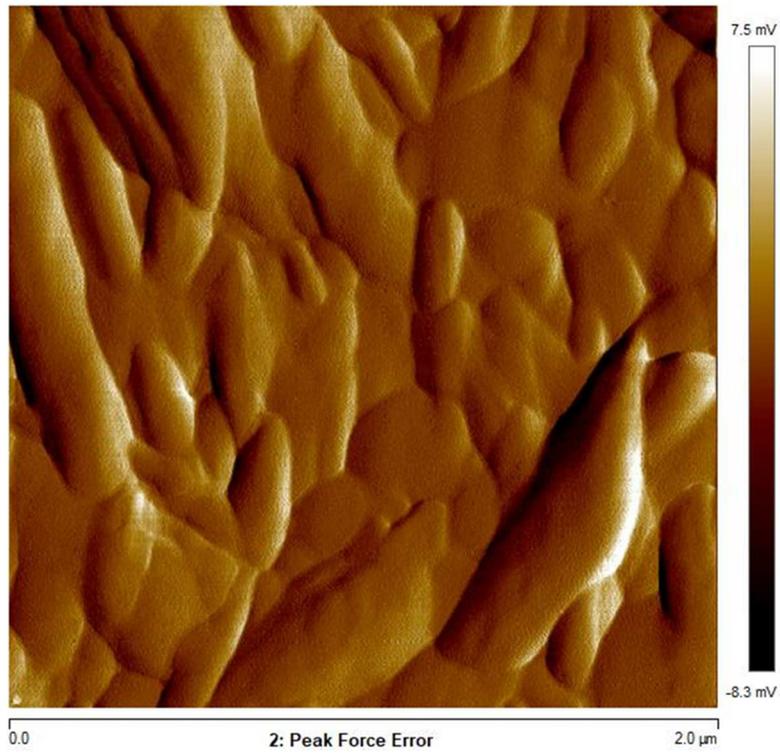


Figura 18: A diferença de força sentida pela sonda mecânica de varredura no ponto de máxima força é medida em todos os tipos de microscopia que utilizam o modo de força pulsada no NanoScope.

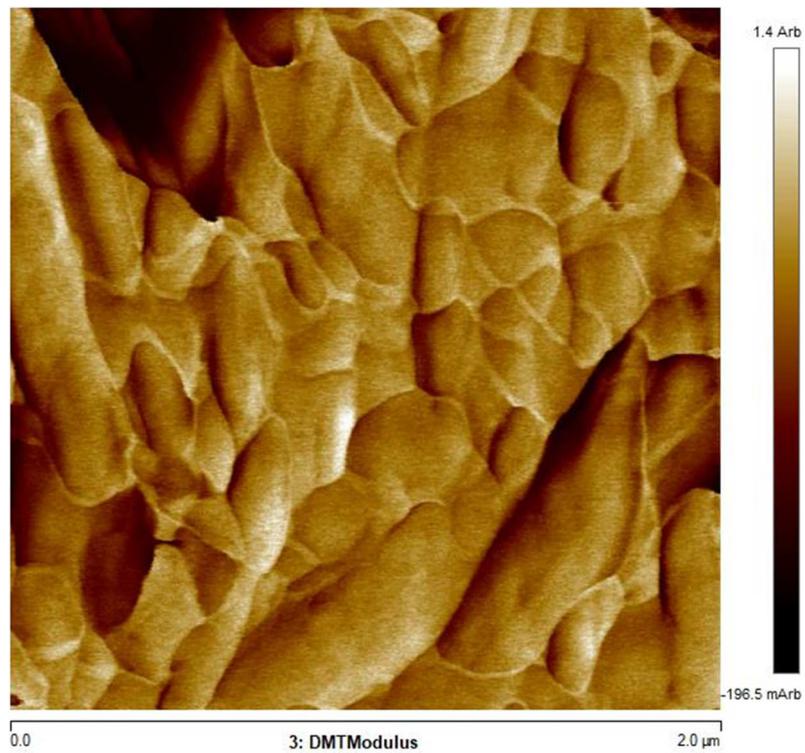


Figura 20: Mapa do valor do módulo de Young (pressão/deformação) utilizando como modelo para a área da ponta o modelo DMT.

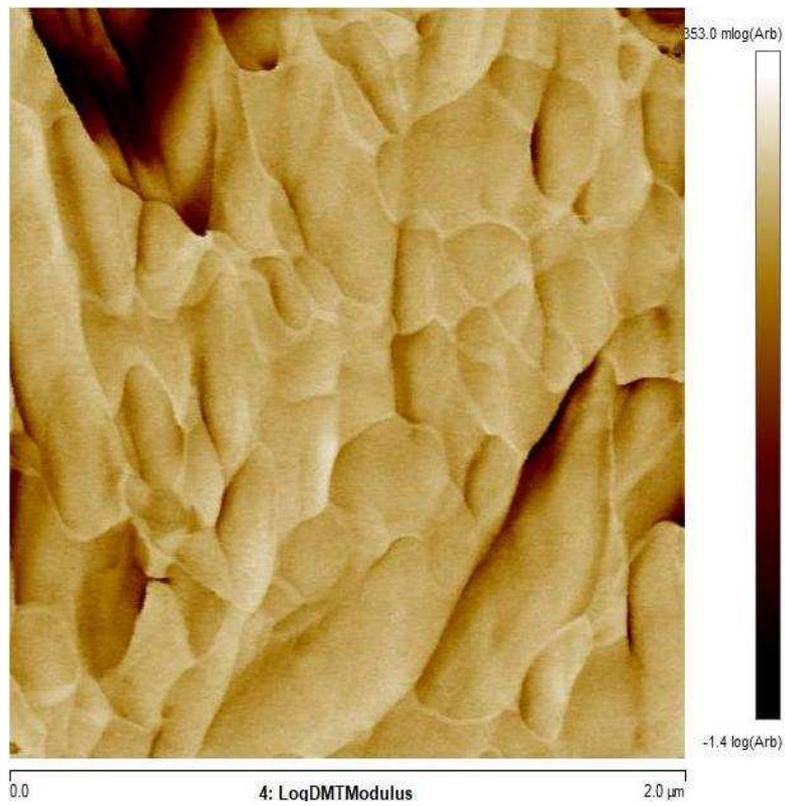


Figura 21: Logarítmo na base dez dos valores do mapa do módulo de Young (figura 20).

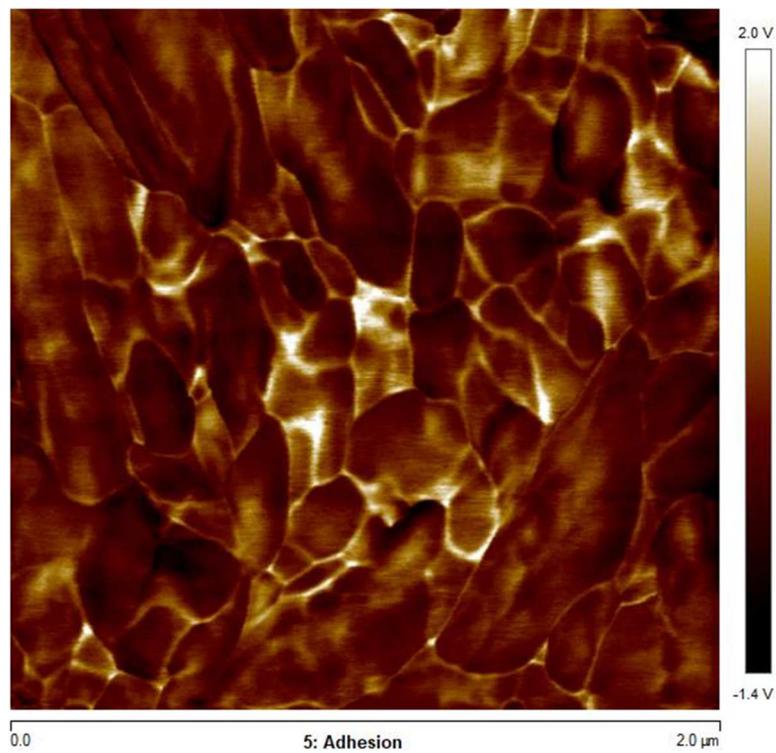


Figura 22: A adesão das ftalocianinas aparentemente guarda relação bastante direta com a sua morfologia.

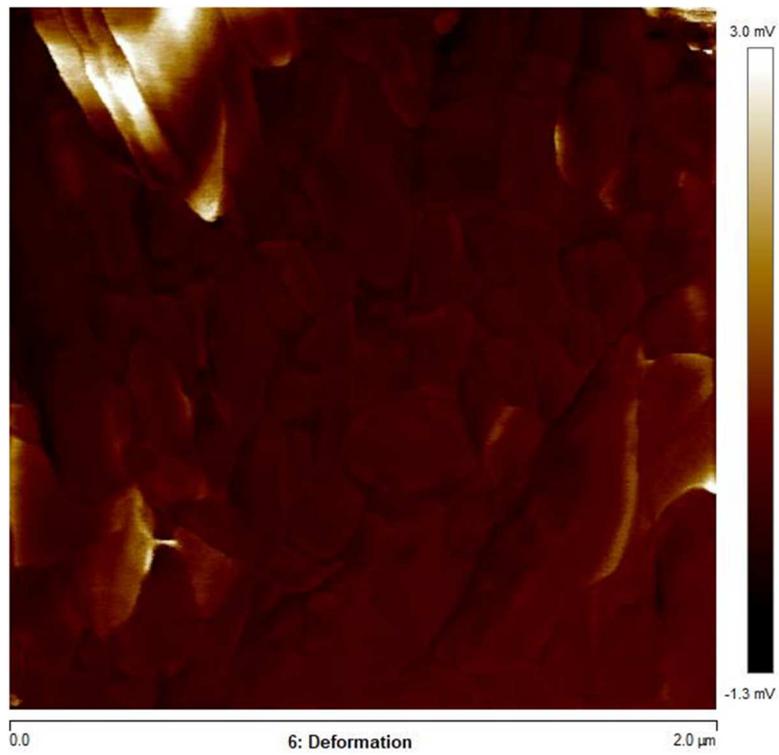


Figura 23: A deformação nanomecânica é medida pela ponta do AFM ao entrar na região de contato da curva de força.

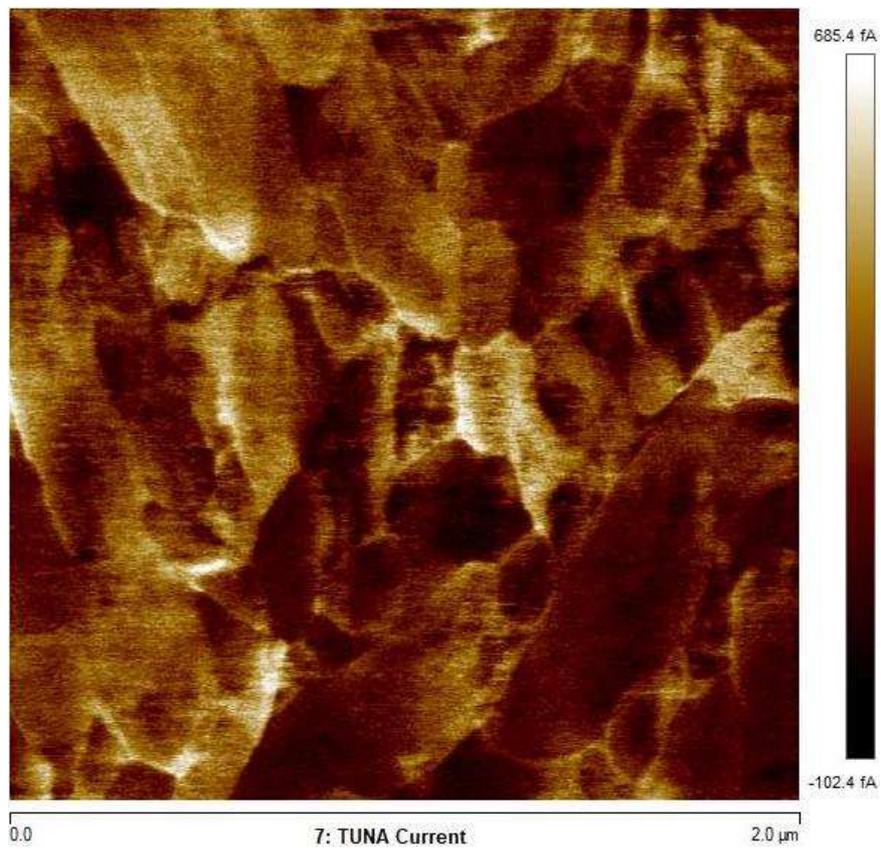


Figura 24: Com quatro volts aplicados à amostra e sensibilidade de corrente de  $20 \text{ pA/V}$  obteve-se a formação de um claro padrão na corrente relacionado à superfície da amostra. No entanto outros valores de calibragem devem ser considerados para tentar obter uma resolução mais clara desta dependência. O mapa da corrente TUNA, pelas comparações visuais feitas se assemelha, neste caso, ao mapa de deformação.

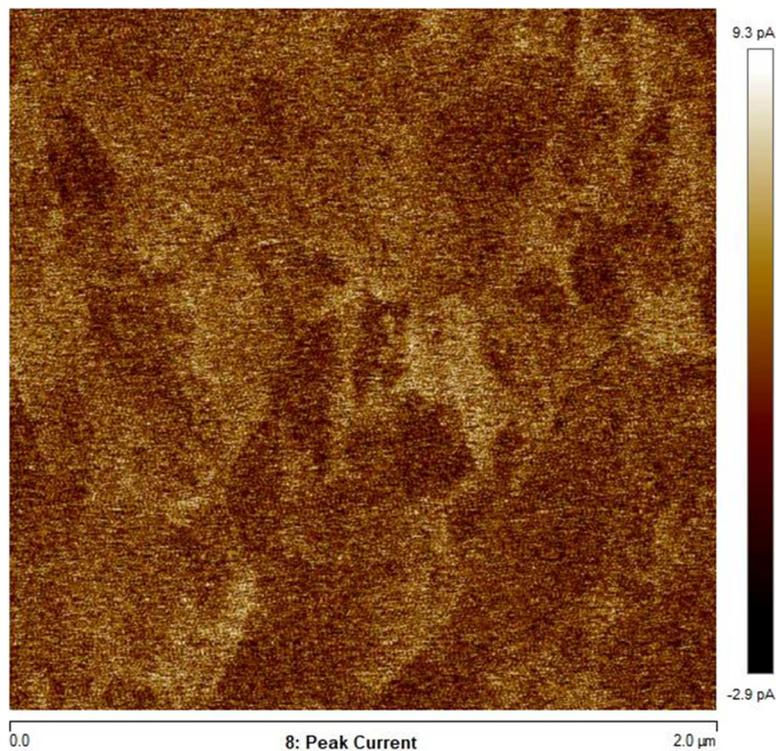


Figura 25: Embora muitas configurações de sensibilidade de corrente e de voltagem aplicadas tenham sido testadas e os melhores resultados tenham sido na configuração  $20 \text{ pA/V}$  e  $4 \text{ V}$ , outros valores muito possivelmente seriam capazes de formar um padrão mais claro para a superfície da corrente do instante de força de pico.

É difícil determinar, contudo, a relação entre os valores medidos e a topografia ou espessura da molécula e entre os valores medidos entre si, pois muitos outros fatores podem estar em questão, como a orientação da molécula, sua interação típica com outras moléculas, etc.

## 5 CONCLUSÕES

Relacionando as figuras (24) e (22) observamos que a adesão e corrente TUNA possuem mapas similares entre si, nos filmes finos de ftalocianinas. Regiões mais inclinadas da superfície na figura (17) possuem, aparentemente, menor módulo de Young.

Em níveis de tensão iguais, de um volt, o titânio, condutor metálico, apresentou corrente maiores que as que apareceram no filme de ftalocianina (semicondutora no escuro). Assim esse resultado se comportou como o esperado. Na tensão de quatro volts o filme de ftalocianina começou a apresentar comportamento aparentemente condutor.

A heteroestrutura de van der Waals híbrida de grafeno e ftalocianina é muito promissora pois ambos materiais possuem diversas características raras, alguns aspectos em comum e outros aspectos complementares. A síntese de tipo de material, formada pelo grafeno 2D e a molécula orgânica 0D pode levar a estruturas de dimensões mistas com funcionalidades até então impensadas.

## **6 AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Dunieskys Roberto González Larrudé, minha eterna gratidão, por ter sido orientador persistente e amigo que, com diretrizes seguras, muita paciência, constante acompanhamento e incentivo, me aceitou com todas as minhas restrições.

À minha família e à minha noiva pela paciência, compreensão, incentivo e apoio.

Ao Centro de Pesquisas Avançadas em Grafeno e Nanomateriais – Mackgraph e todos os seus membros, pelo apoio na realização deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

LARRUDE, D. G. et al. Electronic structure and ultrafast charge transfer dynamics of phosphorous doped graphene layers on a copper substrate: a combined spectroscopic study. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 5, n. 91, p.74189-74197, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5ra12799h>.

SCHWALKE, U. et al. Nanoelectronics: From silicon to graphene. **7th International Conference On Design & Technology Of Integrated Systems In Nanoscale Era**, maio 2012. IEEE. <http://dx.doi.org/10.1109/dtis.2012.6232951>

SCHWIERZ, Frank. Graphene transistors. **Nature Nanotechnology**, [s.l.], v. 5, n. 7, p.487-496, 30 maio 2010. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2010.89>.

SAKAMOTO, Keiichi; OHNO-OKUMURA, Eiko. Syntheses and Functional Properties of Phthalocyanines. **Materials**, [s.l.], v. 2, n. 3, p.1127-1179, 28 ago. 2009. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma2031127>

BINNIG, G. et al. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. **Physical Review Letters**, [s.l.], v. 49, n. 1, p.57-61, 5 jul. 1982. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.49.57>

BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, Ch.. Atomic Force Microscope. **Physical Review Letters**, [s.l.], v. 56, n. 9, p.930-933, 3 mar. 1986. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.56.930>.

A ROSA-ZEISER, et al. The simultaneous measurement of elastic, electrostatic and adhesive properties by scanning force microscopy: pulsed-force mode operation. **Measurement Science And Technology**, [s.l.], v. 8, n. 11, p.1333-1338, 1 nov. 1997. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-0233/8/11/020>.

LANZA, M. et al. **Conductive Atomic Force Microscopy: Applications in Nanomaterials**. 1. ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2017. 384 p.

MUSUMECI, C. Advanced Scanning Probe Microscopy of Graphene and Other 2D Materials. **Crystals**, Wuhan, Hubei Province, China, v. 7, n. 7, p.1-19, 11 jul. 2017. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/cryst7070216>.

SUN, J. Graphene Science and Technology, ChalmersX - ChM001x. Disponível em: <<https://courses.edx.org/courses/coursev1:ChalmersX+ChM001x+3T2016/course/>>. Acesso em: 13 nov. 2017.

MOLL, Nikolaj et al. The mechanisms underlying the enhanced resolution of atomic force microscopy with functionalized tips. **New Journal of Physics**, [s.l.], v. 12, n. 12, p.125020-125035, 22 dez. 2010. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/12/12/125020>.

GROSS, Leo et al. Atomic Resolution on Molecules with Functionalized Tips. **Noncontact Atomic Force Microscopy**, [s.l.], p.223-246, 2015. Springer International Publishing. [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-15588-3\\_12](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-15588-3_12).

GOBBI, Marco; ORGIU, Emanuele; SAMORÌ, Paolo. When 2D Materials Meet Molecules: Opportunities and Challenges of Hybrid Organic/Inorganic van der Waals Heterostructures. **Advanced Materials**, [s.l.], v. 30, n. 18, p.1706103-1706123, 14 fev. 2018. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201706103>.

OYEDELE, Akinola D. et al. The growth and assembly of organic molecules and inorganic 2D materials on graphene for van der Waals heterostructures. **Carbon**, [s.l.], v. 131, p.246-257, maio 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2018.02.020>.

GUTIERREZ, Junkal; MONDRAGON, Iñaki; TERCJAK, Agnieszka. Quantitative Nanoelectrical and Nanomechanical Properties of Nanostructured Hybrid Composites by PeakForce Tunneling Atomic Force Microscopy. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [s.l.], v. 118, n. 2, p.1206-1212, 3 jan. 2014. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp407690s>.

ZEIDLER, Eberhard. **Quantum Field Theory I: Basics in Mathematics and Physics**. Berlin: Springer, 2016. 1028 p. (A Bridge between Mathematicians and Physicists).

ATKINS, Peter; JONES, Loretta. Átomos: O Mundo Quântico. In: ATKINS, Peter; JONES, Loretta. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5. ed. São Paulo: Bookman, 2012. Cap. 1. p. 127-180.

BARATA, João Carlos Alves. **Notas para um Curso de Física-Matemática: Propriedades de Algumas Funções Especiais**. 2018. Disponível em: <[http://denebola.if.usp.br/~jbarata/Notas\\_de\\_aula/arquivos/nc-dup-cap15.pdf](http://denebola.if.usp.br/~jbarata/Notas_de_aula/arquivos/nc-dup-cap15.pdf)>. Acesso em: 08 nov. 2018.

LEVINE, Ira N.. **Quantum Chemistry**. 7. ed. Upper Saddle River: Pearson Education, Inc., 2014. 714 p.

KATSNELSON, M. I. **Graphene: Carbon in two dimensions**. Cambridge: Cambridge University Press, 2012. 364 p.

UGRINOV, Angel et al. [Te<sub>2</sub>As<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>-</sup>: A Planar Motif with “Conflicting” Aromaticity. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 130, n. 3, p.782-783, jan. 2008. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja075513l>.

SIMPSON, William T.. On the Theory of the  $\pi$ -Electron System in Porphines. **The Journal Of Chemical Physics**, [s.l.], v. 17, n. 12, p.1218-1221, dez. 1949. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1747145>.

ISAGO, Hiroaki. **Optical Spectra of Phthalocyanines and Related Compounds: A Guide for Beginners**. London: Springer, 2015. 141 p. (NIMS Monographs).

JIANG, Jianzhuang et al. **Functional Phthalocyanine Molecular Materials**. London: Springer, 2010. 329 p. (Structure and Bonding).

ALKHAMISI, Manal et al. The growth and fluorescence of phthalocyanine monolayers, thin films and multilayers on hexagonal boron nitride. **Chemical Communications**, [s.l.], v. 54, n. 85, p.12021-12024, 2018. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c8cc06304d>.

KADISH, Karl M. et al. **Phthalocyanines: Spectroscopic and Electrochemical Characterization**. San Diego: Academic Press, 2003. 316 p. (The Porphyrin Handbook).

KRULL, Cornelius. **Electronic Structure of Metal Phthalocyanines on Ag(100)**. London: Springer, 2014. 158 p. (Springer Thesis).

KIM, Eunkyong. Phthalocyanine Nanostructures. **Cheminform**, [s.l.], v. 36, n. 15, p.629-689, 12 abr. 2005. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/chin.200515276>.

WARNER, Marc et al. Potential for spin-based information processing in a thin-film molecular semiconductor. **Nature**, [s.l.], v. 503, n. 7477, p.504-508, 27 out. 2013. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1038/nature12597>.

FERRARI, A. C. et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. **Physical Review Letters**, [s.l.], v. 97, n. 18, p.1-4, 30 out. 2006. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.97.187401>.

# **ELECTRICAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION OF GRAPHENE WITH AN ATOMIC FORCE MICROSCOPE**

## **ABSTRACT**

In this work the electrical and morphological characterization of different types of graphene samples (large area, polycrystalline, monolayers, pure and transferred to different functional quartz substrates) obtained by the growth method of chemical vapor deposition (CVD) and later functionalized by adsorption with organic metal-free phthalocyanine molecules, was performed using an Atomic Force Microscope (AFM). In the analysis of the van der Waals hybrid heterostructures resulting from the assembly of organic thin films on the graphene surface, two AFM modes were applied: Conductive Atomic Force Microscopy was used to directly obtain the local conductivity through the sample surface along with its nanomechanical properties, its appearance and its topography; and Atomic Force Microscopy for morphological analysis, which allows obtaining 2D and 3D images of the sample surface with its topography.

**Key words:** Conductive Atomic Force Microscopy. Electrical characterization. Morphological characterization. Graphene. Phthalocyanines. Van der Waals hybrids heterostructures.